

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE LIQUIDES NON-NEWTONIENS A L'AIDE D'UNE CELLULE A CYLINDRES COAXIAUX

D. BELLET, M. SENDELIN et C. THIRRIOT

Institut de Mécanique des Fluides, 2 rue Ch. Camichel, 31071 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 28 Août 1974)

Résumé— Cette étude est relative à l'élaboration de principes théoriques de mesures et à la réalisation d'une cellule permettant d'obtenir simplement les propriétés thermophysiques de fluides et plus particulièrement de liquides non-Newtoniens.

Après un rappel concernant l'emploi du régime thermique permanent établi pour déterminer les conductivités thermiques, une théorie relative au régime transitoire, est proposée et détaillée. La méthode originale présentée conduit en particulier à l'évaluation des chaleurs spécifiques. Elle fait intervenir un calcul de valeurs propres, commodément traité grâce à l'emploi de méthodes variationnelles.

Le projet et la réalisation du conductivimètre sont ensuite présentés: la mise au point de l'appareil a été effectuée grâce à des liquides "standard" et des essais critiques successifs ont permis d'obtenir un tarage précis du modèle. Une place importante est attribuée à l'évaluation des erreurs dues aux défauts de centrage ou aux fuites thermiques par exemple.

La cellule ainsi élaborée et les développements théoriques qui lui sont relatifs sont utilisés pour déterminer les conductivités et chaleurs spécifiques de solutions aqueuses à comportement non-Newtonien pour diverses concentrations et différentes températures. Les résultats obtenus sont rassemblés et interprétés. L'analyse des limites et des possibilités de la méthode conduit enfin à des considérations prospectives.

NOTATIONS

- $A, \bar{A}, a_0, \bar{a}_0, a_1, \bar{a}_1, a_2, \bar{a}_2, b_1, \bar{b}_1, b_2, \bar{b}_2, c_2, \bar{c}_2,$
coefficients constants;
- $a,$ diffusivité thermique du liquide [$m^2 \cdot s^{-1}$];
- $a',$ diffusivité thermique du matériau de la cellule [$m^2 \cdot s^{-1}$];
- $B, \bar{B}, C, \bar{C},$ constantes d'intégrations;
- $C_p,$ chaleur massique à pression constante du liquide [$J \cdot kg^{-1} \cdot deg K^{-1}$];
- $C_p',$ chaleur massique à pression constante du matériau [$J \cdot kg^{-1} \cdot deg K^{-1}$];
- $c,$ concentration massique [$^{\circ}/_{\infty}$];
- $D,$ excentricité [m];
- $d,$ D/R_1 ;
- $du/dr,$ gradient de vitesse [s^{-1}];
- $K,$ consistance [$Pa \cdot s^n$];
- $l,$ longueur de la cellule [m];
- $m,$ R_2/R_1 ;
- $n,$ indice de comportement fluide;
- $Q,$ quantité de chaleur [J];
- $\dot{Q},$ $= \frac{dQ}{dt}$, puissance calorifique émise par le chauffoir [W];
- $Q_f,$ puissance calorifique de fuite [W];
- $r,$ distance radiale [m];
- $R_1,$ rayon extérieur du cylindre intérieur [m];
- $R_1',$ rayon intérieur du cylindre intérieur [m];
- $R_2,$ rayon intérieur du cylindre extérieur [m];
- $S,$ $= 2\pi lr$, surface de l'isotherme. $r = cte$ [m^2];
- $t,$ temps [s];
- $T,$ température dans le milieu I [$deg K$];
- $\bar{T},$ température dans le milieu II [$deg K$];
- $T_i,$ température de l'isotherme, $r = R_i$ [$deg K$];
- $T_0,$ température de référence [$deg K$].

Symboles grecs

- $\alpha, \alpha',$ constantes d'intégration;
- $\beta,$ coefficient de dilatation thermique du solvant [$deg K^{-1}$];
- $\beta',$ coefficient de dilatation thermique des solutions pseudoplastiques [$deg K^{-1}$];
- $\varepsilon,$ $= \frac{\delta \lambda}{\lambda}$;
- $\eta,$ viscosité dynamique du solvant (eau) [P];
- $\theta(r, t), \bar{\theta}(r, t),$ fonctions température auxiliaires;
- $\lambda,$ conductivité thermique du liquide [$W \cdot m^{-1} \cdot deg K^{-1}$];
- $\lambda',$ conductivité thermique du matériau de la cellule [$W \cdot m^{-1} \cdot deg K^{-1}$];
- $\lambda_M,$ valeur moyenne de λ dans l'intervalle T_1, T_2 [$W \cdot m^{-1} \cdot deg K^{-1}$];
- $\rho,$ masse volumique du liquide [$kg \cdot m^{-3}$];
- $\rho',$ masse volumique du matériau de la cellule [$kg \cdot m^{-3}$];
- $\tau,$ contrainte de cisaillement [Pa].

INTRODUCTION

LES THÉORIES de la conduction, très avancées dans le cas des gaz, honorables dans le cas des solides, ne sont en fait qu'amorçées dans le cas des liquides. Les évaluations de la conductivité thermique λ et de la chaleur volumique $\rho \cdot C_p$ s'avèrent très délicates en milieux liquides, du fait de leur situation particulière entre solides et gaz. La théorie de van der Waals, par exemple, tend à rapprocher l'état liquide de l'état gazeux. Depuis quelques décennies, le développement des théories moléculaires, et en particulier la théorie de Frenkel, permet d'assimiler plus facilement l'état

liquide à l'état solide. De ce fait, les approches théoriques, liées à la détermination des propriétés thermophysiques des liquides, doivent être sans cesse revues et adaptées aux progrès accomplis en physique moléculaire; il y a donc eu évolution constante des diverses méthodes proposées depuis la théorie "simpliste" de Bridgman datant de 1923 jusqu'aux théories probabilistes les plus récentes qui apportent certainement les informations les plus réalistes [1-6].

Les difficultés théoriques sont encore accrues et de nombreux amendements doivent être apportés lorsque les mécanismes de conduction se font au sein de liquides qui sont des solutions ou mélanges. La question qui se pose alors peut être formulée ainsi: doit-on s'attendre comme dans le cas des corps purs, à une homogénéisation facile et complète des énergies moléculaires? Dans la mesure où les molécules des divers constituants en présence ont des tailles et des masses semblables, ainsi que des polarités voisines on peut, à priori, répondre par l'affirmative.

Aucun des échanges énergétiques ne doit être profondément modifié, qu'il soit intercellulaire, intracellulaire ou qu'il résulte de chocs élastiques entre molécules.

Mais il ne doit plus en être de même lorsque les molécules des divers constituants du mélange ont des tailles, des masses ou des polarités bien différentes. De telles circonstances se produisent dans le cas de solutions aqueuses de hauts polymères présentant un caractère rhéologique non-newtonien très marqué. En effet des molécules d'eau, petites, légères et nombreuses sont mises alors en présence de macromolécules, en nombre restreint certes, mais très grosses et très lourdes: le transfert convectif intercellulaire est notablement réduit car si une place est laissée vacante par une molécule d'eau, elle ne peut être occupée que par une autre molécule de taille voisine, c'est-à-dire une molécule d'eau dont la mobilité est gênée par la présence des longues chaînes macromoléculaires. Le transfert intracellulaire est également diminué du fait de la diminution du libre parcours moyen des molécules d'eau. Les grosses molécules, "choquées" par des molécules de masse beaucoup plus faible sont très difficiles à ébranler; les chocs ne sont plus élastiques mais "mous" et la dégradation de l'énergie cinétique qui en résulte diminue considérablement les transferts collisionnels. On doit donc s'attendre à ce que ces solutions non-Newtoniennes soient d'autant moins conductrices de l'énergie que les molécules en présence sont disproportionnées.

