

## **THERMOGENESE: APPLICATION COMPARATIVE DE L'ANALYSE HARMONIQUE ET DU FILTRAGE INVERSE**

E CESARI, V TORRA

*Departement de Thermologie, Universite de Barcelone, Barcelone 28 (Espagne)*

J L. MACQUERON, R. PROST

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

J P DUBES, H. TACHOIRE

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

(Reçu le 1 juin 1981)

### **ABSTRACT**

Harmonic analysis, electronic and numerical filtering have been used to reduce the inertia of conduction calorimeters. The limitations of the different techniques and the instrumentation required for their application have been evaluated by studying several well-known thermogeneses.

The techniques described largely extend the application of microcalorimetry to different fields such as kinetic studies, analytical chemistry and thermodynamics of solutions.

### **RESUME**

L'analyse harmonique, les filtrages électronique et numérique inverses ont été utilisés pour réduire l'inertie instrumentale en calorimétrie à conduction.

Les auteurs décrivent les moyens nécessaires à la mise en œuvre de ces techniques et les résultats de leur application comparative aux mêmes signaux calorimétriques.

L'analyse harmonique et les filtrages inverses permettent d'étendre de façon importante l'application de la microcalorimétrie dans le domaine des études cinétiques, de l'analyse chimique, de la thermodynamique des solutions.

### **INTRODUCTION**

Dans plusieurs articles précédents, nous avons décrit les propriétés cinétiques des calorimètres à conduction et des méthodes qui permettent d'améliorer ces propriétés. Nous avons ainsi montré que, dans le domaine des basses fréquences, les thermogrammes expérimentaux sont une bonne image des thermogenèses étudiées à

une simple "erreur de traînage" près [1]. Nous avons également présenté et illustré l'application de techniques numériques et physique de déconvolution, analyse harmonique [2,6], filtrages numérique [3] et électronique [4] inverses.

L'emploi de la calorimétrie à conduction dans des domaines où l'inertie des instruments constitue un handicap exige la mise en oeuvre de techniques comme celles-ci. L'analyse chimique, la détermination de paramètres cinétiques réactionnels, la description thermodynamique des complexes en solution et des mélanges moléculaires, l'étude de certains phénomènes d'adsorption, celle de transformations solide-solide constituent quelques-uns de ces domaines.

Pour orienter le choix du chercheur vers l'une ou l'autre des techniques de déconvolution, nous présentons les premiers résultats de leur application à la même réponse instrumentale. Ces résultats sont d'autant plus significatifs que, dans une échelle réduite de fréquence, les réponses de l'ensemble des dispositifs calorimétriques sont très comparables.

Nous avons déjà montré que les filtrages numérique et électronique inverses conduisent à des résultats pratiquement identiques [5]. Cette étude comparative fera donc intervenir seulement deux techniques numériques, l'analyse harmonique et le filtrage inverse. Les thermogénèses reconstituées par ces techniques sont d'autant plus proches que le nombre de pôles et de zéros de la fonction de transfert instrumentale éliminés par filtrage est élevé.

#### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il a été décrit par ailleurs [5]. Nous rappellerons seulement que le calorimètre comprend deux éléments jumelés équipés de cellules ayant 15 mm de diamètre et 70 mm de hauteur. Les thermocouples détecteurs sont constitués par des semi-conducteurs. La cellule laboratoire est munie de deux résistances électriques permettant de développer une puissance connue soit au centre de la cellule soit à sa périphérie seulement sur un cylindre de 10 mm de diamètre, de même axe que la cellule (celle-ci contient 10 cm<sup>3</sup> d'huile de silicone et un support poreux qui évite la convection).

Les deux résistances précédentes sont reliées soit à une alimentation stabilisée soit à un générateur de fonction Schlumberger, GBM 661 A.

L'application de l'analyse harmonique et du filtrage numérique inverse exige une acquisition des données sous forme numérique. La chaîne que nous utilisons comprend essentiellement:

- un amplificateur galvanométrique Sefram, Amplispot (gain égal à 10000),

- un voltmètre numérique Datron, 1051 (200000 points). Sa résolution, dans le montage utilisé, correspond à un signal d'un nanovolt à la sortie  $[s(t)]$  de la pile thermoélectrique. Le voltmètre est commandé par une horloge (période d'échantillonnage  $\Delta t$  égale à 0,5 s).

- une interface Datron 1235,

- un téléimprimeur Periferic, Zip 30.

