



Mise au point d'un calorimètre adiabatique utilisable avec des liquides

N. SEMMAR, J. L. TANGUIER et J. KLEINCLAUSS

Laboratoire Universitaire de Mécanique et d'Energétique de Nancy, Faculté des Sciences,
 Bd des Aiguillettes, BP 239, 54 506 Vandoeuvre Cedex, France

(Reçu le 16 septembre 1993 et sous forme finale le 15 octobre 1993)

Résumé—La conception d'un calorimètre adiabatique s'appuie sur une étude thermocinétique détaillée. La résolution de l'équation de la chaleur permet de définir les caractéristiques du montage expérimental. Dans le cas de solutions visqueuses pour lesquelles le transfert de chaleur est pseudo-conductif, on montre qu'il est possible de déterminer simultanément la chaleur massique et la diffusivité thermique. Sur le plan expérimental, des mesures de la chaleur massique effectuées sur l'eau et le glycérol permettent de vérifier la précision de 2% annoncée.

1. INTRODUCTION

LA CARACTÉRISATION des grandeurs thermophysiques est l'une des étapes indispensables précédant toute tentative de modélisation en transfert de chaleur. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit d'étudier des fluides à structure complexe. En effet, ceux-ci possèdent une viscosité apparente élevée et présentent souvent une rhéodépendance très marquée et un comportement fortement thermosensible.

La chaleur massique intervient dans l'équation du transfert conductif en régime instationnaire. Selon Quemada [1], en l'absence de cisaillement elle dépend essentiellement de la température et de la concentration massique.

L'étude de la chaleur massique de solutions visqueuses n'a fait l'objet que de quelques travaux refs. [2, 3]. Pour évaluer correctement cette grandeur physique, il convient d'effectuer des mesures directes sur des intervalles de température aussi réduits que possible. Ces conditions permettent, en plus, de s'affranchir d'une éventuelle thermodépendance de la chaleur massique.

Nous avons donc conçu et réalisé un calorimètre adiabatique de géométrie sphérique qui fonctionne entre 0 et 100°C. Chaque point de mesure correspond à un intervalle de température très réduit (1°C) qui peut être réglé à volonté.

Après avoir étudié l'évolution spatio-temporelle de la température à l'intérieur de la cellule calorimétrique, nous avons analysé les solutions du modèle thermocinétique que nous proposons. Nous pouvons ainsi dimensionner cette cellule et optimiser le déroulement automatique de la manipulation.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La cellule calorimétrique est l'élément principal du dispositif expérimental. Elle est le siège du processus

thermique qui conduit à la mesure de la chaleur massique. Les liquides échantillons contenus dans cette cellule sont chauffés par effet Joule grâce à une résistance électrique.

Le principe de mesure de la chaleur massique à l'aide de calorimètres adiabatiques a été particulièrement développé par Mainard et Kleinclauss [4] et se résume, pour chaque point de mesure, en deux séquences thermiques (Fig. 1) :

- une séquence de chauffage, pendant laquelle la température de la cellule calorimétrique varie d'une valeur uniforme T_0 à l'instant t_0 jusqu'à une température $T(r, t^*)$ à l'instant $t_0 + t^*$.

- Une séquence de mise en équilibre thermique pendant laquelle la température de la cellule calorimétrique tend vers une valeur uniforme T_1 . A l'instant t_1 , cette température devient alors la température T_0 du point de mesure suivant. Il faut noter que $T_1 - T_0$ ne varie que de 1–3°C suivant un réglage prédéfini.

Toutefois, il faut être certain que l'énergie apportée au récipient calorimétrique et à son contenu ne sert qu'à élever leur température, et qu'aucun échange parasite de chaleur ne peut avoir lieu avec le milieu environnant.

3. ETUDE THERMOCINETIQUE

3.1. Hypothèses

Des auteurs comme Dutta et Mashelkar [5] se sont intéressés à l'étude thermophysique des fluides complexes. Ces fluides, appelés aussi liquides structurés, possèdent pour la plupart un comportement thermomécanique original qui s'explique par la présence d'une structure interne propre. Nous pouvons citer à titre d'exemples : les graisses, les solutions de polymères, les pâtes ou les gels.