Toutes les difficultés énoncées expliquent pourquoi les théories ne permettent d'obtenir que des ordres de grandeur des paramètres thermophysiques et malgré leur degré d'évolution, elles ne conduisent pas à des valeurs suffisamment précises pour être significatives et être utilisables directement. On doit donc avoir recours à l'emploi de méthodes expérimentales. Les dispositifs possibles sont nombreux et divers [7], autant dans leur forme que dans leur principe: d'où la nécessité de faire un choix minutieux pour adapter le procédé le mieux approprié au cas envisagé. Parmi les méthodes expérimentales disponibles, on trouve, soit les méthodes

de régime permanent avec des configurations planes [8], cylindriques [8-12] ou sphériques [13, 14], soit les méthodes de régime transitoire telles que la "source linéaire continue" [6, 8] ou la méthode dite du "régime régulier".

Malgré les précautions prises, il n'est pas possible de supprimer certaines causes d'erreurs qui nécessitent l'intervention de corrections sur les valeurs expérimentales obtenues. En plus des erreurs propres à chaque type d'appareil, deux sortes d'erreurs reviennent dans chaque cas; elles sont dûes à la superposition de transfert par convection et par rayonnement au transfert par conduction pure; la convection étant prédominante à basse température.

Pour étudier les fluides denses et les liquides conducteurs de l'électricité en particulier, les cellules à cylindres coaxiaux sont les mieux appropriées. Elles sont d'une conception facile et de plus, la nature physique ou chimique du milieu étudié, la pression et la température d'essai n'influent pas sur les qualités de robustesse et de fiabilité de tels appareils. La présence de convection peut être évitée simplement en ayant soin de choisir un entrefer de faible largeur et des températures de paroi peu différentes.

La considération de toutes les remarques précédentes nous a fait opter d'une part pour une étude expérimentale systématique des propriétés thermophysiques de solutions non-newtoniennes compte-tenu des carences associées aux déterminations théoriques, d'autre part pour l'emploi d'un conductivimètre à cylindres coaxiaux en cuivre.

DEVELOPPEMENT DES EQUATIONS

L'étude présentée est relative à une configuration cylindrique, le milieu liquide dont on veut déterminer les propriétés thermophysiques remplissant l'espace cylindrique annulaire compris entre deux surfaces cylindriques de même axe.

1. *Emploi du régime permanent établi—détermination de la conductivité λ*

Dans le cas présent, les surfaces équipotentielles isothermes sont des cylindres de même axe que celui des éléments de la cellule. La conduction à l'intérieur de la cellule est régie par la loi de Fourier, que l'on peut écrire en coordonnées cylindriques (Fig. 1):

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial S \cdot \partial t} = -\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r}.$$

Au sein du milieu liquide, il vient après séparation des variables:

$$\frac{\dot{Q}}{2\pi l} \int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r} = - \int_{T_1}^{T_2} \lambda(T) dT$$

avec:

$$\lambda_M = \frac{1}{T_1 - T_2} \int_{T_2}^{T_1} \lambda(T) dT$$

d'où:

$$\lambda_M = \dot{Q} \frac{\log(R_2/R_1)}{2\pi l(T_1 - T_2)}. \quad (1)$$

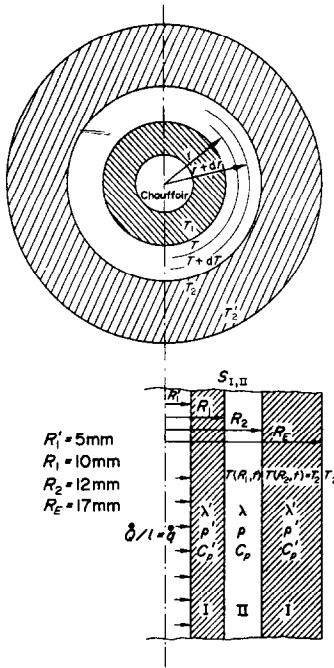


FIG. 1. Coupes de la cellule de mesure.

2. *Emploi du régime transitoire: détermination de la chaleur spécifique $\rho \cdot C_p$. Résolution de l'équation fondamentale et interprétation*

En configuration cylindrique, l'équation de conservation de l'énergie en milieu isotrope homogène s'écrit, lorsque les transferts ne se font que par conduction pure:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \cdot \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] = a \cdot \Delta T. \quad (2)$$

On se propose de déterminer la répartition spatiale et temporelle des températures dans un assemblage de deux milieux cylindriques coaxiaux infiniment longs. Si les transferts d'énergie ne se font que par conduction, la température T doit, en tout point et à chaque instant, satisfaire aux conditions suivantes:

condition initiale: $T(r, 0) = T_2$
 (système isotherme pour $t = 0$) (3)

conditions aux limites: $T(R_2, t) = T_2, \forall t$ (4)

si la cellule est plongée dans un bain isotherme.

et
$$\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_1} = - \frac{\dot{Q}}{2\pi \cdot R_1 \cdot \lambda}, \forall t \quad (5)$$

si le flux calorifique émis au centre est uniforme et constant.

conditions à l'interface $S_{I,II}$ entre milieux I et II:

$\bar{T}(R_1, t) = T(R_1, t)$ (égalité des températures) (6)

$\lambda' \frac{\partial \bar{T}}{\partial r}(R_1, t) = \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r}(R_1, t)$ (égalité des flux). (7)

Il faut maintenant présenter l'idée sous-jacente à l'élaboration de la théorie approchée de l'échauffement transitoire du milieu hétérogène formé par les deux cylindres coaxiaux de nature différente.

Nous allons essentiellement nous intéresser à l'évolution en fonction du temps de l'écart de température $\theta(M, t)$ en un point dont la position est repérée par M .

Soit $T_\infty(M)$ la température atteinte de manière asymptotique en fin d'échauffement du système de cylindre.

$$\theta(M, t) = T_\infty(M) - T(M, t). \quad (8)$$

Pour simplifier nous utiliserons l'hypothèse déjà admise implicitement d'un phénomène radial circulaire ne dépendant que d'une variable d'espace r la distance à l'axe des cylindres.

Nous ne nous intéresserons à l'évolution de $\theta(r, t)$ qu'à partir d'un certain temps après la mise en route du chauffoir central. Ceci nous évitera de suivre le phénomène transitoire du début analogue à une onde thermique qui entraîne de fortes variations de $\theta(r, t)$. En particulier à l'instant initial, il y a comme un choc thermique à la paroi du chauffoir. Cette manière de faire va simplifier l'étude théorique, mais on peut dire aussi qu'elle est un point de vue très réaliste des conditions physiques assez mal définies du démarrage de l'échauffement (le chauffoir par exemple a une certaine capacité calorifique qui rend illusoire l'hypothèse de flux constant à sa paroi dès l'instant initial). Pour nous résumer, disons que nous nous intéresserons à l'évolution graduellement variée en cours et en fin d'échauffement. Et on admettra qu'en chaque point la température $T(r, t)$ se rapproche de la température d'équilibre $T_\infty(r)$ de manière exponentielle telle que:

$$\theta(r, t) = T_\infty(r) - T(r, t) = \sum_{k=1}^n U_k(r) e^{-m_k t}$$

Les paramètres m_k , inverses de constantes de temps τ_k sont les modes propres de cette évolution dans le temps.

A priori, on peut dire que ces modes ne seront pas indépendants de la dimension de l'espace de fonction $e^{-m_k t}$.

Dans une première approche, nous ne considérerons qu'un mode propre.

Le fait que $T_\infty(r)$ représente la température d'équilibre, entraîne que tout le flux émis par le chauffoir est pris en compte par la variation de $T_\infty(r)$ au voisinage de $r = 0$.

