



HAL
open science

Calorimètre adiabatique

Pierre Berge, Georges Blanc

► **To cite this version:**

Pierre Berge, Georges Blanc. Calorimètre adiabatique. J. Phys. Phys. Appl., 1960, 21 (S7), pp.129-133. 10.1051/jphysap:01960002107012900 . jpa-00212782

HAL Id: jpa-00212782

<https://hal.science/jpa-00212782>

Submitted on 4 Feb 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.

CALORIMÈTRE ADIABATIQUE

Par PIERRE BERGE et GEORGES BLANC
C. E. N. Saclay

Résumé. — L'appareil réalisé, permet la détermination par la méthode adiabatique des chaleurs spécifiques et leurs anomalies entre 80 °K et 800 °K. La précision des mesures est actuellement limitée par les possibilités des appareils de mesures milliwattmétriques.

Abstract. — An adiabatic calorimeter has been designed for the range 80 °K to 800 °K. It allows determination of specific heat or heat contents on solid or powdered samples and their anomalies within the accuracy of presently available milliwattmetric equipments. Extension of the temperature range may be contemplated.

Introduction. — Dans la méthode de détermination adiabatique des chaleurs spécifiques, on mesure la variation de température du système constitué par le corps à étudier et éventuellement son récipient, en fonction de l'énergie qui lui est fournie. L'équation des transferts de chaleur est

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (C + C') dT + \int_{t_1}^{t_2} K \Delta T dt$$

où C est la capacité calorifique à mesurer,

C' est la capacité calorifique du récipient,

K et ΔT sont respectivement le coefficient calorimétrique d'échange et la différence de température entre le système de mesure et l'extérieur, $t_2 - t_1$ représente la durée de l'expérience.

La première intégrale représente la chaleur emmagasinée dans le système de mesure, la seconde les pertes thermiques pendant la durée de la mesure.

La détermination de la capacité calorifique C nécessite l'évaluation de la seconde intégrale : on cherche pratiquement à la rendre négligeable en réduisant simultanément le coefficient de transfert K et l'écart de température ΔT . On y arrive en enfermant le système de mesure dans une seconde enceinte isolée de lui thermiquement et maintenue constamment à la même température.

Description. — I. ENCEINTE INTERNE. — Elle est constituée d'un tube de cuivre poli optiquement, fermé à ses extrémités par deux bouchons. L'énergie est fournie par dissipation Joule dans une résistance. Cette enceinte est étanche. En effet, pour permettre l'homogénéisation des températures à l'intérieur de l'échantillon (poudre) et entre celui-ci et la paroi, on y maintient une certaine pression de gaz, inertes éventuellement, tout en établissant un vide poussé entre les deux enceintes. La prise de température se fait au contact de la paroi interne (fig. 1). Si l'échantillon est un solide il est usiné en deux parties. Sur la pièce mâle est faite une saignée sur laquelle est enroulée la résistance chauffante. Les deux pièces sont ensuite emman-

chées à force ou frettées si le matériau s'y prête. Le tout est introduit dans l'enceinte interne et la prise de température se fait conformément à la figure 2.

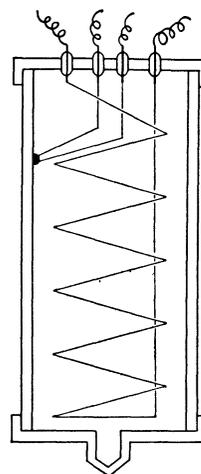


FIG. 1. — Schéma de l'enceinte calorimétrique pour échantillons pulvérulents.

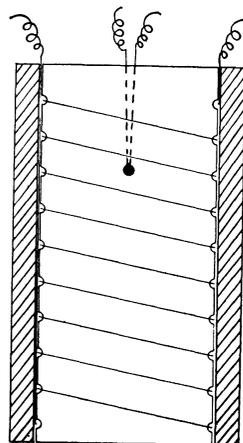


FIG. 2. — Montage calorimétrique pour échantillon massif.

