

MICROCALORIMETRIE ET THERMOGENESE: IDENTIFICATION DES SYSTEMES PAR AJUSTEMENT SIMULTANE DE LA VALEUR DES POLES ET DES ZEROS DE LA FONCTION DE TRANSFERT INSTRUMENTALE SUR LA REPONSE A UNE ENTREE CONNUE

JEAN-PAUL DUBES, REZA KECHAVARZ et HENRI TACHOIRE

Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, Place Victor Hugo, F-13331 Marseille Cédex 03 (France)

(Reçu le 1 février 1984)

ABSTRACT

During the deconvolution process, identification of the calorimetric system is a critical step.

In order to avoid systematic errors, it is necessary to gain an accurate description of the transfer function of the system.

In this paper, a technique is described which gives suitable answers.

RESUME

Dans la déconvolution des signaux, l'identification du système calorimétrique constitue une étape critique du processus.

Pour éviter des erreurs systématiques, il faut obtenir une description exacte de la fonction de transfert du dispositif expérimental.

Dans cet article, on présente une technique qui permet d'atteindre ce but.

INTRODUCTION

L'utilisation des techniques modernes d'acquisition et de traitement du signal permet d'étendre, de façon très importante, le domaine d'application de la calorimétrie à flux de chaleur. Les instruments peuvent être transformés en véritables "oscillographes thermiques" grâce à la déconvolution de leur réponse par des techniques numériques ou analogiques [1]. Le but que se proposait Tian, il y a plus de cinquante ans [2], est ainsi pratiquement atteint [3].

Dans plusieurs articles précédents [4], on a indiqué que la déconvolution d'un thermogramme quelconque exige l'identification préalable du dispositif calorimétrique c'est-à-dire la détermination de sa fonction de transfert (dans

le domaine des fréquences ou du temps). Pour que la restitution de la thermogenèse correspondante soit exempte d'erreur systématique, il est indispensable que cette fonction de transfert soit réellement représentative des propriétés dynamiques du dispositif expérimental. L'identification doit donc être réalisée in situ chaque fois que cela est possible [5].

La réponse impulsionnelle $h(t)$ d'un calorimètre à conduction de chaleur peut être représentée par une somme de termes exponentiels [6].

$$h(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \exp(-t/\tau_i)$$

où a_i constitue la suite des coefficients d'amplitude, τ_i celle des constantes de temps en général rapidement décroissante.

Dans le domaine de Laplace, on peut donc représenter la fonction de transfert $H(p)$, transformée de $h(t)$, par l'expression

$$H_m(p) = S \frac{\prod_1^n (1 + \tau_j^* p)}{\prod_1^n (1 + \tau_i p)} \quad \text{avec } S = \sum_1^m a_i \tau_i \quad n \leq m - 2$$

si l'on retient seulement, pour la somme précédente, une quantité finie m de termes. S constitue le gain statique (ou "sensibilité") du système expérimental.

Dans ce qui va suivre, nous nous intéresserons à la fonction de transfert normalisée $(1/S) H_m(p)$ que nous représenterons par $H(p)$.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude comparative des différentes techniques d'identification des systèmes calorimétriques et des résultats auxquels elles conduisent au niveau de la déconvolution.

TECHNIQUE PROPOSEE POUR DETERMINER $H(p)$

La fonction d'entrée $e(t)$ la plus simple à réaliser par effet Joule est l'échelon unité (fonction marche). Nous traiterons donc ce cas particulier ainsi que celui de la fonction créneau (échelon unité suivi d'un "lacher" unité). La fonction créneau permet en effet de décrire, de façon satisfaisante, des "impulsions" dont la durée n'est jamais négligeable.

La transformée de Laplace $E_u(p)$ d'un échelon unité $e_u(t)$ est égale à $1/p$.

Comme l'équation générale

$$S(p) = H(p)E(p)$$

relie les transformées $E(p)$ et $S(p)$ des entrées $e(t)$ et sortie $s(t)$, on peut écrire, dans le cas qui nous intéresse

$$S_u(p) = H(p)/p$$

On obtient donc facilement l'équation analytique du thermogramme $s_u(t)$ en calculant la transformée inverse $S_u(p)$ (après avoir choisi les valeurs des nombres m et n).

