

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
CHRISTIAN CAMIRAND

ÉTUDE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE ET DE LA
CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES HYDRURES
MÉTALLIQUES PAR CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE

MARS 2000

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

TABLES DES MATIÈRES

RÉSUMÉii
REMERCIEMENTSiii
TABLE DES MATIÈRESiv
LISTE DES TABLEAUXviii
LISTE DES FIGURESix
LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLESxi
1. INTRODUCTION	1
Références du chapitre 1	5
2. LES HYDRURES MÉTALLIQUES	7
2.1 Les isothermes pression-concentration	7
2.2 Démonstration de l'équation de van't Hoff	8
2.3 Cinétique de réaction de l'hydrogène avec un métal ou un composé métallique	12
2.4 Références du chapitre 2	16
3. LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE	17
3.1 Description et fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée	18
3.2 Modèle de transfert de chaleur pour mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon de hauteur très petite et de conductivité très grande	24
3.3 Premier modèle de transfert de chaleur d'une transition de phase du premier ordre	30
3.4 Second modèle de transfert de chaleur d'une transition de phase du premier ordre	36

RÉSUMÉ

Cet ouvrage présente une synthèse des modèles de transfert de chaleur en calorimétrie différentielle à balayage. Des équations prédisant la chaleur spécifique d'un hydrure métallique et la chaleur spécifique d'un matériau nanocristallin ont été élaborées. La chaleur spécifique du Mg_2Ni JMC polycristallin, du Mg_2NiH_4 JMC polycristallin, du Mg_2Ni IREQ nanocristallin, du $Mg_2NiH_{3,55}$ IREQ nanocristallin et du $MgH_{1,47}$ IREQ nanocrsistallin a été mesurée en fonction de la température par calorimétrie différentielle à balayage. Des mesures de chaleur spécifique de matériaux absorbant l'hydrogène ont été réalisées pour évaluer les effets du changement d'état ou de taille de cristaux de poudre sur celles-ci. Cependant, aucun de ces effets n'a pu être observé à cause du manque de précision de nos mesures. Trois nouvelles méthodes de mesures de conductivité thermique par calorimétrie différentielle à balayage ont été créées. Les deux premières de celles-ci n'ont pas permis d'obtenir des mesures pour des hydrures métalliques. À partir de la dernière de celles-ci, l'ordre de grandeur de la conductivité thermique de poudres comprimées d'hydrure métallique ou de matériaux absorbant l'hydrogène avec ou sans matrice poreuse d'aluminium a pu être évalué. Une revue de la littérature concernant la conductivité thermique de poudres d'hydrure métallique, de matériaux absorbant l'hydrogène et du polytétrafluoroéthylène est réalisée.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche: monsieur Jacques Goyette et mon co-directeur de recherche: monsieur Tapan K. Bose pour leurs précieux conseils, leur patience, leurs compromis et leur support financier. Merci au directeur du département de physique de l'U.Q.T.R., monsieur Louis Marchildon, ainsi qu'à tous mes professeurs et chargés de cours: messieurs Jean-Marie St-Arnaud, Richard Chahine, Adel F. Antippa, Pierre Bénard et Paul Lafrance. Je remercie les chercheurs d'Hydro-Québec pour leur collaboration scientifique et financière: messieurs Robert Schulz, Sabin Boily et Jacques Huot. Je remercie également monsieur André Van Neste, professeur à l'université Laval. Merci au Fonds FCAR pour leur compréhension et leur participation financière. Je veux témoigner ma reconnaissance envers le personnel de l'Institut de recherche sur l'hydrogène: mesdames Rollande Morissette, Monique Bélanger, Lucie Bellemare et Maria Földeäki, messieurs Zahir Dehouche, Alain Tessier, Raymond Courteau, Daniel Cossement et Ravi B. Gopal. Je désire souligner l'aide précieuse du personnel de l'atelier de mécanique de l'U.Q.T.R.: messieurs Robert Thibeault, Robert Drolet et Dany Lemay pour leurs conseils inestimables et les travaux d'usinage. Merci à monsieur Yvan Lacoursière pour l'aide à la correction. Merci à tout le personnel de la bibliothèque de l'UQTR. Je témoigne toute ma gratitude envers mon père et ma mère pour leur support moral.

