

Les principes théoriques de la calorimétrie dynamique ¹

Wojciech Zielenkiewicz

*Institut de Chimie Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Kasprzaka 44/52,
01-224 Warszawa (Pologne)*

(Reçu le 8 septembre 1991)

Résumé

On décrit le calorimètre comme objet dynamique contenant la source de chaleur. En partant de la résolution de la forme simplifiée de l'équation de Fourier–Kirchhoff on distingue les groupes essentiels de calorimètres. On présente les progrès des méthodes de description du parcours des effets thermiques dans les calorimètres et aussi des méthodes de reproduction de la thermocinétique. On décrit les fondements de la méthode de N -corps et démontre son application à l'analyse du parcours des effets thermiques et à la reproduction de la thermocinétique.

Abstract

A calorimeter can be treated as a dynamic object with a heat source. A simplified form of the Fourier–Kirchhoff equation has been used for elaborating the classification of calorimeters. Methods of calculation of heat effects and current progress in the methods of determination of thermokinetics are presented. The fundamentals of the N -body method and its application for the reproduction of thermokinetics are given.

INTRODUCTION

Chaque calorimètre peut être défini par un modèle mathématique, par une équation caractérisant les relations mutuelles entre l'ensemble des paramètres distingués et permettant de trouver la fonction recherchée.

Le calorimètre est un objet physique. Considérons le comme un objet contenant une source de la chaleur. Pour la description d'un tel objet on

Correspondent: W. Zielenkiewicz, Institut de Chimie Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Pologne.

¹ This paper was presented during the 22nd annual meeting of the French Association of Calorimetry and Thermal Analysis (AFCAT) at Paris-XI–Châtenay-Malabry (27–29 May, 1991).

peut utiliser les relations données par la théorie du transfert de chaleur. Conformément à cette théorie un calorimètre est défini, en général, par l'équation de Fourier–Kirchhoff complétée par la condition de la continuité du flux et l'équation de Navier–Stokes. Les formes détaillées de cette équation sont en même temps dépendentes de la solution recherchée et des simplifications introduites.

On peut aussi traiter un calorimètre comme un objet dynamique; dans le cas le plus simple comme un objet proportionnel ou différentiel ou intégral.

Une combinaison simultanée de ces deux méthodes d'analyse du calorimètre étudié — traité comme objet avec une source de chaleur et comme objet dynamique — augmente excessivement les sources d'information sur les processus qui ont lieu dans le calorimètre.

LA CLASSIFICATION DES CALORIMÈTRES

Dans la théorie du transfert de chaleur on utilise les équations du bilan caractérisant l'échange de la chaleur et de la masse. Partant de là, nous pouvons diviser [1] les calorimètres en ceux, dans lesquels l'échange de chaleur entre la cellule calorimétrique et l'enceinte n'existe pas et ceux où il existe. Nous pouvons nommer les premiers "adiabatiques", les deuxièmes — "nonadiabatiques". Les calorimètres avec échange de la masse seront appelés "ouverts"; au contraire, ceux sans échange de la masse "fermés". En tenant compte des conditions d'échange de la masse et de la chaleur nous distinguons les groupes de calorimètres suivants: (a) ouverts-adiabatiques; (b) ouverts-nonadiabatiques; (c) fermés-adiabatiques; (d) fermés-nonadiabatiques.

En construisant un calorimètre nous pouvons choisir les conditions convenables à son fonctionnement. Supposons qu'il soit à la fois possible d'établir la température de la cellule calorimétrique Θ_c , d'influencer la température de l'enceinte Θ_0 et d'établir une différence de température entre la cellule calorimétrique et l'enceinte. Si nous considérons généralement toutes les possibilités en tenant compte de la stabilité et la variabilité de température de la cellule et de l'enceinte, ainsi que la différence de température entre elles — nous pouvons distinguer ensemble 7 exemples différents — comme il est montré sur le Tableau 1.

Utilisons ces exemples pour déterminer les solutions détaillées de l'équation Fourier–Kirchhoff. Prenons pour l'équation générale [1] une forme simplifiée de l'équation de Fourier–Kirchhoff [1]

$$C \left(\frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial t} + w \frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial x} \right) + G(\Theta_c(x, t) - \Theta_0(t)) = W(t) \quad (1)$$

où C est la capacité calorifique, G est le coefficient de perte de chaleur, w la vitesse, W la puissance thermique et t le temps.

TABLEAU 1

Les conditions des températures

No.	Température de l'enceinte Θ_0	Température de la cellule Θ_c	La différence de température $\Theta_c - \Theta_0$
1	$\Theta_0 = \text{const}$	$\Theta_c = \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 = 0$
2	$\Theta_0 \neq \text{const}$	$\Theta_c \neq \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 = 0$
3	$\Theta_0 = \text{const}$	$\Theta_c = \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 = \Theta_t$
4	$\Theta_0 = \text{const}$	$\Theta_c \neq \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 \neq \text{const}$
5	$\Theta_0 = \text{const}$	$\Theta_c = \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 \neq \text{const}$
6	$\Theta_0 \neq \text{const}$	$\Theta_c \neq \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 = \Theta_t$
7	$\Theta_0 \neq \text{const}$	$\Theta_c \neq \text{const}$	$\Theta_c - \Theta_0 \neq \text{const}$

Dans le cas où la différence entre les températures de la cellule et de l'enceinte est égale à zéro, et où les températures varient, les équations

$$C \left(\frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial t} + w \frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial x} \right) = W(x, t) \quad (2)$$

$$C \frac{d\Theta_c(t)}{dt} = W(t) \quad (3)$$

ont pour seule conséquence l'accumulation de la chaleur dans la cellule calorimétrique. Le calorimètre est un objet intégral. Un tel calorimètre est un calorimètre adiabatique [2].

