Conductivité thermique d'un liquide saturé polyatomique et non polaire

JEAN GOSSE

Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03, France

(Received 11 September)

Résumé—La loi des états correspondants est décrite en introduisant le parachor dans les grandeurs de référence. La structure de la molécule est ainsi prise en compte. Exploitant des données expérimentales rassemblées par Touloukian et al. (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 3, I.F.I. Plenum (1970)), on établit des formules qui permettent le calcul de la conductivité thermique des liquides saturés, polyatomiques, non polaires (simples).

INTRODUCTION

Les données expérimentales fiables sur la conductivité thermique des liquides sont rares à cause des difficultés de mesure. D'autre part les estimations à partir de méthodes semi-empiriques, dérivées des formules classiques de Weber (1885) ou de Bridgman (1923), sont assez peu précises car les erreurs constatées sont fréquemment de l'ordre de 10% et peuvent atteindre 30%. Leur défaut principal est de requérir la connaissance d'autres grandeurs thermodynamiques. On citera ici en example la formule de Robbins et Kingrea [1] dérivée pour les liquides organiques de l'approche de Weber et reconnue comme étant la plus satisfaisante: cette formule nécessite la donnée de la masse volumique, de la chaleur massique à pression constante, de l'enthalpie de changement d'état à la température d'ébullition normale.

Le point remarquable soulevé par l'approche de Robbins et Kingrea est qu'un facteur correctif H, appelé "structural hindrance factor", tient compte des particularités structurelles du liquide organique (fonction chimique, types de liaisons, nature des atomes de substitution: Br, Cl, F, I ou OH). Ceci doit être rapproché d'une étude antérieure de Sakiadis et Coates, ainsi qu'une autre de Rahalkar et al. [2, 3]: les auteurs constatent que la loi des états correspondants est incapable de rassembler en une formule réduite unique la variation de la conductivité thermique en fonction de la température. Ils sont conduits à différencier les liquides organiques par l'appartenance à une famille d'hydrocarbures ou par leur fonction chimique.

Dans une étude limitée à la variation linéaire de la conductivité en fonction de la température

$$\lambda = \lambda_0 - aT \tag{1}$$

Missenard [4, 5] a constate que les droites représentatives (λ, T) convergent en un point caractéristique de la série homologue ou du groupe

chimique des liquides. Il a aussi trouvé que la valeur de la conductivité thermique à $T=273\,\mathrm{K}$ semble dépendre de l'appartenance à la série ou au groupe.

Ainsi plusieurs auteurs ont mis en évidence la nécessité de prendre en considération la nature chimique pour évaluer la conductivité thermique des liquides. Sans insister ici, on notera que des conclusions semblables ont été avancées pour le calcul des chaleurs molaires des liquides [6]. Le but de la présente étude est de montrer comment on peut justifier ces observations à partir du principe des états correspondants récemment élargi par introduction du parachor dans l'ensemble des grandeurs qui caractérisent l'état du fluide [7, 8].

En 1924, Sugden [9] a défini le parachor P (molaire) à partir des mesures de la tension interfaciale d'un très grand nombre de liquides saturés:

$$P = M\gamma^{1/4}/(\rho_1 - \rho_v)$$

avec M masse molaire, γ tension interfaciale, et ρ_1 et ρ_v masse volumique du liquide et de la vapeur, à la même température que γ .

Sugden a donné une table de calcul de P par sommation d'incréments caractéristiques attribués aux atomes dans la molécule et aux types de liaisons. Les travaux qui ont suivi ceux de Sugden ont été synthétisés par Quayle [10] qui a perfectionné la table des incréments et dressé une liste d'un très grand nombre de corps organiques.

Le parachor, introduit parmi les grandeurs physiques indépendantes qui caractérisent l'état du fluide, présente deux avantages:

- (a) reflètant l'influence de l'architecture de la molécule sur les propriétés thermophysiques du fluide, il est calculable simplement à partir de la formule chimique développée du fluide;
- (b) c'est une grandeur qui possède une dimension et donc qui peut être exploitée dans la détermination des groupements adimensionnels. Sugden utilisait le

296

NOMENCLATURE

a constante, équation (1)

G grandeur thermophysique du fluide

k constante de Boltzmann

m masse de la molécule, M/N

M masse molaire

N nombre d'Avogadro

p pression

P parachor molaire

R constante du gaz parfair, kN

T température absolue

V volume molaire

Z facteur de compressibilité, pV/RT.