3.5	Première méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide	43
3.6	Seconde méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide	47
3.7	Troisième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide	51
3.8	Théorie au sujet de la calorimétrie différentielle à balayage à puissance compensée.	55
3.9	Modèle de transfert de chaleur pour mesurer la capacité calorifique d'un solide.	57
3.10	Synthèse du chapitre 3.	61
3.11	Références du chapitre 3.	62
4.	LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES.	66
4.1	Liens entre chaleur spécifique isochore et isobare.	66
4.2	Calcul de la chaleur spécifique à partir du théorème d'équipartition de l'énergie.	67
4.3	Calcul de la chaleur spécifique d'un hydrure à partir de l'équation d'état.	70
4.4	Calcul de la chaleur spécifique d'un mélange.	72
4.5	La chaleur spécifique des matériaux nanocristallins.	72
4.5.1	Calcul de la fraction de volume de joints de grain au sein d'une poudre.	73
4.5.2	Calcul de la chaleur spécifique d'un matériau nanocristallin.	74
4.6	Résultats des calculs et mesures de chaleur spécifique.	77
4.7	Références du chapitre 4.	89
5.	LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES.	91
5.1	Quatrième modèle de transfert de chaleur d'une transition de phase du premier ordre.	91

5.2	Quatrième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage.	96
5.3	Mesures de conductivité thermique selon la quatrième méthode.	97
5.4	Cinquième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage.	106
5.5	Mesures de conductivité thermique selon la cinquième méthode.	108
5.6	Sixième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage.	109
5.7	Mesures de conductivité thermique selon la sixième méthode.	116
5.8	Références du chapitre 5.	125
6.	CONCLUSION.	127
ANNEXE A CALCUL DE DISTRIBUTIONS DE TEMPÉRATURE ET DE DÉBITS DE CHALEUR À L'INTÉRIEUR D'UN SOLIDE PLACÉ DANS UN CALORIMÈTRE DIFFÉRENTIEL À BALAYAGE.		129
A.1	Démonstration de l'équation de Fourier.	129
A.2	Calcul de la relation de récurrence.	131
A.3	Calculs dans le cas d'un solide chauffé en $z = 0$ et isolé en $z = L$	132
A.3.1	Calcul de la solution lorsque le temps converge vers l'infini.	132
A.3.2	Premier lemme.	138
A.3.3	Second lemme.	139
A.3.4	Calcul de la solution en régime transitoire.	141
A.4	Calculs dans le cas d'un solide chauffé en $z = 0$ avec une masse d'étalonnage subissant une transition de phase située en $z = L$	143
A.4.1	Calcul de la solution lorsque le temps converge vers l'infini.	143
A.4.2	Troisième lemme.	149

A.4.3	Quatrième lemme.	151
A.4.4	Calcul de la solution en régime transitoire.	153
A.4.5	Calcul de la solution pour la période précédent la transition de phase.	154
ANNEXE B	RELATION ENTRE LA FRACTION MOLAIRE ET MASSIQUE D'HYDROGÈNE.	159
ANNEXE C	LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU TÉFLON.	162
	Référence de l'annexe C.	164
ANNEXE D	PROGRAMME POUR ÉVALUER LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE D'UN SOLIDE.	166

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Résistances thermiques de pastilles ayant 2,0 x 10 ⁻³ m de hauteur et 5,0 x 10 ⁻³ m de diamètre.	50
Tableau 4.1: Chaleur spécifique mesurée et calculée de quelques composés absorbant l'hydrogène.	78
Tableau 4.2: Chaleur spécifique mesurée et calculée de plusieurs hydrures métalliques.	79
Tableau 4.3: Chaleur spécifique isobare de différents matériaux de Mg ₂ Ni.	81
Tableau 4.4: Chaleur spécifique isobare du Mg ₂ NiH ₄ JMC 60 mesh.	82
Tableau 4.5: Chaleur spécifique isobare du Mg ₂ NiH _{3,55} IREQ.	83
Tableau 4.6: Chaleur spécifique isobare du MgH _{1,47} IREQ.	84
Tableau 4.7: Paramètres de lissage des mesures de chaleur spécifique isobare.	86
Tableau 5.1: Mesures de résistance thermique totale de pastilles constituées de poudre de téflon comprimée.	99
Tableau 5.2: Mesures de résistance thermique totale de pastilles de téflon.	102
Tableau 5.3: Mesures de résistance thermique totale de pastilles de quartz.	104
Tableau 5.4: Caractéristiques de pastilles dont la conductivité thermique est recherchée.	117
Tableau 5.5: Mesures de densité et de conductivité thermique de pastilles.	119
Tableau 5.6: Conductivité thermique de différentes poudres.	124
Tableau B.1: Fraction massique X de quelques hydrures.	161
Tableau C.1: La conductivité thermique du polytétrafluoroéthylène.	163

