

# Modèle réduit pour la DSC : Application aux solutions binaires

Stéphane GIBOUT<sup>1\*</sup>, Erwin FRANQUET<sup>1</sup>, William MARÉCHAL<sup>1</sup>, Jean-Pierre BÉDÉCARRATS<sup>1</sup>, Jean-Pierre DUMAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Pau & Pays Adour, LaTEP-EA 1932  
Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés, ENSGTI  
Rue Jules Ferry, BP 7511, PAU F-64075, France  
\*(auteur correspondant : stephane.gibout@univ-pau.fr)

**Résumé** - Nous présentons dans cette communication nos réflexions et résultats autour de la modélisation des phénomènes énergétiques intervenant au cours d'expériences de calorimétrie. Nous montrons en particulier qu'il est possible de s'abstraire de la géométrie exacte de l'échantillon, en considérant une géométrie sphérique équivalente (sous certaines hypothèses). Cette approche permet d'améliorer *in fine* la méthode l'identification des propriétés énergétiques.

## Nomenclature

$c$	chaleur spécifique, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Phi$	flux (thermogramme), W
$h$	enthalpie massique, $J \cdot kg^{-1}$	$\Omega$	domaine, $m^3$
$L$	Chaleur latente massique, $J \cdot kg^{-1}$	$\partial\Omega$	surface, $m^2$
$r$	rayon, m	<i>Indices et exposants</i>	
$T$	température, K	$A$	solvant
$t$	temps, s	$cyl$	géométrie cylindrique
$x$	concentration massique, %	$E$	eutectique
$z$	hauteur (cylindre), m	$L$	solide
<i>Symboles grecs</i>		$M$	équilibre / liquidus
$\alpha$	coefficient d'échange global, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	$P$	plateau
$\beta$	vitesse de réchauffement, $K \cdot s^{-1}$	$S$	solide
$\lambda$	conductivité thermique, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$sph$	géométrie sphérique
$\rho$	masse volumique, $kg \cdot m^{-3}$		

## 1. Introduction

Comme toutes les techniques instrumentales, la calorimétrie est poussée à ces limites pour améliorer la précision des mesures et tenter d'accéder à de nouvelles grandeurs. Une des voies possibles consiste à modéliser les transferts au sein de l'échantillon puis à analyser une mesure expérimentale au travers du filtre que peut être une méthode d'inversion [1].

Outre les difficultés liées à la qualité de la mesure et à l'inversion elle même, ce type d'approche lève deux difficultés spécifiques qui sont :

1. la définition de la géométrie réelle d'échantillon (qui a une dimension caractéristique de l'ordre du mm et qui est donc sujet aux effets de la tension superficielle)
2. les temps de calculs, les algorithmes d'inversion étant généralement itératifs et donc très dépendants de la vitesse du code de calcul direct.

Pour contourner ces deux inconvénients, nous avons choisi au laboratoire de s'abstraire de la géométrie et de construire un modèle réduit 1D pseudo-sphérique simplifié donc plus rapide.

Nous avons pu montrer que ce modèle est parfaitement valide pour la détermination des propriétés énergétiques intrinsèques dans le cas des corps purs [2].

Nous présentons ici une validation de ce modèle dans le cas de solutions binaires. Ainsi pour différentes solutions, différentes géométries et différentes vitesses de réchauffement, nous avons comparé les thermogrammes obtenus par le modèle complet (2D cylindrique) et le modèle réduit (1D pseudo-sphérique).

## 2. Présentations des modèles

Nous modélisons ici les transferts thermiques au sein d'un matériau, subissant ou non un changement de phase selon l'équation d'état choisie. Les géométries cylindriques et sphériques seront considérées (cf. Fig. 1).

