

Modèles de transferts thermiques lors de la fusion d'une solution binaire dispersée

Youssef Zeraouli^{a*}, Ahmed Jamal Ehmimed^b, Jean-Pierre Dumas^a

^a Laboratoire de Thermodynamique et Energétique, UFR Sciences et Techniques, Université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université, 64000 Pau, France

^b Faculté des Sciences, Département de Physique, BP 2121, Tétouan, Maroc

(Reçu le 22 juillet 1999, accepté le 10 décembre 1999)

Résumé — Dans cet article, nous proposons un modèle décrivant les transferts thermiques lors de la fusion de gouttes cristallisées d'une solution binaire dispersées dans une huile. Ce modèle tient compte de la conduction de chaleur dans la dispersion associée à un puits d'énergie dû à la transformation endothermique des gouttes lors de la fusion eutectique puis de la fusion progressive. Le modèle a été appliqué à la calorimétrie à balayage dans le cas de quelques solutions aqueuses de chlorure d'ammonium dispersées dans une huile de moteur. La cellule utilisée contenant les dispersions est un cylindre de quelques mm³ de volume. Par simulation, nous avons pu reproduire la forme des thermogrammes expérimentaux. La validation du modèle permet de déterminer des paramètres inaccessibles par l'expérience à cause de la petite taille de la cellule comme la répartition spatio-temporelle de la température dans la dispersion, de la concentration et de la proportion fondue dans chaque goutte. © 2000 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

transferts thermiques / systèmes dispersés / solutions binaires / calorimétrie / DSC / chlorure d'ammonium / fusion eutectique / fusion progressive

Abstract — Heat transfer models during the melting of a dispersed binary solution. In this paper, we present a model for heat transfers occurring during the melting of crystallized droplets of a binary solution dispersed within an oil. This model takes into account the heat conduction within the emulsion associated with a heat source (sink) due to the eutectic melting of droplets followed by the progressive melting. The model has been applied to the differential scanning calorimetry in the case of aqueous solutions of ammonium chloride dispersed in a motor oil. The investigated cell containing the emulsion is a cylinder a few mm³ in volume. By simulation, we could replicate the shape of the experimental thermograms. The validation of the model permits determining some parameters which are experimentally inaccessible due to the small size of the cell, like the space-time evolution of the temperature inside the DSC sample or the concentration of every droplet as well as the melted proportion. © 2000 Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

heat transfer / dispersed system / binary solution / calorimetry / DSC / ammonium chloride / eutectic melting / progressive melting

Nomenclature

a	diffusivité thermique de la dispersion	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	C_R	capacité calorifique totale de la cellule de référence	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
C	capacité thermique massique de la dispersion	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	h	coefficient d'échange thermique entre la goutte et l'huile	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
C_S	capacité calorifique totale de la cellule de l'échantillon	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	h^{ext}	coefficient d'échange thermique entre la dispersion et la cellule en métal	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
C_{OS}	capacité thermique massique de la goutte à l'état solide	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	h^{ext}	coefficient d'échange thermique entre la dispersion et la cellule en métal mais séparées d'une couche d'air	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
C_{OL}	capacité thermique massique de la goutte à l'état liquide	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	h^*	enthalpie massique du corps pur	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
			\bar{h}^L	enthalpie massique partielle dans le mélange liquide	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
			L_D	chaleur de dissolution du sel dans l'eau .	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
			L_{DL}	chaleur de dilution	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

* Correspondance et tirés à part.
youssef.zeraouli@univ-pau.fr

L_F	chaleur latente de fusion de la glace	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
M	masse de la goutte	kg
n_t	nombre total de gouttes par unité de volume de dispersion	m^{-3}
P	fraction massique de la dispersion	
\dot{q}	puits de chaleur par unité de temps et de volume	$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$
\dot{Q}	puissance totale mise en jeu au cours d'une transformation	W
r	rayon de la cellule contenant l'échantillon	m
R_{th}	résistance thermique entre la dispersion et le plateau	$\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$
R_0	rayon de la cellule contenant la dispersion	m
S	surface moyenne des gouttes	m^2
t	temps	s
T	température de la dispersion	K
T_0	température d'équilibre pour $x = x_0$	K
T_E	température de l'eutectique	K
T_g	température de la goutte	K
T_i	température initiale	K
$T_p(t)$	température du plateau du calorimètre	K
T_S	température de l'échantillon dans le cas uniforme	K
ϑ	volume de l'échantillon	m^3
V	volume moyen des gouttes	m^3
x	concentration massique de la solution	
x_E	concentration massique à l'eutectique	
x_0	concentration massique initiale de la solution	
z	hauteur dans la cellule à l'intérieur de la dispersion	m
Z	hauteur totale de la dispersion dans la cellule de mesure du calorimètre	m
<i>Symboles grecs</i>		
β	vitesse de réchauffement	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$
λ	conductivité thermique de la dispersion	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Φ	flux de chaleur enregistré par le calorimètre	W
ρ	masse volumique de la dispersion	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_{0S}	masse volumique de la goutte à l'état solide	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_{0L}	masse volumique de la goutte à l'état liquide	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
χ	proportion massique de goutte transformée	
χ_g	proportion massique de glace fondu	
χ_s	proportion massique de sel dissout	

1. INTRODUCTION

Nous avons présenté depuis longtemps des travaux concernant les transformations de phases des milieux

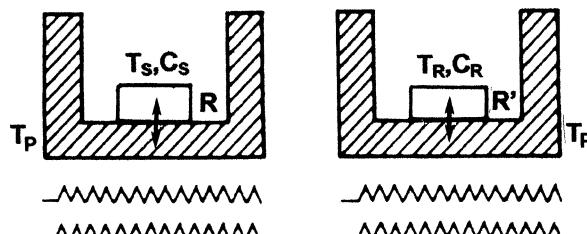
dispersés (émulsions), utilisés pour obtenir des phénomènes de surfusion plus marqués [1, 2]. La principale méthode expérimentale utilisée est la calorimétrie à balayage (DSC), et l'interprétation des thermogrammes s'est avérée difficile du fait que les émulsions sont de mauvais conducteurs de la chaleur.

Ainsi, dans des articles précédents, des modèles concernant les transferts thermiques lors de la fusion et de la cristallisation d'un corps pur dispersé ont été présentés [3, 4]. Nous avons montré qu'au moment des changements d'état, les gradients de température peuvent être importants, notamment dans le cas de la calorimétrie où les vitesses de refroidissement et de réchauffement sont importantes relativement au faible volume des échantillons (quelques degrés par minute). L'application de ces modèles a permis de mieux comprendre la nature des transferts thermiques dans les échantillons étudiés et de donner une nouvelle interprétation des thermogrammes obtenus [5, 6].

Des travaux antérieurs se sont intéressés à la modélisation de la fusion des solutions salines et à son application à la calorimétrie à balayage [7, 8]. Mais, dans ces travaux, la température des échantillons a été considérée uniforme vu leur faible dimension et la comparaison avec les résultats expérimentaux n'était pas toujours satisfaisante. Ces modèles ne tenaient pas compte, en effet, des transferts thermiques à l'intérieur des échantillons ni de la cinétique de transformation.

D'autres travaux concernant l'étude des déformations de thermogrammes obtenus par calorimétrie présentent une méthode dite de « facteurs de forme » pour décrire l'importance des transferts thermiques dans les échantillons. Cette méthode est expérimentale et a été appliquée avec succès pour l'interprétation de toutes sortes de diagrammes de phases de solutions par analyse thermique. Par contre, elle n'analyse pas les transferts eux mêmes, mais uniquement les déformations des courbes [9, 10].

Dans cet article, nous nous proposons de développer la modélisation des transferts thermiques dans le cas de la fusion d'une solution binaire saline dispersée. Nous appliquerons ce modèle à la calorimétrie à balayage avec l'intention de déterminer la cinétique des différentes transformations mises en jeu telles que la fusion eutectique et la fusion progressive. Ceci nous permettra de déterminer la répartition de quelques grandeurs physiques à l'intérieur de l'échantillon, grandeurs inaccessibles expérimentalement dans le cas de la calorimétrie à balayage : température, concentration, fraction fondu...



T_s : température de la cellule contenant l'échantillon
 T_R : température de la cellule de référence
 T_p : température imposée aux deux plateaux
 C_s : capacité calorifique totale de la cellule contenant l'échantillon
 C_R : capacité calorifique de la cellule de référence
 R, R' : résistances thermiques entre les cellules et les plateaux



Figure 1. Tête de mesure du calorimètre.

Figure 1. Scheme of the head of the calorimeter.

2. CALORIMÉTRIE A BALAYAGE

L'appareil que nous avons utilisé est un calorimètre différentiel à balayage Perkin–Elmer (DSC-4). Sa tête de mesure est présentée par la figure 1 : elle est composée de deux plateaux dont l'un porte la cellule contenant l'échantillon et l'autre porte une cellule de référence généralement vide.

Son principe de fonctionnement consiste à imposer à chaque instant des températures égales aux deux plateaux. Ainsi, si l'échantillon est le siège d'un phénomène thermique, la puissance mise en jeu est transmise au plateau à travers la cellule. Ceci devrait avoir pour effet soit d'augmenter, soit de diminuer la température du plateau. En fait, l'appareil réagit grâce aux résistances électriques placées en dessous des plateaux en délivrant des flux d'énergies différents, afin de maintenir égale la température des deux plateaux. C'est cette différence de flux énergétiques, appelée thermogramme, que l'appareil enregistre :

$$\Phi = \Phi_{\text{échantillon}} - \Phi_{\text{référence}} \quad (1)$$

Dans nos expériences, nous ne nous intéresserons qu'à un réchauffement continu des plateaux. La température des deux plateaux T_p varie alors suivant une loi linéaire en fonction du temps t :

$$T_p = \beta t + T_i \quad (2)$$

où β est la vitesse de réchauffement (constante positive pour un réchauffement).

