

FILTRAGE ELECTRONIQUE INVERSE EN MICROCALORIMETRIE APPLICATION A LA CORRECTION AUTOMATIQUE DES SIGNAUX

J.P. DUBES, M. BARRES, E. BOITARD et H. TACHOIRE

Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3 (France)

(Reçu le 10 décembre 1979)

ABSTRACT

In this paper, a recent development of an electronic inverse filter for conduction microcalorimetry is described. The improvements concern the versatility and simplification of the instrumentation.

RESUME

Les auteurs décrivent le développement d'une technique de filtrage électronique inverse applicable en microcalorimétrie à conduction. Les perfectionnements portent sur la polyvalence de l'appareillage et la simplification de sa mise en oeuvre.

INTRODUCTION

Les calorimètres à conduction bénéficient d'une sensibilité très élevée, le détecteur est un fluxmètre, et d'une excellente stabilité dans le temps grâce à un montage différentiel qui élimine l'influence des "oscillations" du thermostat. Cependant, bien qu'adaptés a priori aux études cinétiques puisque ce sont des fluxmètres thermiques, ces appareils donnent souvent des thermogrammes qui fournissent une image déformée des phénomènes étudiés (surtout lorsque la thermogenèse varie rapidement).

Cet inconvénient, dû à l'inertie, réduit parfois les possibilités d'utilisation des instruments si l'on ne résout pas le problème de la déconvolution des signaux obtenus (obtention de la thermogenèse). Ce problème doit être résolu dans de nombreux domaines, celui de la détermination de paramètres cinétiques réactionnels, celui de la description d'équilibres en solution par titrage microcalorimétrique, de l'application de ce titrage en analyse chimique, dans le domaine de l'étude des phénomènes d'adsorption, de celle de la résistance de certains matériaux à la température etc.

La correction des signaux calorimétriques peut être réalisée, de façon approchée, de plusieurs manières. Le plus souvent, on assimile le système calorimétrique à une "boîte noire" qui, à une entrée $e(t)$, fait correspondre une sortie $s(t)$. Grâce à l'analyse de la réponse $h(t)$ du calorimètre à une impulsion $\delta(t)$, on peut obtenir une relation fonctionnelle entre les signaux

$e(t)$ et $s(t)$. Cette relation fonctionnelle, caractéristique du dispositif utilisé (calorimètre et cellule expérimentale) et indépendante de la forme des fonctions $e(t)$ et $s(t)$, constitue la fonction de transfert de l'instrument.

Cette fonction de transfert déterminée, on peut mettre en oeuvre des techniques de déconvolution numériques (analyse harmonique [1], optimisation [2], méthode des variables d'état [3], filtrage numérique inverse [4]) ou physiques (filtrage électrique inverse [5]).

On a déjà décrit [6] un dispositif de filtrage électrique inverse permettant d'obtenir, instantanément et de façon automatique, un signal très proche de la thermogènes réelle. Nous présentons, dans ce mémoire, un développement récent de ce dispositif ainsi que quelques illustrations de ses possibilités actuelles.

PRINCIPE ET DESCRIPTION DE L'INSTRUMENTATION

L'analyse d'un thermogramme représentant la réponse $h(t)$ de l'instrument à une impulsion $\delta(t)$ peut se mettre [7] sous la forme d'une somme de termes exponentiels

$$h(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-\omega_i t)$$

De même, un thermogramme représentant la réponse à un échelon de puissance $u(t)$, réponse indicielle, peut être décrit [8] par la somme

$$s_u(t) = \sum_{i=1}^n c_i [1 - \exp(-\omega_i t)]$$

Comme la réponse impulsionnelle n'est autre que la dérivée de la réponse indicielle, les coefficients d'amplitude a_i et c_i sont liés par la relation

$$a_i = c_i \omega_i$$

Si l'on veut décrire, avec précision et exactitude, l'ensemble du thermogramme balistique, temps mort compris (Fig. 1), il est indispensable de faire intervenir un nombre élevé de termes (à chacun correspond une constante de temps $\tau_i = 1/\omega_i$).

