

# Détermination de l'enthalpie de fusion de solutions par une méthode inverse à partir d'expériences simulées de calorimétrie.

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

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

\* (auteur correspondant : [stephane.gibout@univ-pau.fr](mailto:stephane.gibout@univ-pau.fr))

**Résumé** - La détermination de l'enthalpie massique  $h(T)$  de Matériaux à Changement de Phase (MCP) n'est pas correctement réalisée par calorimétrie. Le thermogramme (i.e. évolution du flux échangé entre l'échantillon et le plateau au cours d'une expérience) obtenu est simplement représentatif de la superposition de tous les phénomènes thermiques (changement de phase et transferts thermiques) à l'intérieur de la cellule, en fonction du temps. Dans le texte, nous proposerons une méthode permettant à partir des thermogrammes d'identifier la fonction  $h(T)$  par une méthode inverse. Après avoir détaillé le modèle direct et l'algorithme d'identification, les résultats préliminaires obtenus dans le cas de la fusion d'une solution idéale seront présentés.

## Nomenclature

$c$	capacité calorifique massique, $J.K^{-1}.kg^{-1}$	$\rho$	masse volumique, $kg.m^{-3}$
$f$	fraction liquide	$\lambda$	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$h$	enthalpie massique, $J.kg^{-1}$	$\Phi$	flux, $W$
$\ell_F$	chaleur latente, $J.kg^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
$r$	rayon, $m$	$0$	conditions initiales
$t$	temps, $s$	$A$	fusion de la glace
$T$	température, $K$	$L$	liquide
$z$	hauteur, $m$	$M$	équilibre thermodynamique
$Z$	sensibilité réduite, $W$	$P$	plateau
<i>Symboles grecs</i>		$S$	solide
$\alpha$	coefficient d'échange, $W.m^{-2}.K^{-1}$		
$\beta$	vitesse de réchauffement, $K.min^{-1}$		

## 1. Introduction

La hausse constante du coût des énergies fossiles ainsi que l'impact négatif de leur utilisation sur l'environnement incite tous les acteurs du domaine énergétique à améliorer l'efficacité des systèmes. La fonction stockage constitue une des pistes explorées pour atteindre cet objectif. Ainsi, dans le domaine de la construction, les Matériaux à Changement de Phase (MCP) ont récemment fait leur apparition afin d'augmenter l'inertie thermique des bâtiments. Ces nouveaux matériaux nécessitent une caractérisation précise non seulement pour des raisons de certification mais également pour alimenter les logiciels de simulation dynamique des bâtiments.

Une information pertinente sur les propriétés énergétiques des matériaux (intégrant ou non un MCP) est l'évolution de l'enthalpie massique avec la température  $h(T)$ . La calorimétrie est un outil souvent adopté pour cette détermination. Mais la fonction  $h(T)$ , grandeur intensive dépendant seulement de la température locale (pression et concentrations données) ne peut

pas, comme on le fait généralement, se déduire directement de la lecture d'un thermogramme donné en calorimétrie. La problématique est en effet beaucoup plus complexe car le thermogramme nous donne une information sur le comportement énergétique de l'échantillon dans sa globalité en fonction du temps. Or la température de l'échantillon (même avec des cellules ne contenant que quelques mg) n'est pas du tout uniforme au cours de l'expérience, notamment lors des changements de phase. Ainsi, il est nécessaire de tenir compte des transferts thermiques au sein de l'échantillon qui expliquent la modification apparente des thermogrammes avec les conditions d'expériences (vitesse de réchauffement, masse de l'échantillon...).

Dans cette communication, nous présenterons une méthode permettant à partir des thermogrammes d'identifier la fonction  $h(T)$ , par une méthode inverse (algorithme génétique). Après avoir détaillé le modèle direct et la méthode d'identification, les résultats préliminaires, obtenus dans le cas de la fusion d'une solution idéale, seront présentés. La sensibilité des résultats aux conditions opératoires sera systématiquement analysée.

