

ETUDE D'UNE METHODE DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES SELS FONDUS

CHRISTIAN GUILPIN et JOCELYNE GARBARZ-OLIVIER

Laboratoire de Physique des Liquides Ioniques, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 12 juillet 1979)

ABSTRACT

A method of measuring the thermal conductivity λ of fused salts is investigated, and values obtained for PbCl_2 , CdCl_2 , ZnBr_2 , CdI_2 , CdBr_2 , and CuCl . To an electrolytic cell is applied a voltage high enough to induce electrolyte vaporization near one of the two electrodes by the Joule effect. The vaporization temperature is reached after a time lapse which is measured from the current—time curves of the cell, there being a current drop when vaporization occurs. This time lapse can also be computed from the heat transfer equation as a function of λ . The appropriate value of λ is that which makes the calculated time equal the measured time. Experimental techniques and calculations are given.

RESUME

Une méthode de mesure de la conductibilité thermique λ des sels fondus est décrite, et nous donnons les résultats obtenus pour quelques sels fondus: PbCl_2 , CdCl_2 , ZnBr_2 , CdI_2 , CdBr_2 , CuCl . Le principe est de faire passer un courant intense dans une cellule d'électrolyse contenant le sel fondu étudié, de sorte que l'effet Joule provoque la vaporisation de l'électrolyte au voisinage de l'une des électrodes.

Le temps nécessaire pour obtenir la vaporisation est déduit des courbes courant—temps, le courant traversant la cellule chute brusquement quand le changement de phase se manifeste sur l'une des électrodes. Ce temps est d'autre part calculé à partir de l'équation de la chaleur (avec chaleur dégagée dans la masse), en fonction de λ . La valeur convenable de λ est celle qui assure l'égalité entre le temps mesuré sur la courbe courant—temps et le temps calculé.

En outre, on décrit la technique expérimentale utilisée ainsi que la technique de calcul.

LISTE DES SYMBOLES UTILISES

λ	conductivité thermique du bain
t	le temps
t_i	le temps d'induction mesuré
t_c	le temps d'induction calculé
I	l'intensité traversant le circuit d'électrolyse
j	la densité de courant au voisinage de l'électrode de travail
V_c	la tension critique provoquant l'effet d'électrode
V	la tension imposée aux bornes de la cellule d'électrolyse
T	la température en degré Celsius ou en kelvins

T_0	la température initiale du bain
T_e	la température d'ébullition du bain
P	la densité de puissance volumique
c	la capacité calorifique massique
R	la constante des gaz parfaits
$\langle z \rangle$	la valeur moyenne de la grandeur z où z représente une grandeur quelconque
r_0	le rayon de l'électrode cylindrique de travail
h	la hauteur d'électrode de travail immergée
u	variable énergétique adimensionnelle à la température T
u_0	constante énergétique adimensionnelle à la température T_0
x	variable d'espace adimensionnelle
I_0	paramètre ayant la dimension d'une intensité électrique
E, E'	énergie d'activation figurant dans la loi de conductivité électrique du sel fondu étudié
ρ	résistivité électrique du sel
σ	conductivité électrique du sel
μ	la masse volumique
τ	variable temporelle adimensionnelle
α^2	coefficient adimensionnel positif
ξ	variable représentant une température adimensionnelle
ξ_0	constante adimensionnelle égale à $\xi(T_0)$
δx	pas du maillage spatial utilisé lors de l'intégration numérique
δt	pas du maillage temporel utilisé lors de l'intégration numérique
Δ	l'opérateur de Laplace

INTRODUCTION

Nous avons dans un travail antérieur étudié le "claquage" des électrolytes liquides traversés par des courants I intenses [1—5]. Ce claquage est obtenu quand la puissance dissipée par unité de volume ρj^2 (ρ est la résistivité et j la densité de courant) est suffisante pour provoquer l'ébullition du liquide dans une région de la cellule.

Ce claquage est facilement obtenu en utilisant une cellule d'électrolyse très dyssymétrique, l'une des électrodes ayant une surface beaucoup plus petite que l'autre. L'ébullition de l'électrolyte se produit alors sur l'électrode de petite surface, où ρj^2 est maximum. Ces phénomènes sont connus sous le nom d'effet d'anode ou d'effet de cathode suivant la nature de l'électrode près de laquelle la vaporisation se produit.

Si c'est la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse qui est imposée, l'apparition d'un effet d'électrode se traduit par une chute du courant traversant la cellule quand cette tension appliquée atteint une certaine valeur critique V_c .

D'autre part, si une tension supérieure à la valeur critique V_c est imposée à la cellule, la chute de courant — c'est à dire le claquage — apparaît un certain temps après la fermeture du circuit (temps d'induction t_1). Nous avons pu montrer antérieurement, par intégration de l'équation de la chaleur, que le temps d'induction est précisément égal au temps nécessaire pour porter la

température de l'électrolyte à sa température d'ébullition [1,4].

Nous avons eu alors l'idée d'utiliser les expériences décrites ci-dessus pour déterminer la conductibilité thermique λ . La mesure directe de la conductibilité thermique des sels fondus étant particulièrement délicate, c'est à eux que nous avons choisi d'appliquer notre méthode.

PRINCIPE DE LA MESURE DE λ

Généralités

La méthode consiste donc à provoquer un effet d'électrode dans une cellule d'électrolyse remplie d'un sel fondu à la température T_0 . La tension appliquée V étant maintenue constante avec $V > V_c$, on enregistre les variations du courant en fonction du temps t , à partir de l'instant de fermeture du circuit. Ces courbes sont caractérisées par une chute rapide du courant au temps t_i , quand la température d'ébullition du sel fondu est atteinte sur l'électrode concernée (Fig. 1).