Dans ces milieux, le transfert de chaleur est essen-

NOMENCLATURE

a	diffusivité thermique [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	t^*	durée d'une séquence de chauffage [s]
c_p	chaleur massique du corps analysé [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]	T_0	température initiale de la séquence de chauffage [K]
e	épaisseur de l'élément chauffant [m]	T_1	température finale de la séquence de stabilisation [K].
K	indice de consistance [Pa s^n]		
L	rayon caractéristique [m]		
n	indice de comportement		
P^*	puissance capacitive des liquides [W]		
q_{p1}	densité de flux pariétal en r_1 [W m^{-2}]		
q_{p2}	densité de flux pariétal en r_2 [W m^{-2}]		
r	position radiale [m]		
r_1	rayon interne de l'élément chauffant [m]		
r_1^*	rayon externe de l'élément chauffant [m]		
r_2	rayon interne de la cellule calorimétrique [m]		
S_1	surface sphérique de rayon r_1 [m^2]		
S_1^*	surface sphérique de rayon r_1^* [m^2]		
t	temps [s]		

Symboles grecs

α_k, β_k	valeurs propres [m^{-1}]
β	coefficient de dilatation [K^{-1}]
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement [s^{-1}]
λ	conductivité thermique [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
μ	viscosité dynamique [Pa s^{-1}]
ρ	masse volumique [kg m^{-3}]
τ	contrainte de cisaillement [Pa].

Indices

$i = 1$	si $0 < r < r_1$
$i = 2$	si $r_1^* < r < r_2$.

tiellement convectif. Cependant, pour de faibles gradients de température, les courants convectifs sont très limités, surtout dans des espaces confinés.

Pour vérifier l'importance de la convection naturelle, il est commode d'utiliser le nombre de Rayleigh comme critère de contrôle. Selon plusieurs auteurs tels que Naziev [6], Scanlan *et al.* [7] ou Dutta et Mashelkar [5], pour de faibles nombres de Rayleigh ($Ra^* < 1000$), les effets de la convection sont négligeables et le transfert de chaleur est pseudo-conductif. De plus, Schrock et Starkman [8] ont montré que les espaces annulaires sphériques représentent la meilleure configuration géométrique pour réduire les courants de convection.

Notre cellule calorimétrique (Fig. 5) comporte deux volumes utiles sphériques dont les rayons caractéristiques sont respectivement 10 et 3,5 mm. L'épaisseur de l'élément chauffant est de 1,5 mm. Avec nos conditions expérimentales, la densité de flux pariétal apporté au niveau de l'élément chauffant est d'environ 100 W m^{-2} . La gamme de température concernée varie de 10–80°C. Pour vérifier que l'hypothèse pré-

cedente s'applique à notre configuration expérimentale, nous avons calculé le nombre de Rayleigh modifié (rapporté à la densité de flux) pour les deux températures extrêmes de la gamme.

Pour cela, nous considérons les fluides échantillons suivants :

Solution No. 1 : sirop de glucose (à 66% de matière sèche) ;

Solution No. 2 : Carboxyméthylcellulose (C.M.C.) à 3% ;

Solution No. 3 : Carbopol à 0.2%.

Si nous admettons, à juste titre, que les solutions No. 2 et 3 précitées possèdent un comportement pseudo-plastique qui peut être décrit par une loi d'Ostwald :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n.$$

Le nombre de Rayleigh généralisé est alors donné par :

$$Ra^* = Gr^* \cdot Pr^* \quad (1)$$

où Gr^* et Pr^* sont les nombres de Grashof et de Prandtl généralisés introduits initialement par Shenoy et Mashelkar [9] et communément admis pour des fluides pseudo-plastiques sous la forme :

$$Gr^* = \left(\frac{\rho^2 L^4}{K^2} \right) \left(\frac{g\beta q_p}{\lambda} \right)^2 \quad (2)$$

$$Pr^* = \left(\frac{\rho c_p}{\lambda} \right) \left(\frac{K}{\rho} \right)^{5/n+4} \cdot L^{2(n-1)/n+4} \left(\frac{g\beta q_p}{\lambda} \right)^{3(n-1)/n+4} \quad (3)$$

avec L rayon caractéristique tel que :

$$L = r_1 \quad \text{lorsque } i = 1$$

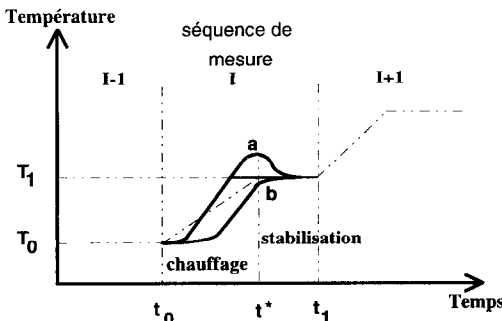


FIG. 1. Thermogramme type : (a) au voisinage de la résistance électrique ; (b) loin de la résistance électrique.

