

Détermination des propriétés énergétiques d'une solution binaire par DSC : Approche inverse basée sur un modèle réduit

Erwin FRANQUET^{1*}, Stéphane GIBOUT¹, William MARÉCHAL¹, Didier HAILLOT¹, Jean-Pierre DUMAS¹

¹Laboratoire de Thermodynamique, Energétique et Procédés
École Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles
Bâtiment d'Alembert, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau cedex

*(auteur correspondant : erwin.franquet@univ-pau.fr)

Résumé - Dans la continuité de travaux précédents, nous montrons ici la possibilité d'utiliser une méthode d'inversion basée sur la comparaison de thermogrammes expérimentaux et de thermogrammes numériques pour déterminer l'enthalpie de solutions binaires. La nouveauté de cette approche réside dans la possibilité de reconstruire le diagramme de phase en utilisant un modèle réduit, supposant un échantillon sphérique, qui permet d'accélérer le processus d'inversion.

Nomenclature

c	capacité calorifique massique, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Γ	frontière du domaine
H	enthalpie, J	ρ	masse volumique, $kg \cdot m^{-3}$
h	enthalpie massique, $J \cdot kg^{-1}$	ϕ	flux de chaleur, W
k	conductivité thermique, $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$	χ	fraction massique solide
L	chaleur latente, $J \cdot kg^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
m	masse, kg	0	conditions initiales
n	vecteur unitaire	a	soluté
S	surface, m^2	E	eutectique
T	température, K	L	liquide
x	fraction massique	M	fusion
<i>Symboles grecs</i>		p	paroi
α	coefficient d'échange, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	S	solide
β	vitesse de réchauffement, $K \cdot s^{-1}$	w	solvant

1. Introduction

Etant donné le recours croissant aux matériaux à changement de phase (MCP) pour répondre aux problématiques énergétiques actuelles, par exemple le lissage de la production ou encore le stockage d'énergie, la détermination précise de leurs propriétés intrinsèques relève aussi bien d'un enjeu purement scientifique que de l'optimisation des technologies les mettant en jeu. Dans cette optique, la détermination de l'enthalpie du matériau $h(T)$ en fonction de la température revêt un caractère fondamental. L'un des moyens de répondre à ce besoin repose habituellement sur l'utilisation d'expériences de calorimétrie [1]. Néanmoins, l'utilisation courante qui en est faite ne permet pas d'identifier de manière certaine l'enthalpie des échantillons testés. Ainsi, il n'est pas rare de trouver des publications fournissant une fonction enthalpie variant avec la masse de l'échantillon ou la vitesse de chauffe utilisée lors de l'expérience [2, 3, 4, 5]. Or, ceci est contraire aux principes de la thermodynamique puisque l'enthalpie est une fonction d'état, qui doit par conséquent ne dépendre que des variables d'état.

Afin de circonvier à cette difficulté, une nouvelle méthode a été proposée afin d'estimer correctement l'enthalpie de MCP : les thermogrammes obtenus suite aux expériences de calorimétrie servent à une identification via une méthode inverse des paramètres d'une loi d'état, consistante d'un point de vue thermodynamique. Cette approche, rappelée ci-après, a été utilisée avec succès pour des corps purs et des solutions binaires [6, 7]. Néanmoins, le processus de détermination reste gourmand d'un point de vue informatique, aussi nous cherchons donc à optimiser ce temps de calcul en utilisant un modèle réduit. Cette méthode a déjà été testée et validée pour des corps purs [8] et le but de la présente étude est de valider la démarche pour des solutions binaires.

2. Présentation de la méthode

2.1. Modélisation de l'échantillon

Il a été montré que malgré une modélisation approximative de l'échantillon, dans le sens où sa géométrie supposée est souvent éloignée de la forme réelle, il est tout de même possible d'identifier correctement les propriétés énergétiques (*i.e.* la fonction enthalpie) d'un MCP [8, 9]. Conformément à cette hypothèse, nous supposons que l'échantillon testé a une géométrie sphérique.