Un ordinateur Digital Equipment, Minc 11/03, a été utilisé. Les résultats présentés ont été reproduits graphiquement à l'aide d'une table traçante Tektronix 4662. Dans tous les cas, la puissance dissipée au sein de la cellule laboratoire n'excède pas quelques mW, domaine de puissance habituellement étudié par micro-calorimétrie.

#### FONCTION DE TRANSFERT INSTRUMENTALE

Les propriétés dynamiques d'un calorimètre à conduction sont complètement représentées par sa fonction de transfert. Dans le domaine des fréquences, celle-ci peut être obtenue rapidement, par le calcul, en appliquant la transformation intégrale de Fourier au thermogramme décrivant la réponse du calorimètre à un créneau de très courte durée [6]. La Fig. 1 (a, b) présente les résultats obtenus dans le cas du calorimètre utilisé et des deux configurations décrites, source thermique "proche" et "éloignée" des couples détecteurs (résistance "périphérique" et résistance "centrale"). Les graphes de la Fig. 1(a) donnent la variation du gain  $A$  (en dB) en fonction de la fréquence  $\nu$ , ceux de la Fig. 1(b) la variation du déphasage  $\phi$ .

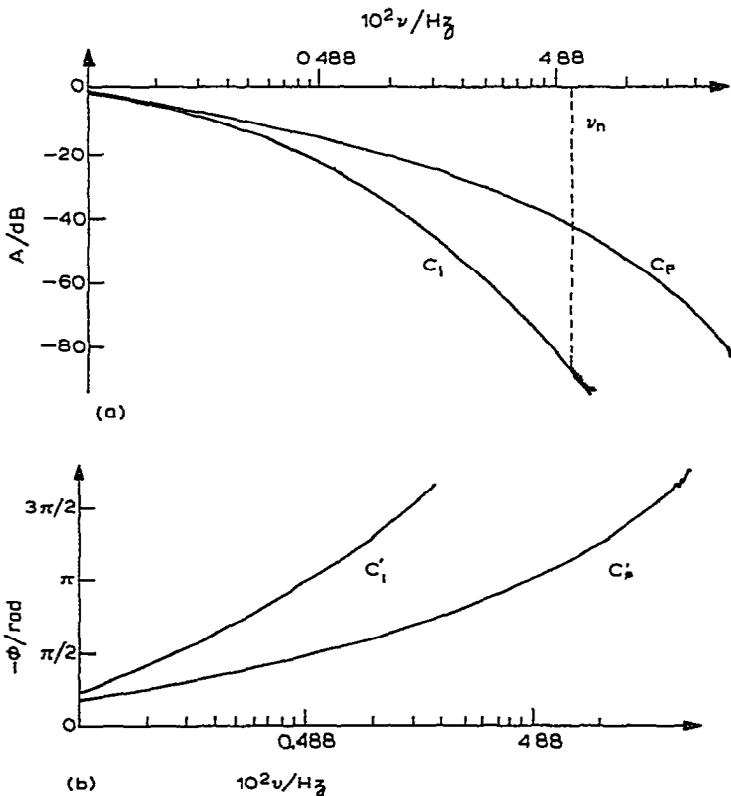


Fig 1. Fonction de transfert du dispositif calorimétrique utilisé

(a) Courbes de gain  $A/\text{dB} = f(\nu/\text{Hz})$   $C_1$ , source thermique centrale,  $C_p$ , source thermique périphérique.

(b) Courbes de phase  $\phi/\text{rad} = f(\nu/\text{Hz})$   $C'_1$ , Source centrale;  $C'_p$ , source périphérique

L'examen de ces graphes, en particulier ceux de la Fig. 1(a), montre que si la source de la thermogenèse est "proche" des couples détecteurs, on connaît de façon exacte la fonction de transfert instrumentale dans un domaine de fréquence plus étendu que dans le cas contraire. Les incertitudes dues au bruit apparaissent dès que la fréquence excède une limite  $\nu_n$  égale à 0,07 Hz lorsque la source est centrale mais 0,30 Hz lorsqu'elle est périphérique. Cette limite est directement liée à l'allure des courbes d'affaiblissement et de phase. Ainsi, quelle que soit la technique de déconvolution, on obtiendra, dans ce dernier cas, une restitution plus fidèle de la thermogenèse.

L'analyse harmonique fait intervenir, en effet, la fonction de transfert instrumentale dans tout le domaine de fréquence compris entre 0 et une fréquence de coupure  $\nu_c$  qui peut être très voisine (par défaut) de la fréquence limite  $\nu_n$  précédente. Le filtrage inverse, au contraire, utilise une fonction qui coïncide avec la fonction de transfert instrumentale dans un domaine limité de fréquence: celui-ci pourra être d'autant plus étendu que  $\nu_n$  est élevé [7].

