

DÉTERMINATION DU MODÈLE THERMOCINÉTIQUE D'UN PHÉNOMÈNE PAR CONVOLUTION AVEC LA FONCTION D'APPAREIL

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE CE MODÈLE

R. ROMANETTI

*Centre de Calcul, Université de Provence, 3, Place Victor Hugo,
13331 Marseille Cedex 3 (France)*

C. ZAHRA

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, 3, Place Victor Hugo,
13331 Marseille Cedex 3 (France)*

(Reçu le 13 février 1975)

ABSTRACT

The analysis of experiments on thermal reaction kinetics is complicated by the deformation of the signal due to the inertia of the microcalorimeter.

A method is presented which calculates the thermogram by optimizing the parameters of a theoretical model. This model introduces the characteristics of the apparatus by a convolution technique. Since an experimental determination of the deformation due to the apparatus is used, it is unnecessary to assume an analytical form of this function as in previous methods of analysis by deconvolution.

RÉSUMÉ

La détermination d'un modèle théorique rendant compte de l'enregistrement d'un thermogramme est un problème complexe à cause des déformations importantes apportées au signal par la grande inertie des microcalorimètres à conduction.

Nous développons, dans le présent mémoire, le principe de la détermination du modèle thermocinétique global d'un phénomène, par convolution avec une forme expérimentale de la fonction d'appareil et optimisation des paramètres. Le procédé ne nécessitant pas la connaissance de l'expression analytique de cette fonction d'appareil supprime toute hypothèse préalable. Il est de ce fait plus général que les méthodes classiques utilisant la déconvolution.

INTRODUCTION

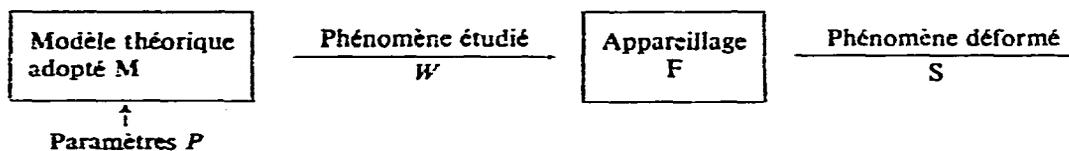
La maîtrise d'un phénomène ou d'une réaction chimique implique la parfaite connaissance des lois qui les régissent. Aussi la recherche de modèles théoriques rendant compte d'observations expérimentales est actuellement un des problèmes

fondamentaux de la physicochimie et l'accord entre le modèle théorique adopté et l'expérience est un argument en faveur des hypothèses formulées.

La détermination du modèle thermocinétique d'une réaction chimique constitue une étape fondamentale dans la connaissance de cette réaction. Ainsi, par exemple, la recherche d'un mécanisme de réaction fait l'objet d'hypothèses qui doivent être confirmées par l'expérience. Pour cela, une étude cinétique permettant de fixer les étapes du processus considéré convient parfaitement et, parmi les techniques d'étude cinétique possibles, la calorimétrie peut être utilisée avec succès car elle présente des avantages certains : étude réalisable en milieu non aqueux ou en milieu fortement acide ou alcalin. Toutefois, à partir des hypothèses formulées, le phénomène étudié — en l'occurrence le débit thermique lié à la réaction — est le plus souvent représenté par un modèle mathématique qui ne rend généralement pas compte de l'expérience. En d'autres termes, les observations réalisées à partir de l'enregistrement d'un thermogramme ne permettent pas d'atteindre directement le phénomène à cause des déformations du signal dues à l'appareillage.

Dans le cas du microcalorimètre Calvet, l'inertie de l'appareil est grande et la distorsion apportée au signal est importante. Le thermogramme enregistré n'est pas la représentation directe de la puissance thermique développée dans la cellule laboratoire à un instant donné. Il convient donc, à partir de l'enregistrement du signal, d'établir un modèle théorique, susceptible de représenter le phénomène étudié, qui fournit, compte tenu des caractéristiques de l'appareillage, une représentation en accord avec les observations expérimentales.

