

MICROCALORIMETRIE ET THERMOGENESE: IDENTIFICATION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX PERMETTANT DE MESURER DIRECTEMENT LES ENTHALPIES D'EXCES

E. CESARI et J. VIÑALS

Departament de Termologia, Universitat de Barcelona, Barcelona 28 (Espagne)

V. TORRA et J. ORTIN

Departament de Termologia, Universitat de Palma de Mallorca, Carretera de Valldemossa km 7.5, Palma de Mallorca (Espagne)

J.L. MACQUERON

Laboratoire de Traitement du Signal, INSA, 69621 Villeurbanne Cédex (France)

J.-P. DUBES, R. KECHAVARZ et H. TACHOIRE

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

(Reçu le 1 février 1984)

ABSTRACT

Heat-conduction microcalorimetry is an interesting technique for measuring excess enthalpies at very high dilution. The deconvolution of the instrumental response is, however, strictly necessary.

In this paper, the results of a comparative application of two techniques giving a good representation of the transfer function of the calorimetric system are presented.

RESUME

La calorimétrie à conduction de chaleur est une technique intéressante pour la mesure des enthalpies d'excès à très grande dilution. Mais la déconvolution de la réponse instrumentale est indispensable.

Dans cet article, on présente les résultats d'une application comparative de deux techniques donnant une bonne représentation de la fonction de transfert du système calorimétrique.

INTRODUCTION

Pour obtenir une approche de la fonction de transfert du système calorimètre-cellule expérimentale, nous appliquons ici deux techniques numériques, la technique des approximants de Padé [1] permettant de décrire la fonction de transfert par une fraction rationnelle, celle des fonctions modulatrices [2].

Les thermogrammes analysés correspondent à des effets Joule développés dans un calorimètre spécial à thermocouples semi-conducteurs [3], à des mélanges de liquides réalisés dans un calorimètre Arion-Electronique de type BCP [4].

Nous comparons les résultats fournis par ces deux techniques d'identification à ceux qu'ont donnés des techniques déjà décrites [5,6], utilisation de la transformation de Fourier ou du filtrage inverse. Nous présentons une "routine" de travail qui permet de réaliser l'identification des systèmes calorimétriques utilisés, étape préalable à la déconvolution proprement dite de la réponse instrumentale.

Grâce à l'emploi d'une échelle relative [7], cette "routine" est facilement transposable à d'autres types d'appareil. La transposition permet d'établir une systématique de travail pour ces identifications.

Pour identifier chaque système calorimétrique, c'est-à-dire représenter sa fonction de transfert, nous avons donc traité soit des réponses à des effets Joule dissipés dans des résistances électriques soit des retours au zéro expérimental après arrêt du dispositif de mélange. Quatre techniques ont été utilisées:

- (1) la transformation rapide de Fourier (FFT) [8];
- (2) le filtrage inverse qui permet de déterminer, par essais successifs, la valeur des premiers pôles et zéros de la fonction de transfert [6];
- (3) la technique des approximants de Padé [1] qui conduit aussi à une estimation de pôles et de zéros;
- (4) celle des fonctions modulatrices (FM) qui fournit des pôles et des coefficients d'amplitude a_i dont on peut déduire les zéros.

Dans la plupart des mesures d'enthalpie d'excès réalisées, la valeur du rapport signal/bruit n'excède pas 60 dB. Dans l'application des techniques précédentes d'identification, nous nous sommes donc bornés à estimer trois ou quatre constantes de temps (ou pôles) et, éventuellement, deux zéros, cela en vue d'une déconvolution des thermogrammes par filtrage inverse.

RESULTATS

Pour mettre au point un protocole transposable à des cas particuliers, nous avons d'abord traité les réponses à des effets Joule d'un calorimètre bénéficiant d'un excellent rapport signal/bruit. Les conditions expérimen-

tales se rapprochent des conditions théoriques utilisées dans les références [1] et [2]: pas d'agitation du "milieu réactionnel", pas d'introduction de réactif.