L'incertitude affectant la connaissance de la fonction de transfert n'est pas le seul facteur limitant la qualité de la déconvolution. Dans la pratique, la qualité du signal à déconvoluer peut être aussi déterminante. Examinons la forme analytique de la fonction de transfert  $H(p)$  dans le domaine de Laplace.

$H(p)$  est la transformée de la réponse impulsionnelle  $h(t)$  qui peut être décrite par la somme

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

$a_i$  et  $\tau_i$  sont, respectivement, les coefficients d'amplitude et les constantes de temps du dispositif expérimental. Ces dernières grandeurs dépendent du contenu de la cellule expérimentale mais non de l'emplacement de la source thermique. Les coefficients d'amplitude  $a_i$  dépendent également de cette localisation.

On trouve facilement

$$H(p) = \sum_1^n \frac{a_i \tau_i}{(1 + \tau_i p)}$$

soit

$$H(p) = \frac{\text{Polynôme en } p \text{ de degré } (n-2) \text{ au plus}}{\prod_1^n (1 + \tau_i p)}$$

puisque l'on connaît le gain statique  $\sum a_i \tau_i$  du dispositif calorimétrique et qu'à l'instant initial ( $t=0$ )  $h(t)$  est nul.

La fonction  $H(p)$  possède ainsi a priori des pôles et des zéros (qu'on appellera  $\tau_i^*$ ). Dans le cas, très fréquent, où la source de la thermogenèse ne se trouve pas à proximité des thermocouples détecteurs, source centrale par exemple, des hypothèses restrictives peuvent être faites [7] qui permettent d'obtenir une expression approchée

ne comportant que des pôles.

$$H(p) = \left( \sum_1^n a_i \tau_i \right) \prod_1^n \frac{1}{(1 + \tau_i p)}$$

La distinction précédente n'est pas justifiée si l'on utilise l'analyse harmonique: le calorimètre est simplement assimilé à une "boîte noire" (l'ensemble des pôles et des zéros est utilisé implicitement). Elle est indispensable si l'on fait appel au filtrage (numérique ou électronique) inverse puisque la connaissance "exacte" des pôles et des zéros est nécessaire: l'élimination des pôles est obtenue par dérivation de la réponse instrumentale, celle des zéros par intégration [5]. Cette élimination est d'autant mieux réalisée que pôles et zéros sont mieux connus: la qualité de la réponse calorimétrique est donc toujours déterminante

L'analyse harmonique et le filtrage inverse nécessitent d'abord "l'identification" du système calorimétrique tel qu'il sera utilisé: ces deux techniques de déconvolution sont en effet fondées sur l'invariance de la fonction de transfert instrumentale. Dans le cas de cette étude comparative, cette exigence est respectée puisque les puissances sont toujours développées au sein des résistances électriques périphérique ou centrale.

La Fig. 1 (a, b) décrit la fonction de transfert du calorimètre dans un très vaste domaine de fréquence: c'est elle qui a été utilisée pour l'application de l'analyse harmonique.

La mise en oeuvre du filtrage inverse implique la connaissance des premières constantes de temps  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$  et, éventuellement, des premiers zéros  $\tau_1^*, \tau_2^*, \dots$ . Ces grandeurs sont obtenues par analyse des réponses calorimétriques  $s_u(t)$  à un échelon unité ou  $h(t)$  à une impulsion  $\delta(t)$ .

On peut juger la qualité des résultats en comparant les graphes représentant la fonction de transfert instrumentale et celle du système auquel on assimile le calorimètre. Dans le cas particulier des deux configurations utilisées, nous avons

