

Mesure de la conductivité thermique des liquides et des gaz

par **Bernard LE NEINDRE**

Docteur ès Sciences

*Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS),
Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP),
Université Paris-Nord*

1. Rappels	R 2 920 - 3
2. Méthodes stationnaires	— 3
2.1 Méthode des cylindres coaxiaux.....	— 3
2.1.1 Principe de la méthode	— 4
2.1.2 Cellule à cylindres coaxiaux sans anneaux de garde	— 4
2.1.3 Cellule à cylindres coaxiaux à un anneau de garde	— 5
2.1.4 Cellule à cylindres coaxiaux à deux anneaux de garde	— 6
2.1.5 Détermination de la constante de la cellule	— 7
2.1.6 Corrections expérimentales.....	— 7
2.2 Méthode des plaques parallèles.....	— 9
2.2.1 Dispositifs expérimentaux	— 9
2.2.2 Corrections.....	— 11
3. Méthodes non stationnaires	— 12
3.1 Fil chaud transitoire.....	— 12
3.1.1 Modèle idéal.....	— 12
3.1.2 Corrections au modèle idéal.....	— 13
3.1.3 Appareillage pour les fluides non conducteurs de l'électricité.....	— 14
3.1.4 Instruments pour les fluides conducteurs électriques	— 17
3.2 Interférométrie près du point critique.....	— 17
4. Diffusion de la lumière	— 18
4.1 Spectroscopie de corrélation de photons.....	— 18
4.2 Diffusion Rayleigh forcée.....	— 19
4.2.1 Étude théorique	— 19
4.2.2 Écarts par rapport aux conditions idéales	— 19
4.2.3 Dispositif expérimental	— 20
5. Conclusion	— 20
Références bibliographiques	— 21

Le but de cet article est de fournir un guide aux chercheurs et techniciens qui envisagent de réaliser des mesures de conductivité thermique de fluides ou de mélanges fluides. L'accent a été mis sur les méthodes fiables, fondées sur des principes théoriques bien définis et qui sont d'un intérêt potentiel pour les applications industrielles.

La **connaissance de la conductivité thermique des fluides** est particulièrement importante pour la science et l'industrie. En effet, cette grandeur apparaît dans tous les phénomènes mettant en jeu des transferts de chaleur. Par exemple, une mauvaise connaissance de la conductivité thermique peut modifier, de façon significative, les coûts et les performances des échangeurs de chaleur. En outre, la conductivité thermique est l'un des paramètres entrant dans un certain nombre de grandeurs thermiques comme la diffusivité thermique, le nombre de Nusselt, le nombre de Knudsen, le nombre de Rayleigh, etc.

La **mesure de la conductivité thermique des fluides** demeure une **nécessité primordiale**. Ainsi, il existe de nombreux fluides et mélanges de fluides pour lesquels le nombre de données est limité voire inexistant. C'est particulièrement vrai pour les nouveaux fluides dont les propriétés doivent être évaluées avant leurs utilisations industrielles. De plus, les banques de données existantes sont peu crédibles surtout aux hautes pressions et températures et dans la région critique. Bien sûr, il est impossible de mesurer la conductivité thermique de tous les fluides et de leurs mélanges en fonction de la température, de la pression et de la composition. Le développement des banques de données doit donc s'accompagner du développement de **modèles** théoriques qui, à leur tour, doivent être testés à l'aide de données expérimentales précises.

■ Malheureusement, la **mesure absolue** de la conductivité thermique avec une bonne précision, par exemple de l'ordre de 1 %, est une opération très délicate qui ne se fait que dans des laboratoires spécialisés. Les difficultés proviennent du fait qu'il faut amener le système dans un état de non-équilibre. La conductivité thermique implique une relation entre gradients de température et flux de chaleur ; ces derniers apparaissent dans des équations hydrodynamiques couplées qui contiennent des termes additionnels non linéaires. Ainsi, un gradient de température induit non seulement la conduction thermique mais aussi la convection et le rayonnement. Pour déterminer la conductivité thermique, le gradient de température doit être assez élevé (compris entre 0,3 et 2 K) pour être mesuré avec précision, mais suffisamment petit pour que les phénomènes perturbateurs associés restent faibles.

À notre connaissance, il n'existe aucun appareil commercialisé pour mesurer la conductivité thermique des fluides. L'intéressé devra donc construire lui-même son dispositif pour couvrir ses propres besoins, ce qui constitue une opération longue, car de nombreux tests sont nécessaires, et assez onéreuse. À titre indicatif, le prix d'un appareil couvrant une certaine plage de pression et de température, avec des systèmes de régulation de température et des appareils de mesure, pourrait se situer autour de 400 000 F (1995).

■ Si l'on se contente de **mesures relatives**, qui peuvent être effectuées en comparant la conductivité thermique d'un fluide inconnu à celle d'un **fluide étalon**, un appareillage plus rudimentaire peut être utilisé. Dans ce cas, il n'est guère possible d'obtenir la conductivité thermique à mieux que 5 %, dans un domaine réduit de température et de pression, pour les raisons suivantes. Il existe peu de fluides étalons et leur domaine d'utilisation en température est très restreint. En outre, il subsiste une incertitude sur la contribution du rayonnement au transfert de chaleur apparent, en particulier pour le toluène, recommandé comme étalon. Il faut donc tenir compte, tout d'abord, de l'imprécision de la valeur de la conductivité thermique du fluide étalon. En toute rigueur, les conductivités thermiques ne sont comparables que si elles sont du même ordre de grandeur. Cependant, même si les conductivités thermiques apparentes sont du même ordre, les conductivités thermiques réelles peuvent être très différentes, car les **corrections** sous-jacentes à chaque mesure sont propres à chacun des fluides étudiés. Ces corrections seront détaillées sur un exemple de mesure (§ 2.1.6) ; elles sont dues surtout à l'accommodation à la paroi, à la mouillabilité des surfaces, à la convection et au rayonnement. Ainsi, pour certains liquides non transparents, la correction de rayonnement pourrait être de l'ordre de 6 à 8 % à température ambiante.

■ **En conclusion**, il est recommandé aux non-initiés de se lancer avec prudence dans la réalisation d'appareillages pour mesurer la conductivité thermique. Les intéressés peuvent s'adresser à des laboratoires spécialisés soit pour obtenir des conseils, soit pour réaliser à la demande des mesures. Nous décrivons en détail (§ 2.1.2) un dispositif que nous avons développé au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, afin de bien montrer toutes les difficultés que l'on rencontre dans une mesure de conductivité thermique.

1. Rappels

La conductivité thermique d'un fluide traduit sa capacité à dissiper de l'énergie quand il est déplacé de son état d'équilibre sous l'effet d'un gradient de température.

Considérons un milieu fluide, continu, isotrope, en équilibre mécanique, sans réaction chimique ni nucléaire, enfermé dans une enceinte dont les dimensions sont grandes par rapport au libre parcours moyen des molécules constitutives. Si un gradient de température est appliqué à ce système (composé, dans le cas le plus général, d'espèces différentes), il est le siège de phénomènes irréversibles caractérisés par un transfert de chaleur et de matière. Le flux d'énergie total peut être séparé en différentes contributions dues aux courants convectifs, aux frottements internes, aux forces extérieures et au flux de chaleur \vec{Q} .

Pour un **fluide isotrope, à un seul constituant**, le flux d'énergie se réduit au flux de chaleur couplé au gradient de température par la **loi de Fourier** :

$$\vec{Q} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (1)$$

où λ est la **conductivité thermique** (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). C'est une grandeur positive qui dépend de l'état thermodynamique du fluide, c'est-à-dire de sa composition moléculaire, de sa masse volumique et de sa température. λ doit être défini pour cet état, qui n'est pas nécessairement l'état initial.

Dans le cas d'un **mélange de fluides**, l'imposition d'un gradient de température entraîne un flux de masse diffusif, commandé par un ou plusieurs gradients de composition. Il existe une relation linéaire entre le flux de chaleur et le gradient de température dans deux cas limites :

a) quand, dans le milieu initialement homogène, le flux de chaleur est établi avant les gradients de composition, beaucoup plus lents :

$$\vec{Q} = -\lambda' \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (2)$$

b) quand le régime est stationnaire, le flux de matière est nul :

$$\vec{Q} = -\lambda'' \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (3)$$

Il faut noter que les conductivités thermiques λ' et λ'' ainsi définies sont différentes, mais que l'écart entre les deux valeurs reste faible (quelques pour-cent). Néanmoins cette remarque a son importance quand les valeurs des conductivités thermiques des mélanges obtenues par des méthodes stationnaires et non stationnaires sont comparées, car il n'est pas évident que la conductivité thermique déterminée par la méthode transitoire soit la même que celle définie par la loi de Fourier.

En exprimant la conservation de l'énergie interne pour un volume unité limité par une surface fermée et en supposant les variations de masse volumique du fluide négligeables au cours du temps, ainsi que les mouvements internes du fluide par convection naturelle, et en supposant les gradients faibles, l'équation de Fourier (1) s'écrit :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T \quad (4)$$

avec ∇^2 symbole du Laplacien,

C_p capacité thermique massique du fluide à pression constante,

ρ sa masse volumique.

Cette relation fondamentale est à la base de toutes les méthodes expérimentales de mesure de la conductivité thermique, classées en deux catégories :

a) les **méthodes stationnaires**, pour lesquelles $\partial T / \partial t = 0$; le champ de température est déterminé par la solution de l'**équation de Laplace** :

$$\nabla^2 T = 0 \quad (5)$$

qui est intégrée pour une géométrie donnée ;

b) les **méthodes non stationnaires**, pour lesquelles le champ de température est obtenu par la solution de l'équation (4). La mesure essentielle est celle de l'histoire de la température du fluide en fonction du temps.

La méthode sera **absolue** si un modèle mathématique complet décrit le procédé de mesure, avec des corrections adéquates au modèle idéal. La méthode sera **relative** si la conductivité thermique est déterminée à partir de celle d'un autre fluide utilisé comme étalon.

Concevoir un appareil de mesure de la conductivité thermique, c'est tenter d'approcher expérimentalement la situation idéale, décrite par l'équation (4), où toutes les grandeurs qui apparaissent dans cette relation sont parfaitement connues. Les gradients de température doivent être faibles et un état voisin d'un état d'équilibre maintenu. Les autres modes de transfert d'énergie doivent être négligeables ou connus. Si la convection due aux courants au sein du fluide initiés par le gradient de température peut être minimisée, le rayonnement sera toujours présent et doit être pris en compte.

2. Méthodes stationnaires

Considérons le cas du **régime stationnaire**. La situation la plus simple est celle de deux surfaces isothermes planes, parallèles et infinies. Le gradient de température est donc unidirectionnel (perpendiculaire aux surfaces isothermes) et a une valeur constante en tout point du fluide entre les deux surfaces. Pratiquement, ces conditions sont réalisées par deux parois solides entre lesquelles le fluide est confiné.

■ Pour limiter la convection dans le fluide, il est nécessaire de choisir un faible intervalle entre les deux parois (quelques dixièmes de millimètre). Les **défauts de planéité** des surfaces en regard et leur parallélisme jouent alors un rôle important.

■ En outre, les surfaces ont une dimension finie. Il en résulte des **effets de bord** que l'on tente de compenser par des **anneaux de garde** ; leur mise en œuvre est difficile et souvent controversée.

■ Les surfaces doivent aussi être **isothermes**. Pour satisfaire cette exigence, des matériaux solides de conductivité thermique élevée, comme l'argent ou le cuivre, sont utilisés.

2.1 Méthode des cylindres coaxiaux

C'est une méthode stationnaire, qui mesure le flux de chaleur échangé par conduction entre deux surfaces cylindriques adjacentes, séparées par un faible intervalle contenant l'échantillon fluide. Chacune des surfaces est maintenue à température constante.

La méthode est intermédiaire entre celle du fil chaud (§ 3.1) et celle des plaques parallèles (§ 2.2). La réduction des pertes de chaleur aux frontières de l'échantillon non isotherme est plus facile à réaliser qu'avec une cellule plane. Cependant, les deux surfaces cylindriques doivent être soigneusement usinées et parfaitement polies. Le même soin doit être apporté au centrage des deux cylindres coaxiaux.

Dans cette méthode, contrairement à celle du fil chaud, la convection est minimisée, sauf près du point critique du fluide, en utilisant un **faible espace annulaire** (typiquement de 0,2 à 0,3 mm). En outre, le flux de chaleur rayonné est fortement réduit, en choisissant des matériaux de faible émissivité pour fabriquer les cylindres : l'argent est idéal pour cette réalisation, car il a une faible émissivité, une grande conductivité thermique et présente une bonne résistance à la plupart des agents chimiques.

Un des grands avantages de la méthode des cylindres coaxiaux est son large domaine d'application : presque tous les fluides peuvent être étudiés, qu'ils soient conducteurs électriques ou non. Ainsi, cette technique a été très utilisée pour déterminer la conductivité thermique de l'eau. De vastes domaines de température et de pression ont été explorés, car la géométrie cylindrique est particulièrement bien adaptée aux mesures à pressions très élevées. Le point critique peut être approché jusqu'à environ 1 K, car la correction due au transfert de chaleur par convection reste faible (typiquement inférieure à 2 %). Des mesures à basse pression (égale ou inférieure à la pression atmosphérique) sont réalisées en prenant en compte le phénomène d'accommodation à la paroi.

2.1.1 Principe de la méthode

Considérons une fine couche de fluide homogène de conductivité thermique uniforme λ , enfermée entre deux cylindres coaxiaux de longueur infinie. Le rayon externe du cylindre intérieur est r_1 et le rayon interne du cylindre extérieur est r_2 . Le flux de chaleur uniforme émis dans le cylindre intérieur se propage radialement à travers l'échantillon vers le cylindre extérieur. Après l'établissement d'un régime stationnaire, les températures de la surface externe du cylindre intérieur et de la surface interne du cylindre extérieur seront respectivement T_1 et T_2 . La quantité de chaleur transportée par conduction, par unité de temps et par unité de longueur, à travers la couche fluide est donnée par la loi de Fourier :

$$Q = \frac{2\pi\lambda}{\ln(r_2/r_1)} (T_1 - T_2) \quad (6)$$

La conductivité thermique est déterminée à partir de la relation (6) en mesurant le flux de chaleur Q passant à travers l'échantillon et la différence de température $\Delta T = T_1 - T_2$. Cette valeur de λ correspond à la température moyenne $T = (T_1 + T_2)/2$. En pratique, la longueur des cylindres n'est pas infinie et les extrémités du cylindre ont des formes très variées : planes, coniques ou sphériques, à travers lesquelles le flux de chaleur doit être considéré.

Dans la cellule à cylindres coaxiaux représentée schématiquement sur la figure 1 (extrémités planes), la chaleur est produite sur l'axe du cylindre intérieur ou *émetteur* A, de diamètre $2r_1$ et de longueur ℓ , et conduite radialement vers un second cylindre extérieur ou *récepteur* B, de diamètre $2r_2$, à travers un *espace annulaire* C, d'épaisseur d , rempli du fluide étudié. Une partie de la chaleur est aussi transportée vers les cylindres d'extrémité ou *anneaux de garde* D, séparés de l'émetteur par un intervalle w approximativement égal à d .

Si ces pièces de garde sont maintenues exactement à la même température que l'émetteur, toute la chaleur est transmise radialement et la conductivité thermique du fluide est définie par l'équation (6). Par contre, si les surfaces internes du cylindre B et des pièces d'extrémité D sont à une température uniforme T_2 , et si la surface externe du cylindre intérieur A a une température uniforme T_1 , la conductivité thermique du fluide est déterminée par l'équation :

$$\lambda = A \frac{Q}{\Delta T} \quad (7)$$

où Q est la quantité de chaleur totale produite dans le cylindre émetteur.