Dans le cas où la différence de température entre la cellule calorimétrique et l'enceinte est constante, ces températures peuvent varier, les relations adéquates entre la puissance thermique et la température de la cellule calorimétrique sont exprimées par l'équation

$$C \left(\frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial t} + w \frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial x} \right) + G\Theta_t = W(x, t) \quad (4)$$

et l'équation

$$C \frac{d\Theta_c(x, t)}{dt} + G\Theta_t = W(t) \quad (5)$$

Supposons que la température de l'enceinte externe varie linéairement en fonction du temps $\Theta_0 = at$. Dans ce cas l'équation (4) prend la forme

$$C_a + G\Theta_t = W(t) \quad (6)$$

L'équation (6) caractérise les calorimètres adiabatiques à balayage linéaire de la température [3].

Dans le cas où les températures de l'enceinte et de la cellule calorimétrique sont constantes et réciproquement égales, les modèles mathématiques

adéquats pour les calorimètres ouverts et fermés sont représentés par l'équation

$$W(x, t) \equiv 0 \quad (7)$$

Nous avons affaire à des calorimètres qui sont en même temps adiabatiques et isothermes. Ce sont les calorimètres où a lieu la compensation complète de l'effet thermique produit soit par une transition de phase [4,5] soit par l'effet de Joule [6] ou par effet Peltier [7].

Dans le cas où la température de la cellule calorimétrique et de l'enceinte est constante et que la différence de température entre la cellule et l'enceinte reste constante et égale à Θ_t , l'équation générale se ramène donc à des formules

$$G \cdot \Theta_t \equiv W(x, t) \quad (8)$$

et

$$G \cdot \Theta_t \equiv W(t) \quad (9)$$

Ces relations correspondent à une situation, dans laquelle le processus étudié a lieu en isotherme. Ces calorimètres nonadiabatique-isothermes sont utilisés dans la méthode nommée "steady-state" [8] où l'on applique une compensation d'impulsion proportionnelle. Comme exemples de ce type d'appareils on peut citer les calorimètres d'Ohlmeyer [9] et de Kisielew [10].

Dans le cas où la température de la cellule varie, cependant que la température de l'enceinte reste constante, les relations entre l'effet thermique produit et la température de la cellule s'expriment par les formules

$$C \left(\frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial t} + w \frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial x} \right) + G(\Theta_c(x, t) - \Theta_0) = W(x, t) \quad (10)$$

et

$$C \frac{d\Theta_c(t)}{dt} + G(\Theta_c(t) - \Theta_0) = W(t) \quad (11)$$

Ceci concerne les calorimètres où l'effet thermique est partiellement transmis à l'enceinte isotherme et partiellement accumulé dans la cellule calorimétrique. Ces sont les calorimètres nonisothermes-nonadiabatiques. Parmi ces calorimètres on peut placer les calorimètres de Świątosławski et Salcewicz [11], Calvet et Prat [12], les calorimètres à conduction [12–14]. Parmi les systèmes "ouverts", décrits par l'équation (10) ou peut distinguer un groupe remarquable de calorimètres — "flow" et "stopped-flow" — élaborés par Roughton [15], Balko et al. [16], Berger et Davids [17].

Le dernier groupe de calorimètres nonadiabatiques concerne les calorimètres dans lesquels la température de l'enceinte calorimétrique varie (par exemple linéairement), cependant que la température de la cellule calorimétrique varie du fait du changement de la température de

l'enceinte aussi bien que sous l'effet thermique qui s'accomplit dans la cellule. Dans ce cas l'équation générale se ramène aux formules

$$C \left(\frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial t} + w \frac{\partial \Theta_c(x, t)}{\partial x} \right) + G(\Theta_c(x, t) - \Theta_0(t)) = W(x, t) \quad (12)$$

et

$$C \frac{d\Theta_c(t)}{dt} + G(\Theta_c(t) - \Theta_0(t)) = W(t) \quad (13)$$

Si nous supposons que la température $\Theta_0 = at$, ces équations correspondent aux calorimètres à balayage en température qui sont utilisés en analyse thermique.

Nous avons considéré uniquement les changements de la température. Bien sûr, la pression peut varier ainsi que la température. Alors nous avons affaire à des relations beaucoup plus compliquées. D'une façon plus générale, quand la pression varie il faut introduire un composant supplémentaire dans l'équation utilisée

$$-V \left(\frac{\partial p}{\partial t} + w \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (14)$$

Dans le cas où la pression varie linéairement en fonction du temps (balayage de la pression) l'équation (14) prend la forme de relation

$$p = p_0 + at \quad (15)$$

Cette équation concerne le calorimètre à balayage en pression [18].

Ces considérations nous ont conduit à une nouvelle classification des calorimètres. Nous avons distingué un groupe de calorimètres adiabatiques, adiabatique-isothermes, adiabatiques à balayage, ainsi que les groupes de calorimètres nonadiabatique-isothermes, nonadiabatique-nonisothermes et nonadiabatiques à balayage de la température ou de la pression. Peut être ces constatations seront utiles aux travaux du "Task Group" de la Commission de Thermodynamique de l'Union de Chimie Pure et Appliquée consacrés à l'élaboration de la classification des calorimètres.

Jusqu'à présent, en partant de l'équation générale nous avons établi les équations détaillées caractérisant certains groupes de calorimètres. Ces équations particulières peuvent être traitées comme équations générales utilisées pour établir des méthodes de calcul des effets thermiques. Naturellement pour chaque groupe de calorimètres peuvent exister plusieurs méthodes de calcul des effets thermiques. Prenons comme exemple l'équation (11) caractéristique des calorimètres nonisothermes-nonadiabatiques, fermés. C'est une équation de bilan d'un simple corps. Elle est presque équivalente à l'équation de Tian-Calvet [12]. D'après cette forme d'équa-

tion Cleret de Langevant [19] a défini une méthode de calcul des effets thermiques, la méthode “des bouteilles isolantes”. Presque la même forme d'équation est utilisée dans la méthode statique-dynamique élaborée par Świątosławski et Salcewicz [11] et modifiée par Łaźniewski [20]. Une forme simplifiée de l'équation (11) est une base pour la calorimétrie à flux [12]. Une méthode “d'écart corrigé de la température” avec des corrections de Regnault–Pfaundler [21,22], Dickinson [23], Schultes et Nubel [24], Roth [25] donne les bons exemples des algorithmes particuliers du calcul à partir de cette équation.