La description de la réponse impulsionnelle $h(t)$ par une somme

$$h(t) = \sum_1^n a_i \exp(-\omega_i t) = \sum_1^n a_i \exp(-t/\tau_i)$$

conduit, pour la fonction de transfert $H(p)$ du dispositif calorimétrique, dans le domaine de Laplace, à l'expression

$$H(p) = \sum_1^n a_i / (p + \omega_i)$$

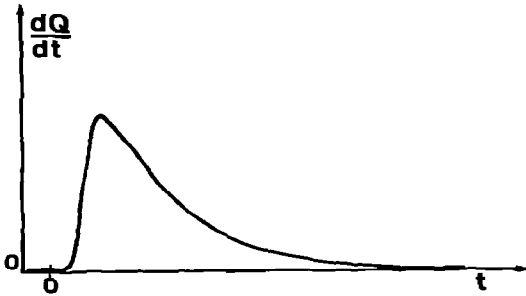


Fig. 1. Allure d'un thermogramme balistique (réponse impulsionnelle).

Etant donné que la somme des coefficients d'amplitude a_i est nulle, on trouve que cette quantité peut se mettre sous la forme

$$H(p) = \text{polynôme de degré } (n - 2) / \prod_1^n (p + \omega_i)$$

Au cours d'un très grand nombre d'études physico-chimiques réalisées par microcalorimétrie, un problème de correction des signaux se pose lorsque les configurations utilisées conduisent à l'apparition d'un "temps mort" dans la partie initiale de la réponse impulsionnelle $h(t)$, temps mort qui peut atteindre quelques dizaines de secondes. Dans ce cas, les dérivées successives de $h(t)$ sont évidemment nulles à l'instant initial [9].

L'hypothèse de nullité de $(n - 2)$ premières dérivées successives de $h(t)$ à l'instant initial conduit à l'expression

$$H(p) = \prod_1^n (\omega_i / (p + \omega_i))$$

Les constantes de temps $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$ décroissant en général très rapidement, les deux ou trois premiers facteurs de ce produit jouent un rôle déterminant. On sait, par ailleurs, que la fonction de transfert de deux systèmes placés en série est égale au produit de leurs fonctions de transfert respectives (à la condition que l'impédance du second circuit soit très élevée). Si l'on relie, en série, le dispositif calorimétrique à un circuit électrique dont la fonction de transfert $H^*(p)$ est égale à $[(p + \omega_1)/\omega_1][(p + \omega_2)/\omega_2]$, il est clair que l'ensemble ainsi constitué doit fournir un signal plus proche de la thermogénèse que le thermogramme obtenu directement.

Considérons le circuit représenté par la Fig. 2. Si l'impédance d'entrée et le gain de l'amplificateur opérationnel A sont très élevés, on a, en notation de Laplace

$$S'(p) = \frac{Z_2(p)}{Z_1(p)} E'(p)$$

$S'(p)$ et $E'(p)$ symbolisent les transformées de Laplace des fonctions $s'(t)$ et $e'(t)$, signaux de sortie et d'entrée.

La Fig. 3(a) représente un circuit dont la fonction de transfert est de la

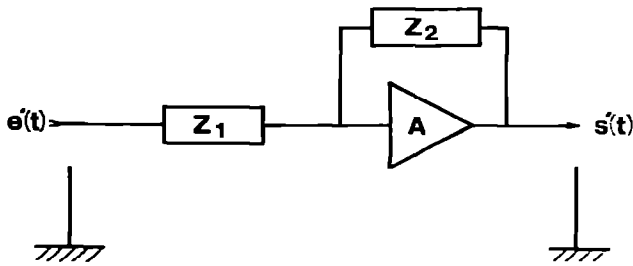


Fig. 2. Schéma de principe d'un circuit analogique fondamental. A amplificateur opérationnel; Z_1 et Z_2 impédances.