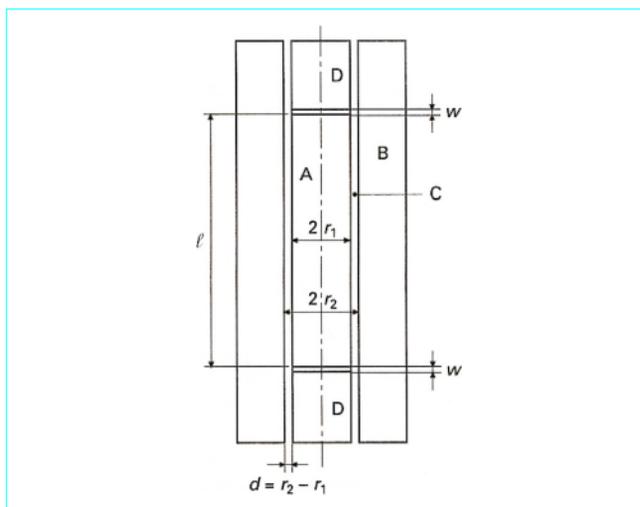


Figure 1 – Dispositif classique de la méthode des cylindres coaxiaux

Ici, A est une constante qui dépend de la géométrie de la cellule. Quand la constante A est déterminée à partir des caractéristiques géométriques de la couche fluide, la méthode est **absolue**. Quand elle est calculée en remplissant l'espace annulaire par un fluide étalon, la méthode est **relative**.

2.1.2 Cellule à cylindres coaxiaux sans anneaux de garde

Nous avons développé une cellule pour mesurer la conductivités des fluides purs de 25 °C jusqu'à 500 °C et à des pressions de 0,1 à 100 MPa [1] [2]. Cette cellule verticale à cylindres coaxiaux est construite en argent.

Les dimensions de la cellule sont les suivantes :

- diamètre extérieur du cylindre intérieur : 19,6 mm ;
- longueur du cylindre intérieur : 120 mm ;
- diamètre intérieur du cylindre extérieur : 20 mm ;
- diamètre extérieur du cylindre extérieur : 50 mm ;
- longueur du cylindre extérieur : 200 mm ;
- l'espace annulaire entre les deux cylindres est de 0,2 mm pour les gaz et de 0,3 mm pour les liquides.

Deux types de cellules ont été développés. Si le fluide est conducteur électrique ou si son coût est élevé, il est enfermé à l'intérieur d'un soufflet métallique directement relié à la cellule scellée. En général, l'argon, l'azote ou l'hélium sont utilisés comme gaz de compression. Dans les autres cas, la cellule n'est pas étanche et le même fluide remplit la cellule et l'enceinte haute pression.

Une section transversale d'une cellule scellée est représentée sur la figure 2. Le cylindre intérieur A a une extrémité inférieure en forme de cône tronqué d'angle 90° et de base 11 mm. Dans cette base, cinq trous ont été forés : un trou central qui contient l'élément chauffant C et quatre trous D percés régulièrement, qui sont les logements des couples thermoélectriques. Les longueurs des couples placés dans ces trous sont respectivement 15 mm, 50 mm, 68 mm et 98 mm. Ces longueurs ont été choisies pour intégrer la différence de température entre les deux cylindres. La surface intérieure du cylindre extérieur B et la surface extérieure du cylindre intérieur ont été soigneusement polies. Cinq rainures à fond semi-circulaire G, de 2,5 mm de profondeur, ont été fraisées sur le pourtour du cylindre extérieur B. Ces rainures sont terminées par des trous percés obliquement vers la surface interne et servent au logement de cinq couples thermoélectriques, un pour mesurer la température de la cellule E, et les quatre autres, F, pour mesurer la différence de température. La distance

entre les extrémités des couples thermoélectriques et la surface est de 0,5 mm. Le cylindre intérieur A est centré par deux pièces, H et I, dans B. Le centrage de la partie inférieure est assuré par la portée de quatre picots, J, usinés suivant un cône d'angle au sommet 90° . Ce cône repose sur un cône de même angle usiné dans la pièce de centrage H. Un trou conique dans la partie supérieure du cylindre assure le centrage par le picot K, serti dans I. Les picots J et K sont en alumine ou en quartz et les pièces de centrage, H et I, sont en argent.

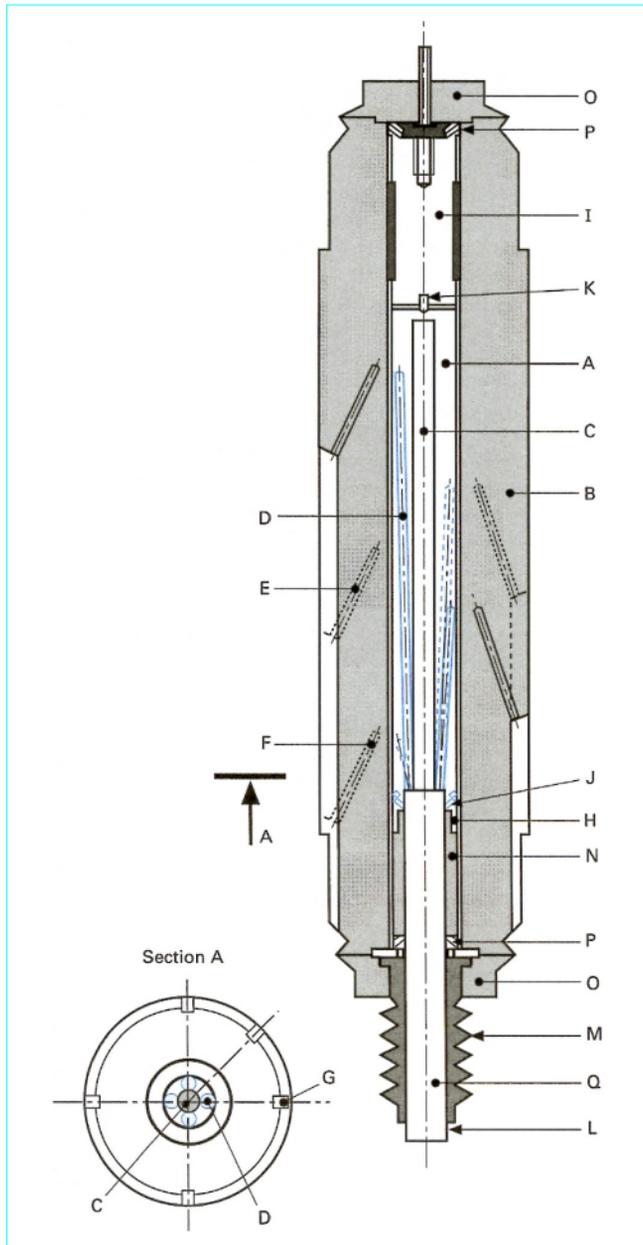


Figure 2 – La cellule à cylindres coaxiaux scellés de Le Neindre [1] et Tufeu [2]

L'étanchéité de la partie inférieure du cylindre intérieur A est assurée par un tube de platine rhodié L. Son diamètre externe est de 10,8 mm, avec une épaisseur de 0,2 mm et une longueur de 84 mm. Une des extrémités de ce cylindre est soudée à la base du cylindre intérieur, l'autre extrémité est soudée à la partie inférieure d'un soufflet M en argent, dont le rôle est de compenser les dilatations thermiques de l'ensemble. Pour réduire les pertes de chaleur radiales à travers le tube de platine L, la pièce de centrage H en argent est directement montée sur un tube d'alumine N. L'étanchéité sur le cylindre extérieur est réalisée par des disques soudés O en argent. Des ressorts P, en platine iridiée, appuient sur les pièces de centrage et immobilisent le cylindre intérieur entre les cinq picots isolants J et K. L'isolation thermique de la base de l'émetteur est assurée par un cylindre en alumine fritté Q qui entoure les fils électriques et les couples thermoélectriques.

L'élément chauffant, de 112 mm de long, est placé dans la partie centrale du cylindre intérieur A. Il fournit la chaleur nécessaire pour créer la différence de température dans l'intervalle entre les deux cylindres. Il est constitué par un fil de Pt-25 % Rh de 0,3 mm de diamètre dans la partie centrale et de 0,25 mm aux extrémités, pour tenir compte des effets d'extrémité. La longueur de chaque fil a été choisie pour dissiper une quantité de chaleur uniforme par unité de surface. Ces fils sont bobinés en hélice autour d'un tube d'alumine de 4 mm de diamètre extérieur rainuré au pas de 0,6 mm et recouvert d'un ciment d'alumine. Quatre fils (en or ou en platine) ayant un diamètre de 0,5 mm ont été soudés aux extrémités de la résistance chauffante pour déterminer la puissance électrique alimentant cette dernière. La différence de température entre les cylindres est mesurée par huit couples thermoélectriques en série, régulièrement disposés le long de la paroi, pour minimiser les effets possibles d'inhomogénéité de température et pour intégrer les faibles gradients de température verticaux. Le couple thermoélectrique placé dans le cylindre extérieur mesure la température de l'échantillon. Tous les couples thermoélectriques sont en Pt-10 % Rh et sont isolés par des gaines bifilaires d'alumine. Des solutions variées ont été adoptées pour connaître les forces électromotrices des couples thermoélectriques et la puissance électrique de l'élément chauffant. Suivant les cas, un potentiomètre Wenner de Leeds et Northrup ou un amplificateur Keithley associé à des détecteurs de tension ont été utilisés. La sensibilité de ces différents instruments est supérieure à $0,1 \mu\text{V}$.

L'intervalle entre les deux cylindres, qui est de 0,2 mm pour les échantillons gazeux, est le résultat d'un compromis. Avec un intervalle de cet ordre de grandeur, la convection est réduite mais les corrections (dues à l'accommodation du gaz à la paroi et au saut de température entre les têtes des couples thermoélectriques et la paroi) et les variations des propriétés des surfaces deviennent plus importantes.

2.1.3 Cellule à cylindres coaxiaux à un anneau de garde

Des cellules à cylindres coaxiaux à un seul anneau de garde ont été développées, pour compenser les pertes de chaleur par les fils de mesure de la puissance électrique et les couples thermoélectriques.

Une analyse mathématique du transfert de chaleur pendant la mesure de la conductivité thermique a été effectuée par Guildner [3], en vue de développer ce type de cellule. La cellule représentée sur la figure 3 est en argent. L'émetteur A est centré par rapport au récepteur B à l'aide de 7 picots isolants C. L'un d'entre eux est fixé dans l'axe de l'extrémité inférieure, les autres sont espacés régulièrement autour du récepteur, trois près du bas et trois autres près du haut. Ces éléments isolants sont constitués de trois parties : un tube de Pyrex de 3 mm de diamètre ayant une extrémité conique d'angle 60° , un support d'alumine et une vis en argent.

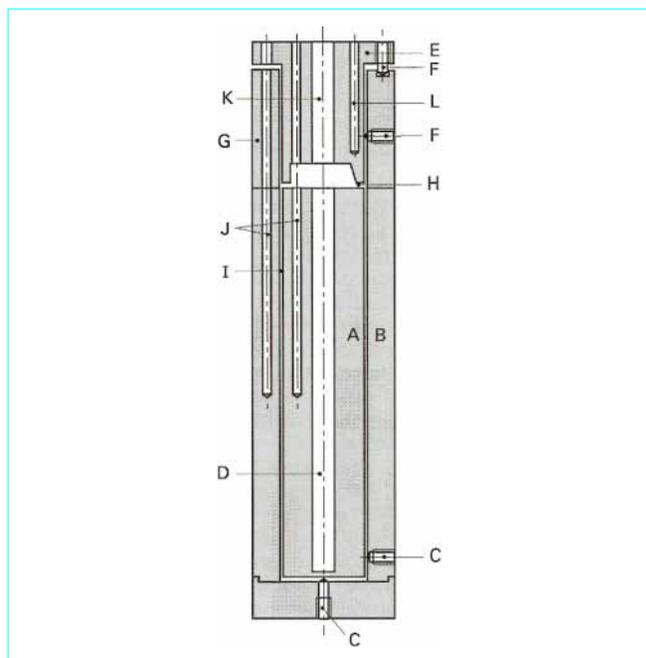


Figure 3 – La cellule à cylindres coaxiaux de Guildner [3]

La chaleur dans l'émetteur est fournie par un ruban de nichrome uniformément bobiné sur un mandrin isolant D. Au-dessus de l'émetteur est positionné un anneau de garde E, à l'aide de six picots F en Pyrex, trois autour de la base supérieure et trois autres autour de la surface du récepteur de chaleur de l'anneau de garde G. La largeur de l'intervalle H entre l'émetteur et l'anneau de garde est égale à celle de l'espace de conductivité I. Les dimensions de cette cellule sont les suivantes :

- intervalle annulaire I : 0,68 mm ;
- longueur de l'anneau de garde : 38 mm ;
- diamètre de l'émetteur : 22 mm ;
- longueur de l'émetteur : 114 mm.

La température et la différence de température sont mesurées par des fils de couples thermoélectriques isolés par de fines feuilles de mica. La différence de température entre l'émetteur et le récepteur est mesurée par des jonctions de couples thermoélectriques localisées dans la partie médiane J. Une résistance K, enfermée dans l'anneau de garde, maintient sa température aussi proche que possible de la température de l'émetteur. La température de l'anneau de garde est contrôlée par une jonction de couple thermoélectrique L. Une analyse soignée a été effectuée par Guildner pour mesurer la constante de la cellule, qui est obtenue avec une précision de 0,1 %, et pour estimer les différentes sources d'erreur.

2.1.4 Cellule à cylindres coaxiaux à deux anneaux de garde

Ziebland et Burton [4] ont utilisé une cellule à cylindres coaxiaux pour mesurer la conductivité thermique de nombreux liquides et de gaz dans un domaine de température compris entre 73 et 673 K et à des pressions jusqu'à 49 MPa (figure 4).

Le cylindre intérieur A est en argent. Il est monté entre deux anneaux de garde plus courts, B et C, de même diamètre sur un manchon en acier inoxydable D. Les résistances électriques de chauffage E sont placées à l'intérieur du manchon. Elles sont formées d'un fil de constantan bobiné sur un mandrin de verre F, qui est soigneusement ajusté à l'intérieur de l'émetteur et des

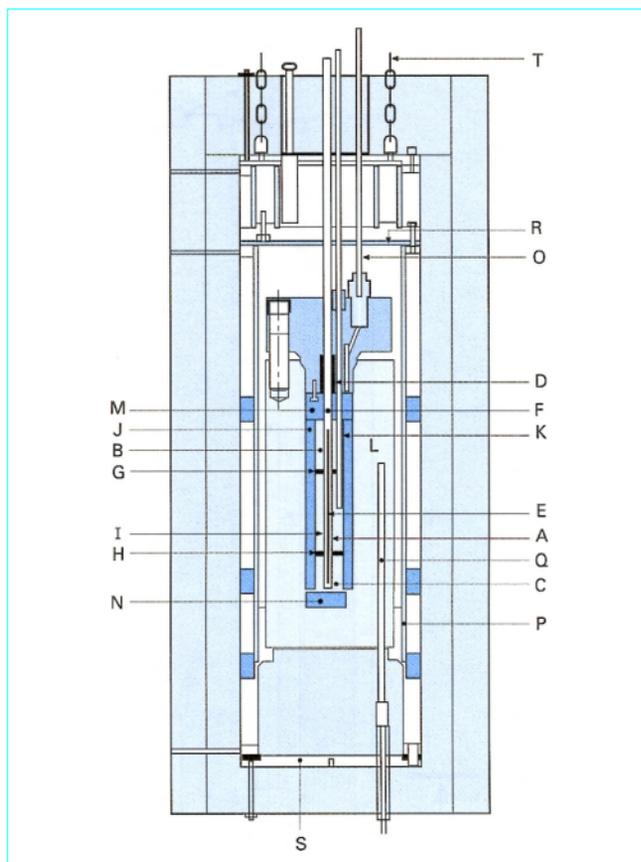


Figure 4 – Section transversale du dispositif de Ziebland et Burton [4]

anneaux de garde. En vue de minimiser les pertes de chaleur axiales par conduction, ces cylindres sont séparés par des disques fins de mica, G et H, de 1 mm d'épaisseur.

Le manchon métallique D est fixé par des boulons sur le couvercle de l'enceinte haute pression pour former un système d'étanchéité métal sur métal. Les surfaces externes de ce manchon ont été soigneusement rodées et ajustées pour être utilisées comme support coaxial des trois cylindres (A, B et C) en argent. L'ensemble est immobilisé contre un épaulement au sommet du mandrin à l'aide d'un boulon et d'une rondelle de céramique à l'autre extrémité. Le récepteur de chaleur, I, entoure complètement l'émetteur. L'alignement coaxial des cylindres, interne A et externe B, est réalisé par l'insertion de trois barrettes de mica triangulaires, d'épaisseur parfaitement uniforme, dans l'espace annulaire. Ces barrettes sont fixées à chaque extrémité de l'élément cylindrique à l'aide d'écrous J et de chevilles en acier inox. Trois trous percés dans l'émetteur et un trou de même diamètre dans le cylindre récepteur contiennent des couples thermoélectriques. En vue de protéger ces derniers, des manchons en acier inoxydable parfaitement ajustés, K, ont été insérés dans ces trous.