D'autre part, nous calculons, à l'aide de l'équation de la chaleur, le temps nécessaire t_c pour porter l'électrolyte, au voisinage immédiat de l'électrode, à sa température d'ébullition T_e , et cela, pour diverses valeurs de λ . On doit avoir $t_i = t_c$, ce qui détermine λ .

L'équation de Fourier avec chaleur dégagée dans la masse

Il s'agit de l'équation [1,6]:

$$\Delta T + \frac{P}{\lambda} = \frac{\mu c}{\lambda} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

où Δ est l'opérateur de Laplace, P la densité de puissance dissipée en volume, soit $P = \rho j^2$ ou j^2/σ (ρ et σ sont respectivement la résistivité et la conductivité électrique de l'électrolyte, et j la densité de courant), μ la masse volumique,

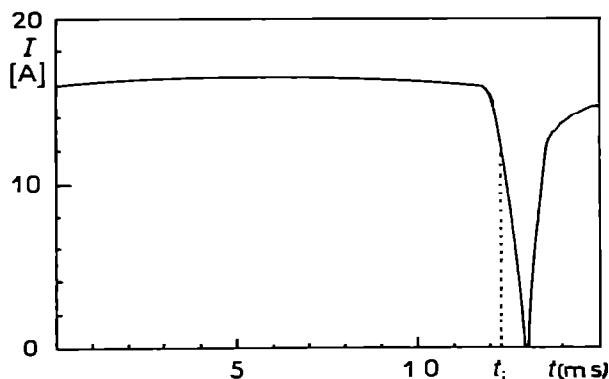


Fig. 1. Courbe courant—temps obtenue dans la cellule d'électrolyse avec un bain de CuCl à la température initiale de 560°C. Le temps d'induction est de 12,3 ms.

t le temps, c la chaleur massique, λ la conductibilité thermique de l'électrolyte.

Dans le cas qui nous concerne, on a pu montrer que la carte du champ électrique et par conséquent la carte du champ thermique admet localement autour de l'électrode de travail la symétrie cylindrique [3]. On peut alors écrire l'éqn. (1) sous une forme plus simple en coordonnées cylindriques:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\rho j^2}{\lambda} = \frac{\mu c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

D'une façon très générale, ρ et σ sont des fonctions de la température T lesquelles s'expriment sous la forme:

$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma(T)} = \rho_0 \exp \frac{E}{RT} = \frac{1}{\sigma_0 \exp(-E/RT)} \quad (3)$$

et nous adopterons ces expressions dans les calculs ultérieurs.

En revanche, nous considérerons, bien que cela ne soit pas rigoureux, que λ , μ et c sont des grandeurs indépendantes de la température. Nous avons pris, pour ces valeurs, la valeur moyenne lorsque les documents fournissaient des valeurs dépendant de la température. Par exemple, nous avons adopté

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{T_e - T_0} \int_{T_0}^{T_e} \mu(T) dT$$

où T_0 et T_e sont respectivement les températures initiale et d'ébullition de l'électrolyte étudié. Signalons que pour c , nous n'avons jamais trouvé des valeurs en fonction de la température.

Les courbes courant—temps. Conditions expérimentales

C'est à partir des courbes courant—temps que l'on obtient deux paramètres fondamentaux de l'expérience: le courant I traversant la cellule et le temps d'induction t_i . Pour ce faire, nous avons enregistré ces courbes sur un oscillographe à mémoire mais tout autre technique d'enregistrement continu ou discret peut convenir. Le point important repose sur le fait qu'il existe deux types de caractéristiques courant—temps que l'on obtient dans les conditions suivantes.

On impose aux bornes de la cellule une tension constante $V > V_c$, et on enregistre le courant traversant le circuit. Si l'électrode sur laquelle l'effet se manifeste, n'est pas le siège d'un dégagement gazeux produit par électrolyse, la courbe courant—temps est globalement un segment de droite parallèle à l'axe des temps comme le montre la Fig. 1. Nous appellerons ces courbes caractéristiques du premier type. Le courant I et la densité de courant j sont alors constants, cette dernière est alors facile à déterminer partout dans le voisinage de l'électrode de travail.

En revanche, si l'électrode est le siège d'un dégagement gazeux, la courbe courant—temps décroît à peu près linéairement à partir du début de l'expérience. Nous appellerons ces courbes caractéristiques du second type. La densité de courant devient, dans ce cas, un paramètre difficile à déterminer, nous

y sommes parvenus au prix de grandes difficultés dans le cas de solutions aqueuses [2,3]. Aussi nous limiterons-nous à l'étude des caractéristiques du premier type lors de l'application aux sels fondus d'autant plus que ce sont celles qui sont de très loin le plus souvent rencontrées dans ce domaine.

Le moyen le plus simple pour identifier le type de caractéristiques consiste à travailler à tension constante. S'il s'agit du premier type, il est alors possible de poursuivre les expériences à intensité constante. En travaillant immédiatement à intensité constante, on pourrait masquer d'éventuels phénomènes de dégagement gazeux, et être amené à traiter des caractéristiques du second type sans le savoir. Il s'ensuivrait une évaluation aberrante de la densité de courant ce qui conduirait, il va de soi, à des interprétations et résultats désastreux.