Le sujet de cette étude est de modéliser l'ensemble des transferts thermiques, de reconstituer le flux Φ et de le comparer à l'expérience.

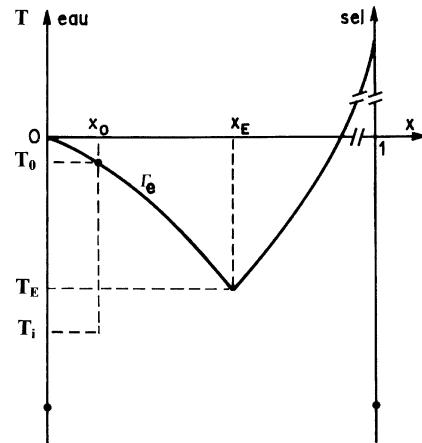


Figure 2. Diagramme de phase d'une solution binaire (sans formation d'hydrate).

Figure 2. Phase diagram for a binary solution (when no hydrates occur).

3. DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE D'UNE SOLUTION BINAIRE SALINE

Nous allons nous intéresser aux équilibres de phases d'une solution saline aqueuse riche en eau dans laquelle aucun hydrate défini n'est susceptible de se former. Dans ce cas, nous ne considérerons que les équilibres glace pure-solution aqueuse.

Le diagramme de la figure 2 donne la température d'équilibre en fonction de la fraction molaire en sel de la solution (liquidus). Ainsi, dans notre cas, nous allons nous limiter à des fractions massiques x_0 inférieures à celle de l'eutectique x_E .

A la température T_i , le milieu est entièrement solide et constitué de glace pur et de sel pur cristallisé. Si

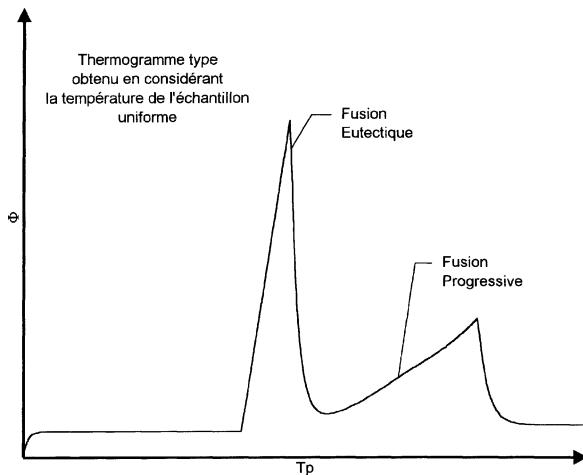


Figure 3. Thermogramme de fusion obtenu en supposant la température de l'échantillon uniforme.

Figure 3. Thermogram of melting assuming that the sample temperature is uniform.

on considère un réchauffement continu à partir de cette température initiale, le milieu reste sous cette forme tant que sa température T reste inférieure à celle de l'eutectique T_E . Quand la température T atteint T_E , il y a formation d'une parcelle de solution de concentration x_E en équilibre avec deux phases solides : la glace et le sel. En continuant le chauffage, la quantité de solution liquide augmente car il y a de plus en plus de glace qui fond et de plus en plus de sel qui se dissout, mais la concentration reste constante et égale à x_E ainsi que la température T qui reste égale à T_E : c'est la fusion eutectique. Quand la dernière fraction solide de sel est dissoute, il s'établit un équilibre entre la solution et la glace. Une augmentation de la température entraîne la fusion de la glace et donc la dilution de la solution : c'est la fusion progressive, où la fraction massique (ou molaire) de la solution est donnée par le liquidus du diagramme de phases de la figure 2.

Un modèle comme celui présenté par Sassi et al. [8] qui considère la température uniforme à l'intérieur de l'échantillon, donnerait un thermogramme similaire à celui de la figure 3 où on distinguerait deux pics au réchauffement : le premier correspond à la fusion eutectique et le second à la fusion progressive.

4. MODÉLISATION DE LA FUSION D'UNE GOUTTE DE SOLUTION BINAIRE DISPERSÉE

Les dispersions sont composées d'une phase dispersée (solution) et d'une phase continue composée généra-

lement d'une huile et d'un surfactif en quantité plus ou moins importante.

On va étudier le cas d'une dispersion de fraction massique P définie par

$$P = \frac{\text{masse de la solution}}{\text{masse totale de la dispersion}} \quad (3)$$

La principale caractéristique des surfactifs réside dans le fait qu'ils possèdent une partie soluble dans la phase dispersée et l'autre partie dans la phase dispersante. Ainsi, ils entraînent une diminution de la tension de surface et donc une stabilité de la dispersion. Cette concentration de surfactif à l'interface goutte–huile entraîne obligatoirement une résistance thermique entre les deux milieux. Celle-ci va jouer un rôle important dans la cinétique de transformation de chaque goutte. Dans notre modèle, l'effet de cette résistance thermique sera représenté par le coefficient d'échange thermique h (figure 4).

On supposera que toutes les gouttes dispersées ont la même taille (diamètre de l'ordre du μm). On considérera que la température T_g dans chaque goutte est uniforme. Par contre elle sera différente d'une goutte à l'autre en fonction du temps et de sa position dans la cellule. De même la température moyenne T du support émulsifiant dépendra de l'espace et du temps.

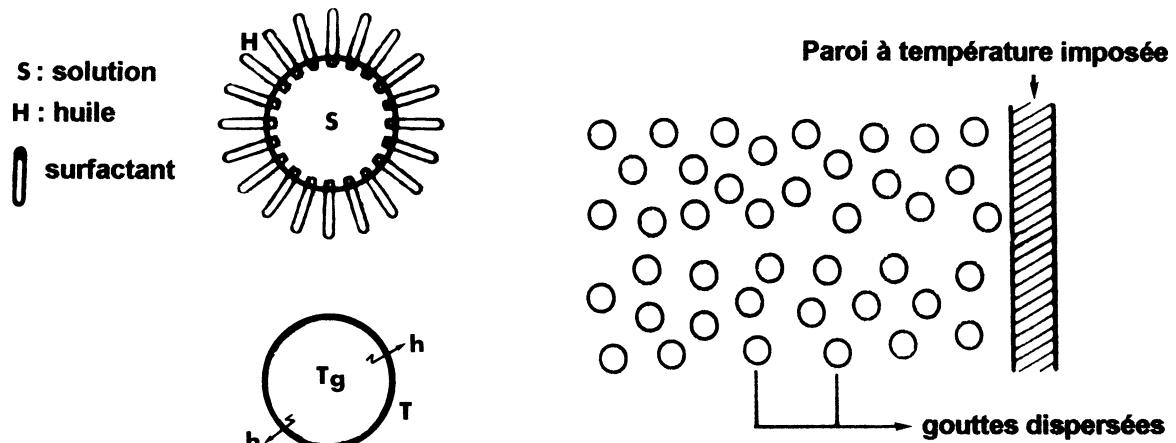
Dans cette partie, on propose un modèle concernant la fusion d'une goutte de solution saline dispersée. Ce modèle est basé sur l'écriture de l'équation de la conservation de l'énergie appliquée à chaque goutte. Pour ce faire on va considérer 4 cas.

(1) $T_g < T_E$: dans ce cas, la goutte est à l'état cristallisé. Elle est composée de deux phases solides séparées : glace pure et sel pur. L'écriture du bilan enthalpique appliqué à la goutte est donné par l'égalité entre la variation d'enthalpie de la goutte et l'énergie échangée avec le milieu extérieur à travers la surface S de la goutte. Si entre deux instants t et $t + dt$, la température de la goutte passe de T_g à $T_g + dT_g$, cette égalité est donnée par l'équation suivante :

$$M(h_{\text{finale goutte}} - h_{\text{initiale goutte}}) = -hS(T_g - T) dt \quad (4)$$

Si on désigne par h^* l'enthalpie massique du corps pur (solide), l'équation (4) devient :

$$\begin{aligned} M[(1 - x_0)(h_{\text{glace}}^*(T_g + dT_g) - h_{\text{glace}}^*(T_g)) \\ + x_0(h_{\text{sel}}^*(T_g + dT_g) - h_{\text{sel}}^*(T_g))] \\ = -hS(T_g - T) dt \end{aligned} \quad (5)$$

**Figure 4.** Dispersion de la solution binaire.**Figure 4.** Dispersion of the binary solution.

En exprimant les enthalpies en fonction des capacités thermiques massiques, on aboutit à l'expression suivante :

$$M[(1-x_0)C_{\text{glace}} + x_0C_{\text{sel}}] dT_g = -hS(T_g - T) dt \quad (6)$$

La capacité thermique de la goutte à l'état solide C_{0S} peut s'exprimer en fonction de celle de la glace pure C_{glace} et celle du sel pur C_{sel} :

$$C_{0S} = (1-x_0)C_{\text{glace}} + x_0C_{\text{sel}} \quad (7)$$

Cette équation conduit à l'égalité suivante :

$$\rho_{0S} C_{0S} V \frac{dT_g}{dt} = -hS(T_g - T) \quad (8)$$

(2) $T_g = T_E$: c'est le cas de la fusion eutectique. Quand T_g atteint pour la première fois T_E , la fusion eutectique commence. Ce phénomène correspond à un équilibre thermodynamique entre le sel pur, la glace pure et la solution. Cette dernière a le titre massique x_E , qui, rappelons-le, reste constant tant que le sel n'est pas entièrement dissout. Si nous désignons respectivement par $d\chi_g$, $d\chi_s$ et $d\chi$ la variation de la proportion massique de la glace fondue, du sel dissout et de la goutte transformée, le bilan enthalpique appliqué à la goutte donne :

$$\begin{aligned} M & [(\bar{h}_{\text{eau}}^L(T_E, x_E) - h_{\text{glace}}^*(T_E)) d\chi_g \\ & + (\bar{h}_{\text{sel}}^L(T_E, x_E) - h_{\text{sel}}^*(T_E)) d\chi_s] \\ & = -hS(T_E - T) dt \end{aligned} \quad (9)$$

où \bar{h} représente l'enthalpie massique partielle dans le mélange.