Identification d'un système calorimétrique à très faible bruit

Le calorimètre utilisé (JLM-El) a été décrit par ailleurs [3]. Sa cellule-laboratoire est équipée, en permanence, de deux résistances électriques: l'une est placée à la périphérie de la cellule à proximité des couples détecteurs, l'autre dans l'axe de la cellule. Présentées dans une échelle relative, les fonctions de transfert liées à ces deux configurations donnent une approche satisfaisante des limites à l'intérieur desquelles on trouve les fonctions de transfert de l'ensemble des systèmes calorimétriques (voir Fig. 4 de la référence 9).

Pour traiter les réponses correspondant à ces deux configurations, nous avons utilisé une période d'échantillonnage Δt égale à 0,5 s (soit $\tau_1/400$ environ puisque la première constante de temps τ_1 est de l'ordre de 190 s). L'amplitude maximale de la réponse calorimétrique $s(t)$ est proche de 150.000 alors que le bruit observé n'excède pas ± 5 . Le rapport signal/bruit est donc voisin de 90 dB.

En appliquant la première technique de traitement (transformation rapide de Fourier), on a retenu seulement une donnée sur deux ($\Delta t = 1$ s): la Fig. 1 représente le graphe de la fonction de transfert obtenue (courbe de gain $A(\text{dB})$ et courbe de phase $-\Phi(\text{rad})$).

L'application du filtrage inverse [6] nous a donné, pour les premières constantes de temps τ_i et les premiers zéros τ_j^* , les valeurs indiqués dans le Tableau 1. Les fonctions de transfert correspondant à ces résultats sont représentées (courbes de gain et de phase) sur les Figs. 1A et 1A'.

Dans l'approche par les fonctions modultrices [2], nous avons retenu, pour décrire la réponse calorimétrique impulsionnelle $h(t)$, un modèle à quatre constantes de temps

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

Le plus souvent, la déconvolution des thermogrammes par filtrage inverse ne permet pas, en effet, de "compenser" plus de trois constantes de temps, c'est-à-dire trois pôles de la fonction de transfert instrumentale (pour des rapports signal/bruit de l'ordre de 80 dB). Dans cette approche par fonctions modultrices, on s'est limité à un modèle à quatre constantes de temps: une étude précédente, fondée sur l'analyse de thermogrammes simulés par ordinateur, nous a montré, en effet, que cette technique permettait de restituer, de façon satisfaisante, trois constantes de temps à partir d'un modèle à quatre constantes.