La cellule de conductivité thermique est placée dans une enceinte haute pression thermostatée, L, dont les intervalles contiennent des morceaux de pyrophyllite cuite, M et N, pour éviter la convection. L'autoclave est alimenté par le raccord O. Il est placé dans un tube d'acier épais, P, muni d'un thermomètre à résistance de platine, Q, et de résistances électriques régulées R et S, pour compenser les pertes de chaleur par les extrémités. L'ensemble est suspendu par quatre chaînes T.

Différentes corrections ont été effectuées par les auteurs et, bien que la précision sur la précision sur les valeurs mesurées de la conductivité thermique ne soient pas spécifiées, elle semble être meilleure que + 2 %.

2.1.5 Détermination de la constante de la cellule

La constante géométrique A dans l'équation (7) dépend de la surface totale de l'émetteur qui participe au flux de chaleur. Quand la cellule possède des anneaux de garde, le flux de chaleur radial et la longueur de l'émetteur ainsi que les rayons de l'émetteur et du récepteur doivent être déterminés. Quand l'intervalle annulaire est inférieur à 0,5 mm, des mesures électriques sont préconisées plutôt que des mesures mécaniques. Cette dernière méthode a l'avantage de tenir compte des effets d'extrémités si la cellule est sans anneau de garde.

Il y a une identité de forme entre les équations régissant le champ électrique et le champ thermique en régime de conduction. La cellule est assimilée à un condensateur dont la capacité est mesurée. Cette identité de forme n'est valable que pour un intervalle entre les deux cylindres compris entre certaines limites : cela est dû au fait que le rapport des résistances thermiques du gaz et des picots isolants est différent de celui des résistances électriques des mêmes éléments. Néanmoins, cette méthode donne des résultats satisfaisants pour des intervalles entre les cylindres compris entre 0,2 et 0,6 mm.

La mesure de la constante géométrique de la cellule étanche (figure 2) est décrite ci-dessous. Celle-ci a été effectuée à température ambiante avant de souder le tube de platine rhodié L au soufflet d'argent M. La cellule est placée verticalement et la capacité est mesurée entre, d'une part, le cylindre intérieur soudé au tube de platine rhodié, et d'autre part, le cylindre extérieur et les pièces de centrage. Le cylindre intérieur est ensuite enlevé et une seconde mesure est effectuée entre un cylindre identique au tube de platine rhodié et les pièces de centrage correspondantes. La capacité de la cellule C_e est la différence entre ces deux mesures. Il est nécessaire de faire une petite correction pour tenir compte de l'écart entre la permittivité des picots de quartz ou d'alumine et celle de l'air.

La constante géométrique A est calculée par la relation :

$$A = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C_e} \quad (8)$$

$$\text{où } \varepsilon_0 = 8,854\,187\,82 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \quad (9)$$

est la permittivité du vide (constante électrique)

$$\text{et } \varepsilon_r = 1,000\,57 \quad (10)$$

est la permittivité relative de l'air. En principe, la mesure est indépendante de l'excentricité des cylindres. En pratique, il est souhaitable que la capacité mesurée soit proche de celle calculée à partir des dimensions de l'intervalle qui assure la parfaite coaxialité des cylindres.

2.1.6 Corrections expérimentales

Dans ce type de mesure, un certain nombre de corrections doivent être effectuées pour obtenir la valeur de la conductivité thermique de l'échantillon étudié. Quelques-unes de ces corrections sont propres aux caractéristiques du dispositif expérimental (par exemple, l'excentricité entre les cylindres), d'autres corrections sont dues au fluide étudié (telles que les transferts de chaleur par convection) ; enfin, d'autres sont liées à la fois au fluide et à l'appareillage (comme le transfert de chaleur par radiation qui dépend de l'émissivité des surfaces mais aussi de l'absorption du rayonnement par le fluide, ou le saut de température entre les parois de la cellule et le fluide).

2.1.6.1 Corrections du flux de chaleur

Le flux de chaleur total est donné par la relation :

$$Q = (V \pm \Delta V)(I \pm \Delta I) - Q_P - Q_R - Q_C \quad (11)$$

- avec V tension mesurée aux bornes de l'élément chauffant,
 I courant dans cette résistance,
 Q_P pertes de chaleur à travers les picots isolants, le long des fils d'amenée de courant et les couples thermo-électriques,
 Q_R contribution du transfert de chaleur par radiation,
 Q_C contribution du transfert de chaleur par convection.

Les erreurs dans les mesures de la tension et du courant peuvent être rendues négligeables, en utilisant des dispositifs de mesure suffisamment précis.

■ Terme Q_P

En vue d'éliminer les pertes de chaleur Q_P , deux cylindres internes ont été utilisés par certains auteurs. Dans ces deux cellules, tout est identique sauf la longueur des deux cylindres. Si les rapports longueur/diamètre de ces cylindres sont grands, les effets d'extrémités sont indépendants de leurs longueurs et sont éliminés en soustrayant la résistance thermique du cylindre court de celle du long. Néanmoins, le montage d'un tel dispositif présente des difficultés expérimentales considérables, aussi d'autres solutions ont été proposées.

Si la cellule comporte deux anneaux de garde, les pertes de chaleur d'extrémités sont supposées être compensées. Dans le cas contraire, certains auteurs ont proposé de les calculer. D'autres ont estimé simultanément la somme des pertes de chaleur par les extrémités et le rayonnement à partir de la différence entre les mesures de conductivité thermique effectuées dans une cellule remplie d'un fluide étalon et dans la même cellule maintenue sous vide. Cependant, il faut noter une différence entre les champs de température dans ces deux cas, car la résistance thermique entre la cellule et les picots isolants n'est pas la même. Ces remarques soulèvent quelques doutes sur la validité de ces techniques de calcul ou de mesure.

Avec le type de cellule représentée sur la figure 2, les pertes de chaleur Q_P sont exprimées sous forme d'une conductivité thermique parallèle λ_p et considérées comme une correction à la conductivité thermique apparente λ_{app} . Un calcul simple ne permet pas une évaluation précise de λ_p . Lorsque la cellule est ouverte, λ_p dépend seulement de la nature des picots isolants et est pratiquement constant dans un large domaine de température (de 300 à 800 K). Par contre, lorsque la cellule est étanche, λ_p dépend également du transfert de chaleur le long du tube de platine rhodié et croît avec la conductivité thermique du fluide étudié. Les corrections λ_p , représentées sur la figure 5 pour deux types de picots isolants, l'alumine et le quartz, ont été déterminées à partir des mesures de la conductivité thermique de Xe, Kr, Ar, Ne à 25 °C et 1 Mpa et celle de He à 10 Mpa.

■ Terme Q_R

Dans ce type de mesure de la conductivité thermique, la contribution du transfert de chaleur par rayonnement doit aussi être prise en compte. L'équation caractéristique est la solution de l'équation intégral-différentielle décrivant le couplage entre conduction et rayonnement. Mais dans le cas où le fluide est complètement transparent, les flux de chaleur sont complètement découplés et la solution est simple. Le transfert de chaleur par rayonnement est donné, par unité de surface, par la relation :

$$Q_R = \sigma \varepsilon_{12} (T_1^4 - T_2^4) \quad (12)$$

- avec T_1 et T_2 températures des surfaces,
 ε_{12} facteur de forme pour les échanges par rayonnement,
 σ constante de Stefan-Boltzmann.

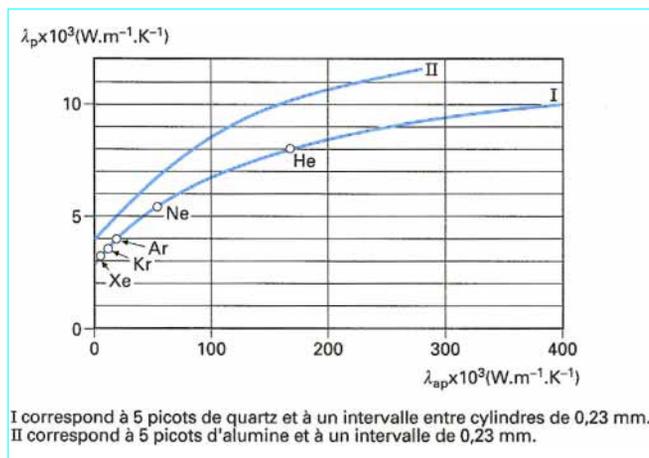


Figure 5 – Conduction de chaleur parallèle dans la cellule scellée de la figure 2.

Pour une géométrie cylindrique :

$$\frac{1}{\varepsilon_{12}} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \quad (13)$$

où ε_1 et ε_2 sont les émissivités des surfaces S_1 et S_2 rayonnantes, aux températures respectives T_1 et T_2 .

Quand le fluide est partiellement transparent, le gradient de température est modifié par des absorptions et réémissions successives du rayonnement. La solution de l'équation intégral-différentielle est difficile à évaluer, même après avoir fait un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, par suite du manque de données spectroscopiques sur le fluide. Plusieurs analyses du rapport du transfert de chaleur par rayonnement à celui par conduction ont été publiées, mais elles conduisent rarement à des résultats quantitatifs. Dans la méthode de mesure stationnaire, la quantité de chaleur transmise par rayonnement peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité thermique dans des cellules d'épaisseurs différentes. Les écarts observés dans les conductivités apparentes sont reliés à la quantité de chaleur transmise par rayonnement.

En conclusion, pour minimiser le transfert de chaleur par rayonnement, il est recommandé d'utiliser une cellule faite d'un matériau de faible émissivité et un espace annulaire mince (0,2 à 0,3 mm). Dans ces conditions, le transfert de chaleur par rayonnement est proche de celui calculé par la relation (12).

■ Terme Q_C

Le transfert de chaleur par convection libre dans une couche fluide, enfermée entre deux cylindres concentriques, est gouverné par le nombre de Rayleigh Ra , produit du nombre de Grashof Gr par le nombre de Prandtl Pr :

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{d^3 g \alpha \Delta T \rho}{\eta a} \quad (14)$$

avec d épaisseur de la couche fluide,
 g accélération due à la pesanteur,
 ρ masse volumique de l'échantillon,
 $\alpha = \rho^{-1} (d\rho/dT)$ coefficient de dilatation du fluide,
 ΔT différence de température dans la couche fluide,
 η viscosité du fluide,
 a diffusivité thermique du fluide ($a = \lambda/\rho C_p$).

En partant de l'équation de l'hydrodynamique, pour un flux de chaleur non turbulent, on obtient pour le transfert de chaleur par convection laminaire une relation qui, pour une géométrie cylindrique, s'écrit :

$$Q_C = Ra \frac{\lambda \Delta T}{720} 2\pi r \quad (15)$$

où r est le rayon moyen de la couche fluide. Le rapport du transfert de chaleur par convection Q_C à celui par conduction Q a été estimé par :

$$\frac{Q_C}{Q} = \frac{d Ra}{720 \ell} \quad (16)$$

où d est l'épaisseur de la couche fluide et ℓ la longueur du cylindre intérieur.

Dans le tableau 1, les rapports λ_s/λ ont été calculés à partir de l'équation (16) pour différentes valeurs du nombre de Rayleigh. Dans ce rapport, λ_s est la conductivité thermique apparente qui ne prend en compte que les transferts de chaleur par conduction et convection. Comme la relation (16) dépend non seulement du nombre de Rayleigh mais aussi des dimensions de la cellule, les calculs ont été faits pour deux couches de fluide de 0,2 et de 0,3 mm et un cylindre intérieur de longueur $\ell = 120$ mm.

Tableau 1 – Rapport des conductivités thermiques apparentes λ_s et vraies λ

Nombre de Rayleigh Ra	$\frac{\lambda_s}{\lambda}$ ($d = 0,2$ mm)	$\frac{\lambda_s}{\lambda}$ ($d = 0,3$ mm)
1 000	1,003	1,004
5 000	1,013	1,021
10 000	1,027	1,042

En général, les nombres de Rayleigh des fluides dans les conditions opératoires utilisées et pour de larges domaines de température et de pression sont très inférieurs à 1 000, aussi le transfert de chaleur par convection peut être négligé, sauf dans la région critique. Dans cette région, pour une différence de température relative par rapport à la température critique donnée par $(T - T_c)/T_c = 0,01$, le nombre de Rayleigh des fluides étudiés dans la cellule (figure 2) varie de 5 000 à 10 000 et la correction correspondante du transfert de chaleur par convection doit être faite. Cependant, pour que cette correction reste précise, le transfert de chaleur par convection doit rester faible par rapport au transfert de chaleur par conduction. Dans nos expériences, nous avons maintenu ce rapport au-dessous de 3 %, ce qui limite l'approche du point critique à environ $T_c \pm 2$ K.

2.1.6.2 Corrections à apporter à la différence de température

La différence de température qui est mesurée ΔT_{mes} peut être perturbée par deux effets conduisant à deux types de correction. La première, ΔT_A , est due à l'accommodation du gaz à la paroi de la cellule et la seconde, ΔT_S , provient du fait que la mesure de la différence de température est effectuée dans la paroi du solide et non dans la couche gazeuse. Ainsi :

$$\Delta T = \Delta T_{mes} - \Delta T_A - \Delta T_S \quad (17)$$

■ Pour la cellule décrite précédemment, la correction ΔT_S est exprimée comme une correction à la conductivité thermique apparente, ainsi :

$$\lambda = \lambda_{ap} \left(1 + \frac{D \lambda}{d \lambda_{AG}} \right) \approx \lambda_{ap} \left(1 + \frac{D \lambda_{ap}}{d \lambda_{AG}} \right) \quad (18)$$

avec D distance entre les points milieux des deux soudures de couples thermoélectriques opposés,
 d épaisseur de la couche fluide,
 λ_{Ag} conductivité thermique de l'argent,
 λ_{ap} conductivité thermique apparente.

■ **L'effet de saut de température dû à l'accommodation à la paroi** peut être important pour les gaz légers à température ambiante ou pour les autres gaz à haute température. Aux basses pressions, en général au-dessous de 10 Pa, le libre parcours moyen des molécules devient du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche gazeuse, et une discontinuité de température se produit entre la paroi de la cellule et la couche gazeuse. Par suite, la différence de température entre les parois de la cellule, $\Delta T'$ est plus grande que la différence de température, ΔT , dans la couche gazeuse. Cela peut être pris en compte en supposant que la chaleur est transportée à travers un gradient uniforme de température. Dans ces conditions, les épaisseurs relatives aux sauts de températures, g_1 et g_2 , associées aux surfaces respectives, doivent être ajoutées :

$$\Delta T' = \Delta T + \frac{Q}{2\pi\lambda\ell} \left(\frac{g_1}{r_1} + \frac{g_2}{r_2} \right) \quad (19)$$

L'épaisseur g dépend du coefficient d'accommodation β et est reliée au libre parcours moyen des molécules Λ par :

$$g = \frac{4C'\lambda\Lambda(2-\beta)}{\beta(\gamma+1)\eta C_v} \quad (20)$$

où $\gamma = C_p/C_v$

avec C_p et C_v étant les capacités thermiques massiques à pression et à volume constants.

et $C' = 0,49$.

L'effet de saut de température peut être éliminé en faisant des mesures à une pression supérieure à la pression atmosphérique ou en utilisant une épaisseur de couche gazeuse appropriée. Pratiquement, deux types d'extrapolation sont judicieuses pour obtenir la conductivité thermique à pression atmosphérique :

— au-dessus de la pression atmosphérique, une extrapolation linéaire en fonction de la masse volumique, $\lambda_0 = \lambda - a_1\rho$, conduit à une bonne valeur de λ_0 ;

— au-dessous de la pression atmosphérique, la variation de $\Delta T/Q$ en fonction de l'inverse de la pression $1/P$ est linéaire et l'intersection avec l'ordonnée ($P = 10^5$ Pa) donne λ_0 .