En faisant l'approximation : $L_F(T_E) \approx (\bar{h}_{\text{eau}}^L(T_E, x_E) - h_{\text{glace}}^*(T_E))$: chaleur latente de fusion de la glace à T_E et en posant : $L_D(T_E) = (\bar{h}_{\text{sel}}^L(T_E, x_E) - h_{\text{sel}}^*(T_E))$: chaleur de dissolution du sel à T_E , on aboutit à l'équation suivante :

$$[d\chi_g L_F(T_E) + d\chi_s L_D(T_E)] M = -hS(T_E - T) dt \quad (10)$$

Sachant que

$$x_E = \frac{\chi_s}{\chi_s + \chi_g} \quad (11)$$

on peut en déduire la proportion de glace de la goutte qui fond par unité de temps :

$$\frac{d\chi_g}{dt} = \frac{-hS(T_E - T)}{L_F + L_D x_E / (1 - x_E)} \quad (12)$$

La proportion transformée de chaque goutte est donnée par l'expression suivante :

$$\chi = \chi_g + \chi_s \quad (13)$$

(3) $T_E < T_g < T_0$: c'est le cas de la fusion progressive de la glace. Quand la dernière parcelle de sel est dissoute, la fusion progressive commence. Cette fusion correspond à un équilibre thermodynamique entre la glace et la solution. Celle-ci est diluée au fur et à mesure que la glace fond jusqu'à la disparition de la dernière parcelle de glace.

En supposant que l'enthalpie massique de la glace pure varie peu avec la température, et en définissant la chaleur de dilution L_{DL} par l'expression

$$\begin{aligned} dL_{DL} = & [\chi_g \bar{h}_{\text{eau}}^L(T_g + dT_g, x + dx) \\ & + x_0 \bar{h}_{\text{sel}}^L(T_g + dT_g, x + dx)] \\ & - [\chi_g \bar{h}_{\text{eau}}^L(T_g, x) + x_0 \bar{h}_{\text{sel}}^L(T_g, x)] \quad (14) \end{aligned}$$

le bilan enthalpique appliqué à la goutte peut être donné par l'expression

$$[d\chi_g L_F(T_g) + dL_{DL}(T_g)]M = -hS(T_g - T) dt \quad (15)$$

Au cours de la fusion progressive, la température T_g et la concentration x suivent la courbe d'équilibre Γ_e . Cette courbe peut, par exemple, être représentée par une loi parabolique de type

$$T_g = \alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 \quad (16)$$

Dans les équations (8) et (13), la chaleur latente de fusion L_F est fonction de la température. D'après la littérature [7, 11], on peut la représenter par

$$L_F(T_g) = \gamma_0 + \gamma_1 T_g + \gamma_2 T_g^2 \quad (17)$$

La chaleur de dissolution du sel $L_D(T_E)$ est donnée par Sifirini [7]. Dans les cas que nous avons étudiés, la chaleur de dilution $L_{DL}(T_g)$ est négligeable devant la chaleur latente de fusion de la glace $L_F(T_g)$ [7, 12].

Au cours de la dilution, la concentration x est donnée par la relation

$$x = \frac{\chi_s}{\chi} \quad (18)$$

(4) $T_g \geq T_0$: toute la glace a fondu. L'équation traduisant le bilan enthalpique est similaire à (8) avec les caractéristiques du liquide :

$$\rho_0 L C_0 L V \frac{dT_g}{dt} = -hS(T_g - T) \quad (19)$$

5. APPLICATION DU MODÈLE A LA CALORIMÉTRIE A BALAYAGE

La cellule de mesure du DSC de Perkin–Elmer est un microcreuset cylindrique en aluminium. Elle est partiellement remplie de dispersion. Les caractéristiques sont données à la figure 5.

Dans un premier temps, on va appliquer deux modèles considérant la température uniforme dans l'échantillon.

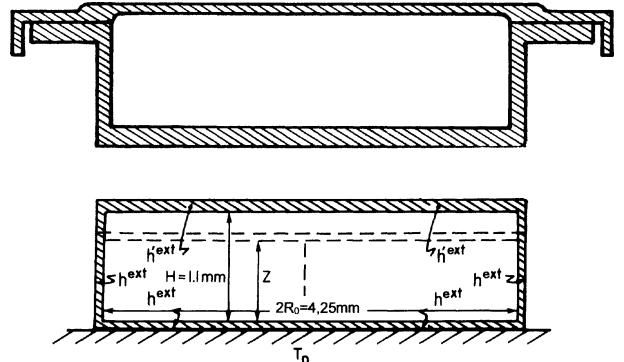


Figure 5. Cellule expérimentale et cellule modélisée.

Figure 5. Experiment cell and scheme for the model.

Le premier est le modèle classique développé par les concepteurs [13] qui supposent que tout est à la même température à l'intérieur de la cellule (ici les gouttes et le support émulsionnant sont à la même température) mais que les échanges thermiques se font à travers une résistance R_{th} entre l'échantillon et le plateau à la température T_p . Le modèle n'est pas satisfaisant pour nos émulsions qui sont constituées de corps plutôt isolants [14]. Par contre, les résultats sont plus conformes pour des corps conducteurs comme les métaux [8].

Le deuxième modèle que nous envisageons serait celui où l'émulsion présenterait également une résistance thermique R_{th} avec le plateau mais où, seul le support émulsionnant, serait à une température uniforme T_S . Les gouttes seraient toutes à une température T_g différente de T_S à cause d'un coefficient de transfert thermique h dû au surfactif. Ce modèle ne s'avèrera pas non plus adéquat.

C'est pourquoi nous envisageons un modèle plus satisfaisant où nous tiendrons compte des transferts thermiques à l'intérieur de la cellule dus à la conduction thermique dans l'émulsion.

5.1. Modélisation avec température uniforme

Le but est de calculer le thermogramme Φ donné par l'équation (1) en fonction de la température imposée du plateau T_p donnée par l'équation (2), en supposant l'uniformité de la température de l'échantillon, qu'on notera T_S ($T_S = T_g = T$). Dans ce cas, toutes les gouttes, quelle que soit leur position dans l'échantillon, auraient la même température. Elles subiraient les différents changements de phases en même temps.

Si on désigne par $-\dot{Q}$ la puissance mise en jeu dans la cellule au cours d'une transformation, on peut montrer sur la base des travaux de Gray [13] que son expression est donnée par :

$$-\dot{Q} = -\Phi + (C_S - C_R)\beta - R_{th}C_S \frac{d\Phi}{dt} \quad (20)$$

Si ϑ désigne le volume de la dispersion, alors $\dot{Q} = \dot{q}\vartheta$ où \dot{q} est la puissance mise en jeu par unité de volume. Dans notre cas, la source de chaleur (puits $\dot{q} < 0$) est uniforme.

En dehors de tout phénomène thermique ($T_S < T_E$ ou $T_S > T_0$), la source est nulle :

$$\dot{Q}(t) = 0 \quad (21)$$

Au cours de la fusion eutectique ($T_S = T_E$), la puissance mise en jeu est proportionnelle à la chaleur latente de fusion de la glace, à la chaleur de dissolution du sel et au nombre total de gouttes N_t dont l'expression est donnée par

$$N_t = P \frac{\rho\vartheta}{\rho_0 V} \quad (22)$$

La puissance \dot{Q} dans ce cas vaut :

$$\dot{Q} = -N_t \left(\frac{d\chi_g}{dt} L_F(T_E) + \frac{d\chi_s}{dt} L_D \right) M \quad (23)$$

Au cours de la fusion progressive, en négligeant la chaleur de dilution, \dot{Q} est donnée par

$$\dot{Q} = -N_t \frac{d\chi_g}{dt} M L_F \quad (24)$$

On peut montrer que la variation de la température de l'échantillon T_S est donnée par

$$\frac{dT_S}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{C_S} + \frac{1}{R_{th}C_S}(T_P - T_S) \quad (25)$$

On considérera qu'à $t = 0$, nous avons

$$T_S = T_P = T_i \quad (26)$$

$$\dot{Q} = 0 \quad (27)$$

$$\chi_g = \chi_s = 0 \quad (28)$$

En partant des conditions initiales (26)–(28) et de la condition aux limites (2), on calcule \dot{Q} à partir de (21), (23) ou (24). La température T_S est calculée par l'équation (25), et enfin, on obtient Φ à partir de (20).

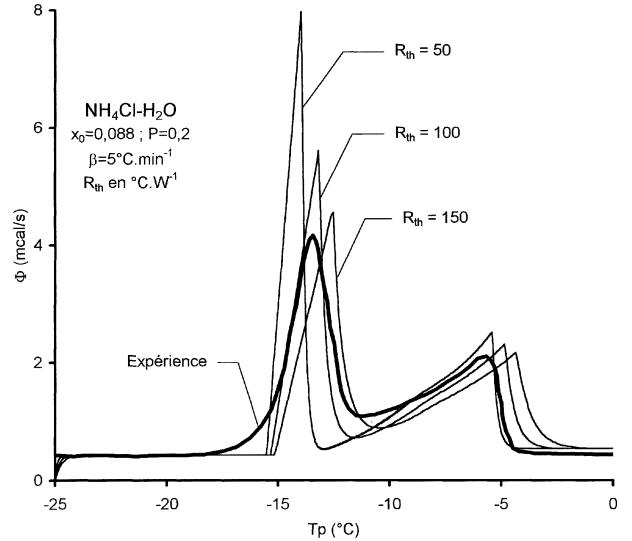


Figure 6. Influence de la résistance thermique R_{th} sur la forme des thermogrammes.

