

## MICROCALORIMETRIE: IDENTIFICATION ET DECONVOLUTION AUTOMATIQUE A L'AIDE DE MODELES PHYSIQUES

M. RODRÍGUEZ DE RIVERA et F. SOCORRO

*Dep. Fisica, ETSII, Universidad Politécnica de Canarias, E-35017 Las Palmas de Gran Canaria (Spain)*

J.P. DUBES et H. TACHOIRE

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence (Aix-Marseille I), F-13331 Marseille Cedex 03 (France)*

V. TORRA

*Dep. Fisica, Universitat de les Illes Balears, E-07071 Palma de Mallorca (Spain)*

(Reçu le 22 novembre 1988)

### ABSTRACT

Identification of calorimetric systems by methods based on finding a localized-constants model provides a physical image of the variable or invariant calorimetric system.

This physical representation of the system allows one to obtain from the experimental thermogram a numerical approximation of the dissipated power by applying the representative equation of the model. Furthermore, the use of a Fourier transform for experimental noise filtering makes the deconvolution more effective in the high frequency area.

The technique developed is applied to two calorimetric systems of variable mass, and used to determine the excess partial molar enthalpies of the components of a molecular mixture.

### RESUME

Associés à une identification par régression multilinéaire, les modèles calorimétriques à constantes localisées fournissent une image physique de tout système calorimétrique variable ou invariant.

Une telle représentation permet une approche numérique de la déconvolution des thermogrammes par application de l'équation représentative du modèle. Dans le domaine des hautes fréquences, un filtrage du bruit par la transformation de Fourier se révèle très efficace.

La technique développée est appliquée au cas de deux systèmes calorimétriques de masse variable utilisés pour la détermination des enthalpies molaires partielles d'excès des constituants d'un mélange moléculaire.

### INTRODUCTION

Appliquées à la réponse calorimétrique, les méthodes de traitement du signal fournissent des résultats particulièrement intéressants en thermodynamique et en cinétique. Une approche cinétique très satisfaisante a été

obtenue dans le cas de systèmes invariants comme celui de la réaction oscillante de Belousov-Zabotinsky [1]. Lorsque la masse du milieu réactionnel évolue dans le temps (cas d'une injection continue de réactif), le traitement du signal [2,3] a permis d'établir une séquence de manipulations conduisant à des grandeurs thermodynamiques d'un intérêt fondamental; suivant le protocole expérimental (mélange ou dilution), enthalpie molaire partielle d'excès des constituants d'un mélange moléculaire ou enthalpie molaire apparente relative d'un soluté dans une solution aqueuse [4-9].

L'utilisation de petits calorimètres à conduction de chaleur soumis à une lente évolution de la température et la déconvolution de leur réponse par filtrage numérique inverse ont fourni un ensemble de résultats concernant les systèmes non-invariants (température variable). Ces résultats concernent l'étude cinétique des transformations de phase de type martensitique dans les matériaux à mémoire de forme, en particulier, celle de l'influence des traitements thermomécaniques subies par les échantillons, les problèmes de nucléation et de croissance, la production d'entropie associée à la création de défauts dans le réseau cristallin, etc. [4,10,11].

L'obtention des paramètres exigés par la déconvolution implique la connaissance de la fonction de transfert (FT) instrumentale ou, d'une manière générale, celle des coefficients (variables) de l'équation différentielle représentant l'appareil calorimétrique. Cette détermination des principaux pôles et zéros de la FT (ou de grandeurs équivalentes) ne constitue pas, dans le cas de systèmes variables, une modélisation physique, même approchée, de l'appareil.

Mais la construction de modèles simples représentant les instruments doit évidemment faciliter le traitement systématique de leur réponse et augmenter ainsi leur domaine d'application: la substitution d'un réactif à un autre ou l'évolution de la masse du contenu de la cellule-laboratoire, à la suite d'une injection, se traduisant simplement par l'évolution, contrôlée, d'un ou de plusieurs paramètres du modèle.

L'automatisation du traitement du signal est alors facile puisque seuls doivent être estimés le nombre limité de paramètres qui décrivent la partie mobile et/ou évolutive de l'instrument. L'établissement de liens physiques entre ses éléments permettrait donc de prévoir son comportement.

Dans le cas des dispositifs calorimétriques de type DSC, la programmation de la température provoque une modification des paramètres du système qui entraîne elle-même une évolution de la ligne de base. En soumettant un matériau à mémoire de forme à une programmation sophistiquée de la température [12], on peut obtenir ses cycles d'hystérésis global ou partiel et, ainsi, mieux cerner ses propriétés. La connaissance de l'évolution des paramètres physiques caractérisant l'instrument facilite celle de la ligne de base qui évolue au cours des cycles thermiques d'amplitude variable. Associée à une modélisation poussée, cette connaissance permet aussi une évaluation de la capacité calorifique du matériau.

Nous développons, dans ce travail, un algorithme utilisant un modèle à constantes localisées [13–21] et une technique d'identification [7,9,22] fondée sur l'application de la méthode de Wentworth [23]. Nous présentons également quelques exemples correspondant aux réponses de différentes configurations calorimétriques (influence du volume et du contenu de la cellule-laboratoire, de la structure de la programmation) et des résultats illustrant l'application des algorithmes de déconvolution fondés sur les modèles. Nous comparons ces résultats à ceux d'une déconvolution classique par filtrage inverse évolutif.

## PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans le cas où intervient une addition continue de réactif, le dispositif expérimental permet d'obtenir un retour au zéro par simple arrêt du système d'injection (Fig. 1A). Ce retour est semblable à la partie décroissante de la réponse à un signal de Heaviside obtenue par suppression d'un effet Joule de puissance constante. Le retour au zéro qui suit l'arrêt d'une addition de réactif se déroule au sein d'une configuration invariante alors que système et puissance développée évoluent au cours de la mesure qui le précède. C'est l'analyse d'un tel retour qui permet d'estimer, dans chaque cas, les pôles et les zéros principaux de la FT instrumentale grâce aux techniques d'identification déjà opérationnelles: filtrage inverse [24], méthode des fonctions modulatrices [25], méthode des approximants de Padé [26], régression multilinéaire [7,9,22].

En général, on dispose d'un nombre suffisant d'éléments pour obtenir les caractéristiques dynamiques d'un système invariant (pôles et zéros de sa FT) et sa sensibilité. Celle-ci permet de passer du signal calorimétrique (force électromotrice thermoélectrique exprimée en V) à la thermogenèse du phénomène étudié (exprimée en W).

Dans une modélisation par la méthode des constantes localisées on fait porter l'évolution du système (variation de sa masse ou de sa capacité calorifique) sur l'élément qui est le siège de la réaction (Fig. 2). Dans le cas d'un mélange de réactifs, par exemple, la capacité calorifique de l'élément et, éventuellement, ses couplages avec les éléments voisins peuvent évoluer.

## APPROCHE PHYSIQUE

Cette approche implique la connaissance de la réponse instrumentale (thermogramme  $s(t)$ ) à des signaux d'entrée connus; par exemple, retours au zéro expérimental associés soit à la suppression d'un effet Joule d'intensité constante—partie décroissante d'un signal de Heaviside—soit à l'arrêt d'un processus d'addition de réactif. Dans ce cas, le retour au zéro ne constitue

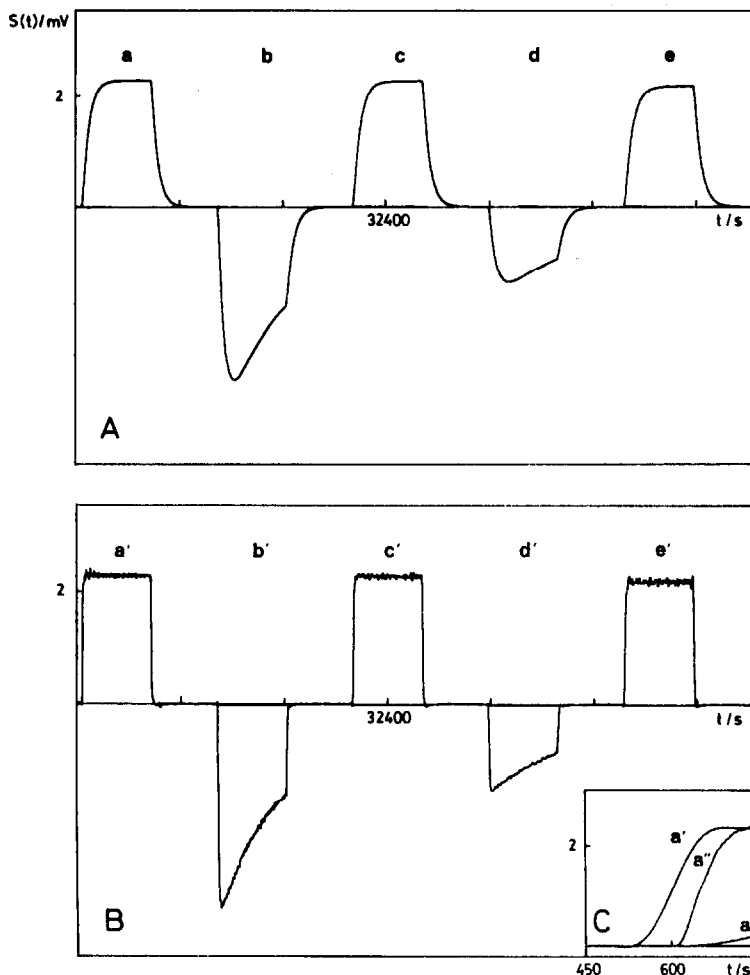


Fig. 1. (A) Thermogramme expérimental  $s(t)$  pour le calorimètre à conduction de type Tian-Calvet installé aux îles Canaries. a, c, e: effet Joule de puissance constante (46,8 mW) dissipé pendant deux heures; b, d: injection de cyclohexane ( $2,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) dans du benzène (volume initial  $30 \text{ cm}^3$ ), durée deux heures. (B) Déconvolution des thermogrammes précédents après identification du système calorimétrique par son modèle physique. a', c', e': systèmes invariants (effets Joule); b', d': systèmes variables (injection de réactif). (C) Agrandissement de la partie initiale de la Fig. 1B. a: thermogramme; a': thermogramme restitué par application d'un modèle physique; a'': thermogramme restitué par filtrage inverse (2 pôles et un zéro). La dissipation Joule débute à l'instant  $t = 600 \text{ s}$ .

qu'une approche du signal de Heaviside. On peut utiliser une réponse de type quelconque pourvu que l'entrée qui lui correspond soit connue.