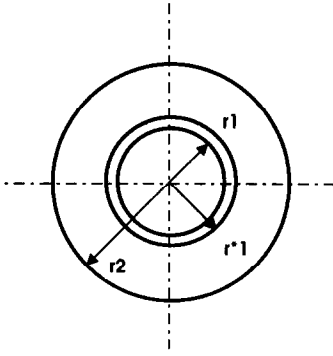


FIG. 2. Schéma simplifié de la cellule calorimétrique.

$$L = r_2 - r_1^* \text{ lorsque } i = 2 \text{ (Fig. 2).}$$

La solution No. 1 possède un comportement newtonien ($n = 1$, $K = \mu$). Dans ce cas particulier, nous retrouvons aisément la formulation classique du nombre de Rayleigh modifié :

$$Ra^* = \frac{\rho g \beta q_p L^4}{a \mu \lambda}. \quad (4)$$

L'évolution des paramètres rhéologiques (n , K) et de la viscosité dynamique (μ) en fonction de la température est déterminée expérimentalement suivant le modèle d'Arrhénius [10, 11] :

$$\text{Solution No. 1 : } \mu(T) = 1,15 \exp(-0,06T)$$

$$\text{Solution No. 2 : } K(T) = 9,85 \exp(-0,05T)$$

$$n(T) = 0,5 \exp(0,006T)$$

$$\text{Solution No. 3 : } K(T) = 16,01 \exp(-0,0146T)$$

$$n(T) = 0,327 \exp(0,003T).$$

Les autres propriétés thermo-physiques de ces solutions sont empruntées aux mêmes auteurs [10, 11].

Les résultats obtenus (Tab. 1) montrent que, dans le cas de solutions très visqueuses (solutions no. 2 et 3), le nombre de Rayleigh généralisé est effectivement inférieur à 10^3 . Dans ces conditions, l'effet des courants convectifs est très faible. Le transfert de chaleur est alors assimilable à celui qui se produit dans des solides peu conducteurs de la chaleur.

Cependant, pour la solution no. 1, les effets des courants convectifs ne sont plus négligeables. Cette situation n'est pas préjudiciable à la mesure de la chaleur massique. Au contraire, les temps de stabil-

isation thermique diminuent, ce qui réduit le temps nécessaire pour mesurer la chaleur massique. Il est clair que la présence de courants convectifs ne permet pas, alors, de déterminer la diffusivité thermique.

3.2. Mise en équation

Tenant compte des hypothèses précédentes et du protocole expérimental, l'équation de la chaleur en coordonnées sphériques, et pour une diffusion uniquement radiale, se résume à :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (5)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe 2, la température initiale T_0 d'un point de mesure correspond à la température finale T_1 du point précédent (Fig. 1). La condition initiale pour la séquence est alors :

$$T(r, 0) = T_0. \quad (6)$$

Le calorimètre étant adiabatique, la condition en r_2 est donnée par :

$$\frac{\partial T(r_2, t)}{\partial r} = 0. \quad (7)$$

D'autre part, la température reste finie au centre de la cellule, soit :

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0. \quad (8)$$

Pendant la séquence de chauffage, l'apport calorifique se produit au niveau de l'élément chauffant. Les conditions aux limites aux limites s'écrivent alors comme suit :

$$-\lambda \frac{\partial T(r_1, t)}{\partial r} = q_{p1} \quad (9)$$

et

$$-\lambda \frac{\partial T(r_1^*, t)}{\partial r} = q_{p2}. \quad (10)$$

Pour la séquence de mise en équilibre thermique, alors que $q_{p1} = q_{p2} = 0$, la condition initiale est :

$$T(r, 0) = T(r, t^*). \quad (11)$$

En fonction de la valeur de r , nous distinguons deux cas lors de la résolution pour la séquence de chauffage et un seul pour la séquence de mise en équilibre thermique.

Pendant la séquence de chauffage, l'équation de la chaleur (5) est traitée en prenant comme condition initiale $T(r, 0) = T_0$ avec comme conditions aux limites :

- les expressions (8) et (9) lorsque $0 < r < r_1$
- les expressions (7) et (10) lorsque $r_1^* < r < r_2$.