Figure 6. Influence of the heat resistance R_{th} on the shape of the thermograms.

Dans le calcul de Φ , la résistance thermique R_{th} va jouer un rôle déterminant dans la forme du thermogramme obtenu. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 6, les thermogrammes calculés à partir de ce modèle pour un échantillon composé d'une dispersion d'une solution de chlorure d'ammonium à $x = 0,088$ et $P = 0,2$. Sur cette figure, le seul paramètre à simuler est la résistance thermique R_{th} , le reste des grandeurs physiques a été déterminé soit expérimentalement, soit trouvé dans la littérature.

A partir de ces résultats, on remarque que les thermogrammes obtenus à partir du modèle supposant la température uniforme sont très différents du thermogramme expérimental. En effet, si on peut reproduire la pente ascendante du pic représentant la fusion eutectique, la hauteur de celui-ci est plus importante et le pic représentant la fusion progressive reste assez différent de l'expérience. Par contre, si on cherche à reproduire la hauteur du pic, c'est la pente de celui-ci qui s'éloigne de celle obtenue expérimentalement. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle restent donc très peu satisfaisants. Toutefois, le thermogramme qui se rapproche le mieux de celui de l'expérience est celui qui est calculé pour $R_{th} = 100 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$, cette valeur correspond bien à la valeur théorique qui est donnée par l'inverse de la pente ascendante du pic correspondant à la fusion eutectique [15].

On observe également une différence au pied du pic correspondant à la fusion eutectique. En effet, dans la mesure où cette transformation s'effectue à température

constante, la forme du pic expérimental devrait être similaire à celle qui est donnée par la fusion d'un corps pur. Or, celui-ci présente les caractéristiques d'un pic de fusion progressive d'une solution très faiblement concentrée [15]. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie infime du support émulsionnant soit dissoute dans l'eau. A l'aide du modèle qu'on développera ultérieurement, on a pu évaluer la fraction massique dissoute de l'ordre de 10^{-4} .

5.2. Modélisation avec température uniforme en considérant un échange thermique entre la goutte et le support émulsionnant

Dans ce cas, la température de l'échantillon est supposée uniforme et égale à la température du support émulsionnant (huile) : $T_S = T$. Par contre, on suppose une différence de température entre la goutte et le support, et ce à cause de la couche de surfactif qui s'intercale à l'interface goutte-support émulsionnant. C'est d'ailleurs cette différence de température qui va fournir l'énergie nécessaire pour la fusion de chaque goutte. Dans l'échantillon, toutes les gouttes auront la même température T_g , elles subiront donc les différents changements d'état en même temps.

En dehors de tout phénomène thermique ($T_g < T_E$ ou $T_g > T_0$), on utilise l'équation (21), associée aux équations (8) et (19).

Pour la fusion eutectique ($T_g = T_E$), on utilise les équations (23) et (10).

Enfin, pour la fusion progressive, on utilise les équations (24) et (15).

La détermination de Φ se fait grâce aux équations classiques de la DSC (1), (2) et (20), en rajoutant la condition initiale :

$$T_g(t=0) = T_S = T = T_0 \quad (29)$$

Dans ce modèle, nous avons deux coefficients à simuler : la résistance thermique R_{th} entre l'émulsion et le plateau du calorimètre, et le coefficient d'échange thermique h entre la goutte et le support émulsionnant. Sur la figure 7, nous avons représenté pour la même dispersion qu'auparavant, quelques thermogrammes obtenus par le calcul en fixant $R_{th} = 100 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$ (valeur la moins défavorable trouvée au précédemment), et en faisant varier le coefficient d'échange h .

Il est clair que la variation du coefficient h a une incidence directe sur les thermogrammes, notamment

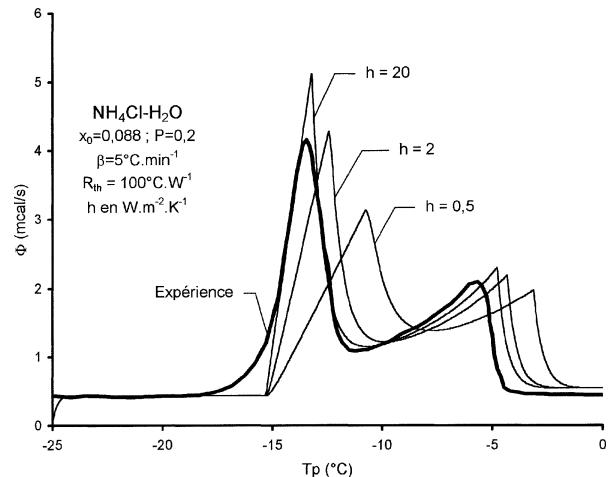


Figure 7. Influence du coefficient d'échange thermique h sur la forme des thermogrammes.

Figure 7. Influence of the heat exchange coefficient h on the shape of the thermograms.

sur les pics et sur la forme du pic pour la partie correspondante à la fusion progressive.

En effet, si h diminue les pentes diminuent, et les deux pics s'étalement sur un large intervalle de température. Ceci est normal : puisqu'on diminue l'échange thermique entre la goutte et le support émulsionnant, les différentes transformations se font avec une cinétique plus faible, à des températures de plus en plus décalées par rapport à la température imposée T_p .

Par contre, si h augmente, les échanges thermiques entre la goutte et le support émulsionnant augmentent, d'où un accroissement de la pente des différents pics. On remarque qu'à partir d'une certaine valeur de h ($h \approx 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), les thermogrammes calculés n'évoluent plus et coïncident avec le thermogramme qui a été calculé ci-dessus en supposant la température de tout l'échantillon uniforme. En effet, donner une valeur importante à h , reviendrait à minimiser l'écart de température entre la goutte et le support émulsionnant, et donc tendre vers l'uniformité de la température de tout l'échantillon ($T_g \approx T$).

Dans tous les cas, le fait d'introduire le coefficient h et même en changeant la valeur de R_{th} (mais en gardant la température du support uniforme), n'améliore en rien l'allure du thermogramme qui reste différente de celle qui est donnée par l'expérience.

L'hypothèse qui suppose l'uniformité de la température de l'échantillon ne donne donc pas de résultats satisfaisants. Les différences entre les thermogrammes calculés et les thermogrammes expérimentaux sont certai-

nement dues aux transferts thermiques à l'intérieur de l'échantillon.

5.3. Modélisation avec transferts thermiques

Nous allons maintenant tenter de déterminer l'allure des thermogrammes en tenant compte de la conduction thermique à l'intérieur des échantillons. Les températures T et T_g vont dépendre du temps t et de la position dans l'échantillon. Les dispersions que nous avons étudiées ont une viscosité suffisamment grande pour qu'il n'y ait pas de mouvement d'ensemble. Dans ce cas, seule la conduction thermique peut être prise en compte.

Il s'agit d'appliquer dans un volume unité de la dispersion l'équation de la chaleur par conduction avec un puits d'énergie \dot{q} résultant de la transformation de chaque goutte :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\rho C} \quad (30)$$

où $a = \lambda / (\rho C)$ est la diffusivité de la dispersion.

La géométrie de la cellule contenant l'échantillon étant cylindrique, les températures du modèle, les différentes fractions transformées et la concentration vont dépendre des deux variables d'espace : le rayon r et la hauteur z , et du temps t . Il convient donc d'exprimer le laplacien de l'équation de la chaleur à l'aide des coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\dot{q}}{\rho C} \quad (31)$$

Pour simplifier l'écriture du puits d'énergie \dot{q} on peut considérer que celui-ci est dû aux échanges avec les gouttes, et écrire :

$$\dot{q} = h S (T_g - T) n_t \quad (32)$$

où n_t est le nombre de gouttes par unité de volume de dispersion. Son expression est donnée par

$$n_t = \frac{\rho P}{\rho_0 V} \quad (33)$$

Ces échanges dépendent de l'état de la goutte. Ainsi le problème est de déterminer à tout instant et en chaque point les températures T , T_g , la concentration x et les proportions transformées χ_g et χ_s . Par exemple :

- en dehors de toute transformation, c'est à dire les cas où $T_g < T_E$ ou $T_g > T_0$, le système à résoudre est

composé d'équations (8), (31) et (32) quand la goutte est à l'état solide et des équations (19), (31) et (32) quand la goutte est à l'état liquide ;

- au cours de la fusion eutectique, le système à résoudre est donné par les équations (10), (31) et (32) ;
- dans le cas de la fusion progressive, le système à résoudre est composé des équations (15), (31) et (32).

Dans les différents cas, nous avons un système différentiel, et pour le résoudre il est nécessaire de le compléter par des conditions aux limites et des conditions initiales.

5.3.1. Conditions aux limites

On fait l'hypothèse, du fait de sa grande conductivité thermique, que le métal qui constitue l'enveloppe de la cellule est à la même température que le plateau T_P . La température de la cellule est imposée suivant une loi linéaire, donnée par l'équation (2).

La cellule présente une symétrie radiale. Ceci se traduit par la condition sur l'axe du cylindre :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (34)$$

Le fait que la cellule soit partiellement remplie de dispersion entraîne la présence d'une couche mince d'air entre la dispersion et le haut de la cellule. Nous avons donc considéré (voir *figure 5*) deux coefficients d'échanges thermiques : h^{ext} (coefficients d'échange entre la dispersion et la paroi métallique de la cellule) et h'^{ext} (entre la dispersion et la cellule mais séparées de la couche d'air).