Sur ce domaine, nous supposons que le transfert thermique est purement conductif, ce qui permet d'écrire l'équation de conservation de l'énergie sous la forme suivante [10, 11, 12] :

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) \quad (1)$$

Les conditions aux limites sont exprimées à partir d'un coefficient d'échange équivalent :

$$-k \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = \alpha (T - T_p) \quad (2)$$

La fermeture de ce modèle se fait via la donnée d'une équation d'état permettant de relier l'enthalpie massique à la température. Dans le cas présent, de solutions binaires, nous faisons les hypothèses suivantes :

- les capacités calorifiques des corps sont constantes ;
- l'enthalpie spécifique de dilution du solvant dans la solution eutectique est négligeable ;
- l'enthalpie spécifique de dilution du soluté dans la solution eutectique est négligeable ;
- le diagramme de phase du mélange binaire admet une courbe solidus vertical et une courbe liquidus linéaire.

La grande différence avec le corps pur procède ici du fait que le changement de phase ne se fasse pas à température constante, mais sur un intervalle de température $[T_E, T_M]$, comme on peut le voir sur le diagramme de phase représenté sur la figure 1.

Si l'on définit la fraction massique du solvant et du soluté comme suit :

$$\chi = \frac{m_w^S}{m_w^0 + m_a^0} \quad (3)$$

$$x = \frac{m_a}{m_w + m_a} \quad (4)$$

Alors, l'expression de la fonction enthalpie est :

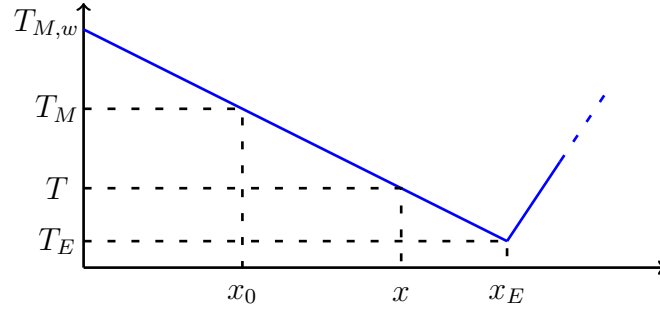


Figure 1 Diagramme de phase d'un mélange binaire.

– pour $T < T_E$:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{H}{m_w^0 + m_a^0} \right) = (1 - x_0) c_w^{S^*} + x_0 c_a^{S^*} \quad (5)$$

avec naturellement $x_0 = \frac{m_a^0}{m_w^0 + m_a^0}$.

– pour $T = T_E$ et $1 - \frac{x_0}{x_E} \leq \chi \leq 1 - x_0$:

$$\frac{dh}{d\chi} = - \left(L_w(T_E) + \frac{x_E}{1 - x_E} \Delta h_a^{dis} \right) \quad (6)$$

avec

$$L_w(T_E) = L_w(T_{M,w}) + (c_w^{L^*} - c_w^{S^*}) (T_E - T_{M,w}) \quad (7)$$

$$\Delta h_a^{dis}(T_E) = \bar{h}_a^L(T_E, x_E) - h_a^{S^*}(T_E) \quad (8)$$

– pour $T_E < T \leq T_M$ et $0 \leq \chi \leq 1 - \frac{x_0}{x_E}$:

Tout le soluté est alors dans la phase liquide et on a par conséquent :

$$\chi(T) = 1 - \frac{x_0}{x(T)} \quad (9)$$

ce qui conduit donc à :

$$\frac{dh}{dT} = \frac{T_{M,w} - T_M}{(T_{M,w} - T)^2} L_w(T) + c_w^{S^*} \left(1 - \frac{T_{M,w} - T_M}{T_{M,w} - T} \right) + c^L \frac{T_{M,w} - T_M}{T_{M,w} - T} \quad (10)$$

avec c^L la capacité calorifique liquide moyenne :

$$c^L = (1 - x) \bar{c}_w^L(T, x) + x \bar{c}_a^L(T, x) \quad (11)$$

– pour $T > T_M$:

$$\frac{dh}{dT} = (1 - x_0) \bar{c}_w^L + x_0 \bar{c}_a^L = c^L(x_0) \quad (12)$$

2.2. Méthode inverse

Le modèle direct qui vient d'être présenté est utilisé pour simuler la réponse d'un échantillon lors d'une expérience de calorimétrie. A partir du champ de température obtenu, il est aisé de calculer le flux de chaleur échangé :

$$\phi_{num} = \alpha S (T_{\Gamma} - T_p) \quad (13)$$

Ce dernier peut alors être comparé au thermogramme expérimental. A partir de l'écart observé entre les deux résultats, le processus d'inversion consiste à modifier les valeurs des paramètres physiques de l'équation d'état afin de minimiser l'erreur quadratique moyenne entre les deux signaux (*cf.* Fig. 2). En pratique, on peut utiliser aussi bien une méthode de type gradient (Levenberg-Marquadt) que des méthodes stochastiques (simplex, algorithme génétique).