Symboles grecs

ν tension interfaciale

énergie caractéristique de Lennard-Jones

λ conductivité thermique

 ρ masse volumique

σ distance caractéristique de Lennard-Jones

ω facteur acentrique de Pitzer.

Indice inférieur

c relatif au point critique

cal relatif au calcul

exp relatif à l'expérience.

Indice supérieur

relatif à la forme réduite avec le système de référence M, R, p_c , T_c , P.

système d'unités cm-g-s-mol et les valeurs tabulées [10] sont transposables dans le système international d'unités:

1 unité cm-g-s-mol

=
$$10^{-15/4} \, kg^{1/4} \, m^3 \, s^{-1/2} \, kmol^{-1}$$

= $1,7783.10^{-7} \, kg^{1/4} \, m^3 \, s^{-1/2} \, mol^{-1}$.

L'analyse dimensionnelle élargie par la notion de parachor a été appliquée aux paramètres de Lennard-Jones [7]. Il ressort de cette étude que: (1) les fluides diatomiques non quantiques ne se différencient pas des fluides polyatomiques simples, c'est-à-dire non polaires; (2) les fluides peu polaires peuvent être assimilés à des fluides simples.

La notion d'états correspondants basée sur le parachor a été appliquée aux fluides travaillant dans les caloducs [8]. Toutefois cet exemple traité n'est pas pleinement démonstratif car les grandeurs thermophysiques considérées ayant la dimension d'une densité de flux de chaleur, leur groupement adimensionnel associé ne font pas intervenir explicitement la parachor. On verra plus loin qu'il n'en est pas de même à propos de la conductivité thermique.

La présente étude reprendra la démarche suivie dans [8] en appliquant le principe des états correspondants à la conduction thermique des liquides saturés simples. Pour dégager la loi de similitude entre ces liquides on utilisera des données expérimentales qui ont fait l'objet d'une analyse sélective [11].

ETATS CORRESPONDANTS DES FLUIDES SIMPLES

L'état d'un fluide simple peut être complètement déterminé par les paramètres suivants [7]:

- (a) m, masse de la molécule;
- (b) ε et σ , énergie et distance caractéristiques de

Lennard-Jones (paramètres d'interaction moléculaire);

- (c) k, constante de Boltzmann;
- (d) P/N, parachor moléculaire (N, nombre d'Avogadro);
- (e) deux des trois grandeurs thermodynamiques p (pression), T (température absolue) ou V/N (volume rapporté à la molécule, si V volume molaire).

Cette liste donne l'inventaire descriptif avec le nombre suffisant des éléments nécessaires pour fixer l'état du fluide: toute autre grandeur thermophysique G est alors fonction des éléments de la liste dans laquelle on choisira p et T comme grandeurs thermodynamiques indépendantes. Ainsi:

$$G = G(m, \varepsilon, \sigma, k, P/N, p, T).$$
 (2)

Il a été montré que pour les fluides simples les paramètres de Lennard-Jones sont liés aux conditions thermodynamiques p_c , T_c , V_c/N atteintes au point critique [7]. On peut donc [8] remplacer ε et σ dans (2) par p_c , T_c , V_c/N , et choisissant une description à l'échelle de la mole (avec R = kN, M = mN) l'expression (2) s'écrit:

$$G = G(M, R, p_c, T_c, V_c, P, p, T).$$
 (3)

On obtient une forme réduite de G en appliquant l'analyse dimensionnelle avec M, R, p_e, T_e, P pour grandeurs de référence dans le système longueur-masse-temps-température-mole:

$$G^+ = G^+(p^+, T^+, Z_c)$$
 (4)

avec

$$p^+ = p/p_c$$

pression réduite

$$T^+ = T/T$$

température réduite

$$Z_{\rm c} = V_{\rm c} p_{\rm c} / RT_{\rm c}$$

facteur de compressibilité au point critique ($Z_c = V_c^+$). Ainsi deux fluides simples α et β seront dans des états correspondants si :

$$p_{\alpha}^{+} = p_{\beta}^{+}; \quad T_{\alpha}^{+} = T_{\beta}^{+}; \quad (Z_{c})_{\alpha} = (Z_{c})_{\beta}.$$

Il en résultera qu'une propriété thermophysique quelconque des fluides α et β se trouvera dans des conditions homologues:

$$G_{\alpha}^{+}=G_{\beta}^{+}$$
.