forme $(p + \omega)/\omega$ soit $(1 + \tau p)$. On obtient donc un filtre électrique inverse dont la fonction de transfert est de la forme $H^*(p)$ en reliant, en série, deux circuits de ce type. Pratiquement, pour éviter une amplification importante des bruits et des parasites d'origine électrique, il est nécessaire de placer un condensateur de capacité C'_1 en parallèle avec la résistance r_1 . La présence de ce condensateur ne doit pas modifier, de façon sensible, la fonction de transfert du circuit (en fait, on choisit, pour le rapport des deux capacités C'_1 et C_1 , une valeur voisine de 0,1). Cette fonction de transfert est de la forme $[(1/R_1) + C_1 p] r_1$, c'est-à-dire $(p + \omega_1)/\omega_1$ si l'on choisit (avec k quelconque): $R_1 = k/\omega_1$; $r_1 = k/\omega_1$; $C_1 = 1/k$. Si l'influence du condensateur de capacité C'_1 ne peut être négligée, cette expression devient

$$\frac{\frac{1}{R_1} + C_1 p}{\frac{1}{r_1} + C'_1 p}$$

Dans une première étape [6], nous avons procédé à l'ajustement de la fonction de transfert de chaque circuit correcteur en modifiant la résistance R_1 . Cela nécessitait l'utilisation de deux résistances variables constamment égales pour que le gain de chaque circuit, de la forme r_1/R_1 , reste égal à l'unité au cours des opérations d'adaptation. On peut faciliter ces opérations d'adaptation de la constante de temps de chaque correcteur en modifiant la capacité C_1 et non la résistance R_1 . Le dispositif qui a été réalisé utilise une batterie de condensateurs de très haute qualité et un ensemble de roues codeuses qui permettent un affichage digital de la constante de temps (Fig. 3b).

Deux autres perfectionnements ont été apportés à chaque circuit correcteur: on a introduit un étage d'amplification qui facilite l'ajustement du niveau du signal de sortie et un circuit suiveur de tension d'impédance pratiquement infinie. Ce dernier circuit permet d'annuler complètement les rétroactions d'un circuit correcteur sur le circuit précédent. Dans ce cas, si l'on utilise un filtre électrique inverse comportant deux circuits correcteurs A et B, une modification de la fonction de transfert du circuit B n'a aucune influence sur le fonctionnement de l'ensemble.