Pour représenter le dispositif calorimétrique, il faut choisir un modèle simple qui soit raisonnablement adapté à sa structure. La construction du modèle (AIRRT, voir réf. 30) débute après qu'une valeur initiale ait été donnée à chaque paramètre (approche d'ordre zéro). Le sous-programme

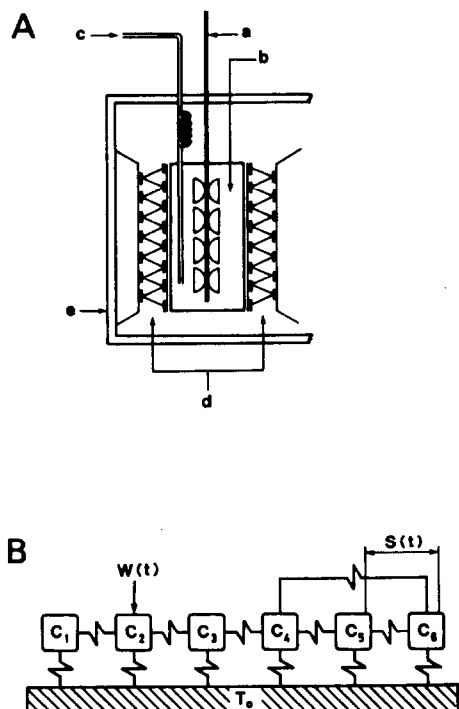


Fig. 2. Schéma décrivant le système calorimétrique (A) et sa représentation par un modèle à constantes localisées (B). A: a, agitation; b, contenu de la cellule laboratoire; c, dispositif d'addition de réactif; d, couples thermoélectriques; e, thermostat. B:  $C_2$  représente la capacité calorifique du contenu de la cellule-laboratoire siège de la dissipation  $W$ ,  $C_5$  et  $C_6$  celles des soudures des couples détecteurs;  $\sim$  représente les couplages thermiques ( $P_{ij}$ ,  $P_i$ );  $T_0$  représente la température du thermostat, et  $s(t)$  la réponse du modèle.

MODCAL (voir Annexe 1) fournit les coefficients d'amplitude et les constantes de temps caractérisant la réponse impulsionnelle du modèle (voir la Fig. 3 qui décrit l'organigramme du programme, et l'Annexe 1).

Une convolution permet alors obtenir le thermogramme calculé. L'écart existant entre l'ordonnée expérimentale  $s(t)$  et la calculée  $s''(t)$  entraîne la mise en route d'un processus d'itération qui fournit de nouvelles valeurs pour les paramètres  $C_i$ ,  $P_{ik}$  et  $P_i$  du modèle (Fig. 3 et Annexe 2). Ce processus peut être rendu instable par des changements importants dans la valeur des paramètres. L'introduction de critères de variation maximale des paramètres empêche l'apparition de divergences.

Le modèle ainsi défini est utilisé pour obtenir la thermogénèse à partir du thermogramme et de l'équation représentative du modèle

$$W + a \frac{dW}{dt} + b \frac{d^2W}{dt^2} + \dots = A \frac{d^N s}{dt^N} + B \frac{d^{N-1} s}{dt^{N-1}} + \dots \quad (1)$$

Le signal résultant de la déconvolution est affecté d'un bruit d'amplitude très importante, mais il contient toutes les caractéristiques dynamiques de la

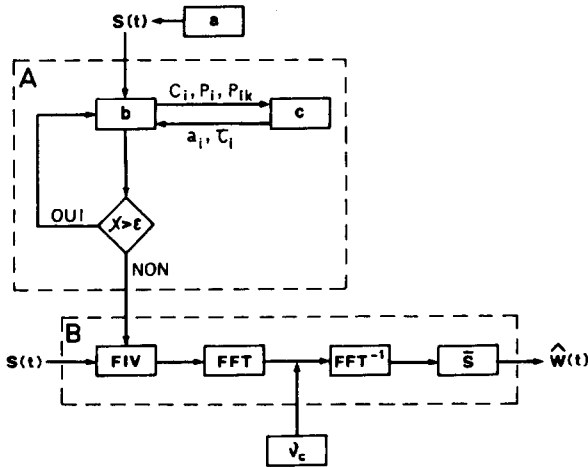


Fig. 3. Principe de la méthode d'identification (AIRRT) et de déconvolution. (A) Partie identification:  $s(t)$ , thermogramme expérimental; a, valeurs initiales des paramètres du modèle; b, identification par régression multilinéaire; c, sous programme MODCAL donnant la réponse impulsionnelle du modèle à partir des capacités calorifiques  $C_i$  et des coefficients de couplage thermique  $P_{ik}$ ,  $P_i$  (série des coefficients d'amplitude  $a_i$  et des constantes de temps  $\tau_i$ );  $\epsilon$ , critère d'erreur minimale;  $\chi$ , fonction d'erreur. (B) Partie déconvolution;  $s(t)$ , thermogramme expérimental; FIV, filtrage inverse invariant/variable (éqns. (1)/(2)); FFT, transformation de Fourier directe;  $\nu_c$ , fréquence de coupure;  $FFT^{-1}$ , transformation de Fourier inverse;  $\bar{S}$ , application d'un lissage de l'oscillation de fréquence  $\nu_c$ ;  $\hat{W}(t)$ , thermogénèse calculée.

thermogénèse associée au thermogramme. A l'aide de la transformation de Fourier, on peut éliminer ce bruit de haute fréquence (amplifié par le traitement du signal) et obtenir une thermogénèse 'propre' bénéficiant d'une très bonne correction du déphasage.

Globalement, le protocole suivi fait intervenir plusieurs étapes. La première relève du fabricant du dispositif calorimétrique qui doit construire le modèle initial. Dans l'exemple choisi pour la déconvolution (calorimètre installé à Las Palmas, Grande Canarie), seule intervient une évolution de la capacité calorifique  $C_2$  avec celle du contenu de la cellule-laboratoire. La seconde étape concerne le chercheur qui doit déterminer la valeur de  $C_2$  dans le cas particulier qui l'intéresse, déconvoluer la réponse instrumentale en utilisant le modèle et éliminer le bruit de haute fréquence.