Les conditions que doit vérifier θ à chaque instant et par conséquent U sont les suivantes:

– flux nul à $r = R_1$; $\frac{dU_1}{dr} = 0$

(à la paroi du chauffoir)

– à l'interface des cylindres ($r = R_1$)

égalité des températures

$$U_1(R_1) = U_2(R_1)$$

égalité des flux

$$\lambda' \frac{dU_1}{dr}(R_1) = \lambda \frac{dU_2}{dr}(R_1)$$

au contact du bain extérieur à température constante:

$$U_2(R_2) = 0.$$

Comme l'opérateur étudié est linéaire, en vertu du principe de superposition, il s'applique aussi à $\theta(r, t)$.

La résolution du problème revient à déterminer ces fonctions auxiliaires de température qui doivent satisfaire à l'équation de conservation de l'énergie (2)

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} = \frac{\lambda'}{\rho' C_p'} \cdot \left[\frac{\partial^2 \bar{\theta}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial r} \right] \quad \text{sur} \quad [R_1', R_1]$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] \quad \text{sur} \quad [R_1, R_2]$$

ainsi qu'aux conditions initiales et aux limites:

$$\alpha' \Delta \bar{\theta} = \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} \tag{9}$$

$$a \Delta \theta = \frac{\partial \theta}{\partial t} \tag{10}$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial r}(R_1', t) = 0 \tag{11}$$

$$\theta(R_2, t) = 0 \tag{12}$$

$$\bar{\theta}(r, 0) = T_2 - (\bar{A} \text{Log } r + \bar{a}_0) \tag{13}$$

$$\theta(r, 0) = T_2 - (A \text{Log } r + a_0) \tag{14}$$

$$\bar{\theta}(R_1, t) = \theta(R_1, t) \tag{15}$$

$$\lambda' \cdot \frac{\partial \bar{\theta}(R_1, t)}{\partial r} = \lambda \frac{\partial \theta(R_1, t)}{\partial r} \tag{16}$$

La recherche de solution de la forme $\theta = \sum_k U_k e^{-m_k t}$ revient en somme à la séparation des variables. Il vient:

$$\frac{d^2 U_k}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dU_k}{dr} + \frac{\rho \cdot C_p}{\lambda} m U_k = 0.$$

En posant $m = (\alpha^2 \cdot \lambda / \rho C_p) = (\alpha'^2 \cdot \lambda' / \rho' C_p')$. Compte tenu de la géométrie du système et de l'interprétation physique donnée au couple $\{\bar{\theta}, \theta\}$, il apparaît évidemment que les solutions U et U' sont des combinaisons linéaires des fonctions de Bessel d'ordre zéro, les fonctions habituellement désignées par $Y_0(x)$ et $J_0(x)$, x est l'argument qui est:

$$\alpha' r, \forall r \in [R_1', R_1]$$

$$\alpha r, \forall r \in [R_1, R_2].$$

Posons:

$$\bar{U}(\alpha' \cdot r) = \bar{B} J_0(\alpha' \cdot r) + \bar{C} Y_0(\alpha' \cdot r)$$

$$U(\alpha \cdot r) = B J_0(\alpha \cdot r) + C Y_0(\alpha \cdot r)$$

$$H_{00}(p, q) = J_0(p) \cdot Y_0(q) - J_0(q) \cdot Y_0(p)$$

$$H_{01}(p, q) = J_0(p) \cdot Y_1(q) - J_1(q) \cdot Y_0(p)$$

$$H_{10}(p, q) = J_1(p) \cdot Y_0(q) - J_0(q) \cdot Y_1(p)$$

$$H_{11}(p, q) = J_1(p) \cdot Y_1(q) - J_1(q) \cdot Y_1(p).$$

Il vient, compte-tenu de (11) et (15)

$$\Omega = \frac{\lambda \alpha^2}{\lambda' \alpha'^2} = \frac{\rho C_p}{\rho' C_p'} = \frac{H_{00}(\alpha R_1, \alpha R_2) \cdot H_{11}(\alpha' R_1, \alpha' R_1) \cdot \alpha}{H_{10}(\alpha R_1, \alpha R_2) \cdot H_{01}(\alpha' R_1, \alpha' R_1) \cdot \alpha'}$$

Les différentes constantes figurant dans cette relation peuvent être exprimées en fonction de B seul, dont la valeur se déduit de (13) et de (14) en utilisant la formule de Fourier des développements en série, soit:

$$B = \frac{\rho' C_p' \int_{R_1}^{R_1'} \bar{\theta}(r, 0) \cdot \bar{V}(\alpha' \cdot r) \cdot r \cdot dr + \rho C_p \int_{R_1}^{R_2} \theta(r, 0) \cdot V(\alpha \cdot r) \cdot r \cdot dr}{\rho' C_p' \int_{R_1}^{R_1'} \bar{V}^2(\alpha' \cdot r) \cdot r \cdot dr + \rho C_p \int_{R_1}^{R_2} V^2(\alpha \cdot r) \cdot r \cdot dr}$$

Si l'on a convenu de poser: $\bar{U}(\alpha' \cdot r) = B \cdot \bar{V}(\alpha' \cdot r)$

et: $U(\alpha \cdot r) = B \cdot V(\alpha \cdot r)$.

Dans la mesure où le matériau constituant la cellule est beaucoup plus conducteur de la chaleur que le liquide étudié, cherchons la limite de l'expression Ω lorsque λ' tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque

$$\alpha' \rightarrow 0 \quad \text{puisque} \quad \alpha'^2 = m \frac{\rho' C_p'}{\lambda'} \quad \text{et} \quad R_1' \ll R_1$$

Il vient:

$$\Omega = \frac{\lambda \cdot \alpha^2}{\lambda' \cdot \alpha'^2} = \frac{\rho C_p}{\rho' C_p'} \approx \frac{\alpha \cdot R_1}{2} \cdot \frac{H_{00}(\alpha R_1, \alpha R_2)}{H_{10}(\alpha R_1, \alpha R_2)} \tag{17}$$

Chaque valeur de α solution de cette équation, apporte une contribution $\theta_x(r, t)$ à la température $T(r, t)$ qui règne en un point du liquide telle que:

$$\theta_x(r, t) = B V(\alpha \cdot r) \cdot \exp(-\lambda \alpha^2 t / \rho C_p).$$

Si on appelle $\Delta T(t)$ la fonction du temps représentative de la différence de température entre les parois cylindriques en regard, on a:

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= T(R_1, t) - T(R_2, t) \\ &= T_2 + \frac{\dot{Q}}{2\pi\lambda} \text{Log} \frac{R_2}{R_1} + \theta(R_1, t) - T_2 \end{aligned}$$

puisque $\theta(R_2, t) = 0$ d'après (12). D'où:

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= \frac{\dot{Q}}{2\pi\lambda} \cdot \text{Log} \frac{R_2}{R_1} - \frac{\dot{Q}}{2\pi\lambda} \times \\ &\quad \times \sum_x \{ \Psi[V(\alpha \cdot R_1)] \cdot \exp(-\lambda \alpha^2 t / \rho C_p) \}. \end{aligned}$$

Voyons maintenant l'exploitation pratique de ces résultats. Supposons qu'un thermocouple soit placé à l'interface des cylindres. Les mesures délivrées par ce capteur permettent de suivre l'évolution de $\theta(R_1, t)$.