Pour les exposants n et p des fonctions modultrices $\phi(t) = t^n(T-t)^p$ (T

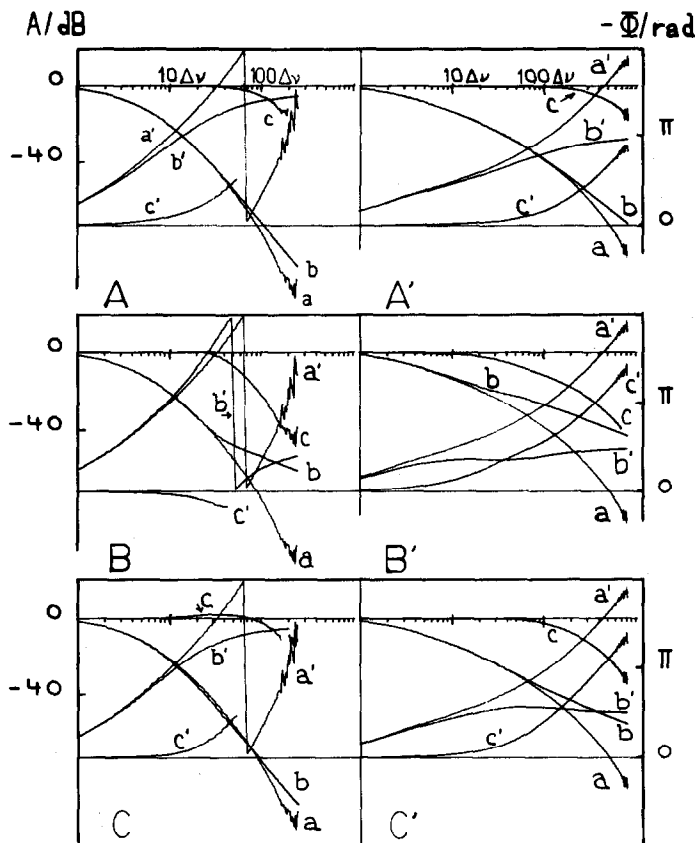


Fig. 1. Identification du calorimètre LYS-JLM-El; dissipation axiale (manipulation LYS 88) et périphérique (manipulation LYS 89). Le Tableau 1 contient les valeurs des constantes de temps et des zéros utilisés ($\Delta\nu = 4,8828 \times 10^{-4}$ Hz). (A, A') Comparaison, à l'aide d'une représentation fréquentielle, du module et de la phase des fonctions de transfert obtenues à l'aide de l'application de la transformation rapide de Fourier (FFT) (graphes a et a') et du filtrage inverse (graphes b et b'). (B, B') Comparaison analogue obtenue en utilisant la méthode des fonctions modulatrices (MFM). (C, C') Comparaison analogue obtenue en utilisant la méthode des approximants de Padé. Dans les trois cas, les graphes c et c' représentent la fonction de transfert obtenue après application de la technique de déconvolution considérée (courbes de gain A et de phase Φ).

correspond à la durée du thermogramme traité), on a retenu, pour les quatre couples de valeurs nécessaires, (5,5), (5,9), (5,7) et (6,5).

Comme on l'a justifié dans la référence 2, l'aire des thermogrammes a été réduite à l'unité et l'échelle de temps multipliée par 0,2.

La période d'échantillonnage (0,5 s) est donc ramenée à 0,1 s par cette transformation. Pour les calculs, nous avons utilisé seulement les mille premières données échantillonnées afin d'éliminer la partie finale des thermogrammes dans laquelle la relation signal/bruit est défavorable. Ces mille données correspondent à la durée maximale, T.

TABLEAU 1

Filtrage inverse		Fonctions modulatrices		Approximants de Padé	
$\tau_i(s)$	$\tau_j^*(s)$	$\tau_i(s)$	$\tau_j^*(s)$	$\tau_i(s)$	$\tau_j^*(s)$
<i>Source axiale</i> (manipulation LYS 88)					
192,00		186,45		187,75	
49,00		49,04		43,66	
18,00		20,12		30,35	
<i>Source périphérique</i> (manipulation LYS 89)					
192,00	64,00	187,22	63,76	187,98	67,66
49,00	6,00	50,00	15,15	53,95	5,33
9,00		17,19		9,82	
4,00		6,28			

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1 et représentés par les Figs. 1B et 1B'.

La méthode des approximants de Padé [1] constitue une approche par une fraction rationnelle de la fonction de transfert $H(p)$ dans l'espace de Laplace.

On doit donc choisir un modèle

$$H(p) = S \frac{\prod_1^M (1 + \tau_{jP}^*)}{\prod_1^N (1 + \tau_i p)}$$

c'est-à-dire fixer le degré des polynômes constituant le numérateur et le dénominateur de la fraction rationnelle: le choix final du degré M du numérateur (qui représente le nombre de zéros de la fonction de transfert instrumentale) résulte de l'analyse des résultats. Si la valeur initialement retenue est trop élevée, il apparaît des constantes de temps de même valeur que les zéros "en surnombre". Une réduction du degré du polynôme numérateur s'impose.

Le degré N du polynôme constituant le dénominateur doit être de l'ordre de 4 ou 5 afin qu'une estimation satisfaisante de trois ou quatre constantes de temps soit obtenue (dans la déconvolution des thermogrammes expérimentaux par filtrage inverse, l'utilisation de racines complexes n'a pas de signification physique): pratiquement, lorsque le rapport signal/bruit est égal à A (dB), on peut espérer atteindre la valeur de $A/20$ constantes de temps (une constante de temps par 20 dB):

(1) comme dans le cas précédent (utilisation des fonctions modulatrices), la surface des thermogrammes est ramenée à l'unité en divisant sa valeur par l'intégrale $\int_0^\infty s(t) dt$;

(2) dans l'espace de Laplace, l'échantillonnage utilisé est tel que Δp est égal à $2\pi/2048 \Delta t$. L'incrément Δt choisi est identique à celui qui a été

retenu dans le calcul de la fonction de transfert par la transformation rapide de Fourier ($\Delta t = 1$ s). Au cours des intégrations, pour passer du domaine temporel au domaine de Laplace, on a utilisé la valeur expérimentale réelle de Δt (0,5 s);

(3) pour simplifier l'application de la méthode des moindres carrés, un choix des données traitées se révèle nécessaire. Nous avons retenu trente points dans l'espace de Laplace dans le domaine où la transformée ne devient pas trop faible (valeur minimale de l'ordre du rapport signal/bruit). La distance entre les données utilisées dans les calculs varie de façon logarithmique. Choisir (au maximum) dix données par décade par exemple revient à faire une représentation Log, Log de la fonction de transfert et à retenir une distribution équirépartie des données.