Le temps t_i correspond au moment où la chute de courant devient sensible, c'est à dire quand le courant a chuté de 25%. Ce temps coïncide avec le début de la vaporisation sur l'électrode. Ce phénomène de vaporisation n'étant pas instantané, il serait mauvais de choisir pour t_i l'instant où le courant s'annule, celui-ci serait alors trop grand.

La durée utile des expériences, autrement dit l'ordre de grandeur des t_i , doit être d'une dizaine de millisecondes. Cette valeur n'est pas trop critique, mais, à partir de 25 ms, on commence à sentir l'influence de la dissipation thermique dans l'électrode, du rayonnement thermique et vraisemblablement de la convection naturelle. Il faudrait alors tenir compte de ces nouveaux paramètres dont nous n'avons pas voulu nous encombrer pour des raisons évidentes de simplicité.

Ensuite, on choisit une intensité I la plus élevée possible, mais compatible avec l'alimentation dont on dispose. Ce choix impose alors la taille de l'électrode de travail, soient le rayon r_0 et la hauteur immergée h . Généralement, un fil de platine de 0,5 mm de diamètre convient très bien.

Comme le rapport des conductivités électriques des sels fondus et du platine est supérieur à 10^4 , on ne rencontre absolument pas un hypothétique problème de caléfaction. Ceci, du reste, impose que les lignes de champ électrique sont parfaitement perpendiculaires à l'électrode, et que localement la carte de ce champ possède la symétrie cylindrique [2,3].

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement sur la Fig. 2. Il est constitué d'un four électrique commandé par un thermorégulateur par l'intermédiaire d'un thermocouple (Pt, PtRh 10%). Ce thermocouple est introduit dans la contre-électrode en acier dont le diamètre extérieur est de 8 mm, celle-ci pénétrant dans le sel fondu sur une hauteur de 2 à 3 cm ce qui n'est pas critique. Lorsque cette contre-électrode est anode, il peut être nécessaire de la recouvrir d'une gaine métallique, telle qu'une gaine de cuivre dans le cas de l'étude de CuCl, ceci afin de permettre la dissolution anodique dans le cas où le gaz évoluant sur cette électrode produit des perturbations (passivation etc.).

A l'intérieur de ce four, on introduit un bécher de 50 ml qui contient le sel fondu. L'électrode de travail et la contre-électrode plongent dans le bain.

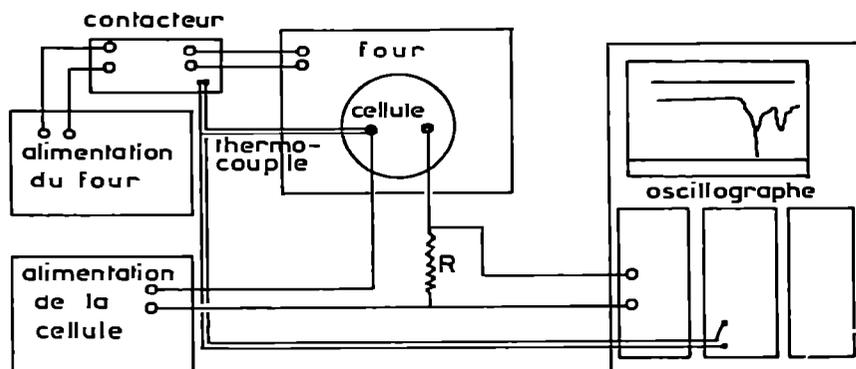


Fig. 2. Schéma de principe du dispositif expérimental permettant l'enregistrement de la courbe courant—temps et de la température initiale T_0 .

En ce qui concerne l'électrode de travail, pour opérer avec une géométrie précise, nous avons soudé sur l'électrode une gaine de verre dont le rôle est de s'affranchir des phénomènes de tension superficielle qui provoquent, en général, une ascension du bain sur l'électrode. Cette ascension peut atteindre aisément 1 ou 2 mm par rapport à la surface libre du bain, et par conséquent fausser énormément les valeurs escomptées ainsi que les propriétés de symétrie.

Pour la catégorie d'expériences que nous présentons, nous avons choisi une électrode cylindrique en platine pur de 0,5 mm de diamètre et dont la hauteur immergée h a varié de 1 à 10 mm; en outre, celle-ci a été utilisée uniquement en cathode.

Dans le circuit d'alimentation électrique, on insère une résistance étalon de $0,1 \Omega$ qui est destinée à la mesure du courant. Les bornes de cette résistance sont reliées à l'entrée d'un amplificateur différentiel de l'oscilloscope à mémoire Tektronix 5103 ND 13.

Sur la seconde entrée de l'oscillographe, on branche le thermocouple (qui est aussi relié au thermocontacteur), ceci nous permet de connaître la température du bain au moment où débute l'expérience. Du reste, l'ébullition locale de l'électrolyte sur l'électrode de travail n'est absolument pas perçue par le thermocouple. Pour mieux déterminer la température initiale T_0 , il est conseillé d'agiter préalablement le bain.

Le mode opératoire consiste à afficher une tension convenable sur l'alimentation et de fermer brutalement le circuit électrique au moyen d'un contacteur à mercure dont le rôle est de fournir une fermeture très propre exempte de parasites qui ne manqueraient de s'inscrire sur l'oscillographe. Ce dernier fonctionne alors en mode déclenché et enregistre les courbes désirées.