En règle générale, si l'on considère un phénomène W représenté par un modèle théorique M comportant différents paramètres P , ce phénomène subit, en passant par l'appareillage F , une distorsion plus ou moins importante. On enregistre alors le phénomène déformé représenté par le signal de sortie S . On peut schématiser la suite des opérations de la façon suivante :



Dans le cas qui nous préoccupe — l'étude thermocinétique d'une réaction — nous sommes amenés à déterminer la valeur des grandeurs caractéristiques du processus expérimental considéré, c'est-à-dire à rechercher la valeur des paramètres du modèle théorique adopté qui rend le mieux compte du thermogramme. Pour cela nous devons résoudre successivement deux problèmes : le premier consistant à corriger les observations expérimentales en tenant compte des caractéristiques du système détecteur, le second à déterminer la valeur de ces paramètres à partir de l'information corrigée.

Nous nous proposons, dans le présent mémoire, de développer une méthode permettant de traiter simultanément ces deux problèmes. Nous l'avons appliquée à

l'étude de quelques processus simples, réalisée à l'aide d'un microcalorimètre à conduction du type Calvet.

HISTORIQUE

Plusieurs auteurs se sont, depuis quelques années, intéressés au problème de l'obtention de la thermogenèse d'un phénomène à partir des thermogrammes enregistrés à l'aide d'un microcalorimètre Calvet.

Par la théorie des fonctions de transfert des systèmes linéaires, Laville¹ a établi une formulation mathématique permettant d'obtenir la puissance thermique développée à l'instant t dans la cellule d'un calorimètre à conduction.

Calvet et Camia² ont appliqué cette théorie et ont proposé une méthode de correction graphique des thermogrammes. Ce procédé possède les avantages des méthodes graphiques (simplicité, rapidité...). Cependant, le développement des techniques de calcul numérique permet d'espérer actuellement une résolution plus précise.

Rose³, ainsi que Thouvenin et al.⁴ ont, pour leur part, proposé une correction automatique des thermogrammes à l'aide de circuits à plusieurs étages. Le principe est intéressant mais la technique employée introduit à chaque étage de correction un affaiblissement du signal traité dans un rapport voisin du centième.

Après avoir vérifié expérimentalement l'hypothèse de linéarité du système calorimétrique dans le domaine des signaux de faible amplitude, Brie et al.⁵ réalisent le traitement des thermogrammes, point par point, par la technique des variables d'état et des matrices temporelles. L'utilisation d'un ordinateur relié à la sortie du calorimètre permet la correction instantanée de l'information.

Quant à Navarro et al.⁶, ils relient les signaux d'entrée et de sortie du calorimètre par une équation différentielle qu'ils résolvent à l'aide de la transformation de Fourier.

On peut constater que toutes ces méthodes de correction du signal enregistré ont pour but de retrouver la thermogenèse du phénomène — c'est-à-dire la forme du signal d'entrée — sans se préoccuper du modèle thermocinétique et des grandeurs qui caractérisent ce phénomène.

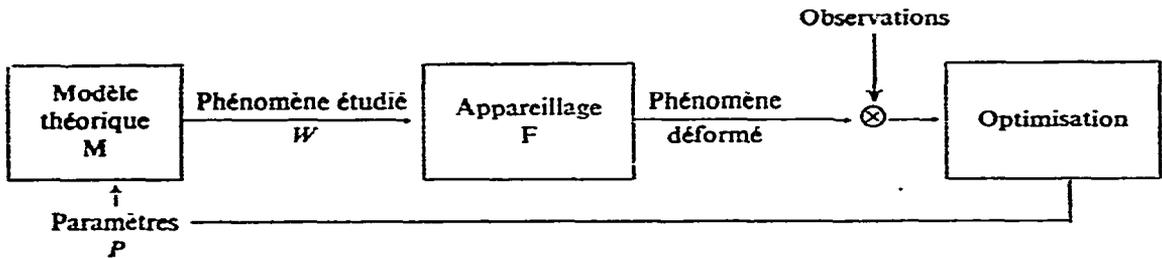
Plus récemment, Dubes et al.⁷, utilisant la théorie des asservissements et la résolution mathématique par la transformation de Laplace, s'est intéressé à la détermination des paramètres du modèle thermocinétique adopté en traitant le problème en deux étapes :

(i) Recherche de la thermogenèse à partir de la courbe expérimentale en faisant intervenir la fonction de transfert de l'appareil.