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1:	Isothermes d'absorption et de désorption du Mg ₂ Ni JMC à une température de 573 K.	9
Figure 2.2:	Sphère de métal soumise à l'absorption de l'hydrogène.	13
Figure 3.1:	Calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer.	19
Figure 3.2:	Schéma de fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer.	21
Figure 3.3:	Puissance calorifique théorique absorbée par un échantillon de 25,0 x 10 ⁻⁶ kg de Mg ₂ NiH ₄ à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage.	29
Figure 3.4:	Pic théorique de fusion d'une masse de 13,9 x 10 ⁻⁶ kg d'indium.	35
Figure 3.5:	Puissance calorifique théorique transmise à une masse de 13,9 x 10 ⁻⁶ kg d'indium en fusion à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage.	41
Figure 3.6:	Puissance calorifique transmise à une pastille de téflon ayant un diamètre de 5,07 x 10 ⁻³ m et une épaisseur de 1,54 x 10 ⁻³ m avec une masse d'indium de 125,9 x 10 ⁻⁶ kg sur le dessus.	44
Figure 4.1:	Mesures de chaleur spécifique isobare du Mg ₂ Ni IREQ à l'état hydruré ou non.	87
Figure 4.2:	Mesures de chaleur spécifique isobare du Mg ₂ Ni JMC (60 mesh) à l'état hydruré ou non.	88
Figure 5.1:	Mesures de résistance thermique totale de pastilles de poudre de téflon comprimée.	100
Figure 5.2:	Mesures de résistance thermique totale de pastilles de téflon.	103
Figure 5.3:	Mesures de résistance thermique totale de pastilles de quartz.	105

- Figure 5.4: Lissage de la partie décroissante du pic de fusion d'une masse d'indium placée sur le dessus d'une pastille en téflon ayant $5,07 \times 10^{-3}$ m de diamètre et $1,54 \times 10^{-3}$ m d'épaisseur. 121
- Figure 5.5: Lissage de la partie décroissante du pic de fusion d'une masse d'indium placée sur le dessus d'une pastille en quartz ayant $5,08 \times 10^{-3}$ m de diamètre et $1,51 \times 10^{-3}$ m d'épaisseur. 122

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

Symbole:	Signification du symbole:
A	Aire de la section transversale de l'échantillon;
β	Dérivée de la température du calorimètre par rapport au temps;
c_p	Chaleur spécifique isobare de l'échantillon;
C_s	Capacité calorifique isobare de l'échantillon;
λ	Conductivité thermique de l'échantillon;
L	Hauteur de l'échantillon;
m_s	Masse de l'échantillon;
ΔP	Puissance différentielle du calorimètre obtenue après soustraction de la ligne zéro;
Φ_m	Puissance thermique transmise à la masse d'étalonnage;
Φ_s	Puissance thermique transmise à l'échantillon par le calorimètre;
Φ_r	Puissance thermique transmise au matériau de référence par le calorimètre;
$\Phi_i(z, t)$	Puissance thermique dérivée de $T_i(z, t)$;
ρ	Densité de l'échantillon;
R_1	Résistance de contact thermique entre la surface de la cellule chauffante du calorimètre et la surface inférieure de l'échantillon lors d'une mesure de conductivité thermique;
R_2	Résistance de contact thermique entre la surface supérieure de l'échantillon et la surface inférieure de la masse d'étalonnage lors d'une mesure de conductivité thermique;
R_s	Résistance thermique de l'échantillon;

Symbol:	Signification du symbole:
τ_s	Résistance thermique de l'échantillon multipliée par sa capacité calorifique;
t	Temps;
T_m	Température de la masse d'étalonnage;
T_0	Température du calorimètre au temps zéro;
T_{on}	Température extrapolée (onset);
T_{sh}	Température du calorimètre;
T_{trs}	Température de transition;
$T_1(z, t)$	Température à l'intérieur d'un échantillon chauffé seul à l'intérieur d'un calorimètre avec un rythme de balayage constant non nul et lorsque la puissance thermique transmise par le calorimètre devient constant;
$T_2(z, t)$	Partie de la température qui dépend exponentiellement du temps à l'intérieur d'un échantillon chauffé seul à l'intérieur d'un calorimètre avec un rythme de balayage constant non nul;
$T_3(z, t)$	Température à l'intérieur d'un échantillon avec une masse d'étalonnage en fusion sur le dessus et chauffés à l'intérieur d'un calorimètre avec un rythme de balayage constant non nul et lorsque la puissance thermique transmise à l'échantillon augmente linéairement;
$T_4(z, t)$	Partie de la température qui dépend exponentiellement du temps lors du chauffage de l'échantillon et d'une masse d'étalonnage en fusion sur le dessus à l'intérieur d'un calorimètre avec un rythme de balayage non nul;
$T_5(z, t)$	Température à l'intérieur d'un échantillon avec une masse d'étalonnage sur le dessus chauffé à l'intérieur d'un calorimètre avec un rythme de balayage constant non nul et lorsque la puissance thermique transmise par le calorimètre devient constant avant la fusion;
z	Position verticale à l'intérieur de l'échantillon.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

En raison des conséquences désastreuses que pourrait provoquer le réchauffement de la planète [1], l'utilisation de l'hydrogène comme combustible est souhaitable puisque sa combustion ne libère pas d'oxyde de carbone ou de méthane qui sont des gaz à effet de serre. Cependant, les techniques de stockage de l'hydrogène comportent souvent des désavantages comme les très basses températures ou les pressions très élevées. Un moyen prometteur d'emmagasiner l'hydrogène gazeux est l'utilisation des hydrures métalliques. Plusieurs composés intermétalliques ont la propriété d'absorber l'hydrogène en quantité appréciable à des températures et pressions acceptables et sécuritaires.