Pendant la séquence de mise en équilibre, l'équation de la chaleur est traitée en prenant comme condition

Tableau 1. Evolution du nombre de Rayleigh généralisé pour 3 solutions échantillons

T (°C)	Nombre de Rayleigh					
	Solution No. 1		Solution No. 2		Solution No. 3	
	i = 1	i = 2	i = 1	i = 2	i = 1	i = 2
10	16	0,25	2,3	0,03	1,1	0,02
80	6000	89	320	5,3	20	0,38

initiale $T(r, 0) = T(r, t^*)$ avec comme conditions aux limites les expressions (7) et (8).

3.3. Résolution des équations

Pour les deux premiers cas, nous posons: $\theta_i(r, t) = T_i(r, t) - T_0$.

En phase de chauffage, lorsque $0 < r < r_1$, en séparant les variables et en utilisant le théorème de superposition, nous aboutissons au résultat suivant :

$$\theta_1(r, t) = q_{p1} \left(\frac{3t}{\rho c_p r_1} + \frac{r^2}{2\lambda r_1} - \frac{3r_1}{10\lambda} - \frac{2}{\lambda r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_k^2} \frac{\sin \alpha_k r}{\sin \alpha_k r_1} e^{-\alpha_k^2 t} \right) \quad (12)$$

avec $\text{tg } \alpha_k r_1 = \alpha_k r_1$.

Nous avons calculé les 100 premières racines de l'équation transcendante par combinaison des deux méthodes numériques suivantes :

- prédiction-sélection : qui nous permet de localiser la racine au voisinage des points singuliers $k\pi/2$.
- Newton-Raphson : qui nous permet d'obtenir des précisions de l'ordre de 10^{-10} sur les valeurs propres α_k .

En phase de chauffage, lorsque $r_1^* < r < r_2$, en intégrant la solution en flux obtenue par séparation des variables, la solution finale se présente comme suit :

$$\theta_2(r, t) = q_{p2} \left(\frac{r_1^{*2}}{r_2^3 - r_1^{*3}} \right) \left(\frac{r_2^3}{\lambda r} + \frac{r^2}{2\lambda} - \frac{3(6r_2^5 - 5r_2^3 r_1^{*2} - r_1^5)}{10\lambda(r_2^3 - r_1^3)} + \frac{3t}{\rho c_p} \right) - \frac{2r_1^* q_{p2}}{\lambda(r_2 - r_1^*)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\beta_k^2} \cos \beta_k(r_2 - r) e^{-\alpha_k^2 t} \quad (13)$$

avec :

$$\beta_k = \frac{k\pi}{(r_2 - r_1^*)}$$

Pour la séquence de stabilisation, nous considérons :

$$\theta(r, t) = T(r, t) - T_1$$

où T_1 est déterminée par l'équation de la conservation de la quantité de chaleur. La solution est donnée par :

$$\theta(r, t) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \sin(\alpha'_k r) e^{-\alpha_k'^2 t}$$

$$A_k = \frac{\int_0^{r_2} \theta(r, t^*) \sin(\alpha'_k r) dr}{\int_0^{r_2} \sin^2(\alpha'_k r) dr} \quad (14)$$

avec $\text{tg } \alpha'_k r_2 = \alpha'_k r_2$.

Connaissant $\theta(r, t^*)$ pour les différentes positions radiales, nous avons calculé les 100 premières valeurs de A_k par la méthode de Gauss à huit points qui est

particulièrement efficace et qui nous évite par conséquent d'effectuer un calcul analytique lourd.

4. ANALYSE ET EXPLOITATION

Afin d'optimiser le processus thermique durant les séquences de chauffage et d'égalisation de température, nous avons déterminé la position de l'élément chauffant à l'intérieur de cette cellule.

4.1. Evaluation du flux

L'élément chauffant est constitué de deux enceintes sphériques en cuivre de 0.5 mm d'épaisseur, entre lesquelles est disposé un enroulement résistif. L'importante conductivité thermique du cuivre vis-à-vis des liquides échantillons permet de considérer, avec une très bonne approximation, que le champ de température est uniforme dans cet élément. Dans ces conditions, nous obtenons l'égalité des densités de flux à la paroi, soit alors :

$$-q_{p1} = q_{p2} = q_p = \frac{P^*}{(S_1 + S_2^*)} \quad (15)$$

Dans l'équation (15), nous avons négligé d'une part l'inertie de l'élément chauffant et d'autre part son épaisseur.

4.2. Position de l'élément chauffant

Nous constatons numériquement que, avec nos conditions expérimentales, les termes des sommations dans les équations (12) et (13) sont négligeables.