Après un temps suffisant pour l'extinction des termes afférents aux faibles constantes de temps, il ne reste que le mode principal qui correspond à la racine α réelle la plus petite

$$\begin{aligned} \Delta T(t) - \Delta T(\infty) &= \theta(R_1, t) \\ &= \frac{\dot{Q}}{2\pi\lambda} \Psi[V(\alpha \cdot R_1)] \cdot \exp(-\lambda \alpha^2 t / \rho C_p) \end{aligned}$$

et:

$$\text{Log} \theta(R_1, t) = \text{Log} \left\{ \frac{\dot{Q}}{2\pi\lambda} \Psi[V(\alpha \cdot R_1)] \right\} - \frac{\lambda}{\rho C_p} \alpha^2 t. \tag{18}$$

La représentation dans le plan $[t, \text{Log} \theta]$ permet d'obtenir directement la chaleur massique du liquide à partir de la pente P_m du graphe qui doit être approximativement linéaire (si les hypothèses faites sont convenablement vérifiées). Evidemment, il faut disposer aussi de la valeur de la racine de l'équation

$$\mu(\alpha) = \frac{1}{\alpha} \frac{H_{10}(\alpha R_1, \alpha R_2)}{H_{00}(\alpha R_1, \alpha R_2)} = \frac{\rho' C_p'}{\rho C_p} \cdot \frac{R_1}{2} \tag{19}$$

Mais comme

$$P_m = \frac{\lambda \alpha^2}{\rho C_p}$$

il vient, en portant la valeur de $\rho C_p = \lambda \alpha^2 / P_m$ dans l'équation ci-dessus:

$$\mu_1(\alpha) = \alpha \cdot \frac{H_{10}(\alpha R_1, \alpha R_2)}{H_{00}(\alpha R_1, \alpha R_2)} = \frac{P_m \rho' C_p R_1}{2\lambda}$$

$\rho' C_p$ chaleur massique du cylindre solide étant connu, λ étant déterminé par les essais en régime permanent.

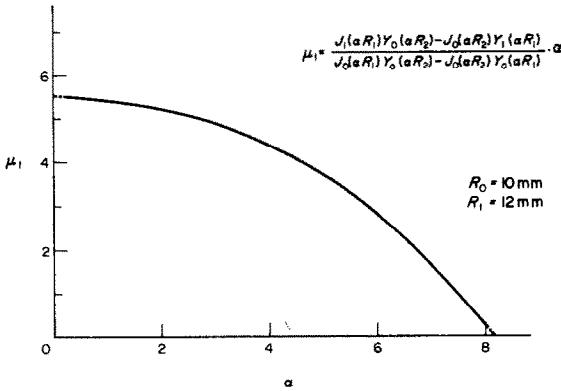


FIG. 2. Fonction caractéristique du modèle expérimental.

Ayant construit le graphe $\mu_1(\alpha)$ (Fig. 2), il est alors facile d'obtenir α et par suite:

$$\rho C_p = \frac{\lambda}{P_m} \alpha^2. \quad (20)$$

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'appareillage que nous avons construit et mis au point est simple car il est destiné à l'étude de liquides non corrosifs, sous de faibles pressions ($p = p_0 = 10^5 \text{ Pa}$) et à température voisine de l'ambiante ($273^\circ\text{K} \leq T \leq 340^\circ\text{K}$). Lors de sa conception et de sa réalisation, nous avons cherché à obtenir une grande fiabilité de l'appareil, alliée à la simplicité de remplissage, du nettoyage et du déroulement des expériences.

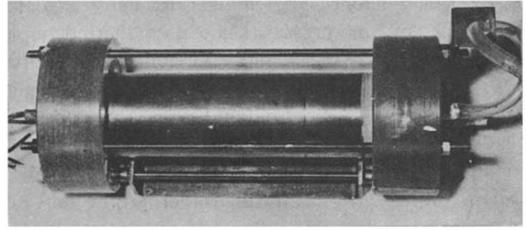


FIG. 3. Cellule de mesure.

La cellule de mesure (Fig. 3) dont les caractéristiques géométriques sont portées sur la Fig. 4 a été conçue et fabriquée selon les normes suivantes:

(i) Deux cylindres coaxiaux de cuivre (A et B), longs de 180 mm, sont disposés de façon à aménager entre eux un espace annulaire de deux millimètres, rempli du liquide à étudier.

(ii) Les extrémités de la cellule sont faites en Makrolon (C). Ce matériau dont la conductivité thermique est faible ($\lambda_M \approx 0,275 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$) a l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique très voisin de celui du cuivre; ce qui évite l'apparition de contraintes et de déformations relatives, néfastes à la bonne tenue et à la précision de l'appareil. Ces embouts épais (50 mm) permettent d'assurer un bon isolement thermique. Dans ces embouts sont imbriqués les cylindres de cuivre, ce qui facilite la mise en coïncidence des axes des deux cylindres. Ils comportent aussi le dispositif de remplissage (R) et des passages étanches des différents conducteurs tels que les fils des éléments thermosensibles, ou de l'alimentation en puissance du chauffoir.

(iii) Le cylindre intérieur (A) est évidé sur la totalité de sa longueur pour recevoir l'élément chauffant (D). Ce chauffoir est constitué d'une résistance de 15Ω environ, faite en fil de constantan de 0.3 mm de diamètre. Ce fil, électriquement isolé par un vernis, est bobiné sur un noyau de cuivre; le tout est placé à l'intérieur du tube central, bourré de poudre de cuivre. Le garnissage ainsi obtenu est stable, compte-tenu des faibles puissances employées. L'ensemble a une diffusivité thermique importante et une capacité calorifique non négligeable.

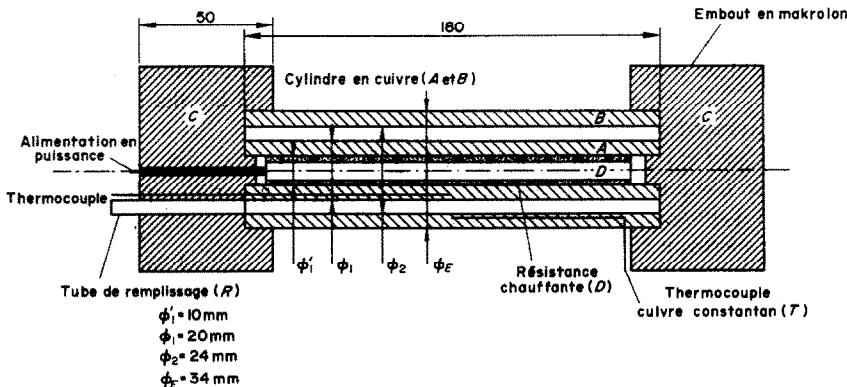


FIG. 4. Coupe du conductivimètre à cylindres coaxiaux.

(iv) Les différences de températures entre les deux cylindres sont mesurées à l'aide d'un thermocouple différentiel cuivre-constantan (T) dont les soudures thermosensibles sont placées à mi-hauteur de la cellule en regard sur les parois limitant l'espace annulaire.

Les fils conducteurs sont disposés dans des rainures de 0,5 mm de diamètre et parallèles à l'axe de façon à suivre au plus près des lignes isothermes. Le tout est maintenu en place grâce à une pâte au cuivre bonne conductrice de la chaleur. Les éléments thermosensibles cuivre-constantan ont été choisis du fait de leur grande sensibilité, leur fiabilité et la quasi-linéarité de leur réponse sur la plage d'étude envisagée.

Les dispositifs auxiliaires (Fig. 5):

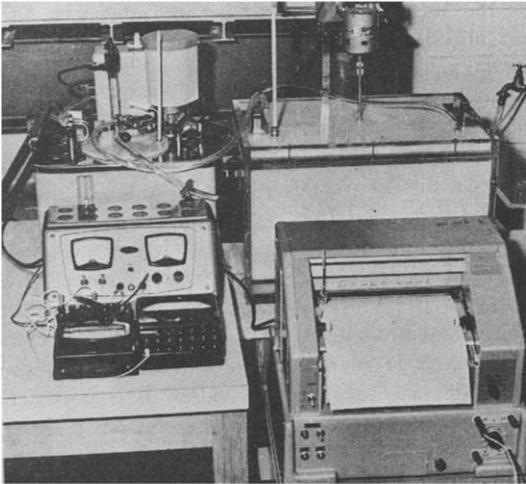


FIG. 5. Dispositifs auxiliaires.