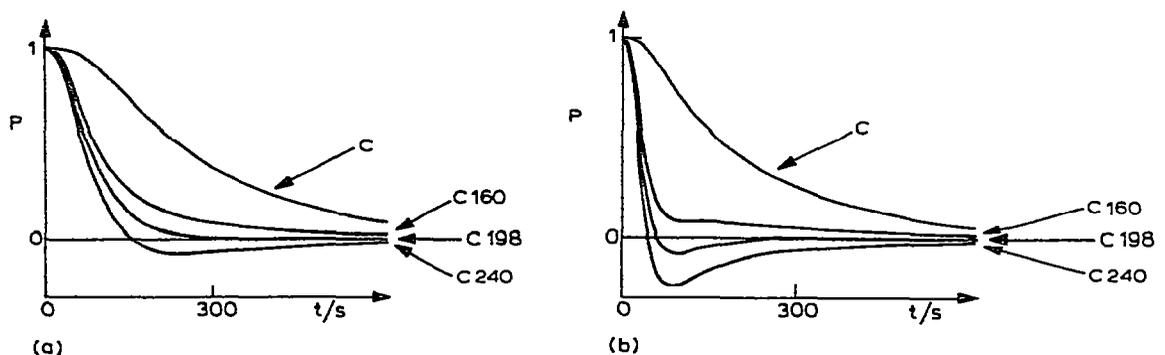


Fig 2 Recherche empirique de la première constante de temps  $\tau_1$  du dispositif calorimétrique C. représente le thermogramme expérimental (a) Source thermique centrale la fonction de transfert ne comporte pas de zéro entre  $\tau_1$  et  $\tau_2$  C 160, C 198 et C 240: réponses obtenues après élimination de la première constante de temps prise, successivement, égale à 160, 198 et 240 s (b) Source thermique périphérique la fonction de transfert comporte un zéro (65 s) entre  $\tau_1$  et  $\tau_2$  (suite de graphes identique à la précédente)

obtenu

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 198 \text{ s}, & \tau_1^* &= 65 \text{ s}; \\ \tau_2 &= 49 \text{ s}, & \tau_2^* &= 23 \text{ s}; \\ \tau_3 &= 21 \text{ s}, & \tau_3^* &= 5 \text{ s}; \\ \tau_4 &= 9 \text{ s}. \end{aligned}$$

La Fig. 2 (a, b) illustre la recherche de la première constante de temps  $\tau_1$  dans le cas où la fonction de transfert instrumentale ne comporte pas de zéro entre  $\tau_1$  et  $\tau_2$  et dans le cas contraire (source centrale et source périphérique). On peut constater que, lorsque la source thermique est centrale, cette estimation ne pose pas de problème.

## RESULTATS

Par principe, l'analyse harmonique conduit à une thermogénèse restituée qui présente une oscillation de fréquence égale à la fréquence de coupure  $\nu_c$ . Pour éliminer cette oscillation, un "lissage" se révèle nécessaire (intégration du signal sur une période égale à  $1/\nu_c$ ).

La Fig 3 illustre cela: le graphe (a) représente le résultat brut de la déconvolution, le graphe (b) la thermogénèse restituée après lissage. Par la suite, nous présenterons seulement les résultats obtenus après ce lissage. La série des constantes de temps  $\tau$ , étant rapidement décroissante, l'élimination, par filtrage inverse, des deux ou trois premiers termes est, le plus souvent, suffisante et peut être réalisée sans difficulté comme celle du premier zéro [5]. C'est cette démarche qui a été retenue ici.

La Fig. 4 (a-d) représente les thermogénèses qui ont été utilisées dans cette étude

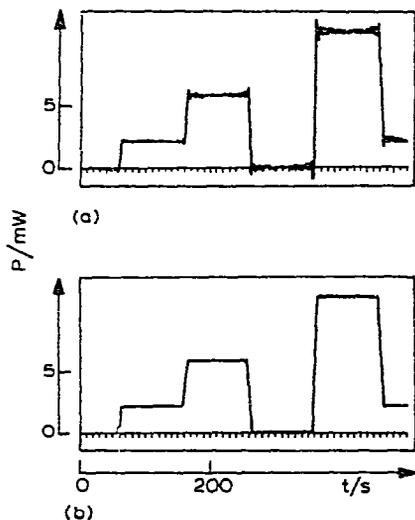


Fig 3. Application de l'analyse harmonique pour la restitution d'un creneau de puissance. (a) Résultat de la déconvolution; (b) allure du graphe obtenu après élimination de l'oscillation de fréquence égale à la fréquence de coupure  $\nu_c$ .