## 2. Modèle

Nous présentons ici une première étude simplifiée en considérant une solution de type solution aqueuse où la phase solide est pure (glace) et dont le liquidus serait donné par une droite (cas par exemple des solutions idéales diluées). Nous donnons un tel diagramme sur la figure 1.  $T_A$  est la température de fusion de la glace ( $0^\circ\text{C}$ ),  $T_M$  est la température d'équilibre de la solution à la concentration initiale  $x_0$ . Considérant la chaleur latente  $\ell_F$  et les capacités calorifiques du solide  $c_S$  et du liquide  $c_L$  comme constantes, on peut démontrer que :

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

La figure 2 représente l'évolution de  $h(T)$  en fonction de la température. La fusion est progressive pour des températures inférieures à  $T_M$ .

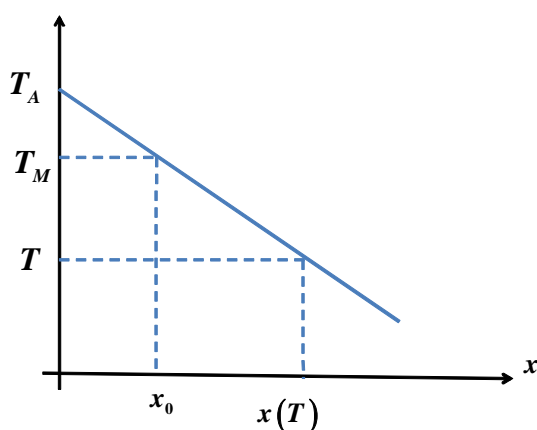


Figure 1 : Diagramme de phases.

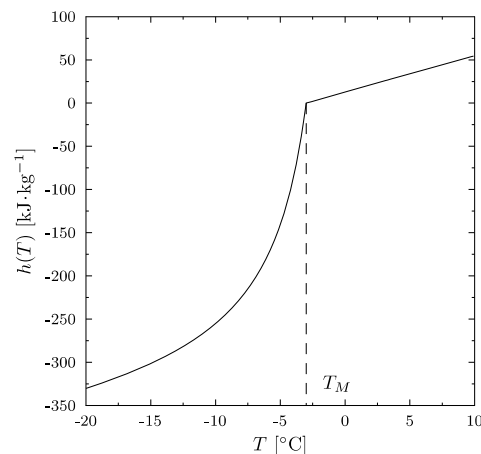


Figure 2 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température.

Le système modélisé (cf. figure 3) correspond à l'échantillon remplissant une cellule de calorimètre de forme cylindrique de rayon  $R = 2,12$  mm et hauteur  $Z = 1,1$  mm. Compte tenu des faibles dimensions, les phénomènes de convection seront négligés. Le comportement thermique de l'échantillon au cours d'une sollicitation quelconque s'exprime donc seulement à l'aide de l'équation de conservation de l'énergie, écrite ici sous sa forme enthalpique :

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (2)$$

où  $h(T(r, z, t))$  (donnée d'après (1)) et  $T(r, z, t)$  sont des fonctions des coordonnées d'espace  $(r, z)$  et du temps  $t$ . Le contact imparfait entre l'échantillon et la cellule (supposée être à la température  $T_p$  réglée par l'appareil) est modélisé en introduisant un coefficient d'échange  $\alpha$ , considéré identique sur toutes les faces pour simplifier. Les conditions aux limites s'expriment donc par [1]:

$$-\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0 \text{ ou } Z} = \alpha(T - T_p) \quad -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha(T - T_p) \quad T_p(t) = T_0 + \beta \cdot t \quad (3)$$

Considérant aussi que la cellule métallique transmet au plateau tout le flux reçu qui constitue le thermogramme, on obtient ce dernier par [1] :

$$\Phi(t) = \alpha \left[ 2\pi R \int_0^Z (T(R, z) - T_p) dz + \int_0^R \pi r^2 (T(r, 0) - T_p) dr + \int_0^R \pi r^2 (T(r, Z) - T_p) dr \right] \quad (4)$$