La cellule de mesure proprement dite ne constitue qu'une partie de l'ensemble du montage; nous l'avons associée aux dispositifs complémentaires suivants:

(i) La cellule est immergée dans un liquide (eau ou huile de mayoline) contenu dans une enceinte adiabatique, maintenue à température constante à l'aide d'un thermostat très efficace. Il est ainsi possible de parvenir à une régulation de la température T_2 au 1/10ème de degré près.

(ii) L'alimentation en puissance de la résistance chauffante est faite par l'intermédiaire d'une alimentation continue stabilisée. Un voltmètre et un ampèremètre de grande précision permettent de déterminer la puissance du chauffage et de contrôler sa stabilité au cours de l'expérience.

(iii) Les forces électromotrices engendrées par la sonde à thermocouples sont envoyées sur un appareil Graphispot enregistreur. L'adjonction d'un amplificateur Amplispot permet d'apprécier des différences de potentiel de l'ordre du microvolt correspondant à des accroissements de température voisins de 1/50ème de degré.

MISE EN OEUVRE DE LA CELLULE DE MESURE

Les formules théoriques établies dans le cas de configurations cylindriques infiniment longues sont

appliquées à la détermination des propriétés thermo-physiques de liquides non-Newtoniens occupant l'espace annulaire de la cellule de mesure.

Nous nous trouvons en effet dans le cas où λ' du cuivre ($400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{deg K}^{-1}$) est de l'ordre de mille fois supérieur à la conductivité des liquides étudiés.

D'autre part, lors de la réalisation de l'appareil nous avons fait en sorte que la condition $R'_1 \ll R_1$ soit réalisée. Par contre, la cellule n'est pas infiniment longue, ce qui entraîne systématiquement des fuites thermiques aux extrémités dont nous allons tenir compte. De plus il y a déformation des isothermes au voisinage des embouts de Makrolon, mais cet inconvénient est compensé par le fait que les mesures sont effectuées au niveau de la section médiane.

Les erreurs de mesures peuvent être divisées en deux grandes classes: (i) les erreurs systématiques qui proviennent principalement de la différence de fabrication entre l'instrument expérimental utilisé et la cellule idéale qui a fait l'objet des développements théoriques précédents. La prise en compte de ces erreurs permet de déduire l'importance de la correction maximale à apporter; (ii) les erreurs accidentelles, de moindre importance caractérisent d'une part les sensibilités de la méthode et du dispositif de mesure, d'autre part la précision et la fidélité de l'unité d'acquisition.

Nous avons fait une estimation de la précision à attendre sur la détermination de λ et de ρC_p . Sans tenir compte des erreurs de centrage possibles et des fuites thermiques systématiques, on parvient, dans le cas de la cellule employée, aux erreurs relatives suivantes:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} \leq 2\% \quad \text{et} \quad \frac{\delta(\rho C_p)}{\rho C_p} \simeq 12\%.$$

Mais revenons sur les erreurs dûes aux défauts de centrage et aux fuites thermiques:

Malgré toutes les précautions prises, il subsiste une certaine excentricité D entre les deux cylindres du modèle. Un calcul géométrique fondé sur la théorie des faisceaux de cercles et points fondamentaux nous permet d'établir, quand il y a défaut de centrage, la relation suivante:

$$\lambda = \frac{\dot{Q}}{2\pi l} \cdot \frac{\text{Log}[\delta + \sqrt{(\delta^2 - 1)}]}{T_1 - T_2} = \frac{\dot{Q}}{2\pi l} \cdot \frac{\text{Argch } \delta}{T_1 - T_2}$$

dans laquelle

$$\delta = \frac{R_2^2 + R_1^2 - D^2}{2R_1 R_2}.$$

L'erreur relative qu'entraîne systématiquement une excentricité D sur la valeur de λ est donc:

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = 1 - \frac{\text{Log} \left\{ \frac{R_2^2 + R_1^2 - D^2 + \sqrt{[(R_2^2 + R_1^2 - D^2)^2 - 4R_1^2 R_2^2]}}{2R_1 R_2} \right\}}{\text{Log}(R_2/R_1)}$$

Compte-tenu du fait que $\{(R_2 - R_1)^2 - D^2\}^{1/2}$ est petit vis-à-vis de $\{(R_2 + R_1)^2 - D^2\}^{1/2}$ on peut écrire:

$$\delta + \sqrt{(\delta^2 - 1)} \simeq 1 - 2 \left[\frac{(R_2 - R_1)^2 - D^2}{(R_2 + R_1)^2 - D^2} \right]^{1/2}$$

et en introduisant les quantités réduites $d = D/R_1$, $m = R_2/R_1$ et $\varepsilon = \delta\lambda/\lambda$, on obtient la formule approximative suivante:

$$\varepsilon \approx 1 -$$

$$\frac{\text{Log} \left\{ \frac{[(m+1)^2 - d^2]^{1/2} + [(m-1)^2 - d^2]^{1/2}}{[(m+1)^2 - d^2]^{1/2} - [(m-1)^2 - d^2]^{1/2}} \right\}}{\text{Log } m} \quad (21)$$

L'erreur relative sur la détermination de la conductivité est, à D égal, d'autant plus grande que R_2/R_1 est petit et que R_1 est grand: une erreur de centrage a beaucoup plus d'importance lorsque l'entrefer est faible et lorsque le chauffoir est de grand diamètre. Nous donnons, à titre d'illustration, les évolutions de $\varepsilon(m, d) = \delta\lambda/\lambda$ calculé à partir de la relation (21) pour différents cas (Fig. 6).

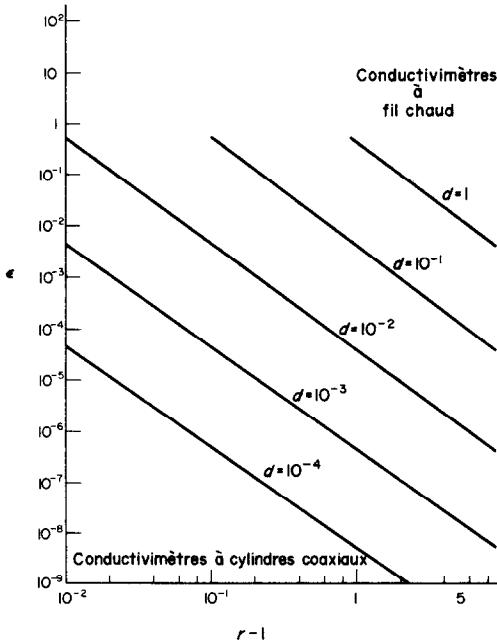


FIG. 6. Conductivimètres de géométrie cylindrique. Erreurs relatives de centrage.