La Fig. 4 représente cette nouvelle configuration d'un filtre électrique

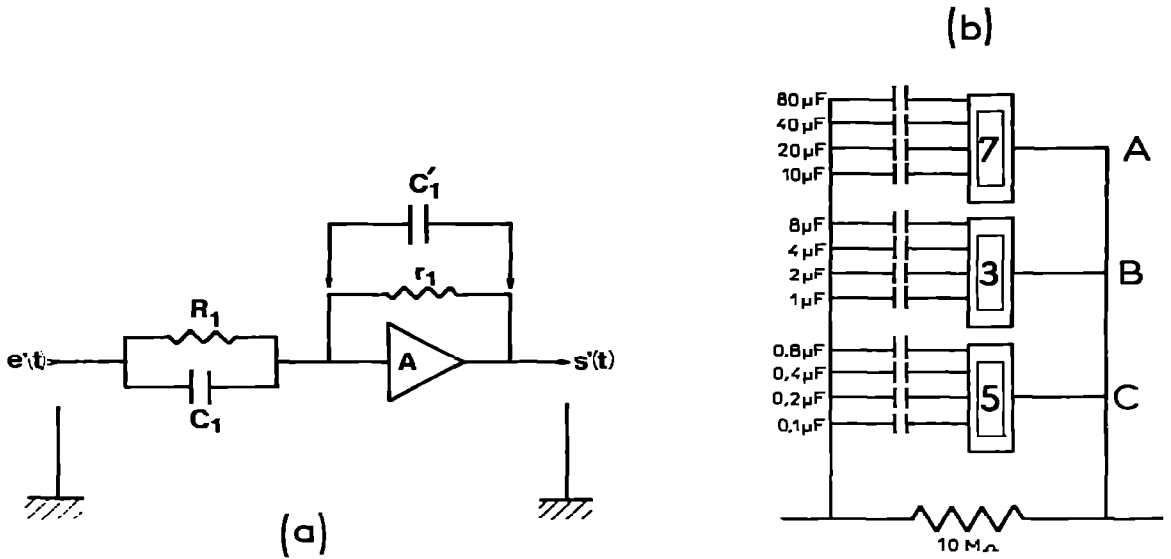


Fig. 3. (a) Schéma de principe d'un circuit correcteur d'inertie (filtre électrique inverse). (b) Exemple de module d'affichage (par pas d'une seconde) d'une constante de temps comprise entre 0 et 999 s (valeur affichée 735 s; $R_1 = 10 \text{ M}\Omega$, $C_1 = 73,5 \mu\text{F}$). Les roues codeuses BCD permettent d'obtenir la constante de temps choisie par mise en parallèle de capacités convenables. A, Sélection des centaines de secondes; B, sélection des dizaines de secondes; C, sélection des secondes.

inverse comportant un seul étage de correction. On distingue, successivement, les circuits correcteur, amplificateur et suiveur de tension. Dans le circuit correcteur, on attribue aux résistances R_1 et r_1 des valeurs égales pour que le gain soit égal à l'unité. L'amplificateur opérationnel A1 étant différentiel, l'entrée non inverseuse (+) est reliée à la terre par l'intermédiaire d'une résistance de valeur R_1 . De cette façon, les deux entrées de l'amplificateur, entrées inverseuse (-) et non inverseuse (+), reçoivent des tensions voisines.

Le même montage est utilisé dans le circuit amplificateur utilisant l'ampli-

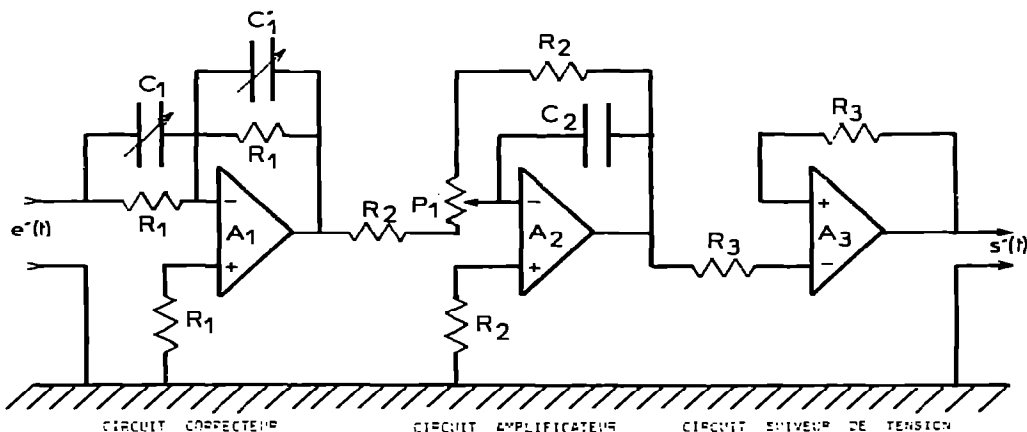


Fig. 4. Schéma de principe d'un filtre électrique inverse comprenant un circuit correcteur, un circuit amplificateur et un circuit suiveur de tension.

ificateur opérationnel A2. Alors que le gain du circuit correcteur est égal à l'unité, celui de ce circuit peut varier entre 0,5 et 2 (P_1 est un potentiomètre dont la résistance totale est égale à R_2 et C_2 un condensateur de filtrage de très faible capacité).

L'amplificateur opérationnel A3 du dernier circuit, circuit suiveur de tension, est monté de façon différente. Le gain de ce circuit est égal à l'unité.

Les résistances R_1 et R_2 reliant la masse à l'entrée non inverseuse des amplificateurs opérationnels A1 et A2 n'ont aucune influence sur la fonction de transfert du filtre. Elles ne font que compenser les tensions de décalage qui risquent d'apparaître à la sortie du filtre, tensions dues au courant de polarisation qui circule dans les résistances du réseau de contre-réaction.