#### EXEMPLE D'APPLICATION

Associé à un calorimètre à conduction de chaleur de type Tian-Calvet muni d'un dispositif d'injection continue de réactif, le modèle représenté par la Fig. 2 permet de réaliser une identification automatique et d'obtenir

TABLEAU 1

Capacités calorifiques  $C_i$  et coefficients de couplage  $P_{ij}$  du modèle à constantes localisées <sup>a</sup>

Simulation du calorimètre <sup>b</sup>	$C_i$ <sup>c</sup> (J K <sup>-1</sup> )	$P_{ij}$ (W K <sup>-1</sup> )	
(A)	$C_1 = 2.0$	$P_1 = 4.0000E-06$	$P_{12} = 0.8400$
	$C_2 = \text{VAR}$	$P_2 = 1.8474E-02$	$P_{23} = 1.0000$
	$C_3 = 50.0$	$P_3 = 8.1000E-02$	$P_{34} = 0.5900$
	$C_4 = 74.0$	$P_4 = 0.2407E+00$	$P_{45} = 5.5728$
	$C_5 = 96.0$	$P_5 = 2.0000E-05$	$P_{56} = 0.7124$
	$C_6 = 160.0$	$P_6 = 1.2541E+00$	$P_{46} = 1.0254$
(B)	$C_1 = \text{VAR}$	$P_1 = 0.1000E-02$	$P_{12} = 0.9257$
	$C_2 = 10.1$	$P_2 = 0.4000E-01$	$P_{23} = 0.5893$
	$C_3 = 19.9$	$P_3 = 0.2000E+00$	$P_{34} = 5.7666$
	$C_4 = 19.7$	$P_4 = 0.1150E-02$	$P_{45} = 0.0661$
	$C_5 = 21.3$	$P_5 = 1.3812E+00$	

<sup>a</sup> Dégagement dans la capacité  $C_L$ , réponse du modèle proportionnelle à la différence de température ( $T_i - T_j$ ).

<sup>b</sup> (A) Simulation du calorimètre type Tian-Calvet du Laboratoire de Physique (Las Palmas), Université Polytechnique des Canaries ( $L = 2, I = 5, J = 6$ ); (B) Simulation du calorimètre Arion Electronique type BCP du Laboratoire de Thermochimie de l'Université de Marseille ( $L = 1, I = 4, J = 5$ ).

<sup>c</sup> VAR = variable.

l'ensemble des valeurs contenues dans les Tableaux 1 et 2. Dans chaque cas particulier, on peut déduire de ces résultats les coefficients de l'équation différentielle (1). Les mesures correspondantes sont présentées par la Fig. 1A.

Pour étudier l'efficacité pratique de la méthode d'identification, nous l'avons appliquée au calorimètre Arion Electronique type BCP installé à l'Université de Marseille. Les résultats obtenus sont équivalents pour les deux appareils. Le modèle représentatif du calorimètre BCP est différent de celui du calorimètre de Las Palmas: il comporte 5 éléments au lieu de 6 et les couplages ont été adaptés à sa géométrie particulière.

La Fig. 4 décrit l'évolution de la capacité calorifique  $C_L$  avec celle du contenu de la cellule-laboratoire pour des milieux différents dans les deux calorimètres (volume et/ou type de liquide). L'indice  $L$  représente l'élément dans lequel a lieu le dégagement de chaleur.

Pour les injections de réactif décrites par la Fig. 1A, et à partir des identifications présentées dans le Tableau 1, nous pouvons effectuer une déconvolution du signal en systèmes variables (voir Annexe 2 et Fig. 1B). La Fig. 5 permet de comparer les identifications réalisées par analyse harmonique, par filtrage inverse et par application de modèles physiques (analyse de retours au zéro expérimental après suppression d'un effet Joule d'amplitude constante) (Figs. 1A et C).

TABLEAU 2

Paramètres déterminés à l'aide du programme AIRRT, données correspondant aux mesures présentées par la Fig. 1

Expérience <sup>a</sup>	a	c	e
Volume (cm <sup>3</sup> )	30.00	47.57	65.14
C (J K <sup>-1</sup> )	46.0	70.0	96.0
C <sub>2</sub> (J K <sup>-1</sup> )	158.61	172.66	188.75
$\tau_1^b$	640.26	680.83	727.72
$\tau_2$	163.64	165.81	167.91
$\tau_3$	38.23	38.29	38.34
$\tau_4$	25.94	26.14	26.34
$\tau_5$	6.58	6.58	6.58
$\tau_6$	2.35	2.35	2.35
$\tau_1^*$	113.50	113.50	113.50
$\tau_2^*$	2.38	2.38	2.38
G <sup>c</sup>	0.1000000E+01	0.1000000E+01	0.1000000E+01
F	0.8770015E+03	0.9200015E+03	0.9692543E+03
E	0.1651206E+06	0.1765925E+06	0.1897327E+06
D	0.8939508E+07	0.9639746E+07	0.1044181E+08
C	0.1735161E+09	0.1881567E+09	0.2049262E+09
B	0.1044479E+10	0.1135333E+10	0.1239398E+10
A	0.1607629E+10	0.1750036E+10	0.1913151E+10
a	0.1158777E+03	0.1158777E+03	0.1158777E+03
b	0.2702292E+03	0.2702292E+03	0.2702292E+03
c	-0.4711369E-10	0.0000000E+00	-0.7067053E-10
d	-0.1884547E-09	0.4711369E-10	-0.2826821E-09
e	-0.3297958E-09	-0.1413411E-09	-0.6124779E-09

<sup>a</sup> C: capacité calorifique du liquide contenu dans la cellule-laboratoire; C<sub>2</sub>: résultat de l'identification.

