

Nouvelle technique pour la détermination des capacités thermiques massiques par calorimétrie à balayage

Tarik KOUSKSOU^{1*}, Abdelmajid JAMIL², Youssef ZERAOULI¹

¹Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés

Avenue de l'Université, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France

²Ecole Supérieure de Technologie, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, route d'Imouzzer, B.P. 2427, Fès (Maroc)

* (auteur correspondant : tarik.kousksou@univ-pau.fr)

Résumé - Dans ce travail, nous proposons une nouvelle technique de détermination de la capacité thermique massique d'un matériau, basée sur l'analyse différentielle calorimétrique (DSC). Contrairement aux techniques classiques, souvent fastidieuses, elle s'affranchit de l'utilisation d'un matériau de référence, elle est donc rapide et simple à mettre en œuvre. La méthode consiste simplement en l'analyse calorimétrique d'un matériau pour plusieurs vitesses de balayage convenablement choisies. Elle a été validée pour plusieurs matériaux purs ou en solutions binaires.

Nomenclature

C_R	capacité calorifique cellule référence, $J.K^{-1}$	T_{plt}	température du plateau, K
C_S	capacité calorifique totale cellule et échantillon, $J.K^{-1}$	<i>Symboles grecques</i>	
h_i	coefficient d'échange thermique, $W.m^{-2}.K^{-1}$	β	vitesse de balayage en température, $K.s^{-1}$
R_S	Résistance thermique entre échantillon et plateau, $K.W^{-1}$	ΔSi	surface d'échange thermique, m^2
t	temps, s	Φ_R	flux échangé entre plateau et cellule contenant la référence, W
T	température, K	Φ	thermogramme enregistré par le DSC, W
		Φ_S	flux échangé entre plateau et cellule contenant l'échantillon, W

1. Introduction

La capacité thermique massique à pression constante, est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes dans la modélisation et la conception des systèmes énergétiques. Une étude bibliographique relative aux matériaux de référence et aux techniques calorimétriques utilisées pour la détermination des capacités thermiques massiques montre que celle-ci est souvent difficile à mettre en œuvre, lente et fastidieuse. Le sujet de cette communication est de proposer une nouvelle technique de détermination de la capacité thermique massique d'un matériau, rapide, simple et précise. Cette technique est basée sur la méthode de l'analyse différentielle calorimétrique DSC. L'intérêt majeur de cette méthode est que cette caractérisation s'affranchit de l'utilisation d'un matériau de référence. Elle met en pratique l'hypothèse classique utilisée jusque là où les échantillons analysés sont considérées suffisamment petits pour supposer que la température est uniforme, et les derniers développements qui remettent en cause cette hypothèse si la masse des échantillons et la vitesse de balayage deviennent grandes. En effet, on peut observer parfois, dans ces échantillons millimétriques, d'importants gradients de température, notamment pendant un changement d'état. La méthode consiste simplement en l'analyse calorimétrique d'un matériau

pour plusieurs vitesses de balayage convenablement choisies. L'analyse des thermogrammes obtenus permet de remonter rapidement à la capacité thermique massique du matériau. La méthode a été validée grâce à une campagne de mesure où les capacités thermiques massiques obtenues sont comparées à celles données par la littérature (corps purs et solutions binaires). Cette comparaison révèle une très bonne concordance entre ces résultats et permet d'envisager une nouvelle façon de caractérisation qui fera gagner un temps précieux à l'expérimentateur, sans que ce soit pour autant, au détriment de la précision.

2. Rappel des principes de la calorimétrie à balayage

La calorimétrie à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est la technique la plus utilisée et aussi la plus aisée à mettre en œuvre pour les mesures de chaleurs de fusions et de capacités calorifiques. Dans cette technique le matériau est placé dans un microcreuset cylindrique en aluminium.

La principale difficulté, qu'on rencontre lors de la caractérisation d'un matériau, réside dans la précision de l'étalonnage des appareils. Etant donné l'appareil utilisé dans ce travail (Pyris Diamond DSC de Perkin Elmer), il a été nécessaire d'étalonner l'appareil en température par la fusion de plusieurs étalons et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du saphir.

2.1. Principe de fonctionnement

La figure 1 représente la tête de mesure de l'appareil utilisé. Elle est composée d'un porte-échantillon et d'une référence. Le principe de fonctionnement de cet appareil est donné par [1-2]. Il consiste qu'à tout instant, les températures des deux plateaux (fours) soient maintenues identiques. La figure 2 donne les dimensions des échantillons utilisés.