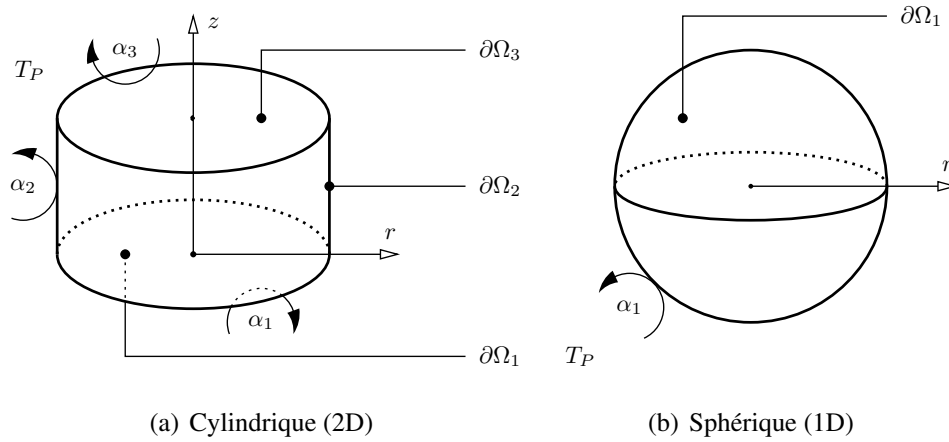


Figure 1 Les deux géométries choisies pour le système

### 2.1. Transferts thermiques

Indépendamment de la géométrie choisie, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad \text{sur } \Omega \quad (1)$$

avec  $h$  l'enthalpie massique du matériau (supposé homogène et isotrope),  $\rho$  la masse volumique et  $\lambda$  la conductivité thermique. Les conditions aux limites associées s'expriment en introduisant les coefficients d'échange globaux équivalents  $\alpha_i$  :

$$-\lambda \nabla \cdot \mathbf{n} = \alpha_i \cdot (T - T_P) \quad \text{sur } \partial\Omega_i \quad (2)$$

avec  $\partial\Omega = \cup_i \partial\Omega_i$  la frontière de l'échantillon.

### 2.2. Équation d'état

La fermeture du système s'obtient en se donnant une équation d'état liant l'enthalpie massique  $h$  à la température  $T$ .

Pour cette étude, nous avons considéré le cas de solutions binaires dont le diagramme de phase est représenté sur la figure 4 (exemple de la solution  $H_2O/NH_4Cl$ ).

En négligeant les enthalpies de mélange et en considérant les grandeurs constantes, nous obtenons une expression analytique par morceaux de l'enthalpie  $h(T)$  :

$$\frac{dh}{dT} = \begin{cases} c_S & \text{pour } T < T_E \\ -\frac{T_A - T_M}{(T_A - T)^2} \cdot L_A + c_S \cdot \left(1 - \frac{T_A - T_M}{T_A - T}\right) + c_L \cdot \left(\frac{T_A - T_M}{T_A - T}\right) & \text{pour } T_E < T < T_M \\ c_L & \text{pour } T > T_M \end{cases} \quad (3)$$

### 2.3. Résolution

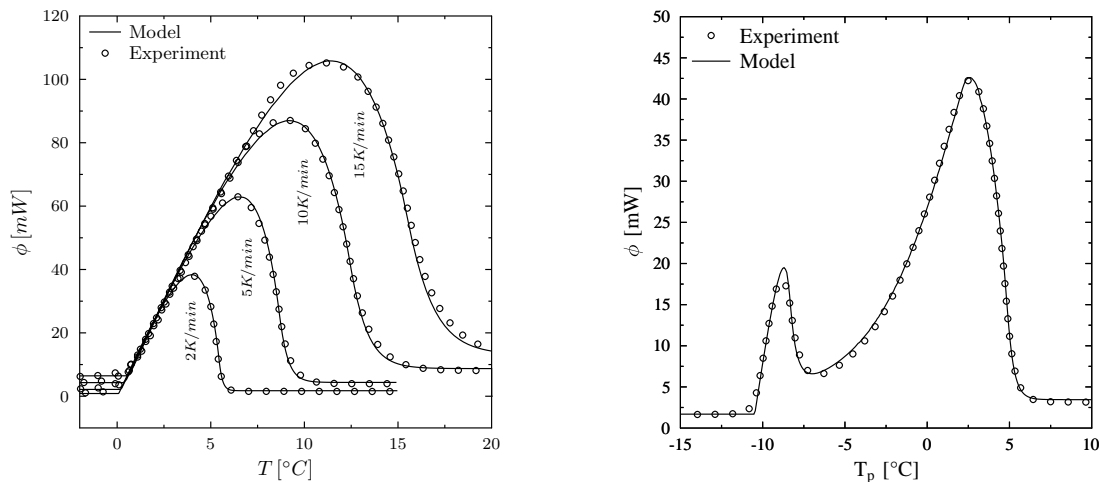
Le système complet (équation de conservation, conditions aux limites et équation d'état) est discrétisé spatialement selon la méthode des volumes finis et temporellement avec un schéma de Runge-Kutta-Fehlberg (ordre 4-5) à pas adaptatif.