2.1.6.3 Corrections à apporter à la constante de la cellule

L'effet d'excentricité peut entraîner une modification de la constante géométrique A de la cellule. Dans la méthode des cylindres coaxiaux, l'axe du cylindre interne doit coïncider avec celui du cylindre externe. Si les axes des deux cylindres ne sont pas colinéaires, λ est donné par :

$$\lambda = \frac{Q}{2\pi\ell\Delta T} \left(\frac{\sqrt{r_2+r_1)^2-b^2} + \sqrt{r_2-r_1)^2-b^2}}{\sqrt{r_2+r_1)^2-b^2} - \sqrt{r_2-r_1)^2-b^2}} \right) \quad (21)$$

où b est la distance entre les deux axes.

Un défaut d'alignement entraîne une augmentation de la constante de la cellule et des valeurs plus élevées de la conductivité. En général, il est toujours possible de centrer le cylindre intérieur avec précision pour que cette correction soit négligeable.

Les autres corrections sont dues à l'effet de la pression et de la température sur la constante géométrique A . Si la cellule est soumise à une pression uniforme et si celle-ci est limitée à 100 Mpa, la correction due à la pression est négligeable. Dans le cas de la cellule représentée sur la figure 2, la constante géométrique $A(T)$ a les dimensions de l'inverse d'une longueur [relation (7)]. Par suite, à une

température T donnée, A est reliée à la valeur mesurée à 20 °C (température ambiante) et au coefficient de dilatation α_{Ag} de l'argent :

$$A(T) = \frac{A(20\text{ °C})}{1 + \alpha_{\text{Ag}}(T - 20)} \quad (22)$$

où $\alpha_{\text{Ag}} = 18,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

2.2 Méthode des plaques parallèles

Le principe du dispositif à plaques parallèles est simple. L'échantillon fluide est confiné dans un faible intervalle entre deux plaques circulaires d'un métal de conductivité thermique élevée, habituellement du cuivre. La plaque supérieure est chauffée uniformément par une quantité connue de chaleur Q . Les surfaces planes en contact avec le fluide étudié sont parfaitement polies. La conductivité est calculée à partir de la loi de Fourier :

$$\lambda = \frac{Qd}{S\Delta T} \quad (23)$$

où ΔT est la différence de température dans l'intervalle,
 S est la surface des plaques.

Les deux plaques sont maintenues à une distance uniforme d en général comprise entre 0,2 et 5 mm, à l'aide d'entretoises faites d'un matériau de faible conductivité thermique, habituellement du verre. Le rapport d/S est souvent appelé *constante de la cellule* A . Bien entendu, cette constante varie avec la surface des plaques, la température et la pression (§ 2.2.1.1). Il faut, en outre, tenir compte des effets de bords quand les diamètres des plaques sont petits (§ 2.2.2.1).

2.2.1 Dispositifs expérimentaux

2.2.1.1 Mesure dans un large domaine de température et de pression

Des mesures de conductivité thermique, à l'aide d'un dispositif à plaques parallèles, ont été effectuées par Michels *et al* [5] [6] jusqu'à des pressions de 250 Mpa et à des températures comprises entre 0 et 75 °C. Une nouvelle version de cette cellule, qui fonctionne jusqu'à 150 Mpa et 77 K, a été décrite par Mostert *et al* [7]. Les principales dimensions de la cellule représentée sur la figure 6 sont les suivantes :

- hauteur de la cellule : 47 mm ;
- diamètre de la cellule : 67 mm ;
- hauteur de la plaque inférieure : 15 mm ;
- diamètre de la plaque inférieure : 65 mm ;
- hauteur de la plaque supérieure : 16 mm ;
- diamètre de la plaque supérieure : 38,006 mm ;
- épaisseur de l'intervalle : 155 $\mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Des fils de platine logés dans des gorges rectangulaires, uniformément espacées dans les plaques chaudes et froides, ont été utilisés comme éléments chauffants et résistances de mesure de température. La longueur des fils de chaque thermomètre à résistance de platine est d'environ 2 m et leur diamètre est de 30 μm . Le diamètre des fils chauffants est de 50 μm . Les fils sont isolés par des tubes en oxyde de béryllium ayant un diamètre extérieur de 0,6 mm, un diamètre intérieur de 0,2 mm et une longueur de 1 à 6 mm.

La plaque inférieure A est formée de deux parties A_1 et A_2 en bon contact thermique. Un thermomètre à résistance de platine T_0 est logé dans A_2 . La plaque supérieure B est en trois parties B_1 , B_2 et B_3 , en bon contact thermique. B_1 contient le thermomètre T_b et B_2 l'élément chauffant S_b . La plaque et l'anneau de garde sont formés de deux parties : $C_1 + D_1$ et $C_2 + D_2$. Le thermomètre T_k est logé dans C_1 et le fil chauffant S_k dans C_2 . Le fil chauffant S_r est enfoncé dans une gorge en spirale, dans D_2 , et le thermomètre T_r est placé dans D_1 , avec une petite partie en D_3 .

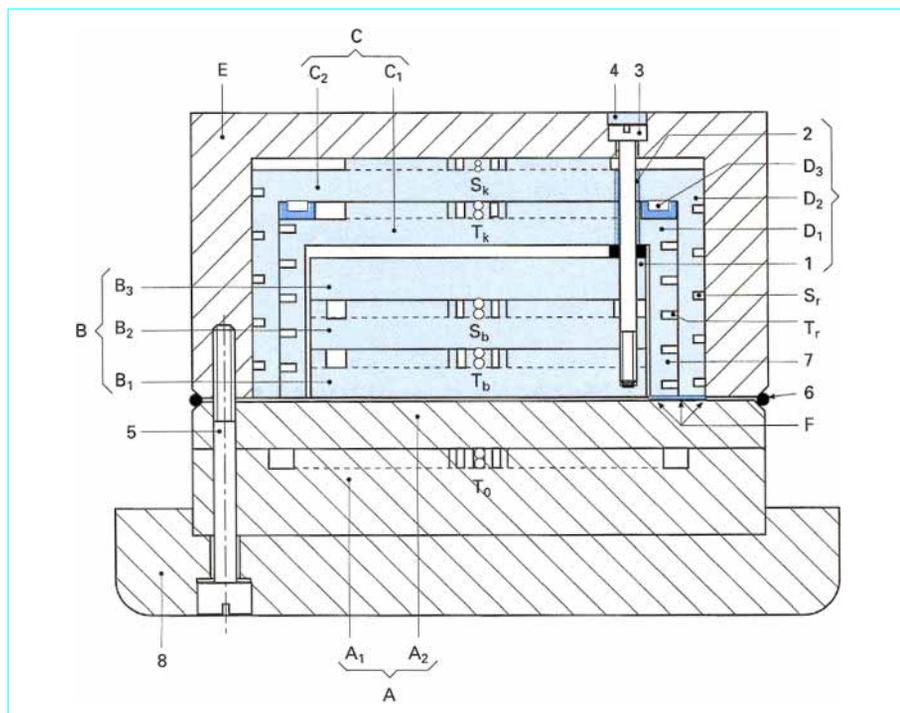


Figure 6 – Cellule à plaques planes utilisée par Mostert *et al.* [7]

Les surfaces des plaques A_2 et B_1 qui délimitent l'intervalle de mesure ont été polies avec des poudres dont les plus petits grains faisaient 250 nm. La planéité mesurée par interférométrie est meilleure que 300 nm. Les deux surfaces ont été couvertes d'une fine couche d'or de 100 μm d'épaisseur, de faible émissivité, pour rendre les corrections de rayonnement petites. Les trois entretoises F, qui définissent l'intervalle d , sont en verre. Un chapeau isolant E, de même coefficient de dilatation que le cuivre, coiffe la cellule. La partie supérieure de la cellule, formée des éléments B, C, D, et E, est assemblée à l'aide de trois boulons (3) isolés par des tubes (2) et des disques isolants (4). Des anneaux (1) et (7) définissent la distance entre la plaque supérieure et la plaque inférieure et l'anneau de garde. Une embase (8) est utilisée pour le montage et le contact thermique entre la cellule et l'enceinte haute pression. La plaque inférieure est fixée à cette embase et au chapeau isolant à l'aide de boulons (5), montés avec des ressorts. Les fils passant dans les parties solides en cuivre, A, B, C, D, sont isolés par des tubes de Téflon. Un fil de soie (6), placé sur la surface externe, et l'anneau (7) limitent les courants de fluide vers l'extérieur de l'intervalle de mesure.

2.2.1.2 Mesures aux très basses températures

La cellule à plaques planes parallèles a aussi été employée à basse température. Ubbink et de Haas [8] ont été les premiers à utiliser les plaques planes pour mesurer la conductivité thermique de l'hélium entre 1,62 et 89 K. Avec ce type de cellule, Kerrisk et Keller [9] ont mesuré la conductivité thermique de ^3He et ^4He entre 1,5 et 4,0 K, puis Acton et Kellner [10] la conductivité thermique de ^4He entre 3,3 et 20 K jusqu'à 10 Mpa. Pour étudier la conductivité thermique de l'hydrogène liquide et gazeux à partir de 17 K et jusqu'à des pressions de 15 MPa, Roder et Diller [11] se sont servis de la base de l'enceinte haute pression comme plaque froide, la plaque chaude était entourée de deux plaques de garde empêchant les fuites thermiques.

2.2.1.3 Mesure de la conductivité thermique des fluides corrosifs

En général, la cellule est en acier inoxydable. Dans une des versions [12], la différence de température intégrée entre la plaque chaude et la plaque de garde est mesurée à l'aide de couples thermoélectriques différentiels Cu-Cu₂O-Cu. Pour ce faire, une feuille de cuivre complètement isolée par du mica recouvre les surfaces de ces deux plaques. L'intervalle de 5 mm entre les deux feuilles est rempli de poudre de Cu₂O. Les principales dimensions de la cellule sont les suivantes :

- diamètre de la plaque chaude : 5 cm ;
- intervalle entre les deux plaques chaude et froide : 0,405 mm ;
- diamètre interne du connecteur : 51,832 mm ;
- diamètre externe du connecteur : 55,985 mm ;
- diamètre des disques d'espacement : 7,4 mm.

L'intervalle de mesure est fermé par un joint non métallique. Sur le schéma (figure 7), la cellule est maintenue en équipression, pour éliminer le contact entre le fluide et les éléments thermométriques, les résistances chauffantes, les matériaux isolants, et pour éviter la déformation des plaques sous pression. Le fluide est seulement confiné dans l'espace compris entre la plaque chaude A et la plaque froide E. L'anneau de garde B et une connexion C de 0,61 mm avec la plaque chaude sont faits d'acier inoxydable. D est une gorge annulaire séparant la plaque chaude A de l'anneau de garde B. Les éléments B et C comportent des gorges de 2 mm de large et de 1 mm d'épaisseur. La plaque froide E est aussi reliée à l'anneau de garde B par des assemblages en acier inox de 0,5 mm d'épaisseur et de 6 mm de large qui sont soudés à des entretoises F et placés sur le pourtour de l'anneau de garde et de la plaque chaude. Les surfaces utiles des plaques et des entretoises sont parfaitement usinées et polies. Pour réduire le flux de chaleur à travers certaines entretoises, elles sont séparées du corps de la plaque par des gorges annulaires profondes.

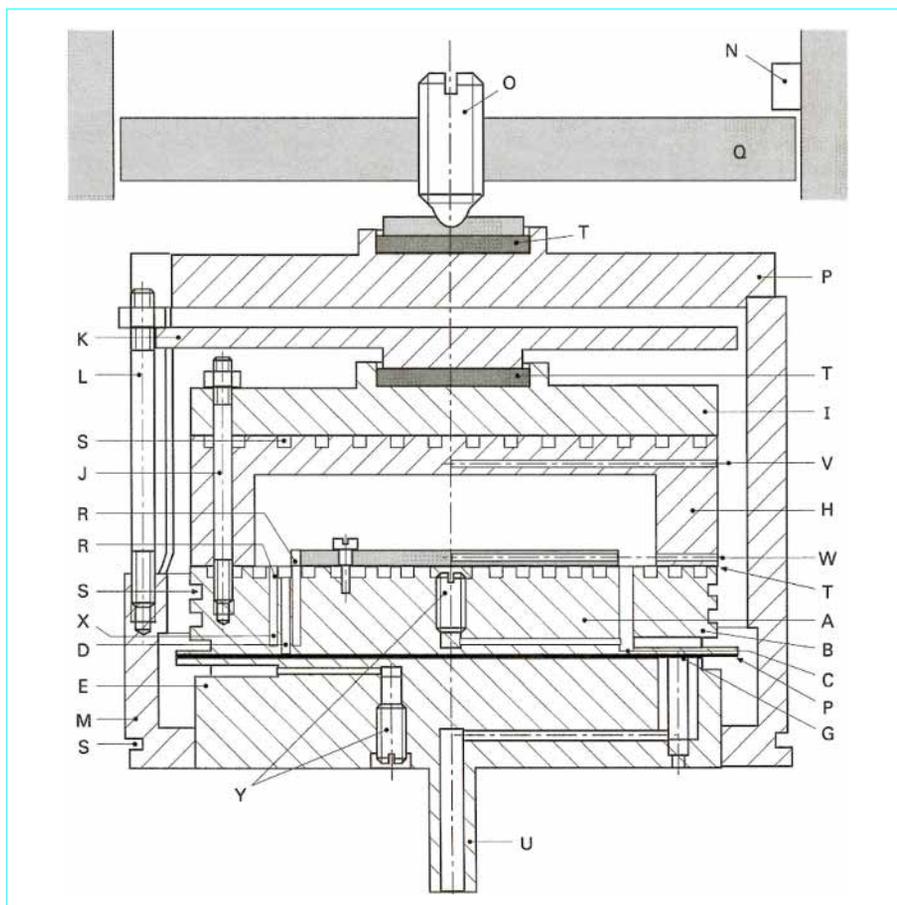


Figure 7 – Cellule utilisée par Sirota *et al.* [12] pour l'étude de la vapeur d'eau dans la région critique

La plaque de garde est formée de deux parties, l'une en cuivre I et l'autre en acier inoxydable H, reliées par des boulons J. La plaque chaude est serrée contre la plaque froide par l'intermédiaire de disques G, à l'aide de la bride K, de boulons L, et l'enceinte M. La cellule est placée dans un vase haute pression N, et fixée au fond par un écrou O, une bride P, et l'enceinte M. Un disque Q appuie sur des collerettes usinées sur les parois du vase haute pression. Les fils des éléments chauffants sont placés dans des gorges, R. Les chauffages de garde, S, sont réalisés de façon semblable. Des couches de mica, T, réduisent les échanges de chaleur entre les différents éléments. Le tube U sert à remplir l'intervalle de la cellule. Des jonctions de couples thermoélectriques sont placées dans les ouvertures, V, W et X. Les passages des couples thermoélectriques qui mesurent la différence de température se fait à travers les écrous Y.

2.2.2 Corrections

Elles sont dues au fait que les quantités mesurées pour calculer la conductivité thermique par l'équation de Fourier, à savoir A_{exp} , Q_{exp} et ΔT_{exp} sont différentes des valeurs théoriques.

2.2.2.1 Correction de la constante de la cellule

■ Corrections des effets de bords

La surface S de la plaque chaude est calculée à partir de la mesure géométrique de celle-ci, en faisant l'analogie entre le champ de température et le champ électrique.

■ Corrections dues aux effets de température et de pression

La constante de la cellule A doit être corrigée des effets de dilatation thermique et compression. L'effet de la pression est en général négligeable. L'effet de température est donné par :

$$A = [1 + \alpha_s(T - 293)] A_a \quad (24)$$

avec α_s coefficient de dilatation du matériau solide constituant la cellule,

A_a constante mesurée à 293 K et à la pression atmosphérique.

2.2.2.2 Correction de la puissance émise dans la plaque chaude

En général, le transfert de chaleur entre les deux plaques s'effectue non seulement par conduction à travers la couche fluide, mais aussi par convection et rayonnement. En plus, des pertes de chaleur parasites entre les plaques doivent être prises en compte ; ainsi, le flux de chaleur relevant de la conduction seule est :

$$Q = Q_{exp} - Q_p - Q_R - Q_C \quad (25)$$

■ Correction pour les flux de chaleur parasites Q_p

Elle prend en compte les gradients de température dans la plaque chaude, mais aussi dans les anneaux et les plaques de garde. La forme de cette correction est donnée par :

$$Q_p = (C_1 + C_2 \lambda) Q_{exp} - (C_3 - C_4 \lambda) Q_s \quad (26)$$

avec C_1, C_2, C_3, C_4 constantes qui dépendent de la géométrie de la cellule,

Q_{exp} chaleur émise dans la plaque chaude,
 Q_s chaleur émise dans les anneaux et plaques de garde.

