

## **DESCRIPTION DU COMPORTEMENT DES CALORIMETRES A CONDUCTION A L'AIDE DE MODELES**

J. NAVARRO

*Catedra de Fisica, ETSIIB, Barcelona 28 (Espagne)*

E. CESARI, V. TORRA

*Departamento de Termologia, Universidad de Barcelona, Barcelona 28 (Espagne)*

J. L. MACQUERON

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

J. P. DUBES et H. TACHOIRE

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

(Reçu le 25 septembre 1980, révisé le 23 juin 1981)

### **ABSTRACT**

In the field of conduction calorimetry, several techniques give an interesting approach to thermogenesis by considering the calorimetric system as a "black box" harmonic analysis, time-domain analysis, optimization method, numerical and electronic filtering. In order to design instruments well suited to kinetic problems and study the influence of geometrical and thermal parameters, it is necessary to develop physical models describing the behaviour of the apparatuses. In this paper, several such models are presented.

### **RÉSUMÉ**

Dans le domaine de la calorimétrie à conduction, plusieurs techniques numériques et physiques permettent de restituer la thermogénèse d'un phénomène en assimilant l'instrument à une "boîte noire" (analyse harmonique, méthode d'optimisation, méthode des variables d'état, filtrages numérique ou électronique inverses, ...). Pour optimiser la construction d'instruments adaptés aux études cinétiques, étudier l'influence des paramètres géométriques et thermiques qui interviennent, il est nécessaire de développer des modèles physiques qui décrivent le comportement des appareils. Les auteurs présentent plusieurs de ces modèles et illustrent leur intérêt.

## INTRODUCTION

Etant donné le principe des mesures, tout calorimètre possède un vase réactionnel et un système détecteur qui permet de comparer les effets liés aux processus intervenant au cours de l'étalonnage et de la mesure proprement dite. Dans un calorimètre à conduction, le système détecteur-comparateur est un fluxmètre qui permet d'évaluer la quantité globale de chaleur [1,2]. Ce type d'instrument bénéficie d'une sensibilité élevée et d'une excellente stabilité dans le temps grâce à un montage différentiel de deux éléments jumelés. Cependant, étant donné son inertie, les thermogrammes enregistrés ne représentent pas exactement la thermogénèse des processus surtout lorsque celle-ci varie rapidement dans le temps. Cela constitue un handicap quand on souhaite utiliser ces appareils pour des études cinétiques. Le plus souvent, l'inertie instrumentale n'est pas intrinsèque; l'influence de la cellule laboratoire et de son contenu est déterminante [3]. Ainsi, à un instant  $t$ , la réponse calorimétrique est une fonction de tous les dégagements de chaleur qui se sont produits dans un certain intervalle de temps précédant l'instant  $t$ . Connaître cette relation de cause à effet est le premier pas à effectuer vers la connaissance de la thermogénèse: les différentes approches de cette thermogénèse sont toutes fondées sur l'assimilation des dispositifs calorimétriques à des systèmes linéaires.

*Linéarité des instruments*

Comme toutes les techniques calorimétriques modernes, la calorimétrie à conduction est une technique comparative. On admet qu'il existe une relation linéaire entre les amplitudes des effets et des causes et que cette relation fonctionnelle est invariante pour des conditions expérimentales déterminées. Pour préciser l'étendue du domaine de linéarité d'un instrument, il faut étudier les propriétés d'addition et de multiplication par un réel  $k$ . Si  $s(t)$ ,  $s_1(t)$ ,  $s_2(t)$ ... représentent la réponse du système calorimétrique à des signaux d'entrée  $e(t)$ ,  $e_1(t)$ ,  $e_2(t)$ ,..., ces propriétés peuvent être représentées par les relations suivantes. Si

$$e(t) = e_1(t) + e_2(t) + \dots$$

alors

$$s(t) = s_1(t) + s_2(t) + \dots$$

et, si

$$e_1(t) = k e(t)$$

alors

$$s_1(t) = k s(t)$$

Pour étudier cette linéarité des instruments, on peut utiliser soit des échelons de puissance  $u(t)$  soit des impulsions  $\delta(t)$ , "créneaux" dont la "largeur" n'excède pas le trois centième de la constante de temps principale de l'appareillage. La Fig. 1 montre les graphes liés à la vérification de la loi d'additivité des réponses dans le cas d'un calorimètre de type Tian-Calvet.

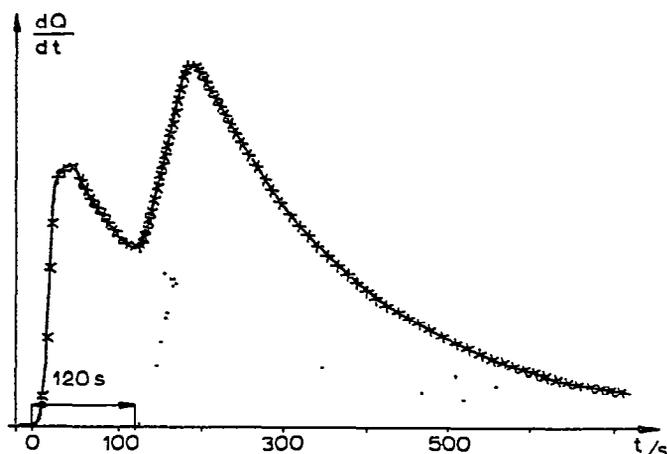


Fig 1 Vérification de la linéarité d'un calorimètre à conduction type Tian-Calvet (Loi d'additivité)  
 ●●●●, Réponses à deux impulsions séparées par 120 s, ××××, somme algébrique de ces réponses,  
 ———, thermogramme expérimental

Comme l'échelon  $u(t)$  et l'impulsion  $\delta(t)$  sont liés par la relation

$$u(t) = \int_0^t \delta(\tau) d\tau$$

les réponses respectives  $s_u(t)$  et  $s_\delta(t)$  doivent satisfaire l'équation suivante si le calorimètre utilisé est un système linéaire

$$\frac{s_u(t)}{\text{Puissance développée}} = \frac{\int_0^t s_\delta(\tau) d\tau}{\text{Energie développée par l'impulsion}}$$

### *Différentes approches de la thermogénèse*

Dans une première approche, on suppose parfaitement connues la structure et les propriétés physiques du dispositif calorimétrique. Cette connaissance des caractéristiques géométriques et thermiques de l'instrument et l'application des équations de transfert de la chaleur permettent, théoriquement, d'obtenir la relation liant les signaux d'entrée  $e(t)$  et de sortie  $s(t)$ . Comme on le rappellera, cette approche permet de prévoir plusieurs résultats expérimentaux \* [4] mais ne peut conduire à la thermogénèse que dans quelques cas particuliers très simples [5].

Dans une seconde approche, on assimile le calorimètre à une "boîte noire". Après avoir obtenu une relation fonctionnelle entre  $e(t)$  et  $s(t)$ , on atteint la thermogénèse par des méthodes numériques (analyse harmonique, optimisation, variables d'état, filtrage numérique, ...) ou physiques (filtrage électronique, ..).