II. ENCEINTE EXTERNE (fig. 3a). — L'enceinte externe est en cuivre rouge épais. Le couvercle auquel est suspendue l'enceinte interne s'adapte

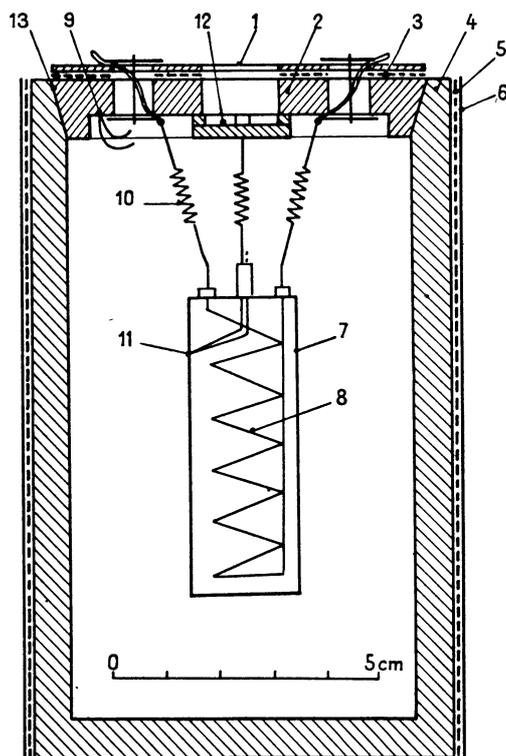


FIG. 3a. — Ensemble des deux enceintes :
 1 cheminée de pompage,
 2 couvercle,
 3 résistance chauffante du couvercle,
 4 pot,
 5 résistance chauffante du pot,
 6 chape polie,
 7 enceinte calorimétrique,
 8 résistance chauffante de l'enceinte calorimétrique,
 9 thermocouple du couvercle,
 10 fils de suspension,
 11 thermocouple du récipient calorimétrique,
 12 écran de rayonnement de la cheminée de pompage,
 13 portée conique rodée.

par une portée conique rodée pour améliorer le contact thermique. L'expérience ayant montré que ce contact mécanique reste insuffisant pour assurer l'homogénéité des températures, le chauffage est réalisé par une résistance isolée enroulée le long du pot et se continuant en série dans le couvercle. Les résistances sont calculées pour assurer un rapport constant entre la puissance dégagée et la masse thermique.

Les fuites par rayonnement étant plus importantes au niveau du couvercle, un réflecteur en cuivre poli est placé au-dessus de celui-ci. On règle la distance miroir-couvercle pour ajuster les pertes par rayonnement jusqu'à assurer l'homogénéité des températures aussi bien en régime dynamique

que statique. Ceci assuré, un seul thermocouple suffit pour repérer la température de l'enceinte.

III. ÉLIMINATION DES COUPLAGES THERMIQUES. — Les transferts entre les 2 enceintes peuvent se faire : 1° par conduction et convection de l'air ; 2° par rayonnement ; 3° par conduction le long des fils de suspension.

Le calorimètre (fig. 3b) est disposé dans un cloche

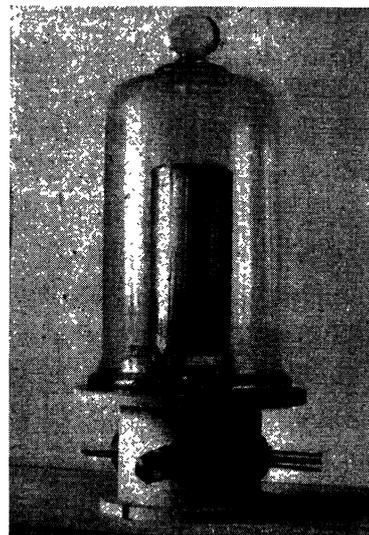


FIG. 3b. — Photographie de l'appareil monté.

à vide où la pression est maintenue autour de 10^{-5} mm Hg ce qui élimine tout échange par convection. Les surfaces en vis-à-vis des deux enceintes ont été polies optiquement pour éliminer leur rayonnement dans l'infra-rouge.