L'ÉQUATION DE BILAN D'UN CORPS

Malgré l'existence des méthodes de calcul des effets thermiques depuis plus de cent années nous restons toujours dans le domaine des équations les plus simplifiées. Les simplifications qui séparent l'équation de Fourier–Kirchhoff de l'équation de bilan d'un corps sont énormes. Pour montrer ceci considérons le modèle de calorimètre exprimé par l'équation de bilan d'un corps, en supposant qu'il s'agit d'analyser le transfert de chaleur à l'intérieur du corps A ainsi qu'entre le corps et son environnement. Dans le cas général, la transmission de chaleur peut se faire par conduction, rayonnement et convection.

L'analyse de l'échange de chaleur par conduction est basée sur la loi phénoménologique de Fourier [26], disant que le vecteur q du flux de chaleur est proportionnel au gradient de température Θ

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{ grad } \Theta \quad (16)$$

où le coefficient de proportionnalité est le coefficient de conduction thermique. Le module du gradient de température est égal à la dérivée de la température dans la direction de la normale par rapport à la surface isotherme au point considéré

$$|\text{grad } \Theta| = \partial\Theta/\partial n$$

et le module du vecteur du flux de chaleur est déterminé par la relation

$$|q| = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta(dQ/dt)}{\Delta S} \quad (17)$$

où dQ/dt détermine la valeur instantanée de la puissance thermique transmise par l'élément de surface ΔS . Introduisons maintenant le 1^{er} principe de la thermodynamique, selon lequel la vitesse des changements d'enthalpie h , en absence de travail de pression et diffusion, s'exprime par la relation

$$\partial h/\partial t = -\text{div } \mathbf{q} + q_v \quad (18)$$

où q_v est le rendement des sources de puissance thermique rapporté à l'unité de volume, la divergence du vecteur

$$w = (w_x, w_y, w_z)$$

est égale à

$$\operatorname{div} w = \frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \quad (19)$$

Car les changements d'enthalpie dans le temps sont proportionnels aux changements de température et exprimés par la relation

$$\frac{\partial h}{\partial t} = c_p \rho \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad (20)$$

où c_p est la chaleur spécifique à pression constante et ρ est la densité du corps, donc l'équation (18) peut être mise sous la forme

$$c_p \rho \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\operatorname{div} q + q_v \quad (21)$$

Cette équation, en tenant compte de la relation décrivant la loi de Fourier, peut se mettre sous la forme

$$c_p \rho \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} \Theta) + q_v \quad (22)$$

En intégrant les deux côtés de l'équation sur le volume du corps et en admettant que les valeurs c_p , ρ , λ , sont constantes, nous obtenons

$$c_p \rho \int_V \frac{\partial \Theta}{\partial t} dV = - \int_V \operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} \Theta) dV + \int_V q_v dV \quad (23)$$

$L \qquad P_1 \qquad P_2$

L'intégrale L peut être transformée en appliquant le théorème de la valeur moyenne

$$L = c_p \rho \int_V \frac{\partial \Theta}{\partial t} dV = c_p \rho V \frac{d\Theta_V(t)}{dt} \quad (24)$$

où $\Theta_V(t)$ est la température moyenne du corps A dans tout le volume.

L'intégrale P_1

$$P_1 = \int_V \operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} \Theta) dV \quad (25)$$

peut être transformée en appliquant le théorème de Gauss pour un vecteur, selon lequel l'intégrale de divergence du vecteur sur le volume est égale à l'intégrale du vecteur sur la surface.

$$P_1 = \int_V \operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} \Theta) dV = \int_S q dS \quad (26)$$

$-\lambda \operatorname{grad} \Theta = q$ de la loi de Fourier.

Cette intégrale, en appliquant le théorème de la valeur moyenne peut être mise sous forme

$$P_1 = Sq_s(t) \quad (27)$$

où $q_s(t)$ est le flux moyen de chaleur passant à travers la surface extérieure S du corps A. En appliquant la condition limite de 3^{ème} ordre, le flux q_s peut être exprimé comme produit

$$q_s(t) = \alpha\Theta_s(t) \quad (28)$$

donc

$$P_1 = S\alpha\Theta_s(t) \quad (29)$$

La troisième intégrale, P_2

$$P_2 = \int_V q_v dV = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (30)$$

détermine l'effet thermique du processus étudié.

De cette manière équation (23), après transformations, se met sous la forme

$$c_p\rho V \frac{d\Theta_V(t)}{dt} = -S\alpha\Theta_s(t) + \frac{dQ(t)}{dt} \quad (31)$$

En admettant

$$c_p\rho V = C \quad S\alpha = G \quad (32)$$

l'équation (31) devient donc

$$C \frac{d\Theta_V(t)}{dt} = G\Theta_s(t) = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (33)$$

Si

$$\Theta_s(t) \equiv \Theta_V(t) \equiv \Theta(t) \quad (34)$$

nous obtenons la formalisation du modèle d'un seul corps aux paramètres localisés et l'équation (33) se met sous la forme

$$C \frac{d\Theta_V(t)}{dt} + G\Theta(t) = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (35)$$

Le premier terme du membre gauche de l'équation caractérise la quantité de chaleur accumulée dans l'intervalle de temps dt dans le corps A (cellule calorimétrique); le deuxième — quantité de chaleur échangée entre le corps A et l'environnement (l'enceinte externe). Le membre de droite de l'équation détermine la quantité de chaleur $dQ(t)$ dégagée pendant le temps dt . Dans le cas particulier où une substance thermique-

ment inerte est placée dans le calorimètre, l'équation (35) peut être mise sous la forme

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = -(G/C)\Theta(t) \quad (36)$$

Cette équation est équivalente à la description de la loi de refroidissement de Newton

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = -\beta\Theta(t) \quad (37)$$

si entre les grandeurs C , G et β existe une relation simple

$$G = C\beta \quad (38)$$

Ainsi donc nous pouvons décrire le calorimètre par l'équation différentielle donnée ci-dessus et déterminer les paramètres du système en appliquant la loi de refroidissement de Newton, si $G = \text{const}$; $C = \text{const}$; $\Theta_V = \Theta_s$.