Une troisième approche est fondée, à la fois, sur les deux méthodes précédentes:

\* Par exemple, l'influence sur la réponse instrumentale de la seule manipulation de la cellule laboratoire.

on peut, simultanément, faire appel à nos connaissances théoriques et construire des appareils dont l'inertie est en grande partie supprimée grâce à un asservissement.

La Fig. 2 résume ces différentes démarches.

Nous avons décrit par ailleurs l'état de nos recherches dans le domaine des méthodes numériques et physiques [6]. Une recherche internationale concertée [7] est en cours. Nous présentons ici nos travaux dans le domaine de l'utilisation de modèles calorimétriques et des équations de propagation de la chaleur.

## MODELES CALORIMETRIQUES

Les calorimètres à flux sont généralement constitués par une succession d'éléments juxtaposés. L'échange de chaleur qui se produit entre le milieu réactionnel placé dans la cellule laboratoire et le bloc isotherme affecte tous ces éléments. Il est donc possible de prévoir la réponse à une thermogénèse donnée si l'on connaît les caractéristiques géométriques et thermiques. Cette simulation, purement mathématique, permet d'étudier l'influence de tel ou tel paramètre sur la réponse de l'instrument et d'obtenir, avec précision, des informations quantitatives sur des problèmes difficiles à résoudre expérimentalement. Avant toute mise en équation, il faut choisir un modèle qui représente le système calorimétrique. Nous pouvons utiliser actuellement deux types de modèle.

Dans un premier type, on assimile le calorimètre à un empilement de  $n$  éléments homogènes définis par leur épaisseur, leur conductivité thermique et leur capacité calorifique volumique. Un de ces éléments, au moins, est relié à un puits de chaleur. A l'intérieur de chaque élément, le transfert de chaleur s'effectue uniquement par

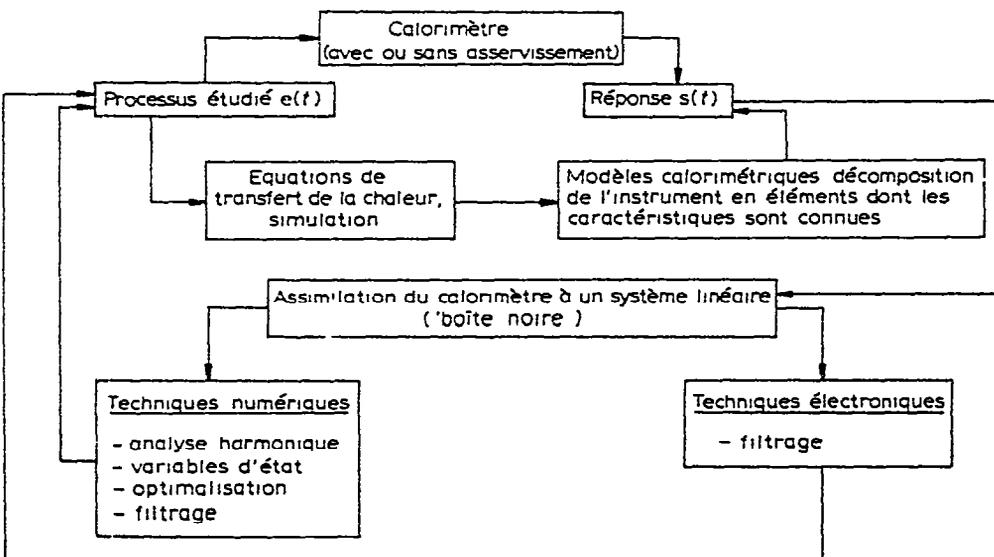


Fig 2. Différentes méthodes d'approche de la thermogénèse.

conduction. A chaque discontinuité située entre deux éléments successifs, est introduite une résistance de contact c'est-à-dire un coefficient de couplage de valeur finie. Le calorimètre est un système hétérogène par discontinuité [8].

L'étude d'un tel système est limitée actuellement aux cas dans lesquels les surfaces isothermes sont planes ou cylindriques. Ce type de modèle, à constantes distribuées, permet une représentation satisfaisante de l'ensemble des calorimètres à flux mais ne permet pas, par exemple, d'étudier l'influence des pertes latérales de chaleur ou d'une distribution irrégulière des sources.

Dans un second type de modèle, on assimile le calorimètre à un réseau de  $N$  éléments fictifs, purement capacitifs, reliés par des résistances thermiques. Contrairement à la réalité, les constantes sont alors localisées. Ce type de modèle permet d'étudier les transferts de chaleur dans un réseau à trois dimensions ce qui ne peut être fait à l'aide du modèle précédent [9].

### Modèle à constantes distribuées

#### Choix des géométries, hypothèses restrictives

Le dispositif calorimétrique est décomposé en un nombre convenable  $n$  d'éléments homogènes, contigus, selon l'une ou l'autre des géométries suivantes:

un empilement de  $n$  plaques planes à travers lesquelles la conduction se fait de façon unidirectionnelle (perpendiculairement à la surface des plaques). Cela implique que les pertes latérales soient nulles. La face extrême est liée à un milieu extérieur isotherme (puits de chaleur). Il intervient, à ce niveau, un coefficient d'échange superficiel (Fig. 3). Ce modèle est tout à fait adapté à la représentation des calorimètres à géométrie plane [10];

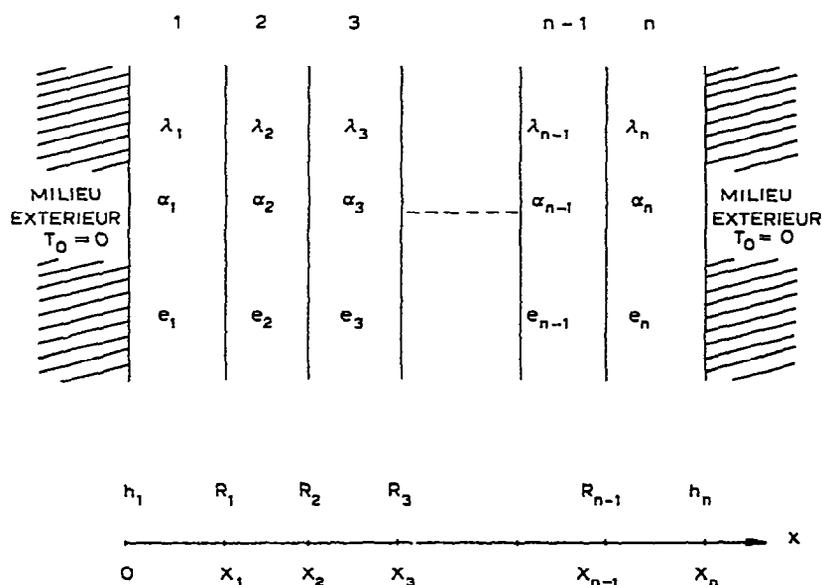


Fig. 3. Modèle calorimétrique à constantes distribuées: géométrie plane (la cellule expérimentale peut être constituée par un ou plusieurs de ces milieux homogènes).

un élément cylindrique (cellule laboratoire) entièrement entouré par une structure rayonnante, de section constante, composée de plusieurs éléments juxtaposés, le dernier étant en contact avec un milieu extérieur isotherme (Fig. 4).