Les conditions aux bords sont données par

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R_0} = h^{\text{ext}} (T - T_P) \quad (35)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = h^{\text{ext}} (T - T_P) \quad (36)$$

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=Z} = h'^{\text{ext}} (T - T_P) \quad (37)$$

5.3.2. Conditions initiales

A l'instant initial, on considère que la température est uniforme dans tout l'échantillon. Ceci se traduit par les équations suivantes :

$$T(r, z, 0) = T_g(r, z, 0) = T_P(0) = T_i \quad (38)$$

$$\chi_g(r, z, 0) = \chi_s(r, z, 0) = 0 \quad (39)$$

5.3.3. Thermogramme calculé par le modèle

Pour résoudre les différents systèmes d'équations, une méthode numérique s'impose. Celle que nous avons choisie est une méthode explicite par différences finies, qui consiste à diviser l'échantillon en un nombre plus ou moins important d'éléments de volume. Dans chacun de ces éléments, les différentes variables sont uniformes ($T, T_g, \chi \dots$). Il s'agit ensuite d'appliquer l'équation de la chaleur à chaque élément de volume entre deux instants t et $t + dt$, ce qui se traduit par l'écriture de l'égalité de la conservation de l'énergie. Ainsi, on peut représenter sur la figure 8 un élément de volume quelconque de l'échantillon compris entre deux rayons r et $r + dr$ et de hauteur dz .

L'équation de la conservation de l'énergie permet de déterminer la température $T_{i,j}$ d'un élément quel-

conque dont le volume est compris entre deux rayons $(i - 1/2)dr$ et $(i + 1/2)dr$ et dont la hauteur est située entre $(j - 1/2)dz$ et $(j + 1/2)dz$ à partir du bas de la cellule. Les paramètres i et j sont des entiers naturels supérieurs à 1. Dans ce cas, la température de cet élément peut être exprimée à l'instant $t + dt$ en fonction de sa propre température et des températures des éléments de volumes voisins à l'instant t . On peut montrer que son expression est donnée par :

$$\begin{aligned} T_{i,j}^{t+dt} = & \left(1 - \frac{2a dt}{dz^2} - \frac{2a dt}{dr^2} \right) T_{i,j}^t + \frac{a dt}{dz^2} T_{i,j-1}^t \\ & + \frac{a dt}{dz^2} T_{i,j+1}^t + \frac{a dt}{dr^2} \left(\frac{i - 1/2}{i - 1} \right) T_{i+1,j}^t \\ & + \frac{a dt}{dr^2} \left(\frac{i - 3/2}{i - 1} \right) T_{i-1,j}^t + \frac{\dot{q} dt}{\rho C} \end{aligned} \quad (40)$$

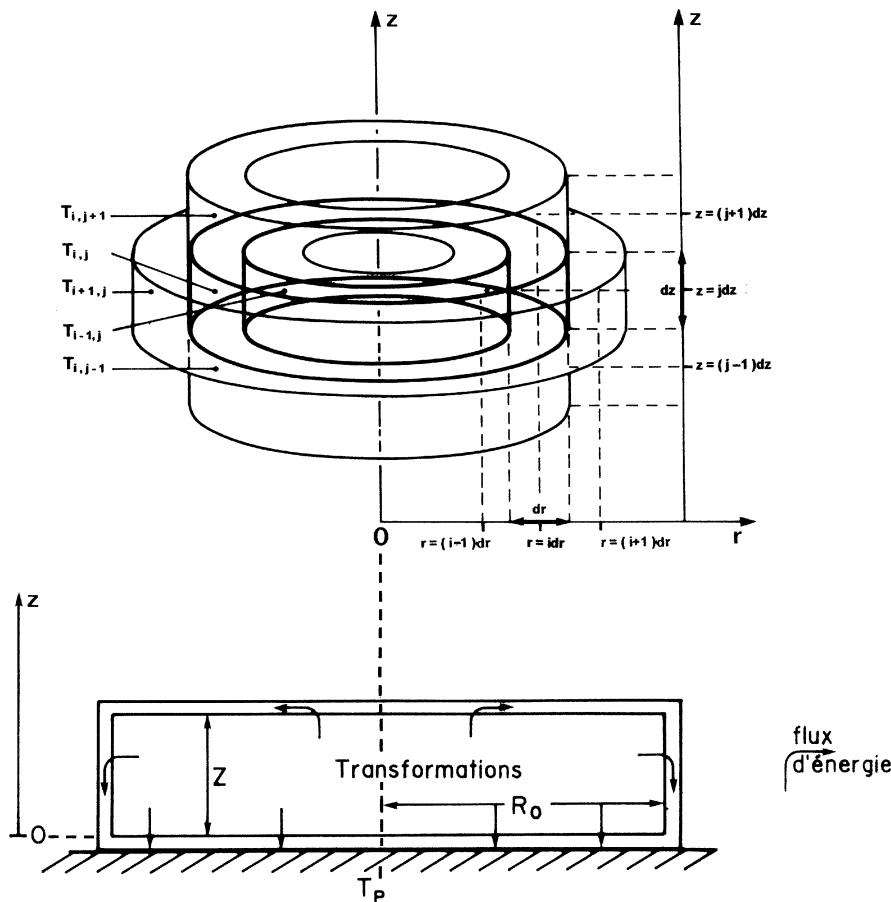


Figure 8. Éléments de volume (i, j) et flux d'énergie à travers la cellule du calorimètre.

Figure 8. Element of volume (i, j) and energy fluxes through the cell.

L'équation (40) est une équation générale qui peut s'écrire d'une manière différente en fonction de la position dans l'échantillon. Ce type d'équation nous permet de déterminer la température à n'importe quel endroit de l'échantillon, et notamment la température sur les bords de celui-ci, c'est à dire pour $r = R_0$, $z = 0$ et $z = Z$.

Toute la chaleur mise en jeu dans l'échantillon est récupérée par le plateau, le flux échangé à travers toutes les parois est alors donné à tout instant par :

$$\begin{aligned}\Phi = & - \int_{z=0}^{z=Z} h^{\text{ext}} dS_{r=R_0} (T_{r=R_0} - T_p) \\ & - \int_{r=0}^{r=R_0} h^{\text{ext}} dS_{z=0} (T_{z=0} - T_p) \\ & - \int_{r=0}^{r=R_0} h'^{\text{ext}} dS_{z=Z} (T_{z=Z} - T_p)\end{aligned}\quad (41)$$

avec

- $dS_{r=R_0}$: élément de surface latérale pour $r = R_0$ de l'élément de volume à la hauteur z ,
- $dS_{z=0}$: élément de surface du bas pour $z = 0$ de l'élément de volume situé au rayon r ,
- $dS_{z=Z}$: élément de surface du haut pour $z = Z$ de l'élément de volume situé au rayon r .

6. RÉSULTATS NUMÉRIQUES ET EXPÉRIMENTAUX

6.1. Cas de plusieurs concentrations

Les solutions salines étudiées sont composées du chlorure d'ammonium NH_4Cl et d'eau. Ce sel est choisi pour la simplicité de son diagramme de phase : dans la mesure où il ne présente pas d'hydrates, il répond à l'allure générale de la figure 2. L'étude est faite pour plusieurs concentrations, toutes inférieures à la concentration de l'eutectique $x_E = 0,195$. Les solutions ont été dispersées dans une phase continue à base d'huile de moteur de nature industrielle avec une fraction massique $P = 0,2$. La vitesse de réchauffement a été fixée à $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Toutes les grandeurs physiques intervenant dans les différentes équations ont été déterminées expérimentalement ou prises dans la littérature, sauf les coefficients d'échanges h , h^{ext} et h'^{ext} qui ont été déterminés par simulation, grâce à des expériences préliminaires permettant d'ajuster les résultats du modèle aux résultats expérimentaux, et ce pour différentes concentrations. Après ajustement de ces coefficients, on peut obtenir

des thermogrammes calculés par le modèle très proches des thermogrammes expérimentaux. Les valeurs de ces trois paramètres ont ainsi été trouvées égales à : $h \approx 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $h^{\text{ext}} \approx 1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ et la valeur de h'^{ext} dépend du taux de remplissage de la cellule mais reste toujours inférieure ou égale à h^{ext} . Ce coefficient varie entre 500 et 1 000 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