Analysons maintenant les propriétés dynamiques [27] de ce modèle en nous servant de la terminologie calorimétrique ainsi que des termes de la théorie d'asservissement et de la régulation automatique. Dans cette analyse concentrons-nous sur trois problèmes: détermination des parcours de température accompagnant le dégagement des effets thermiques, identification des paramètres caractérisant les propriétés dynamiques de ce modèle et détermination des effets thermiques inconnus en nous basant sur les parcours mesurés de température $\Theta(t)$.

Les propriétés dynamiques du calorimètre sont en quelque sorte codées sous forme d'équation constituant la formalisation du modèle. L'équation (35) est une équation linéaire, différentielle du 1^{er} ordre. Pour ce type d'équations on applique le principe de superposition, qui peut être formulé comme suit: la réponse de température $\Theta(t)$ du système linéaire à quelques signaux thermiques d'entrée $Q_1(t)$, $Q_2(t)$, ..., $Q_N(t)$ est égale à la somme des réponses à l'action de chaque signal d'entrée. Cette propriété du système crée la possibilité d'analyser des effets thermiques complexes d'une façon relativement simple, si seulement quelques-uns des effets thermiques sont connus et possibles à déterminer par une autre voie.

La deuxième propriété de ce système est aussi intéressante. En conformité avec la théorie d'asservissement et de la régulation automatique des processus, le système physique, décrit par ce type d'équation, se caractérise par des propriétés d'inertie du premier ordre, ce qu'on remarque facilement, si les deux membres de l'équation (35) sont divisés par la valeur G , en introduisant les grandeurs

$$f(t) = \left(\frac{1}{G} \right) \frac{dQ(t)}{dt}$$

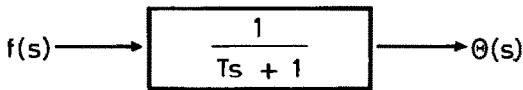


Fig. 1. La transmittance d'un calorimètre.

et en obtenant l'équation

$$T \frac{d\Theta(t)}{dt} + \Theta(t) = f(t) \quad (39)$$

qui montre qu'en connaissant la constante de temps T on peut déterminer le parcours de l'effet thermique sans déterminer d'autres coefficients.

En appliquant la transformation de Laplace à l'équation (39), nous pouvons aisément démontrer que la transmittance dans ce cas est déterminée par l'équation

$$H(s) = \frac{\Theta(s)}{f(s)} = \frac{1}{Ts + 1} \quad (40)$$

où $\Theta(s)$ désigne la transformée de Laplace de la fonction $\Theta(t)$; $f(s)$ est la transformée de la fonction $f(t)$ et le quotient obtenu $H(s)$ est la fonction de transfert, transmittance. Nous pouvons facilement démontrer que $H(s)$ est exprimée par l'opérateur $1/(Ts + 1)$, comme le membre de droite de l'équation (40). Cette équation peut être présentée graphiquement à l'aide du schéma (Fig. 1) où $f(s)$ est le signal d'entrée, $\Theta(s)$ est le signal de sortie ce qui caractérise les propriétés des calorimètres $n-n$ comme systèmes d'inertie de premier ordre. Le paramètre déterminant les propriétés d'inertie du système est la constante de temps. Cela signifie également qu'en fonction de la valeur de la constante de temps, les conditions de mesures sont voisines des conditions isothermes ou adiabatiques et l'allure des courbes de température est semblable plus au moins à la fonction $f(t)$ dont le caractère correspond à la chaleur différentielle du processus étudié. La valeur T décide des propriétés d'inertie du système. Dans cette méthode la détermination de la valeur $(dQ(t)/dt)$ est également très simple, car il n'est pas difficile d'obtenir des informations concernant les valeurs numériques G et T .

L'application de ce modèle mathématique en calorimétrie $n-n$ est très connue. Mais il faut avouer que ce modèle est trop simple. Comme on l'a démontré, le système calorimétrique est considéré comme un seul corps, de température uniforme, caractérisé par les coefficients constants: capacité thermique, coefficients de perte de chaleur et une seule constante de temps. Mais la constance des coefficients de perte et de capacité calorifique n'a lieu que dans un nombre limité de systèmes calorimétriques et certains auteurs constatent que le coefficient G est fonction de Θ . Ceci a lieu dans les calorimètres construits par Cleret de Langevant [19], Ludwig

et Pence [14], Zielenkiewicz et Kurek [28], Czarnota et Zielenkiewicz [29], Czarnota et Tabaka [30]. Néanmoins l'application de certaines approximations permettrait de mettre à profit le modèle d'un seul corps même dans les cas où la valeur G n'est pas constante. Mais on a observé de nombreux faits qui ne peuvent en aucun cas être expliqués par ce modèle. Ce sont les suivants: Calvet et Prat [12] décrivent l'existence des capacités thermiques μ_0 et μ_∞ ; Madejski et al. [31] constatent l'existence d'une relation entre les capacités thermiques et la durée de l'effet Joule de puissance constante. On a observé que la réponse du système calorimétrique est souvent exprimée par les courbes multiexponentielles.

Ces problèmes furent la cause du développement d'autres descriptions dynamiques des changements de température et des effets thermiques dans le calorimètre.

LE CARACTÈRE MULTIEXPONENTIEL D'UN SIGNAL CALORIMÉTRIQUE, THERMOCINÉTIQUE

Les travaux de Camia [32,33], Calvet et Camia [34] et Laville [35] ont mis en évidence l'existence du théorème de Boussinesq, établi en 1901. Boussinesq constate [36] que dans le cas du refroidissement d'un corps homogène, quelle qu'en soit la forme, l'intégrale générale équation de Fourier–Kirchhoff s'exprime sous forme d'une progression infinie des membres exponentiels, qui renferment dans les exposants les constantes de refroidissement ou les constantes de temps.

En conséquence, on a tenté d'établir des modèles mathématiques de calorimètres à partir de solutions particulières de l'équation de Fourier. Comme bon exemple on peut citer une excellente monographie de Camia [37].