RESULTATS

Les Figs. 5 et 6 montrent les résultats obtenus grâce à l'adaptation d'un filtre électrique inverse à un calorimètre à conduction Arion Electronique,

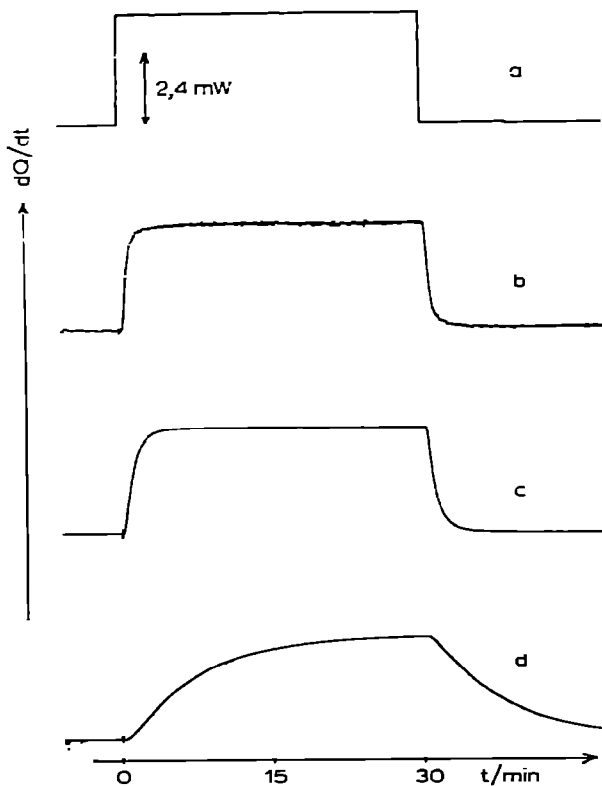


Fig. 5.

Figs. 5—9. Possibilités d'un filtre électrique inverse comportant deux circuits correcteurs (calorimètre Arion Electronique). a, Thermogenèse; b, thermogramme obtenu à la sortie du filtre; c, thermogramme obtenu à la sortie du premier circuit correcteur; d, thermogramme obtenu sans correction. Résultats obtenus avec une très faible intégration des bruits électriques; seuls les graphes b et c de la Fig. 6B ont été obtenus avec une forte intégration.

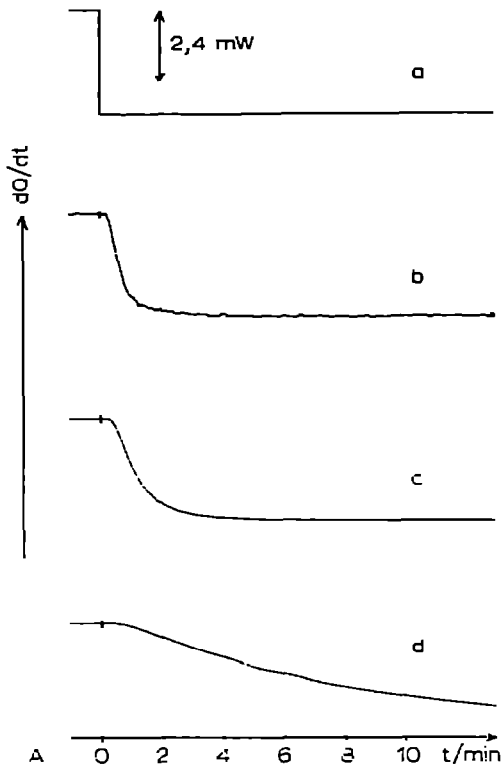


Fig. 6A.