On ne considèrera dans la suite que la conductivité thermique λ dont la forme réduite est

$$\lambda^{+} = \lambda (T_c/p_c P)^4 (MT_c^3)^{1/2}.$$
 (5)

Malencontreusement $Z_{\rm c}$ est connue avec une imprécision relativement importante eu égard à la faible étendue du domaine de variation de $Z_{\rm c}$; il y a intérêt à lui substituer un autre paramètre auquel il est lié. Le plus usité est le facteur acentrique de Pitzer:

$$\omega = -[\log p^+(\dot{a} T^+ = 0.7)] - 1$$

défini sur la courbe d'équilibre liquide-vapeur à $T^+ = 0.7$; ce paramètre varie entre zéro et 1 environ. L'expression (4) associée à (5) devient ainsi

$$\lambda^+(p^+,T^+,\omega)$$
.

Puisque sur la courbe de saturation la pression est fonction de la température, la conductivité thermique des liquides simples saturés (et aussi des gaz simples saturés) est uniquement fonction de la température et du facteur acentrique:

$$\lambda_{\text{liq.sat.}}^+(T^+,\omega)$$
.

N'ayant pas à craindre d'ambiguité puisque l'étude se limite au cas des liquides saturés, on écrira par la suite, pour alléger l'écriture:

$$\lambda^+(T^+,\omega). \tag{6}$$

DOMAINE DE VARIATION LINEAIRE DE λ

Lorsque l'état du liquide saturé n'est pas trop proche du point critique et que le domaine de variation de la température est restreint, la conductivité évolue assez faiblement et on peut admettre que la variation est linéaire.

La plupart des mesures concerne le domaine $0,45 < T^+ < 0,60$; des données expérimentales provenant de diverses sources sont rassemblées, discutées et unifiées en formule (1) pour une douzaine de corps simples environ [11]. Compte tenu de ce qui précède, l'expression linéaire (1) peut être mise sous forme réduite:

$$\lambda^+ = \lambda_0^+ - a^+ T^+ \tag{7}$$

avec λ^+ et λ_0^+ calculés à partir de λ_0 et a en appliquant (5) et

$$a^+ = a(T_c/p_cP)^4(MT_c^3)^{1/2}$$
.

La Table 1 qui résume le traitement des données prises dans [11] donne les valeurs des deux coefficients λ_0^+ et a^+ en classant les corps par valeur croissante de ω . Les grandeurs thermophysiques utilisées sont précisées en Annexe. On constate que λ_0^+ augmente de façon monotone avec ω comme l'illustre la Fig. 1, et on peut proposer l'expression suivante :

$$10^{-5}\lambda_0^+ = 1.1 + 5.6\omega - 12.95\omega^2 + 58.7\omega^3$$

$$(0 < \omega < 0.5). \quad (8)$$

En outre, le rapport a^+/λ_0^+ est peu variable autour de la moyenne 0,73. Il faut signaler que cette observation est compatible avec la remarque de Missenard [5] selon laquelle la température T_0 correspondant à la situation fictive $\lambda=0$ dans (1) serait telle que le rapport T_0/T_c varierait peu pour un ensemble de corps: en effet $T_0/T_c=\lambda_0^+/a^+$.