(ii) Détermination des grandeurs thermocinétiques par optimisation à partir de la thermogenèse obtenue précédemment.

Nous nous proposons, pour notre part, de traiter globalement ces deux problèmes en ajoutant au modèle thermocinétique l'effet de l'appareillage. Par optimisation des paramètres nous ajustons le modèle théorique proposé à la courbe

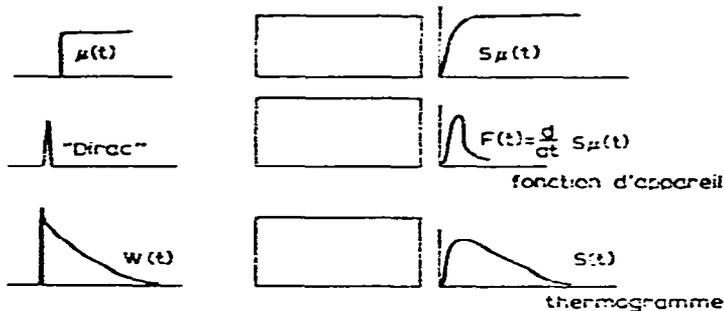
expérimentale. En reprenant les notations précédentes nous pouvons représenter cette façon de procéder par le schéma suivant :



PRINCIPE DE LA MÉTHODE PROPOSÉE

Considérons une expérience thermocinétique développant au sein de la cellule du microcalorimètre une puissance variable en fonction du temps. L'effet de l'appareillage (déformation du signal due à l'inertie du système détecteur) est introduit dans le modèle théorique par le principe de la convolution qu'il est possible de présenter sommairement de la façon suivante :

Représentons l'ensemble de l'appareillage utilisé par une "boîte noire" et envisageons successivement les réponses de cet appareil à un échelon unité de puissance $\mu(t)$, à un « Dirac » et à une fonction quelconque du temps $W(t)$



Si l'on décompose $W(t)$ en petites impulsions, on peut dire que la valeur de S à l'instant t est la somme des contributions de ces impulsions modulées par la fonction d'appareil $F(t)$ soit :

$$S(t) = \int_0^t W(t') F(t-t') dt'$$

On dit aussi que S est le produit de convolution noté

$$S = W * F$$

A partir du modèle théorique représentant le phénomène $W(t)$ on obtient ainsi, à l'aide de la fonction d'appareil F , un nouveau modèle pour $S(t)^*$.

Ce modèle complet est ensuite introduit dans un algorithme d'optimisation de paramètres. Nous utilisons pour cela un programme de régression non linéaire qui minimise, par un processus itératif, la somme des carrés des écarts entre les points expérimentaux et les valeurs théoriques par la méthode de Newton-Marquardt⁸.

On réalise ainsi en une seule étape la détermination des grandeurs thermocinétiques en ajustant le modèle théorique aux données expérimentales enregistrées.

Au cours du présent travail, nous avons, dans un premier temps, vérifié la validité de cette méthode en retrouvant, par le calcul, les grandeurs caractéristiques d'une fonction d'entrée connue. Dans une deuxième étape, nous l'avons appliquée à une réaction chimique, la saponification de l'acétate d'éthyle dans l'eau, connue pour avoir été étudiée par d'autres techniques.