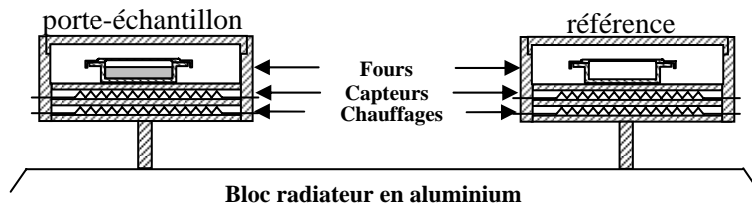


Figure 1 : Tête de mesure du calorimètre



Figure 2 : Cellule porte-échantillon du calorimètre

Si un phénomène thermique a lieu dans l'échantillon, l'appareil réagit afin de rétablir l'égalité des températures. La différence, des puissances échangées entre les plateaux et les cellules, qui en découle est enregistrée sous forme de thermogramme :

$$\Phi = \Phi_S - \Phi_R \quad (1)$$

2.2. Equations de principe (Uniformité de la température)

Dans le cadre de l'hypothèse classique de la calorimétrie à balayage (Uniformité de la température dans les échantillons), nous pouvons montrer qu'en dehors de tout phénomène thermique, le thermogramme est donné par l'équation :

$$\Phi = \beta (C_S - C_R) \left(1 - e^{-\frac{t}{R_S C_S}} \right) \quad (2)$$

La température des deux plateaux varie selon une loi linéaire :

$$T_{plt} = \beta t + T_0 \quad (3)$$

S'il n'y a pas de phénomène thermique, un échantillon analysé par calorimétrie peut atteindre son état d'équilibre thermique seulement après quelques secondes. Dans ce cas, la condition $t \gg R_S C_S$ est satisfaite et l'équation (2) devient :

$$\Phi = \beta (C_S - C_R) \quad (4)$$

L'équation (4), connue sous le nom de ligne de base, montre que le thermogramme est proportionnel à la vitesse de balayage et à la différence entre les capacités calorifiques de la cellule contenant l'échantillon et celle de la référence. Cette équation n'est valable que si les gradients de température sont négligeables au sein de l'échantillon. Elle donne une droite horizontale dans le cas où la vitesse de balayage β et les capacités calorifiques C_S et C_R sont supposées constantes.

2.3. Calorimétrie avec transferts thermiques (Non uniformité de la température)

Dans de travaux précédents [1-3], nous avons proposé plusieurs modèles numériques pour décrire les transferts thermiques, avec ou sans changement de phase, dans les échantillons analysés par calorimétrie. Ces modèles sont basés sur l'équation de la chaleur avec un terme puits ou source d'énergie :

$$\frac{\partial(\rho c T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q} \quad (5)$$

où le terme \dot{q} dépend de la quantité qui se transforme et de la chaleur latente.

L'équation (5) est complétée par les conditions initiales et aux limites. Le flux défini par (1) est calculé par la relation suivante :

$$\Phi = \sum_i h_i (T_{plt} - T) \Delta S_i \quad (6)$$

La comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques a montré une grande concordance et a permis de valider les modèles proposés [4]. L'exploitation de ces modèles a permis de mettre en évidence d'importants gradients de température, notamment au moment d'un changement de phase. Par contre, en dehors de tout phénomène thermique, ces modèles ont montré que l'hypothèse classique (uniformité de la température des échantillons) reste valable, comme le montrent les figures 3 et 4 :

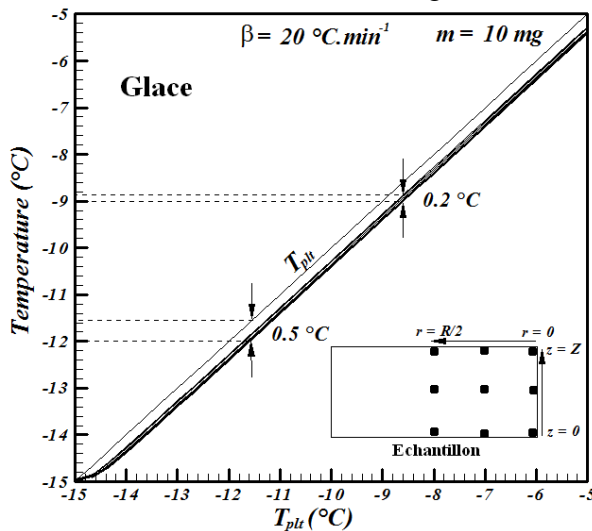


Figure 3 : Gradient de température dans l'échantillon (Glace)