En écrivant l'égalité des flux de part et d'autre de l'élément chauffant, nous obtenons un rapport $r_1/r_2 = 0,791$ à 10^{-3} près. Ainsi, les quantités de chaleur emmagasinées sont identiques.

4.3. Evolution de la température

Afin d'estimer la densité de flux pariétal au niveau de l'élément chauffant, et par conséquent l'intensité du courant à apporter aux fils résistifs, nous avons calculé puis représenté sur la Fig. 3 l'évolution du rapport $X^* = \theta(r, t^*)/q_p$ à l'intérieur de la cellule.

Dans le cas de la solution no. 3, la Fig. 3(a) montre bien que les écarts de température entre d'une part l'élément chauffant, et d'autre part la surface extérieure ou le centre de la cellule, sont fonctions de la densité de flux pariétal q_p ainsi que du temps t .

Pour optimiser la procédure automatique, ces résultats sont pris en compte dans le programme de pilotage de la manipulation.

La Fig. 3(b) montre que la température θ_1 est pratiquement atteinte après un temps de stabilisation de 480 s.

4.4. Identification de la diffusivité thermique

L'étude thermocinétique nous permet de montrer, qu'à l'aide d'un seul processus expérimental, nous pouvons obtenir à la fois la chaleur massique et une

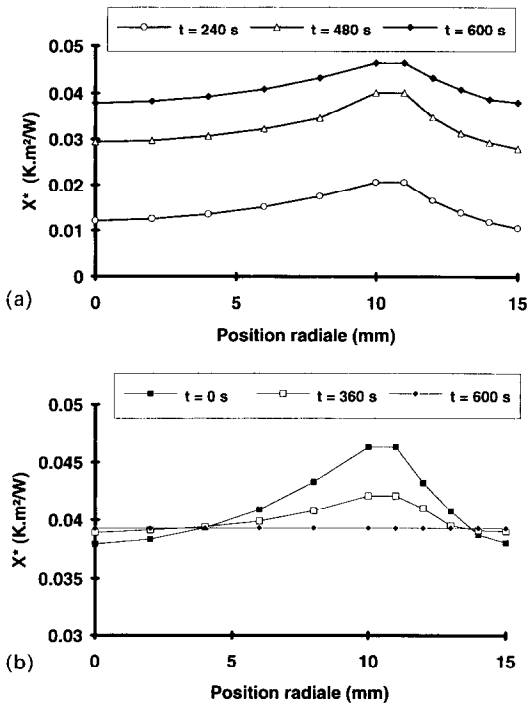


FIG. 3. (a) Evolution du rapport $X^* = q(r, t^*)/q_p$ pendant la séquence de chauffage. (b) Evolution du rapport $X^* = q(r, t^*)/q_p$ pendant la séquence de stabilisation.

estimation de l'ordre de grandeur de la diffusivité thermique des fluides fortement visqueux.

En effet, l'expression de la relation (12) écrite pour $r = 0$, devient :

$$\frac{\rho c_p \theta(0, t)}{q_p} = \frac{3t}{r_1} - \frac{3r_1}{10a} - \frac{2}{a} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_k} \frac{1}{\sin \alpha_k r_1} e^{-\alpha_k^2 t}$$

Elle peut se simplifier si les termes série sont négligés. Ceci est vrai pour des temps de chauffage importants (> 400 s). Dans ces conditions, cette dernière expression se réduit à :

$$\frac{\rho \cdot c_p \cdot \theta(0, t)}{q_p} = \frac{3 \cdot t}{r_1} - \frac{3 \cdot r_1}{10 \cdot a}$$

D'où nous déduisons, par identification, la valeur de la diffusivité à partir de l'enregistrement de la température au centre de la cellule en fonction du temps. La chaleur massique c_p est elle-même mesurée pendant la même séquence expérimentale.

5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Comme le montre la Fig. 4, le dispositif calorimétrique se compose de quatre éléments principaux :

- la cellule calorimétrique,
- une enceinte sphérique,
- une enceinte cylindrique,
- une enceinte à double paroi.