APPLICATION À DES FONCTIONS D'ENTRÉE CONNUES

Un générateur de fonctions CRC Type GB860 nous a permis d'appliquer aux bornes d'une résistance placée dans la cellule laboratoire du microcalorimètre une tension de forme déterminée (sinusoïde ou dent de scie). Le modèle théorique est donc parfaitement connu. L'effet Joule constitue le phénomène étudié. Le débit thermique est enregistré à la sortie du calorimètre. Une régression réalisée sur ces données expérimentales nous permet de déterminer les grandeurs caractéristiques de la tension d'entrée (fréquence, amplitude, phase pour la tension sinusoïdale, pente pour la tension linéaire). Ces grandeurs sont comparées à celles fournies par une autre régression réalisée directement sur l'enregistrement de la tension d'entrée.

Dans le cas présent, la fonction d'appareil est obtenue en dérivant la réponse à un échelon unité (effet Joule en régime permanent).

Le Tableau I rassemble les résultats obtenus.

La tension sinusoïdale appliquée est de la forme $V = V_0 + V_m \sin 2\pi(t/T + \phi)$ ou bien, en faisant apparaître les différents paramètres : $V = P1 + P2 \sin 2\pi(t/P3 + P4)$ tandis que la tension linéaire s'exprime par $V = V_0 + at$ soit encore $V = P1 + P2t$.

$P1$, $P2$ et $P3$ sont exprimés en mm. La transformation des mm en volts ou en secondes est effectuée dans le programme de calcul.

*On constate qu'il est nécessaire de disposer d'une fonction d'appareil $F(t)$ sans qu'il soit indispensable d'en déterminer l'expression analytique. Cette fonction d'appareil peut être obtenue expérimentalement.

(i) soit par la réponse à un « Dirac » réalisé en pratique par un effet thermique instantané (dilution de l'acide sulfurique dans l'eau par exemple),

(ii) soit en dérivant la réponse à un échelon unité (effet Joule en régime permanent par exemple).

On adoptera l'un ou l'autre de ces procédés suivant l'expérience réalisée de manière à conserver la même disposition géométrique au sein de la cellule lors de l'expérience et lors de la détermination de la fonction d'appareil (étalonnage).

TABLEAU 1

		Entrée	Sortie
Tension linéaire	P1	44.0	43.7 ± 0.4
	P2	1.691	1.692 ± 0.009
Sinusoïde lente	P1	103.1	103.6 ± 0.1
	P2	57.0	55.0 ± 0.2
	P3	148.0	147.5 ± 0.3
	P4	0.768	0.736 ± 0.001
Sinusoïde moyenne	P1	103.5	102.8 ± 0.1
	P2	56.5	57.6 ± 0.3
	P3	48.0	48.14 ± 0.02
	P4	-0.2	-0.234 ± 0.001
Sinusoïde rapide	P1	103.3	100.46 ± 0.64
	P2	56.5	65.0 ± 2
	P3	18.3	18.42 ± 0.02
	P4	0.48	fixé

L'examen de ces résultats appelle quelques commentaires. Les valeurs obtenues pour les paramètres de la tension linéaire sont en parfait accord avec celles de la tension d'entrée. Par contre, pour les tensions sinusoïdales, on constate que les grandeurs calculées se rapprochent d'autant plus des valeurs d'entrée que la période de la sinusoïde est grande, c'est-à-dire que le phénomène est lent.

Cet inconvénient n'est pas lié à la méthode de calcul mais à l'appareillage. Dans l'exemple de sinusoïde rapide, le maximum d'amplitude est obtenu au bout d'une minute environ alors que lors d'une impulsion très brève (Dirac), le maximum du thermogramme est atteint au bout de 2 min environ.

Pour traiter des cinétiques très rapides, il convient donc d'utiliser un microcalorimètre dont l'inertie est moins grande.

APPLICATION À UNE RÉACTION CHIMIQUE EN SOLUTION

Nous avons choisi d'étudier l'effet thermique produit, en fonction du temps, par la saponification de l'acétate d'éthyle dans l'eau à 25°C.