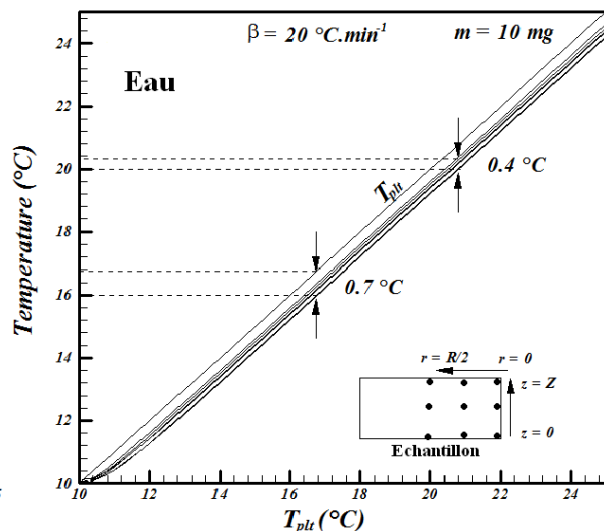


Figure 4 : Gradient de température dans l'échantillon (Eau)

Ces figures représentent la répartition spatiotemporelle de la température au sein de l'échantillon dans le cas d'un réchauffement à forte vitesse ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Il montre un maximum de $0,5^{\circ}\text{C}$ dans le cas de la glace et $0,7^{\circ}\text{C}$ dans le cas de l'eau entre la température du centre et celle imposée par le plateau.

Ces résultats montrent que les conditions de l'uniformité de la température peuvent être adoptées quand les analyses sont effectuées sur des échantillons de masses très faibles (quelques milligrammes), dans des intervalles de températures réduits (une dizaine de degrés Celsius) et en dehors de tout phénomène thermique (en phases solide ou liquide). C'est le cas du présent travail où le but est essentiellement la mise en œuvre d'une méthode pratique pour la mesure de la capacité thermique massique dans les conditions décrites ci-dessus.

3. Résultats et discussions

Il est important de reprendre dans le cadre de cette étude, des matériaux déjà caractérisés afin de valider la méthode calorimétrique proposée.

A titre d'exemple, nous présentons dans ce papier les résultats détaillés concernant la glace et l'eau. Ces résultats seront confirmés pour différentes vitesses de balayage β (comprises entre 2 et $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et différentes masses d'échantillons m (entre 6 et 8 mg).

Toutes les manipulations démarrent avec une stabilisation d'une dizaine de minutes à la température initiale T_0 , ensuite un réchauffement à la vitesse β et de nouveau une stabilisation d'une dizaine de minutes à la température finale T_f .