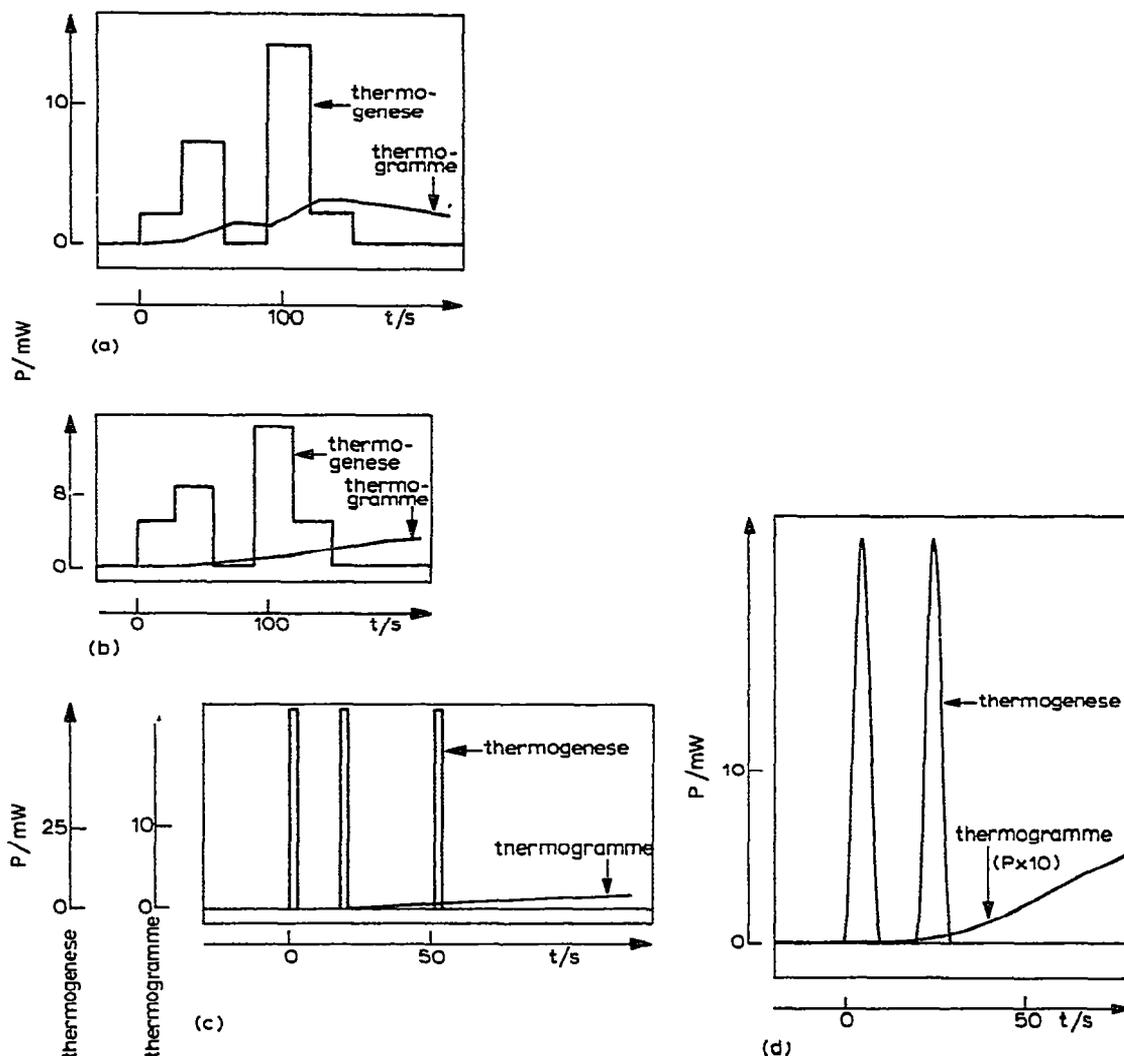


Fig 4 Thermogeneses etudies et thermogrammes obtenus

comparative. Les deux premières, constituées par une suite d'échelons de puissance, ont été respectivement développées dans la résistance périphérique et dans la résistance centrale, les thermogenèses décrites par la Fig. 4 (c, d) dans la résistance centrale seulement.

La restitution de ces phénomènes paraît difficile si l'on considère la valeur de la constante de temps principale du dispositif calorimétrique ( $\tau_1 = 198$  s) et l'allure des thermogrammes obtenus. Ceux-ci ont été représentés, à la même échelle que les thermogenèses, sur la Fig. 4 (a-d).