Les résultats de cette approche par les approximants de Padé sont représentés par le Tableau 1 et les Figs. 1C et 1C'.

Identification d'un système calorimétrique destiné à mesurer des enthalpies d'excès

Le dispositif expérimental, construit à partir d'un calorimètre Arion-Electronique de type BCP, a été décrit par ailleurs [4]. La cellule laboratoire (25 mm de diamètre et 80 mm de hauteur) contient, initialement, une certaine quantité de l'une des substances constituant le mélange étudié (de l'ordre de 10 cm³).

Dans l'une des deux séries de mesures réalisées, une résistance électrique était disposée sur la tige de l'agitateur, à proximité du tube introduisant le second constituant issu du dispositif d'addition de réactif [4].

La première série d'expériences correspond à des effets Joule réalisés en l'absence (exp. 101 et 106) ou en présence (exp. 108 et 113) d'agitation dans la cellule calorimétrique, cela pour deux taux de remplissage de cette cellule (9,15 et 13,2 g de cyclohexane pour les manipulations 101 et 106, respectivement, 8,4 et 12,5 g pour les manipulations 108 et 113, respectivement).

Les thermogrammes traités correspondent à l'établissement d'un régime permanent de puissance (expériences 101 et 108) et au retour au zéro expérimental après coupure de cette puissance (expériences 106 et 113).

Dans la seconde série d'expériences, on a réalisé des mélanges. Dans la manipulation 129, la cellule-laboratoire contient initialement 10,525 g de benzène; à la fin de cette manipulation, 2,032 g de cyclohexane ont été ajoutés alors que, dans la manipulation 131, 2,032 g du même constituant ont été introduits.

Dans la manipulation 137, 9,317 g de cyclohexane se trouvent, initialement, dans la cellule. A la fin de celle-ci, 2,290 g de benzène ont été ajoutés alors que l'on a introduit au total 2,290 g de ce constituant au cours de la manipulation 139 (vitesse d'addition du réactif 2,284 cm³ h⁻¹, déterminée par gravimétrie).

Dans cette seconde série d'expériences, ce sont les retours au zéro expérimental après arrêt du dispositif d'addition de réactif qui ont été analysés (manipulations 129, 131, 137 et 139).

La période d'échantillonnage Δt est égale à 1,5 s. Dans la première série de manipulations (effets Joule, sans agitation du contenu de la cellule-laboratoire), le rapport signal/bruit atteint 70 dB alors qu'il n'excède pas 50 dB lorsqu'on analyse les retours au zéro expérimental à l'issue d'un mélange, en présence d'agitation.

Les quatre techniques d'identification précédentes ont été appliquées.