Ainsi, exploitant les données fournies par [11], la loi des états correspondants conduit à formuler la conductivité thermique des liquides simples saturés par

Table 1. Variation de $10^{-5}\lambda_0^+$ et $10^{-5}a^+$ (équation (7)) en fonction du facteur acentrique ω

Nom	Formule	ω	$10^{-5}\lambda_0^+$	$\frac{10^{-5}a^{+}}{0,841}$	
Methane	CH₄	0,008	1,05		
Monoxyde de carbone	CO	0,039	1,27	1,05	
Ethylène	C_2H_4	0,083	1,71	1,37	
Tetrachlorure de carbone	CCl ₄	0,193	2,34	1,55	
n-Butane	C_4H_{10}	0,198	1,96	1,28	
Benzène	C_6H_6	0,212	2,51	1,54	
Dioxyde de carbone	CO_2	0,224	1,95	1,63	
n-Pentane	C_5H_{12}	0,252	2,70	1,89	
n-Hexane	C_6H_{14}	0,30	3,22	2,02	
n-Heptane	C_7H_{16}	0,351	3,85	2,44	
n-Octane	C_8H_{18}	0,395	5,23	3,92	
n-Nonane	C_9H_{20}	0,45	6,41	5,11	
n-Decane	$C_{10}H_{22}$	0,50	7,83	6,69	

298 J. Gosse

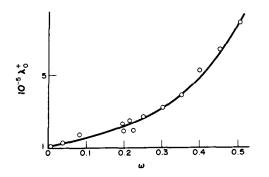


Fig. 1. Variation de λ_0^+ en fonction du facteur acentrique ω pour quelques corps simples.

$$\lambda^{+}(T^{+},\omega) = [1 - 0.73T^{+}]\lambda_{0}^{+}(\omega) \tag{9}$$

avec $\lambda_0^+(\omega)$ donné par (8), ceci pour le domaine

$$0 < \omega < 0.5$$

 $0.45 < T^+ < 0.6$

EXEMPLE D'APPLICATION

Il convient de vérifier la fiabilité de l'analyse précédente en comparant les valeurs expérimentales de la conductivité thermique de quelques corps avec les valeurs tirées de l'application de (8) et (9). Les données nécessaires au calcul sont précisées an Annexe pour Dimethyl 2,2-Butane, Dimethyl 2,3-Butane, Methyl 2-Pentane, Trimethyl 2,2,4-Pentane et Chlore. La méthode est simple: T étant fixé, on calcule T^+ puis λ^+ par (8) et (9) et enfin λ par (5). Les résultats sont résumés dans la Table 2. On constate que l'écart relatif δ entre les valeurs calculées et expérimentales sont acceptables.

La conductivité thermique du Chlore a été prédite correctement et cela parait normal puisque la famille des corps diatomiques (non quantiques) ne se différencie pas des corps polyatomiques simples relativement aux paramètres de Lennard-Jones [7]. Malheureusement l'application à d'autres corps diatomiques n'apporte pas de satisfaction: pour le Fluor et le Brome, le calcul conduit à des valeurs élevées par rapport à l'expérience avec δ respectivement égal à 0,3 et 0,2 en prenant pour référence les données de [11]. La déviation est encore plus forte, dans le même sens, pour l'oxygène et l'azote; or pour ces deux corps les valeurs recommandées dans [11] ont été établies en écartant des résultats expérimentaux jugés erronés parce que trop élevés. En conclusion, on ne peut que s'associer aux auteurs Touloukian, Liley et Saxena, pour souhaiter un complément d'expérimentation sur les diatomiques.

TEMPERATURES ELEVEES

La loi linéaire (1) ainsi que son exploitation (9) n'est acceptable que lorsque la température varie loin du point critique. Riedel [16] a proposé pour toute l'étendue de température jusqu'au point critique où λ_e y est la conductivité thermique:

$$\lambda = \lambda_c [1 + 6.7(1 - T^+)^{2/3}]. \tag{10}$$

Cette expression est compatible avec (1) dans le domaine de linéarité, compte tenu des imprécisions expérimentales [6]. Toutefois à proximité du point critique l'expression (10) s'écarte fortement, par excès, avec ce qui est exploitable dans [11].