Cette dernière équation nous permet également de déduire le flux échangé, entre l'échantillon et le plateau, dont l'évolution au cours du temps (ou avec  $T_p$  après (3)) constitue le thermogramme. On considère que la conductivité thermique de l'échantillon varie linéairement avec la fraction liquide  $f$  :

$$\lambda = f \lambda_L + (1 - f) \lambda_S \quad (5)$$

où  $f$  est déduite de (1) par :

$$df = \frac{T_A - T_M}{(T_A - T)^2} dT \quad (6)$$

La résolution de (2) tenant compte de (1) et (3) pour calculer (4) a été faite à l'aide d'une discrétisation en espace selon la méthode des volumes finis et en temps selon un schéma de Runge-Kutta d'ordre 4. La figure 4 montre le thermogramme obtenu pour une solution dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 1. Remarquons qu'à la température de départ  $T_0 = -10$  °C, toute la fusion de la glace n'est pas considérée, et donc que le thermogramme est « incomplet ».

Température de fusion : $T_M = -3$ °C
Chaleur latente de fusion : $\ell_F = 333000$ J kg <sup>-1</sup>
Coefficient d'échange global : $\alpha = 800$ W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
Masse volumique à l'état liquide et à l'état solide : $\rho = \rho_L = \rho_S = 1000$ kg m <sup>-3</sup>
Capacité calorifique à l'état liquide et l'état solide : $c_L = 4186$ J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> , $c_S = 2060$ J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à l'état liquide et l'état solide : $\lambda_L = 0,6$ W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> , $\lambda_S = 2,25$ W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Tableau 1 : Caractéristiques de la solution retenue

Nous présenterons les résultats en donnant le coefficient de sensibilité réduit  $Z_\varepsilon(T_p)$  relatif aux paramètres  $\varepsilon = c_L, c_S, \ell_F$  et  $T_M$  et défini par :

$$Z_\varepsilon = \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \quad (7)$$

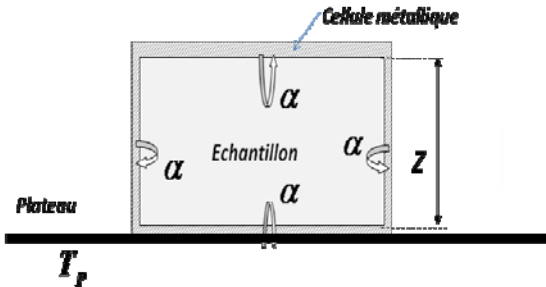


Figure 3 : Schéma de la cellule.

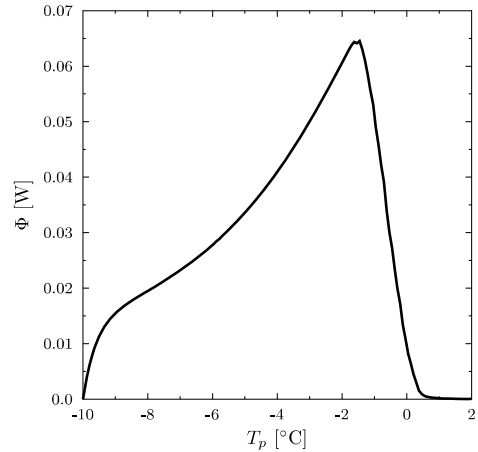


Figure 4 : Thermogramme obtenu avec une vitesse  $\beta = 5K \text{ min}^{-1}$   $T_0 = -10^\circ\text{C}$

### 3. Analyse paramétrique

Aucune méthode ne permet d'identifier un paramètre à partir d'une mesure réalisée sur un système réel si ce paramètre n'a pas d'influence sur la réponse du système ! Il convient donc dans un premier temps d'analyser l'influence des différents paramètres de notre modèle sur le thermogramme. Nous nous limiterons dans cet article à l'influence des capacités thermiques  $c_L$  et  $c_S$  (figures 5 et 6), ainsi qu'à la chaleur latente de fusion  $\ell_F$  (figure 7) et à la température d'équilibre  $T_M$  (figure 8). Chaque figure montre les coefficients de sensibilité réduits correspondants calculés autour des valeurs nominales, pour trois vitesses de réchauffement différentes.