Les corrections des pertes de chaleur sont pratiquement négligeables quand une mesure relative est effectuée. Si la même densité de flux de chaleur passe à travers une couche d'un fluide étudié d'épaisseur d et à travers une couche d'un fluide étalon d'épaisseur d_r , la conductivité thermique du fluide étudié peut être calculée à partir de la conductivité λ_r du fluide de référence et des différences de température ΔT et ΔT_r suivant :

$$\lambda = \lambda_r \frac{d \Delta T_r}{d_r \Delta T} \quad (27)$$

Certains auteurs ont utilisé des anneaux de garde pour minimiser les pertes de chaleur radiales. A l'aide d'un couple thermoélectrique différentiel qui mesure la différence de température entre les plaques et les anneaux de garde, l'influence des pertes de chaleur radiales sur la différence de température peut être analysée. Un disque de verre et l'air sont souvent utilisés comme matériaux de référence.

■ Correction du transfert de chaleur par rayonnement Q_R

Cette correction est réduite si la surface des plaques a une faible émissivité : pour cela, la surface des plaques est polie et protégée de l'oxydation par un revêtement de nickel, de chrome, d'argent, d'or ou de silice.

● Comme dans le cas de la cellule à cylindres coaxiaux, la contribution du rayonnement au flux de transfert de chaleur entre les deux surfaces est simple **quand le fluide est transparent**. Le transfert de chaleur entre les plaques est, pour de faibles différences de température, donné par la loi de Stefan-Boltzmann :

$$Q_R = B \Delta T \quad (28)$$

$$B = \frac{4 \pi R^2 \sigma T_1^3}{(\varepsilon_s^{-1} + \varepsilon_1^{-1} - 1)} \quad (29)$$

avec R rayon de la plaque,
 T_1 température de la plaque inférieure,
 ε_s et ε_1 émissivités des plaques supérieure et inférieure.

Même si les émissivités des surfaces des plaques ne sont pas très bien connues, comme le fluide ne participe pas au transfert de chaleur par rayonnement, Q_R peut en principe être déterminée par une mesure sous vide.

● Mais de nombreux liquides à pression atmosphérique ou à haute pression ne sont pas entièrement transparents et peuvent absorber et réémettre le rayonnement. Dans ces conditions, l'analyse mathématique du transfert de chaleur par rayonnement dans les fluides absorbants est compliquée ; aussi la plupart de ces effets ont-ils été étudiés expérimentalement. Ainsi, des mesures ont été entreprises dans des fluides très absorbants avec des distances de plaques différentes. On a trouvé que la conductivité thermique apparente dépendait de la distance entre les plaques d mais aussi de la différence de température ΔT . Cependant, pour des espaces supérieurs à 1 mm, l'analyse est compliquée par la présence de convection et la modification des pertes de chaleur. Il est donc préférable de travailler avec des distances entre les plaques de l'ordre de 0,5 mm.

■ Correction du transfert de chaleur par convection Q_C

Les effets de convection peuvent être rendus **négligeables** en plaçant les plaques dans une position horizontale, en chauffant par en dessus et en utilisant une faible épaisseur d . En principe, deux types de convection doivent être considérés, la convection de Bénard et la convection laminaire, tous les deux caractérisés par le nombre

de Rayleigh Ra , formule (14). Les cellules de Bénard vont se développer dans une couche horizontale infinie si $Ra \geq 1700$, ce qui est rarement le cas même à l'approche du point critique.

Dans la région critique, la convection dépend de l'angle α entre la couche gazeuse et l'horizontale. Une étude théorique montre que l'erreur due à la convection dans une couche fluide placée entre deux plaques parallèles est donnée par :

$$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \beta \frac{d Ra \sin \alpha}{180 \pi D} \quad (30)$$

avec λ' conductivité thermique apparente,
 D diamètre de la plaque chaude,
 α angle d'inclinaison des plaques,
 Ra nombre de Rayleigh,
 β coefficient numérique inférieur à l'unité.

Le nombre de Rayleigh Ra diverge fortement à l'approche du point critique. Pour réduire la convection, on doit utiliser une faible valeur de l'angle α ($\alpha = 0,04^\circ$), une distance d réduite entre les plaques ($d = 0,4$ mm) et une faible différence de température ΔT ($\Delta T \leq 0,08$ °C). En dehors de l'adoption de ces critères théoriques, l'absence de convection a aussi été vérifiée en effectuant des mesures avec des valeurs différentes de ΔT et de α .

3. Méthodes non stationnaires

Le succès des techniques transitoires pour mesurer la conductivité thermique des fluides est basé sur le fait que le temps caractéristique pour la mise en mouvement du fluide est beaucoup plus grand que le temps de propagation d'une « onde » de température produite par un fort gradient de température localisé.

3.1 Fil chaud transitoire

Lors d'une mesure transitoire de la conductivité thermique, un flux de chaleur est appliqué, en fonction du temps, à un fluide initialement à l'équilibre. La conductivité thermique est obtenue à partir d'une équation caractéristique qui relie la variation de la température du fluide à la perturbation. Parmi les différentes méthodes qui ont été imaginées, un seul dispositif s'est imposé, celui où le flux de chaleur perturbatif est dissipé électriquement dans un fil fin cylindrique. Ce flux de chaleur a été appliqué suivant différentes fonctions pulsées, sinusoïdales, rampes ou échelons.

3.1.1 Modèle idéal

Dans sa version idéale, ce instrument est constitué d'une source de chaleur linéaire, verticale, infiniment longue, ayant une capacité thermique nulle et une conductivité thermique infinie, immergée dans un fluide dense, isotrope, ayant des propriétés physiques indépendantes de la température et en équilibre thermodynamique avec le fluide au temps $t = 0$.

Quand un flux de chaleur q , par unité de longueur, est engendré sous forme de fonction d'échelon, le transfert d'énergie de la source linéaire est supposé être purement conductif. L'élévation de température dans le fluide à la distance r du fil, au temps t , est définie par :

$$\Delta T(r, t) = T(r, t) - T_0 \quad (31)$$

où T_0 est la température d'équilibre du fluide. Pour déterminer $\Delta T(r, t)$, l'équation (31) doit être résolue en tenant compte des conditions aux limites :

$$\Delta T(r, t) = 0 \text{ pour } t \leq 0, \text{ quel que soit } r$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Delta T(r, t) = 0 \text{ pour } t > 0$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{q}{2\pi\lambda} = \text{constante, pour } t \geq 0$$

avec la condition supplémentaire que la diffusivité thermique $a = \gamma/\rho C_p$ soit constante. La solution de l'équation (31) est :

$$\Delta T_{id}(r, t) = -\frac{q}{4\pi\lambda} E_1\left(\frac{r^2}{4at}\right) \quad (32)$$

où $E_1(x)$ est l'intégrale exponentielle :

$$E_1(x) = \int_0^x \frac{\exp(-y)}{y} dy = -\gamma - \ln x + x + 0(x^2)$$

avec $\lambda = 0,5772$ (constante d'Euler).

Si la source linéaire est remplacée par un fil cylindrique de rayon r_0 , et si la température est supposée uniforme, égale à celle du modèle idéal dans le fluide à la distance $r = r_0$, alors pour de faibles valeurs de $r^2/4at$, on obtient :

$$\Delta T_{id}(r_0, t) = T(r_0, t) - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln\left(\frac{4at}{r_0^2 C}\right) + \frac{r_0^2}{4at} + \dots \right] \quad (33)$$

où $C = \exp(\gamma)$. Si le rayon du fil est choisi tel que le second terme à droite de l'équation soit inférieur à 0,01 % de ΔT_{id} , la température du fil est donnée par :

$$\Delta T_{id}(r_0, t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4at}{r_0^2 C}\right) \quad (34)$$

Cette équation est l'équation fondamentale du fil chaud transitoire. La conductivité du fluide est obtenue à partir de la pente de la droite ΔT_{id} en fonction de $\ln t$, sans qu'il soit nécessaire de connaître le rayon du fil. La diffusivité thermique a peut être déterminée à partir d'une valeur absolue de ΔT_{id} , pendant un temps fixe.

Toute mise en œuvre pratique de cette méthode de mesure s'écarte inévitablement du modèle idéal. Cependant, le succès de cette méthode expérimentale repose sur le fait qu'il est possible de construire un instrument proche du modèle idéal, nécessitant seulement de très faibles corrections.

3.1.2 Corrections au modèle idéal

Dans tout dispositif expérimental, la chaleur est fournie par un fil métallique de longueur finie qui sert aussi de thermomètre à résistance ; en outre, la dissipation de chaleur dans le fil doit être maintenue constante pendant l'expérience. Par suite, la température mesurée ΔT_m , générée par le fil, s'écarte de la valeur idéale de l'équation (34) même à la surface du fil. La plupart des causes d'erreur ont été analysées par Healy *et al* [13]. Leurs valeurs ont été exprimées sous forme d'une faible correction δT_i appliquée à l'élévation de la température mesurée ΔT_m , de façon que :

$$\Delta T_{id} = \Delta T_m + \sum_i \delta T_i \quad (35)$$

Par ailleurs, ils ont aussi noté que la conductivité thermique devait être assignée à un certain état thermodynamique de référence, qui est défini par (T_{ref}, ρ_{ref}) donné par :

$$T_{ref} = T_0 + \sum_i \delta T_i^* \quad (36)$$

$$\rho_{ref} = \rho(T_{ref}, P_0) \quad (37)$$

où T_0 et P_0 sont la température et la pression d'équilibre du fluide et δT_i^* de petites corrections dues surtout au fait que les propriétés du fluide dépendent de la température et de la densité. Les valeurs des différentes corrections δT_i et δT_i^* ont été présentées de façon détaillée par ailleurs [13] [14] [15]. Elles ont été analysées récemment en vue de déterminer la diffusivité thermique [16].

3.1.2.1 Correction due aux propriétés finies du fil, δT_1

Considérons un fil chauffant de rayon non nul r_0 , de capacité thermique finie $(C_p)_f$ et de conductivité thermique λ_f . Une partie de la chaleur produite dans le fil est utilisée pour élever sa température et l'autre celle du fluide environnant. Par suite, une correction δT_1 tenant compte des propriétés physiques du fil, qui décroît en fonction du temps, doit être appliquée à l'élévation de la température mesurée :

$$\delta T_1 = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\frac{r_0^2 [(\rho C_p)_f - \rho C_p]}{2\lambda t} \ln\left(\frac{4at}{r_0^2 C}\right) - \frac{r_0^2}{2at} + \frac{r_0^2}{4a_f t} - \frac{\lambda}{2\lambda_f} \right] \quad (38)$$

où a_f est la diffusivité du matériau du fil. En choisissant un fil fin de rayon r_0 (par exemple de 3,5 μm), et en effectuant des mesures pour des temps supérieurs à 100 ms, la correction peut être limitée, au plus, à 0,5 % de l'élévation de température.

3.1.2.2 Correction due à la limite extérieure finie, δT_2

Le fluide étudié est contenu dans un récipient ; ce dernier impose une limite extérieure finie, en opposition avec les conditions du modèle idéal. Pour simplifier, cette limite est supposée cylindrique, de rayon b . Pendant la phase initiale de la mesure transitoire, l'onde thermique émise à partir du fil n'est pas affectée par la présence de la frontière. Quand le temps augmente, le flux de chaleur à $r = b$ va atteindre la paroi et élever sa température d'une quantité non négligeable, entraînant une moindre élévation de la température du fil qui sera ainsi inférieure à celle du modèle idéal. Cette correction δT_2 doit être ajoutée à l'élévation de la température du fil. Elle est donnée par :

$$\delta T_2 = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln\left(\frac{4at}{b^2 C}\right) + \sum_{v=1}^{\infty} \exp(-g_v^2 at/b^2) [\pi Y_0(g_v)]^2 \right] \quad (39)$$

où g_v sont les racines de $J_0(g_v) = 0$, J_0 et Y_0 étant les fonctions de Bessel de première et de deuxième espèces. La correction augmente avec le temps, mais, par un choix approprié du diamètre de la paroi et du temps de mesure, la correction peut être rendue inférieure à 0,1 % de ΔT_{id} .

3.1.2.3 Correction due au travail de compression, δT_3

Comme le volume de la cellule est constant, l'augmentation de température entraîne une augmentation de pression. Une analyse de cet effet a été effectuée, mais la correction qui en résulte n'est pas suffisamment précise pour être directement applicable aux mesures. Il est donc recommandé d'éviter les conditions expérimentales où cette correction est importante. Cela peut être réalisé soit en travaillant au-dessus d'une certaine densité de gaz, soit en utilisant un volume de fluide suffisamment important.

3.1.2.4 Correction due au transfert de chaleur par convection et à la dissipation visqueuse, δT_4

Un transfert significatif de chaleur par convection peut être évité en utilisant une échelle de temps pour la mesure plus petite que le temps nécessaire au développement de la convection libre, pour un ensemble donné de conditions expérimentales.

En fait, la technique transitoire a l'avantage de fournir un moyen de détecter de très faibles effets de convection naturelle, car la linéarité entre ΔT_{id} et $\ln t$ disparaît en présence de convection.

3.1.2.5 Correction due au rayonnement, δT_5

Un autre type de correction provient du fait que tout transfert de chaleur par conduction est accompagné d'un transfert simultané de chaleur par rayonnement. Si le fluide est transparent, les flux de chaleur conductifs q et radiatifs q_{rad} sont additifs et indépendants ; dans ce cas, la correction δT_5 est simple et habituellement négligeable :

$$\delta T_5 = (q_{rad}/q) / \Delta T(r_0, t) = (8 \pi r_0 \sigma T_0^3 / q) [\Delta T(r_0, t)]^2 \quad (40)$$

où σ est la constante de Boltzmann.

Quand le fluide absorbe et émet le rayonnement, le processus est très compliqué car les flux de chaleur de conduction et de rayonnement sont couplés. Ce problème a été résolu numériquement. Pour les dimensions habituelles des cellules à fil chaud, le terme de conduction domine et les autres termes significatifs sont dus à l'absorption du rayonnement par le fluide. En pratique, cette propriété optique est rarement connue, aussi n'est-il pas possible d'appliquer cette correction. Mais, l'approximation a également montré que, si en effet significatif du rayonnement se produit, il doit entraîner une courbure de la droite expérimentale ΔT_{id} en fonction de $\ln t$.

3.1.2.6 Correction due au saut de température, δT_6

Comme des fils très fins sont utilisés pour réduire les corrections dues à leur capacité thermique, il faut s'attendre à des effets d'accommodation (effets Knudsen) importants, aux faibles densités, quand le libre parcours moyen des molécules devient du même ordre de grandeur que le diamètre du fil. Il est donc recommandé d'opérer en dehors du domaine basse pression où cet effet est significatif (gaz au voisinage de la pression atmosphérique).

3.1.2.7 Correction due aux variations des propriétés du fluide, δT_7^*

Les variations de la conductivité thermique λ et de la capacité thermique par unité de volume ρC_p du fluide avec la température entraînent des corrections dont il faut tenir compte. Si une perturbation linéaire de ces propriétés au voisinage de la température d'équilibre, T_0 , se produit, alors deux corrections, l'une dépendante du temps et l'autre indépendante, apparaissent.

La contribution qui dépend du temps est prise en compte en considérant la conductivité thermique déterminée, à partir de la pente de la droite (ΔT_{id} en fonction de $\ln t$), pour un état de référence (T_{ref}, ρ_{ref}) de façon que la forme caractéristique de l'équation (34) soit maintenue :

$$\Delta T_{id} = \frac{q}{4 \pi \lambda(T_{ref}, \rho_{ref})} \ln \frac{4 at}{r_0^2 C} \quad (41)$$

La correction appropriée pour la température d'équilibre T_0 est :

$$\delta T_7^* = \frac{1}{2} [\Delta T(t_i) + \Delta T(t_f)] \quad (42)$$

où t_i et t_f sont le temps initial et le temps final de la mesure.

3.1.2.8 Conclusion sur les corrections

En résumé, à l'aide d'un dispositif bien conçu, opérant dans des conditions bien définies, les corrections relatives à l'élévation de température peuvent être réduites à deux, celle due aux propriétés physiques finies du fil, relation (38), et celle due à la limite extérieure de l'enceinte, relation (39). Ces corrections peuvent être traitées de façon additive et rendues petites par un dessin approprié de l'appareillage.

