

Détermination du diagramme d'équilibre d'une solution binaire à partir d'une analyse calorimétrique

Tarik KOUSKSOU¹, Abdelmajid JAMIL^{1*}, Youssef ZERAOULI¹, Ahmed ARID et Jean-Pierre DUMAS¹

¹Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP)
Université de Pau et des Pays de l'Adour - BP1155 - 64013 - Pau

* a.jamil@etud.univ-pau.fr

Résumé - Nous avons développé un modèle numérique pour étudier les transferts thermiques lors de la fusion non isotherme d'une solution binaire qui a été appliqué et validé avec succès au calorimètre différentiel à balayage. Ce modèle permet d'analyser de façon très détaillée les thermogrammes donnés par la calorimétrie et la répartition spatio-temporelle des températures et des concentrations au sein des échantillons analysés. A partir de ces résultats, nous avons élaboré une procédure pour la détermination des diagrammes de phases des solutions binaires à partir des thermogrammes expérimentaux.

Nomenclature

C chaleur massique du fluide, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
 h coefficient d'échange thermique, $W.m^{-2}.K^{-1}$
 L_f chaleur latente de fusion de la glace, $J.kg^{-1}$
 T température, K
 T_{Plt} température imposée à l'échantillon, K
 w_{ai} concentration massique initiale en alcool
 w_g fraction massique de glace dans le coulis
 $w(T)$ concentration massique de la solution

Symboles grecs

β vitesse de réchauffement, $K.s^{-1}$
 ΔS_i élément de surface, m^2
 Φ thermogramme normalisé, $W.g^{-1}$
 λ conductivité thermique du fluide, $W.m^{-1}.K^{-1}$
 ρ masse volumique du fluide, $kg.m^{-3}$
 ρ_g masse volumique de la glace, $kg.m^{-3}$

1. Introduction

Dans ce travail, nous nous intéressons aux études numériques et expérimentales pour décrire les transferts thermiques dans une solution binaire utilisée comme fluide frigoporteur diphasique. Pour cela, nous avons développé un modèle numérique de la fusion des mélanges binaires aqueux. La validation du modèle au moyen du calorimètre différentiel à balayage, nous a permis d'analyser de façon très détaillée la forme des thermogrammes donnés par le calorimètre et indiquer un protocole pour déterminer des diagrammes de phase de solutions binaires.

Les solutions utilisées sont des fluides frigoporteurs diphasiques liquide-solide appelés "coulis de glace". Comparés aux fluides monophasiques, les fluides diphasiques permettent de véhiculer des énergies massiques importantes grâce à la chaleur latente de fusion et d'avoir une capacité de stockage de froid plus grande [1][2]. Les frigoporteurs diphasiques utilisés sont généralement constitués de microcristaux de glace dans une solution eau-éthanol. La phase solide (microcristaux de glace) assure le transfert de l'énergie et la solution son transport.

2. Diagramme d'équilibre d'une solution binaire aqueuse

Ce diagramme donne la relation qui lie la température d'équilibre T du mélange glace-solution à la fraction massique de la solution $w(T)$. Sur la *figure 1*, nous présentons le diagramme du binaire eau-éthanol [3] caractérisé par le point eutectique E de coordonnées $T_E = -118^\circ\text{C}$ et $w_E = 0,935$. En ce point, nous avons coexistence entre les cristaux de glace, d'éthanol et d'une solution de concentration w_E . Dans nos analyses, nous nous sommes limités à des concentrations en éthanol comprises entre $0,05$ et $0,30$. La quantité de glace dans le mélange est calculée à partir de l'expression :

$$w_g(T) = 1 - \frac{w_{ai}}{w(T)} \quad (1)$$

3. Modèle physique

Le modèle est basé sur la résolution numérique de l'équation de la chaleur par conduction avec un puits d'énergie due à la fusion progressive de la glace. En effet, dans la pratique, les coulis de glace fabriqués à base de solutions eau-éthanol sont utilisés entre -15°C et 0°C , températures largement supérieures à celle de l'eutectique $T_E = -118^\circ\text{C}$. Dans ce cas, seule la fusion progressive sera observée au cours de la phase du déstockage [4].

L'équation de la chaleur avec puits d'énergie s'écrit :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T - \rho_g L_f \left(\frac{\partial w_g}{\partial t} \right) \quad (2)$$

Cette équation est complétée par des conditions initiales et des conditions aux limites appliquées à la cellule de mesure utilisée en calorimétrie.

Les propriétés physiques intervenant dans le modèle tiennent compte de la température et de la composition du mélange. La résolution numérique se fait par un processus itératif grâce à la méthode générale basée sur un terme source (A general source-based method) avec un maillage fixe proposée par V. R. Voller et C. R. Swaminathan [5].