La conduction est supposée radiale au sein de la cellule laboratoire (isothermes cylindriques) et unidirectionnelle dans chaque tube de flux de la structure rayonnante. Cela implique que les pertes axiales soient nulles ainsi que les pertes latérales au niveau de cette structure. Ce modèle est adapté à la description de calorimètres du type Tian-Calvet dans lesquels les piles thermoélectriques forment une structure, de section constante, rayonnant autour d'une cellule laboratoire cylindrique.

Dans ces deux modèles, chaque élément représente une zone bien définie du calorimètre, réel ou imaginé; il est supposé homogène et caractérisé par son épaisseur  $e$ , sa conductivité thermique  $\lambda$  et sa diffusivité thermique  $\alpha$  ou sa capacité calorifique volumique  $\rho c$ .

#### Conditions aux limites

Une fois la géométrie et le nombre d'éléments définis, les paramètres  $e$ ,  $\lambda$  et  $\alpha$  connus, on peut prévoir l'évolution de la température  $T(x, t)$  si l'on connaît les conditions aux limites spatiales et la distribution initiale des températures aux différentes abscisses  $x$ , appelée condition initiale  $T(x, 0)$ . La solution  $T(x, t)$  peut être recherchée sous la forme d'un produit de deux fonctions dépendant, respectivement, de l'abscisse  $x$  et du temps  $t$ . Pour un élément d'indice  $m$

$$T_m(x, t) = a_m f_m(x) g_m(t) \quad (1)$$

Les conditions aux limites spatiales sont les suivantes.

(a) Le milieu extérieur est assimilé à un puits de chaleur dont la température  $T_0$  est prise comme référence. On a donc, par convention,  $T_0 = 0$ . Sur les faces extérieures du modèle choisi ( $x = 0$  et  $x_n = X_n$ ), les pertes sont proportionnelles à l'écart de température entre ces faces et le milieu extérieur (pertes de Newton). A la frontière extérieure du premier élément, on a ainsi la relation

$$-\lambda_1 \left( \frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{x=0} = h_1 (T_0 - T_1)_{x=0} = -h_1 (T_1)_{x=0}$$

$h_1$  représente le coefficient de perte sur la face d'abscisse nulle ( $x = 0$ ). A la frontière extérieure du dernier élément, on a également

$$-\lambda_n \left( \frac{\partial T_n}{\partial x} \right)_{x=x_n} = h_n (T_n - T_0)_{x=x_n} = h_n (T_n)_{x=x_n}$$

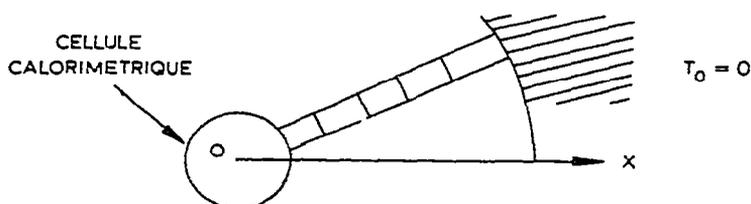


Fig 4 Modèle calorimétrique à constantes distribuées géométrie cylindro-linéaire.

$h_n$  représente le coefficient de perte sur la face d'abscisse  $x$  égale à  $X_n$  (Fig. 3). Dans le cas d'une frontière adiabatique, le coefficient de perte  $h$  est nul et le taux  $(\partial T/\partial x)$  est également nul.

(b) La densité du flux de chaleur n'est pas modifiée au passage d'un élément de rang  $(m-1)$  à un élément de rang  $m$  (contact non capacitif). Cette conservation du flux se traduit par la relation

$$-\lambda_{m-1} \left( \frac{\partial T_{m-1}}{\partial x} \right)_{x=X_{m-1}} = -\lambda_m \left( \frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=X_{m-1}}$$

Pour un ensemble de  $n$  éléments, il y a  $(n-1)$  égalités de ce type.

Dans quelques cas particuliers, on peut faire intervenir, à la frontière de certains éléments, un flux supplémentaire, positif ou négatif, pour représenter un apport d'énergie dû soit à un couplage mécanique et thermique d'un élément avec le milieu extérieur (ou avec un autre élément non contigu) soit à une dissipation Joule ou Peltier suivant une loi connue (asservissement proportionnel par exemple).

(c) A chaque discontinuité, le saut  $\Delta T$  de température est proportionnel à la densité du flux  $\Phi$  qui la traverse; il existe une résistance thermique de passage  $R$  au contact de deux éléments consécutifs. Cela peut être exprimé par des relations du type

$$\Delta T = R\Phi$$

$$(T_m - T_{m+1})_{x=X_m} = -R_m \lambda_m \left( \frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=X_m}$$

Pour un ensemble de  $n$  éléments, il existe  $(n-1)$  égalités semblables dans lesquelles la résistance peut être nulle.

Un modèle calorimétrique comprenant  $n$  éléments est caractérisé par  $3n$  paramètres propres ( $e$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$ ) et  $(n+1)$  paramètres de couplage. Pour un modèle comprenant seulement cinq éléments, 21 paramètres doivent être définis. Etant donné la géométrie de ce modèle, nous ne pouvons simuler que des distributions initiales de température  $T(x, 0)$  correspondant à des isothermes planes ou cylindriques.

#### *Application de l'équation de transmission de la chaleur*

Toute solution [relation (1)] doit satisfaire l'équation de Fourier. Pour un élément plan d'indice  $m$

$$\left( \frac{\partial T_m}{\partial t} \right) = \alpha_m \left( \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} \right)$$

Pour un élément cylindrique

$$\left( \frac{\partial T_1}{\partial t} \right) = \alpha_1 \left( \frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} \right)$$

En écartant les solutions physiquement inacceptables, on peut montrer que les

solutions particulières de ces équations sont de la forme

$$a_m \cos(\Omega_m x - \phi_m) \exp(-\Omega_m^2 \alpha_m t)$$

pour un élément plan d'indice  $m$  et de la forme

$$a_1 J_0(\Omega_1 r) \exp(-\Omega_1^2 \alpha_1 t)$$

pour un premier élément de symétrie cylindrique ( $J_0$  représente la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro).