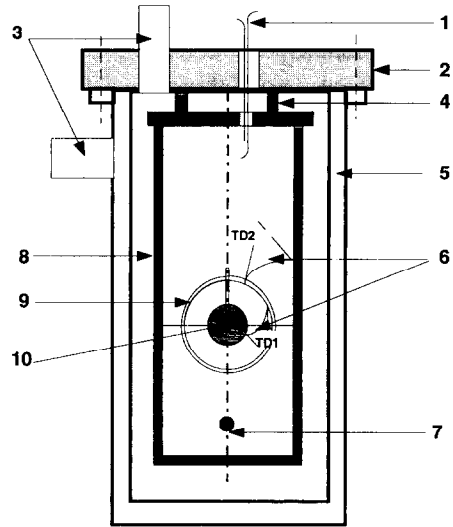


FIG. 4. Dispositif expérimental : 1. passages étanche ; 2. bride d'assemblage ; 3. tube de pompage ; 4. support en fibre de verre ; 5. enceinte à double paroi ; 6. thermocouples différentiels TD₁ et TD₂ ; 7. contre-poids ; 8. écran cylindrique ; 9. écran sphérique ; 10. cellule calorimétrique.

5.1. Cellule calorimétrique

Cette cellule (Fig. 5), de 30 mm de diamètre intérieur, contient l'élément chauffant qui apporte par effet Joule la chaleur nécessaire au fluide échantillon. Cet élément étant dimensionné, nous avons réalisé des enroulements chauffants sous forme bifilaire et en 'escargot' sur deux demi-enceintes sphériques en cuivre.

Ces résistances électriques sont en constantan gainé de polyamide. Afin de protéger ces enroulements, nous les avons encastés dans deux autres demi-enceintes. Le collage est réalisé avec une fine couche de vernis conducteur thermique qui permet de rigidifier l'ensemble. Cet élément chauffant est relié à des passages étanches qui assurent l'alimentation en courant.

Pour garder le calorimètre étanche, un joint plat de

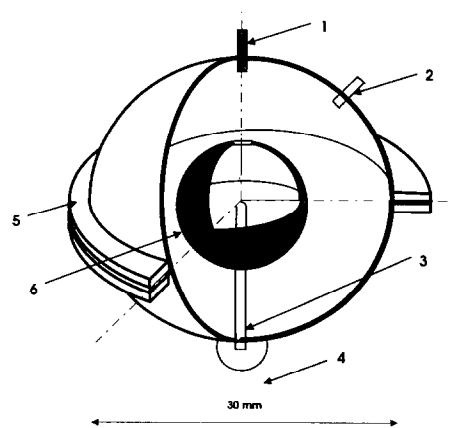


FIG. 5. Cellule calorimétrique : 1. event ; 2. passage étanche ; 3. tube pour thermocouple ; 4. crochet pour contre-poids ; 5. brides de serrage ; 6. élément chauffant.

0,5 mm d'épaisseur est disposé entre les brides de serrage du calorimètre. D'autre part, le collage d'un tube en téflon sur l'évent du calorimètre permet de garantir une bonne étanchéité sous une pression différentielle de 3 bars aussi bien au niveau du joint qu'au niveau du collage même.

La mesure de température se fait à l'aide d'un thermocouple type T étalonné suivant la norme NF C 42-321. Toutefois, nous avons pris soin de vérifier les valeurs de la température données par cet étalonnage.

Le thermocouple est disposé à l'intérieur du tube de mesure centré dans le calorimètre. Les différents composants mécaniques de cette cellule expérimentale sont nickelés pour faciliter l'entretien des surfaces intérieures et réduire l'émissivité de sa surface extérieure.

5.2. Enceinte sphérique

Pour réduire les échanges thermiques par rayonnement, un écran sphérique concentrique entoure le récipient calorimétrique. L'écran est constitué par des calottes sphériques sur lesquelles nous réalisons des enroulements chauffants.

Comme précédemment, et pour les mêmes raisons, les surfaces de cet écran sont nickelées. La cellule calorimétrique est parfaitement centrée grâce à un contre-poids. Les deux soudures d'un thermocouple différentiel (TD_1), appliquées sur les surfaces en regard, permet de maintenir, grâce à un système de régulation, un écart de température inférieur à $0,02^\circ\text{C}$.

5.3. Enceinte cylindrique

C'est le second écran thermique. Son rôle est de créer une zone isotherme autour de l'ensemble calorimètre-écran sphérique afin de diminuer encore les échanges de chaleur parasites. Le cylindre est en laiton et porte sur sa surface extérieure une résistance en constantan bobinée en spires.