<sup>b</sup> Séquence des pôles ( $-1/\tau_i$ ) et zéros ( $-1/\tau_i^*$ ) ( $\tau_i$  et  $\tau_i^*$  sont exprimées en s) correspondant aux trois effets Joule (a, c, e de la Fig. 1A).

<sup>c</sup> a, b, c, d, e, A, B, C, ..., G: coefficients de l'éqn. (1) (système invariant associé à chaque retour au zéro). On a pris la sensibilité égale à l'unité. Par le modèle, on obtient le taux de variation dC<sub>2</sub>/dt égal à 1.8986E-03 W K<sup>-1</sup>. La diminution relative de la sensibilité est de 5.7772E-3 soit 0.58%.

On constate que le domaine fréquentiel utile ( $\nu < \nu_b$ ) est limité par une certaine valeur du rapport signal/bruit affectant le thermogramme. Au delà de la fréquence  $\nu_b$ , le bruit affecte toute la réponse de l'appareil.

Le processus de déconvolution est fondé sur l'éqn. (1) généralisée au domaine des systèmes variables. Dans ce cas, l'équation différentielle a la même forme mais ses coefficients sont des fonctions du temps. Nous devons donc obtenir la valeur des paramètres  $a(t)$ ,  $b(t)$ , ...,  $A(t)$ ,  $B(t)$ , ... associés aux additions de réactif.

Pour déterminer ces paramètres, même en absence de toute variation des



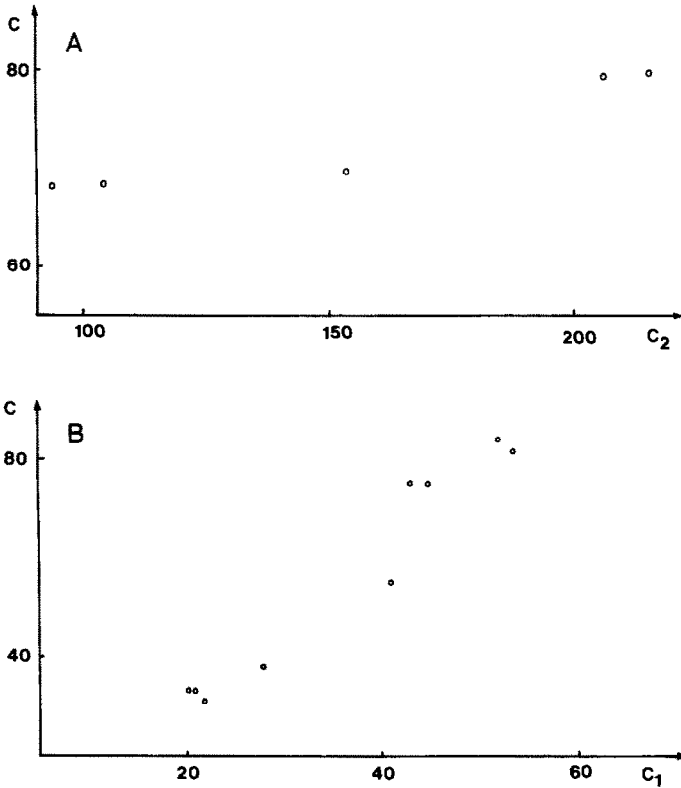


Fig. 4. Dépendance entre la valeur de la capacité calorifique  $C$  du contenu de la cellule-laboratoire avec celle de la capacité  $C_L$  obtenue par identification à l'aide d'un modèle physique. A: calorimètre type Tian-Calvet (Las Palmas,  $L=2$ ); B: calorimètre Arion Electronique type BCP (Marseille,  $L=1$ ).

couplages thermiques, il faut introduire le taux de variation  $dC_L/dt$  étant donné que le système expérimental est invariant lors des retours au zéro. Utilisant la description donnée dans la réf. 3, nous pouvons atteindre les fonctions  $a(t), \dots, A(t), \dots$  à partir d'un ensemble approprié de paramètres  $a, \dots, A, \dots$  et écrire

$$W + a(t) \frac{dW}{dt} + b(t) \frac{d^2W}{dt^2} + \dots = A(t) \frac{d^N s}{dt^N} + B(t) \frac{d^{N-1} s}{dt^{N-1}} + \dots \quad (2)$$

On peut alors appliquer l'expression précédente dans le cas de systèmes variables ou invariants. Les Tableaux 2 et 3 contiennent les valeurs des paramètres invariants pour l'exemple choisi.

Le traitement numérique du signal introduit un bruit d'amplitude importante lors du calcul des  $N$  dérivations qu'on doit appliquer aux thermogrammes. Celles-ci ne sont que partiellement compensées par les intégrations imposées par le terme de gauche de l'éqn. (1) (dérivées de la puissance dégagée).

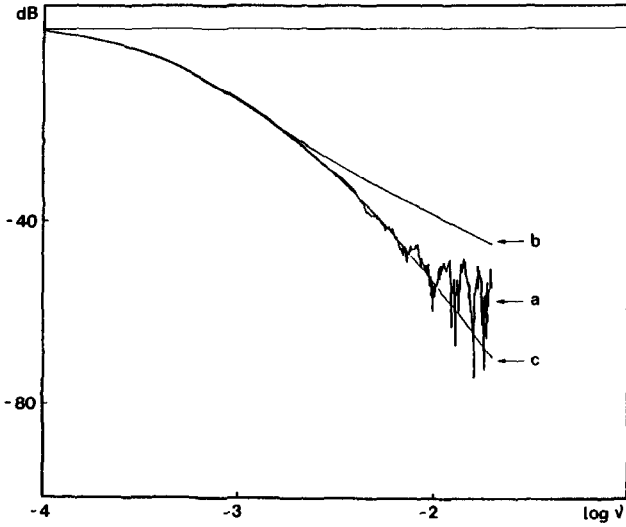


Fig. 5. Courbe d'amplitude (en dB) de la FT du dispositif calorimétrique en fonction de la fréquence  $\nu$  obtenue par: a, analyse harmonique; b, filtrage inverse (2 pôles et un zéro); c, utilisation d'un modèle physique.