En retenant, par exemple, $m = 4$ et $n = 2$, on obtient

$$s_u(t) = 1 - \frac{\tau_1(\tau_1 - \tau_1^*)(\tau_1 - \tau_2^*)}{(\tau_1 - \tau_2)(\tau_1 - \tau_3)(\tau_1 - \tau_4)} \exp(-t/\tau_1) \\ - \frac{\tau_2(\tau_2 - \tau_1^*)(\tau_2 - \tau_2^*)}{(\tau_2 - \tau_1)(\tau_2 - \tau_3)(\tau_2 - \tau_4)} \exp(-t/\tau_2) \\ - \frac{\tau_3(\tau_3 - \tau_1^*)(\tau_3 - \tau_2^*)}{(\tau_3 - \tau_1)(\tau_3 - \tau_2)(\tau_3 - \tau_4)} \exp(-t/\tau_3) \\ - \frac{\tau_4(\tau_4 - \tau_1^*)(\tau_4 - \tau_2^*)}{(\tau_4 - \tau_1)(\tau_4 - \tau_2)(\tau_4 - \tau_3)} \exp(-t/\tau_4)$$

c'est-à-dire

$$s_u(t) = 1 - \sum_{i=1}^4 \frac{\tau_i(\tau_i - \tau_1^*)(\tau_i - \tau_2^*)}{\prod_{j \neq i} (\tau_i - \tau_j)} \exp(-t/\tau_i)$$

ou

$$s_u(t) = 1 - \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-t/\tau_i)$$

La fonction créneau $e_c(t)$, de durée a , est de la forme

$$e_c(t) = e_u(t) - e_u(t - a)$$

Sa transformée de Laplace s'écrit

$$E_c(p) = \frac{1}{p} - \frac{1}{p} \exp(-pa)$$

On en déduit

$$S_c(p) = \frac{H(p)}{p} - \frac{H(p)}{p} \exp(-pa)$$

La multiplication par $\exp(-pa)$ dans l'espace de Laplace équivaut à un simple décalage de durée a dans le temps. Il est donc facile d'obtenir, dans le cas de la fonction créneau, la représentation analytique du thermogramme correspondant. On a, en effet

$$s_c(t) = \sum_{i=1}^4 a_i [\exp(-t/\tau_i) - \exp(-(t - a)/\tau_i)]$$

avec

$$\exp(t - a)/\tau_i \equiv 0 \quad \text{pour } t < a$$

CALCUL DES PÔLES ET DES ZEROS DE LA FONCTION DE TRANSFERT INSTRUMENTALE *

Comme cela a été indiqué par ailleurs [7], le simple fait d'extraire la cellule expérimentale de l'élément calorimétrique et de l'y introduire à nouveau provoque une modification, parfois notable, de la fonction de transfert de l'ensemble.

Il est donc souvent illusoire de retenir, pour les nombres m et n , des valeurs élevées.

Un autre argument peut être utilisé dans le même sens: on ne peut déterminer la valeur de faibles τ_i et τ_j^* qu'à la conditions d'acquérir les données expérimentales en utilisant une fréquence d'échantillonnage très élevée, ce qui est souvent difficile (cela exige un rapport signal/bruit lui-même très élevé: les constantes de temps de valeur très faible jouent un rôle essentiellement lorsque l'amplitude du thermogramme est encore très petite par rapport à l'ordonnée maximale atteinte).

Dans le cas du dispositif que nous avons utilisé (calorimètre Arion-Electronique de type BCP destiné à des mesures de chaleurs de mélange [8]), la suite des constantes de temps, τ_i , est très rapidement décroissante. Nous avons donc retenu, pour représenter la fonction de transfert, un modèle tel que $m \leq 4$ et $n \leq 2$.

On constate que, très souvent, on obtient des ajustements de très grande qualité (écart-type inférieur au millième) en retenant seulement trois pôles et un zéro ($m = 3$, $n = 1$). C'est la qualité de l'ajustement obtenu et la valeur des grandeurs τ_i et τ_j^* calculées qui peut nous conduire ou non à ajouter des termes supplémentaires.

Comme nous avons dû utiliser une période d'échantillonnage égale à une seconde et demi, il était impossible d'estimer des constantes de temps τ_i ou des zéros τ_j^* de l'ordre de la seconde.