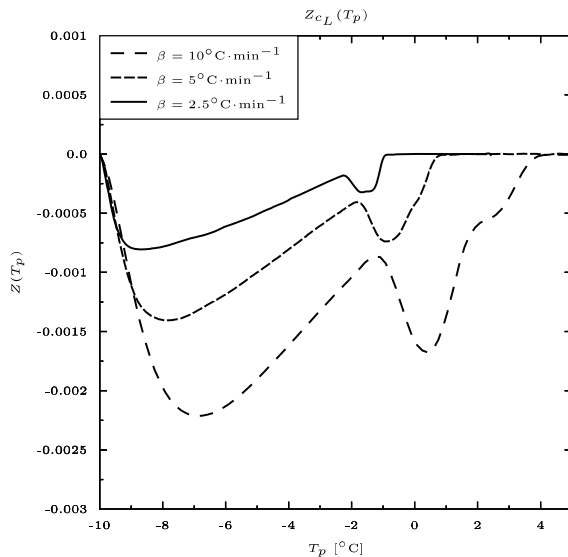


Figure 5 : Coefficient de sensibilité réduit relatif au paramètre  $c_L$  pour 3 vitesses différentes.

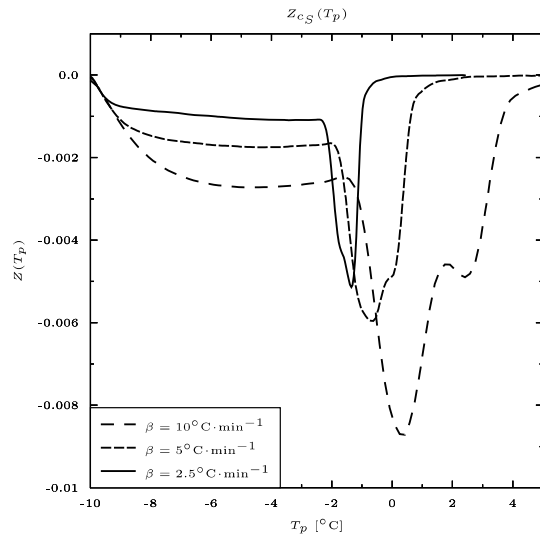


Figure 6 : Coefficient de sensibilité réduit relatif au paramètre  $c_S$  pour 3 vitesses différentes.

Ces différentes figures montrent que parmi les paramètres  $\varepsilon = c_L, c_S, \ell_F$  et  $T_M$ , la température d'équilibre  $T_M$  et la chaleur latente de fusion  $\ell_F$  sont les deux paramètres a priori les plus aisés à identifier, avec des sensibilités réduites très supérieures à celles relatives aux capacités calorifiques. On note également que la sensibilité relative au paramètre  $c_L$  est plus faible que celle relative à  $c_S$ , ce dernier étant donc plus facilement identifiable. On notera également que les sensibilités augmentent lorsque la vitesse de réchauffement augmente et

qu'il sera donc préférable – dans le contexte de l'identification de ces paramètres – de choisir la vitesse la plus élevée possible.

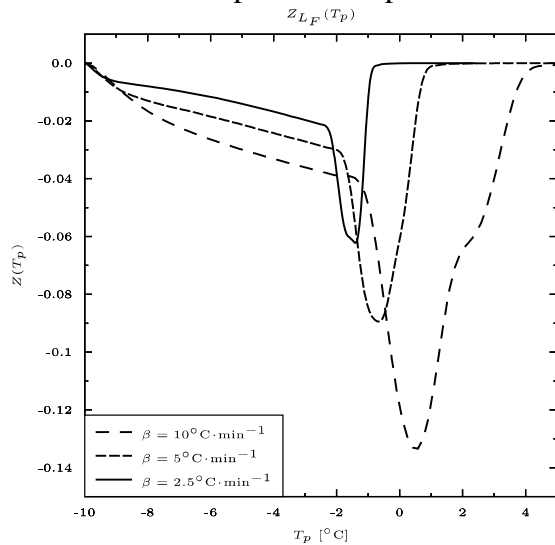


Figure 7 : Coefficient de sensibilité réduit relatif au paramètre  $\ell_F$  pour 3 vitesses différentes.