Pour être certain de ne pas travailler avec une électrode dont la géométrie a pu varier, l'électrode de travail ne sert qu'à une seule expérience. On diversifie les conditions expérimentales, notamment T , h et I , pour recouper les résultats finals, mais il convient également de vérifier la reproductibilité. Au total, la détermination du coefficient λ peut nécessiter l'usage de 10 à 20 électrodes. Signalons que ces électrodes servent à plusieurs expériences, car, si l'on prend au départ des fils suffisamment longs, il est facile ensuite de les

TABLEAU 1

Ensemble des résultats des expériences et des paramètres physiques

Nature du sel	c (J kg ⁻¹ deg ⁻¹)	σ_0 ($\Omega^{-1} m^{-1}$)	I_0 (J)	μ (kg m ⁻³)	T_c' (°C)	h (mm)	I (A)	T_0 (°C)	t_1 (ms)	t_c (ms)	$\langle \lambda \rangle$ (W m ⁻¹ deg ⁻¹)
PbCl ₂	355	1537	15274	3398	950	2	20	580	5,0	5,0	2,6
							18,5	640	5,2	5,2	
							16	570	9,0	8,9	
CdCl ₂	547	612	8243	3186	980	2	16	750	6,1	6,2	1,5
							17	690	6,9	6,8	
CuCl	671	532	2441	3560	1367	1	16	560	12,3	11,9	1
							19	560	9,6	9,4	
							16	560	6,0	6,2	
CdI ₂	274	2361	26083	4136	708	5	17,5	540	5,0	4,9	2,5
							19,5	495	4,6	4,55	
							9,6	520	2,4	2,5	
CdBr ₂	369	549	11490	3817	963	2	16	750	2,4	2,35	0,1
							15	660	3,6	3,55	
							16	720	2,6	2,6	
ZnBr ₂	446	70120	58365	3316	697	8,5	16	550	6,0	6,1	0,4
							15	640	1,5	1,36	
							11,5	570	3,7	3,7	

débarrasser de la gaine de verre après une expérience. On coupe alors la partie endommagée et on soude à nouveau une gaine de verre. Il s'agit là d'une opération très simple qu'on réalise aisément avec un chalumeau.

Reste à dire un mot sur les sels que nous avons utilisés. Il s'agit de produits provenant des établissements Merck ou Prolabo et portant la mention "réputé pur". Le choix a été guidé par les considérations suivantes.

Il est nécessaire de connaître les paramètres électriques et thermodynamiques mentionnés précédemment, de choisir des sels dont la température d'ébullition soit inférieure à la température de fusion du platine. D'autre part, nous avons préféré nous intéresser, pour une première étude, à des sels n'offrant pas trop de complications avec les phénomènes d'hydratation et dont la température de fusion ne soit pas trop élevée.

Par ailleurs, comme on travaille à l'air libre, en dépit d'un aspirateur de vapeur, pour éviter des accidents, nous avons exclu les sels dont l'inhalation présentaient de réels dangers.

Résultats des expériences

L'ensemble des mesures et des paramètres trouvés dans la littérature est consigné dans le Tableau 1. Les deux premiers sels figurant en tête du tableau sont des corps pour lesquels λ est connu, ceci a été fait dans le but de se faire une idée de la précision obtenue par notre méthode. Pour ce qui concerne CuCl , nous devons être très circonspects car ce sel est particulièrement bon conducteurs de l'électricité, et nous avons dû travailler avec des hauteurs d'électrode immergée h très faibles.

En revanche, des sels tels que CdI_2 et ZnBr_2 beaucoup moins conducteurs de l'électricité se prêtent beaucoup mieux à ce genre d'expériences et d'analyse.

Nous avons porté les temps calculés t_c en adoptant pour λ la valeur mentionnée dans le tableau ainsi que les valeurs physiques fournies par la littérature [8–10].

TECHNIQUES DE DETERMINATION DE λ

Dans le seul but de ne pas nuire à la clarté en menant plusieurs problèmes de front, l'aspect résolution numérique de l'équation de Fourier sera abordé au cours du paragraphe suivant. Pour l'instant, on suppose que l'on sait obtenir les solutions de cette équation.

Techniques de résolution

La technique la plus simple pour obtenir λ consiste à procéder par tâtonnements. On ajuste alors λ de telle sorte qu'on obtienne la coïncidence des temps calculés t_c en intégrant l'éqn. (2) et des temps mesurés t_i .

On peut avoir recours à une méthode beaucoup plus élégante en s'intéressant de plus près à la résolution de l'équation de Fourier et cela, en rendant adimensionnelle l'éqn. (2).

Pour ce faire, nous allons réaliser quelques changements de variables dans cette équation, en posant:

$$u = \frac{E}{RT}, \quad x = \frac{r}{r_0} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\lambda}{\mu cr_0^2} t$$

où, signalons-le, T est ici mesuré en kelvins.

En outre, il est commode de définir le paramètre I_0 de la manière suivante:

$$I_0^2 = \frac{4\pi^2 \lambda \sigma(T) R T_0^2 h^2}{E}$$

où, ici, T_0 désigne la température initiale du bain évaluée en kelvins.