DUB 129

DUB 137

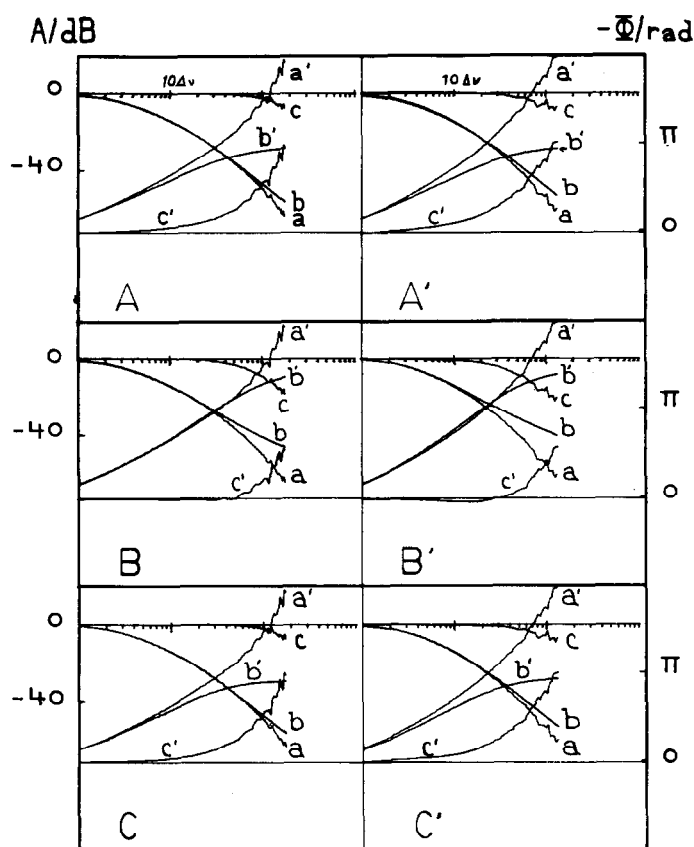


Fig. 2. Identification du calorimètre MRS-BCP-Arion-Electronic. Représentation des fonctions de transfert obtenues à l'aide de différentes méthodes. Les valeurs des constantes de temps et des zéros utilisés sont données dans le Tableau 2 (manipulations DUB 129 et DUB 137, voir texte) ($\Delta\nu = 3,2552 \times 10^{-4}$ Hz). (A, A') Comparaison, à l'aide d'une représentation fréquentielle, du module et de la phase des fonctions de transfert obtenues à l'aide de l'application de la transformation rapide de Fourier (FFT), (graphes a et a') et du filtrage inverse (graphes b et b'). (B, B') Comparaison analogue obtenue en utilisant la méthode des fonctions modulatrices (MFM). (C, C') Comparaison analogue obtenue en utilisant la méthode des approximatifs de Padé. Dans les trois cas, les graphes c et c' représentent la fonction de transfert obtenue après application de la technique de déconvolution considérée.

TABLEAU 2

Identification d'un système calorimétrique destiné à des mesures de chaleur de mélange par analyse de retours au zéro expérimental

Manipulation	DUB 129		DUB 131	DUB 137		DUB 139
	τ_i (s)	τ_j^* (s)	τ_i (s)	τ_i (s)	τ_j^* (s)	τ_i (s)
<i>Filtrage inverse</i>						
	222,0		235,0	235,0		245,0
	30,0		25,0	35,0		35,0
<i>Méthode des fonctions modultrices</i>						
	583,9	573,8	223,8	637,4	714,76	239,9
	219,4	27,7	34,8	235,5		39,3
	35,7			42,6		
<i>Méthode des approximants de Padé</i>						
	435,5	473,7	209,9	201,8		210,0
	231,5	0,3	34,0	41,6		41,0
	33,3		17,7	15,5		13,0

Le filtrage inverse nous a donné, pour les premières constantes de temps τ_i de la fonction de transfert instrumentale, les valeurs indiquées dans le Tableau 2 (Figs. 2A et 2A').

Pour appliquer la méthode des fonctions modultrices, on a retenu un modèle à quatre constantes de temps pour décrire la réponse impulsionnelle $h(t)$. Pour les couples d'exposants (n, p) , on a choisi les mêmes valeurs que précédemment (5,5), (5,7), (5,9), (6,5).

L'aire des thermogrammes a été réduite à l'unité et l'échelle des temps multipliée par 0,1.

Les résultats sont contenus dans le Tableau 2 et représentés par les Figs. 2B et 2B'.

Dans l'application de la méthode des approximants de Padé, on a utilisé la technique décrite dans le paragraphe (1). Les résultats sont donnés dans le Tableau 2 et les Figs. 2C et 2C'.

REMARQUES SUR DEUX DES TECHNIQUES UTILISEES

Méthode des fonctions modultrices

Obtention des constantes de temps τ_i

Pour les coefficients p et n , on choisit des valeurs excédant de une unité, au moins, le degré du modèle retenu (ici, $p, n \geq 5$).

Pour les combinaisons p, n , on retient des couples assez différents de valeurs pour "peser" dans la partie initiale des thermogrammes, dans le domaine où le nombre de termes exponentiels qui interviennent est le plus élevé (la fonction modultrice passe par une valeur maximale à l'instant $nT/(n+p)$). Le choix de p et de n est donc plus ou moins empirique.