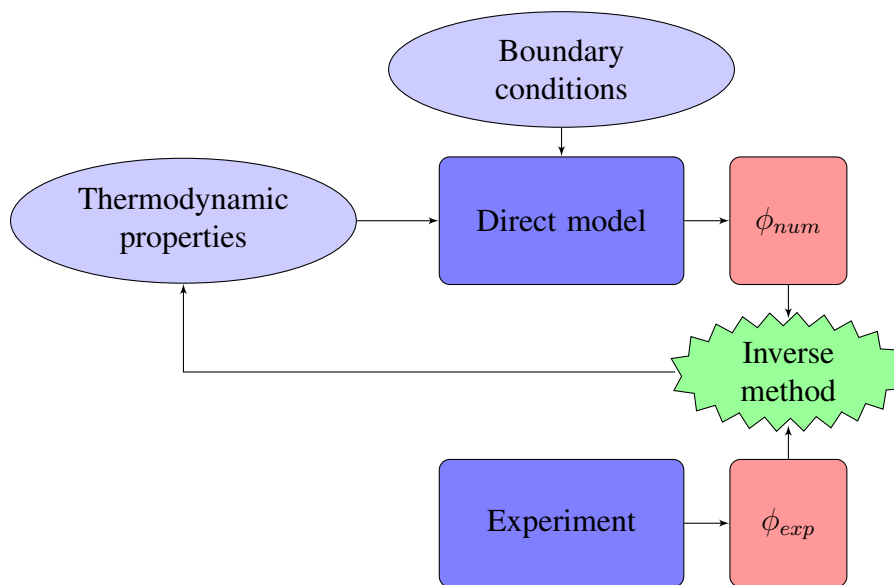


Figure 2 Principe de la méthode d'inversion.

3. Résultats

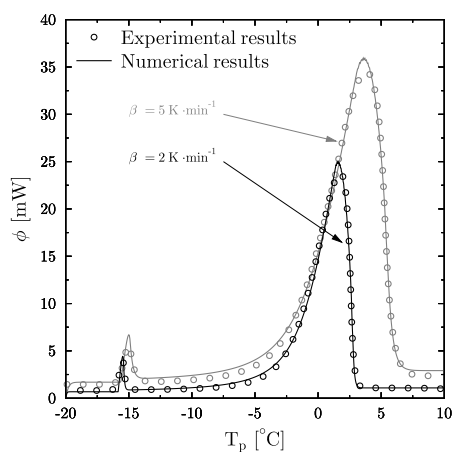
Nous testons une solution de H_2O/NH_4Cl , à plusieurs concentrations. Les expériences sont réalisées avec le DSC Pyris Diamond de Perkin Elmer utilisé en mode dynamique, les échantillons testés étant mesurés avant et après manipulation grâce une balance AP250D de Ohaus (précision à 0,1 mg). A chaque fois, nous testons différentes vitesses de réchauffement β .

Les résultats obtenus après identification sont comparés aux résultats expérimentaux sur la figure 3. L'accord est excellent entre les deux solutions, expérimentale et numérique, à toutes les concentrations et quelle que soit la vitesse de réchauffement.

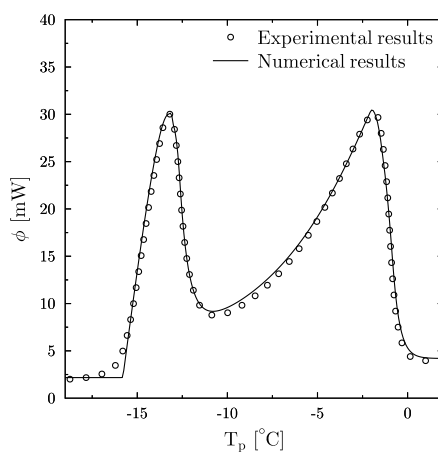
L'objectif premier de cette étude étant la détermination des propriétés énergétiques, nous allons nous intéresser maintenant à la fonction enthalpie qui est obtenue après identification pour chacune des expériences précédentes. Les résultats correspondants sont fournis sur la figure 4. Les résultats montrent clairement une fusion progressive, avec un créneau correspondant à la transformation eutectique.