Le seul couplage significatif entre les deux enceintes provient des fils de suspension. Il ne peut pas être éliminé : on le réduit au maximum en utilisant les plus faibles sections de fils possible et en augmentant leur longueur. Pour réduire l'importance des transferts dus à ce couplage, c'est au niveau de la suspension dans le couvercle qu'est réalisée l'égalité des températures entre les deux enceintes.

Les deux thermocouples utilisés ($\varnothing = 0,2$ mm) proviennent des mêmes fils, sont soudés ensemble puis étalonnés : on obtient ainsi des f. e. m. identiques à mieux que $\pm 0,1$ °C.

Fonctionnement. — L'enceinte calorimétrique (1^{re} enceinte) est suspendue au couvercle de la 2^e enceinte par les 2 fils d'amenée de courant et les 2 fils de thermocouple. L'installation à vide dans laquelle est placé le calorimètre, est munie de passages étanches pour les différents conducteurs. Les branchements électriques sont représentés sur la figure 4. On enregistre séparément la f. e. m. d'opposition des deux couples et la température

de l'enceinte interne. La puissance Joule dissipée dans l'échantillon est fournie par une tension

La courbe de montée en température enregistrée en fonction du temps, donne :

$$\int W dt = \int (C + C') \frac{dT}{dt} dt$$

W étant constant,

$$(C + C') \frac{dT}{dt} = W \text{ et } (C + C') = W / \frac{dT}{dt}$$

Les capacités calorifiques se déduisent donc immédiatement par dérivation de la courbe de montée en température, que l'on peut remplacer par une différentiation sur des tranches de température étroites.

Applications. — LES FUITES THERMIQUES. — Nous avons préalablement déterminé la fuite thermique du calorimètre dans des conditions moyennes. Pour cela, en ne chauffant que l'enceinte externe, on maintient une différence ΔT fixe entre celle-ci et l'échantillon dont on enregistre la température

$$\int C dT + \int K \Delta T dt = \int W dt = 0$$

ou

$$K_{(T)} = \frac{1}{\Delta T} \times \frac{C dT}{dt}$$

La figure 5 donne le résultat en fonction de la température.

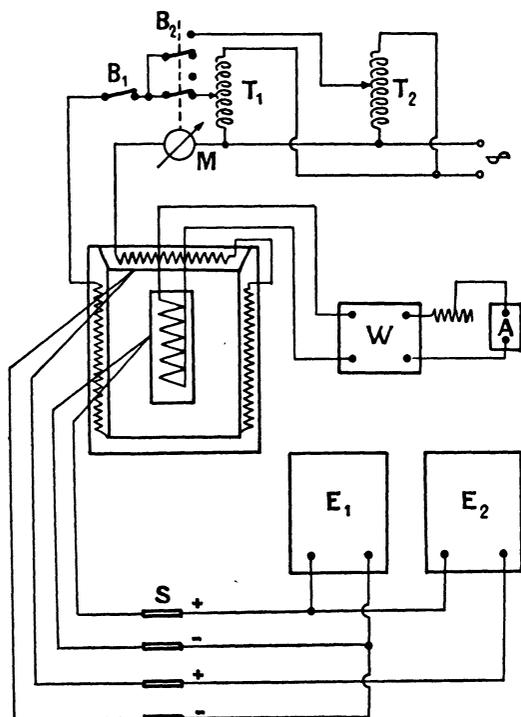


FIG. 4. — Schéma électrique :
 A Accumulateur,
 W Milliwattmètre,
 T₁ Alternostat de réglage,
 T₂ Alternostat de surchauffe,
 B₁ Commande d'arrêt de chauffe,
 B₂ Commande de surchauffe,
 S Soudures froides des thermocouples,
 E₁ Enregistreur de la température de l'échantillon,
 E₂ Enregistreur de la différence de température.

stable (batteries d'accumulateurs montées en tampon) ajustable grâce à un rhéostat et contrôlée sur un milliwattmètre Trüb Taüber. On utilise une résistance à faible coefficient thermique pour obtenir une puissance fixe avec un minimum de réglages en cours d'expérience. La puissance électrique de chauffage de la seconde enceinte est fournie par deux alternostats, dont l'un permet de fixer la puissance moyenne et l'autre la puissance de surchauffe.