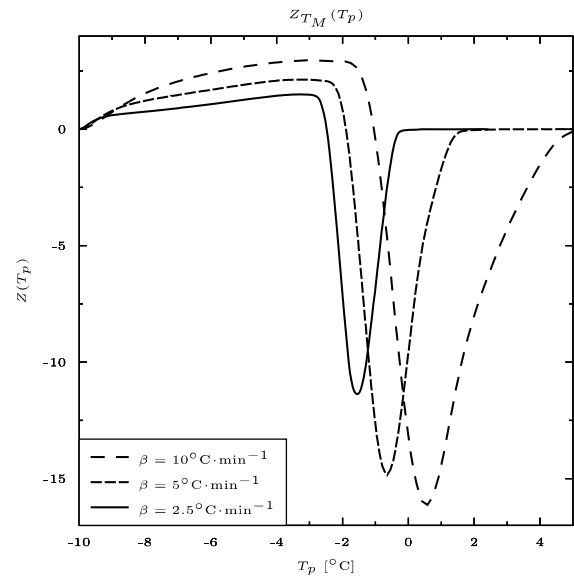


Figure 8 : Coefficient de sensibilité réduit relatif au paramètre  $T_M$  pour 3 vitesses différentes.

Nous avons par ailleurs montré que la valeur des conductivités thermiques n'a que très peu d'effet sur l'allure du thermogramme. Cela limite donc les possibilités d'estimer ces paramètres. Inversement, cette faible sensibilité montre que les résultats du modèle direct dépendent peu de la valeur de la conductivité thermique et que des valeurs approchées ne pénalisent pas trop l'identification des autres paramètres.

Les résultats relatifs à l'influence du coefficient  $\alpha$  ne sont pas présentés ici. On notera cependant que, compte tenu de sa valeur élevée (tirée de travaux antérieurs, par exemple [1]), on peut montrer que son influence est faible, les transferts pariétaux étant limités principalement par la conduction au sein même de l'échantillon.

#### 4. Résultats d'identification

Nous cherchons ici à identifier certains paramètres caractéristiques de la fonction  $h(T)$  régie par l'équation (1) à partir du thermogramme. La sensibilité des résultats montrés précédemment nous incite à identifier les paramètres  $\ell_F$  et  $T_M$  auxquels nous avons également ajouté  $c_S$ . Nous utilisons ici un algorithme génétique (avec une population de 64 individus) qui, bien que gourmand en temps de calcul, est simple à mettre en œuvre et robuste. L'erreur quadratique moyenne est utilisée comme fonction objectif à minimiser [2][3].

Afin de pouvoir juger de la qualité des solutions obtenues, le thermogramme qualifié d'expérimental dans la suite correspond au résultat d'une simulation réalisée dans les conditions nominales précédemment décrites et pour une vitesse de réchauffement de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les figures 9 et 10 montrent les thermogrammes calculés à partir des paramètres estimés dans deux cas qui correspondent respectivement à un thermogramme non bruité (figure 9) et bruité (figure 10) avec un bruit gaussien centré d'écart-type  $0,5 \text{ mW}$ . On remarque dans les deux cas une très bonne correspondance entre le thermogramme expérimental et le thermogramme recalculé. Dans le cas non bruité, l'erreur maximale est de l'ordre de  $0,1 \text{ mW}$ , soit environ un centième du signal mesuré. Dans le cas bruité, l'erreur est

de l'ordre du mW, ce qui correspond au bruit ajouté. On remarque d'ailleurs que dans ce cas, l'erreur a une valeur moyenne quasi-nulle et ne présente donc pas de composante systématique, preuve que le bruit en est bien à l'origine.