Enfin, afin de bien montrer que l'enthalpie identifiée ne dépend, à concentration donnée, que de la température et non de la vitesse de chauffe comme c'est parfois le cas avec d'autres méthodes, nous fournissons quelques résultats supplémentaires pour différentes vitesses de réchauffement sur la figure 5. Conformément aux principes de la thermodynamique, il n'y a aucune influence de la vitesse de chauffe ni de la masse de l'échantillon.

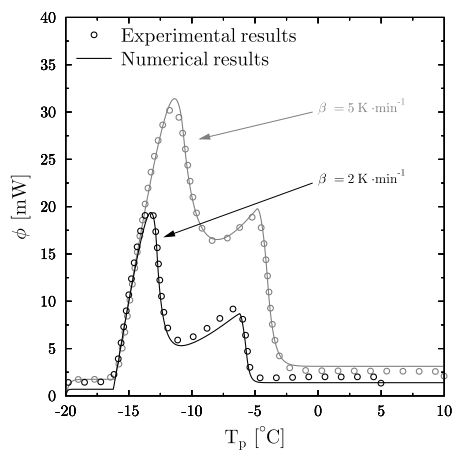
Pour conclure, nous allons nous intéresser au diagramme de phase qu'il est possible de reconstruire à partir des enthalpies identifiées sur les expériences ci-dessus. La comparaison de celui-ci avec les données de la littérature [13] est présentée sur la figure 6. L'accord est excellent.



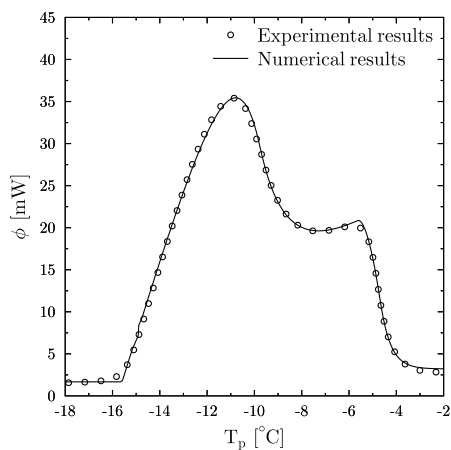
(a) $x = 0.480\%$.



(b) $x = 5.00\%$.

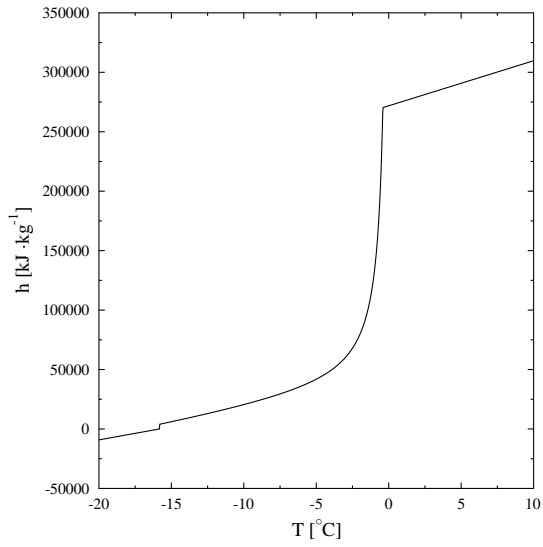


(c) $x = 9.02\%$.

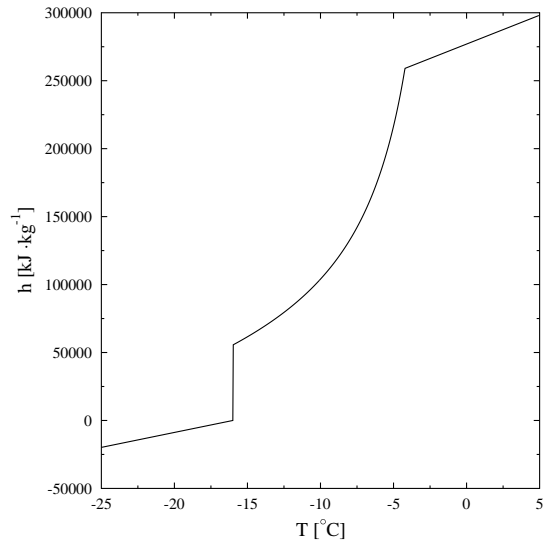


(d) $x = 10.00\%$.