La surface thermodynamique pour laquelle l'équation caractéristique (41) est appropriée dépend des conditions opératoires. Ainsi, la région de faible masse volumique où le libre parcours moyen des molécules approche le rayon du fil est exclue. En effet, dans ces conditions, il peut y avoir une discontinuité de température (saut de température) entre le fluide et la surface du fil. En plus, les temps longs sont exclus par suite de la présence de convection naturelle et les temps courts par suite de l'importance des corrections de capacité thermique.

En principe, d'après l'équation (41), la conductivité thermique peut être déduite de la mesure d'un couple de coordonnées : température en fonction du temps. Mais une telle évaluation nécessite une connaissance précise du rayon du fil r_0 , de la diffusivité thermique a et des corrections dépendantes et indépendantes du temps, puisqu'elles contribuent à la valeur absolue de l'élévation de température. De plus, comme l'équation (41) représente une forme asymptotique de la solution complète de l'élévation de température, cette solution sous forme de fonction intégrale exponentielle devrait être employée. Par contre, si la conductivité thermique est déterminée à partir de la pente de la droite construite à partir de nombreux couples de points de température en fonction du temps, la seule information supplémentaire nécessaire pour évaluer la conductivité thermique est le flux de chaleur du fil. En outre, l'observation de l'évolution de l'élévation de la température du fil permet de vérifier que l'instrument fonctionne suivant le modèle mathématique, puisque dans ce cas la variation linéaire de l'élévation de température avec $\ln t$ dans l'équation (41) peut être vérifiée.

■ D'autres fonctions flux de chaleur ont été programmées, à savoir une fonction de Dirac ou une fonction rampe. La fonction de Dirac est beaucoup plus imprécise que la fonction d'échelon. La fonction rampe aurait quelques avantages en accroissant le temps de naissance de la convection et en évitant les effets de saut de température, car le fil est chauffé beaucoup plus lentement que dans le cas d'un échelon de tension. Cependant, son application nécessite un générateur de fonction très précis, capable de fournir un courant qui varie comme la racine carrée du temps, et les études ont montré que la précision n'était pas supérieure à celle de la tension d'échelon.

3.1.3 Appareillage pour les fluides non conducteurs de l'électricité

Les principaux critères pour déterminer la conductivité thermique à l'aide d'un dispositif expérimental sont fondés sur une connaissance précise de l'élévation de la température du fil en fonction du temps et du flux de chaleur qui produit cette augmentation de température. En outre, le dispositif expérimental doit être construit pour rendre la plupart des corrections au modèle idéal négligeables et réduire les autres à moins de 0,5 % de ΔT_{id} .

Une des premières difficultés pour atteindre cet objectif tient au fait que tout fil réel a une longueur finie et doit être maintenu à chaque extrémité. Le champ de température le long du fil est, bien sûr, non uniforme et décroît près des supports du fil par suite des pertes de chaleur dans ces derniers. Comme une analyse mathématique rigoureuse de ce problème est compliquée, ces **effets d'extrémité** doivent être éliminés expérimentalement. Deux approches différentes ont été adoptées pour compenser les pertes.

■ La première solution utilise un seul conducteur et des fils de potentiel d'un plus petit diamètre attachés sur un tronçon central de celui-ci. Les fils de potentiel servent à mesurer la différence de potentiel sur un tronçon du conducteur et à en déduire les variations de résistance liées aux variations de température du fil. Si ces fils de potentiel sont suffisamment fins (comparés au conducteur), les pertes de chaleur sont faibles à travers ceux-ci et la partie centrale du conducteur se comporte comme un élément fini d'un conducteur infini. En pratique, cette condition est rarement réalisée car le conducteur est déjà très fin ($7 \mu\text{m}$ de diamètre).

■ L'autre approche utilise deux conducteurs identiques mais de longueurs différentes. Si ceux-ci sont soumis au même courant de chauffage, les effets d'extrémités seront identiques pourvu que les deux conducteurs soient suffisamment longs. La mesure de la différence de résistance des deux conducteurs en fonction du temps correspond à la variation de résistance d'un élément fini d'un conducteur infini, à partir de laquelle l'élévation de température peut être déterminée.

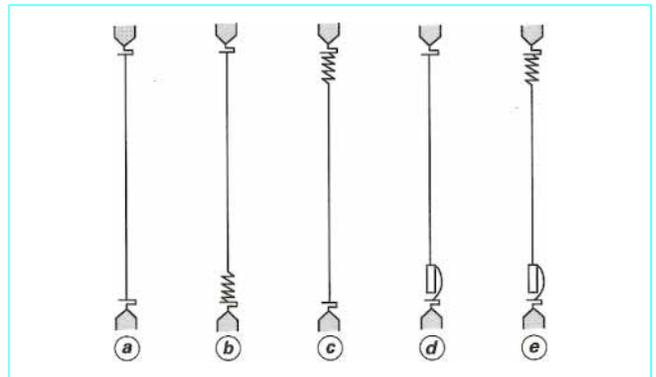


Figure 8 – Différentes méthodes de suspension pour la cellule à fil chaud

3.1.3.1 Cellules

Un détail expérimental qui affecte la précision des mesures est le support des conducteurs dans la cellule. Il faut absolument les maintenir verticaux, les soumettre à une tension constante, et les fixer de façon à ne pas altérer leur alignement quand la température ou la pression varient.

Sur la figure 8 sont représentées schématiquement quelques méthodes de suspension de fils utilisées pour les phases gazeuses ou liquides. Toutes sont destinées à être utilisées dans un dispositif de compensation des effets d'extrémités à deux fils. Un fil fin de platine (figure 8a) de 7 à $10 \mu\text{m}$ est fixé à ses deux extrémités à des supports rigides placés dans l'axe de la cellule cylindrique. Avec ce simple arrangement, la dilatation thermique du fil de platine pendant le chauffage transitoire entraîne un mouvement latéral de ce dernier et une contribution convective au transfert de chaleur peut se propager, surtout en phase gazeuse. Ce défaut a été corrigé, dans ce cas, en utilisant un ressort en or à faible tension qui absorbe la dilatation du fil pendant le chauffage (figure 8b). Une autre solution consiste à placer le ressort en haut du fil (figure 8c) et à s'assurer que le fil soit maintenu sous tension dans le domaine de température couvert par l'expérience. Le ressort est fait d'un alliage cuivre-béryllium et est prévu pour une durée d'utilisation déterminée, car les modifications des caractéristiques du fil limitent sa stabilité. Cependant, quand des conductivités élevées sont mesurées, des courants élevés parcourent le ressort hélicoïdal. Ce ressort peut se contracter sous l'influence des forces magnétiques et engendrer une tension longitudinale oscillatoire sur le fil ; cette tension induit des oscillations de résistance électrostrictive dans le fil de quelques milliohms, correspondant à $\pm 0,1 \%$ d'élévation de température.

En vue d'éliminer ces problèmes, un poids de platine est placé à l'extrémité du fil (figures 8d et e). Il produit une tension constante pendant la mesure. La continuité électrique est assurée par une boucle d'or souple entre le poids et le support du bas. Le haut du fil et le poids sont suspendus à un ressort en or. Ainsi, les mouvements verticaux du poids provenant de la dilatation du fil allongent le ressort et non le fil ; de cette façon, les oscillations électrostrictives sont éliminées. Le petit mouvement vertical du fil n'apporte pas de contribution significative au transfert de chaleur.

Sur la figure 9 sont représentées des cellules utilisées pour mesurer la conductivité thermique des gaz entre 77 et 520 K et jusqu'à des pressions de 10 MPa [17]. Deux cellules sont usinées dans un même cylindre en acier inox en forant deux trous longitudinaux A de 13 mm de diamètre. Une cellule comprend les supports pour les fils de platine B, formés de deux raccords isolés en laiton, C et D. Le raccord supérieur est fixé par un cylindre en acier inox E, et un écrou F dans un manchon en céramique G, et une feuille d'acier inox, H ; de cette façon, il est isolé électriquement du corps de la cellule. L'assemblage supérieur est maintenu en position par une plaque de soutien I, fixée sur une bride J par un boulon K. Un dispositif semblable isole le raccord inférieur, sauf que le manchon L est directement vissé sur le côté de la paroi de la cellule.

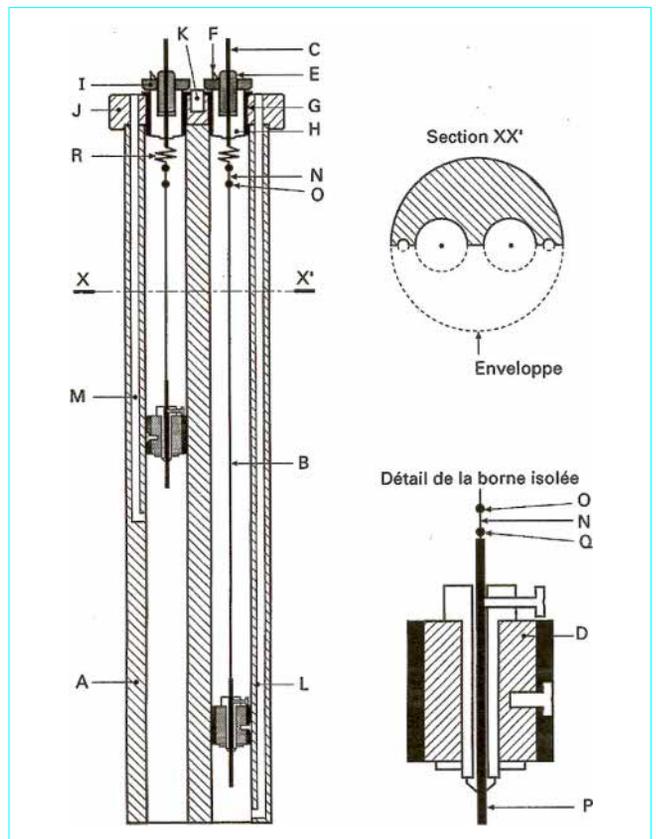


Figure 9 – Cellule à fil chaud transitoire utilisée par Haran et Wakeham [17] pour la mesure de la conductivité thermique des gaz

Les fils électriques provenant du raccord inférieur sont reliés à des fils isolés par des gaines de verre qui passent dans le conduit M pour être connectés aux bornes de fixation sur la collerette J. De là, le courant passe à l'extérieur de l'enceinte haute pression. Le fil de platine B est relié à chaque extrémité à un court morceau de fil de platine N de $0,5 \text{ mm}$ de diamètre, à l'aide d'une petite sphère d'or O, pour assurer un bon contact électrique. Le petit morceau de platine inférieur est soudé à une tige de cuivre P, qui passe à travers le raccord isolé. Le morceau de platine supérieur N est soudé à un fil d'or de $0,5 \text{ mm}$ de diamètre Q qui à son tour est soudé à un ressort en cuivre-béryllium R. Finalement, la partie supérieure du ressort est soudée au raccord isolé C.

Les fils avaient des longueurs utiles de 16 cm et de 6 cm et un diamètre de 8,52 μm . Cette cellule a ensuite été modifiée pour inclure un poids suivant le schéma 8e. D'autres configurations ont été adoptées, surtout pour améliorer le mécanisme d'ajustement entre le fil et le poids placé en bas du fil de platine. Certaines permettent un mouvement vertical du raccord isolé sans rotation [18]. Dans ce cas, un petit cylindre interne en acier inox, muni d'un filetage extérieur peut se déplacer verticalement par rotation d'un second cylindre extérieur qui est maintenu solidaire du corps de la cellule. Le cylindre interne supporte le raccord du fil, isolé du mécanisme d'ajustement par des éléments en céramique. La compensation du ressort assure que tous les éléments du raccord isolé soient maintenus en contact étroit pendant les variations de température. Chaque raccord comprend un cône en acier inox sur lequel est soudé un crochet de platine.

3.1.3.2 Dispositifs d'acquisition des données

Tous ces instruments mesurent avec précision l'élévation de température transitoire d'un fil fin. En général, ces mesures sont effectuées en utilisant la variation de résistance du fil pendant une seconde, après l'initiation d'un cycle de chauffage par dissipation thermique dans celui-ci. Trois méthodes différentes ont été utilisées pour mesurer cette résistance.

■ Dans la première méthode, un fil conducteur unique est utilisé. Une mesure de résistance à 4 fils est employée directement avec un multimètre approprié. Les effets d'extrémités sont partiellement éliminés en positionnant les deux fils de potentiel le long du fil conducteur.

■ Dans la deuxième méthode, deux fils conducteurs de longueurs différentes sont utilisés. Les effets d'extrémités sont compensés en plaçant le fil chaud, long, dans un des bras du pont et le fil de compensation, plus court, dans un autre [19]. Un pont automatique est représenté sur la figure 10. L'élévation de température du fil pro-

voque le déséquilibre de la tension à travers le pont. Celle-ci est mesurée directement en fonction du temps à l'aide d'un voltmètre numérique à réponse rapide, contrôlé par un micro-ordinateur qui commande également la commutation des résistances et l'acquisition des données. Chaque bras du pont a une résistance de 100 Ω ; dans deux bras, R_1 et R_2 sont des résistances étalons. Les résistances des deux autres bras R_3 et R_4 comprennent chacune des fils chauds, les fils d'amenée de courant et une résistance de compensation pour que, dans chaque bras, la résistance soit de 100 Ω . Avant chaque mesure, le pont est équilibré au voisinage du zéro. Le générateur de courant est branché en fermant les commutateurs K2 et K1. La tension transitoire à travers le pont est lue et stockée. Les données de base sont constituées par un ensemble de 250 lectures prises à des intervalles de 3 ms. Dans les deux méthodes décrites jusqu'ici, un voltmètre numérique intégrateur est utilisé pour mesurer la variation de tension. Dans de tels dispositifs, la précision des données diminue quand le nombre de mesures de tension réalisées dans un temps donné augmente. En vue de résoudre cette difficulté, un voltmètre numérique pouvant mesurer des tensions avec une précision de $\pm 0,5 \mu\text{V}$ pour un signal de 50 mV et un système d'amplification ont été utilisés. La précision sur l'élévation de température est de $\pm 0,1 \%$ et celle sur la conductivité thermique est meilleure que 1 %.

■ Dans la troisième méthode, le pont a été construit pour fournir une série présélectionnée de points d'équilibre. Les temps auxquels ces équilibres présélectionnés interviennent correspondent à des séquences d'élévation de température avec le temps. Un comparateur d'impédance très sensible est utilisé pour mesurer les zéros du pont. Les équilibres sont obtenus en commutant une série de résistances, en parallèle, dans un des bras du pont. Une série de 6 séquences est généralement nécessaire en vue d'une analyse par régression. Dans ce cas, l'augmentation du nombre de points de données ne modifie pas la précision.

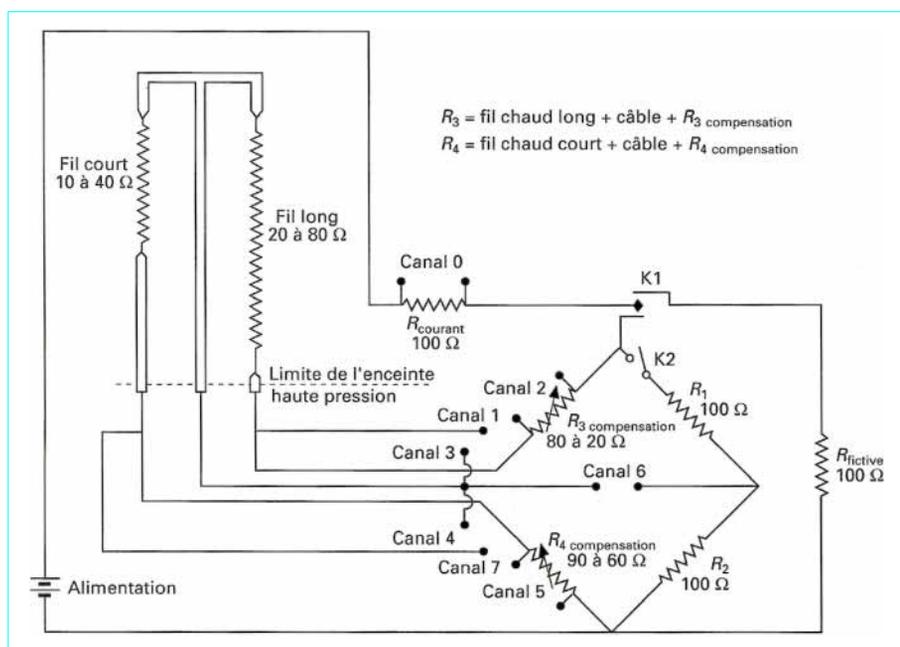


Figure 10 – Pont automatique utilisé par Roder [19]

Une autre version de cette méthode est représentée sur la figure 11, [20]. Les fils chauffants de longueurs inégales sont représentés par R_L et R_C . Les résistances R_1 , R_2 et R_6 sont des boîtes de résistance à décades, et R_3 , R_4 et R_5 des résistances fixes. La tension V_0 est fournie par une alimentation de courant continu très stable et V_E par un convertisseur numérique-analogique dont la tension de référence est dérivée de V_0 . La séquence de chauffage et de chronométrage commence après la fermeture du relais S_1 . L'augmentation de résistance due à l'élévation de température est programmée pour déplacer le pont vers l'équilibre. Quand celui-ci est atteint, il est détecté par un comparateur d'impédance élevée ultrasensible. Ce premier temps d'équilibre est enregistré. Au même instant, une nouvelle valeur de V_E programmée est appliquée au pont : cela entraîne un nouveau déséquilibre du pont, mais, comme la résistance des fils continue à croître, un second équilibre est atteint. En répétant cette séquence, 1 024 points $(\Delta T, t)$ sont enregistrés en 1 seconde. La précision sur la mesure de la conductivité thermique serait de l'ordre de $\pm 0,3 \%$.