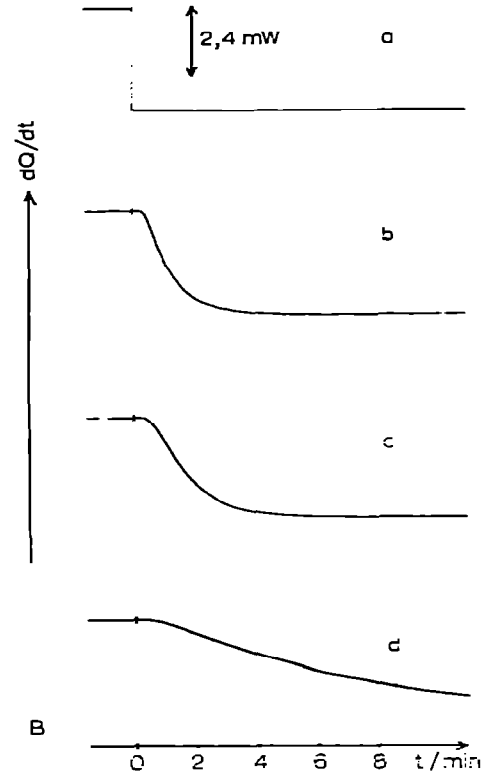


Fig. 6B.

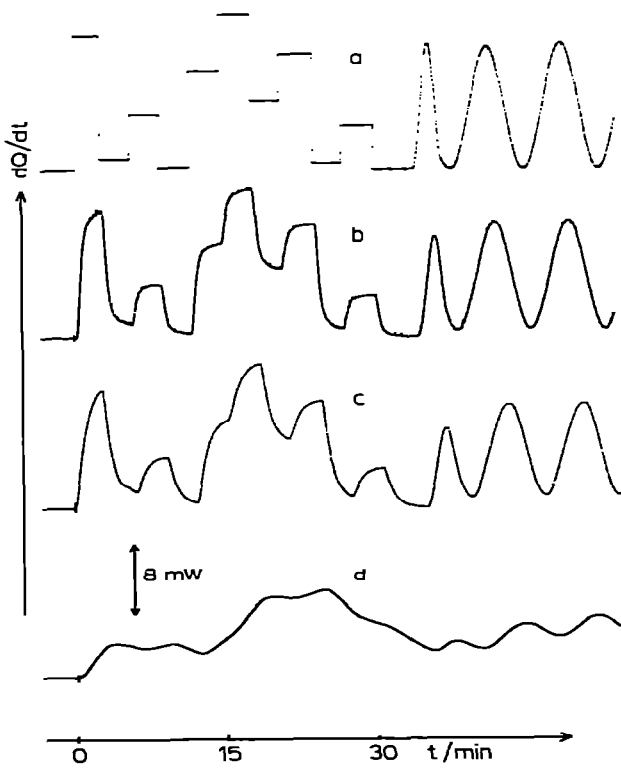


Fig. 7.

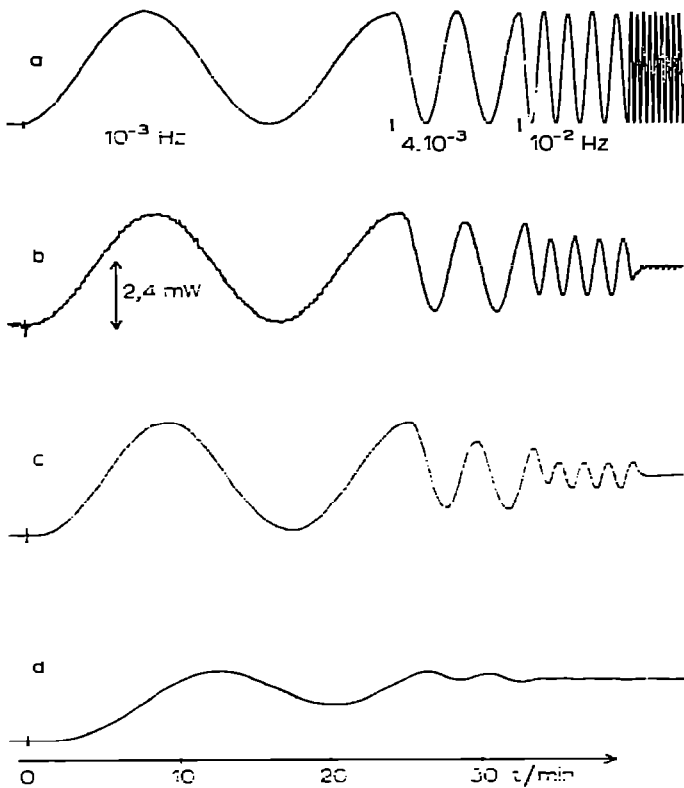


Fig. 8.