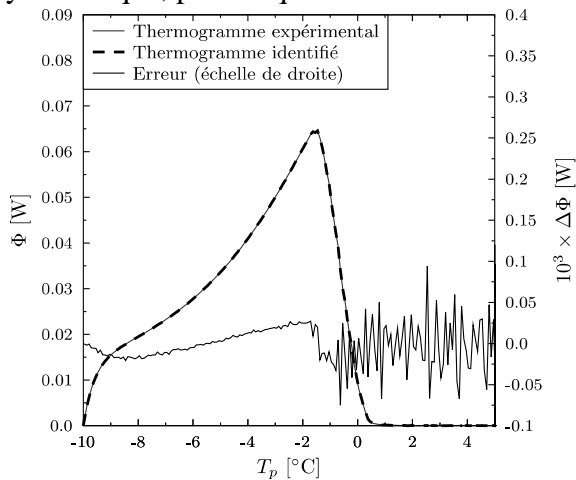


Figure 9 : Thermogramme identifié (non bruité).

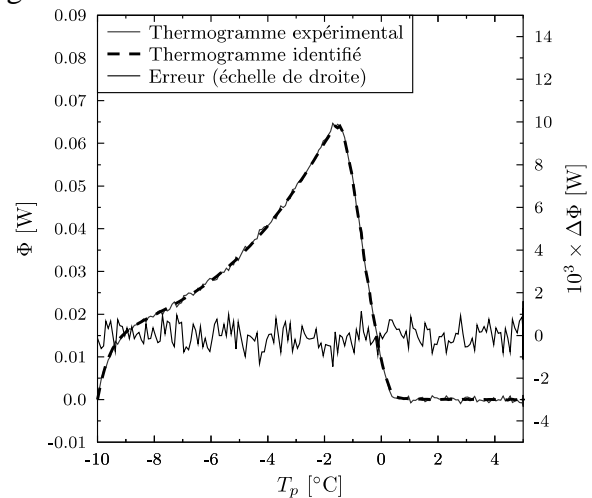


Figure 10 : Thermogramme identifié (bruité).

Si on regarde maintenant les estimations des paramètres, on trouve dans le cas non bruité (après 50 itérations) :  $c_S = 2010 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $T_M = -3,0014^\circ\text{C}$  et  $\ell_F = 333,3 \text{ kJ.kg}^{-1}$  qui sont des valeurs très proches des valeurs exactes. Dans le cas bruité, on trouve (après 70 itérations)  $c_S = 3090 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $T_M = -2,98^\circ\text{C}$  et  $\ell_F = 326,2 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . Si les valeurs de  $T_M$  et  $\ell_F$  sont très proches des valeurs exactes, la valeur de  $c_S$  s'en écarte significativement. Cet écart, prévisible d'après les résultats de l'analyse paramétrique, peut également s'expliquer par les conditions d'identification elles-mêmes. En effet, la méthode des algorithmes génétiques est en partie guidée par le hasard. Ainsi, l'apparition d'un « meilleur individu » dans la population, *i.e.* d'une meilleure solution, est d'autant plus rapide que le meilleur individu actuel est « mauvais », que la population est grande et que le nombre de générations est important. Il est donc probable qu'avec une population plus importante et en autorisant un nombre de générations plus grand, nous aurions obtenu une meilleure estimation de  $c_S$ .

## 5. Conclusion

Cette présentation est la première d'un programme dont le but est de caractériser correctement les MCP à partir d'expériences de calorimétrie en utilisant des méthodes d'indentification. Il a été choisi l'exemple simple d'une solution idéale avec phase solide pure. La méthode par algorithmes génétiques utilisée a permis d'identifier correctement, notamment, la température d'équilibre thermodynamique ainsi que la chaleur latente et ceci sans les analyses classiques contestées des thermogrammes (température « onset », choix ligne de délimitation de surface...) et avec des thermogrammes « incomplets ».

## Références

- [1] T. Kousksou, A. Jamil, Y. Zeraouli & J.P. Dumas, DSC study and computer modeling of the melting process in ice slurry, *Thermochimica Acta*, 448 (2006), 123-129.
- [2] D. E. Goldberg. *Genetic Algorithms in search, optimization and machine learning*. Addison Wesley, New-York (1989).
- [3] L. Gosselin, M. Tye-Gingras, and F. Mathieu-Potvin. Review of utilization of genetic algorithms in heat transfer problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009), 2169-88.

## Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un Programme ANR Stock-E : Projet MICMCP 2010.