Deux codes de calcul (2D et 1D), implémentés en Fortran 90, permettent de calculer l'évolution de l'état de l'échantillon pendant une expérience de calorimétrie classique ; c'est-à-dire un réchauffement à vitesse  $\beta$  constante, imposé par le plateau à la température  $T_P = T_{min} + \beta \cdot t$  et d'en déduire l'évolution temporelle du flux  $\Phi(t)$  échangé :

$$\Phi(t) = \oint_{\partial\Omega} \alpha_i \cdot (T - T_P) \cdot d(\partial\Omega) \quad (4)$$

La représentation de  $\Phi(t)$  ou, ce qui est équivalent à un changement d'abscisse près, de  $\Phi(T_P(t))$  donne un thermogramme qui nous permettra de comparer les résultats obtenus.

La figure 2 montre les thermogrammes expérimental et simulé (géométrie cylindrique). On constate une bonne correspondance entre ces deux courbes, que l'on observe également pour d'autres matériaux et conditions expérimentales [2, 1].



(a) Eau (11.4 mg) à différentes vitesses

(b)  $H_2O/KCl$  à 2.01 % massique (11.7 mg) à 5 K/min

Figure 2 Comparaison modèle/expérience pour deux échantillons

### 3. Résultats et discussion

Nous avons deux modèles qui diffèrent par la géométrie retenue. Le modèle 2D s'approche *a priori* le plus de la géométrie réelle de l'échantillon. Cependant, comme nous l'avons évoqué en introduction et comme tout expérimentateur pourra le vérifier, un échantillon de faible volume prend une forme largement guidée par les effets de capillarité (cf. Fig. 3).

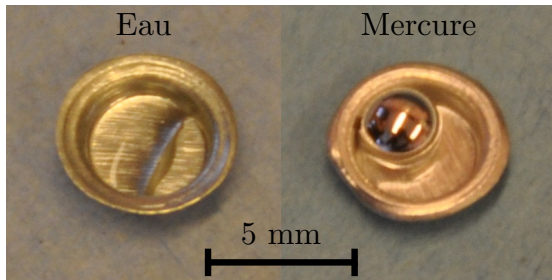


Figure 3 Deux exemples de forme d'un échantillon de faible volume

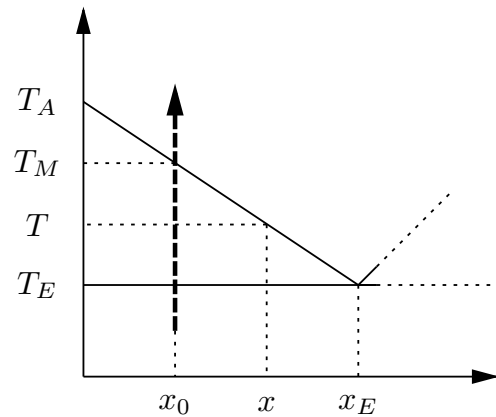


Figure 4 Diagramme de phase considéré

Malgré cette géométrie non précisément connue, il existe un très grand nombre de publications [3, 4] dans lesquelles la confrontation modèle 2D—expérience a donné des résultats satisfaisants. La question est donc de savoir si la «fausse» géométrie 1D sphérique est aussi acceptable que la «fausse» géométrie 2D cylindrique !

Pour le corps pur, nous avons montré [2] que les modèles 1D et 2D donnaient les mêmes thermogrammes si on admettait une adaptation des coefficients de transferts ( $\alpha$  et  $\lambda$ ), sans modification de la fonction  $h(T)$ . Il a également été montré que les corrections à appliquer ne dépendaient que de la géométrie de l'échantillon.

Il en résulte que si le modèle doit servir à identifier les propriétés énergétiques du matériau (i.e. son enthalpie massique  $h(T)$ ) alors le modèle 1D est utilisable à la place du modèle 2D sans fausser l'estimation et en diminuant fortement les temps de calculs.

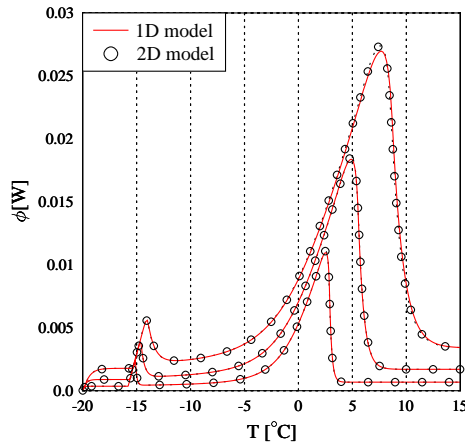
La question est donc de savoir si ce résultat, obtenu pour le corps pur, peut être généralisé à d'autres corps, par exemple des solutions binaires.