En janvier 1996, un consortium a été créé afin de développer des matériaux de stockage de l'hydrogène plus performants, nanocristallins à base de magnésium et de construire un prototype de réservoir à base d'hydrures métallique. Il était constitué des organismes suivants: l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (I.R.E.Q.), l'Institut de recherche sur l'hydrogène (I.R.H.) de l'université du Québec à Trois-Rivières (U.Q.T.R.), l'Institut national de la recherche scientifique - Énergie et Matériaux (I.N.R.S. Énergie et Matériaux), l'université Laval, l'université McGill, l'Institut de la technologie du magnésium (I.T.M.) et l'Institut de recherche GKSS de Geesthacht en Allemagne.

Avant de construire le prototype de réservoir, une simulation numérique de son comportement physico-chimique doit être effectuée pour déterminer ses

composantes et sa géométrie [2]. Ce comportement est régi par des équations de la chimie et de la physique qui contiennent les propriétés des hydrures métalliques. Ces propriétés doivent être connues pour réaliser les calculs. Ce mémoire à pour objectif de déterminer les propriétés suivantes: la chaleur spécifique et la conductivité thermique de matériaux absorbant l'hydrogène ou d'hydrures métalliques les moins connus.

Le second chapitre de cet ouvrage veut familiariser le lecteur avec les hydrures métalliques.

Les mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique seront réalisées par calorimétrie différentielle à balayage. Ainsi, le troisième chapitre veut familiariser le lecteur avec la calorimétrie différentielle à balayage, présenter les théories sous-jacentes aux mesures de chaleur spécifique et de conductivité thermique et préparer le lecteur aux nouveaux modèles de transfert de chaleur qui seront présentés et utilisés pour mesurer la chaleur spécifique et la conductivité thermique.

Les modèles de transfert de chaleur utilisés pour effectuer des mesures de chaleur spécifique décrivent la puissance calorifique transmise à un échantillon chauffé par un calorimètre différentiel à balayage. Un de ces modèles est celui de W. P. Brennan et al. [3]. Il n'est pas exact et ne tient pas compte de la conductivité thermique de l'échantillon; cependant il a l'avantage d'être concis, de bien représenter qualitativement le phénomène et de tenir compte de la résistance de contact thermique entre la surface du calorimètre et la surface de l'échantillon. Un autre de ces modèles est celui de H. Hoff [4]. Il est exact et tient compte de la conductivité thermique de l'échantillon; cependant il ne tient pas compte de la résistance de contact thermique entre la surface du calorimètre et la surface de l'échantillon. Il est obtenu en solutionnant l'équation différentielle de

Fourier. Ces modèles seront présentés au chapitre 3. À cause de leur inexactitude ou du fait qu'ils ne tiennent pas compte de la résistance de contact thermique, nous avons mis en doute la validité des mesures de chaleur spécifique effectuées à l'aide ces derniers. De plus, ils devraient nous permettre de mesurer en même temps la conductivité thermique de l'échantillon. C'est pourquoi nous avons élaboré un modèle plus général, exact, qui tient compte à la fois de la conductivité thermique de l'échantillon et de la résistance de contact thermique. Il sera présenté au chapitre 3.

Les équations prédisant la chaleur spécifique des hydrures métalliques sont rares [5-7]. Ainsi, le chapitre 4 présente de nouvelles équations pour estimer la chaleur spécifique des hydrures métalliques. Les articles qui concernent des mesures de chaleur spécifique des hydrures métalliques sont peu nombreux [8-12]. Nous n'avons pas retrouvé dans la littérature de mesures concernant la chaleur spécifique du Mg_2Ni et du Mg_2NiH_4 . Notre hypothèse est que la chaleur spécifique du Mg_2Ni est inférieure à celle de son hydrure. C'est pourquoi, au chapitre 4, nous présentons des mesures de chaleur spécifique du Mg_2Ni et du Mg_2NiH_4 que nous avons réalisées. Pour plusieurs métaux, il a été démontré que la chaleur spécifique d'un métal à l'état nanocristallin est différente de celle que l'on retrouve à l'état amorphe ou polycristallin [13]. Ainsi, le chapitre 4 présente également des mesures de chaleur spécifique du Mg_2Ni , du Mg_2NiH_4 et du MgH_x nanocristallins fabriqués par l'IREQ. Lorsque des hydrures métalliques sont soumis à un grand nombre de cycles d'absorption et de désorption, les matériaux se détériorent et donc changent d'état. Notre hypothèse est que la chaleur spécifique varie en fonction de la taille ou de l'état des cristaux de poudre. Notre objectif est de vérifier cette hypothèse. Le chapitre 4 présente des mesures relatives à cette hypothèse.