On élimine le bruit introduit par le traitement numérique à l'aide de la transformation de Fourier. La transformée directe du signal résultant de la déconvolution fournit son spectre fréquentiel. Une coupure dans le domaine des hautes fréquences (au-delà de  $\nu_c \approx \nu_b$ ), l'application de la transformation de Fourier inverse et une élimination de l'effet de la coupure par un lissage fournissent un résultat satisfaisant (Figs. 1B et C) [27,28] avec un retard inférieur à celui obtenu avec le filtrage inverse dans le cas d'une correction par deux pôles et un zéro.

TABLEAU 3

Comparaison des résultats fournis par l'identification automatique (AIRRT) et le filtrage inverse (FI)

Expérience <sup>a</sup>	b		d	
	AIRRT	FI	AIRRT	FI
$\tau_1$	665.24	685.00	704.95	740.00
$\tau_2$	165.02	120.00	166.94	100.00
$\tau_3$	38.26	—	38.32	—
$\tau_4$	26.07	—	26.24	—
$\tau_5$	6.58	—	6.58	—
$\tau_6$	2.35	—	2.35	—
$\tau_1^*$	113.50	—	113.50	—
$\tau_2^*$	2.38	—	2.38	—

<sup>a</sup> Les grandeurs  $\tau_i$  et  $\tau_i^*$  ont été obtenues par analyse des retours au zéro expérimental après l'arrêt des injections.

## CONCLUSIONS

Dans le cas de systèmes variables ou invariants, le protocole d'identification automatique permet de construire un modèle simple dont la réponse est très voisine de la réponse instrumentale. Le modèle obtenu, il reste à déterminer, pour chaque manipulation, la valeur de la capacité calorifique équivalente du contenu de la cellule-laboratoire pour une capacité calorifique connue.

Grâce au modèle physique, une déconvolution fondée sur l'application de l'éqn. (1) fournit une approche satisfaisante de la thermogénèse dans le cas de systèmes invariants. On applique l'éqn. (2) dans le cas de systèmes variables. L'élimination du bruit de haute fréquence s'obtient facilement à l'aide de la transformation rapide de Fourier.

Une étude comparative des procédés d'identification, filtrage inverse et utilisation de modèles physiques, montre que le filtrage automatique rend mieux compte des données expérimentales dans le domaine des phases.

### *Remarque*

Il est à noter que le modèle adopté fournit des résultats très satisfaisants tout en ne constituant pas, de façon certaine, une représentation univoque du système calorimétrique.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur reconnaissance aux responsables des Conventions liant l'Université des Iles Baléares à l'Université de Provence (Aix-Marseille I) et à l'Université Polytechnique des Canaries. Ce travail entre dans le cadre des projets CAICyT 3562-83, CICyT PPA 86-0079, et EURAM num. 0803/3 MA1E-0010-C (GDF).

## ANNEXE 1

### *Sous-programme MODCAL [30]*

Cette routine permet de déterminer les constantes de temps et les coefficients d'amplitude de la réponse impulsionnelle connaissant les capacités calorifiques  $C_i$  et les couplages thermiques  $P_i$  et  $P_{ik}$ . On utilise un modèle à constantes localisées dans lequel le bilan énergétique de chaque domaine s'écrit

$$W_i(t) = C_i \frac{dT_i}{dt} + \sum_{i=1}^N P_{ik}(T_i - T_k) + P_i T_i \quad (\text{A1.1})$$

En admettant que capacités calorifiques et coefficients de couplage sont constants et que la puissance est développée dans un seul domaine, nous pouvons appliquer la transformation de Laplace à la suite des éqns. (A1.1) pour un dégagement tel qu'une impulsion de Dirac et déterminer la température de chaque domaine

$$T_i(p) = \frac{\Delta_i(p)}{\Delta(p)} \quad (\text{A1.2})$$

dans lequel  $p$  est la variable de Laplace.

Dans cette relation les déterminants sont d'ordre  $N$  et le  $\Delta_i(p)$  à une colonne de zéros avec un seul 1 correspondant à la position où se dégage la chaleur. La manipulation de l'expression précédente fournit

$$T_i(p) = \sum_{j=1}^N \frac{a_{ji}}{p + w_j} = \sum_{j=1}^N \frac{a_{ji}\tau_j}{\tau_j p + 1} \quad (\text{A1.3})$$

La transformation inverse permet le passage au domaine temporel, ainsi nous obtenons

$$T_i(t) = \sum_{j=1}^N a_{ji} \exp(-w_j t) = \sum_{j=1}^N a_{ji} \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \quad (\text{A1.4})$$

La réponse calorimétrique  $s(t)$  s'obtient à partir de la force électromotrice (f.e.m.) d'un ensemble de thermocouples disposés en série. Pour des signaux faibles, la f.e.m. est proportionnelle à la différence de température entre les deux éléments en contact avec la pile thermoélectrique. La réponse  $s(t)$  est donc une combinaison linéaire des températures des éléments représentant le système détecteur. Dans ces conditions, la FT  $H(p)$  est de la forme

$$H(p) = \sum \frac{a_i}{p + w_i} = \sum \frac{a_i\tau_i}{\tau_i p + 1} \quad (\text{A1.5})$$