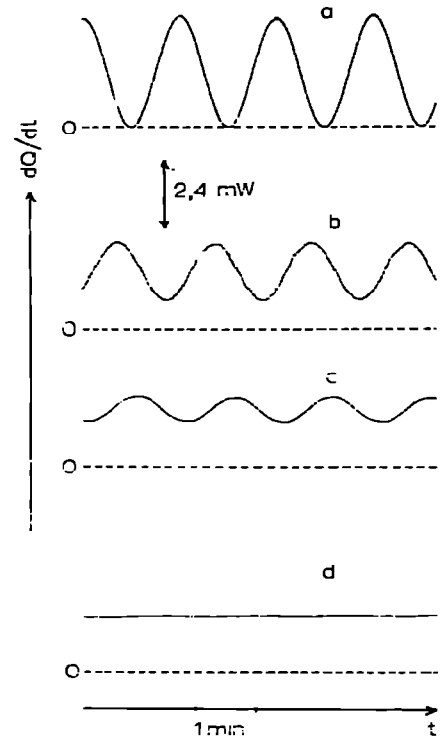


Fig. 9.

type BCP (allure de la réponse à un créneau de puissance). On peut voir, successivement, la thermogenèse exacte, le signal obtenu à la sortie de deux circuits correcteurs disposés en série, à la sortie d'un seul circuit correcteur, enfin le thermogramme expérimental obtenu sans correction (résultats obtenus avec une très faible intégration des bruits électriques). Dans le dernier cas, pour la configuration et la puissance utilisées, le temps mort est égal à 30 s et le temps de demi-déviation à 360 s (Fig. 6). Ces deux grandeurs deviennent, respectivement, 15 et 60 s lorsqu'on utilise un seul circuit correcteur, 6 et 35 s lorsqu'on utilise deux circuits correcteurs (les deux premières constantes de temps τ_1 et τ_2 du dispositif calorimétrique sont égales à 430 et 37 s. L'utilisation de deux circuits correcteurs permet de réduire à 18 s la première constante).

La Fig. 7 montre la même séquence de graphes dans le cas d'une thermogenèse variant de façon discontinue, la Fig. 8 dans le cas d'une thermogenèse variant de façon sinusoïdale. Cette figure montre qu'à partir d'une certaine fréquence le thermogramme expérimental ne rend absolument plus compte (à un déphasage près) de la thermogenèse contrairement au graphe recueilli à la sortie du deuxième circuit correcteur (Fig. 9).

L'étude de la réponse correspondant à une variation sinusoïdale de la thermogenèse nous a permis de représenter l'influence de la fréquence sur ce signal (signal non corrigé, signal corrigé par un ou deux circuits correcteurs).

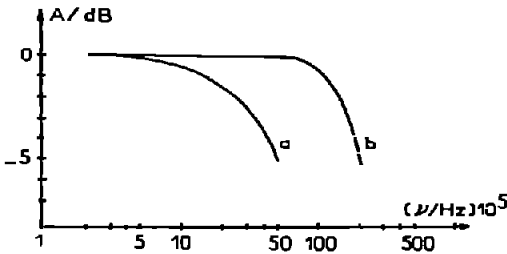


Fig. 10. Influence de la fréquence ν sur l'amplitude de la réponse calorimétrique (module de la fonction de transfert FT) (Calorimètre Arion Electronique, type BCP)

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

a, Sans filtre électrique inverse; b, avec filtre électrique inverse comportant deux circuits correcteurs.

Les Figs. 10 et 11 traduisent les résultats obtenus dans le cas particulier étudié: variations de l'amplitude et de la phase en fonction de la fréquence. Ces deux graphes illustrent clairement l'intérêt de la correction automatique par filtrage électrique inverse.