Une solution particulière ne pouvant représenter, à elle seule, le phénomène, on exprimera la température par une somme infinie de termes. Par exemple

$$T_m(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} T_{m,i}(x, t)$$

$$T_m(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_{m,i} \cos(\Omega_{m,i} x - \phi_{m,i}) \exp(-\Omega_{m,i}^2 \alpha_m t)$$

La conservation du flux de chaleur, au passage de deux éléments consécutifs, implique l'identité des fonctions du temps pour l'ensemble des  $n$  éléments: les constantes de temps des termes exponentiels sont donc communes à tous les éléments du modèle calorimétrique

$$\Omega_{1,i}^2 \alpha_1 = \Omega_{2,i}^2 \alpha_2 = \dots = \Omega_{m,i}^2 \alpha_m = \dots = \Omega_{n,i}^2 \alpha_n = \frac{1}{\tau_i}$$

L'ensemble des conditions aux limites spatiales conduit à un système homogène de  $2n$  équations linéaires\*. Ce système permet d'exprimer tous les coefficients  $\phi_{1,i}$  à  $\phi_{n,i}$  et tous les rapports des coefficients d'amplitude  $a_{m,i}/a_{m+1,i}$  en fonction des pulsations  $\Omega_i$ , c'est-à-dire des constantes de temps  $\tau_i$ .

Par élimination successive de ces  $2n$  coefficients, on obtient une équation transcendante

$$F(\tau) = 0$$

qui admet une infinité discrète de racines réelles.  $F(\tau)$  représente le système de  $2n$  équations: il relie les constantes de temps  $\tau_i$  aux paramètres géométriques et thermiques des éléments et aux conditions aux limites spatiales.

La résolution de l'équation transcendante permet d'obtenir les constantes de temps  $\tau_i$  puis toutes les fonctions des coordonnées

$$f_{m,i}(x) = \cos(\Omega_{m,i} x - \phi_{m,i})$$

pour l'élément d'indice  $m$  et

$$f_{1,i}(r) = J_0(\Omega_{1,i} r)$$

pour un premier élément cylindrique.

---

\* ( $n-1$ ) équations de conservation du flux, ( $n-1$ ) équations de la température au passage entre deux éléments constitutifs, deux équations de la température au niveau des faces extrêmes du modèle (conditions aux limites)

Les coefficients d'amplitude  $a_{m,i}$ , sont les coefficients du développement de Fourier de la distribution initiale de température  $T(x, 0)$ , fonction que l'on se donne. Pour un domaine d'indice  $m$

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_{m,i} f_{m,i}(x) = T_m(x, 0)$$

Les fonctions des coordonnées constituent une suite de fonctions orthogonales à condition de procéder à une pondération fondée sur la valeur des capacités calorifiques volumiques  $(\rho c)_m$  des différents éléments  $m$ . Les coefficients d'amplitude sont alors obtenus par intégration de fonctions simples.

Ainsi, pour l'élément d'indice  $m$ , nous avons

$$a_{m,i} = \frac{\sum_{p=1}^{p=n} \int_{X_{p-1}}^{X_p} (\rho c)_p (a_{p,i}/a_{m,i}) T(x, 0) f_{p,i}(x) dx}{\sum_{p=1}^{p=n} \int_{X_{p-1}}^{X_p} (\rho c)_p (a_{p,i}/a_{m,i})^2 f_{p,i}^2(x) dx}$$

#### Résolution numérique

Une technique numérique classique, applicable à l'aide de calculateurs peu puissants, permet d'obtenir les racines de l'équation transcendante

$$F(\tau) = 0$$

Suivant l'étude envisagée et le degré de convergence de la série obtenue, on calcule un nombre plus ou moins élevé de constantes de temps  $\tau_i$  (de  $\tau_1$  à  $\tau_M$ ).

La température dans l'élément de rang  $m$ , à l'abscisse  $x$ , est alors connue avec l'approximation d'une série limitée à  $M$  termes

$$T_m(x, t) = \sum_{i=1}^{i=M} a_{m,i} f_{m,i}(x) \exp(-t/\tau_i)$$

Dans la plupart des cas, les six premiers termes de la série sont suffisants lorsqu'on souhaite connaître simplement les constantes de temps principales, les temps de demi-déviations et l'instant où, à la suite d'une impulsion thermique, la réponse du système calorimétrique atteint une valeur maximale.

La grandeur physique fournie par les calorimètres à conduction est, le plus souvent, une force électromotrice thermoélectrique proportionnelle à la différence de température entre deux "plans" d'abscisses  $X_k$  et  $X_l$ . Lorsque la condition initiale correspond à la production d'une impulsion dissipée au sein de la cellule laboratoire, la réponse de l'instrument est représentée, dans l'espace temporel, par la relation

$$h(t) = A \{ T(X_k, t) - T(X_l, t) \} = A \sum_{i=1}^{i=M} a_i \{ f_i(X_k) - f_i(X_l) \} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

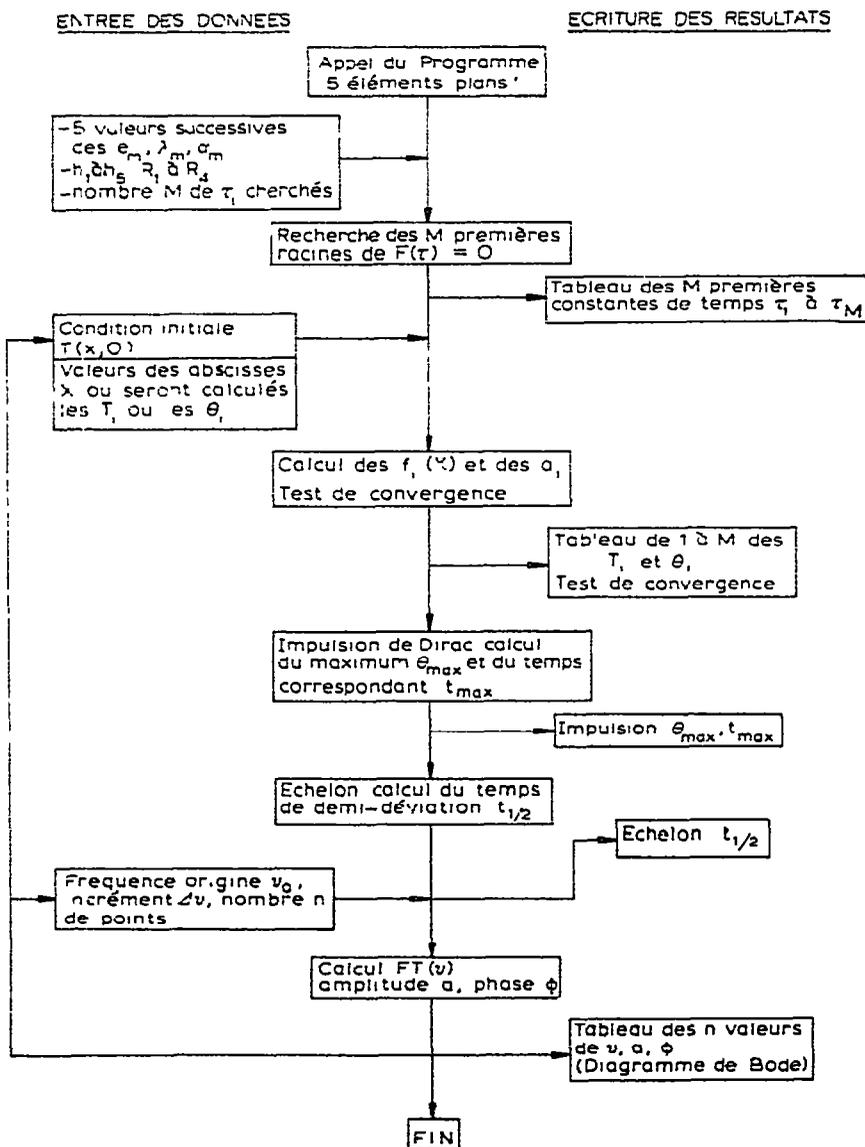
soit

$$h(t) = A \sum_{i=1}^{i=M} \theta_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Dans cette relation,  $A$  représente le rendement thermoélectrique moyen du calorimètre. Si ce rendement est exprimé en volt par degré,  $h(t)$  est exprimée en volt dans ce cas particulier. La transformation de Fourier nous permet de passer de l'espace des temps à l'espace des fréquences.