4. Cellule de mesure du calorimètre

La cellule de mesure utilisée en calorimétrie est un microcreuset cylindrique en aluminium [6]. Son schéma réel, ainsi que son schéma simplifié (utilisé dans le modèle) sont donnés par la *figure 2*. Cette cellule est remplie par quelques mg de solutions aqueuses qui ont subi des cycles thermiques entre -30°C et 10°C , avec des vitesses de refroidissement-réchauffement imposées aux parois variant entre $\beta = \pm 2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $\pm 20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les résultats, obtenus sous forme de thermogrammes permettent de déterminer les températures des transformations, les énergies mises en jeu ainsi que les concentrations initiales des solutions binaires étudiées [7]. Le calorimètre utilisé est un calorimètre différentiel à balayage de type Pyris Diamond de Perkin Elmer.

5. Validation du modèle

Les thermogrammes expérimentaux sont comparés aux thermogrammes numériques, calculés simplement en faisant le bilan des flux d'énergie échangés à travers toutes les parois "i" de la cellule métallique contenant l'échantillon :

$$\Phi = \sum_i h_i \Delta S_i (T_{pli} - T) \quad (3)$$

A titre d'exemple, nous avons présenté sur la *figure 3* les thermogrammes de fusion d'une solution aqueuse d'éthanol pour différentes concentrations. On remarque que les thermogrammes obtenus grâce au modèle sont en bon accord avec ceux de l'expérience. Les largeurs et les hauteurs des pics de fusion progressive sont reproduites, ainsi que les intervalles de températures de changements de phase.

Nous présentons sur la *figure 4*, les thermogrammes obtenus par le modèle superposés aux thermogrammes expérimentaux en fonction de la vitesse de réchauffement. Là aussi, les thermogrammes calculés par le modèle présentent un accord satisfaisant par rapport à ceux fournis expérimentalement. La hauteur et la largeur des pics des thermogrammes varient dans le même sens que la vitesse de réchauffement β . Les abscisses des sommets des différents pics augmentent avec β .

6. Application au diagramme d'équilibre

6.1. Signification physique de T_{Peak} et T_{End}

Comme nous l'avons vu précédemment, le modèle développé et validé expérimentalement nous permet de décrire les transferts thermiques au sein des coulis de glace analysés par calorimétrie. A partir de ces résultats nous pouvons donner une signification physique aux températures caractéristiques d'un thermogramme telles que T_{Peak} et T_{End} .

En effet, la température T_{Peak} , correspond à l'instant où le flux d'énergie échangé à travers les parois de la cellule contenant l'échantillon est maximum. A cet instant, la masse de l'échantillon qui se transforme par unité de temps est maximale. Seulement, cette transformation se fait à des endroits et à des températures différents.

Sur la *figure 5*, nous présentons le thermogramme pour une concentration en éthanol $w_{ai} = 0,10$ et une vitesse de réchauffement $\beta = 10 \text{ K.min}^{-1}$. Nous lui avons superposé la variation de la fraction de glace globale W_g au sein de l'échantillon en fonction de T_{Plt} . Ces courbes indiquent que le changement de phase est complètement terminé lorsque W_g atteint la valeur zéro. Sur le thermogramme, la fin de la fusion correspond exactement au point d'inflexion de la partie descendante. Cette valeur coïncide avec la caractéristique "**End**" fournie par le calorimètre. Nous remarquons aussi, qu'au sommet du pic du thermogramme "**Peak**", la glace n'a pas totalement fondu, il reste environ 10% à fondre ($W_{g,peak} \approx 0,1$). Ce pourcentage dépend essentiellement de la vitesse de réchauffement et de la masse de l'échantillon [4].

A l'aide du modèle, nous avons tracé les thermogrammes au réchauffement d'une solution eau-éthanol avec une concentration initiale $w_{ai} = 0,10$. Sur ces mêmes thermogrammes, nous avons superposé la température calculée au centre de l'échantillon (*figure 6*).

Nous remarquons que quelle que soit la vitesse de réchauffement β , la température T_{End} donnée par le pic de fusion correspond à l'instant où la fusion progressive prend fin au centre de la cellule. Ce qui correspond à la température réelle d'équilibre thermodynamique à cet endroit pour la concentration w_{ai} .