Le graphe de la Fig. 10 montre qu'en l'absence d'un filtre électrique inverse l'amplitude du signal de sortie du calorimètre ne représente plus la thermogénèse (à un déphasage près) dès que la fréquence du signal atteint $3 \cdot 10^{-5}$ Hz. L'utilisation d'un filtre composé de deux circuits correcteurs permet de multiplier par plus de 30 la valeur de la fréquence limite (qui devient voisine de $100 \cdot 10^{-5}$ Hz).

Les quelques exemples précédents montrent l'intérêt du filtrage inverse pour la déconvolution instantanée et automatique des signaux en calorimétrie à conduction. La technique est simple à mettre en oeuvre. Peu coûteuse, elle n'entraîne pas une modification de la fonction de transfert du calorimètre utilisé. Elle exige cependant, dans quelques cas particuliers, un examen critique des résultats obtenus, en particulier, lorsque l'hypothèse de nullité des $(n - 2)$ premières dérivées successives de $h(t)$ n'est que partiellement justifiée [10].

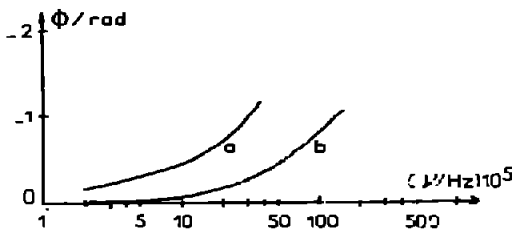


Fig. 11. Influence de la fréquence ν sur le déphasage ϕ (phase de la fonction de transfert) (Calorimètre Arion Electronique, type BCP). a, Sans filtre électrique inverse; b, avec filtre électrique inverse comportant deux circuits correcteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Rojas, Thèse, Barcelone, 1971.
J. Navarro, Thèse, Barcelone, 1972.
J. Navarro, E. Rojas et V. Torra, *Rev. Gen. Therm.*, 143 (1973) 1137.
F. Marco, Thèse, Barcelone, 1974.
Van Bokhoven, Thèse, Eindhoven, 1974.
Van Bokhoven et J. Medema, *J. Phys. E*, 9 (1976) 123.
S. Tanaka, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 269.
- 2 J. Gutenbaum, E. Utzig, J. Wisniewski et W. Zielenkiewicz, 4ème Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier, 1975.
E. Romanetti et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 343.
E. Utzig, Thèse, ICF-PAN, Varsovie, 1976.
E. Cesari, V. Torra, J. Navarro, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *An. Fis.*, 74 (1978) 93.
- 3 C. Brie, M. Guivarch et J.L. Petit, *Proceedings of the 1st International Conference on Calorimetry and Thermodynamics*, Polish Scientific Publishers, Varsovie, 1969, p. 72.
C. Brie, Thèse Sciences Physiques, Lyon, 1971.
C. Brie, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *C.R. Acad. Sci.*, 273 (1971) 1; *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 1107, 1115, 1122.
R. Point, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *J. Therm. Anal.*, 11 (1977) 431; *J. Catal.*, 48 (1977) 408.
- 4 R. Point, Thèse Docteur-Ingénieur, Lyon, 1978.
R. Point, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *Actes des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (D1)*, Turin, 1978.
- 5 O. Rose, Thèse de 3ème Cycle, Marseille, 1964.
Y. Thouvenin, C. Hinnen et A. Rousseau, *Actes du Colloque International CNRS No. 156*, Marseille, 1965, CNRS éd., Paris, 1967, p. 65.
J.P. Dubes-Anvar, *Brevet français No. 76/11963*.
J.P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *C.R. Acad. Sci.*, 283 (1976) 163.
- 6 J.P. Dubes, M. Barres et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 101.
- 7 F. Camia, *J. Phys.*, 22 (1961) 271; 23 (1962) 25.
- 8 G. Laville, *C.R. Acad. Sci.*, 240 (1955) 1060.
- 9 E. Cesari, Thèse, Barcelone, 1979.
- 10 J. Navarro, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Actes des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, Marseille, mai 1980.