Cette dernière expression  $FT(\nu)$  de la fonction de transfert permet de tracer le diagramme de Bode du dispositif calorimétrique c'est-à-dire l'amplitude et la phase de sa réponse à une dissipation sinusoïdale de chaleur en fonction de sa fréquence (analyse harmonique).

La résolution numérique est effectuée sur ordinateur à partir de programmes rédigés en langage FORTRAN ou BASIC\*. Le déroulement d'un programme est schématisé dans le tableau ci-dessous; l'exemple proposé correspond à un empilement de cinq éléments plans.



\* On peut obtenir ces programmes sur simple demande auprès des auteurs

### *Modèle à constantes localisées*

La forme de l'équation générale du transfert de la chaleur par conduction peut être simplifiée en utilisant un modèle analogue à un réseau électrique de résistances et de capacités. L'ensemble des équations aux dérivées partielles et des relations traduisant les conditions aux limites conduit alors à un système d'équations différentielles linéaires.

Pour obtenir ce système, il est nécessaire de décomposer le dispositif calorimétrique en  $N$  domaines. Dans chacun de ces domaines, la température est supposée rigoureusement uniforme: cela revient à attribuer à chacun une conductivité thermique infinie. La résistance thermique des différents milieux et les résistances de passage entre ces milieux sont "remplacées" par un couplage purement résistif entre ces domaines. Le dispositif calorimétrique est ainsi assimilé à un réseau électrique résistances-capacités: les résistances correspondent aux résistances thermiques (leurs inverses représentent les coefficients de couplage), les capacités correspondent aux capacités calorifiques.

L'assimilation d'un système réel à un ensemble fictif de  $N$  domaines constitue une approche grossière mais le formalisme mathématique est simple. Il permet d'obtenir une forme analytique exacte de la réponse du modèle.

Dans le cas où il est impossible d'attribuer une conductivité thermique infinie aux matériaux, la résolution mathématique fait intervenir une équation générale aux dérivées partielles. Au contraire, si l'on peut attribuer à chaque élément de conductivité infinie des dimensions non nulles, c'est la méthode de résolution par les différences finies qu'on utilise. Purement numérique, cette méthode de résolution donne, point par point et non sous une forme analytique, l'évolution de la température en fonction du temps.

Une telle approche a déjà permis d'obtenir des résultats très intéressants, en particulier, de mesurer des diffusivités thermiques et des résistances de contact [5].

#### *Formalisme mathématique*

Nous assimilons le dispositif calorimétrique réel à un système comprenant  $N$  domaines ( $N$  corps fictifs) chacun de capacité calorifique  $C_i$ , reliés les uns aux autres par des coefficients de couplage  $P_{i,k}$ . Le bilan énergétique est donc exprimé, dans chaque domaine  $i$ , par la relation suivante

$$W_i(t) = C_i \frac{dT_i}{dt} + \sum_{k \neq i}^N P_{i,k} (T_i - T_k)$$

avec  $i = 1, \dots, N$  (Fig. 5).

Dans cette expression,  $W_i(t)$  représente la puissance développée à l'instant  $t$ , dans le domaine  $i$ , soit par un effet Joule soit par une réaction chimique. Le bilan précédent exprime qu'une partie de l'énergie libérée dans le domaine  $i$ , au cours d'un intervalle de temps  $dt$ , élève la température de ce domaine et qu'une autre partie passe du domaine  $i$  à l'ensemble des autres domaines  $k$ . Cette dernière fuite, du type perte de Newton, résulte du couplage de l'élément  $i$  à tous les autres éléments  $k$ .

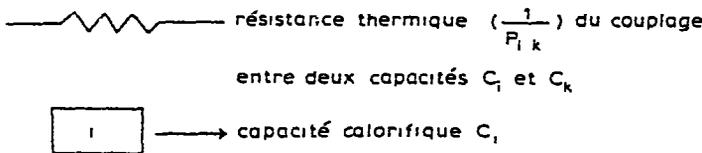
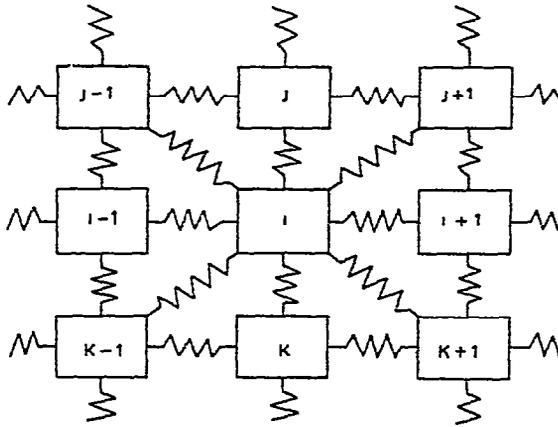


Fig 5 Modèle calorimétrique à constantes localisées

Dans l'expression précédente, les grandeurs  $C_i$  et  $P_{ik}$  ( $= P_{ki}$ ) sont positives.

Les systèmes calorimétriques à conduction comportent habituellement un puits de chaleur (thermostat) dont la température  $T_0$  peut être prise comme référence ( $T_0 = 0$ ). Les fuites thermiques de l'élément  $i$  vers le thermostat sont donc de la forme  $P_i T_i$ .

Dans le cas où les puissances  $W_i(t)$  sont assimilables à des impulsions (produites à l'instant initial,  $t = 0$ ), la solution du système d'équations différentielles est de la forme

$$T_i(t) = \sum_{j=1}^N a_{i,j} \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right)$$

Quand les puissances  $W_i(t)$  sont des fonctions du temps, l'expression de la solution  $T_i(t)$  reflète l'influence de ces fonctions  $W_i(t)$ . Notre but étant limité à la recherche de la fonction de transfert de l'instrument, ce dernier cas ne nous concerne pas. Dans le cas général, la réponse est évidemment un produit de convolution des termes  $T_i(t)$ .