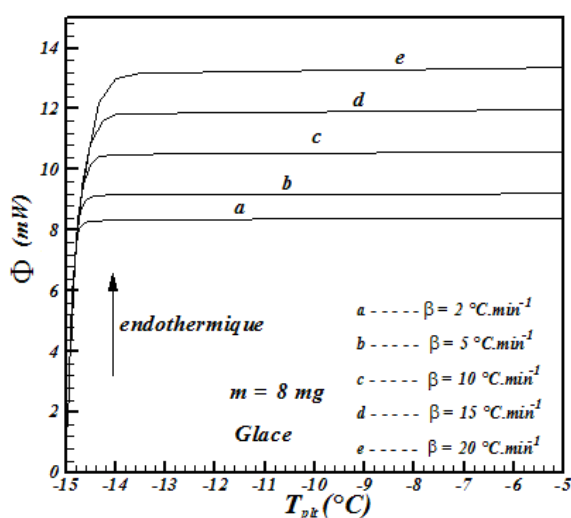


Figure 5 : Thermogramme pour la glace

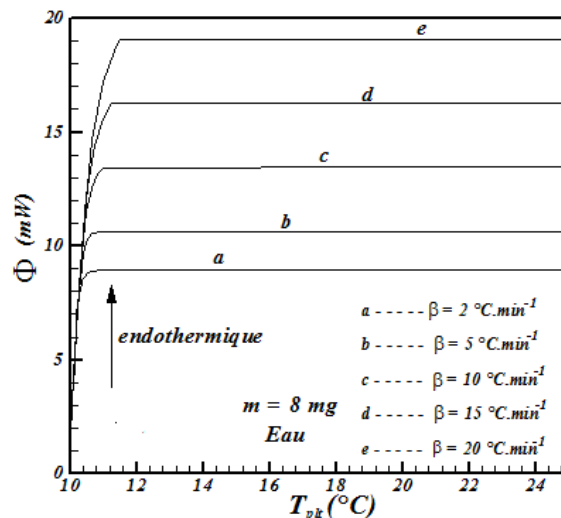


Figure 6 : Thermogramme pour l'eau

Sur les thermogrammes des figures 5 et 6, nous présentons les résultats pour une masse $m=8\text{mg}$. Pour la glace, le réchauffement s'effectue entre -15°C et -5°C , tandis que pour l'eau il a lieu entre 10°C et 25°C , et ce pour différentes vitesses. Dans ces intervalles de température, aucun phénomène thermique n'est observé.

Nous observons une forte augmentation du flux échangé Φ qui correspond à l'état instationnaire provoqué par la rupture de la stabilisation isotherme à T_0 et le réchauffement imposé par le plateau selon l'équation (3). Après quelques secondes, l'état stationnaire est atteint, nous observons donc la ligne de base décrite par l'équation (4).

Comme nous l'indiquent les thermogrammes, le flux Φ augmente avec la vitesse de balayage β comme indiquée par l'équation (4). Une représentation de ce flux dans la phase stationnaire en fonction de la vitesse β donne les figures 7 et 8 :

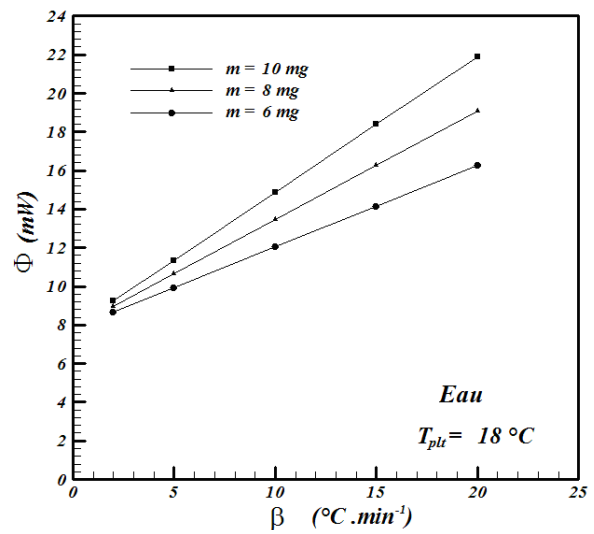
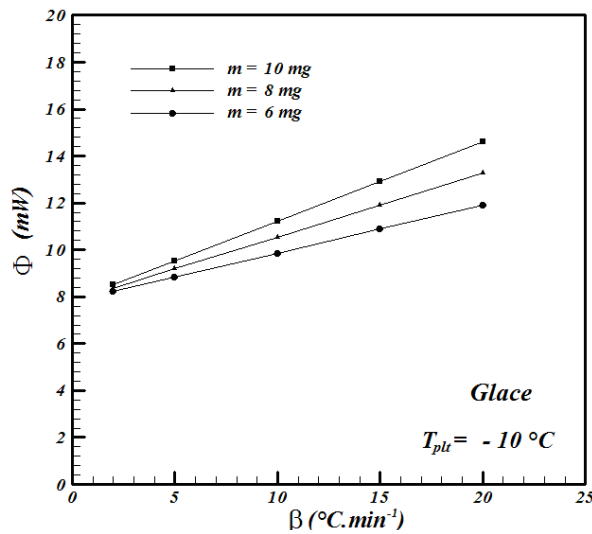


Figure 7 : variation de Φ en fonction de β (glace) Figure 8 : variation de Φ en fonction de β (eau)

Sur ces figures, nous présentons également les résultats obtenus pour des masses d'échantillons de 6 et 8 mg.

Come prévu par l'équation (4), les graphes obtenus correspondent à des droites croissantes de pentes β . A signaler que pour des vitesses de balayage très faibles, le flux Φ est nul (plateau, échantillon et référence sont à la même température T_0). Les droites ci-dessus "plongent" donc brutalement au voisinage de l'origine.