Tout en conservant la même forme, on réduit la déviation aux températures élevées en choisissant les valeurs 5,31 et 0,628 à la place de 6,7 et 2/3. En outre, la valeur λ_c étant rarement connue, il est avantageux de considérer une température T_1 telle que

Table 2. Comparaison des valeurs calculées de conductivité thermique avec des données d'expérience pour quelques liquides simples saturés

Nom	T(K)	$\lambda_{\rm exp}(\mathbf{W} \mathbf{m}^{-1} \mathbf{K}^{-1})$	λ_{cal}	$\delta = (\lambda_{ m cal} \! - \! \lambda_{ m exp})/\lambda_{ m exp}$
Dimethyl 2,2-Butane	293	0,102 [12]	0,103	0,01
	302	0,0992 [12]	0,101	0,02
	311	0,0962 [2]	0,0985	0,02
	316	0,0954 [12]	0,0971	0,02
Dimethyl 2,3-Butane	305	0,104 [12]	0,100	-0.04
	311	0,102 [2]	0,0985	-0.035
	322	0,0996 [12]	0,0956	-0.04
Methyl 2-Pentane	305	0.108 [2]	0.108	0
	310,9	0,107 [12]	0,106	-0.01
	322	0,103 [12]	0,103	0
Trimethyl 2,2,4-Pentane	293	0,102 [13, 15]	0.103	0,01
	303	0,0988 [14]	0.101	0.02
	311	0,0967 [2, 12]	0,0997	0,03
	350	0,0841 [12]	0,0907	0,08
Chlore	190	0,185 [11]	0,185	0
	210	0.176 [11]	0,176	0
	260	0,154 [11]	0,151	-0,019

 $T_{\rm l}/T_{\rm c} \simeq 0,45$ et de calculer la conductivité $\lambda_{\rm l}$ par la méthode basée sur la loi linéaire et exposée plus haut. La conductivité thermique à une température T quelconque sera alors calculée à partir de la formule suivante :

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{1 + 5,31(1 - T_1^+)^{0,628}} [1 + 5,31(1 - T^+)^{0,628}]. \tag{11}$$

Cette expression établie en l'absence d'un très grand nombre de données expérimentales ne prétend pas à l'universalité mais elle veut simplement élargir le domaine linéaire vers les températures réduites proches de 0,85.

CONCLUSION

Il a été montré comment décrire complètement la loi des états correspondants en incluant le parachor dans les grandeurs de référence. Le groupement adimensionnel relatif à la conductivité thermique contient explicitement le parachor ce qui permet de comprendre pourquoi des formules empiriques proposées pour le calcul de la conductivité thermique des liquides saturés prennent en compte l'appartenance à des groupes chimiques particuliers.

L'analyse dimensionnelle n'a pas de vertu démonstrative mais elle présente l'intérêt pratique indiscutable de mettre en ordre les données expérimentales et de permettre une interpolation lorsqu'est nécessaire l'évaluation d'une donnée manquante.

REFERENCES

 L. A. Robbins and C. L. Kingrea, Estimate thermal conductivity, *Hydrocarb. Process. Petrol. Refin.* 41(5), 133-136 (1962).

- 2. B. C. Sakiadis and J. Coates, Studies of thermal conductivities of liquids, A.I.Ch.E. Jl 1, 275-288 (1955).
- A. K. Rahalkar, D. S. Viswanath and N. R. Kuloor, Prediction of thermal conductivity of organic liquids a corresponding states approach, *Indian J. Technol.* 7, 67-74 (1969).
- 4. A. Missenard, Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leur mélanges. Eyrolles, Paris (1965).
- A. Missenard, Recherches sur la conductivité des liquides et des gaz organiques. Cahiers de la thermique. I.F.E., Paris (1971).
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Edn. McGraw-Hill, New York (1977).
- J. Gosse, Sur l'estimation des paramètres de Lennard-Jones pour les fluides polyatomiques non polaires, C.R. Acad. Sci. Paris 303, série II, 535-538 (1986).
- 8. J. Gosse, The thermophysical properties of fluids on liquid-vapour equilibrium—an aid to the choice of working fluids for heat pipes, 6th Int. Heat Pipe Conference, Grenoble (May 1987).
- S. Sugden, A relation between surface tension, density and chemical composition, J. Chem. Soc. 125, 1177– 1189 (1924).
- O. R. Quayle, The parachor of organic compounds, *Chem. Rev.* 53, 439-589 (1953).
- Y. S. Touloukian, P. E. Liley and S. C. Saxena, Thermal conductivity—nonmetallic liquids and gases. In *Ther*mophysical Properties of Matter, Vol. 3. I.F.I. Plenum (1970).
- W. J. Scheffy and E. F. Johnson, Thermal conductivities of liquids at high temperatures, Ann. Meet. Am. Inst. Chem. Engrs, St. Paul, Minnesota (Sept. 1959); cité dans [2].
- V. P. Frontasev and M. Y. Gustov, Zh. Tekh. Fiz. 29, 1279–1284 (1959); cité dans [2].
- L. P. Fillipov, Vest. Mosk. Univ. Ser. Fiz. 9, 45 (1954);
 cité dans [2].
- 15. L. Riedel, Mitt. Kältetech. Inst. Karlsruhe (2) (1948); cité dans [2].
- L. Riedel, Neue Wärmeleitfähigkeitmessungen an organischen Flüssigkeiten, Chemie-Ingr-Tech. 23, 321– 324 (1951).