#### Résolution

Admettons que le calorimètre soit représenté par  $N$  éléments couplés totalement ou partiellement (entre eux et avec un thermostat). Prenant pour référence la température de ce thermostat, nous pouvons écrire

$$W_i(t) = C_i \frac{dT_i}{dt} + \sum_{k \neq i}^N P_{ik}(T_i - T_k) + P_i T_i$$

L'application de la transformation de Laplace conduit à la relation suivante si le calorimètre, initialement en équilibre thermique [ $T_i(0) = 0$ ], est le siège d'une impulsion au sein de l'élément  $i$

$$C_i T_i(p) p + \sum_{k \neq i}^N P_{ik} [T_i(p) - T_k(p)] + p_i T_i(p) = 1$$

Dans cette expression

$$T(p) = L\{T(t)\} = \int_0^{+\infty} e^{-pt} T(t) dt$$

Une simple manipulation algébrique conduit à la relation

$$\frac{P_{i,1}}{C_1} T_1(p) + \dots + \frac{P_{i,i-1}}{C_i} T_{i-1}(p) - \left( p + \frac{P_i + \sum_{k \neq i}^N P_{ik}}{C_i} \right) T_i(p) + \frac{P_{i,i+1}}{C_i} T_{i+1}(p) + \dots + \frac{P_{i,N}}{C_i} T_N(p) = -\frac{1}{C_i} \quad (i = 1, \dots, N)$$

Pour les éléments qui ne sont pas le siège d'une libération d'énergie, le deuxième membre de cette relation est nul.

Le système d'équations peut alors être résolu

$$T_i(p) = \frac{\Delta_i(p)}{\Delta(p)}$$

avec

$$\Delta(p) = \begin{vmatrix} -\frac{P_i + \sum_{k \neq 1}^N P_{1,k}}{C_1} - p & \frac{P_{1,2}}{C_1} & \dots & \frac{P_{1,N}}{C_1} \\ \frac{P_{2,1}}{C_2} & -\frac{P_2 + \sum_{k \neq 2}^N P_{2,k}}{C_2} - p & \dots & \frac{P_{2,N}}{C_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{P_{N,1}}{C_N} & \frac{P_{N,2}}{C_N} & \dots & -\frac{P_N + \sum_{k=1}^{N-1} P_{N,k}}{C_N} - p \end{vmatrix}$$

Pour obtenir le déterminant  $\Delta_i(p)$ , il suffit de remplacer, dans le déterminant

$\Delta(p)$ , la colonne de rang  $i$  par la colonne des termes indépendants

$$\Delta_i(p) = \begin{vmatrix} \vdots & -\frac{1}{C_1} & \vdots \\ \vdots & -\frac{1}{C_2} & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & -\frac{1}{C_N} & \vdots \end{vmatrix}$$

L'exemple choisi correspond au dégagement de 1 J dans chaque élément capacitif. Dans notre modèle, le dénominateur est un polynôme de degré  $N$  et le numérateur un polynôme de degré  $M$  inférieur ou égal à  $N - 1$ . Comme l'équation

$$\Delta(p) = \sum_{n=0}^N C_n p^n = 0$$

nous donne les pôles du système, nous pouvons écrire

$$T_i(p) = \frac{\Delta_i(p)}{\Delta(p)} = \frac{\Delta_i(p)}{\prod_j (-\omega_j - p)} = \sum_{j=1}^N \frac{a_{i,j}}{p + \omega_j} = \sum_{j=1}^N \frac{a_{i,j}}{p + \frac{1}{\tau_j}}$$

On définit les constantes de temps  $\tau_j$  par la relation

$$\tau_j = \frac{1}{\omega_j} \quad (\text{Fig. 6})$$

Les coefficients  $-\omega_j$  sont les valeurs propres de la matrice  $\Delta(p)$ ; toutes ces valeurs propres sont négatives. Les valeurs positives ou complexes n'ont pas de sens physique pour un système calorimétrique qui retourne à un état d'équilibre thermique. La connaissance des fonctions  $T_i(p)$  nous permet d'atteindre la fonction  $T_i(t)$  par une transformation de Laplace inverse.

$$T_i(t) = L^{-1}\{T_i(p)\} = \sum_{j=1}^N a_{i,j} e^{-t/\tau_j}$$

La réponse impulsionnelle  $h(t)$  du modèle est elle-même une combinaison des fonctions  $T_i(t)$ , combinaison qui dépend de la nature du détecteur.

$$h(t) = \sum b_i T_i(t) = \sum a_j \exp(-t/\tau_j)$$

#### *Localisation spatiale des sources d'énergie*

Le formalisme précédent nous permet de mettre en évidence, de façon simple, l'influence de l'emplacement des sources au sein de la cellule laboratoire. La valeur des coefficients  $a_{i,j}$  est modifiée par le déplacement de ces sources. Lorsqu'on produit une impulsion au sein d'un seul domaine, la colonne des coefficients  $1/C_i$  du déterminant  $\Delta_i(p)$  possède un seul terme différent de zéro. La position de cet

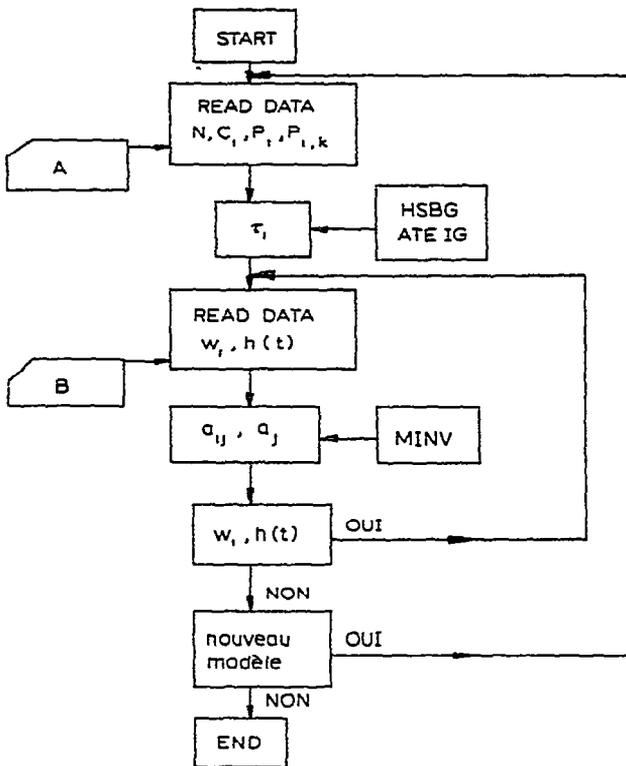


Fig 6 Modèle à constantes localisées, principe du calcul Dans la première partie, les données (A) sont constituées par les caractéristiques géométriques et thermiques du modèle. Les sous-programmes HSBG et ATEIG du Scientific Subroutine Program IBM permettent d'obtenir les constantes de temps  $\tau_i$ . Dans la seconde partie, le sous-programme MINV (modifié) conduit aux coefficients  $a_{ij}$  et  $a_j$ . Les données (B) sont alors liées à la localisation des sources de chaleur et à la nature du détecteur.

élément influence considérablement la valeur du déterminant  $\Delta_i(p)$  donc la valeur des coefficients  $a_{ij}$ .

#### Remarques

Contrairement à la méthode des différences finies [11], l'utilisation des deux modèles proposés conduit directement à une représentation analytique de la fonction de transfert du système étudié.