6.2. Détermination de la concentration initiale w_{ai} à partir de T_{End} et T_{Peak}

Nous remarquons que tous les points des thermogrammes dont l'abscisse est à la "température" T_{End} sont alignés. Si on trace la droite $L_{T_{End}}$ qui passe par ces points, on

remarque qu'elle coupe l'axe des abscisses à $T_{Plt} = -4,3^{\circ}\text{C}$. Cette température correspond exactement à la température d'équilibre pour $w_{ai}=0,10$.

En plus, les sommets des thermogrammes sont également alignés. Le prolongement de la droite $L_{T_{peak}}$ qui passe par ces points coupe également l'axe des abscisses à $T_{Plt} = -4,3^{\circ}\text{C}$ (figure 7).

Ces résultats sont prévisibles, car plus la vitesse de réchauffement diminue et s'approche de la valeur zéro, plus les gradients de température sont faibles au sein de l'échantillon (température uniforme). La température donnée sur l'axe est en fait la limite des thermogrammes à la vitesse $\beta = 0$, c'est donc la température d'équilibre $T(w_{ai})$.

Ces résultats montrent qu'il suffit d'analyser un échantillon de concentration inconnue, à deux vitesses différentes, pour accéder à sa température d'équilibre. On peut également faire l'inverse, c'est à dire, analyser une solution de concentration connue afin d'accéder à sa température d'équilibre et tracer ainsi son diagramme de phase.

6.3. Application expérimentale

Afin de valider ces résultats, nous avons appliqué la même méthode d'analyse sur des thermogrammes expérimentaux comme le montrent les figures 8 et 9.

A partir de ces figures, nous pouvons noter que la température d'équilibre correspond parfaitement à l'intersection sur l'axe des abscisses indiquant la température T_{Plt} des deux droites : celle qui regroupe les températures T_{End} et celle qui regroupe les températures des sommets T_{Peak} .

L'avantage principal de cette technique d'analyse, réside dans la détermination du diagramme d'équilibre d'une solution binaire à partir d'un tracé de deux thermogrammes à différentes vitesses de réchauffement et pour différentes concentrations. A titre d'exemple, la figure 10, obtenue par cette méthode, montre que le diagramme d'équilibre dans le cas de la solution eau-éthanol coïncide parfaitement avec le diagramme d'équilibre fourni par la littérature [3].

7. Conclusion

Dans ce travail, nous avons analysé de façon très détaillée les thermogrammes donnés par la calorimétrie. En effet, le modèle physique et sa résolution numérique nous ont permis de reproduire la forme des thermogrammes expérimentaux. Nous avons également indiqué un protocole précis pour déterminer des diagrammes de phases de solutions binaires par calorimétrie en se basant sur les deux températures caractéristiques du pic : celle du sommet T_{Peak} et celle du point d'inflexion de la partie descendante T_{End} , et ce en effectuant un nombre limité d'analyses à des vitesses de réchauffement différentes.

Références

- [1] M. Ben Lakhdar, Comportement thermo-hydraulique d'un fluide frigopporteur diphasique : le coulis de glace. Etude théorique et expérimentale, *Thèse de Doctorat*, INSA Lyon, (1998)
- [2] C. Peuvrel, Etude des transferts thermiques lors de la circulation dans un échangeur d'un fluide frigopporteur à changement de phase solide-liquide, *Thèse de Doctorat*, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2003)
- [3] I. Mellan, Industrial Solvents Handbook, *Noyes Data Corporation*, New Jersey, 133, (1970)

- [4] A. Jamil, Etude expérimentale et modélisation de l'analyse calorimétrique des fusions et des déséquilibres de phases dans les coulis de glace, *Thèse de Doctorat*, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2006)
- [5] V. R. Voller, C.R. Swaminathan, General source-based method for solidification phase change, *Numer. Heat Transfer*, B 19 (1991) 175-189
- [6] Y. Zeraouli, A. J. Ehmimed and J.-P. Dumas, Heat transfers model during the melting of a dispersed binary solution, *International Journal of Thermal Sciences*, 39, n°7 (2000) 780-796
- [7] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli and J.-P. Dumas, DSC study and computer modelling of the melting process in ice slurry, *Thermochimica Acta* 448, (2006) 123-129

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien du Comité Mixte Interuniversitaire Franco-Marocain dans le cadre de l'Action Intégrée Volubilis n° MA/06/152