La mesure se fait sous une pression dynamique comprise entre 10^{-4} et 10^{-5} mmHg. La puissance dissipée dans l'enceinte interne étant maintenue constante par référence au milliwattmètre, on maintient les deux enceintes à la même température en annulant à chaque instant la f. e. m. des couples en opposition. On compense au mieux à court terme les oscillations inévitables autour du zéro, en jouant sur la puissance de chauffe de la seconde enceinte. Pour cela, on dispose d'un double interrupteur qui permet un réglage par tout, partie ou rien (fig. 4).

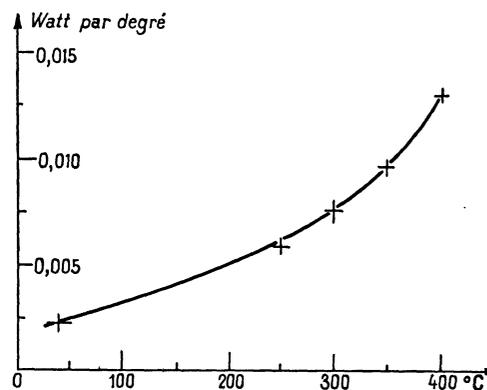


FIG. 5. — Fuite thermique en fonction de la température pour un vide de 10^{-4} mmHg.

Un autre mode de détermination consiste à mesurer le gradient qui s'établit pour une puissance dissipée fixe : il faut 0,29 watt pour créer un ΔT de 90 °C entre les deux enceintes, l'enceinte de mesure restant entre 150 et 200 °C.

Les deux méthodes se recoupent raisonnablement. Comme le ΔT en cours d'expérience est maintenu inférieur à 0,1 °C, l'appareillage permet la détermination de la capacité calorifique du système de mesure à 10^{-3} près jusqu'à 300°. Dans les

mêmes conditions, on peut espérer déterminer à ± 1 joule près sa variation d'énergie interne pour une expérience d'une heure. Finalement, c'est la sensibilité du milliwattmètre qui limite la précision.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DU CUIVRE. — L'échantillon de 185 g est usiné et monté conformément à la figure 2. La puissance dégagée dans l'échantillon est de 1,1 watt. La courbe de la figure 6 représente

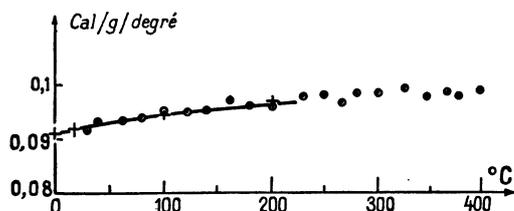


FIG. 6. — Chaleur spécifique du cuivre :
nos mesures \odot
résultats de la littérature $+$.

la chaleur spécifique du cuivre, mesurée dans ces conditions. L'écart avec les résultats de la littérature est dû à l'imprécision de notre ancien montage wattmétrique.

TRANSITION ALLOTRAPIQUE DU CINH_4 . — L'enceinte calorimétrique (fig. 1) est remplie de CINH_4 en poudre ; la figure 7 donne la courbe de montée

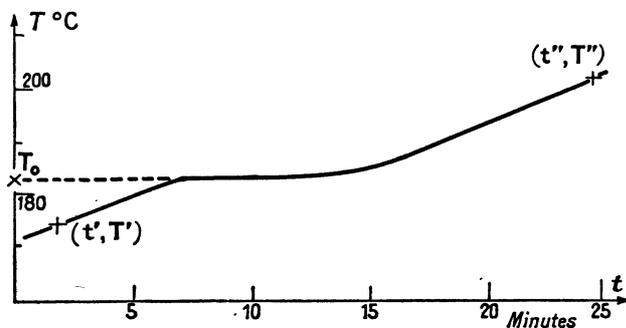


FIG. 7. — Anomalie de montée en température lors de la transition allotropique de CINH_4 .
Poids de CINH_4 dans le récipient calorimétrique 4,1 g.
Puissance dissipée : $\omega = 0,59$ watt.

en température. Elle présente un palier isotherme raccordé à deux régions à pente constante par un coude continu (attribué aux gradients thermiques à l'intérieur de la poudre). En l'absence des raccordements, la chaleur latente serait donnée par le produit de la puissance par la durée du palier.