Les fils de thermocouples, les fils d'amenée de courant et le tube en téflon sont plaqués contre la surface interne du cylindre, ce qui réduit les échanges par conduction. Au moyen d'un second thermocouple différentiel (TD_2) installé entre la surface intérieure du cylindre également nickelée et la surface extérieure de la sphère écran, et grâce à un système de régulation, nous maintenons la température des surfaces identique à celle du calorimètre. Nous limitons ainsi les échanges par rayonnement avec l'enceinte à double paroi.

5.4. Enceinte à double paroi

Tout l'ensemble précédent (calorimètre, écran sphérique, écran cylindrique) est placé dans une enceinte à double paroi. Celle-ci est plongée dans un vase de Dewar rempli de glace fondante. Après injection d'hélium entre les parois de l'enceinte, puis autour du calorimètre, tout le dispositif atteint une température voisine de 0°C . Nous réalisons ensuite un vide secondaire à l'intérieur de l'ensemble du dispositif. Les

échanges par convection sont donc réduits et la manipulation peut alors être lancée.

5.5. Estimation des déperditions thermiques

En supposant qu'un point de mesure de chaleur massique dure au maximum 20 min (10 min pour le chauffage et 10 min pour la stabilisation), les déperditions thermiques représentent 0,3% de la quantité de chaleur apportée au calorimètre. De plus, des mesures systématiques de la masse de l'échantillon de fluide permettent d'estimer que l'évaporation (dans le cas de l'eau) représente 0,05% de la masse totale. Cela conduit à une erreur supplémentaire par chaleur latente de 0,6% à 90°C .

L'utilisation de nanovoltmètres et d'un microampèremètre augmente l'incertitude de mesure sur la chaleur massique de 0,5%. Nous pouvons alors être certains que celle-ci est mesurée avec une précision de l'ordre de 2%.

5.6. Résultats expérimentaux—mesures de contrôle

Des essais réalisés sur l'eau distillée entre 30 et 80°C nous ont permis de tester ce dispositif expérimental. L'évolution de la chaleur massique est alors obtenue en effectuant la différence entre l'évolution de la capacité thermique du calorimètre vide et celle du calorimètre plein.

Nos résultats, Fig. 6, présentent une bonne cohérence avec ceux donnés dans la littérature par Touloukian et Makita [12].

Nous avons effectué un second essai de contrôle avec du glycérol $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$ de marque Prolabo à 98% de pureté.

Cet essai est particulièrement intéressant car la chaleur massique du glycérol est nettement inférieure à celle de l'eau. Ceci nous permet d'évaluer la sensibilité calorimètre.

D'autre part, le glycérol est une substance à viscosité relativement élevée tout comme celle des produits que nous nous proposons d'analyser (solutions de polymères).

Sur la Fig. 7, nous avons consigné les principaux résultats obtenus. La première série de mesure montre une disparité des résultats de 4% entre 295 et 325 K alors que la seconde série, effectuée dans les mêmes

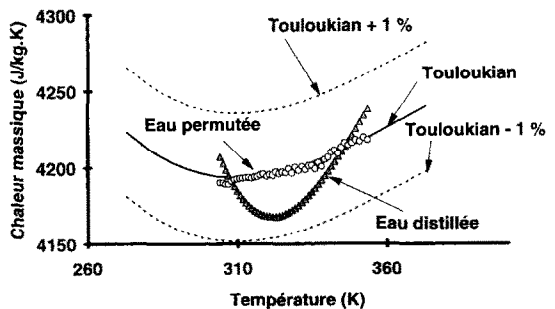


FIG. 6. Chaleur massique de l'eau obtenue expérimentalement.

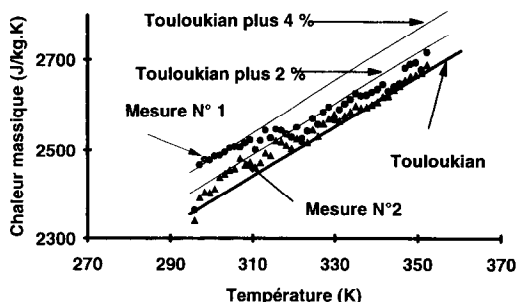


FIG. 7. Chaleur massique du glycérol obtenue expérimentalement.

conditions expérimentales, ne présente qu'une erreur relative inférieure à 2%.

Un phénomène de dégazage est à l'origine des imprécisions de la première série de mesures. Pour y remédier, nous préconisons un préchauffage du calorimètre rempli de substances visqueuses avant toute manipulation.