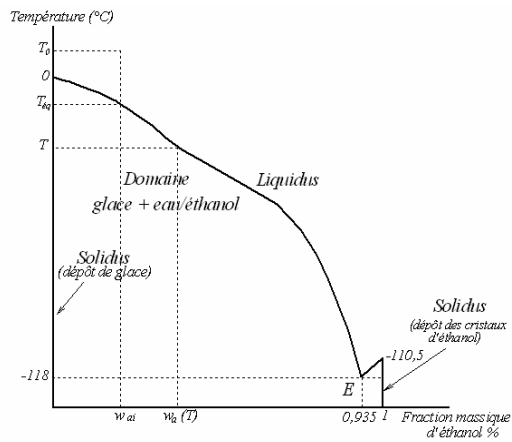


Figure 1 : Diagramme d'équilibre eau-éthanol

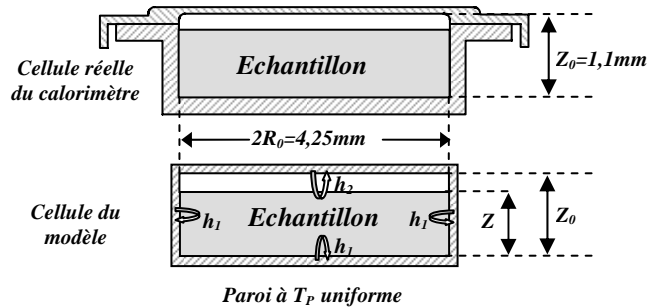


Figure 2 : Cellule porte-échantillon du calorimètre et cellule du modèle

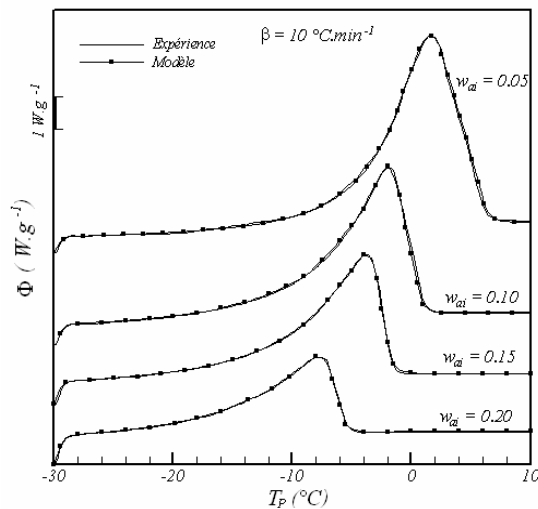


Figure 3 : Thermogrammes expérimentaux et numériques en fonction de la concentration en éthanol w_{ai}

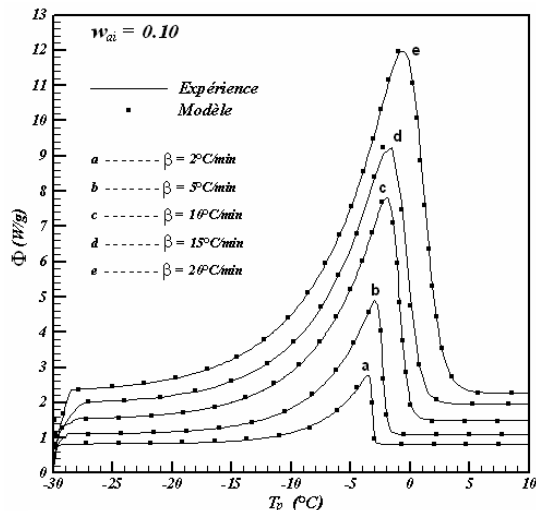


Figure 4 : Influence de la vitesse de réchauffement β sur la forme des thermogrammes