Si l'on suppose que les réactifs sont en quantités stoechiométriques, la puissance thermique $W(t)$ développée à l'instant t dans la cellule du microcalorimètre peut être obtenue par l'expression suivante :

$$W(t) = \frac{\Delta H k a^2}{(1 + kat)^2}$$

dans laquelle ΔH représente la variation d'enthalpie liée à la réaction, k la constante de vitesse de cette réaction et a la concentration initiale commune aux solutions de potasse et d'acétate d'éthyle.

Au cours de cette étude les réactifs ont été préparés pour la réalisation d'expériences à partir de quantités équimoléculaires d'ester et de potasse. Mais l'acétate d'éthyle est très volatil et sa conservation en solution pendant la stabilisation thermique de la cellule est délicate. Il est donc difficile de connaître avec une grande précision la concentration de ce réactif au moment de l'expérience. Aussi nous avons effectué les calculs en donnant à cette concentration plusieurs valeurs voisines de celles obtenues lors du dosage (nécessairement inférieures). L'expression précédente s'écrit alors :

$$W(t) = \Delta H k (b-a)^2 R(1+R)$$

$$\text{avec } R = \frac{1}{\frac{b}{a} \exp(kt(b-a)) - 1}$$

Dans cette relation a et b représentent respectivement les concentrations initiales en potasse et en ester.

Pour déterminer expérimentalement une fonction d'appareil qui tienne compte de la disposition géométrique au sein de la cellule laboratoire nous avons, dans ce cas, mesuré la chaleur dégagée par la dilution d'une quantité connue d'acide sulfurique dans l'eau.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Quantités		k	ΔH
Stoichiométriques	$a = 0.095$	425 ± 5	13400 ± 40
Stoichiométriques	$a = 0.098$	412 ± 5	13000 ± 40
Non stoechiométriques	$a = 0.1$	409 ± 5	13100 ± 40
	$b = 0.095$		
Non stoechiométriques	$a = 0.1$	409 ± 5	13000 ± 40
	$b = 0.096$		

TABLEAU 3

Référence	Méthode	k
9	conductimétrie	427
10	calorimétrie	403
11	calorimétrie	392
12	conductimétrie	432
13	conductimétrie	390
14	conductimétrie	400
15	conductimétrie	403

Nous avons comparé ces résultats à quelques valeurs relevées dans la littérature et reproduites dans le Tableau 3.

On constate un bon accord entre nos résultats et ces valeurs, compte tenu de la dispersion des données de la littérature.

Le résultat de l'ajustement entre le modèle théorique et les données expérimentales est représenté par la courbe (voir Fig. 1) tracée par le calculateur après optimisation des paramètres. Ce tracé montre que notre modèle représente convenablement le phénomène sur l'ensemble du graphe. Le mode d'exploitation permet donc de suivre la cinétique dès le début et d'exploiter la totalité des points expérimentaux.

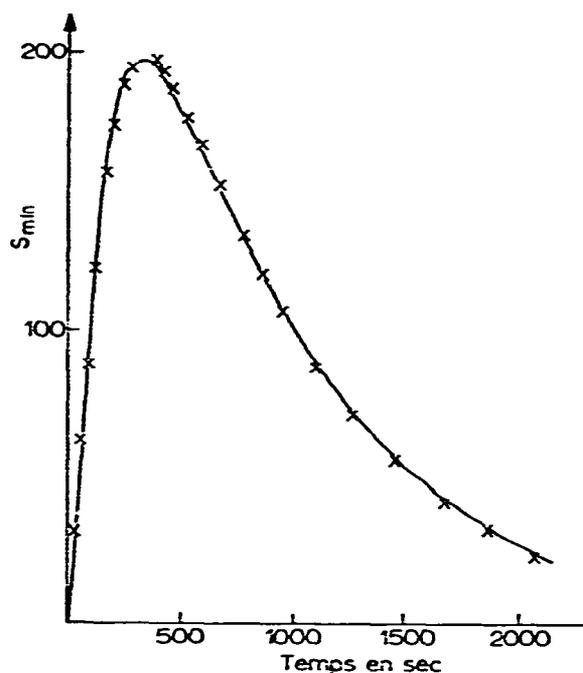


Fig. 1. Saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse (quantités non stoechiométriques). —, Courbe reconstruite; x, points expérimentaux.