L'équation de Fourier se transforme ainsi, dans un premier temps:

$$\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial(1/u)}{\partial x} \right) + \frac{I^2}{I_0^2} \frac{\exp(u - u_0)}{u_0^2 \cdot x^2} - \frac{\partial(1/u)}{\partial \tau} = 0$$

où

$$u_0 = \frac{E}{RT_0}$$

On peut alors effectuer un autre changement de variables pour obtenir une équation plus facile à traiter:

$$\xi = 1/u$$

et

$$\alpha^2 = \frac{I^2}{I_0^2} \cdot \frac{1}{u_0^2} \cdot \exp(-u_0)$$

on obtient ainsi:

$$\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + \alpha^2 \cdot \frac{1}{x^2} \exp(1/\xi) - \frac{\partial \xi}{\partial \tau} = 0 \quad (4)$$

Ainsi écrite, cette équation rend compte de l'ensemble de nos expériences et sa solution peut s'écrire:

$$\xi = f(\xi_0, \alpha^2, \tau, x)$$

où

$$\xi_0 = \frac{RT_0}{E} = \frac{1}{u_0}$$

En réalité, α^2 n'est pas connu puisqu'il dépend de λ par l'intermédiaire de I_0 , mais on peut réaliser un abaque constitué d'un réseau de courbes et obtenir facilement un ensemble de solutions. Tout bien considéré, seule la température sur l'électrode nous intéresse puisque, ce qui nous importe, c'est la connaissance du temps nécessaire pour réaliser l'ébullition sur l'électrode de travail. Par conséquent, nous nous attacherons à déterminer un ensemble de solutions sous la forme:

$$\xi_k = f(\xi_0, \alpha_k^2, \tau, r_0)$$

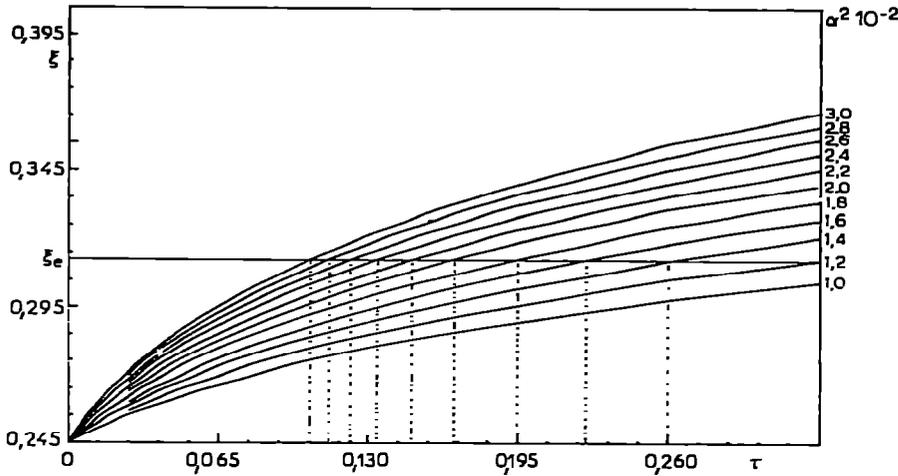


Fig. 3. Abaque destiné à la résolution numérique de l'équation dimensionnelle de Fourier. Les variables τ et ξ sont adimensionnelles ainsi que le paramètre α^2 .

qui représentent l'évolution de la température adimensionnelle ξ au cours du temps adimensionnelle τ pour une valeur arbitraire α_k^2 . Un tel abaque est donné Fig. 3.

Remarquons à présent que notre problème s'est légèrement déplacé en ce sens que nous allons chercher à déterminer le α_k^2 qui correspond à l'expérience que nous avons réalisée. La connaissance de ce α_k^2 particulier entraînera, bien évidemment, la connaissance de λ .

Pour y parvenir, nous allons faire deux remarques.

(a) Il nous faut exploiter la connaissance que nous avons de la température d'ébullition T_e à laquelle correspond la température adimensionnelle $\xi_e = RT_e/E$ qui est une constante.

Cette droite, parallèle à l'axe des τ , coupe l'abaque aux points d'abscisses τ_k correspondant à chaque α_k^2 . Ceci nous donne une première relation entre τ et α , laquelle est connue aux points d'indice k . Désignons par h_1 cette relation:

$$h_1(\tau, \alpha^2) = 0$$

(b) Une seconde relation entre τ et α nous est donnée par une élimination directe de λ entre les expressions de τ et de α^2 . Nous avons:

$$\tau \cdot \alpha^2 = \frac{t}{\mu c r_0^2} \cdot \frac{I^2}{I_0^2} \exp(-u_0) \cdot \frac{E}{RT_0 4\pi^2 \sigma (T_0) h^2}$$

Or nous connaissons le temps t_1 durant lequel a duré l'expérience, il nous suffit alors de remplacer t par t_1 dans le second membre de l'équation précédente; ce second membre devient donc une constante calculable. La liaison entre τ et α^2 est la branche positive d'une hyperbole équilatère que nous désignons par h_2 et nous posons:

$$h_2(\tau, \alpha^2) = 0$$

L'intersection de h_1 et de h_2 nous donne le point $(\tau_\lambda, \alpha_\lambda^2)$. On calcule alors

à partir de la connaissance de ce point la valeur de λ en faisant usage de l'expression de τ .

Remarques

(a) Bien que cette façon d'opérer soit plus rationnelle, elle n'offre pas que des avantages. En effet, comme l'équation de Fourier utilisée n'est pas linéaire, les solutions ξ ne sont pas des fonctions linéaires de la condition initiale ξ_0 . Il s'ensuit qu'on ne peut pas déduire, à partir d'une solution connue, une autre solution pour une condition initiale différente. En d'autres termes, un abaque n'est valable que pour un ξ_0 donné, c'est à dire pour une valeur $\xi_0 = RT_0/E$.