La constatation du caractère multiexponentiel d'un signal calorimétrique (comme réponse de température du calorimètre) a stimulé une description plus précise des changements de puissance thermique, produite dans un calorimètre au cours d'une mesure en fonction du temps, c'est-à-dire une "thermogénèse", "thermocinétique". En conséquence, on a créé les différentes méthodes de reconstruction de la thermocinétique [38–43]. Dans la plupart des méthodes on a déterminé un modèle mathématique de calorimètre, traité comme "une boîte noire". Quelques méthodes ont posé pour principe que la réponse du calorimètre est décrite comme une fonction de la température représentée par deux ou trois membres exponentiels. Les modèles mathématiques de calorimètres fondés sur une connaissance des paramètres physiques ont été très rares. En 1977 à Nieborow, près de Varsovie, sur l'initiative du Président de l'AFCAT, le Dr. P.C. Gravelle, et de l'Institut de Chimie Physique PAN, s'est tenu le premier colloque international de thermocinétique. On a élaboré à cette époque-là les critères d'évaluation des différentes méthodes de reconstruc-

tion de la thermogénèse. Deux ans plus tard à Cadarache, s'est tenu le deuxième colloque international. Au cours de cette session on a constaté que les méthodes: variables d'état; analyse harmonique; optimisation dynamique; correction différentielle analogue; correction différentielle numérique; compensation automatique correction différentielle analogue donnent des résultats satisfaisants [44,45]. La reconstruction de la puissance thermique, obtenue par les méthodes numériques [44] est comme si la première constante de temps du calorimètre était plus de cent fois plus petite que la constante de temps réelle de l'appareil. Les résultats des recherches communes ont été publiés en 1981. Depuis, les travaux sur les méthodes de la reconstruction de thermocinétique ont sans cesse continué. En 1990 a été publié un livre intitulé: "Thermokinetics: Signal Processing in Calorimetric Systems" [46]. C'était un travail commun à plusieurs auteurs qui ont établi les méthodes et programmes de calcul.

LA MÉTHODE DE N -CORPS

Les recherches sur la reconstruction de la thermocinétique ont augmenté sans doute l'intérêt de l'utilisation des théories du transfert de chaleur et de la dynamique des processus.

Un essai de changement de description des modèles mathématiques du calorimètre a été fondé sur le remplacement de l'équation du bilan d'un corps par un système d'équations de bilan avec des paramètres agrégés [27,47,48]. On est parti des principes suivants: un calorimètre est partagé en éléments. Chaque élément a une température homogène. Entre les éléments et l'enceinte peuvent exister des différences de températures et aussi peut exister l'échange thermique, qui est caractérisé par les coefficients de perte. En partageant un calorimètre, nous ne limitons ni le nombre des éléments, ni leur localisation et interaction entre eux et l'enceinte externe.

Pour ce système d'éléments on a établi une équation générale (41), nommée "équation de bilan thermique de plusieurs corps".

$$C_j d\Theta_j(t) + G_{0j}\Theta_j(t) dt + \sum_{i=1}^N G_{ij}[\Theta_j(t) - \Theta_i(t)] dt = dQ_j(t) \quad (41)$$

$$j = 1, 2, \dots, N \quad i \neq j$$

où N est le nombre de corps, C_j la capacité thermique du corps j , G_{0j} le coefficient de perte de chaleur entre le corps j et l'environnement, G_{ij} le coefficient de perte de chaleur entre le corps j et le corps i , $\Theta_j(t)$ est la fonction décrivant les changements de température dans le temps du corps j par rapport à la température de l'environnement, $dQ_j(t)$ est la quantité de chaleur dégagée dans le corps j pendant le temps dt , $C_j d\Theta_j(t)$ est la quantité de chaleur accumulée dans le corps j pendant le temps dt ,

$G_{0j}\Theta_j(t)dt$ est la quantité de chaleur échangée entre le corps j et l'environnement pendant le temps dt , et $G_{ij}[\Theta_j(t) - \Theta_i(t)] dt$ est la quantité de chaleur échangée entre le corps j et le corps i pendant le temps dt .

Ensuite on a normalisé l'équation (41) dans la dimension de la température, en obtenant la forme suivante de cette équation

$$T_j \frac{d\Theta_j(t)}{dt} + \Theta_j(t) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N k_{ij}\Theta_i(t) + \lambda_j f_j(t) \quad (42)$$

En démontrant cette équation on a introduit les grandeurs suivantes.

La somme des coefficients de pertes de chaleur pour chaque corps distingué, définie comme étant

$$G_j = \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^N G_{ij} \quad j = 1, 2, 3, \dots, N \quad (43)$$

Cette somme des coefficients de pertes de chaleur tient compte, non seulement de l'échange de chaleur entre le corps j et l'environnement, mais aussi de l'échange de chaleur entre ce corps et les autres corps.

La constante de temps T_j du corps j a été définie comme le rapport entre la capacité thermique C_j et la somme des coefficients de pertes de chaleur G_j de ce corps par la relation (44)

$$T_j = C_j/G_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (44)$$

et cette constante de temps T_j du corps j détermine l'inertie thermique du corps j dans le système de corps considéré.

On a introduit aussi la notion de coefficient d'interaction qui est défini comme le rapport entre le coefficient G_{ij} de pertes de chaleur et la somme des coefficients de pertes G_i de chaleur

$$k_{ij} = G_{ij}/G_j \quad (45)$$

et qui caractérise l'interaction thermique entre le corps i et le corps j , par rapport à l'interaction entre les autres corps, l'environnement et le corps j . Les valeurs des coefficients d'interaction k_{ij} ont une grande influence sur l'inertie thermique du calorimètre et permettent d'établir la structure du modèle dynamique du calorimètre considéré. En plus, on a introduit des notions de la théorie d'asservissement — la fonction d'entrée $f_j(t)$ qui a la dimension de la température et est proportionnelle à la puissance thermique dégagée.