Il existe plusieurs méthodes de mesures de la conductivité thermique [16]. Plusieurs travaux se rapportant aux mesures de conductivité thermique de matériaux solides effectuées sur calorimètre différentiel à balayage ont été réalisés. Quelques-uns de ces travaux concernent la technique qui consiste à chauffer la surface inférieure d'un échantillon solide de conductivité inconnue de manière à faire subir à une substance très pure, déposée sur la surface supérieure de l'échantillon, une transition de phase du premier ordre [14-16]. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode à cause de sa simplicité et du fait qu'elle requiert peu d'investissement puisque nous disposons déjà dans notre laboratoire d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée. Le thermogramme obtenu pour une telle expérience est, approximativement, une courbe qui s'accroît linéairement avec le temps durant la transition et qui décroît exponentiellement par la suite. La pente de la partie linéaire de la courbe est reliée à la conductivité thermique de l'échantillon. J. H. Flynn et D. M. Levin assument que l'inverse de la pente est la résistance thermique totale [15]. G. Hakvoort et L. L. van Reijen proposent que la conductivité thermique soit directement proportionnelle à la pente [14]. Cependant, Y. P. Khanna et al. suggèrent que la conductivité thermique soit proportionnelle au carré de la pente [16], suggestion qui est incompatible avec les propositions précédentes. Ces modèles sont présentés au chapitre 3. Ils ne résultent pas d'une analyse exacte et rigoureuse du transfert de chaleur, ce qui cause cette incompatibilité. Aussi, ces méthodes requièrent de petites quantités de matériaux. La découverte d'une méthode permettant de mesurer la conductivité thermique de petits échantillons est souhaitable. Pour ces raisons, nous avons élaboré plusieurs nouveaux modèles de transfert de chaleur dans le but de mesurer la conductivité

thermique par calorimétrie différentielle à balayage. Ils sont présentés au chapitre 3 et 5.

La conductivité thermique des lits de poudre d'hydrure métallique est bien connue [17]. Cependant, la conductivité thermique de la poudre comprimée d'hydrure métallique ou de matériaux absorbant l'hydrogène est mal connue, sauf pour le LaNi_5 [18-27]. Notre hypothèse est que l'ajout d'une matrice poreuse d'aluminium à la poudre accroît la conductivité thermique. C'est pourquoi nous présentons au chapitre 5 des mesures de conductivité thermique de poudre comprimée d'hydrure métallique ou de matériaux absorbant l'hydrogène avec ou sans matrice poreuse d'aluminium.

Références du chapitre 1

- [1] A. Moberg et G. Demarée, *La recherche*, 321 (1999) 69.
- [2] Z. Dehouche, W. de Jong, E. Willers, A. Isselhorst et M. Groll, *Applied Thermal Engineering*, 18 (1998) 457.
- [3] W. P. Brennan, B. Miller, et J. C. Whitwell, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 354.
- [4] H. Hoff, *Thermochim. Acta*, 187 (1991) 293.
- [5] J. F. Stampfer, C. E. Holley et J. F. Suttle, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3504.
- [6] P. Dantzer et E. Orgaz, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 2961.
- [7] P. Dantzer et F. Meunier, *Materials Science Forum*, 31 (1988) 1.
- [8] H. Wenzl et S. Pietz, *Solid State Communications*, 33 (1980) 1163.
- [9] D. Ohlendorf et H. E. Flotow, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2937.
- [10] P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 199.