Si l'on veut utiliser cet abaque pour des sels différents, on devra imposer la température de départ $T'_0 = \xi_0 E'/R$, encore faut-il que cette température soit comprise entre la température de fusion et la température d'ébullition du sel choisi.

Compte tenu de la grande échelle de valeur pour E , il n'est pas toujours possible d'imposer la valeur T_0 qui nous permettra d'utiliser l'abaque construit pour la valeur ξ_0 . Il devient alors nécessaire de faire plusieurs abaques en tous points semblables à celui que nous présentons au paragraphe suivant.

(b) La température du bain subissant une ample variation au voisinage de l'électrode et sur celle-ci, la valeur de λ que nous déterminons est une estimation de la valeur moyenne de λ , c'est à dire:

$$\langle \lambda \rangle = 1/(T_e - T_0) \int_{T_0}^{T_e} \lambda(T) dT$$

Nous insistons sur le terme estimation, car λ est une sorte de valeur moyenne dont la forme analytique rigoureuse, que nous ne connaissons pas, n'est pas celle que nous avons écrite, mais en est une bonne estimation comme on pourra s'en rendre compte. C'est ainsi que nous avons opéré pour estimer la valeur de λ à introduire dans les calculs, valeur connue pour certains corps, ce qui nous a permis de mettre la méthode au point. Compte tenu du bon accord que nous avons obtenu en prenant cette valeur moyenne, nous pensons que, réciproquement, c'est cette même valeur moyenne que nous obtenons lors de la détermination de λ .

(c) Généralement, la loi de variation proposée pour λ est une loi linéaire de T . On serait tenté de croire que deux expériences réalisées à des températures différentes permettraient de déterminer les coefficients de la relation linéaire. La méthode proposée, sauf exception, n'est pas assez sensible pour fournir des résultats satisfaisants. Aussi nous limiterons-nous à proposer la valeur moyenne précédemment définie.

Résolution numérique de l'équation de Fourier

Conditions aux limites

Ce sont les conditions de Dirichlet qui nous sont apparues les plus simples à exploiter: nous nous sommes fixés la connaissance de la température T sur les bords du domaine qu'il nous faut préciser. Compte tenu de la symétrie

cylindrique locale du problème, nous avons fait les hypothèses suivantes.

(1) La surface de l'électrode prend immédiatement la température de la solution, donc en première approximation, on suppose que l'électrode ne va pas dissiper de chaleur, c'est à dire emprunter de la chaleur à la solution.

(2) La température d'ébullition étant atteinte en quelques millisecondes, on sait qu'à une distance de quelques millimètres de l'axe de l'électrode, l'élévation de température est pratiquement nulle durant ce laps de temps. Donc à deux millimètres du bord de l'électrode, la température reste inchangée, et nous avons vérifié que cette hypothèse était très raisonnable car les résultats sont demeurés inchangés en choisissant quatre millimètres au lieu de deux millimètres. Du reste, un calcul simple montre que la densité d'énergie est 256 fois plus petite sur le cylindre de quatre millimètres de rayon que sur le cylindre constitué par le fil de platine de 0,25 mm de rayon.

Technique numérique d'intégration des équations

Ainsi posé, notre problème admet une solution analytique, mais, malheureusement, nous savons qu'il n'y a pas d'algorithme permettant d'exprimer cette solution au moyen des fonctions transcendentes usuelles. Aussi avons-nous eu recours à un calculateur numérique pour obtenir la solution numérique de ce problème. Dans cette perspective, nous avons dû reconditionner les deux formes de l'équation de Fourier (la forme dimensionnelle et la forme adimensionnelle), afin qu'un traitement soit rendu possible en utilisant une méthode explicite des différences finies, laquelle impose la discrétisation du champ thermique continu [7]. Ainsi, nous avons déterminé la température (dimensionnelle ou adimensionnelle) en 200 points répartis en progression arithmétique sur le domaine défini précédemment et cela, pour des temps eux aussi en progression arithmétique.

On désigne par δx le pas spatial et par δt le pas temporel qui sont les deux raisons des deux progressions que nous venons d'évoquer. $\delta x = 1$ ou 2×10^{-5} m et $\delta t = 10^{-4}$ ou $0,5 \times 10^{-4}$ s.

Nous devons insister sur une difficulté (qui n'existe pas quand on utilise une méthode implicite), liée au choix des pas δx et δt . En effet, on ne peut choisir arbitrairement les pas sans prendre le risque de voir naître des instabilités de calcul, lesquelles, fort heureusement, sont très faciles à déceler.

δt doit toujours être inférieur à une certaine valeur qui dépend non seulement de δx , mais aussi des autres paramètres figurant dans l'équation qu'elle soit adimensionnée ou non.

Par ce procédé, nous sommes alors en mesure de connaître à chaque instant t la distribution radiale de la température. Dans le cas où l'on traite l'équation dimensionnelle, on détermine alors directement le temps t_c au bout duquel on atteint la température d'ébullition du bain considéré en tabulant la valeur de la température en fonction du temps, cette table devant dépasser la température d'ébullition du corps considéré. Ensuite, on cherche dans cette table la valeur du temps t_c qui correspond à la température d'ébullition. En quelques tours de calcul, on parvient à ajuster la constante λ par tâtonnements en faisant coïncider le temps t_c et le temps t_i . On trouvera une discussion de ce problème et le programme de calcul dans ref. 7.