Les équations du bilan thermique du système de N corps sont évidemment des équations générales, par contre le plus souvent nous les réduisons au modèle de deux ou trois corps. Ces prémisses sont si généralisées, que le système considéré peut avoir une diversité de configurations. Ainsi, par exemple, on peut imaginer, que dans le calorimètre [49] (Fig. 2(a)), la

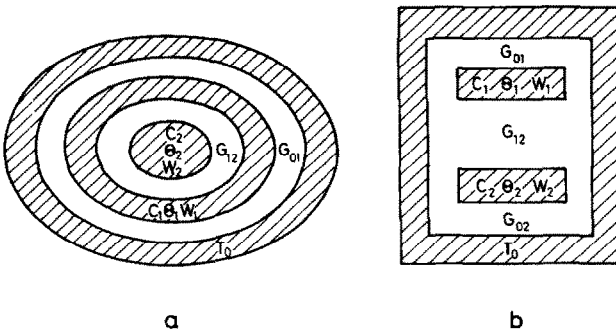


Fig. 2. Le système de deux corps.

cellule calorimétrique avec l'échantillon constitue un seul corps. L'enceinte interne dans laquelle se trouve ce corps, ou bien les joints collés à la surface externe de la cellule calorimétrique peuvent constituer le deuxième corps et l'ensemble est placé dans l'enceinte isotherme externe qui est identifiée avec le milieu de température constante et uniforme U_0 . Dans ce cas, deux paramètres sont distingués: la capacité thermique C_2 de la cellule calorimétrique avec l'échantillon; la température Θ_2 de ce corps par rapport à la température de l'enceinte isotherme. De même pour l'enceinte interne, on peut désigner par C_1 la capacité thermique, par $\Theta_1(t)$ — la température par rapport à la température de l'enceinte externe. L'échange de chaleur entre le calorimètre et l'enceinte isotherme est caractérisé par le coefficient de pertes de chaleur G_{01} ; par contre l'échange de chaleur entre les corps distingués — par le coefficient G_{12} .

Un calorimètre différentiel peut être considéré comme un système de deux corps mais de configuration différente (Fig. 2(b)). A chacun de ces calorimètres nous attribuons les propriétés d'un objet de premier ordre et nous nous concentrons essentiellement sur l'existence des interactions thermiques qui ont lieu entre eux, par exemple, à travers les thermocouples transportant la chaleur. Ce schéma nous fait remarquer que la configuration présentée ci-dessus peut être aussi exploitée pour modéliser les propriétés dynamiques d'un calorimètre dans lequel existent des gradients de température (modèle en cascade de 2 domaines) liés à l'asymétrie de l'échange de chaleur entre le calorimètre et l'environnement.

Chacun des systèmes considérés peut être décrit à l'aide des équations correspondantes du bilan de chaleur. Ainsi par exemple, pour le système à deux corps de configuration présentée sur la Fig. 2(a) l'équation du bilan de chaleur a la forme suivante

$$C_2 d\Theta_2(t) + G_{12}[\Theta_2(t) - \Theta_1(t)] dt = dQ_2(t) \quad (46)$$

$$C_1 d\Theta_1(t) + G_{12}[\Theta_1(t) - \Theta_2(t)] dt + G_{01}\Theta_1(t) dt = dQ_1(t) \quad (47)$$

L'équation (46) décrit le processus thermique ayant lieu dans le corps 2, par contre l'équation (47) — dans le corps 1, mais remarquons qu'on admet la possibilité de développer des effets thermiques dans les deux corps ainsi que de mesurer la température Θ_1 et Θ_2 de ces corps.

Il est préférable de normaliser l'équation du bilan de chaleur dans la dimension de la température. Alors ces équations prennent la forme

$$T_2 \frac{d\Theta_2(t)}{dt} + \Theta_2(t) = \Theta_1(t) + kf_2(t) \tag{48}$$

$$T_1 \frac{d\Theta_1(t)}{dt} + \Theta_1(t) = (1 - k)\Theta_2(t) + kf_1(t) \tag{49}$$

et nous les appelons équations dynamiques du système. Les constantes de temps T_1 et T_2 ainsi que le coefficient k s'expriment comme suit

$$T_1 = C_1 / (G_{01} + G_{12}) \quad T_2 = C_2 / G_{12} \tag{50}$$

$$k = G_{01} / (G_{01} + G_{12}) \tag{51}$$

De plus $f_1(t)$ et $f_2(t)$ s'expriment comme suit

$$\begin{aligned} f_1(t) &= [dQ_1(t)/dt] / G_{01} \\ f_2(t) &= [dQ_2(t)/dt] / kG_{12} \end{aligned} \tag{52}$$

On remarque que le membre gauche de l'équation dynamique possède une forme analogue à celle de l'équation d'un seul corps. Les constantes de temps T_1 et T_2 des corps particuliers caractérisent les propriétés d'inertie du premier ordre, par rapport à chacun d'eux considéré séparément. Néanmoins, puisque les membres de droite ont une autre forme que dans le cas du modèle d'un seul corps, on obtient une nouvelle grandeur, c'est-à-dire l'interaction thermique, exprimée par des termes $(1 - k)\Theta_2(t)$ et $\Theta_1(t)$. Ceci est illustré par le schéma en bloc, (Fig. 3) qui correspond aux équations dynamiques (48) et (49) en conformité avec la théorie de l'asservissement et de la régulation automatique. Ce schéma permet de présenter une boucle de rétroaction, indiquée clairement, qui reflète l'interaction. Le terme $(1 - k)$ caractérise la rétroaction. La valeur de ce terme est

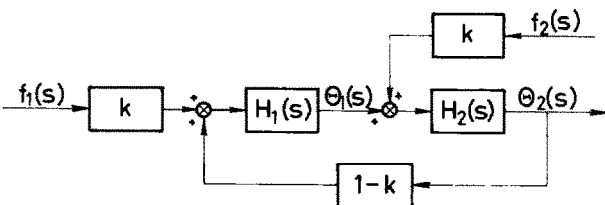


Fig. 3. Le schéma en bloc du calorimètre.

déterminée par la valeur du coefficient d'interaction k , qui est compris dans l'intervalle $0 \leq k \leq 1$. A la suite de cette interaction chaque corps possède les propriétés d'un objet inerte de deuxième ordre et est caractérisé par un ensemble de deux constantes M_1 et M_2 . Ces constantes de temps résultantes du système des corps sont reliées aux constantes de temps de chaque corps étudié, considéré comme isolé des autres et dont le coefficient d'interaction k , est donné par les relations suivantes

$$\begin{aligned} (M_1 + M_2)k &= T_1 + T_2 \\ M_1 M_2 k &= T_1 T_2 \end{aligned} \quad (53)$$

Une des conséquences du fait que chacun de ces corps possède les propriétés d'inertie du deuxième ordre est le parcours biexponentiel des courbes de refroidissement du système de ces corps [42].