Dans le cas du modèle à constantes distribuées, la réponse impulsionnelle  $h(t)$  est représentée en toute rigueur par une série infinie

$$h(t) = \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

Au cours du calcul, on limite arbitrairement cette série à un nombre  $M$  fini de termes.  $M$  doit être d'autant plus grand qu'on désire représenter  $h(t)$  avec précision au niveau de l'instant initial ( $t=0$ ) ou déterminer l'amplitude et la phase de la fonction de transfert  $FT(\nu)$  dans le domaine des fréquences élevées.

La Fig. 7 illustre cela: on constate qu'à partir du moment où la réponse  $h(t)$  émerge du bruit de fond, à l'issue d'un "temps mort", les trois premiers termes de la série précédente fournissent une représentation correcte du signal. Par contre, la description de ce "temps mort" exige un nombre de termes très élevé.

Dans le cas du modèle à constantes localisées sur  $N$  corps, la réponse impulsionnelle  $h(t)$  est exprimée par une somme de  $N$  termes. Le signal calculé à partir de ces  $N$  termes représente donc la réponse exacte de ce modèle dans la totalité de l'espace temporel ou de l'espace des fréquences.

La plupart des "simulations" présentées sont réalisées sur des modèles de calorimètres non différentiels. On peut soit considérer que le "bloc calorimétrique" est parfaitement isotherme soit considérer qu'il possède des caractéristiques géométriques et thermiques propres.

La résolution complète du problème du transfert de la chaleur dans le cas d'un calorimètre différentiel (avec bloc non isotherme) fait intervenir un nombre deux fois plus grand d'équations: le modèle à constantes distribuées est représenté par deux "séries imbriquées".

Dans la simulation d'un instrument rigoureusement différentiel, il apparaît une

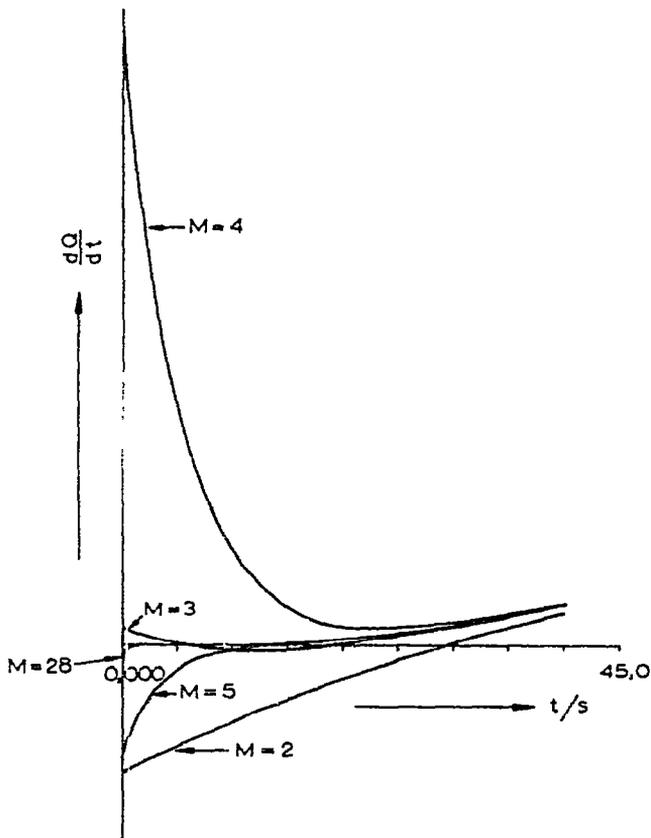


Fig. 7. Réponse impulsionnelle  $h(t)$  d'un modèle à constantes distribuées: influence, vers l'origine des temps, du nombre  $M$  de termes exponentiels sur la représentation du signal  $h(t)$ . Dans le cas particulier étudié,  $\tau_1 = 185.7$  s;  $\tau_2 = 80$  s;  $\tau_3 = 14.1$  s;  $\tau_4 = 5.6$  s;  $\tau_5 = 5.09$  s - - - -  $\tau_{28} = 0.09$  s.  $M = 2, 3, 4, 5$  et 28.

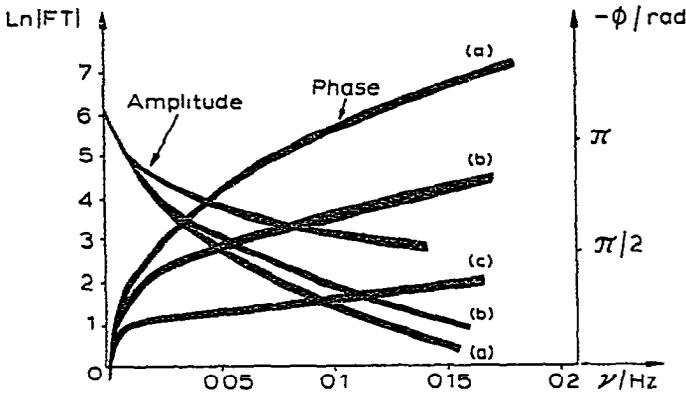


Fig. 8 Modèle à constantes localisées Influence d'une variation de 20% de la résistance thermique  $R$  de passage cellule-détecteur sur les fonctions de transfert correspondant à trois sources L'épaisseur du trait indique le domaine de variation de la fonction de transfert (module et phase) (a) Source située sur l'axe de la cellule, (b) source médiane; (c) source proche de la périphérie de la cellule

symétrie parfaite des grandeurs géométriques et thermiques. Le signal obtenu est proportionnel à la différence entre deux écarts de température (en des points symétriques). On peut choisir, comme nouvelle fonction  $T$ , la différence de température entre deux points symétriques: le nombre total d'équations est alors divisé par deux. On est ramené au cas d'un modèle non différentiel.

Ces résultats montrent qu'avec un montage différentiel, mais un bloc non isotherme, l'enregistrement d'un débit thermique constant n'est pas une condition suffisante pour que la cellule calorimétrique soit en équilibre thermique. La simulation d'un simple montage et démontage de la cellule calorimétrique laboratoire est réalisée en faisant varier la valeur de la résistance thermique de passage cellule-détecteur. La Fig. 8 donne un exemple: la représentation de la fonction de transfert

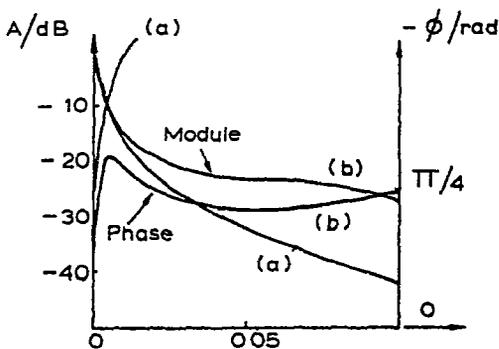


Fig. 9. Modèle à constantes distribuées Influence de l'emplacement du dégagement de chaleur sur la fonction de transfert d'un calorimètre à conduction (module et phase). (a) Source située sur l'axe de la cellule; (b) source proche de la périphérie de la cellule

$$A = 20 \log \frac{|FT|_{\nu}}{|FT|_{\nu=0}}$$

FT( $\nu$ ) met en évidence des variations très importantes dans le domaine des hautes fréquences.