ANNEXE

Nom	M	$T_{\rm c}(k)$	$10^{-5}p_{\rm c}({\rm Nm^{-2}})$		P (Sugden)	
Méthane	16	191	46,6	72,6		
Monoxyde de carbone	28	133	35,4	61,6		
Ethylène	28	283	51,2	99,5		
Tetrachlorure de carbone	153,8	556,4	45,6	219,9		
n-Butane	58,1	425,2	37,9	,9 190,3		
Benzène	78,1	532,8	38,4	242,8		
Dioxyde de carbone	44	304,2	73,8	,8 79		
n-Pentane	72,1	469,7	33,7	33,7 2		
n-Hexane	86,2	507,3	30,1	,1 270,7		
n-Heptane	100,2	540,1	27,4	27,4 3		
n-Octane	114,2	568,7	24,9		351,1	
n-Nonane	128,3	594,6	22,9		391,1	
n-Decane	142,3	617,6	21,1		431,2	
Nom	M	$T_{\rm c}$	$10^{-5}p_{\rm c}$	P	ω	
Dimethyl 2,2-Butane	86,2	488,7	30,8	266,4	0,238	
Dimethyl 2,3-Butane	86,2	499,9	31,3	266,2	0,247	
Methyl 2-Pentane	86,2	497,5	30,1	271	0,279	
Trimethyl 2,2,4-Petane	114,2	544	25,6	349,9	0,303	
Chlore	70,9	417,2		110	0.0739	

J. Gosse

THERMAL CONDUCTIVITY OF NON-POLAR POLYATOMIC SATURATED LIQUID

Abstract—The law of corresponding states is enlarged by the introduction of the parachor. In this way the structure of the molecule is taken into account. On the basis of experimental data collected by Touloukian et al. (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 3, I.F.I. Plenum (1970)), correlations are set up to allow the prediction of the thermal conductivity of non-polar (simple) polyatomic saturated liquids.

WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON NICHT-POLAREN MEHRATOMIGEN GESÄTTIGTEN FLÜSSIGKEITEN

Zusammenfassung—Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände wurde durch Einführen des Parachors erweitert. Auf diese Weise wurde die Struktur des Moleküls berücksichtigt. Aufbauend auf experimentellen Daten—gesammelt von Touloukian et al. (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 3, I.F.I. Plenum (1970))—wurden Korrelationen entwickelt, die eine Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von nicht-polaren mehratomigen (einfachen) gesättigten Flüssigkeiten zulassen.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕПОЛЯРНОЙ МНОГОАТОМНОЙ ЖИДКОСТИ

Авнотация—Показано, что область применимости закона соответствующих состояний расширяется за счет введения парахора. В этом случае учитывается структура молекулы. На основе экспериментальных данных, полученных Толукяном и др. [Thermophysical Properties of Matter, Vol. 3, I.F.I. Plenum (1970)], выведены зависимости, позволяющие рассчитать теплопроводность неполярных (простых) многоатомных жидкостей.