Dans le cas d'un système variable (addition d'un réactif, par exemple), nous devons introduire le terme supplémentaire  $dC_L/dt$  dans l'équation expérimentale du bilan énergétique du domaine où se produit la dissipation. La capacité calorifique de ce domaine est toujours variable et les couplages thermiques reliant ce domaine aux autres sont, dans certains cas, variables.

$$W(t) = C_L(t) \frac{dT_L}{dt} + \sum P_{Lk} (T_L - T_k) + P_L T_L + T_L \frac{dC_L}{dt} \quad (\text{A1.6})$$

Dans un travail précédent [3], nous avons déjà proposé une méthode pour obtenir, à l'aide d'un modèle R-C décrivant un système de masse variable, les paramètres qui définissent la dynamique du système. En particulier, il y a été décrit la façon d'atteindre les coefficients variables  $a(t)$ ,  $b(t)$ , ...,  $A(t)$ ,  $B(t)$ , ... de l'équation différentielle (2) à partir des identifications réalisées sur une série de mesures d'étalonnage.

## ANNEXE 2

*Identification automatique: programme AIRRT [30]*

Pour établir une approche par la méthode des moindres carrés, il est nécessaire de postuler l'existence d'une relation fonctionnelle [23,29] du type  $f_i = f_i(t_i, s_i, C_1, C_2, \dots, P_1, P_2, \dots, P_{12}, \dots) = 0$ ,  $i = 1, \dots, \mu$  (A2.1) dans laquelle  $C_j$ ,  $P_j$ ,  $P_{jk}$  ( $j = 1, \dots, N$ ;  $k \neq j$ ;  $k = 1, \dots, N$ ) sont, respectivement, la capacité calorifique des éléments du modèle et leurs coefficients de couplage thermique,  $s_i$  est la réponse expérimentale à l'instant  $t_i$ , et  $\mu$  est le nombre de points expérimentaux.

L'attribution de valeurs initiales ( $C_{j_0}$ ,  $P_{j_0}$  et  $P_{jk_0}$ ) aux capacités calorifiques et aux coefficients de couplage thermique permet de déterminer le temps estimé  $t_i''$  et la réponse calculée  $s_i''$  à l'aide du sous-programme MODCAL.

L'algorithme utilisé (Fig. 3) est celui qui a été proposé par Wentworth [23]. Il a été adapté à l'identification des dispositifs calorimétriques [22]. La méthode est fondée sur la minimalisation d'une fonction d'erreur  $\chi$  définie par

$$\chi = \sum_{i=1}^{\mu} \left[ \omega_{t_i} V_{t_i}^2 + \omega_{s_i} V_{s_i}^2 \right] \quad (\text{A2.2})$$

dans laquelle  $V_{t_i}$  et  $V_{s_i}$  représentent les différences  $(t_i - t_i'')$  et  $(s_i - s_i'')$ , et  $\omega_{t_i}$  et  $\omega_{s_i}$  sont les poids statistiques associés à  $t_i$  et  $s_i$ .

La fonction  $f_i$  a un développement en série de Taylor autour du point  $t_i$ ,  $s_i$  (et  $C_{1_0}$ ,  $C_{2_0}$ , ...) tel que

$$\begin{aligned} f_i = f_{i_0} - \left. \frac{\partial f_i}{\partial t_i} \right|_0 V_{t_i} - \left. \frac{\partial f_i}{\partial s_i} \right|_0 V_{s_i} - \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial C_j} \right|_0 \Delta C_j - \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial P_j} \right|_0 \Delta P_j \\ - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial P_{jk}} \right|_0 \Delta P_{jk}, \quad i = 1, \dots, \mu \end{aligned} \quad (\text{A2.3})$$

avec  $\Delta C_j = C_{j_0} - C_j$ ,  $\Delta P_j = P_{j_0} - P_j$ , et  $\Delta P_{jk} = P_{jk_0} - P_{jk}$ .

En égalant à zéro la différentielle de la fonction  $\chi$  (pour traduire la condition de minimalisation) nous obtenons

$$\sum_{i=1}^{\mu} \left[ \omega_{t_i} V_{t_i} dV_{t_i} + \omega_{s_i} V_{s_i} dV_{s_i} \right] = 0 \quad (\text{A2.4})$$

Par ailleurs, en différentiant la série de Taylor de la fonction  $f_i$  au point  $(t_i, s_i, C_{1_0}, C_{2_0}, \dots, P_{1_0}, \dots, P_{12_0}, \dots)$  (A2.3), nous obtenons

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_i}{\partial t_i} \right|_0 dV_{t_i} + \left. \frac{\partial f_i}{\partial s_i} \right|_0 dV_{s_i} + \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial C_j} \right|_0 d(\Delta C_j) + \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial P_j} \right|_0 d(\Delta P_j) \\ + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \left. \frac{\partial f_i}{\partial P_{jk}} \right|_0 d(\Delta P_{jk}) = 0, \quad i = 1, \dots, \mu \end{aligned} \quad (\text{A2.5})$$

Pour résoudre le problème nous introduisons des multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_i$  dans les équations du système (A2.5). En sommant toutes ces équations et l'éqn. (A2.4), nous obtenons

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{\mu} \left[ w_{t_i} V_{t_i} - \lambda_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial t_i} \right|_o \right] dV_{t_i} + \sum_{i=1}^{\mu} \left[ w_{s_i} V_{s_i} - \lambda_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial s_i} \right|_o \right] dV_{s_i} \\ & - \left[ \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{\mu} \lambda_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_j} \right|_o d(\Delta C_j) + \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{\mu} \lambda_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial P_j} \right|_o d(\Delta P_j) \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{\mu} \lambda_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial P_{jk}} \right|_o d(\Delta P_{jk}) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