Dans des conditions aussi voisines que possible des conditions expérimentales, on réalise donc un effet Joule de type fonction marche ou fonction créneau. Une chaîne d'acquisition et de calcul comprenant un voltmètre numérique Enertec-Schlumberger de type 7060 et un calculateur Digital Equipment de type Minc 23 est utilisée.

Pour atteindre la valeur des constantes de temps τ_i et celle des zéros τ_j^* , nous appliquons la méthode d'ajustement décrite par Wentworth [9] fondée sur le traitement général des graphes par la méthode des moindres carrés de Deming [10].

Soit n couples de valeurs expérimentales (t_k et y_k représentent, respectivement, le temps et l'ordonnée correspondante du thermogramme). Ces valeurs

* Les pôles de la fonction de transfert sont les racines du polynôme constituant le dénominateur de la fonction $H(p)$.

sont connues avec une précision σ_{t_k} et σ_{y_k} . Les poids statistiques sont égaux à

$$\omega_{t_k} = \frac{\sigma_0^2}{\sigma_{t_k}^2} \text{ et } \omega_{y_k} = \frac{\sigma_0^2}{\sigma_{y_k}^2}$$

La variance de poids unité σ_0 est posée égale à l'unité. Soit F la fonction

$$F(t_k, y_k, \tau_i, \dots, \tau_j^*, \dots) = y_k - s_u(t_k)$$

dans le cas de la fonction marche par exemple ($s_u(t)$ représente la sortie calculée).

L'algorithme proposé par Wentworth permet de calculer les grandeurs τ_i et τ_j^* qui minimalisent la somme

$$\sum_k \left\{ \omega_{t_k} (t - \bar{t}_k)^2 + \omega_{y_k} (y_k - \bar{y}_k)^2 \right\}$$

dans laquelle \bar{t}_k et \bar{y}_k représentent les valeurs de t_k et y_k après ajustement.

Nous avons mis au point un programme en langage Fortran qui permet de réaliser la suite des opérations nécessaires *. La double précision est indispensable pour éviter les erreurs d'arrondi. L'équation analytique de la fonction marche (ou de la fonction créneau) est fournie par un sous-programme.

Tous les calculs de dérivées partielles sont effectués à l'aide d'un algorithme numérique. Le programme est donc très général et peut être utilisé quelle que soit l'allure de la fonction d'entrée $e(t)$.

La capacité mémoire et la rapidité de notre calculateur permettent de réaliser un ajustement de six grandeurs τ_i et τ_j^* sur 660 couples de valeurs expérimentales t_k et y_k .

Certains paramètres, parmi ceux des représentations analytiques utilisées, sont très corrélés. Il peut en résulter, lors des calculs, des dépassements de capacité qui entraînent l'arrêt du déroulement du programme. L'ajustement est donc parfois difficile à mener à bien si l'on ne dispose pas d'une valeur initiale suffisamment approchée des grandeurs cherchées.

Afin de pallier cet inconvénient, nous examinons la matrice de corrélation de ces grandeurs pour identifier les couples éventuellement très corrélés. Dans un premier temps, nous pouvons ainsi éviter d'ajuster, simultanément, ces grandeurs. Parallèlement, nous corrigeons la matrice des dérivées par la méthode de Marquardt [11] et Romanetti [12].

Deux paramètres supplémentaires sont, éventuellement, ajustés: l'amplitude maximale du thermogramme et la position (dans le temps) de l'origine du phénomène étudié; l'équation représentant les thermogrammes est normalisée à l'unité (actuellement, le défaut de synchronisation entre le circuit

* La liste de ce programme peut être obtenue sur demande auprès des auteurs.

effet Joule et le dispositif d'acquisition des données peut être estimé à 0,2 s environ).

Si l'on retient trois pôles et un zéro pour représenter le comportement dynamique du système calorimétrique utilisé, il faut donc, dans ce cas, ajuster six paramètres. Les couples de grandeurs les plus corrélées sont le premier pôle et l'amplitude maximale du thermogramme, le premier zéro et la position de l'origine des temps ($t = 0$).

Comme on l'a déjà indiqué, il est donc impossible d'ajuster directement les six paramètres: on doit commencer par ajuster certains d'entre eux parmi les moins corrélés.