Seule, une partie de l'énergie calorifique \dot{Q} émise par le chauffoir traverse le milieu liquide étudié. Nous avons cherché à obtenir une majorante des fuites de chaleur en considérant les plus courts trajets que puisse emprunter l'écoulement de la chaleur au niveau des embouts. Compte-tenu de la géométrie du modèle, et en décomposant les fuites en trois, à savoir \dot{Q}_1 qui s'échappe de la cellule par la partie centrale des embouts de Makrolon, \dot{Q}_2 par les parties périphériques des embouts et \dot{Q}_3 par la couronne fluide en contact avec ces embouts, nous sommes parvenus à la relation majorante suivante:

$$\frac{\dot{Q}_f}{\dot{Q}} = \frac{1,65 \cdot 10^{-3}}{\lambda_M} \cdot \text{M.K.S.A.} \quad (22)$$

Le dépouillement des expériences se fait de la façon suivante:

(a) La mesure de la différence de potentiel qui règne entre les extrémités du montage thermosensible permet

de déterminer avec précision l'écart de température entre les parois en regard des deux cylindres. Lorsque le régime est établi λ_M est donné par (1). Cette valeur doit être systématiquement corrigée pour tenir compte des fuites et la relation (22) permet d'écrire:

$$\lambda = \frac{\dot{Q} - \dot{Q}_f}{2\pi l} \cdot \frac{\text{Log}(R_2/R_1)}{\Delta T_p} = \lambda_M - 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ M.K.S.A.}$$

(b) Après avoir effectué un tarage du modèle expérimental à l'aide de liquides standard (eau, glycérine) dont les propriétés thermophysiques encadrent assez bien celles des liquides non-Newtoniens étudiés, on peut, d'une part vérifier les degrés de précision annoncés précédemment, d'autre part calculer ρC_p du cuivre dont est faite le cellule. De la sorte, la considération de la pente p_m de la droite représentative de la relation (18) et l'évaluation de α à l'aide de l'abaque de la Fig. 2 permettent d'obtenir ρC_p du liquide étudié grâce à:

$$\rho C_p = \frac{\lambda}{p_m} \alpha^2 \quad (20)$$

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX SOLUTIONS NON-NEWTONIENNES

Les expériences effectuées à l'aide de la cellule précédemment décrite portent sur des solutions aqueuses de hauts polymères; ce sont ici du carboxy-methyl-cellulose de sodium (C.M.C. RC 197) et du carboxy-polyethylene (Carbopol 960). Ces liquides présentent un comportement rhéologique non-Newtonien inélastique et sur les plages de concentration en soluté considérées (0 à 15 pour mille pour le C.M.C. RC 197 et 0 à 3 pour mille pour le Carbopol 960), on peut leur affecter un modèle rhéologique d'Ostwald tel que:

$$\tau = K \left(\frac{du}{dy} \right)^n$$

Le coefficient n positif étant inférieur à 1 du fait de leur caractère pseudoplastique marqué.

L'observation des propriétés thermophysiques a été faite pour des températures allant de 20°C à 70°C.

Les résultats relatifs aux conductivités thermiques λ sont portés sur les Figs. 7 et 8. *A priori* quelques conclusions générales peuvent être dégagées des valeurs expérimentales obtenues:

(i) Comme dans le cas de l'eau, la conductivité

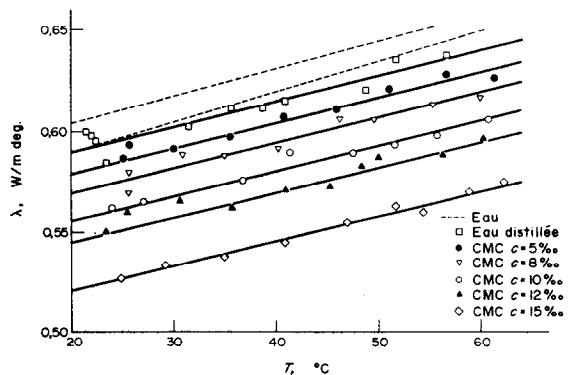


FIG. 7. Conductivité thermique du C.M.C. en solution dans l'eau distillée.

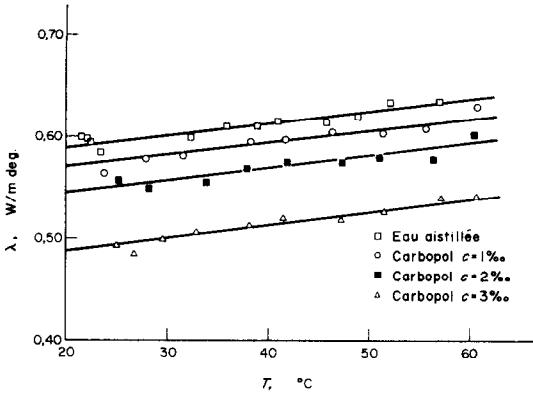


FIG. 8. Conductivité thermique du carbopol en solution dans l'eau distillée.

thermique de ces solutions est toujours une fonction croissante de leur température.

(ii) Compte-tenu du degré de précision des mesures, il y a alignement des résultats relatifs à λ pour toutes les concentrations représentées et en particulier pour les plus fortes.

(iii) Les pentes des droites de lissage sont dans tous les cas les mêmes que celle relative à l'eau.

Nous avons présenté sur la Fig. 9 les variations de λ pour les différentes concentrations étudiées de C.M.C. et de Carbopol dans l'eau et ceci à $T = 293^\circ\text{K}$. On constate une diminution très nette de la conductivité lorsque C augmente. Pour les deux types de solutions, la variation de $\lambda_{293^\circ\text{K}}$ est régulière, mais n'est pas proportionnelle à c .

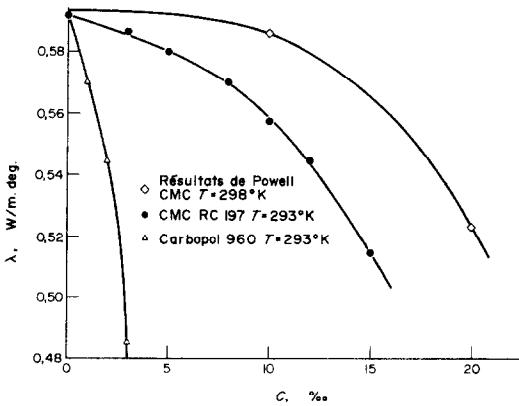


FIG. 9. Influence de la concentration sur la conductivité thermique de solutions aqueuses pseudoplastiques.

Ce résultat est à rapprocher d'un résultat emprunté à la littérature [17] qui ne permet pas de faire de comparaison quantitative mais qui autorise une vérification qualitative intéressante.

En ce qui concerne les variations de λ avec la température, on peut adopter pour l'eau ($c = 0$), la relation linéaire suivante, bien suffisante en égard à l'incertitude des mesures et valable pour $293^\circ\text{K} < T < 333^\circ\text{K}$:

$$\lambda(0, T) = \lambda(0, T_0) + 0,125 \cdot 10^{-2}(T - T_0).$$

La température T_0 de référence choisie peut être par exemple de 293°K . Cette relation s'avère être la même pour les solutions aqueuses étudiées ($c \neq 0$), du moins pour les plages de températures et de concentration annoncées; elle peut donc être généralisée et écrite:

$$\lambda(c, T) = \lambda(c, T_0) + 0,125 \cdot 10^{-2}(T - T_0)$$

soit:

$$\lambda(c, T) = \lambda(c, T_0) + \lambda(0, T) - \lambda(0, T_0).$$

On remarque, sur les Figs. 10 et 11 que la chaleur volumique des solutions ρC_p tend à augmenter lorsque la température de la solution augmente quelle que soit la concentration. Si on emploie des droites comme courbes de lissage, la pente de ces droites est sensiblement toujours la même pour un même type de soluté; cette pente est bien plus forte pour le Carbopol que pour le C.M.C., ce qui tendrait à prouver que les molécules polymérisées de Carbopol sont plus lourdes que celles de C.M.C. et demanderaient plus d'énergie pour "vibrer".