Entre deux points (t', T') (t'', T'') des régions linéaires de part et d'autre du palier (fig. 7) on a

$$W(t'' - t') = q_i + C_1(T_0 - T') + C_2(T'' - T_0)$$

d'où la chaleur latente q_i

avec C_1 capacité calorifique du système avant transition ; C_2 capacité calorifique du système après transition ; T_0 température de la transition ; W puissance de chauffe.

Pour CINH_4 on trouve $q_i = 950$ cal/mole à $T_0 = 184$ °C.

ÉTUDE DE LA GUÉRISON WIGNER. — Le graphite irradié aux neutrons rapides accumule, sous forme de défauts cristallins, de l'énergie qu'il est susceptible de relâcher lors de son réchauffement. Cette libération d'énergie se traduit par une diminution de la chaleur spécifique apparente qui peut même devenir négative. Par comparaison avec un deuxième cycle de chauffage, on peut déterminer cette variation de chaleur spécifique apparente. Son intégration dans une tranche finie de température permet de connaître l'énergie dégagée dans cette tranche pour la loi de chauffage considérée. La figure 8 représente une expérience faite avec du

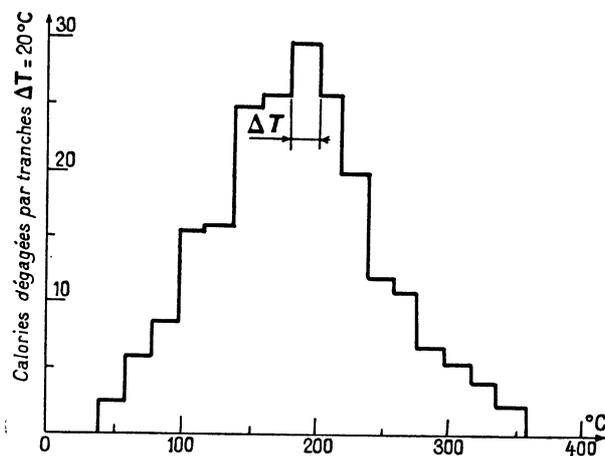


FIG. 8. — Dégagement d'énergie Wigner dans un graphite (3 grammes de poudre de graphite irradié à 2.10^{20} neutrons/cm² — vitesse de montée moyenne 1,5 °C par minute).

graphite en poudre ayant reçu une dose de 2.10^{20} neutrons/cm².

Adaptation à basse température. — Le principe du calorimètre resté le même. On le remplit d'azote liquide grâce au montage de la figure 9.

On reconnaît le calorimètre A auquel on a simplement ajouté une résistance chauffante B. Une 3^e enceinte C en cuivre mince poli intérieurement, évite à l'enceinte externe de se réchauffer trop vite. Un disque de caoutchouc 3 assure une certaine étanchéité au-dessus de la 3^e enceinte, qui permet l'établissement d'une légère surpression d'azote anhydre évitant le givrage.

Le dispositif de remplissage D est constitué d'un réservoir 1 et d'un tube 2, qui s'ajuste dans la ch-

minée de pompage du calorimètre. Lorsque le niveau d'azote liquide atteint le sommet de l'enceinte, les deux thermocouples de contrôle indiquent la même température. On enlève alors le dispositif de remplissage D et on ferme la 3^e enceinte par un disque de cuivre poli. Avant de mettre en place la cloche à vide, on dégivre l'extérieur de

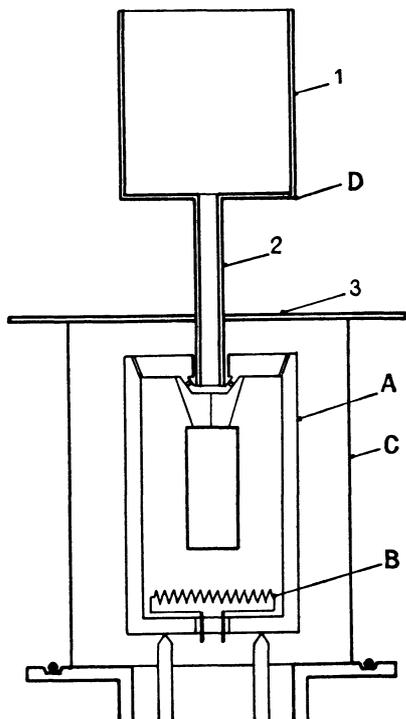


FIG. 9. — Modification du calorimètre pour utilisation aux basses températures.