L'emplacement et la géométrie des sources thermiques ont une influence considérable sur la fonction de transfert des instruments. La simulation du déplacement de ces sources au sein de la cellule laboratoire fait apparaître une "anomalie" dans l'évolution de la phase lorsque la source thermique est relativement proche du détecteur (inversion dans un certain domaine de fréquence). Fig. 9. Nous avons pu vérifier expérimentalement ce résultat: il montre que, dans l'expression de la fonction de transfert sous la forme

$$H(p) = \frac{P(p)}{\prod_{i=1}^n (1 + \tau_i p)}$$

le terme  $P(p)$  est un polynôme contenant des termes en  $p$ .

### Conclusion

L'utilisation des modèles présentés permet de prévoir, d'une manière quantitative, l'influence sur la réponse d'un calorimètre de chacun des nombreux paramètres géométriques et thermiques qui interviennent. On a pu ainsi mettre en évidence le rôle des résistances thermiques situées aux contacts cellule-détecteur et détecteur-bloc calorimétrique. De même, on a pu relier l'efficacité théorique d'un asservissement par effet Peltier au taux d'asservissement (cela pour différents types de calorimètre).

On conçoit que cette approche soit particulièrement utile au moment de la conception d'un nouvel instrument. Pour l'utilisateur d'un appareil, son but principal c'est de conduire à l'obtention d'une fonction de transfert qui rende compte de façon complète et exacte du comportement du calorimètre. On dispose actuellement d'un groupe d'algorithmes qui conviennent parfaitement à une étude des différents paramètres géométriques et thermiques. Pour l'avenir, il s'agira d'optimiser les modèles utilisés.

### REMERCIEMENT

Les auteurs remercient très sincèrement les Services Scientifiques de l'Ambassade de France à Madrid. Leur aide a permis de développer cette collaboration entre les quatre laboratoires.

### BIBLIOGRAPHIES

- I A Tian, Recherches sur la Calorimétrie par Compensation. Emploi des Effets Peltier et Joule, Louis Jean, Gap, 1933. E. Calvet et H Prat, Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1956 E. Calvet et H Prat, dans H.A. Skinner (Ed ), Recent Progress in Microcalorimetry, Pergamon Press, Oxford, 1963

- 2 Voir, par exemple, pour la description de quelques types d'instrument, M. Laurent et J L Macqueron, C R. Acad Sci., Ser B, 266 (1968) 113 I Wadsø, Acta Chem Scand., 22 (1968) 927 P Monck et I Wadsø, Acta Chem Scand., 22 (1968) 1842, 23 (1969) 29 J L Petit et C Brie, C R Acad Sci., 267 (1968) 1380 A Gery, G. Sinicki, M. Laurent et J L Macqueron, Proc 1st Int Conf Calorim Thermodyn., Polish Scientific Publishers, Varsovie, 1969, p 72 W Zielenkiewicz et T Krupa, Proc 1st Int Conf Calorim Thermodyn., Polish Scientific Publishers, Varsovie, 1969, p 397 P Barberi Brevet CEA, ref EN 7019-831, 1970 P Barberi, Microcalorimetre Differentiel Miniaturise, Note CEA No 1623 P Barberi, Rev Gen Therm., 124 (1972) 307
- 3 H Tachoire et R Roux, C R Acad Sci., 261 (1965) 63
- 4 V Torra, These, Barcelone, 1970 E Rojas, These, Barcelone, 1971 J L Macqueron, J Navarro et V Torra, An Fis., 73 (1977) 163 J Oliveras, These, Barcelone, 1978
- 5 M Laurent, These Sciences Physiques, Lyon, 1969 A Degiovanni, These Sciences Physiques, Lyon, 1975 G Sinicki, These Sciences Physiques, Lyon, 1975
- 6 Voir, par exemple, J Navarro, E Rojas et V Torra, Rev Gen Therm., 143 (1973) 1137 J P Dubes, M Barres et H Tachoire, Thermochim Acta, 19 (1977) 101 J P Dubes, E Boitard, M Barres et H Tachoire, Thermochim Acta, 39 (1980) 63.
- 7 Actes de la 1ere Conference Internationale de Thermocinetique, Nieborow, Pologne, juin 1977 Actes 2eme Conf Int Thermocinet., Cadarache, France, mai 1979
- 8 G Laville, C R Acad. Sci., 240 (1955) 1060 R Roux et H. Tachoire C R Acad Sci., 261 (1965) 331 R Roux, Le probleme du Mur Hétérogene, Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, Paris, 1966. F M Camia, Traité de Thermocinétique Impulsionnelle, Dunod, Paris, 1967 M Hattori, S Tanaka et K Amaya, Bull Chem Soc Jpn., 43 (1970) 1027 S Tanaka et K Amaya, Bull Chem Soc Jpn., 43 (1970) 1032. J L Macqueron, A Degiovanni, A Gery et G Sinicki, Cah Therm., 1B (1971) 128 E Cesari, V Torra, J L Macqueron et J Navarro, Actes 3eme Reunion Calorim Anal Therm., Real Sociedad de fisica y quimica, Barcelone, 1977, p 265 J L Macqueron, J Navarro et V Torra, Actes 3eme Reunion Calorim Anal Therm., Real Sociedad de fisica y quimica, Barcelone, 1977, p 90 J L Macqueron, J Navarro et V Torra, An Fis., 73 (1977) 163
- 9 G.T Armstrong, K L Churney et E D West, Natl Bur Stand (U S), Int Rep., 73 (1973) 184 E Margas et W Zielenkiewicz, Bull Acad Pol Sci., 26 (1978) 503
- 10 J L Macqueron, A Nouailhat et A Davoine, C R Acad Sci., 258 (1964) 845 J L Macqueron et A Nouailhat, Colloq Int CNRS, 156 (1967) 31 J L Macqueron, G Sinicki et R Bernard, C R Acad Sci., 259 (1964) 1390, 266 (1968) 1 J L Petit et C. Brie, C R Acad Sci., 267 (1968) 1380 I Wadsø, Acta Chem Scand., 22 (1968) 927 P Monck et I Wadsø, Acta Chem Scand., 22 (1968) 1842, 23 (1969) 29 S Delin, P Monck et I Wadsø, Sci Tools, 16 (1969) 22 A Gery, G Sinicki, M Laurent et J L Macqueron, Proc 1st Int Conf. Calorim Thermodyn Polish Scientific Publishers, Varsovie, 1969, p 149. J.L Macqueron, J. Navarro, L. Ouziel, E Rojas et V Torra, C R. Acad Sci., 275 (1972) 529
- 11 R D Richmyer, Difference Methods for Initial Value Problems, Interscience, New York, 1957 V Torra, Thèse, Barcelone, 1970 A Degiovanni, Thèse, Lyon, 1975 G Sinicki, Thèse, Lyon, 1975