Avant de présenter les résultats, montrons qu'il est possible de prévoir à quelles conditions une thermogenèse (dont l'allure est connue) peut être restituée. Soit, par exemple, la puissance thermique décrite par la Fig. 5 (créneau de largeur égale à  $T/2$ ). L'approche de cette thermogenèse par analyse harmonique conduit à la décrire

par un développement en série de Fourier de la forme

$$e(t) = e_0(t) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \left[ \sin 2\pi \frac{t}{T} + \frac{1}{3} \sin 3 \left( 2\pi \frac{t}{T} \right) + \frac{1}{5} \sin 5 \left( 2\pi \frac{t}{T} \right) + \dots \right] \right\}$$

La série de fréquences qui intervient est donc

$$0, \nu_0 \left( = \frac{1}{T} \right), 3 \nu_0, 5 \nu_0, \dots, (2n+1)\nu_0, \dots$$

Les graphes représentés par la Fig. 6 montrent la qualité d'une telle description dans le cas où l'on retient, successivement, les deux premiers, les trois premiers et les quatre premiers termes de la somme précédente. Si la période  $T$  est égale à 60 s, cas des thermogénèses représentées par la Fig. 4 (a, b), la fréquence de base  $\nu_0$  est égale à 0,0166 Hz.

Pour obtenir une description de  $e(t)$  semblable à celle de la Fig. 6 [graphe (c)], il est ainsi nécessaire de déconvoluer la réponse instrumentale dans le domaine de fréquence compris entre zéro et 0,0830 hertz ( $5 \nu_0$ ). Pour que la restitution soit de meilleure qualité, il faut que ce domaine de fréquence soit plus vaste [entre 0 et  $13 \nu_0$  par exemple: Fig. 7(c)].

Dans l'analyse harmonique, la fonction de transfert instrumentale est utilisée entre zéro et une fréquence de coupure  $\nu_c$  qui peut être voisine de la fréquence  $\nu_n$  au delà de laquelle cette fonction de transfert est mal connue (Fig. 1). Tout dépend donc de la valeur relative de  $\nu_n$  par rapport à  $13 \nu_0$  (par exemple). Si  $\nu_n$  excède  $13 \nu_0$ , l'analyse harmonique conduira à une restitution plus satisfaisante du phénomène étudié.

En examinant la Fig. 1(a,b) on voit que l'analyse harmonique doit conduire à une très bonne restitution des thermogénèses décrites par la Fig. 4 (a, b) (respectivement, source thermique proche des couples détecteurs et source centrale).

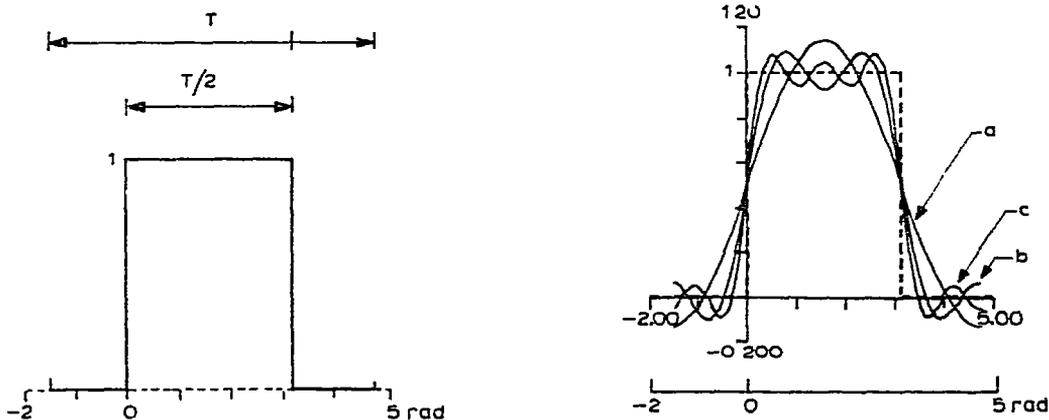


Fig 5 Allure d'un creneau de puissance d'amplitude unite

Fig 6 Description d'un creneau de puissance par une serie de Fourier comprenant respectivement deux termes (a), trois termes (b), et quatre termes (c)

Dans le cas de la thermogenèse décrite par la Fig. 4(c), la source thermique est centrale: la fréquence de coupure  $\nu_c$  ne peut excéder 0,07 Hz [Fig. 1(a)]. On peut donc prévoir que l'analyse harmonique ne permettra pas de restituer le premier retour au zéro de durée égale à 15 s (il eut fallu que  $\nu_c$  atteigne approximativement cinq fois  $1/(2 \times 15)$  Hz soit 0,0166 Hz c'est-à-dire deux fois la valeur utilisée). Au contraire, la restitution du deuxième retour au zéro, de durée égale à trente secondes, ne pose pas de problème.

Un raisonnement semblable peut être fait si l'on utilise le filtrage inverse.