TABLEAU 2

Etude de la variation des temps calculés t_c en fonction de λ dans le cas de CdI_2

Nature du sel	t_i	t_c		
		$\langle \lambda \rangle = 1,0$	$\langle \lambda \rangle = 2,0$	$\langle \lambda \rangle = 2,5$
CdI_2	5,0	4,2	4,8	5,0
CdI_2	4,6	3,8	4,3	4,6
CdI_2	2,4	2,15	2,35	2,5

Un exemple de dépouillement de résultats: cas de CdI_2

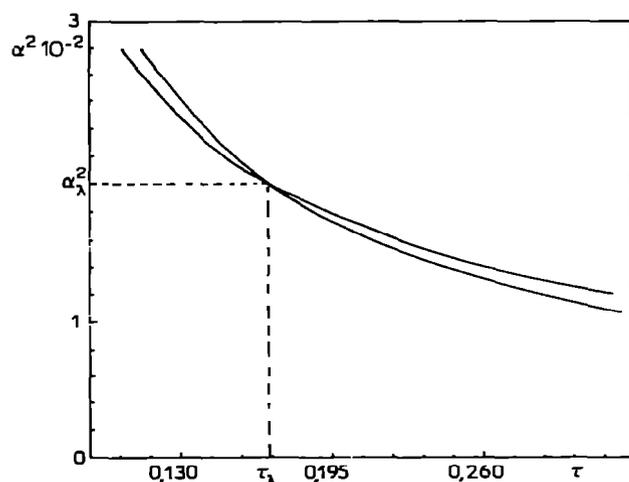
Le Tableau 2 donne les résultats de trois expériences concernant CdI_2 .

Nous avons trouvé par tâtonnements une valeur de λ qui rend bien compte des trois expériences que nous avons faites. Il s'agit de la valeur $\lambda = 2,5 \text{ W m}^{-1} \text{ deg}^{-1}$. Si, à présent, nous voulons utiliser la méthode adimensionnelle, nous devons, pour calculer λ , réaliser un abaque associé à une température T_0 unique. Choisissons la deuxième expérience par exemple, et calculons les paramètres adimensionnels, $\xi_0 = RT_0/E = 0,245$, $u_0 = 4,082$, $\xi_e = 0,3129$.

La Fig. 3 montre l'abaque $\xi = f(\tau, \alpha^2)$. Ce réseau est coupé par la droite parallèle à l'axe des τ , $\xi = \xi_e = RT_e/E$.

Les intersections de cette droite avec le réseau nous donne les points (α_k^2, τ_k) qui déterminent la courbe $h_1(\tau, \alpha^2) = 0$, tandis que nous connaissons la relation $h_2(\tau, \alpha^2) = 0$, puisque numériquement nous avons, $\tau\alpha^2 = 3,380 \times 10^{-3}$.

La Fig. 4 représente l'intersection des courbes h_1 et h_2 . La solution graphique fournit les valeurs: $\alpha^2 = 0,02$, $\tau = 0,1675$. Le calcul final donne alors, $\lambda = 2,58 \text{ W m}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

Fig. 4. Résolution graphique du système $h_1(\tau, \alpha^2) = 0$ et $h_2(\tau, \alpha^2) = 0$.

Incertitude sur la détermination des valeurs de λ [3,7]

Deux types d'incertitude sont à prendre en considération pour obtenir la précision sur λ .

D'une part, il y a une incertitude sur chacun des paramètres géométriques thermodynamiques et électriques qui figurent plus ou moins explicitement dans les éqns. (2) et (4); il s'agit des erreurs physiques.

D'autre part, ces erreurs sont propagées au cours du calcul permettant l'obtention de la solution. Le calcul numérique proprement dit est également source d'erreurs dans la mesure où les résultats partiels sont tronqués ou arrondis. L'estimation de la précision devient alors un problème inextricable si l'on veut l'envisager sous cet angle. Il est préférable d'examiner la sensibilité des paramètres qui rentrent dans l'équation, et de voir de quelle façon le temps d'induction calculé t_c se trouve alors modifié.

On s'aperçoit que:

(1) les erreurs dues à la résolution numérique des équations (erreurs que nous appellerons mathématiques) sont négligeables devant les erreurs dues aux incertitudes physiques.

(2) les paramètres les plus sensibles sont I , h et r_0 . Bien qu'aucune loi n'ait pu être établie, il peut arriver qu'une incertitude de 10% sur I puissent produire une incertitude de 20% sur t_c . Ceci n'a rien d'étonnant à première vue eu égard au rôle de facteur quadratique joué par la densité de courant.

(3) une perturbation de 10% sur la conductivité électrique σ conduit assez souvent à une perturbation de 10% sur t_c .

(4) λ , c et μ semblent être des paramètres moins sensibles que les précédents. Comme on peut le voir sur le Tableau 3, une variation de 25% sur λ produit une variation de 4% sur t_c . Mais il n'en est pas toujours ainsi et dans certains cas λ peut devenir un paramètre plus sensible et par voie de conséquence devenir un paramètre bien déterminé.

Il résulte de ces considérations que l'incertitude $d\lambda$ sur λ est une fonction inconnue mais dont on peut affirmer qu'elle dépend essentiellement de I , h et r_0 .

Les paramètres géométriques sont généralement bien déterminés, excepté toutefois lorsque h est très petit, et c'est par conséquent de la précision de I que dépendra surtout la précision sur λ , encore faut-il que t_i soit bien évalué.

C'est certainement en étudiant les cas où λ est déjà connu qui donneront une bonne idée de l'incertitude sur la détermination de λ par cette méthode.