Pour apporter une réponse, nous avons utilisé la procédure suivante : nous calculons dans un premier temps le thermogramme avec le modèle 2D cylindrique pour une configuration donnée. Chacune d'elle est définie par la vitesse de réchauffement  $\beta$ , le rayon du cylindre  $r^{\text{cyl}}$  (la hauteur  $z^{\text{cyl}}$  étant recalculée pour conserver le même volume), les coefficients d'échange (deux pour le modèles 2D et un pour le modèle 1D) ainsi que la composition de la solution binaire (ici  $H_2O/NH_4Cl$ ).

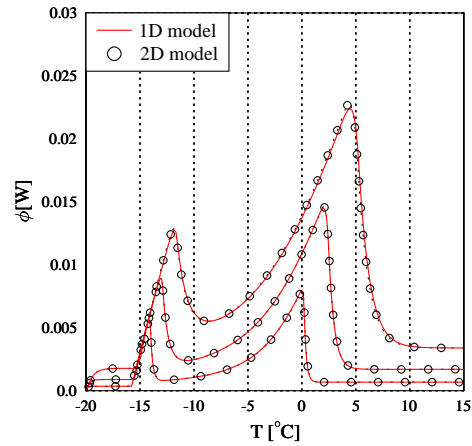
Pour chaque configuration, nous identifions le coefficient d'échange et la conductivité thermique de façon à ce que le thermogramme obtenu par le modèle 1D soit le plus proche possible

de celui — de référence — obtenu par le modèle 2D. Nous utilisons pour cela la méthode du Simplex, le critère étant celui des moindres-carrés.

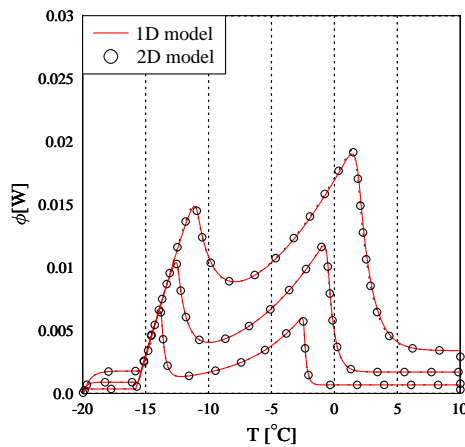
Les figures suivantes 5, 6 et 7 regroupent les différents résultats obtenus pour différentes concentrations, vitesses et formes (variation du rayon  $r^{cyl}$ , la hauteur  $z^{cyl}$  et le rayon de la sphère  $r^{sph}$  étant calculés pour conserver le même volume de  $15 \mu\text{L}$ ).



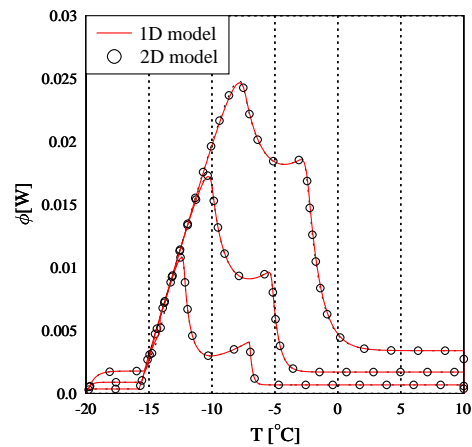
(a)  $x = 0.6 \%$ .



(b)  $x = 2.5 \%$ .



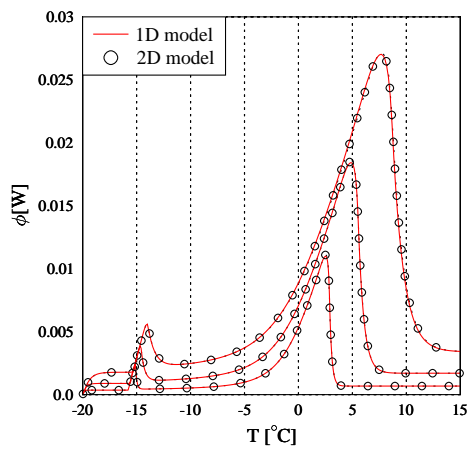
(c)  $x = 5.0 \%$ .