3.1.4 Instruments pour les fluides conducteurs électriques

De nombreux fluides sont conducteurs électriques comme les liquides polaires, les sels fondus, les solutions d'électrolytes, les métaux liquides et les semiconducteurs. Quand la méthode du fil chaud traditionnelle est appliquée pour mesurer la conductivité de ces liquides, plusieurs problèmes sont soulevés :

- le liquide conducteur fournit une deuxième voie pour le passage du courant dans la cellule, et la production du flux de chaleur est ambiguë ;
- le liquide est polarisé à la surface du fil ;
- le système électrique est en contact avec la cellule et des effets couplés résistance-capacité modifient les faibles signaux de tension dans le fil.

Différents essais ont été entrepris pour étendre la technique du fil chaud transitoire, par exemple en utilisant un fil recouvert d'un vernis et un couple thermoélectrique dans un tube capillaire en verre. Certains auteurs ont employé un pont automatique alimenté par un courant alternatif, avec un fil métallique nu, en vue d'éviter la polarisation de l'eau liquide. D'autres ont rempli un capillaire de verre de $25 \mu\text{m}$ de diamètre avec du mercure, et une longueur de 67 mm de mercure remplace le fil de platine. Différentes versions utilisent un fil gainé. Par exemple, un fil de platine de $40 \mu\text{m}$ a été recouvert par une couche de polyester isolant électrique de $7,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Un caoutchouc vulcanisé au silicium a été utilisé pour isoler les supports du fil gainé et des contacts électriques. Un fil en pentoxyde de tantale/tantale a été anodisé en surface pour former une couche d'oxyde isolante, en effectuant une série de cycles thermiques. Un fil de $25 \mu\text{m}$ de tantale recouvert d'une couche de 700 nm de Ta_2O_5 a été utilisé, entraînant une diminution drastique de sa résistance comparée à celle du fil de platine. Quand le fil est gainé, deux corrections supplémentaires, ΔT_{10} et ΔT_{20}^* , doivent être appliquées [20].

3.2 Interférométrie près du point critique

Au point critique, la conductivité thermique diverge par suite de l'augmentation des corrélations à grande échelle des molécules ; en outre, la masse volumique varie dans la cellule par suite des différences de pression hydrostatique, aussi les méthodes transitoires traditionnelles ne peuvent être utilisées. Pour résoudre ces difficultés, une **méthode transitoire interférométrique** a été développée par Becker et Grigull [21] pour faire des mesures dans la région critique.

À cet effet, une source de chaleur uniforme infiniment mince est focalisée à la jonction de deux matériaux semi-infinis au temps

$t = 0$ (figure 12). Il s'ensuit une élévation de température du fluide, suivant l'équation :

$$\Delta T(z, t) = \frac{2q}{\lambda} \sqrt{at} \operatorname{ierfc}\left[z/(2\sqrt{at})\right] \quad (43)$$

- avec a diffusivité thermique du fluide,
 q flux de chaleur,
 z distance à la source de chaleur mesurée suivant la normale à celle-ci,
 ierfc intégrale de la fonction erreur.

La relation entre l'élévation de température ΔT et la distribution des franges d'interférence est donnée par :

$$k = |\partial n / \partial T| \Delta T \ell / \Lambda \quad (44)$$

- avec k ordre des franges,
 n indice de réfraction du fluide,
 ℓ distance dans le fluide sur laquelle la différence de température prend place,
 Λ longueur d'onde de la lumière.

La distribution de la chaleur dans le fluide à chaque instant est déterminée à partir des variations de l'indice de réfraction n du fluide, en utilisant un interféromètre. Dans le cas le plus simple, un réseau d'interférence est produit dans le fluide, à une température uniforme, dans un plan perpendiculaire à la surface de chauffage par la superposition de deux faisceaux laser. Toute non-uniformité de température induite par le chauffage transitoire modifie le réseau de franges suivant l'équation (43), mais aussi $(\partial n / \partial T)$. Donc, en principe, la mesure de la perturbation peut être utilisée pour déterminer la diffusivité thermique a du fluide. En pratique, il y a d'autres sources de perturbation au réseau de franges, telles que les imperfections du système. Cela peut être évité par interférométrie holographique, en soustrayant les franges produites dans la cellule à température uniforme de celles produites pendant la période de chauffage. En supposant que tous les chemins lumineux soient rectilignes, l'ordre des franges découle des relations précédentes :

$$k = 2\sqrt{at} B \operatorname{ierfc}(z/2\sqrt{at}) \quad (45)$$

où
$$B = \frac{q\ell}{\lambda\Lambda} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) \quad (46)$$

Ainsi, la mesure de la position des franges après le début du chauffage transitoire peut être utilisée pour déterminer la diffusivité thermique a par régression linéaire. Il est aussi possible d'obtenir B , donc λ , par la même analyse. Mais il est préférable d'utiliser la relation :

$$\lambda = a\rho C_p \quad (47)$$

car la détermination de a ne nécessite que la connaissance du flux de chaleur q , et de la longueur d'onde de la lumière Λ , ou de $(\partial n / \partial T)$.

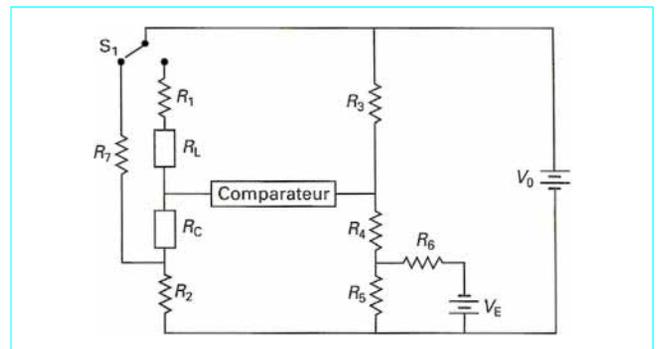


Figure 11 – Pont commandé par ordinateur utilisé par Wakeham et Zalaf [20]

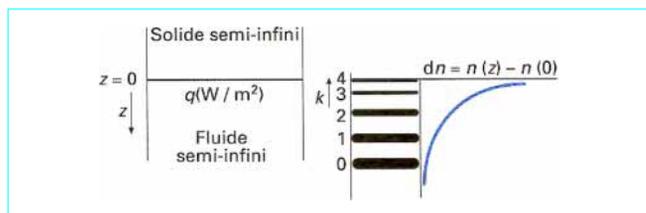


Figure 12 – Principe de la technique interférométrique utilisée par Becker et Grigull [21]

4. Diffusion de la lumière

Pendant ces dernières années, des techniques optiques ont été mises au point pour mesurer les propriétés de transport des fluides. Ces techniques sont applicables dans un large domaine de température et de pression, à des **fluides optiquement transparents**. Elles sont particulièrement bien adaptées **près du point critique**, car il n'est pas nécessaire d'imposer un gradient de chaleur macroscopique dans le fluide.

4.1 Spectroscopie de corrélation de photons

Un fluide en équilibre thermodynamique est sujet en permanence à des fluctuations microscopiques. Par suite, la lumière passant à travers ce fluide est diffusée par les fluctuations de la permittivité diélectrique locale. Le spectre de la lumière diffusée a trois pics : la raie Rayleigh et les deux raies Brillouin symétriques. La **raie Rayleigh** est le résultat de la diffusion quasi élastique des fluctuations d'entropie et sa largeur, reliée à la diffusivité thermique, peut être mesurée par spectroscopie de corrélation de photons. Cette méthode permet de travailler sur un échantillon en équilibre thermique, de petit volume. Malheureusement, la précision de cette méthode est limitée, elle est rarement à mieux que 10 %.

Un faisceau de lumière incident de nombre d'onde k est diffusé par les fluctuations du milieu de nombre d'onde q suivant un angle θ :

$$q = 2 k \sin(\theta/2) \quad (48)$$

Les temps de décroissance de l'intensité de la lumière Rayleigh dépendent de la diffusivité thermique associée aux fluctuations d'entropie :

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (49)$$

où λ est la conductivité thermique.

Dans les expériences de corrélation de photons, des détecteurs enregistrent l'intensité de la lumière diffusée. Ce signal est ensuite analysé par un corrélateur numérique soit par une méthode homodyne, soit par une méthode hétérodyne. La diffusivité thermique est alors donnée par :

$$a = \frac{1}{q^2 \tau_s} \quad (50)$$

où τ_s est le temps d'amortissement associé à l'intensité d'auto-corrélation.

Les éléments d'un **spectromètre de diffusion de la lumière** sont représentés sur la figure 13. La lumière du laser est focalisée à l'intérieur de l'échantillon. Deux trous d'épingle définissent l'angle θ et le volume de diffusion. La lumière est collectée par un tube

photomultiplicateur opérant suivant le mode comptage de photons. La sortie du discriminateur/préamplificateur fournit un flux d'impulsions logiques numériques. Le taux d'impulsion est proportionnel à l'intensité de la lumière détectée. Le corrélateur calcule dans ce cas (figure 13) la fonction de corrélation croisée des deux courants d'impulsion. Le **corrélogramme** qui en résulte est la fonction d'auto-corrélation de l'intensité de la lumière diffusée. Une analyse par lissage de courbe permet d'obtenir les coefficients de transport.

Dans la région critique ($T_c < T < T_c + 1 \text{ K}$), la durée de vie des fluctuations de densité diverge, par suite les intensités diffusées sont plus importantes et les temps d'amortissement τ_s plus longs. Par contre, les intensités diffusées dans un fluide classique sont souvent très faibles. Dans ces deux cas, la puissance du laser doit être adaptée à la section efficace de diffusion attendue, pour produire une intensité de diffusion appropriée. Des lentilles de focalisation permettent d'accroître le flux lumineux, mais seulement quand le diamètre du faisceau est réduit à celui vu par le diaphragme de champ.

Le laser doit avoir une intensité et une fréquence stables. Il doit être polarisé ; le montage est en général réalisé de façon que le vecteur de polarisation soit perpendiculaire au plan de diffusion. En diffusion avant, les effets de dépolarisation sont faibles et facilement éliminés à l'aide d'un polariseur parallèle à la polarisation incidente. Les fenêtres de la cellule doivent être choisies avec soin. En diffusion à petits angles, des fenêtres parfaitement planes devront être utilisées pour éviter toute erreur dans la mesure de l'angle de diffusion.

Dans la mesure hétérodyne, la lumière diffusée est mélangée avec la lumière cohérente, d'intensité constante, à la fréquence de la lumière incidente. Ceci est réalisé en sélectionnant la lumière diffusée par la surface interne de la fenêtre située dans le champ de collimation. Les fenêtres doivent être de bonne qualité et bien propres pour éviter la diffusion par les poussières. Par contre, les mesures homodynes précises nécessitent des intensités de diffusion suffisamment importantes pour que la diffusion des surfaces des fenêtres soit négligeable. En pratique, seul un fluide près d'un point critique diffusera avec des intensités suffisantes pour permettre des mesures homodynes. Dans quelques cas, des revêtements antireflets peuvent réduire le niveau de diffusion statique.

De petites ouvertures de collimation définissent l'angle de diffusion et le volume de diffusion de l'échantillon. Le trou près de l'échantillon est le diaphragme d'ouverture. Il définit à la fois l'angle de diffusion θ et l'angle solide de collection de la lumière. Pour optimiser le rapport signal sur bruit, le diamètre du trou doit être, en première approximation, une longueur de cohérence ($\approx L\lambda/w$, où L est la distance du volume de diffusion au premier diaphragme, λ est la longueur d'onde du laser et w le diamètre du faisceau laser dans le volume de diffusion). Il est possible d'agrandir le trou, si nécessaire, pour collecter le maximum de lumière, mais cela diminue la précision, car la lumière diffusée va contenir une série de temps d'amortissement de fluctuations.

Le trou près du détecteur est le diaphragme de champ. Il réduit le champ de vue du détecteur en sélectionnant le volume de diffusion du fluide dans le volume illuminé. Le diamètre du diaphragme de champ doit être sensiblement égal à celui du disque du diaphragme d'ouverture.

La spectroscopie de corrélation de photons nécessite un détecteur de lumière qui peut être utilisé dans le mode comptage de photons. Son gain doit être supérieur à 10^6 et le tube doit produire des impulsions de photoélectrons de 4 ns de large ou moins. Le tube doit avoir un faible taux d'impulsions de retard pouvant introduire des corrélations parasites pour les temps inférieurs à $1 \mu\text{s}$, sinon deux tubes peuvent être utilisés (figure 13). Dans ce cas, l'impulsion de retard n'est pas corrélée dans les deux détecteurs et son effet est éliminé. La combinaison préamplificateur/discriminateur amplifie les impulsions de courant du photomultiplicateur et rejette celles qui sont trop faibles pour correspondre à des photons réels. Dans le cas de la diffusion Rayleigh, le **corrélogramme** est une exponentielle décroissante.

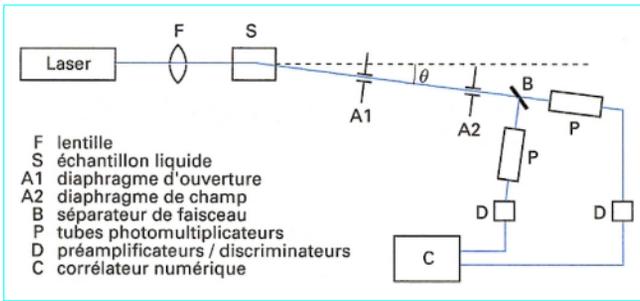


Figure 13 – Diagramme schématisé d'un spectromètre à corrélation de photons

4.2 Diffusion Rayleigh forcée

Dans la méthode de diffusion Rayleigh forcée, la diffusivité thermique d'un échantillon est déterminée par l'observation du temps d'amortissement de l'intensité d'un faisceau laser sonde, à travers une surface chauffée périodiquement par l'interférence de deux faisceaux laser de grande puissance (figure 14).

Deux faisceaux laser pulsés de grande puissance, de même longueur d'onde et de même intensité, se croisent dans un milieu absorbant suivant un angle θ . Ils forment un réseau de franges d'interférence dont la distribution d'intensité est spatialement sinusoïdale. Par suite de l'absorption partielle de la lumière laser, ce réseau d'interférence induit une distribution de température correspondante dans la direction x de l'échantillon. Après le début du chauffage, la conduction thermique entraîne une décroissance exponentielle de la distribution de température. L'existence d'une conduction thermique unidimensionnelle dans la direction x n'est possible que si les conditions suivantes sont satisfaites : d'abord, la période du réseau d'interférence Λ doit être beaucoup plus faible que l'épaisseur de l'échantillon ; ensuite, la période Λ doit être suffisamment petite comparée à la longueur d'absorption α^{-1} ; enfin Λ doit être suffisamment faible par rapport au diamètre de la surface chauffée.