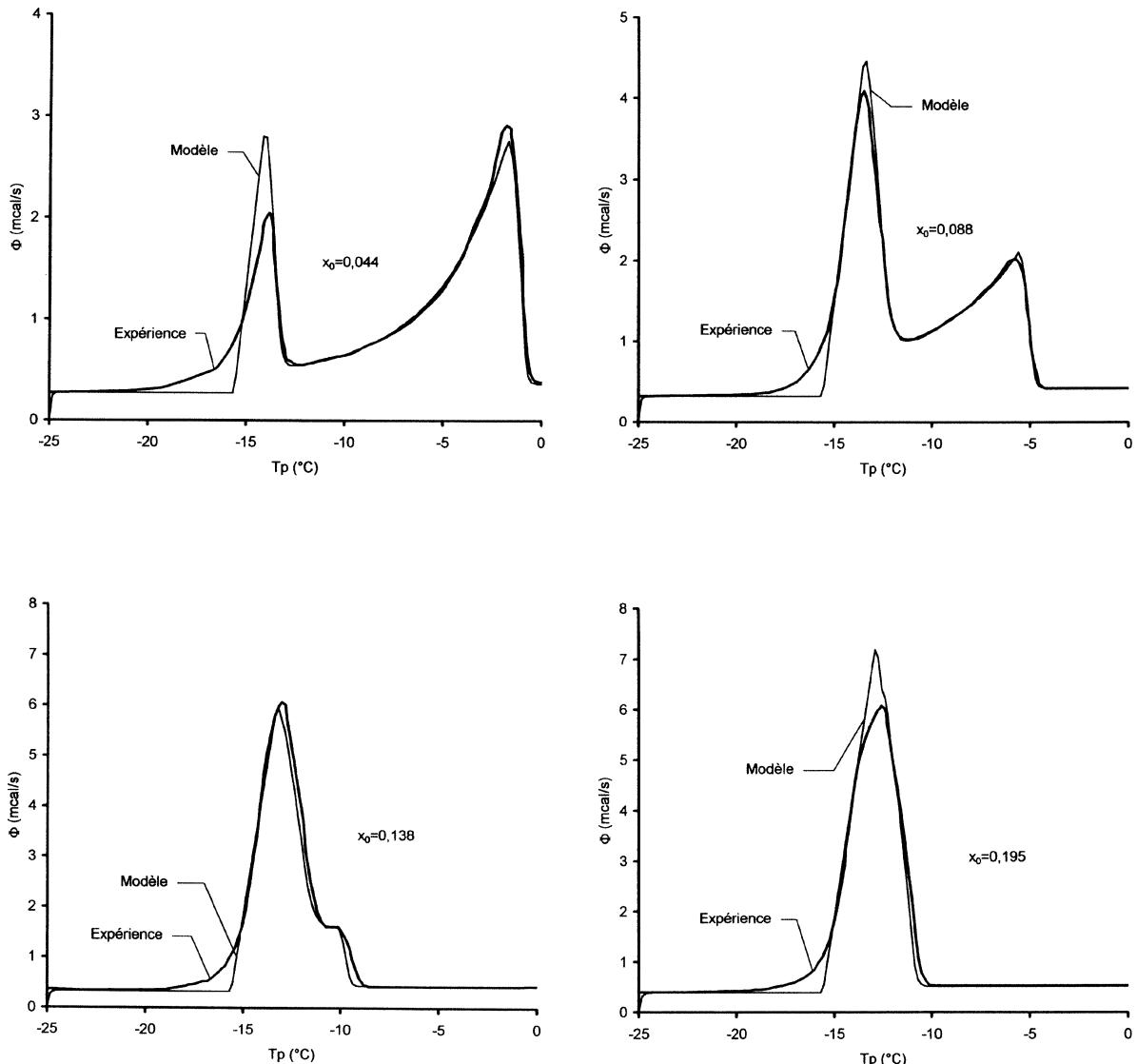
Nous donnons sur la figure 9, les thermogrammes calculés par le modèle superposés aux thermogrammes obtenus expérimentalement à l'aide du calorimètre, et ce pour différentes concentrations.

Les thermogrammes calculés par le modèle présentent un accord satisfaisant par rapport à ceux fournis par l'expérience. La forme des deux pics est reproduite, leurs surfaces, proportionnelles aux énergies mises en jeu, sont comparables. Les températures des différentes transformations sont identiques, et ce pour les quatre concentrations étudiées.

Toutefois, comme nous l'avons déjà indiqué et expliqué au paragraphe 5.1, on observe une différence au pied du pic de la fusion eutectique, surtout pour la plus faible des concentrations ($x_0 = 0,044$) où la fraction massive du support émulsionnant dissout dans l'eau devient moins négligeable devant celle du sel. Pour cette concentration, nous avons pu cependant reproduire d'une manière satisfaisante la forme du pic correspondant à la fusion progressive.

La bonne concordance entre les thermogrammes calculés et les thermogrammes obtenus expérimentalement nous permet de valider le modèle proposé. Ainsi, on peut l'utiliser pour remonter à quelques grandeurs inaccessibles expérimentalement telles que la répartition spatio-temporelle des températures T et T_g , de la proportion fondue de chaque goutte dispersée χ_g et de la concentration x . Sur la figure 10, nous donnons l'évolution de toutes ces grandeurs en fonction de la température imposée T_p et donc en fonction du temps t si on tient compte de (2), et ce pour les différentes concentrations étudiées. Cette évolution est représentée pour le point situé au centre de l'échantillon, point pour lequel on observe les différences les plus importantes et permettant de donner un maximum d'informations sur la cinétique des transferts thermiques à l'intérieur de tout l'échantillon [16].

A partir des courbes fournissant l'évolution des températures T_g de la phase dispersée, on observe un palier correspondant à la fusion eutectique. Ce palier augmente de longueur avec la concentration et prend sa valeur maximale pour $x = x_0 = x_E$. Pour les autres concentrations, cette fusion est suivie par la fusion progressive.

**Figure 9.** Thermogrammes pour différentes concentrations x_0 .**Figure 9.** Thermograms for different concentrations x_0 .

Malgré la petite taille des échantillons étudiés (volume de quelques mm^3), on observe, pour $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, des écarts entre T_p et T_g qui peuvent dépasser 4 K dans le cas de la concentration eutectique, alors qu'ils sont négligeables hors changement de phases. L'écart est maximum entre la température T_g et la température imposée au plateau T_p en fin de chaque fusion. Cet écart augmente si la concentration augmente dans le cas de la fusion eutectique, par contre, dans le cas de la fusion progressive, il diminue si la concentration augmente.

On peut également observer des différences entre la température de la goutte T_g et la température du support émulsionnant T . Ces différences sont dues essentiellement au coefficient d'échange thermique h . La variation de l'écart entre les températures T et T_g peut atteindre une valeur maximale de 2,6 K pour $x_0 = x_E$, cette valeur diminue avec la concentration.

Les courbes montrant l'évolution des fractions transformées χ de chaque goutte traduisent l'importance de la fusion eutectique par rapport à la fusion progressive. Ces courbes nous permettent de comparer les cinétiques

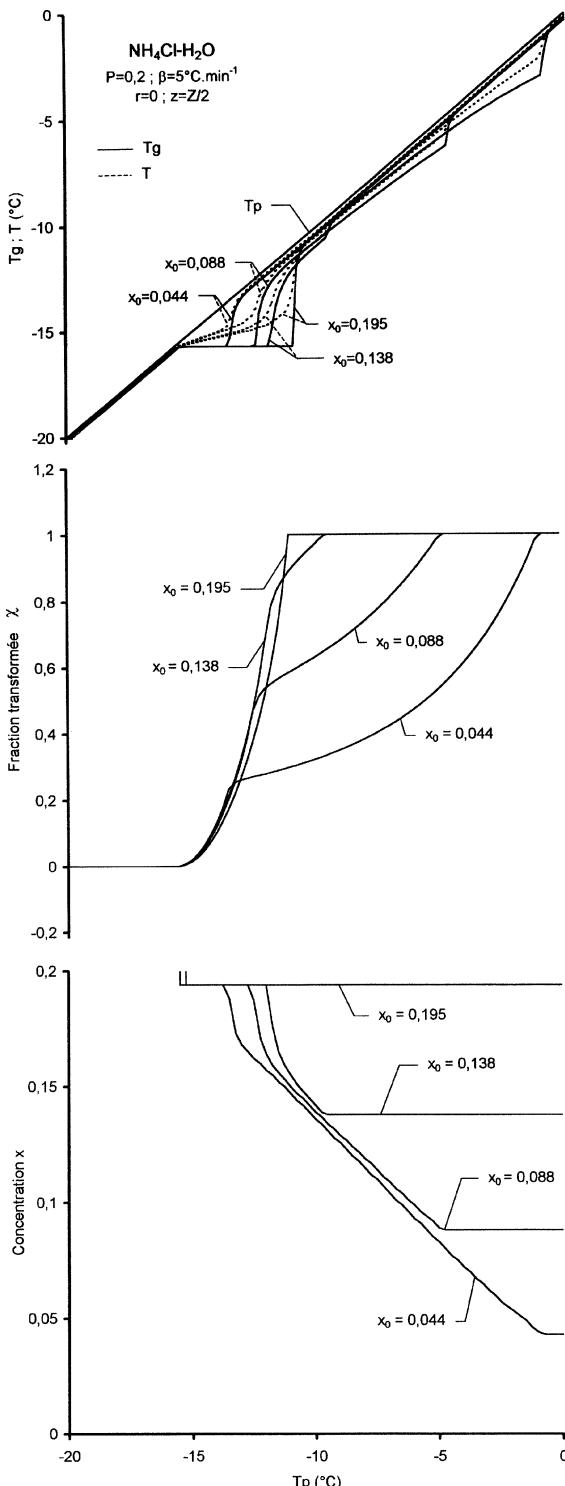


Figure 10. Répartition de T , T_g , χ et x pour différentes concentrations x_0 .

Figure 10. Distribution of T , T_g , χ and x for different concentrations x_0 .

de chacune des deux fusions pour les différentes concentrations.

Les courbes donnant les concentrations montrent la diminution brusque de la concentration en fin de fusion eutectique suivant en cela la variation rapide de la température, puis une variation presque linéaire avec la même vitesse jusqu'à la valeur limite correspondant à la concentration initiale x_0 .