Ainsi, dans le cas des thermogenèses décrites par la Fig. 4(a, b), on doit obtenir une restitution satisfaisante de l'amplitude des échelons par élimination soit des deux premiers pôles et du premier zéro  $\tau_1^*$  de la fonction de transfert (source "périphérique") soit des trois premiers pôles (source centrale)... mais aussi un retard dans le front des échelons. Ce retard est dû à la suppression incomplète du déphasage [Fig. 8(b)].

Ce développement montre qu'une connaissance sommaire de la thermogenèse étudiée peut orienter le chercheur vers telle ou telle technique en lui permettant d'estimer ses résultats.

La Fig. 9(a-d) confirme cela et présente les résultats obtenus par application de l'analyse harmonique et du filtrage inverse [thermogrammes et thermogenèses sont données par la Fig. 4(a-d)].

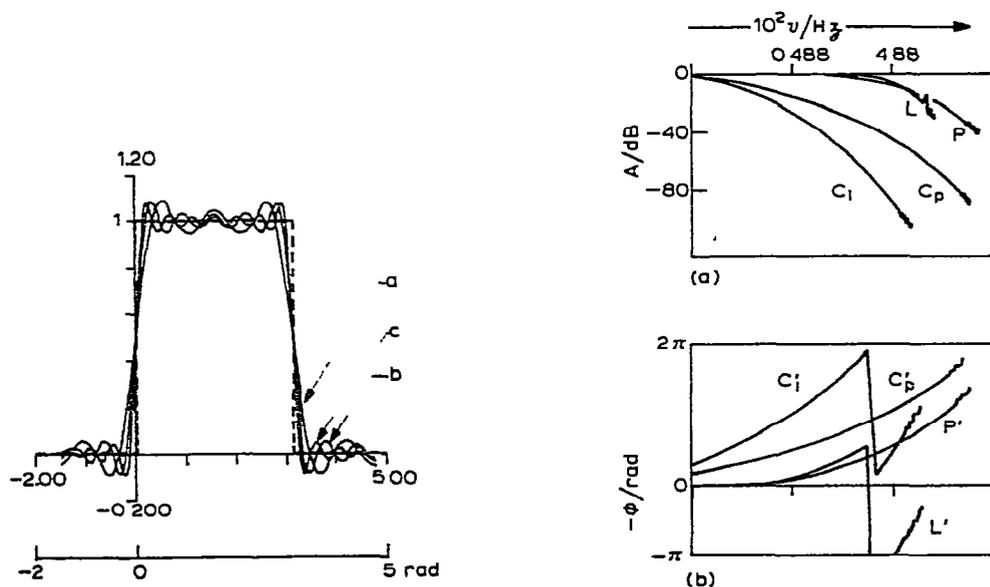


Fig 7 Description d'un créneau de puissance par une série de Fourier comprenant respectivement quatre termes (a), cinq termes (b), et six termes (c)

Fig. 8 Fonction de transfert de l'ensemble calorimètre-filtre inverse (a) Courbes de gain  $A/dB = f(\nu/Hz)$  L, source thermique centrale (élimination des trois premiers pôles de la fonction de transfert); P, source thermique périphérique (élimination des deux premiers pôles et du premier zéro) (b) Courbes de phase  $\phi/rad = f(\nu/Hz)$  L', Source centrale (élimination des trois premiers pôles de la fonction de transfert); P', source périphérique (élimination des deux premiers pôles et du premier zéro)