Les droites des figures 7 et 8 ont tout simplement, comme pente, la capacité calorifique de l'échantillon seul C :

$$C = \frac{d\Phi}{d\beta} \quad (7)$$

La capacité thermique massique c est ensuite obtenue par simple rapport entre C et la masse de l'échantillon m . Les résultats sont regroupés sur les tableaux 1 et 2 :

Glace à $T = -10^\circ\text{C}$				
Masse (mg)	pente ($\text{mW}\cdot\text{min}\cdot\text{K}^{-1}$)	$c_{\text{Exp}} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$c_{\text{Lit}}(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Précision (%)
6	0,205	2,028	2,0382	0,5
8	0,272	2,040	2,0382	0,01
10	0,338	2,050	2,0382	0,6

Tableau 1 : c de la glace issue de la DSC et de la littérature

Eau à $T = 18^\circ\text{C}$				
Masse (mg)	pente ($\text{mW}\cdot\text{min}\cdot\text{K}^{-1}$)	$c_{\text{Exp}} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$c_{\text{Lit}}(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Précision (%)
6	0,422	4,221	4,222	0,2
8	0,564	4,230	4,222	0,2
10	0,704	4,224	4,222	0,1

Tableau 2 : c de l'eau issue de la DSC et de la littérature

Comme le montrent les résultats présentés par les tableaux 1 et 2, nous avons une très bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la littérature. La

méthode proposée paraît donc un outil très simple d'utilisation pour la détermination des capacités thermiques massiques. Sa simplicité et sa rapidité n'altèrent en rien la précision des mesures. Cette méthode a été validée pour d'autres matériaux comme le montre le tableau 3 :

<i>Echantillon</i>	<i>Etat</i>	<i>T</i> (°C)	c_{Exp} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	c_{Lit} (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	<i>Précision</i> (%)
<i>Hexadécane</i>	<i>Solide</i>	10	1,752	1,750	0,12
	<i>Liquide</i>	30	2,223	2,221	0,09
<i>Tetradécane</i>	<i>Solide</i>	-10	1,685	1,680	0,30
	<i>Liquide</i>	25	2,177	2,181	0,18
<i>Octadécane</i>	<i>Solide</i>	10	1,889	1,891	0,10
	<i>Liquide</i>	50	2,229	2,231	0,09
<i>Mercure</i>	<i>Solide</i>	-50	0,142	0,141	0,07
	<i>Liquide</i>	0	0,139	0,138	0,72
<i>Ethanol</i>	<i>Liquide</i>	-10	2,210	2,204	0,27
		0	2,270	2,273	0,13
<i>Saphir</i>	<i>Solide</i>	-50	0,565	0,568	0,53
		0	0,719	0,718	0,14
		26	0,773	0,778	0,64
		56	0,839	0,837	0,24

Tableau 3 : c de différents matériaux issus de la DSC et de la littérature

Le tableau ci-dessus montre que la méthode est valable pour différents types de matériaux, différents états et sur des domaines de températures relativement étendus.

4. Conclusion

Cette étude propose une nouvelle méthode de détermination de la capacité thermique massique. Contrairement aux méthodes classiques, elle a l'intérêt de sa simplicité. En effet, elle s'affranchit de l'utilisation d'un corps de référence (saphir en général), de la précision de la ligne de base qui dépend essentiellement des conditions d'expérimentation (stabilisation des températures des sources froides et chaudes au niveau de la tête de mesure), etc..

La simplicité de la méthode réside dans le fait qu'une fois le calorimètre calibré, il suffit de faire varier la vitesse de balayage pour obtenir la capacité calorifique comme expliqué au paragraphe 3. Il va de soi que la précision des résultats dépend également de la qualité de la pesée des échantillons.

La méthode trouve ses limites quand les vitesses et les masses des échantillons utilisées deviennent trop importantes. En effet, l'hypothèse de l'uniformité de la température au sein des échantillons est remise en cause, et certaines équations de principe ne sont plus valables.

Références

- [1] J.-P. Dumas, Y. Zeraouli and M. Strub, Heat transfer inside emulsions. Determination of the DSC thermograms : Melting of the crystallized droplet, *Thermochimica Acta* 236 (1994) 239-248
- [2] 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
- [3] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli and J.P. Dumas, DSC Study and computer modeling of the melting process in ice slurry. *Thermochimica Acta*, 448 (2006) 123-140
- [4] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli and J.P. Dumas, Experimental and modeling study of ice melting, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (2007) 31-36