4.2.1 Étude théorique

La description mathématique de la diffusion forcée découle de l'équation unidimensionnelle de Fourier :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (51)$$

soumise aux conditions initiales de distribution de température périodique, produite par l'interférence des deux faisceaux laser :

$$T_{(x, 0)} = T_0 + \Delta T_0 (1 + \cos qx) \text{ à } t = 0 \quad (52)$$

avec T température,
 t temps écoulé depuis le début du chauffage,
 a diffusivité thermique de l'échantillon,
 T_0 température initiale,
 ΔT_0 amplitude initiale de la distribution spatiale de température :

$$q = 2\pi/\Lambda \quad (53)$$

est le nombre d'onde du réseau d'interférence. La relation entre l'angle d'inclinaison θ des faisceaux de chauffage et la période Λ du réseau est :

$$\Lambda = \frac{\lambda_c}{2 \sin(\theta/2)} \approx \frac{\lambda_c}{\theta} \quad (\theta \approx 0) \quad (54)$$

où λ_c est la longueur d'onde du laser de chauffage. La solution de l'équation de Fourier pour la distribution de température est :

$$T(x, t) = T_0 + \Delta T_0 [1 + \cos(qx) \exp(-t/\tau)] \quad (55)$$

qui montre que l'amplitude de la température décroît exponentiellement avec le temps caractéristique de diffusion de chaleur τ :

$$\tau = \frac{1}{a} \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \quad (56)$$

La distribution de température périodique produit une distribution correspondante de l'indice de réfraction qui se comporte comme un réseau optique pour un faisceau laser sonde de faible puissance, de longueur d'onde λ_p . Suivant la théorie de la diffraction, si l'échantillon est suffisamment mince, l'intensité du faisceau laser diffracté du premier ordre I_1 est proportionnelle au carré du maximum de la variation de phase du réseau Φ , de façon que, pour un faisceau laser sonde d'intensité I_p :

$$I_1 = \frac{I_p \Phi^2}{4} \quad (57)$$

La relation entre Φ et le maximum de l'amplitude de température de l'équation (53) s'exprime par :

$$\Phi = \left(\frac{2\pi d}{\lambda_p} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \Delta T_0 \exp(-t/\tau) \quad (58)$$

avec n indice de réfraction de l'échantillon,
 d épaisseur de l'échantillon.

En substituant l'équation (58) dans (57), la diffusivité thermique de l'échantillon est obtenue par l'équation suivante :

$$a = - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \left(\frac{d \ln I_1}{dt} \right) \quad (59)$$

Par suite, la diffusivité thermique peut être obtenue en mesurant la variation en fonction du temps de I_1 et la période du réseau Λ .

4.2.2 Écarts par rapport aux conditions idéales

Les erreurs systématiques sont dues aux imperfections du modèle de condition de chaleur unidimensionnel dans la zone chauffée et aux limites des approximations reliant la variation de température à l'intensité du faisceau diffracté [19] [20].

4.2.2.1 Effets des parois de la cellule

Dans le modèle idéal, le fluide est supposé être entouré par des parois adiabatiques. En réalité, le liquide est contenu dans une cellule en verre et il faut tenir compte des pertes de chaleur dans la paroi. L'erreur est de l'ordre de 2 % pour un rapport Λ/d de 0,1 (Λ période du réseau d'interférence, d épaisseur de l'échantillon).

4.2.2.2 Effets du colorant

En pratique, l'absorption du laser de chauffage est favorisée par l'adjonction de colorant.

Le colorant influe sur les propriétés thermophysiques de l'échantillon et entraîne une distribution de température dans la direction z qui est proportionnelle à $\exp(-\alpha z)$, où α est le coefficient d'absorption du colorant. En outre, si la concentration du colorant est importante, il y a couplage entre les effets du colorant et la paroi.

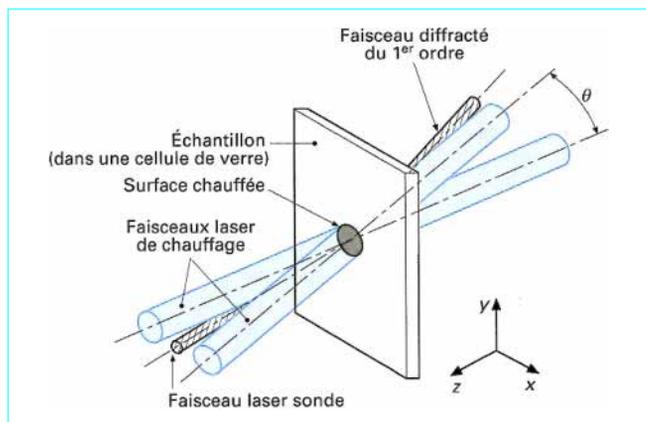


Figure 14 – Principe de la diffusion Rayleigh forcée

4.2.2.3 Distribution gaussienne de l'intensité du faisceau

En pratique, la surface chauffée correspond au diamètre du faisceau laser qui est de quelques millimètres. En outre, la distribution d'intensité du faisceau laser n'est pas uniforme, mais de symétrie gaussienne. Par suite, la chaleur est transmise non seulement dans la direction x , mais aussi dans la direction y . En outre, dans la direction x , la distribution de température gaussienne se superpose à la variation sinusoïdale dans la direction x et retarde la thermalisation du champ de température.

4.2.2.4 Effet de l'épaisseur du réseau

Le processus de diffusion dépend de l'épaisseur de l'échantillon d , de la période du réseau Λ , et de la longueur d'onde du laser sonde λ_p . Aussi, les conditions expérimentales doivent-elles être optimisées pour minimiser ces différents effets.

L'épaisseur du réseau peut être reliée au paramètre, w , défini par :

$$w = \frac{2\pi d \lambda_p}{\Lambda^2 n}$$

En vue d'établir les meilleures conditions expérimentales, il est intéressant de savoir comment w peut être augmenté pour réduire l'effet des parois, sans modifier la valeur de la diffusivité thermique mesurée. Les études expérimentales ont montré que w devait rester inférieur à 0,5. Pour des valeurs de l'ordre de 1, les données de diffusivité thermique sont systématiquement de 5 % inférieures aux vraies valeurs.

4.2.3 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental est représenté sur la figure 15. Le laser de chauffage est à argon ionisé, monomode ($\lambda_h = 514,5 \text{ nm}$, 1,5 W), et sa lumière continue est hachée en courtes impulsions par un disque. La durée des impulsions de chauffage peut varier de 40 à 1 200 μs suivant l'échantillon. Ce faisceau laser de chauffage est divisé en deux faisceaux identiques par un séparateur de faisceau. Ceux-ci se croisent dans la cellule et produisent un réseau d'interférence. Le diamètre du faisceau de chauffage est d'environ 2 mm dans l'échantillon. L'espace entre les franges varie de 35 à 90 μm , ce qui correspond à des angles d'intersection de 0,84 à 0,33°.

Pour étudier la relaxation de la distribution de température, un laser sonde He-Ne est focalisé sur l'échantillon à incidence normale. Le faisceau diffracté, du premier ordre, est détecté suivant la méthode homodyne par un photomultiplicateur, à travers un trou de 500 μm de diamètre et un filtre d'interférence. Le signal de sortie est enregistré sur une mémoire numérique et envoyé sur un micro-ordinateur. L'échantillon liquide est contenu dans une cellule

de verre (Pyrex ou quartz). Pour obtenir une absorption convenable du laser de chauffage, l'échantillon est dopé à l'aide d'une faible concentration (moins de 0,2 % en masse) d'iode pour les liquides organiques, de NaOH + phénol-phthaléine pour l'eau et de NiCl_2 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pour les sels fondus à haute température.

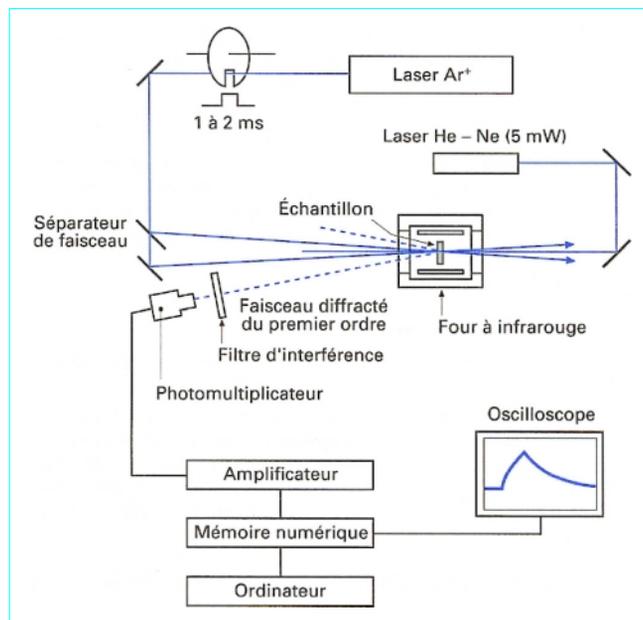


Figure 15 – Dispositif expérimental classique de la diffusion Rayleigh forcée

Dans cette méthode, la période du réseau Λ doit être déterminée ainsi que le temps d'amortissement caractéristique τ . Λ peut être obtenu en mesurant l'angle d'intersection des deux faisceaux avec un détecteur d'image CCD. La constante de temps de conduction de la chaleur est déterminée par lissage par moindres carrés du signal de lumière diffusé provenant de la tension de sortie du photomultiplicateur.

Cette technique est surtout intéressante pour étendre le domaine des mesures aux sels fondus à haute température et aux matériaux anisotropes.

5. Conclusion

La **source d'erreur** la plus significative dans les mesures de conductivité thermique est due aux **pertes de chaleur par convection et rayonnement**. Si ces effets ne peuvent être ignorés à température ambiante, ils deviennent très importants à haute température. En vue de minimiser les effets du rayonnement, les différences de température et l'épaisseur de l'échantillon doivent être aussi petits que possible. Ces réductions entraînent une perte de précision. En outre, il est très difficile de maintenir l'échantillon dans un champ uniforme de température, aux températures très élevées.

En vue d'estimer la validité des mesures ou d'étalonner un appareil, des **étalons de conductivité thermique** sont nécessaires.

■ Pour les **liquides**, le toluène et l'eau ont été proposés comme étalons. La variation de la conductivité thermique avec la température est représentée par les équations suivantes, le long de la courbe de saturation :

- Toluène :

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(298,15)} = 1,695\,72 - 0,695\,716 \left(\frac{T}{298,15} \right) \quad (60)$$

avec $\lambda(298,15\text{ K} ; 0,1\text{ MPa}) = 0,141\,1 \pm 0,001\,1\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
pour $295\text{ K} \leq T \leq 350\text{ K}$

- Eau :

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda(298,15)} = -1,484\,45 + 4,122\,92 \left(\frac{T}{298,15} \right) - 1,638\,66 \left(\frac{T}{298,15} \right)^2 \quad (61)$$

avec $\lambda(298,15\text{ K} ; 0,1\text{ MPa}) = 0,606\,5 \pm 0,003\,6\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
pour $274\text{ K} \leq T \leq 370\text{ K}$

■ Les conductivités thermiques des **gaz rares** ont été recommandées comme données de référence (tableau 2).

Tableau 2 – Conductivité thermique λ des gaz rares à la pression atmosphérique ($\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Substance	Température (°C)							
	25	100	200	300	400	500	600	700
Hélium	155,3	181,1	213,9	244,7	274,1	302,0	329,5	356,8
Néon	49,24	57,84	67,43	76,79	85,34	93,39	101,1	108,4
Argon	17,67	21,36	25,59	29,60	33,14	36,50	39,60	42,72

Références bibliographiques

- [1] LE NEINDRE (B.). – *Contribution à l'étude expérimentale de la conductivité thermique de quelques fluides à haute température et à haute pression*. Thèse, Université de Paris (1969).
- [2] TUFEU (R.). – *Étude expérimentale en fonction de la température et de la pression de la conductivité thermique de l'ensemble des gaz rares et des mélanges hélium-argon*. Thèse, Université de Paris (1971).
- [3] GUILDNER (L.A.). – *The thermal conductivity of gases. I. The coaxial cylinder cell*. J. Res. Nat. Bur. Standards, 66 A, 333-40 (1962).
- [4] ZIEBLAND, (H.) et BURTON (J.T.A.). – *The thermal conductivity of liquid and gaseous oxygen*. Brit. J. Appl. Phys., 6, 416-40 (1955) ; *The thermal conductivity of nitrogen and argon in the liquid and gaseous states*. Brit. J. Appl. Phys., 9, 52-9 (1958).
- [5] MICHELS (A.) et BOTZEN (A.). – *A method for the determination of the thermal conductivity of gases at high pressure*. Physica, 18, 605 (1952).
- [6] MICHELS (A.), SENGERS (J.V.) et VAN DER GULIK (P.S.). – *The thermal conductivity of carbon dioxide in the critical region*. Physica 28, 1201 (1962) ; Ibid, 1216 (1962).
- [7] MOSTERT (R.), VAN DEN BERG (H.R.) et VAN DER GULIK (P.S.). – *A guarded parallel-plate instrument for measuring the thermal conductivity of fluids in the critical region*. Rev. Sci. Inst., 60, 11, 3466-3474 (1989).
- [8] UBBINK (J.B.) et DE HAAS (W.J.). – *Apparatus to measure the specific thermal conductivity of gases at low temperatures*. Physica, 10, 451 (1943).
- [9] KERRISK (J.F.) et KELLER (W.E.). – *Thermal conductivity of fluid helium 3 and helium 4 at temperature between 1.5 and 4.0 K and for pressures up to 34 atm*. Phys. Rev., 177, 341 (1969).
- [10] ACTON (A.) et KELLNER (K.). – *A guarded parallel plate thermal conductivity apparatus for low temperature fluids*. J. Phys., E 9, 1144 (1976).
- [11] RODER (H.M.) et DILLER (D.E.). – J. Chem. Phys. 52, 5928 (1970).
- [12] SIROTA (A.M.), LATUNIN (V.I.) et BELYAEVA (G.M.). – *Experimental investigation of the thermal conductivity maxima of water in the critical region*. Teploenergetika, 21, 10, 52 (1974). Traduction anglaise : Thermal Engineering 21, 10, 70 (1974).
- [13] HEALY (J.), DE GROOT (J.J.) et KESTIN (J.). – *The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity*. Physica, 82C, 392-408 (1976).
- [14] KESTIN (J.) et WAKEHAM (W.A.). – *A contribution to the theory of the transient hot-wire technique for thermal conductivity measurements*. Physica, 92A, 102-116 (1978).
- [15] NIETO DE CASTRO (C.A.), LI (S.F.), MAITLAND (J.C.) et WAKEHAM (W.A.). – *Thermal conductivity of toluene in the temperature range 35-90 at pressures up to 600 MPa WA*, Intern. J. Thermophys., 4, 311-318 (1983).
- [16] NIETO DE CASTRO (C.A), TAXIS (B.), RODER (H.M.) et WAKEHAM (W.A.). – *Thermal diffusivity measurement by the transient hot-wire technique : a reappraisal*. Inter. J. Thermophys., 9, 293-316 (1988).
- [17] HARAN (E.N.) et WAKEHAM (W.A.). – *A transient hot-wire cell for thermal conductivity measurements over a wide temperature range*. J. Phys., E 15, 839 (1982).
- [18] MARLDOCAR (U.V.), FAREILERA (J.M.N.A.), NIETO DE CASTRO (C.A.N.) et WAKEHAM (W.A.). – *High Temp. High Pres.*, 17, 469 (1985).
- [19] RODER (H.M.). – *A transient hot wire thermal conductivity apparatus for fluids*. J. Res. Nat. Bur. Stand., 86, 157 (1981).
- [20] WAKEHAM (W.A.) et ZALAF (M.). – *The thermal conductivity of electrically conducting liquids at high pressure*. Physica, 59, 105 (1986).
- [21] BECKER (H.) et GRIGULL (U.). – *Measurement of the thermal diffusivity and conductivity of carbon dioxide in the critical region by holographic interferometry*. Proc. 7th Symp. Thermophys. Props., ASME, N.Y., 814-821 (1977).
- [22] NAGASAKA (Y.), HATAKEYAMA (T.), OKODA (M.) et NAGASHIMA (A.). – *Measurement of the thermal diffusivity of liquids by the forced Rayleigh scattering method : Theory and experiment*. Rev. Sci. Instrum., 59, 1158-1168 (1988).
- [23] NAGASHIMA (A.). – *Measurement of transport properties of high-temperature fluids*. Int. J. Thermophys., 12, 1-15 (1991).