A température donnée, le produit ρC_p croît avec la concentration; cette croissance est d'autant plus marquée que l'on passe du C.M.C. au Carbopol. Des mesures effectuées au picnomètre n'ont pas permis de déceler de variations sensibles de la masse volumique ρ des solutions étudiées lorsque l'on fait varier la température et la concentration en soluté; les variations de

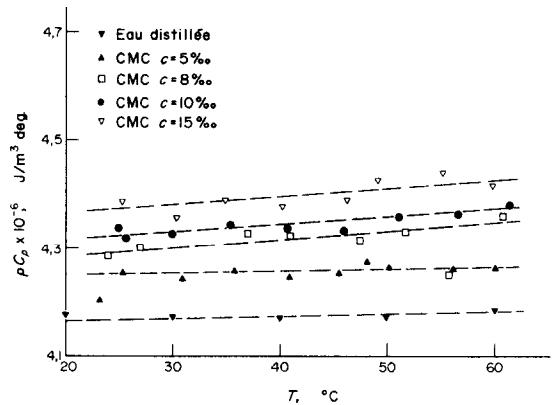


FIG. 10. Chaleur spécifique par unité de volume du C.M.C. en solution dans l'eau distillée.

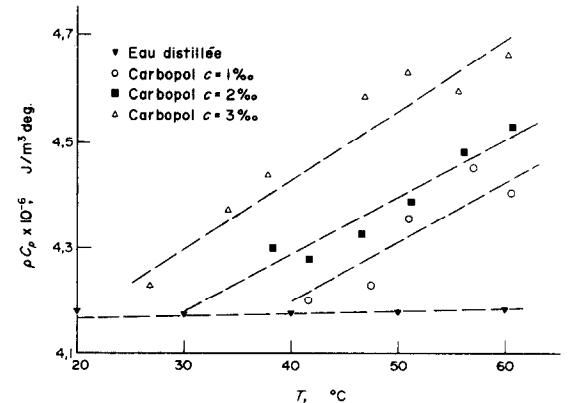


FIG. 11. Chaleur spécifique par unité de volume du carbopol en solution dans l'eau distillée.

ρC_p peuvent donc être attribuées aux seules variations de la chaleur massique C_p avec la température ou la concentration.

On peut essayer de donner une interprétation et une justification des résultats obtenus en les confrontant à certaines des théories moléculaires citées.

L'originalité des solutions étudiées se manifeste surtout par leur comportement en régime dynamique et non pas en régime statique— mais si le milieu se trouve globalement au repos lorsqu'il y a échange calorifique par conduction pure, il y a toutefois déplacement local à l'échelle de la molécule. D'autre part, c'est l'édifice moléculaire très particulier de ces milieux qui est à la base des manifestations originales dont ils sont le siège lors des transferts de quantité de mouvement. Il y a en effet coexistence, dans la solution, entre les petites molécules du solvant en très grand nombre et les macromolécules du soluté, peu nombreuses du fait des faibles concentrations adoptées, mais très longues et très lourdes. Ces dernières s'enchevêtrent et parviennent à emprisonner les petites molécules d'eau dont la mobilité devient rapidement inapparente et même inexistante. Il y a identité entre l'évolution de $\lambda = f(T)$ pour les solutions étudiées et pour le solvant; qui plus est, l'évolution de la conductivité thermique de l'eau avec la température, qui est relativement originale puisqu'il y a augmentation de λ quand T croît, conserve cette particularité pour les solutions pseudoplastiques expérimentées. La présence des macromolécules n'affecte donc pas l'influence de l'élévation de température sur la conductivité thermique, du moins dans la plage des concentrations très petites envisagées. Cette constatation s'explique si l'on se rapporte à la théorie de Horrocks et MacLaughlin [6]: l'originalité du comportement de la conductivité de l'eau avec l'élévation de température est due à ce que β est inférieur à une valeur critique β_0 . Lorsque l'on met en présence un nombre faible de longues molécules et de très nombreuses molécules d'eau, on peut penser que β' va être gouverné par la dilatation thermique des molécules qui figurent en plus grand nombre. Ainsi β' va être voisin de β et même peut-être va-t-il être inférieur à β car la présence des grandes molécules va gêner la dilatation des petites molécules. Quelle est l'influence de la concentration massique du soluté sur la conductivité thermique des solutions? Considérons les résultats relatifs à une température particulière $T = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$ par exemple: il y a diminution nette de λ lorsque le nombre de macromolécules augmente; cette variation n'est pas proportionnelle à c , car elle décroît plus vite que c n'augmente. D'autre part, à concentration massique égale, la diminution de λ est beaucoup plus marquée avec le Carbopol 960 qu'avec le C.M.C. RC 197 (Fig. 9). Des conclusions analogues ont été formulées au cours d'une étude rhéologique de ces solutions: les variations de K et n avec la concentration, sont elles aussi, beaucoup plus nettes dans le cas des solutions de Carbopol que dans le cas des solutions de C.M.C. On est tenté d'expliquer cela par le fait que la masse des molécules de Carbopol est supérieure à celle des molécules de C.M.C. RC 197, elle-même

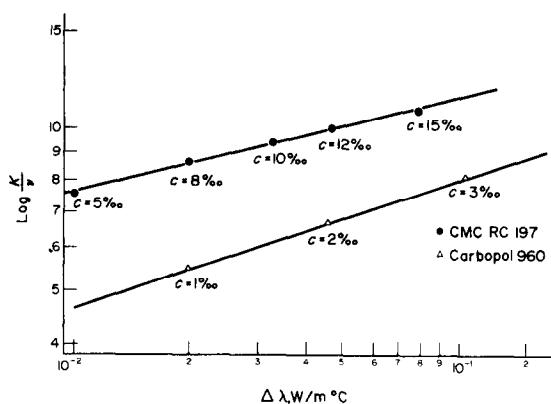


FIG. 12. Evolutions comparées des écarts de conductivité thermique et des consistances réduites.

supérieure probablement à celle des molécules du C.M.C. employé par Powell.

A titre de confirmation, on a représenté sur la Fig. 12 les évolutions comparées des écarts entre les conductivités thermiques des solutions et celle du solvant $\Delta \lambda = \lambda(0, T_0) - \lambda(c, T_0)$ d'une part, et les consistances réduites sous la forme: $\text{Log}[K(T_0)/\eta(T_0)]$ d'autre part.

Les points expérimentaux sont relatifs à des concentrations différentes du soluté dans le solvant et T_0 vaut 293°K .

On remarque une évolution semblable pour les deux types de solutions, ce qui tend à prouver que la taille ou la masse des molécules du soluté d'une part, la concentration d'autre part, provoquent des effets de même sens sur les valeurs de K et sur celles de λ , la première étant bien plus sensible que la seconde aux causes annoncées.

On peut expliquer qualitativement le phénomène de diminution de λ avec la concentration, qui est d'autant plus grande que les molécules en présence sont plus longues et plus lourdes. Le transfert convectif intercellulaire est alors pratiquement inexistant du fait des disproportions entre les tailles des molécules du solvant et du soluté. Le transfert convectif intracellulaire est lui aussi bien moindre et affaibli par la diminution du libre parcours moyen des molécules d'eau emprisonnées. Enfin, lorsque deux molécules distinctes rentrent en contact:

(i) si la petite molécule du solvant a le plus haut niveau énergétique, lorsqu'elle rencontre une grosse molécule, on peut intuitivement avancer qu'il va y avoir choc mou; l'évolution de la chaleur spécifique C_p en fonction de la concentration c tend à le confirmer: les grosses molécules sont capables d'emmagasiner beaucoup d'énergie sans "s'émouvoir"; il va donc y avoir accumulation d'énergie à leur niveau, sous forme de chaleur, sans qu'il y ait transmission de cette énergie;

(ii) si, inversement, le haut niveau d'énergie est porté par une grosse molécule, elle ne peut transmettre que de façon incomplète l'agitation électronique au grand nombre de petites molécules qui l'entourent à cause de son envergure.