Le choix du degré de la fonction modulatrice (n, p), de la durée totale, T , du thermogramme traité et la réduction à l'unité de l'aire du thermogramme sont imposés par la capacité du calculateur (mémoire, longueur du mot, exposant).

Obtention des coefficients d'amplitude a_i

Dans le calcul de ces grandeurs, la dérivée des fonctions modulatrices n'intervient pas.

Pour les coefficients n et p , on peut donc choisir des valeurs inférieures à celles qu'on retient dans le calcul des constantes de temps τ_i , par exemple (1,5), (2,5), (5,5), (5,7).

Dans les intégrations, on peut utiliser une période d'échantillonnage Δt égale à cinq fois la période réelle d'échantillonnage. (Les fonctions qui interviennent dans les intégrations évoluent lentement).

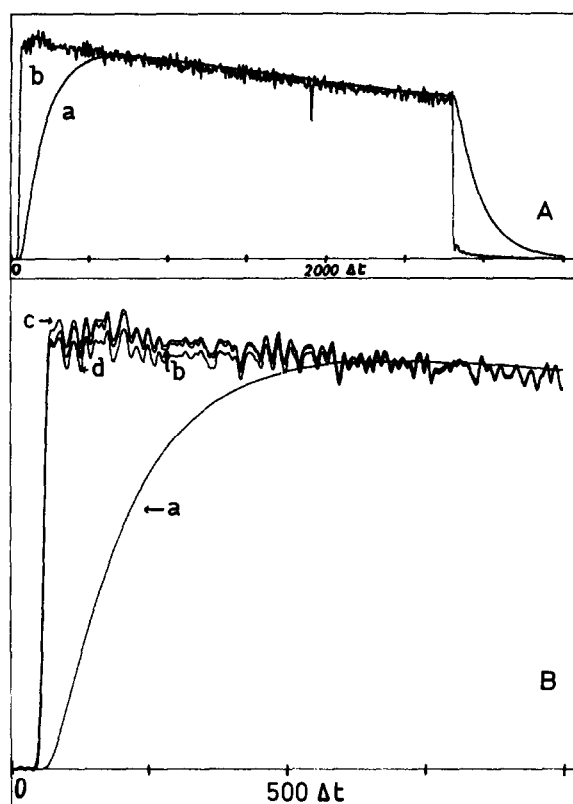


Fig. 3. Déconvolution par filtrage inverse (manipulation DUB 131, voir texte). On a utilisé les valeurs des constantes de temps et des zéros données par le Tableau 2 (valeurs obtenues par analyse du retour au zéro expérimental du thermogramme lié au mélange précédent, manipulation DUB 129). Les trois méthodes d'identification (filtrage inverse, fonctions modulatrices, approximations de Padé) donnent des résultats très voisins bien que les valeurs utilisées pour τ_i et τ_i^* soient parfois très différentes.

Méthode des approximants de Padé

En utilisant cette méthode, on peut obtenir une excellente représentation de la fonction de transfert instrumentale à l'aide du rapport de deux polynômes. Pour déconvoluer les thermogrammes par filtrage inverse, il est nécessaire de déterminer, au préalable, les premiers pôles et zéros de cette fonction de transfert qui sont, respectivement, des racines du polynôme-dénominateur et du polynôme-numérateur. Beaucoup, parmi ces racines, peuvent être complexes.

CONCLUSION

Les techniques d'identification que nous avons utilisées paraissent donner des résultats cohérents. On observe parfois de grandes différences entre les