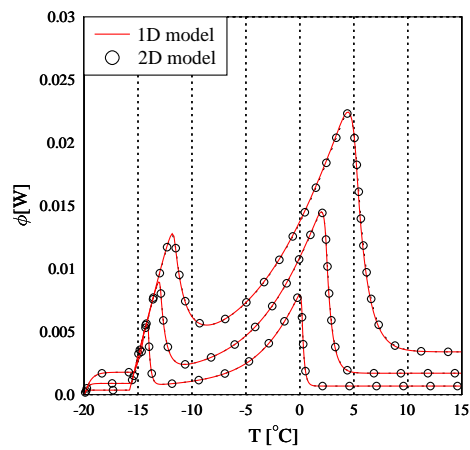
(d)  $x = 10.0 \%$ .

Figure 5 Comparaison des résultats pour les géométries 2D ( $r^{cyl} = 1 \text{ mm}$ ) et 1D pour différentes concentrations et vitesses (2, 5 et  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )

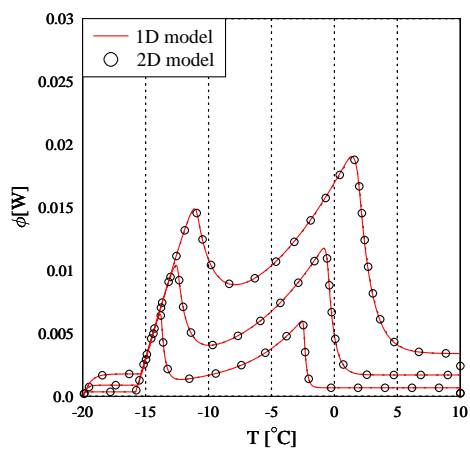
On observe une très bonne correspondance entre les deux thermogrammes quelles que soient les conditions de l'expérience. Comme dans le cas des corps purs, les corrections à appliquer aux coefficients de transferts ne dépendent que de la géométrie des échantillons et en particulier, les propriétés énergétiques de l'échantillon ne sont absolument pas affectées.



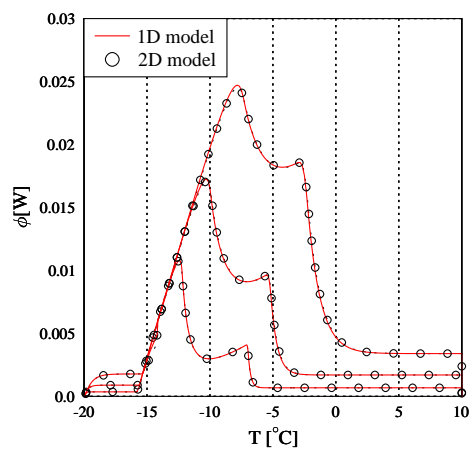
(a)  $x = 0.6\%$ .



(b)  $x = 2.5\%$ .

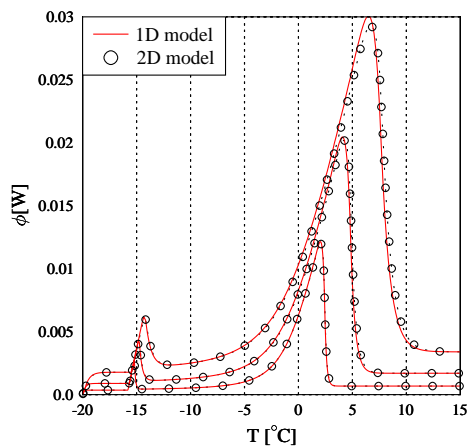


(c)  $x = 5.0\%$ .

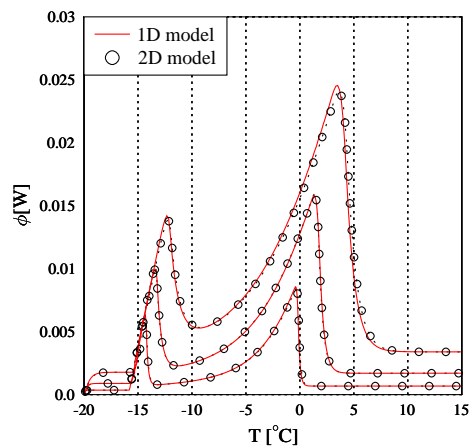


(d)  $x = 10.0\%$ .