A Calorimètre,
B Résistance chauffante,
C 3^e enceinte,
D Dispositif de remplissage d'azote liquide,
1 récipient,
2 tube.

la 3^e enceinte par un rapide chauffage au chalumeau à gaz. L'évacuation de l'azote se fait par pompage, la résistance chauffante B permettant de rester au-dessus du point de solidification de l'azote liquide. On atteint facilement -210 °C mais, pendant le dernier stade du pompage, la température remonte assez rapidement entre -190 et -200 °C du fait des couplages importants de convection. La mesure peut commencer dès qu'un vide satisfaisant est atteint, ces couplages étant alors pratiquement supprimés. La précision des mesures de

température reste cependant médiocre jusqu'à autour de -150 °C. Au-dessus, les performances de l'appareil sont les mêmes qu'au-dessus de l'ambiante.

Application. — On peut voir figure 10 la courbe

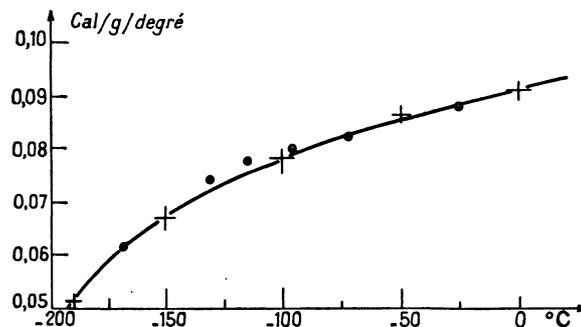


FIG. 10. — Chaleur spécifique du cuivre à basse température : nos mesures O, résultats de la littérature +.

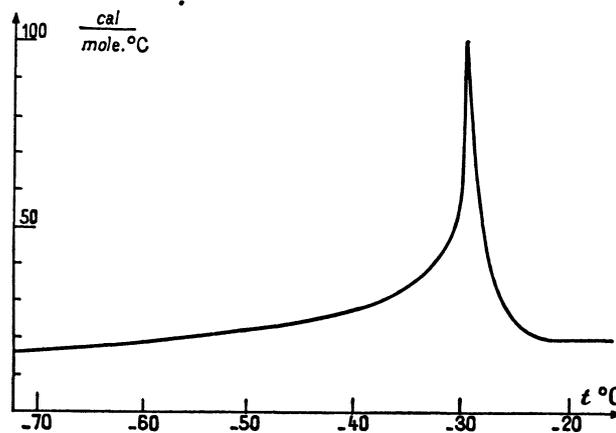


FIG. 11. — Point λ du CIN_4 à -30 °C, Poids du CIN_4 : 10 grammes.

de chaleur spécifique du cuivre et figure 11 la transition de 2^e espèce du CIN_4 à -30 °.

Conclusion. — L'appareil décrit permet de mesurer raisonnablement les chaleurs spécifiques et leurs anomalies — entre -190 °C et 500 °C. — Dans ce domaine la précision est limitée par le wattmètre. Nous espérons modifier le montage mécanique pour atteindre de plus hautes températures.

Manuscrit reçu le 26 février 1960.

BIBLIOGRAPHIE

CALVET (E.) et PRAT (H.), Récents progrès en microcalorimétrie. Dunod, Paris, 1958.
CALVET (E.) et PRAT (H.), Microcalorimétrie ; applications physico-chimiques et biologiques, Paris, Masson, 1956.

HENSON (R. W.) et SIMMONS (J. H. W.), An adiabatic rise calorimeter for measuring stored energy in irradiated graphite. A. E. R. E., Harwell, February 1959.
TIAN (A.), Microcalorimètre à compensation par effet Peletier et Joule, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1923, **33** (4), 427.