- [11] D. L. Cummings et G. J. Powers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 13 (1974) 182.
- [12] J. Kapischke et J. Hapke, *Exp. Therm. Fluid. Sci.*, 9 (1994) 337.
- [13] H. - J. Fecht, *Materials Science Forum*, 126-128 (1993) 803.
- [14] G. Hakvoort et L. L. van Reijen, *Thermochim. Acta*, 93 (1995) 317.
- [15] J. H. Flynn et D. M. Levin, *Thermochim. Acta*, 126 (1988) 93.
- [16] Y. P. Khanna, T. J. Taylor, G. Chomyn, *Polym. Eng. Sci.*, 28 (1988) 1034.
- [17] E. Suissa, I. Jacob, Z. Hadari, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984) 287.
- [18] J. Toepler, O. Bernauer et H. Buchner, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980) 385.
- [19] M. Ron, D. Gruen, M. Mendelsohn et I. Sheft, *J. Less-Common Met.*, 74 (1980) 445.
- [20] E. E. Eaton et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 6 (1981) 609.
- [21] Y. Josephy et al., *J. Less-Common Met.*, 104 (1984) 297.
- [22] H. Ishikawa et al., *J. Less-Common Met.*, 120 (1986) 123.
- [23] E. Bershadsky, Y. Josephy et M. Ron, *J. Less-Common Met.*, 153 (1989) 65.
- [24] E. Bershadsky, Y. Josephy et M. Ron, *J. Less-Common Met.*, 172-174 (1991) 1138.
- [25] E. Bershadsky, Y. Josephy et M. Ron, *Int. J. Hydrogen Energy*, 17 (1992) 623.
- [26] T. Akiyama, T. Tazaki, R. Takahashi et J. Yagi, *J. Alloys Comp.*, 236 (1996) 171.
- [27] G. Lloyd, K. J. Kim, A. Razani et K. T. Feldman, *J. of Thermophysics and Heat Transfer*, 12 (1998) 132.

CHAPITRE 2

LES HYDRURES MÉTALLIQUES

Un grand nombre d'atomes et de composés intermétalliques ont la propriété d'absorber chimiquement l'hydrogène gazeux. Parmi les plus connus, on retrouve le magnésium, le palladium, le CaNi_5 , LaNi_5 , le FeTi et le Mg_2Ni . À certaines températures et pressions d'hydrogène gazeux, ces atomes ou composés réagissent chimiquement avec l'hydrogène pour former des composés que l'on appelle des hydrures métalliques. Ils sont normalement utilisés sous forme de poudre, ce qui augmente leur capacité d'absorption et leur vitesse de réaction chimique.

Il existe plusieurs ouvrages consacrés aux hydrures métalliques en général [1-3]. Dans ce chapitre, nous discutons des isothermes d'absorption, nous démontrons la loi de van't Hoff et nous présentons un modèle de cinétique de réaction de l'hydrogène avec un métal ou composé métallique.

2.1 Les isothermes pression-concentration

À une certaine température et une certaine pression d'hydrogène gazeux, un atome ou un composé métallique absorbe chimiquement une quantité déterminée d'hydrogène. À une température donnée, il existe donc une relation entre la pression d'hydrogène à l'équilibre et la concentration d'hydrogène absorbé; c'est ce que l'on nomme une isotherme pression-concentration. Cependant, cette relation n'est pas la même lorsque le matériau absorbe de

l'hydrogène ou en libère (désorbe). La figure 2.1 présente les isothermes d'absorption et de désorption du Mg₂Ni JMC à une température de 573 K [4].

Pour une faible concentration d'hydrogène absorbé, l'isotherme respecte approximativement la loi de Sievert, $p = k_p (H / N)^2$, où k_p est une constante, H est le nombre de moles d'hydrogène absorbé et N est le nombre de moles d'atomes ou de composés métalliques [1]. Pour une concentration d'hydrogène moyenne, la pression est approximativement indépendante de la concentration et cette région est appelée plateau. Lorsque la concentration tend vers la concentration maximale du matériau, la pression d'hydrogène à l'équilibre tend vers l'infini.

La pression d'équilibre correspondant au plateau varie en fonction de la température selon l'équation de van't Hoff; plus la température est élevée, plus la pression du plateau est grande.

2.2 Démonstration de l'équation de van't Hoff

Considérons la réaction chimique d'un composé métallique M avec l'hydrogène moléculaire gazeux:



où x est le nombre de moles d'atomes d'hydrogène absorbés par mole d'hydrure MH_x . La condition d'équilibre chimique peut s'écrire [5]:

$$\Delta G_m^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}, \quad (2.2)$$

où ΔG_m° est la variation d'énergie libre de Gibbs standard, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et K° est la constante d'équilibre standard qui s'écrit:

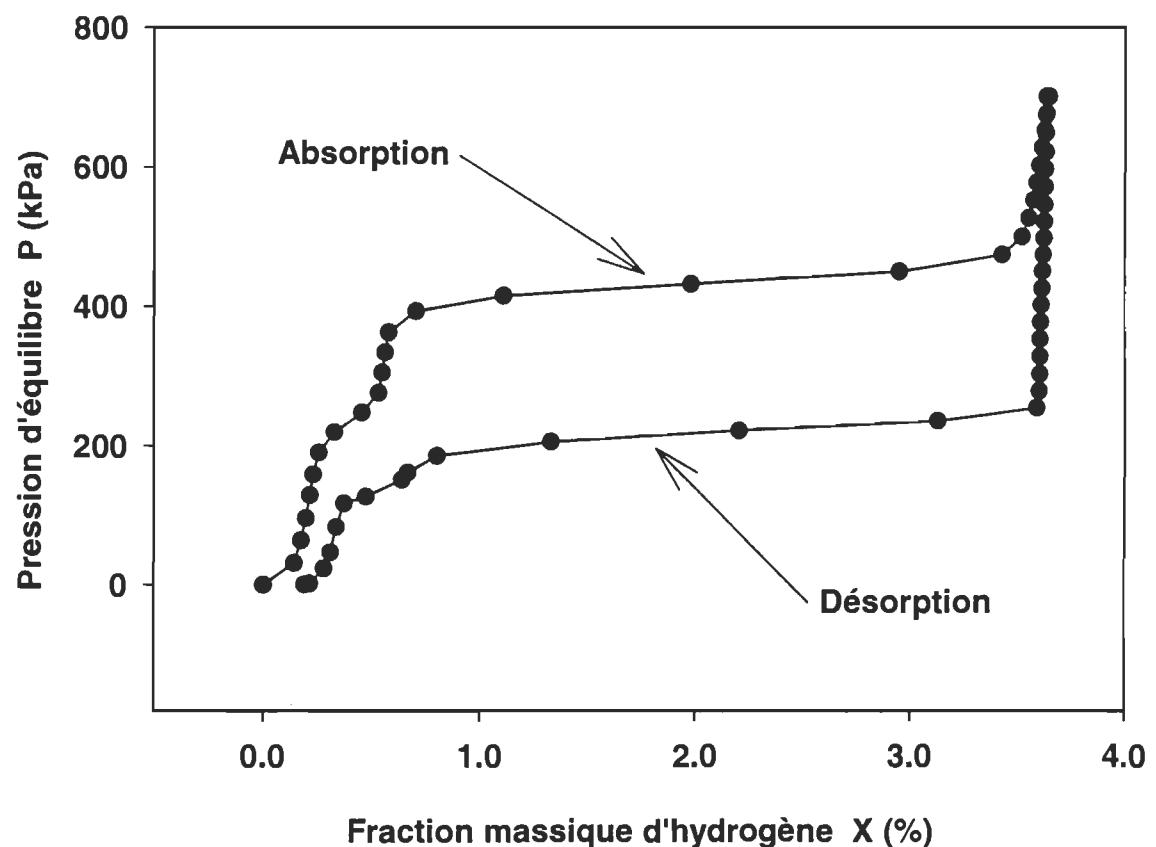


Figure 2.1: Isothermes d'absorption et de désorption du Mg_2Ni JMC à une température de 573 K [4].

$$K^0 = \frac{a_{MH_x}^{2/x}}{a_{H_2} a_M^{2/x}}, \quad (2.3)$$

où a_M , a_{H_2} , a_{MH_x} sont respectivement les activités chimiques du composé métallique, de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrure du composé métallique. Pour l'hydrogène gazeux, l'activité chimique est la suivante [6].

$$a_{H_2} = \frac{P}{P^0}, \quad (2.4)$$

où P est la pression à l'équilibre du gaz en pascals et P^0 est la pression standard, $P^0 = 101,3 \text{ KPa}$. Pour un solide, l'activité chimique est approximativement l'unité [7]:

$$a_M = a_{MH_x} \approx 1. \quad (2.5)$$

À partir des équations (2.2) à (2.5), on trouve:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln \frac{P}{P^0}. \quad (2.6)$$

Mais, expérimentalement, la relation suivante est respectée pour plusieurs hydrures métalliques [8]:

$$\ln \frac{P}{P^0} = -\frac{A}{T} + B, \quad (2.7)$$

où A et B sont des constantes. En substituant l'équation (2.7) dans l'équation (2.6), on trouve :

$$\Delta G_m^0 = -AR + BRT. \quad (2.8)$$

Les variations d'entropie standard ΔS_m^o et de chaleur spécifique molaire standard ΔH_p^o sont les suivantes [9]:

$$\Delta S_m^o = -\frac{\partial \Delta G_m^o}{\partial T}, \quad (2.9)$$

$$\Delta H_m^o = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m^o}{T} \right). \quad (2.10)$$

En substituant l'équation (2.8) dans l'équation (2.9), on trouve:

$$\Delta S_m^o = -BR. \quad (2.11)$$

En substituant l'équation (2.8) dans l'équation (2.10), on obtient:

$$\Delta H_m^o = -AR. \quad (2.12)$$

Selon les équations (2.11) et (2.12), on peut écrire:

$$B = -\frac{1}{R} \Delta S_m^o, \quad (2.13)$$

$$A = -\frac{1}{R} \Delta H_m^o. \quad (2.14)$$

En substituant les équations (2.13) et (2.14) dans l'équation (2.7), on trouve:

$$\ln \left(\frac{P}{P^o} \right) = \frac{\Delta H_m^o}{RT} - \frac{\Delta S_m^o}{R}. \quad (2.15)$$

L'équation (2.15) est appelée équation de van't Hoff. Par exemple, pour le magnésium, $\Delta H_m^o = -74\,511\, \text{J mole}^{-1} \text{H}_2$ et $\Delta S_m^o = -135\, \text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{H}_2$ [1].