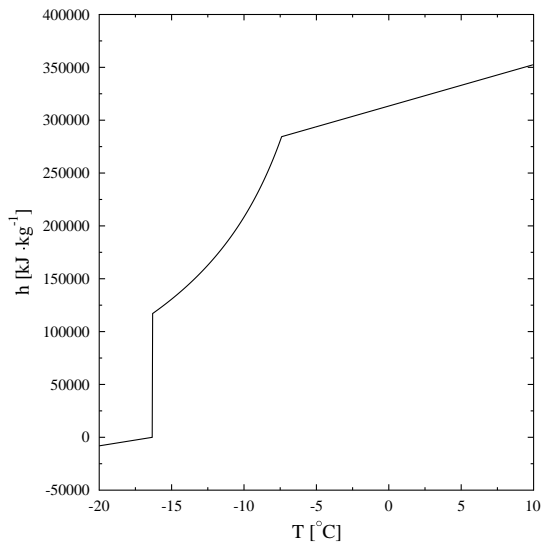
Figure 3 *Comparison du thermogramme expérimental avec le thermogramme simulé, basé sur le modèle réduit, après identification.*



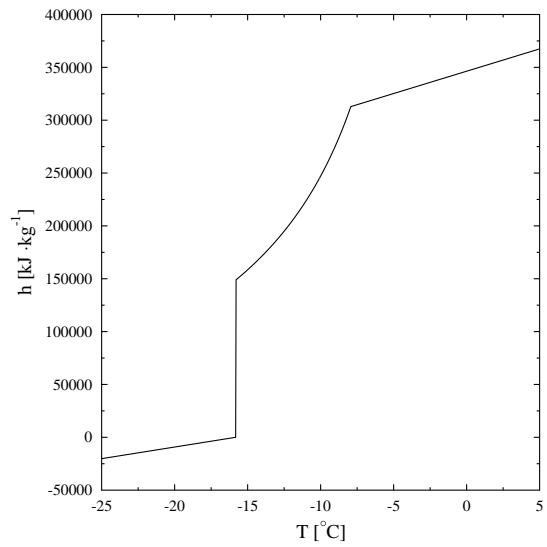
(a) $x = 0.480\%$.



(b) $x = 5.00\%$.



(c) $x = 9.02\%$.



(d) $x = 10.00\%$.

Figure 4 *Fonctions enthalpie identifiées par la méthode inverse.*

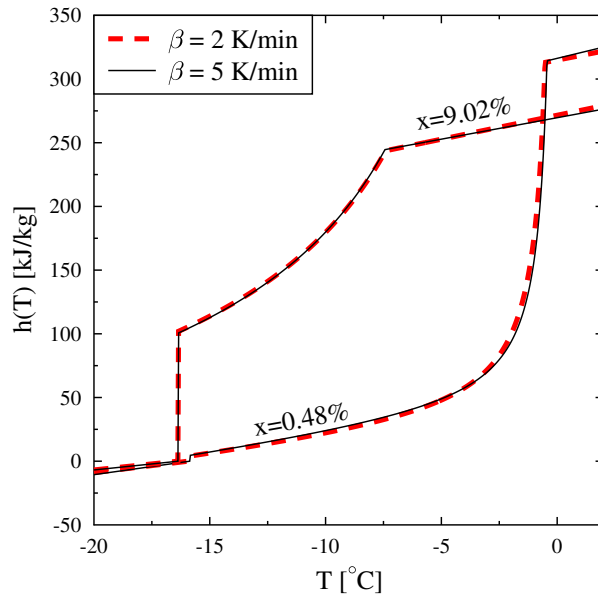


Figure 5 Influence de la vitesse de réchauffement sur l'enthalpie identifiée.