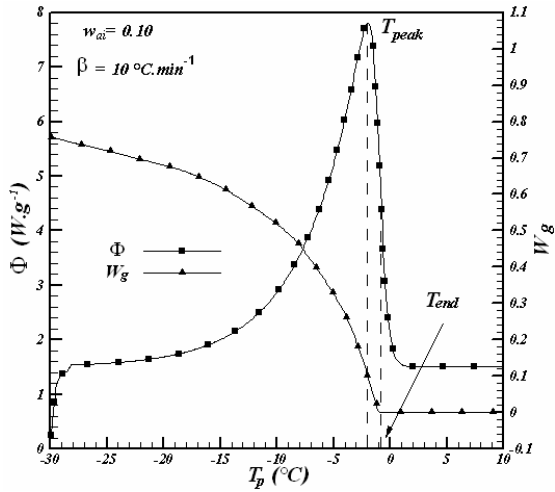


Figure 5 : Thermogramme et fraction globale de glace dans la cellule

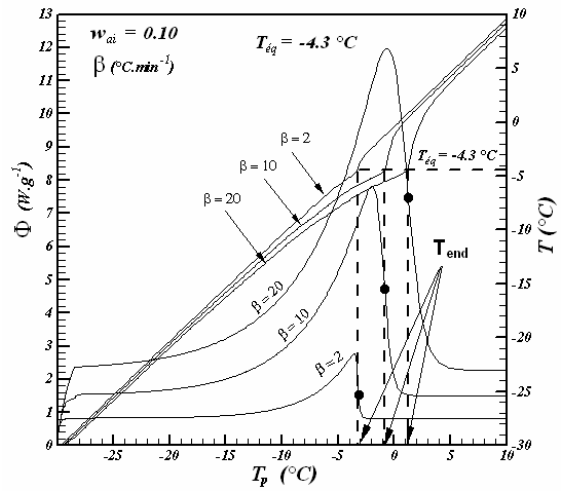


Figure 6 : Position de fin de fusion sur les thermogrammes pour différentes vitesses de réchauffement β

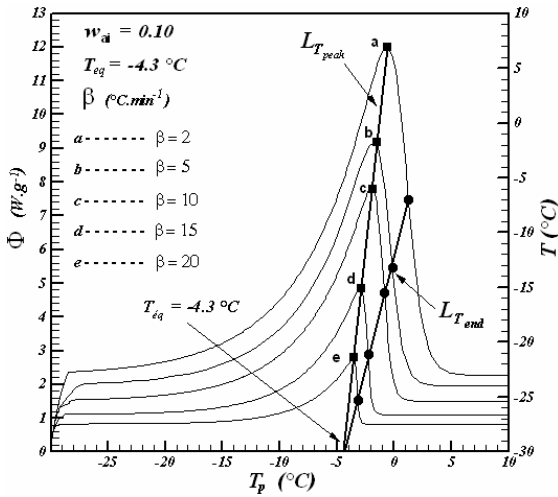


Figure 7 : Détermination de la température d'équilibre pour $w_{ai} = 0,10$

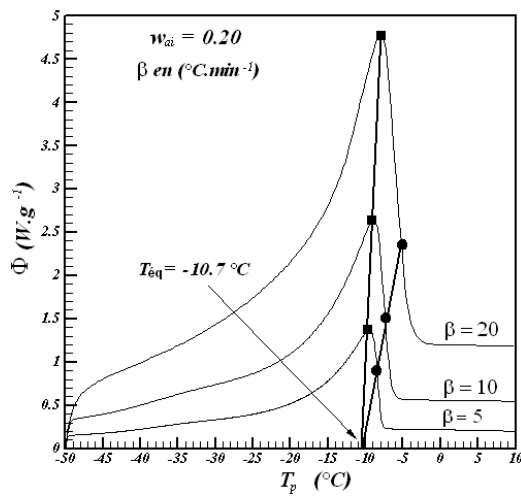


Figure 8 : Détermination de la température d'équilibre pour $w_{ai}=0,20$

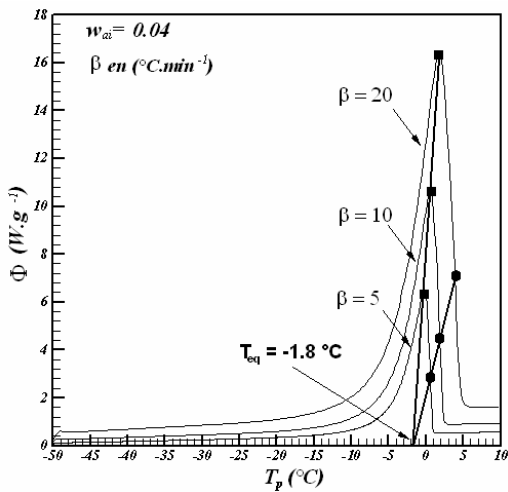


Figure 9 : Détermination de la température d'équilibre pour $w_{ai}=0,04$

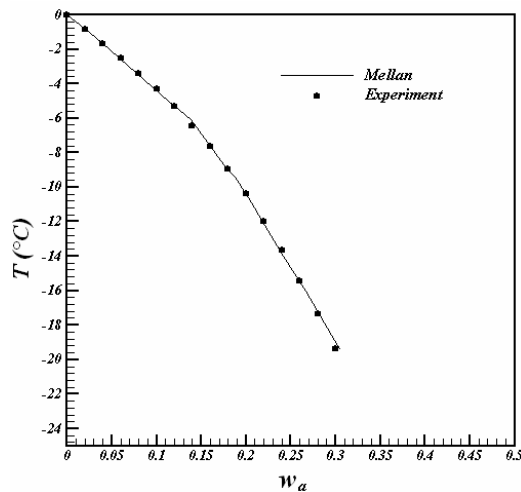


Figure 10 : diagramme d'équilibre eau-éthanol. Expérience et littérature