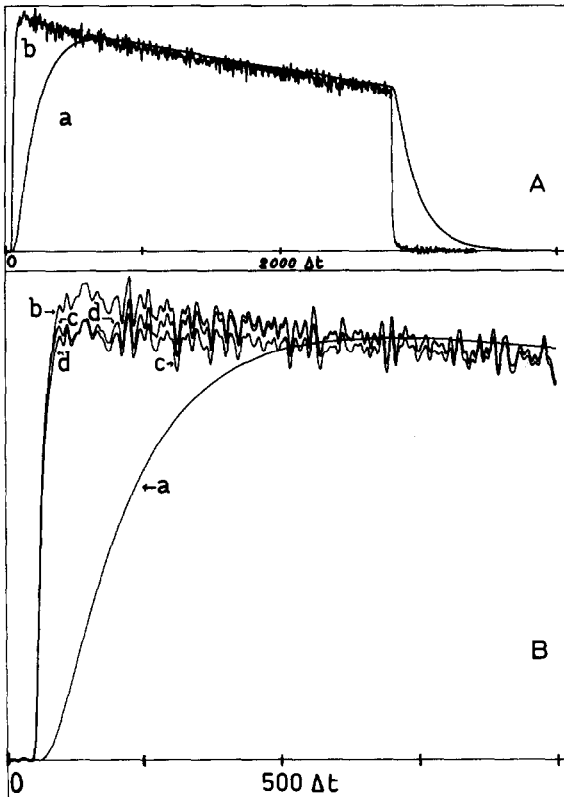


Fig. 4. Déconvolution par filtrage inverse (manipulation DUB 139, voir texte). On a utilisé les valeurs des constantes de temps et des zéros données par le Tableau 2 (valeurs obtenues par analyse du retour au zéro expérimental du thermogramme lié au mélange précédent, manipulation DUB 137). Dans les Figs. 3 et 4, a représente le thermogramme expérimental, b, c et d les résultats de la déconvolution par filtrage inverse, par la méthode des fonctions modulatrices et par la méthode des approximants de Padé. $\Delta t = 1,5$ s.

valeurs numériques obtenues pour les pôles et les zéros des fonctions de transfert: mais l'utilisation de ces valeurs pour la déconvolution de la réponse instrumentale fournit des approches équivalentes de la thermogenèse (Figs. 3 et 4).

Les oscillations observées sur les thermogrammes déconvolués sont directement liées aux défauts mécaniques du dispositif de mélange des réactifs. On peut observer, sur les zéros expérimentaux, le niveau du bruit électrique réel amplifié par la déconvolution.

On constate que cette déconvolution permet de mesurer l'enthalpie molaire d'excès du constituant-titrant pour une fraction molaire de celui-ci dix fois inférieure (au moins) à la fraction molaire correspondante en l'absence de déconvolution.

Pour de très faibles valeurs de cette fraction molaire, les diverses techniques de déconvolution donnent des résultats qui ne s'écartent pas de plus de dix pour cent de la valeur moyenne.

Pour déconvoluer un thermogramme lié au mélange de deux constituants, nous avons utilisé les résultats d'une identification obtenue en analysant le retour au zéro expérimental lié soit à ce thermogramme lui-même soit au thermogramme correspondant au mélange précédent.

Le système calorimétrique n'étant pas rigoureusement invariant dans le temps, cette technique ne peut donner que des résultats approchés. Dans deux prochains mémoires, nous montrerons l'incertitude qu'elle entraîne et présenterons un traitement qui tient compte de la variation instantanée de la fonction de transfert instrumentale.

REMERCIEMENTS

Les auteurs (en particulier V.T., J.P.D. et H.T.) expriment leur reconnaissance aux Autorités françaises et espagnoles qui ont accordé à leurs laboratoires une aide dans le cadre des actions intégrées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Ortin, V. Torra, J. Viñals et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 113.
- 2 J. Ortin, V. Torra, T. Castan et E. Cesari, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 123.
- 3 E. Cesari, J. Ortin, V. Torra, J. Viñals, J.L. Macqueron, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 40 (1980) 269.
- 4 R. Kechavarz, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 39.
- 5 J. Navarro, E. Rojas et V. Torra, *Rev. Gen. Therm.*, 143 (1973) 1137; E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 1.
- 6 E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, R. Prost, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 17.

- 7 E. Cesari, J. Ortin, V. Torra, J. Viñals, J.L. Macqueron, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 40 (1980) 269.
- 8 J. Navarro, E. Rojas et V. Torra, *An. Fis.*, 68 (1973) 263. J. Navarro, E. Rojas et V. Torra, *Rev. Gen. Therm.*, 143 (1973) 1137. 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; I (1983) 89.
- 9 E. Cesari, J. Ortin, V. Torra, J. Viñals, J.L. Macqueron, J.P. Dubes et H. Tachoire, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 29.