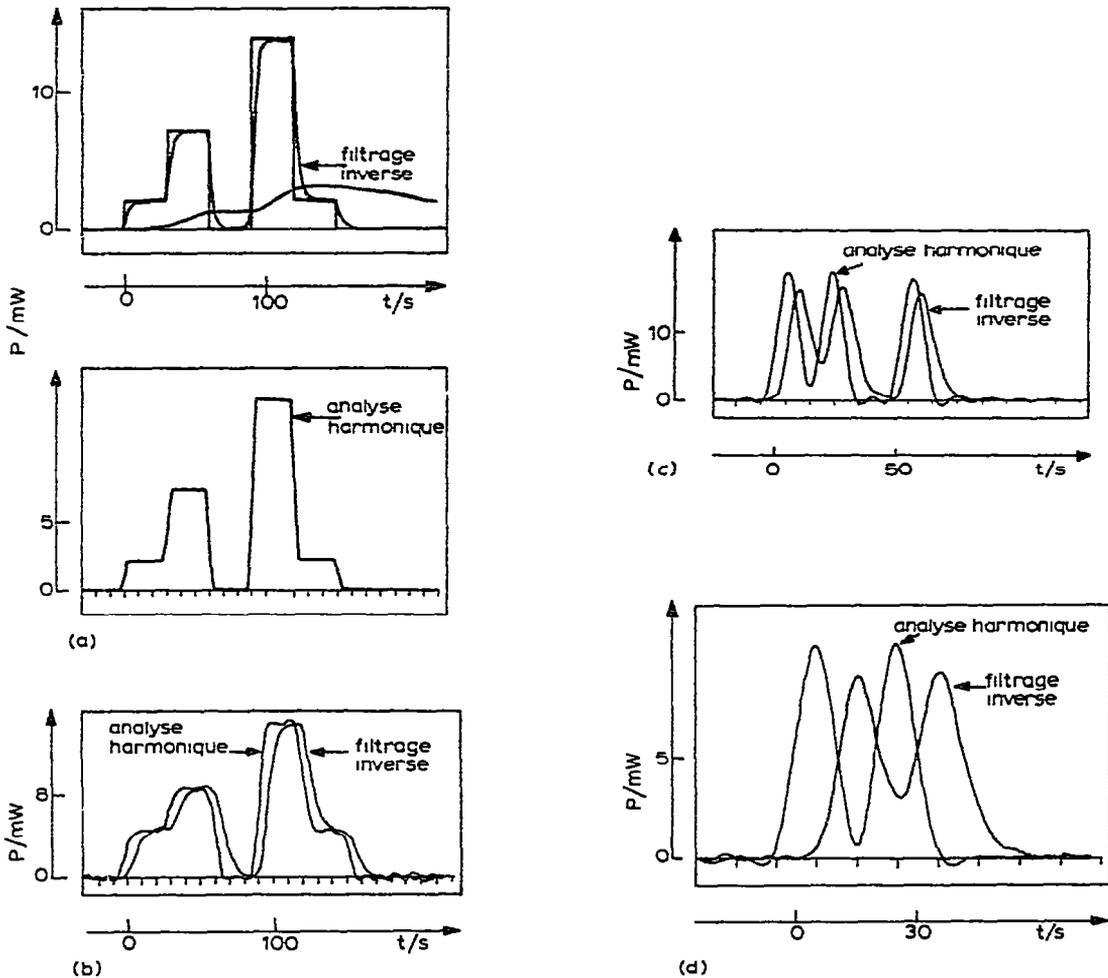


Fig 9 Resultats compares de l'analyse harmonique et du filtrage inverse. Les graphes (a), (b), (c) et (d) se rapportent aux thermogeneses representees par la Fig 4

Dans un prochain mémoire, nous préciserons les domaines d'application des techniques de déconvolution utilisées et les moyens nécessaires. Nous compléterons ainsi cette première étude comparative en orientant un choix éventuel en fonction du phénomène étudié et des moyens à disposition.

Ce travail constitue l'une des bases de ces choix puisque, quelle que soit la technique de déconvolution employée, nous avons cherché à obtenir une réponse de même qualité (même valeur du rapport signal/bruit).

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient très sincèrement pour leur aide les Services scientifiques de l'Ambassade de France à Madrid. L'un d'eux (V.T.) exprime sa reconnaissance au

Centre international des étudiants et stagiaires qui lui a accordé une bourse pour un séjour scientifique de longue durée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 E Cesari, J Navarro, V. Torra, J L Macqueron, J P Dubes et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 39 (1980) 73
- 2 J Navarro, E. Rojas et V. Torra, *An Fis.*, 68 (1973) 263
- 3 E Cesari, V. Torra, J L Macqueron, R. Prost, J P. Dubes et H Tachoire, *Actes des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, Barcelone, Espagne, juin 1980
- 4 J.P Dubes, M Barres et H Tachoire, *CR Acad Sci*, 283 (1976) 163, *Thermochim Acta* 19 (1977) 101 J P Dubes, M Barres, E. Boitard et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 39 (1980) 63
- 5 E. Cesari, V Torra, J L Macqueron, R Prost, J P Dubes et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 53 (1982) 1
- 6 J Navarro, E Rojas et V Torra, *Rev Gen Therm*, 143 (1973) 1137
- 7 Voir, par exemple, E. Cesari, V. Torra, J L. Macqueron, R. Prost, J P Dubes et H Tachoire, *Actes des Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, Barcelone, Espagne, juin 1980 J P Dubes, M Barres, E Boitard et H Tachoire, *Thermochim Acta*, 39 (1980) 63