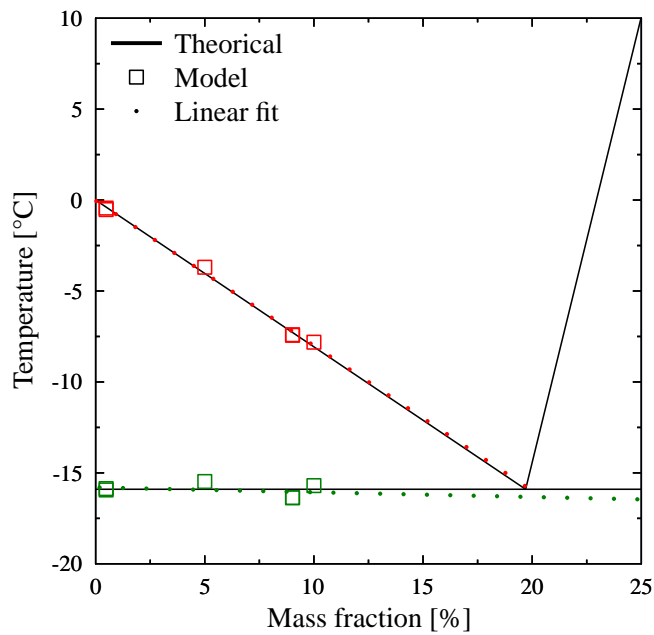


Figure 6 Comparaison du diagramme de phase théorique et numérique, reconstruit à partir des enthalpies identifiées.

4. Conclusion

L'utilisation conjointe d'expériences de calorimétrie et d'un modèle numérique réduit, supposant que l'échantillon a une géométrie sphérique, couplée à une méthode d'inversion a permis l'identification des propriétés énergétiques d'une solution binaire. Ainsi, il a été possible de reconstruire la fonction enthalpie à plusieurs concentrations. A chaque fois, les résultats trouvés montrent une bonne adéquation aux résultats théoriques et sont exempts des défauts habituellement rencontrés avec les autres méthodes. Ainsi, la fonction enthalpie identifiée est une fonction ne dépendant que de la concentration et de la température.

Deux points importants ressortent de cette étude. Premièrement, la méthode permet de reconstruire une fonction enthalpie qui est thermodynamiquement consistante. Deuxièmement, l'utilisation d'un modèle réduit (sphérique) ne nuit pas à la détermination des propriétés énergétiques ; cela augmente donc considérablement la portée de la méthode puisque les temps calcul sont désormais tout à fait acceptables.

Références

- [1] A. P. Gray. *Analytical chemistry*. NY : Plenum Press, 1968.
- [2] H. Utschick, B. Gobrecht, C. Fleischhauer, A. Treffurth, and H. Müller. On the complex influence of the experimental parameters and the properties of the substances on the representation of solid-liquid transitions studied with a differential scanning calorimeter. *J. Thermal Analysis*, 33 :297–304, 1988.
- [3] S. M. Sarge and W. Poeßnecker. The influence of heat resistances and heat transfers on the uncertainty of heat-capacity measurements by means of differential scanning calorimetry (DSC). *Thermochemica Acta*, 329(1) :17 – 21, 1999.
- [4] B. He, V. Martin, and F. Setterwall. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials. *Energy*, 29(11) :1785 – 1804, 2004.
- [5] G. Albright, M. Farid, and S. Al-Hallaj. Development of a model for compensating the influence of temperature gradients within the sample on DSC-results on phase change materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101 :1155–1160, 2010.
- [6] S. Gibout, E. Franquet, J.-P. Dumas, and J.-P. Bédécarrats. Détermination de l'enthalpie de fusion de solutions par une méthode inverse à partir d'expériences de calorimétrie. In *Actes du congrès annuel de la Société Française de Thermique*, pages 667–672. Société Française de Thermique, 2011.
- [7] E. Franquet, S. Gibout, J.-P. Bédécarrats, D. Haillot, and J.-P. Dumas. Inverse method for the identification of the enthalpy of phase change materials from calorimetry experiments. *Thermochemica Acta*, 546 :61–80, 2012.
- [8] S. Gibout, Corrigendum to "Comparison of different modelings of pure substances during melting in a DSC experiment" [*Thermochem. Acta* 528 (2012) 1–8], *Thermochemica Acta*, 538-86 (2012)
- [9] S. Gibout, E. Franquet, J.-P. Dumas, and J.-P. Bédécarrats. Modèle réduit pour la DSC : Application aux solutions binaires. *Soumis*. Société Française de Thermique, 2013.
- [10] A. B. Tayler. Mathematical formulation of Stefan problems. In *Moving Boundary Problems in Heat Flow and Diffusion*, pages 120–137. Univ. Oxford Conf., 1975.
- [11] R. M. Furzeland. A survey of the formulation and solution of free and moving boundary (stefan) problems. *Maths Technical Papers*, pages 1–50, 1977.
- [12] V. Voller and C. Swaminatha. General source-based method for solidification phase change. *Numerical Heat Transfer*, B-19 :175–189, 1991.
- [13] J. Timmermans. *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*. New York, 1960.

Remerciements

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