6. CONCLUSION

Les liquides structurés ou complexes possèdent des caractéristiques physiques fortement thermosensibles. Pour effectuer les mesures de chaleur massique, qui sont presque inexistantes, et examiner avec précision le comportement thermique des fluides non-Newtoniens, nous avons adapté, pour l'étude des liquides, un calorimètre adiabatique de géométrie sphérique.

Au préalable, nous avons développé une synthèse des transferts de chaleur au sein de la cellule calorimétrique. Nous avons ensuite dimensionné et réalisé la cellule. L'étude thermocinétique permet de prévoir, dans le cas d'une solution visqueuse, l'évolution de la température à l'intérieur du calorimètre. Par ailleurs, nous avons établi un modèle thermocinétique avec lequel nous identifions la diffusivité thermique pour des substances de grande consistance. Cette approche originale conduit à une détermination simultanée de deux grandeurs physiques par un même processus expérimental.

Sur le plan technique, le choix des matériaux répond aux impératifs de la mesure. Ainsi, le choix du cuivre pour la cellule calorimétrique assure une répartition

homogène de la température en surface d'autant plus que la géométrie est sphérique. Les précautions prises au niveau de l'isolation thermique du calorimètre autorisent des mesures précises. De plus, l'installation d'un ordinateur rend totalement autonome le déroulement de la manipulation.

Les mesures de contrôle effectuées sur l'eau et le glycérol montrent la fiabilité de notre calorimètre. Nous disposons donc d'un appareil parfaitement adapté à l'étude de la chaleur massique des liquides en général et des fluides visqueux en particulier.

REFERENCES

1. D. Quemada, Aspects généraux de la modélisation des propriétés thermorhéologiques des fluides complexes, *Rev. Gén. Therm.* **306-307**, 365-368 (1987).
2. Y. I. Cho and J. P. Hartnett, Non-Newtonian fluids in circular pipe flow, *Adv. Heat Transfer* **15**, 59-141 (1982).
3. D. Bellet, M. Singelin et C. Thirriot, Détermination des propriétés thermophysiques de liquides non Newtoniens à l'aide d'une cellule à cylindres coaxiaux, *Int. J. Heat Mass Transfer* **18**, 1177-1187 (1975).
4. R. Mainard et J. Kleinclauss, Calorimétrie adiabatique à symétrie sphérique. Dans *Metrologie des propriétés thermophysiques des matériaux* (J. Hladik), pp. 45-53. Masson, Paris (1990).
5. A. Dutta and R. A. Mashelkar, Thermal conductivity of structured liquids, *Adv. Heat Transfer* **18**, 161-239 (1987).
6. Ya. M. Naziev, Theoretical basis of determining the thermophysical properties of substances by a spherical calorimeter in a monotonic regime with variable characteristics of the material, Translated from *Teplofizika Visokikh Temperatur* **26**, 965-970 (1988).
7. J. A. Scanlan, E. Bishop and R. E. Powe, Natural convection heat transfer between concentric spheres, *Int. J. Heat Mass Transfer* **13**, 1857-1872 (1970).
8. V. E. Schrock and E. S. Strakman, Spherical apparatus for measuring the thermal conductivity of liquids, *Rev. Sci. Instr.* **29**(7), 625-629 (1958).
9. A. V. Shenoy and R. A. Mashelkar, Thermal convection in non-Newtonian fluids, *Adv. Heat Transfer* **15**, 143-225 (1982).
10. C. Nouar, Convection thermique pour un fluide rhéofluidifiant. Cas de l'écoulement de Couette Poiseuille, Thèse 3ème Cycle, INPL, Nancy (1986).
11. M. Naimi, R. Devienne and M. Lebouche, Study of Couette, Taylor and Poiseuille flow. Case of yield pseudoplastic fluid, Eurotherm, Seminar No. 5, 3-5 October, Compiègne (1988).
12. Y. S. Touloukian and T. Makita, *Thermophysical Properties of Matter No. 6, Specific Heat of Non-Metallic Liquids and Gases*. IFI-Plenum, New York (1970).

ADAPTATION OF AN ADIABATIC CALORIMETER TO LIQUIDS

Abstract—The conception of an adiabatic calorimeter is the result of a detailed thermokinetic study. The solutions of the equation of heat leads to fix some characteristics of the apparatus. In the case of viscous solutions, for which the heat transfer is pseudo-conductive, it is shown that specific heat and thermal diffusivity can be evaluated in the same sequence of measurement. For viscous solutions the precision of specific heat is lower than 2%. Check measurement with water and glycerol are detailed in this paper.