Le Tableau 1 et la Fig. 1 représentent les résultats obtenus dans trois cas particuliers (fonction échelon unité). En examinant les graphes, on peut voir

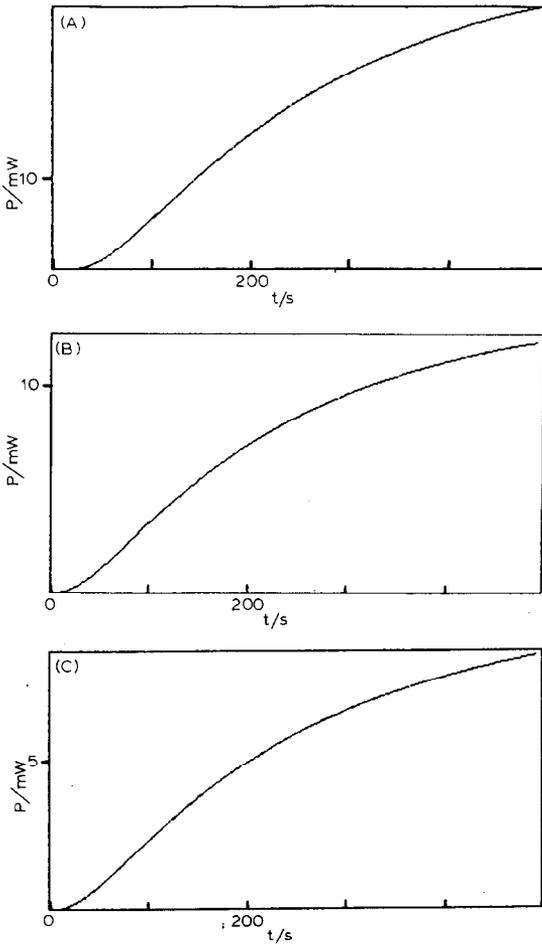


Fig. 1. Ajustement de la valeur de trois constantes de temps et d'un zéro de la fonction de transfert instrumentale sur la réponse à une fonction marche. Cas de trois configurations du contenu de la cellule calorimétrique laboratoire (A) fichier 113; (B) fichier 129; (C) fichier 131 (voir Tableau 1 et texte). Les points expérimentaux et les points calculés sont indiscernables.

TABLEAU 1

Ajustement de la valeur de trois constantes de temps (τ_1 , τ_2 et τ_3) et d'un zéro (τ_1^*) de la fonction de transfert instrumentale—cas de trois configurations du contenu de la cellule calorimétrique laboratoire (voir texte)

Configuration	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	τ_1^* (s)	Amplitude maximale du thermogramme (V)	Ecart type de la régression (V)
Fichier DUB 113	240,5	43,0	2,6	0,2	4,9544	0,00099
Fichier DUB 129	223,1	32,7	4,3	3,9	1,7651	0,00024
Fichier DUB 131	235,9	32,0	4,7	2,9	1,2685	0,00054

que les points expérimentaux et les points calculés sont pratiquement confondus [y_k et $s_u(t_k)$].

Dans un mémoire à paraître, nous décrirons un bilan des résultats d'une application comparative de cette technique d'identification et de deux autres techniques récemment présentées [13,14].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Voir, par exemple, J. Navarro, V. Torra, E. Cesari, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1982) 49, 54.
- 2 A. Tian, *Recherches sur la Calorimétrie par Compensation, Emploi des Effets Peltier et Joule*, Louis Jean, Gap, 1933.
- 3 Voir, par exemple, *Actes des Journées d'étude sur la déconvolution*, Société chimique de France et Association Française de Calorimétrie et Analyse Thermique, Cadarache, 1982, 1983.
- 4 Voir, par exemple, E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 17.
- 5 E. Cesari, A. Planes, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubes, R. Kechavarz et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1983) 89.
- 6 F.M. Camia, *J. Phys.*, 22 (1961) 271; 23 (1962) 25.
- 7 J. Navarro, V. Torra, E. Cesari, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1982) 49.
- 8 R. Kechavarz, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 39.
- 9 W.E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 96, 162.
- 10 W.E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, Wiley, New York, 1943.
- 11 D.W. Marquardt, *J. Sec. Appl. Math.*, 11 (1963) 431.
- 12 R. Romanetti, *Thèse Sciences Physiques*, Marseille, 1973.
- 13 J. Ortin, V. Torra, J. Viñals et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 113.
- 14 J. Ortin, V. Torra, T. Castan et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 123.