Revenons au cas de CdCl_2 . Nous avons trouvé $\lambda = 1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ dans l'intervalle de température (973–1253 K). La littérature [10] permet de calculer $\langle \lambda \rangle = 1,3 \text{ W m}^{-1} \text{ deg}^{-1}$. Cela conduit à une incertitude relative de 20%.

D'une façon générale, on peut obtenir sans doute des résultats plus précis

TABLEAU 3

Ensemble récapitulatif des résultats trouvés

Nature du sel (λ) ($\text{W m}^{-1} \text{ deg}^{-1}$)	PbCl_2	CdCl_2	CuCl	CdI_2	CdBr_2	ZnBr_2
	2,6	1,5	1,0	2,5	0,1	0,4

mais au prix d'un appareillage plus sophistiqué. On peut dire, si l'on s'en tient à la description simple du dispositif expérimental proposé, que la méthode convient très bien à la détermination rapide de l'ordre de grandeur de la conductivité thermique des sels fondus.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous proposons dans le Tableau 3 un ensemble de résultats inédits que nous avons établis — du moins nous ne les avons pas rencontrés dans la littérature spécialisée. Compte tenu des remarques que nous venons de formuler à propos des erreurs, il est raisonnable d'estimer ces dernières de l'ordre de 20 à 30% pour l'ensemble des résultats, avec une réserve toutefois en ce qui concerne CuCl à cause de sa grande conductivité électrique.

Il convient, à présent, d'insister sur un problème important: les résultats obtenus ne seront valables que dans la mesure où les paramètres thermodynamiques et électriques communiqués dans les ouvrages sont corrects. Si nous insistons sur ce point, c'est que nous avons rencontré quelques ennuis à ce sujet. D'une manière générale, nous avons cherché à recouper le plus possible, à partir de documents variés, les données physiques que nous avons dû adopter. C'est le cas principalement de la conductivité électrique [8,9]. Par ailleurs, il convient de s'assurer des propriétés du sel au moment de son emploi, car la plupart sont fortement hygroscopiques et dans les conditions d'hydratation, la conductivité électrique donnée dans les livres n'a plus rien à voir avec celle du sel hydraté. Par chance, certains sels perdent leur eau, ou du moins une forte partie, en chauffant énergiquement, mais cela est loin d'être le cas le plus répandu. Si l'on ne respecte pas ces précautions simples, on prend le risque de gros déboires.

Il est certain que cette méthode ne peut conduire pour l'instant à des résultats aussi précis que ceux obtenus par les méthodes conventionnelles. Elle peut s'avérer très pratique pour une détermination à 20 ou 30% en remarquant qu'elle ne met pas en péril un appareillage coûteux et fragile qui risque d'être irrémédiablement détruit par un sel fondu, lequel présente toujours un danger à être manipulé.

Rappelons qu'il convient également de s'assurer que la contre-électrode n'est pas le siège de phénomènes parasites tels que la passivation par exemple. Cela ne manquerait pas d'affecter plus ou moins considérablement la forme des courbes courant—temps qui jouent le rôle capital que l'on sait. C'est le cas de CuCl qu'il ne faut pas étudier à l'aide d'une anode en fer, mais avec une anode en cuivre.

Il est fréquent que le sel que l'on désire étudier puisse se décomposer à une certaine température. Si celle-ci est bien connue et suffisamment éloignée de la température de fusion, on peut adopter sans inconvénients cette température dans les calculs dans la mesure où, à cette température précisément, on observe une discontinuité dans les courbes courant—temps. En définitive, ce qui nous intéresse, c'est un quelconque changement de phase liquide—gaz qui s'opère à une température qui n'est pas trop proche de la température de fusion.

D'une façon tout à fait générale, la méthode peut convenir pour tout électrolyte liquide pourvu que les conditions précédemment discutées soient respectées.

Ce procédé nous a donné de bons résultats en opérant avec des solutions aqueuses [2,3], mais la mesure de λ ne se trouve jamais très éloignée de celle de l'eau, aussi avons-nous préféré nous consacrer à l'étude de sels fondus eu égard aux peu de travaux auxquels ils ont donné lieu en ce domaine.

Il est à noter pour terminer, qu'il est en principe possible d'étudier les mélanges d'électrolytes et bien entendu de sels fondus, dans la mesure où l'on dispose des données électriques et thermodynamiques concernant ces mélanges afin de mener à bien les calculs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Garbarz-Olivier et Ch. Guilpin, C.R. Acad. Sci. (Paris), Ser. C, 275 (1972) 1359.
- 2 J. Garbarz-Olivier, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, 1975.
- 3 Ch. Guilpin, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, 1975.
- 4 Ch. Guilpin et J. Garbarz-Olivier, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 467.
- 5 J. Garbarz-Olivier et Ch. Guilpin, *J. Electroanal. Chem.*, 91 (1978) 79.
- 6 Ch. Fabry, *Propagation de la chaleur*, Librairie Armand Colin, Paris, 1961.
- 7 H. Bestougeff, Ch. Guilpin et M. Jacques, *La Technique Informatique*, Tome II, Masson, Paris, 1975.
- 8 G.J. Janz, *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, 1967.
- 9 M. Blander, *Molten Salt Chemistry*, Interscience, New York, 1964.
- 10 M.V. Smirnov et V.A. Khokhlov, *Akademya Nauk S.S.S.R. Nautchnii Soviet Po Fizitcheskoi Khimi Ionnikh Rasplavov I Tverdikh Electrolitov*, Kiev Naoukova Doumka, 1977.