6.2. Étude détaillée du cas $x_0 = 0,088$

Sur la figure 11, nous avons tracé la répartition des températures en fonction du rayon r à mi-hauteur

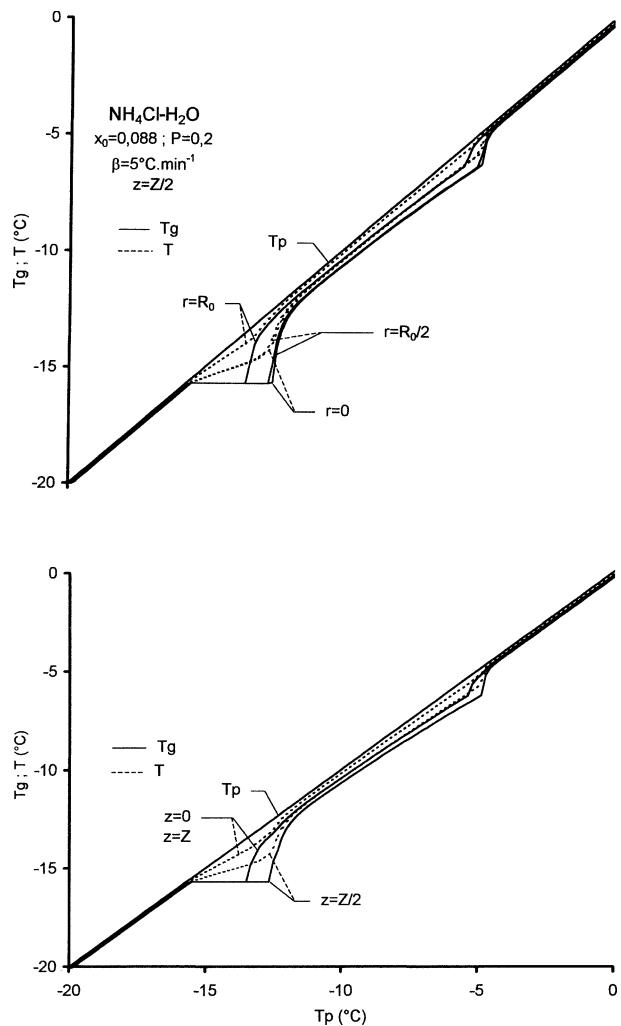


Figure 11. Température en fonction du rayon r et de la hauteur z pour $x_0 = 0.088$.

Figure 11. Temperature versus radius r and height z for $x_0 = 0.088$.

$(z = Z/2)$ et en fonction de la hauteur z pour $r = 0$. On observe des écarts de températures en fonction de ces deux directions et ce malgré les très faibles dimensions de l'échantillon. Suivant le rayon, la température reste uniforme dans les régions du centre (presque identique entre $r = 0$ et $r = R_0/2$), et varie d'une manière considérable quand on s'approche de l'extérieur de l'échantillon ($r = R_0$). L'écart de température entre le centre et l'extérieur de l'échantillon dépasse 3 K pour T_g et 2 K pour T . Suivant la hauteur, on observe également des écarts de température, ces écarts sont identiques en bas et en haut de l'échantillon. Ceci était prévisible puisque dans ce cas les coefficients d'échange thermique h^{ext} et h^{int} ont des valeurs comparables (de l'ordre de 1 000 W·m⁻²·K⁻¹).

6.2.1. Influence de la vitesse de réchauffement β

Sur la figure 12, nous avons représenté les thermogrammes obtenus par le modèle en fonction de la vitesse de réchauffement β .

Ces thermogrammes présentent des pics dont la hauteur et la largeur varient dans le même sens que la vitesse de réchauffement. La pente du pic de fusion eutectique reste la même dans les différents cas, alors que les abscisses des sommets des différents pics de fusion progressive augmentent avec β . Comme le montre la figure 13, la variation de la température au centre de l'échantillon montre que plus la vitesse augmente, plus l'écart avec

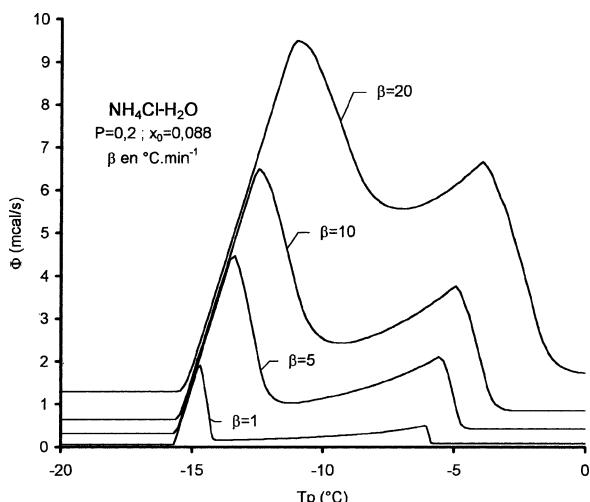


Figure 12. Influence de la vitesse de réchauffement β sur la forme des thermogrammes.

Figure 12. Influence of the heating rate β on the shape of thermograms.

la température imposée augmente. Cet écart peut dépasser, dans le cas de $\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 6 K pour T_g et 3 K pour T . Par contre, dans le cas où la vitesse de réchauffement est faible ($\beta = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), l'écart dépasse à peine 1 K pour T_g et 0,5 K pour T . Sur la même figure, les courbes des fractions transformées χ montrent que les cinétiques sont différentes (courbes non parallèles). Les abscisses des différents points d'inflexions sont décalés par rapport à T_p , ces points correspondent au moment où la puissance mise en jeu par le changement de phase est la plus forte.

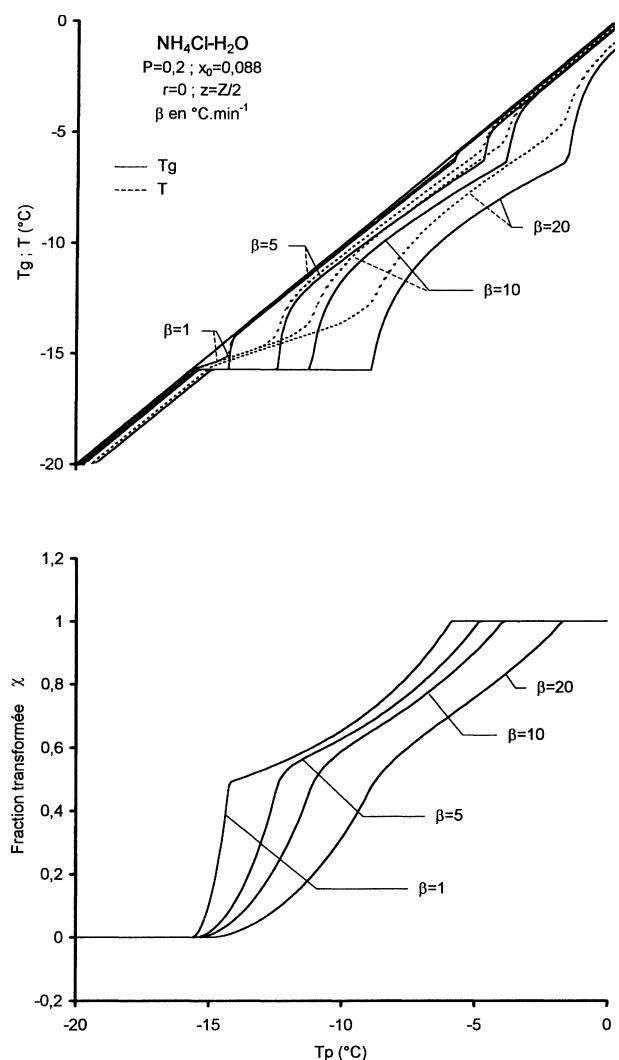


Figure 13. Influence de la vitesse de réchauffement β sur T_g , T et la fraction transformée.

Figure 13. Influence of the heating rate β on T_g , T and the transformed fraction.

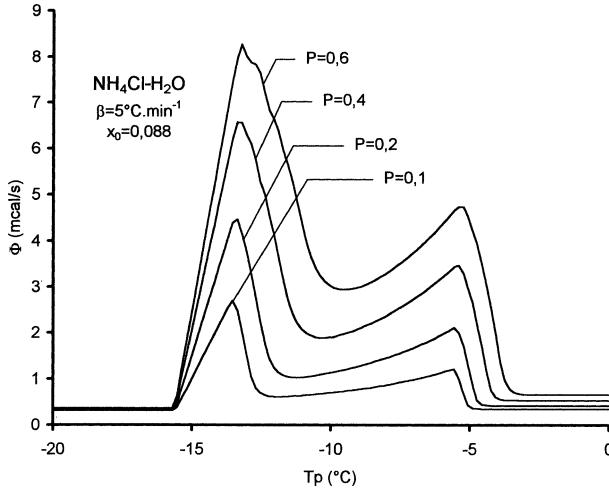


Figure 14. Influence de la fraction massique P sur la forme des thermogrammes.

Figure 14. Influence of the mass fraction P on the shape of thermograms.

6.2.2. Influence de la fraction massique P

En supposant les caractéristiques des échantillons inchangées (diffusivité, chaleurs massiques, h , h^{ext} , h'^{ext} , ...), nous avons tracé sur la *figure 14*, les thermogrammes obtenus par le modèle en faisant varier la fraction massique P .

Comme précédemment, la hauteur et la largeur des pics varient dans le même sens que P . Mais, dans ce cas, on remarque que la pente du pic de fusion eutectique augmente en fonction de P . Par contre les abscisses des sommets des deux pics restent pratiquement inchangées. On peut donc en conclure que les cinétiques des différents changements de phases sont les mêmes pour toutes les fractions massiques. Le seul paramètre qui varie est la puissance mise en jeu au cours de ces transformations. Ce résultat est confirmé par la *figure 15* donnant des fractions transformées qui présente des courbes pratiquement parallèles. Sur la même figure, on peut noter que les gradients de températures augmentent avec P , c'est ainsi qu'on peut observer en fin de fusion eutectique, pour le centre de l'échantillon, des écarts par rapport à T_p supérieurs à 4 K pour T_g et 3 K pour T dans le cas où $P = 0,6$. Ces écarts sont réduits à 2 K pour T_g et 1 K pour T dans le cas où $P = 0,1$. On peut également noter pour la même position, contrairement à la variation en fonction de β , que la différence entre la température T_g et la température T est indépendante de P . Celle-ci reste du même ordre de grandeur et atteint un maximum de l'ordre de 1,6 K.