Dans tous les cas, on déduit qualitativement une

nette diminution du pouvoir transmissif de l'énergie au sein de ces solutions non-Newtoniennes, diminution d'autant plus nette que les molécules du soluté sont plus grosses et plus nombreuses.

CONCLUSION

La cellule de mesure qui vient d'être présentée nous a permis de déterminer avec une précision satisfaisante les propriétés thermophysiques de solutions à comportement original. Ce montage expérimental d'un principe et d'une conception relativement simples a toutefois nécessité des tarages et mises au point délicats. Si l'on tient compte des évaluations théoriques des erreurs, on parvient à des valeurs satisfaisantes pour la conductivité thermique et la chaleur spécifique de solutions standard. De ce fait, les résultats expérimentaux relatifs aux solutions originales étudiées, peuvent être jugés crédibles. C'est ainsi que l'influence de la loi d'écoulement sur la valeur de la conductivité thermique λ paraît être minime. Cette constatation justifie en particulier l'hypothèse d'isotropie globale affectée aux solutions aqueuses des hauts polymères considérés, ceci malgré le fait que ces solutions présentent une anisotropie moléculaire marquée. Le caractère rhéologique non-Newtonien n'affecte donc pas de façon sensible le comportement thermoénergétique de ces solutions.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. W. Bridgman, Thermal conductivity of liquids under pressure, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **59**, 141-169 (1923).
2. A. Kardos, Die Wärmeleitfähigkeit verschiedenen Flüssigkeiten, *Z. Kälte-Industrie* **41**(1), 1-6, 29-35 (1923).
3. J. Oshida, On the thermal conductivity of liquid, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **21**, 353-356 (1939).
4. M. F. Shirokov, Viscosity of solids and colloidal solutions, *Ann. SSSR* (1944).
5. A. S. Predvoditelev, Quelques quantités invariables dans la théorie de la conductivité de chaleur et de la viscosité des fluides (titre traduit du Russe), *Zh. Fiz. Khim.* **22**(3), 339-350 (1948).
6. J. K. Horrocks et E. McLaughlin, Temperature dependence of the thermal conductivity of liquids, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1709 (1963).
7. L. P. Filippov, Liquid thermal conductivity research at Moscow University, *Int. J. Heat Mass Transfer* **11**, 331-345 (1968).
8. M. V. Tsederberg, *Thermal Conductivity of Gases and Liquids*. M.I.T. Press, Cambridge, Mass (1966).
9. K. Shafer et F. W. Reiter, Eine Meszmethode für die Ermittlung des Wärmeleitvermögens bei 1100°C, *Z. Electrochem.* **61**(6), 1230-1235 (1957).
10. H. Geier et K. Schafer, Wärmeleitfähigkeit von reinen Gasen und Gasgemischen zwischen 0° und 1200°C, *Allg. Wärmetech.* **10**, 70-75 (1961).
11. R. Tufeu, B. Le Neindre, P. Bury et P. Johannin, Mesure de la conductibilité thermique de quelques liquides, *Revue Gén. Thermique* **76**, 365-377 (1968).
12. M. Combarous et C. Coulaty, Mesures des conductivités thermiques des huiles et des milieux non consolidés, *Revue Inst. fr. Pétrole* (1968).
13. L. Riedel, Nouvelles mesures de conductivité thermique de fluides organiques, *Chemie-Ing.-Tech.* **13** (1951).
14. H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2ème éd., p. 261. Clarendon Press, Oxford (1959).
15. J. Martinet, Détermination des constantes thermiques des solides au moyen des méthodes de régime variable, Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, n° 411, p. 53 (1965).
16. G. Petiau, Théorie des fonctions de Bessel, C.N.R.S. (1955).
17. R. W. Powell, *Proc. 11th Int. Conf. Refrig.* Tome 1, pp. 304-305 (1963).
18. V. E. Schrock et E. S. Starkman, Spherical apparatus for measuring the thermal conductivity of liquids, *Rev. Scient. Instrum.* **29**, 625-629 (1958).

DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF NON-NEWTONIAN LIQUIDS USING A COAXIAL CYLINDRICAL CELL

Abstract—This study is concerned with the elaboration of theoretical principles of measurements and with the realization of a cell allowing us to obtain simply the thermophysical properties of fluids and more particularly of non-Newtonian fluids.

Starting with a review concerning the use of the steady state theory in order to determine the thermal conductivity, a non-steady state theory is proposed and described in detail. With this original method it is possible, in particular, to evaluate the specific heat. In the theoretical solution an eigenvalue problem appears which is solved by variational techniques.

The project and the realization of the cell are then presented: the apparatus has been checked by using calibrating substances and successive critical tests enabled us to obtain a precise calibration of the model. Attention has been given to the evaluation of any mistake involved in miss alignment or in heat leakage, for instance.

The cell and theoretical developments such elaborated are used to determine the conductivities and specific heats of non-Newtonian aqueous solutions for various concentrations and different temperatures. The results thus obtained have been compiled and interpreted. An analysis of the limits and possibilities of the method yields some prospective comments.

BESTIMMUNG DER THERMISCHEN EIGENSCHAFTEN NICHT-NEWTONSCHER FLÜSSIGKEITEN MITTELS EINER KOAXIALEN ZYLINDERZELLE

Zusammenfassung—Die Untersuchung befaßt sich mit der Ausarbeitung theoretischer Meßprinzipien und dem Aufbau einer Apparatur, die es gestattet, die thermischen Eigenschaften von Fluiden—insbesondere nicht-Newtonischer—zu bestimmen.

Ausgehend von einer stationären Theorie zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird ein instationärer Ansatz vorgeschlagen und detailliert beschrieben. Mit der vorgelegten Originalmethode ist es vor allem möglich, die spezifischen Wärmekapazitäten abzuschätzen. In der theoretischen Lösung tritt ein Eigenwertproblem auf, das mittels Variationsverfahren gelöst werden kann.

Planung und Ausführung von Apparaten zur Leitfähigkeitsmessung werden beschrieben. Sie wurden mit Eichsubstanzen geprüft, und anschließend erfolgte in kritischen Tests eine genaue Kalibrierung des Modells. Besondere Bedeutung wurde der Abschätzung der Fehler, die sich z. B. durch Zentrierungsmängel oder Wärmeverluste einstellen, beigemessen.

Apparat und theoretisch ausgearbeitete Entwicklungen wurden zur Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten und spezifischen Wärmekapazitäten von nicht-Newton'schen wäßrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und Temperaturen eingesetzt. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden gesammelt und gedeutet. Die Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen der Methode führte zu zukunftsweisenden Aussagen.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ КОАКСИАЛЬНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Аннотация — Эта работа связана с развитием теоретических основ измерений и с созданием ячейки, позволяющей просто получить теплофизические свойства жидкостей, в частности, неньютоновских жидкостей.

После обзора, касающегося применения стационарной теории для определения теплопроводности, предлагается и детально описывается нестационарная теория. С помощью этого оригинального метода можно в частности, определить теплоемкость.

В теоретическом анализе возникает задача о собственных значениях, решается с помощью вариационных методов.

Затем представлена конструкция и реализация ячейки; прибор был проградуирован калибровочными веществами и последующие тщательные эксперименты дали возможность получить точную калибровочную модель. Детально проведена оценка погрешностей, включающих, например, неравномерность обогрева или тепловые потери. Ячейка и теоретические разработки используются для определения теплопроводности и теплоемкости неньютоновских водных растворов различных концентраций и температур. Полученные экспериментальные результаты представлены в виде таблиц. Анализ ограничения и возможностей применимости метода позволяет сделать несколько перспективных выводов.