On a appliqué les équations du bilan thermique de deux ou trois corps en analysant les conditions thermostatiques des calorimètres jumeaux et différentiels [50–54]. On a expliqué la cause d'existence des changements apparents de la capacité calorifique du calorimètre en fonction de temps [55,56]. Des résultats inattendus ont été obtenus en examinant le rôle de la position réciproque des sources de chaleur et des détecteurs de température. On a mis en évidence [27,47] que pour les différentes positions réciproques de la source de chaleur et du détecteur de température on obtient les différents thermogrammes.

Analysons par exemple un calorimètre considéré comme un système de deux corps à configuration concentrique (Fig. 2(a)). De l'analyse des courbes de la réponse impulsionnelle (Fig. 4) résulte que si la source de chaleur et le détecteur de température sont placés dans le même corps (1.1 où 2.2), la forme de la réponse impulsionnelle du calorimètre ressemble à celle du calorimètre avec une constante de temps. Par contre, lorsque la source de chaleur et le détecteur de température sont placés dans des corps différents (2.1 ou 1.2) la réponse impulsionnelle du calorimètre au moment initial est égale à zéro, elle augmente jusqu'à la valeur maximale

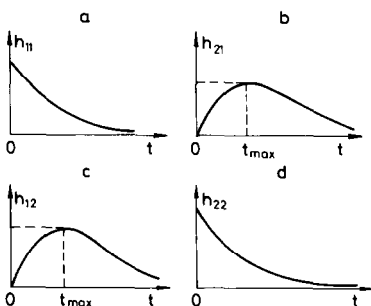


Fig. 4. Les courbes de réponse d'impulsion.

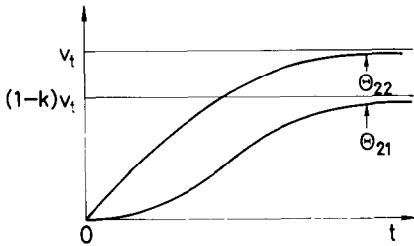


Fig. 5. La réponse $\Theta(t)$ à un effet thermique stable dans le temps.

et ensuite diminue jusqu'à zéro. Sur la Fig. 5 on a présenté un exemple de courbes de température des corps 1 et 2 lorsqu'un effet thermique stable se produit dans le corps 2. On remarque que les températures de l'un et l'autre corps se rapprochent à des températures asymptotiques différentes. La différence de ces températures asymptotiques dépend de la valeur du coefficient d'interaction, k .

La diversité des courbes obtenues en fonction du point de mesure de la température et du point de dégagement de l'effet thermique ne constitue pas une propriété spécifique des effets thermiques étudiés. On a montré [27] que ceci est conditionné par les propriétés dynamiques des systèmes étudiés.

L'existence de grandes différences dans l'allure des courbes de température peut être importante pour la détermination correcte des effets thermiques et de la thermocinétique [47]. Souvent on suppose que la calibration est faite dans les mêmes conditions que la mesure. Dans un calorimètre à gradient de température cela signifie que le détecteur de température et la source de chaleur ne peuvent changer leur position.

La méthode à plusieurs corps possède cet avantage qu'un modèle mathématique est basé sur la connaissance des paramètres physiques de chaque élément du calorimètre et des relations entre eux. On peut alors distinguer des éléments (corps) échangeables et non-échangeables du calorimètre [57] et à partir de la connaissance de leurs paramètres physiques déterminer la transmittance et ensuite la thermocinétique.

ANALYSE DES PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES DES CALORIMÈTRES

L'élaboration de nouvelles méthodes de reproduction de la thermocinétique a entraîné le développement de méthodes d'identification des paramètres dynamiques des calorimètres [27,46,57–62] et aussi de méthodes d'évaluation des modèles mathématiques consistant à définir les conditions [26,47,63,64] dans lesquelles on obtient les résultats convergents. Les travaux s'appuyant sur la méthode d'analyse fréquentielle sont particulièrement intéressants. Ils consistent à définir la relation entre la valeur du signal calorimétrique, ses bruits, la période d'échantillonnage, le nombre et les

valeurs des constantes de temps qui caractérisent un calorimètre. Ces travaux sont complétés par des équations prenant en considération l'influence du changement des conditions initiales, de la forme de la transmittance et de la linéarité de la caractéristique du calorimètre.

CONCLUSIONS

Le développement des notions fondamentales de calorimétrie présenté ci-dessus avec précision démontre le rôle croissant de l'utilisation des notions de la théorie de transfert de chaleur, théorie de régulation et de dynamique des processus en calorimétrie pour calculer les effets thermiques et analyser le parcours des effets thermiques dans le calorimètre. Il faut surtout insister sur les progrès dans la détermination de la thermocinétique de différentes réactions.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie cordialement M. le Professeur J.P. Grolier, Mme. dr. M. Harmelin et M. dr. M. Kamiński pour tous les conseils et aide concernant la préparation de cet article et également M. le Président de l'AFCAT dr. P. Barberi et M. le Professeur P.Ch. Gravelle pour la possibilité de présenter ce texte aux Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique l'AFCAT.