CONCLUSIONS

Nous venons d'exposer une nouvelle méthode d'exploitation des thermogrammes permettant, à partir des données expérimentales, de retrouver les grandeurs thermocinétiques de la réaction étudiée et, par la même, la thermogenèse du phénomène. Cette méthode semble présenter un certain nombre d'avantages par rapport aux nombreuses autres études réalisées dans ce domaine :

(i) La fonction d'appareil $F(t)$, déterminée expérimentalement, tient compte globalement de l'appareillage ce qui entraîne deux conséquences :

Il n'est pas nécessaire de faire d'hypothèses sur la fonction d'appareil ou même

d'en connaître la forme analytique. La méthode n'est pas limitée aux seuls systèmes obéissant à une équation différentielle linéaire.

L'expression du signal $S(t)$ dépend directement du modèle théorique $W(t)$ adopté pour représenter le phénomène et n'est plus lié aux hypothèses faites sur $F(t)$ pour la déconvolution (somme d'exponentielles par exemple).

(ii) La méthode d'optimisation fournit non seulement la valeur la plus probable de chaque paramètre, mais également une estimation de l'intervalle de confiance (à 95% par exemple). Cette estimation est obtenue par le calcul à partir de la dispersion des points expérimentaux par rapport à la courbe théorique. Il est donc important d'optimiser les paramètres en une seule étape et à partir des données expérimentales. Le lissage réalisé lors de la déconvolution enlève presque toute signification aux intervalles de confiance donnés par la méthode d'optimisation.

L'introduction du rôle de l'appareillage est plus facile par la méthode de convolution que par les techniques de déconvolution. En effet, dans ce dernier cas, il s'agit d'extraire une information pure de données expérimentales déformées.

Toutefois notre méthode impose de disposer d'un programme d'optimisation de paramètres, mais à l'heure actuelle ce problème est généralement résolu dans la plupart des centres de calcul.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Laville, *C.R. Acad. Sci.*, 240 (1955) 1060; *C.R. Acad. Sci.*, 240 (1955) 1195.
- 2 E. Calvet et F. M. Camia, *C.R. Journées Int. Trans. chaleur, IFCE, fascicule 2*, 1961, p. 703.
- 3 O. Rose, *Thèse 3^{ème} cycle*, Marseille, 1964.
- 4 Y. Thouvenin, C. Hinen et A. Rousseau, *Colloque Int. C.N.R.S.*, Marseille, 1965.
- 5 C. Brie, Guivarch et J. L. Petit, *Conférence internationale de calorimétrie et de thermodynamique*, Varsovie, 1969.
- 6 J. Navarro, V. Torra et E. Rojas, *Journées de calorimétrie*, SFT, Mulhouse, (Mai 1971).
- 7 J. P. Dubes, à paraître.
- 8 R. Romanetti, *Thèse No. A.O. 8668* du 18 décembre 1973.
- 9 C. Zahra, *Thèse Sciences Physiques*, Marseille, 1972.
- 10 F. Becker et F. Spalink, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 26 (1960) 1.
- 11 R. Vilcu et I. Ciocazanu, *Rev. Roumaine Chim.*, 14 (1969) 429.
- 12 S. Villermaux, J. Villermaux et R. Gilbert, *J. Chim. Phys.*, 63 (1966) 1356.
- 13 J. W. Walker, *Proc. Roy. Soc., A.*, 78 (1906) 160.
- 14 E. Tommila, A. Koivisto, J. P. Lyyra, K. Antell et S. Heimo, *Suom. Kemistilehti, A*, 47 (1952) 3.
- 15 H. Tsujikawa et H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 1837.