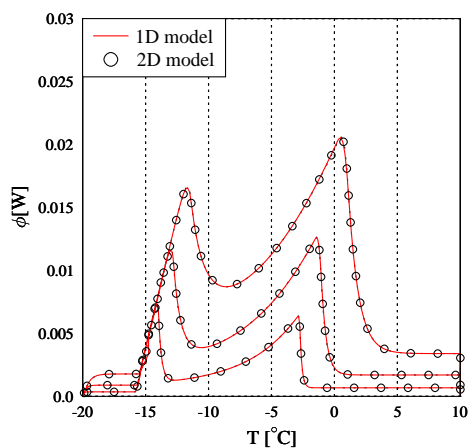
Figure 6 Comparaison des résultats pour les géométries 2D ( $r^{cyl} = 1.25\text{ mm}$ ) et 1D pour différentes concentrations et vitesses (2, 5 et  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )



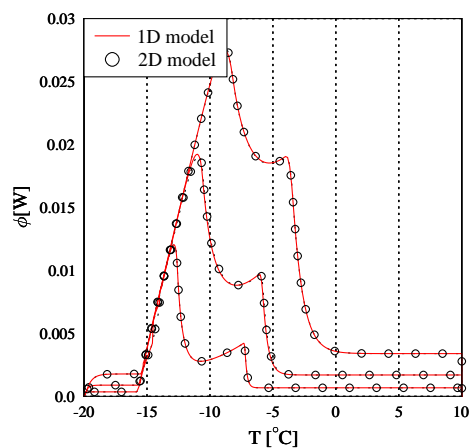
(a)  $x = 0.6\%$ .



(b)  $x = 2.5\%$ .



(c)  $x = 5.0\%$ .



(d)  $x = 10.0\%$ .

Figure 7 Comparaison des résultats pour les géométries 2D ( $r^{cyl} = 1.5\text{ mm}$ ) et 1D pour différentes concentrations et vitesses (2, 5 et  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ )

## 4. Conclusion

Les résultats montrent une parfaite concordance des thermogrammes, ce qui permet non seulement de conclure à la pertinence de notre approche mais également au fait que, dans une certaine mesure, la géométrie de l'échantillon n'est pas une information nécessaire à la modélisation des transferts dans le cas d'expérience de calorimétrie à balayage.

L'objectif de notre équipe au sein du projet ANR MICMCP étant de mettre au point une méthode simple, rapide et fiable, de détermination de l'enthalpie massique d'un échantillon par calorimétrie, nous avons ici la possibilité d'utiliser un modèle 1D équivalent qui permet de réduire de façon significative la durée de la simulation et donc le temps nécessaire à l'estimation des paramètres. Ce modèle permet également de réduire le nombre de paramètres puisqu'il ne nécessite qu'un unique coefficient d'échange  $\alpha$  et que la géométrie se déduit de la masse de l'échantillon (connaissant la masse volumique  $\rho$ ). Les premiers résultats concernant l'estimation des propriétés énergétiques de solutions réelles à partir de thermogrammes expérimentaux ont d'ailleurs fait l'objet de publication [5].

## Références

- [1] E. Franquet, S. Gibout, J.-P. Bédécarrats, and J.-P. Dumas, Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiment, *Thermochimica Acta*, 546 (2012) 61-80.
- [2] S. Gibout, Corrigendum to "Comparison of different modelings of pure substances during melting in a DSC experiment" [Thermochim. Acta 528 (2012) 1–8], *Thermochimica Acta*, 538-86 (2012)
- [3] J. A. Ehmimed, Y. Zéraouli, J.-P. Dumas, and A. Mimet, Modèles de transferts thermiques lors de la cristallisation d'une solution binaire dispersée. *International Journal of Thermal Sciences*, 42 (2003) 33-46
- [4] A. Jamil, T. Kousksou, Y. Zéraouli, S. Gibout, and J.-P. Dumas, Simulation of the thermal transfer during an eutectic melting of a binary solution, *Thermochimica Acta* 441 (2006) 30-34
- [5] S. Gibout, W. Maréchal, E. Franquet, J.-P. Bédécarrats, D. Haillot and J.-P. Dumas, Determination of the enthalpy of phase change materials by inverse method from calorimetric experiments. Applications to pure substances or binary solutions, *Journal of Physics : Conference Series*, 395 (2012)

## Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet MICMCP (2010) du programme ANR Stock-E.