Appliquant la technique standard des multiplicateurs de Lagrange, nous choisissons pour  $\lambda_i$  des valeurs qui annulent les coefficients de l'éqn. (A2.6). Cela permet d'isoler les différences  $V_{t_i}$  et  $V_{s_i}$ . Ces paramètres sont introduits dans le système d'éqns. (A2.3) ce qui permet, par la suite, d'atteindre les coefficients  $\lambda_i$ . Des termes résiduels nous pouvons déduire le système d'équations

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{\mu} \left( \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_i} \right|_o \right)^2 \frac{\Delta C_1}{L_i} + \dots + \sum_{i=1}^{\mu} \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_1} \right|_o \left| \frac{\partial f_i}{\partial P_{jk}} \right|_o \frac{\Delta P_{jk}}{L_i} + \dots = \sum_{i=1}^{\mu} \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_1} \right|_o \frac{f_i^C}{L_i} \\ & \sum_{i=1}^{\mu} \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_2} \right|_o \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_1} \right|_o \frac{\Delta C_1}{L_i} + \dots + \sum_{i=1}^{\mu} \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_2} \right|_o \left| \frac{\partial f_i}{\partial P_{jk}} \right|_o \frac{\Delta P_{jk}}{L_i} + \dots = \sum_{i=1}^{\mu} \left| \frac{\partial f_i}{\partial C_2} \right|_o \frac{f_i^C}{L_i} \end{aligned} \quad (\text{A2.7})$$

dans lequel

$$L_i = \frac{1}{\omega_{t_i}} \left( \left| \frac{\partial f_i}{\partial t_i} \right|_o \right)^2 + \frac{1}{\omega_{s_i}} \left( \left| \frac{\partial f_i}{\partial s_i} \right|_o \right)^2$$

Le système précédent fournit les valeurs des différences  $\Delta C_j$ ,  $\Delta P_j$  et  $\Delta P_{jk}$ , et donc les nouvelles valeurs des paramètres du modèle correspondant à l'itération. Le processus se termine lorsque l'écart  $\chi$  (expression (A2.2)) entre la réponse expérimentale et celle du modèle devient inférieur à une limite imposée. Nous avons posé, pour simplifier les calculs,  $t_i'' = t_i$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. Perez-Villar, J.R. Rodriguez, C. Rey et J. del Castillo, Actes des JCAT-AFCAT, Bordeaux (France), 18 (1987) 277.
- 2 J. Ortin, A. Ramos et V. Torra, Thermochim. Acta, 84 (1985) 255.
- 3 F. Marco, M. Rodriguez de Rivera, J. Ortin, T. Serra et V. Torra, Thermochim. Acta, 107 (1986) 149.

- 4 H. Tachoire, J.L. Macqueron et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 105 (1986) 333.
- 5 H. Tachoire et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 110 (1987) 171.
- 6 D. Attwood, P. Fletcher, E. Boitard, J.P. Dubès et H. Tachoire, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2970.
- 7 J.P. Dubès, Thèse de Sciences Physiques, Université Aix-Marseille I, 1986.
- 8 R. Kéchavarz, Thèse de Sciences Physiques, Université Aix-Marseille I, 1986.
- 9 F. Socorro, Thèse de doctorat, Université Polytechnique des Canaries, 1988.
- 10 J. van Humbeeck, D. van Hulle, L. Delaey, J. Ortin, C. Segui et V. Torra, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 28 (1987) 383.
- 11 D. Attwood, H. Tachoire et V. Torra, *New trends in heat conduction and differential scanning calorimetry*, envoyé au *Can. J. Chem.*
- 12 A. Amengual et V. Torra, résultats non publiés, 1988.
- 13 E. Calvet, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
- 14 W. Zielenkiewicz et E. Margas, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim.*, 16 (1968) 101; 133.
- 15 J.L. Macqueron, J. Navarro et V. Torra, dans V. Torra (Ed.), *Actes de la IIIème Réunion de Calorimétrie et ATD RSEFQ*, Faculté de Physique, Barcelone, 1977, p. 90.
- 16 J.L. Macqueron, J. Navarro et V. Torra, *An. Fis.*, 73 (1977) 163.
- 17 A. Isalgue, J. Ortin, V. Torra et J. Viñals, *An. Fis.*, 76 (1980) 192.
- 18 W. Zielenkiewicz et E. Margas, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim.*, 26 (1978) 503.
- 19 E. Cesari, J. Hatt, E. Margas, J. Navarro, V. Torra, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim.*, 28 (1980) 297.
- 20 S. Tanaka, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 303.
- 21 J. Navarro, E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 52 (1982) 175.
- 22 J.P. Dubès, R. Kéchavarz et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 15.
- 23 W.E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 42 (196, 1625) 96, 162.
- 24 E. Cesari, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubès et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 1; 17.
- 25 J. Ortin, V. Torra, T. Castan et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 123.
- 26 J. Ortin, V. Torra, J. Viñals et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 113.
- 27 J.R. Rodriguez, C. Rey, V. Perez-Villar, V. Torra, J. Ortin et J. Viñals, *Thermochim. Acta*, 63 (1983) 331.
- 28 F. Marco, M. Rodriguez de Rivera, J. Ortin, T. Serra et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 102 (1986) 173.
- 29 W.E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, Wiley, New York, 1943.
- 30 Disquettes et liste du programme (avec exemples d'application) peuvent être obtenus après des auteurs.