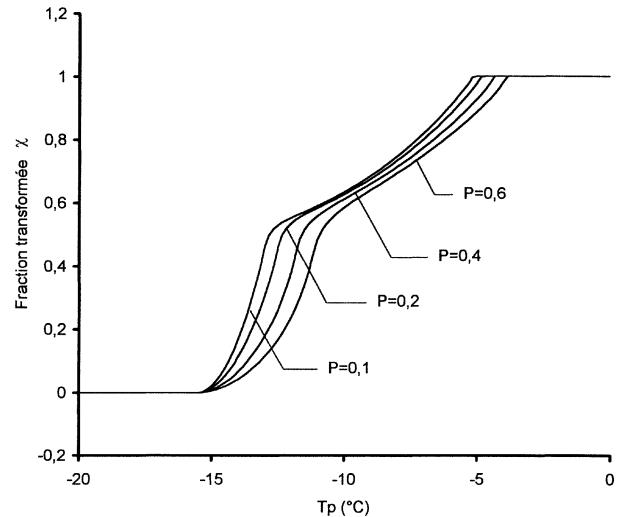
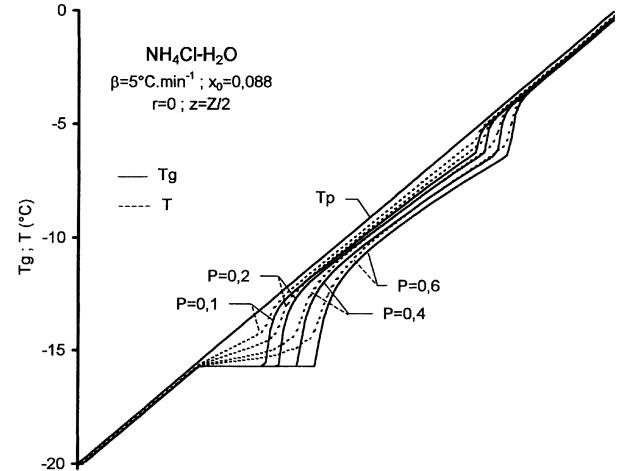


Figure 15. Influence de P sur T_g , T et la fraction transformée.

Figure 15. Influence of P on T_g , T and the transformed fraction.

7. CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons présenté un modèle décrivant les transferts thermiques dans une dispersion de gouttes d'une solution binaire. Ce modèle traite le cas de la fusion lors d'un réchauffement continu. Il a été appliqué à la calorimétrie à balayage dans le cas d'une solution saline de chlorure d'ammonium dispersée dans l'huile de moteur pour des concentrations inférieures à la concentration eutectique.

Nous avons montré, que lors du changement de phases, il n'était pas possible de considérer la tempéra-

ture de l'échantillon, pourtant d'un volume très faible, comme homogène. Le modèle le plus adéquat doit tenir compte des transferts thermiques à l'intérieur de l'échantillon.

Ainsi le modèle présenté est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur par conduction avec un puits d'énergie résultant de la transformation de chaque goutte, qui tient compte de la différence locale entre la température de la dispersion et la température de la goutte. Nous avons envisagé quatre cas suivant la température par rapport à celle de l'eutectique : goutte entièrement cristallisée, goutte contenant le mélange eutectique, goutte contenant la glace pure et la solution en fusion progressive et goutte entièrement fondu. Chaque cas relève d'une équation différente.

A chaque étape, la goutte est considérée à l'équilibre thermodynamique mais échange de l'énergie avec le milieu dispersif qui l'entoure à travers une résistance thermique due à la présence du surfactif.

La bonne concordance entre les thermogrammes expérimentaux et ceux calculés à partir du modèle nous a permis de valider ce dernier et d'en déduire quelques grandeurs inaccessibles par l'expérience telles que la répartition des températures des gouttes dans l'échantillon, la température de l'huile, la proportion transformée des gouttes et l'évolution de la concentration en fonction de la température imposée à l'échantillon.

Ce modèle peut s'adapter facilement à d'autres types de calorimètres utilisant, par exemple, des masses d'échantillons plus importantes. Il permet d'évaluer la cinétique des transformations, de prévoir la forme des thermogrammes et d'estimer l'importance des gradients internes de température.

RÉFÉRENCES

[1] Clausse D., Dumas J.P., Meijer P.H.E., Broto F., Phases transformations in emulsions: Part I—Effects of thermal treatments on nucleation phenomena. Experiments and models, *Journal of Dispersion Science and Technology* 8 (1) (1987) 1-28.

[2] Dumas J.P., Tounsi F., Babin L., Phases transformations in emulsions: Part II—Polymorphism for organic sub-

stances, *Journal of Dispersion Science and Technology* 8 (1) (1987) 29-54.

[3] Dumas J.P., Zeraouli Y., Strub M., Krichi M., Models for the heat transfers during the transformations inside an emulsion: Crystallization of the undercooled droplets, *Int. J. Heat Mass Tran.* 37 (1994) 737-746.

[4] Dumas J.P., Krichi M., Strub M., Zeraouli Y., Models for the heat transfers during the transformations inside an emulsion: Melting of the crystallized droplets, *Int. J. Heat Mass Tran.* 37 (1994) 747-752.

[5] Dumas J.P., Zeraouli Y., Étude des transferts thermiques dans les systèmes dispersés lors des cristallisations des gouttes surfondues. Application à la Calorimétrie à Balayage, *Rev. Gén. Therm.* 347 (1993) 108-113.

[6] Dumas J.P., Zeraouli Y., Strub M., Heat transfer inside emulsions. Determination of the DSC thermograms. Part 1. Crystallization of the undercooled droplets, *Thermochimica Acta* 236 (1994) 227-237.

[7] Sifrini I., Phénomènes de cristallisations dans des solutions salines aqueuses à l'état dispersé et sous forme de gouttes, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1983.

[8] Sassi O., Sifrini I., Dumas J.P., Clausse D., Theoretical curves in thermal analysis for the melting of binaries showing solid solution, *Phase Transitions* 13 (1988) 101-111.

[9] Hatem G., Analyse Enthalpique Différentielle. Etude des erreurs, in : *Calorimétrie et Analyse Thermique*, AFCAT, Bordeaux, France, 1987, p. 299.

[10] Haget Y., Courchinoux R., Housty J.R., Chanh N.B., Cuevas-Diarte M.A., Tauler E., Calvet T., Estop E., Une méthode simple pour aller du signal aux phénomènes dans le cas de l'établissement des diagrammes binaires par analyse thermique, in: *Calorimétrie et Analyse Thermique*, AFCAT, Bordeaux, France, 1987, p. 255.

[11] Peter V.H., *Ice Physics*, Oxford University Press, Bristol, England, 1974.

[12] Timmermans J., *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Vol. 4, New York, 1960.

[13] Gray A.P., A simple generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurements, in: *Analytical Calorimetry*, Plenum Press, New York, Vol. 1, 1968, p. 209.

[14] Dumas J.P., Zeraouli Y., Strub M., Heat transfer inside emulsions. Determination of the DSC thermograms. Part 2. Melting of the crystallized droplets, *Thermochimica Acta* 236 (1994) 239-248.

[15] Dumas J.P., Étude de la rupture de métastabilité et du polymorphisme de corps organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1976.

[16] Dumas J.P., Zeraouli Y., Strub M., Krichi M., Transferts thermiques dans une émulsion lors de la fusion des gouttes dispersées, *Rev. Gén. Therm.* 379 (1993) 384-390.

Abridged English version**Heat transfer models during the melting of a dispersed binary solution**

In previous papers we have presented a model concerning the heat transfers occurring during the melting and the crystallization of a dispersed pure substance. We have shown that, at the instant of the phase changes, the temperature gradients were important, notably in the case of the calorimetry where cooling and heating rates are relatively important (some degrees per minute). The application of these models to the differential scanning calorimetry has permitted understanding the heat transfers nature in the investigated samples and to giving a new interpretation of the thermograms.

In this article, we present a model for the heat transfers in the case of the melting of a dispersed saline binary solution. This model is applied to calorimetry in order to determine the kinetics of different transformations like the eutectic melting and the progressive melting.

Before the description of this model two more classical models for scanning calorimetry are presented assuming the uniformity of the temperature of the sample. The results for these models are not satisfactory.

Our model is based on the conduction equation with a heat source (sink) proportional to the quantity of ice which melt per time unit in each droplet. According to the temperature we consider the phase equilibrium either at the eutectic temperature and concentration or, at higher temperature, at the concentration given by the liquidus.

The boundary conditions take into account the heat exchange with the calorimeter plate and it is possible to calculate the corresponding heat fluxes versus time which constitute the thermogram.

Experiments were performed using solutions of ammonium chloride NH_4Cl and water at different concentrations, smaller than the concentration of the eutectic

$x_E = 0.195$. These solutions have been dispersed in a continuous phase based on motor oil. The mass fraction is $P = 0.2$. The rate of heating has been fixed at $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

The values of physical characteristics required in the different equations have been determined experimentally or taken in the literature, except the coefficients of heat exchange h (between the droplet and the oil), h^{ext} (between the dispersion and the metallic part of the cell) and h'^{ext} (between the dispersion and the cell but separated by the air layer) that have been determined by simulation from exploratory experiments.

The calculated thermograms and those determined by the experience are similar: for all studied concentrations the shape of the two peaks is reproduced, temperatures of the different transformations are identical.

The good agreement between experimental and calculated thermograms has permitted validation of the model and deducing some inaccessible values, such as the distribution of the droplet temperatures, the oil temperature, the transformed proportion in the droplets and the evolution of the concentration according to the temperature imposed on the sample.

We have also studied the influence of every parameter of the model (concentration, coefficients of exchanges, rate of heating, mass fraction etc.), on the kinetics of transformations, and therefore the shape of thermograms has been analysed and the importance of temperature gradients inside the sample evaluated.

Other studies have permitted the complete study of the variation of temperatures of the emulsion and the sample, the different transformed fractions, and the concentration versus to variable of space: the radius r , the height z and the time t .