REFERENCES

- 1 W. Zielenkiewicz et E. Margas, *Scientific Instrumentation (Nauchnaja Apparatura)*, 1 (1986) 55.
- 2 W. Świętosławski, *Microcalorimetry*, Reinhold, New York, 1946.
- 3 P.L. Privalov, V.V. Plotnikov et V.V. Filimonov, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 41.
- 4 A.L. Lavoisier, P.S. De la Place, *Mémoire sur la Chaleur*, C.R. Académie Royale des Sciences, 28th June 1783.
- 5 R.W. Bunsen, *Ann. Phys.*, 141 (1870) 1.
- 6 F. Kanbour et M.J. Joncich, *Rev. Sci. Instrum.*, 38 (1967) 913.
- 7 A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 33 (1923) 427.
- 8 F.E. Wittig et W.Z. Schmatz, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 470.
- 9 P. Ohlmeyer, *Z. Naturforsch.*, 1 (1946) 30.
- 10 W.F. Kisielev, A.W. Kisielev, N.N. Mikos, C.G. Muttik et K.D. Shtcherbakova, *Zh. Fiz. Khim.*, 5 (1949) 577; 31 (1957) 1111.
- 11 W. Świętosławski et J. Salcewicz, *Rocz. Chem.*, 14 (1934) 621.
- 12 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson et Cie, Paris, 1956.
- 13 R.W. Carlson, *Proc. ASTM*, 34 (1934) 322.
- 14 W.C. Ludwig et S.A. Pence, *J. Am. Concr. Inst.*, 28 (1956) 173.
- 15 F.J. Roughton, *Proc. R. Soc., Ser. A*, 126 (1950) 470.
- 16 B. Balko, R.L. Berger et W. Friant, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1506.
- 17 R.L. Berger et N. Davids, *Rev. Sci. Instrum.*, 36 (1965) 88.
- 18 S.L. Randzio, *J. Phys. E*, 16 (1983) 691.

- 19 J. Cleret de Langevant, *Rev. Mater. Constr. Trav. Publics*, 461 (1954) 39; 462 (1954) 71; 463 (1954) 115; 464 (1954) 147; 465 (1954) 169.
- 20 M. Łażniewski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Geol. Geogr.*, 7 (1959) 169, 177.
- 21 L. Pfaundler, *Annales de Physica*, 205 (1866) 102.
- 22 V. Regnault, *Ann. Chem.*, 9 (1843) 322.
- 23 C.M. Dickinson, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Bull.*, 11 (1915) 189.
- 24 W. Schultes et R. Nubel, *Die Wärme*, 58 (1935) 15.
- 25 W.A. Roth, *Thermochemie*, Verlag, Berlin, 1932.
- 26 H.S. Carslaw et J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, New York, 1947.
- 27 W. Zielenkiewicz et E. Margas, *Podstawy teoretyczne kalorymetrii dynamicznej*, Ossolineum, Wrocław, 1990.
- 28 W. Zielenkiewicz et T. Kurek, *Przem. Chem.*, 45 (1966) 247.
- 29 I. Czarnota et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 12 (1964) 209.
- 30 I. Czarnota et A. Tabaka, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 6 (1979) 489.
- 31 J. Madejski, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 16 (1968) 275.
- 32 F.M. Camia, *Conduction de la Chaleur et Analogie Hydrodynamiques*, Thèse, Marseille, 1956.
- 33 F.M. Camia, *Ann. Phys.*, 8 (1963) 107.
- 34 E. Calvet et F. Camia, *J. Chim. Phys.*, (1958) 818.
- 35 G. Laville, *C.R. Acad. Sci.*, 240 (1955) 1060; 240 (1955) 1195.
- 36 J. Boussinesq, *Théorie Analytique de la Chaleur*, Gauthier Villards, Paris, 1901.
- 37 F.M. Camia, *Traité de Thermocinétique Impulsionnelle*, Dunod, Paris, 1967.
- 38 J. Gutenbaum, E. Utzig, J. Wiśniewski et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 24 (1976) 193.
- 39 E. Rojas, V. Torra et J. Navarro, *An. Fis.*, 67 (1971) 359.
- 40 R. Point, J.L. Petit et P.C. Gravelle, *J. Therm. Anal.*, 11 (1977) 431.
- 41 L. Adamowicz et W. Zielenkiewicz, *J. Therm. Anal.*, 26 (1983) 39, 217.
- 42 W. Zielenkiewicz, *J. Therm. Anal.*, 20 (1984) 179.
- 43 N. Davids et R.L. Berger, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 6 (1982) 205.
- 44 E. Cesari, P.C. Gravelle, J. Gutenbaum, J. Hatt, J. Navarro, J.L. Petit, R. Point, V. Torra, E. Utzig et W. Zielenkiewicz, *J. Therm. Anal.*, 20 (1981) 47.
- 45 S. Randzio, *Thermochim. Acta*, 44 (1981) 1.
- 46 W. Zielenkiewicz (Ed.), *Thermokinetics: Signal Processing in Calorimetric Systems*, Ossolineum, Wrocław, 1990.
- 47 W. Zielenkiewicz et E. Margas, *Scientific Instrumentation (Nauchnaja Apparatura)*, 2 (1987) 29.
- 48 E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 26 (1978) 503.
- 49 E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 28 (1980) 23.
- 50 E. Margas, A. Tabaka et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 20 (1972) 323, 329.
- 51 W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 14 (1966) 589, 593, 679, 683.
- 52 A. Zielenkiewicz et E. Utzig, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 16 (1968) 89.
- 53 E. Margas, A. Zielenkiewicz et W. Zielenkiewicz, *Proc. 1st Int. Conf. Calorimetry and Thermodynamics*, Warszawa, 31 august–4 september 1969, PWN Polish Scientific Publisher, Wrocław, p. 91.
- 54 E. Margas, A. Zielenkiewicz et W. Zielenkiewicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 18 (1970) 271, 277.
- 55 E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Scientific Instrumentation (Nauch. Apparat)*, 3 (1988) 19.
- 56 W. Zielenkiewicz et A. Tabaka, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 21 (1973) 327.

- 57 J. Hatt, E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Thermochim. Acta*, 64 (1983) 305.
- 58 E. Cesari, J. Ortin, J. Vinals, J. Hatt et W. Zielenkiewicz, *Thermochim. Acta*, 71 (1983) 35.
- 59 J. Rodriguez, C. Rey, V. Perez-Villar, J.P. Dubes, H. Tachoire et V. Torra, *Thermochim. Acta*, 75 (1984) 51.
- 60 J. Ortin, V. Torra, T. Castan et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 123.
- 61 J. Ortin, V. Torra, E. Cesari et J. Vinals, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 113.
- 62 W. Zielenkiewicz et J. Hatt, *Scientific Instrumentation (Nauch. Appar.)*, 3 (1988) 3.
- 63 E. Margas, *Thermochim. Acta*, 149 (1989) 373.
- 64 V. Torra, E. Margas et W. Zielenkiewicz, *Scientific Instrumentation (Nauch. Appar.)*, 2 (1987) 55.