2.3 Cinétique de réaction de l'hydrogène avec un métal ou un composé métallique

Le modèle de cinétique que nous présentons est appelé "shrinking core", on trouve une discussion à propos de ce modèle dans Levenspiel [10].

Soit une particule sphérique de rayon R constituée d'un métal ou d'un composé métallique en présence d'hydrogène gazeux (voir figure 2.2). L'hydrogène diffuse à l'intérieur de la particule puis réagit chimiquement. À l'intérieur de la particule, il y a donc une sphère de métal de rayon r non attaquée par l'hydrogène, entourée par une sphère de rayon intérieur r et de rayon extérieur R constituée d'hydrure métallique. La diffusion est régie par la loi de Fick, la densité de courant de particules d'hydrogène réagissant avec le métal à l'interface métal-hydrure est donc la suivante:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dn}{dt} = D \frac{dC}{dr}, \quad (2.16)$$

où n est le nombre d'atomes d'hydrogène absorbés, t est le temps, D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène et C est la concentration d'hydrogène absorbé. On suppose que

$$\frac{dn}{dt} = \text{constante}, \quad (2.17)$$

et en intégrant l'équation (2.16) par rapport à r , on a:

$$\frac{dn}{dt} \int_r^R \frac{dr}{4\pi r^2} = D \int_r^R \frac{dC}{dr} dr. \quad (2.18)$$

À partir de cette équation, on obtient:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi D R}{\frac{R}{r} - 1} [C(R) - C(r)]. \quad (2.19)$$

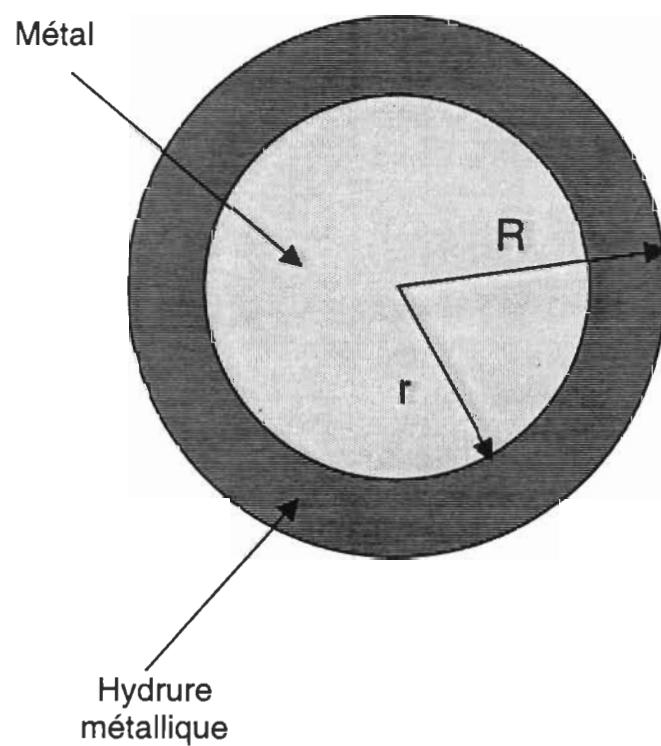


Figure 2.2: Sphère de métal soumise à l'absorption de l'hydrogène.

On a:

$$n = C V, \quad (2.20)$$

où V est le volume d'hydrure métallique et

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} - \frac{4\pi r^3}{3}. \quad (2.21)$$

On a aussi:

$$n_{\max} = C V_{\max}, \quad (2.22)$$

où n_{\max} est le nombre maximal d'atomes d'hydrogène qui peuvent être absorbés et V_{\max} est le volume de la particule:

$$V_{\max} = \frac{4\pi R^3}{3}. \quad (2.23)$$

On définit la fraction F par:

$$F = \frac{n}{n_{\max}}. \quad (2.24)$$

Par conséquent:

$$F = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3. \quad (2.25)$$

À partir de cette équation et de l'équation (2.19), on déduit:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{4\pi DR}{n_{\max} \left[(1 - F)^{-1/3} - 1 \right]} [C(R) - C(r)]. \quad (2.26)$$

Supposons que

$$C(R) - C(r) = K(P_0 - P), \quad (2.27)$$

où P_o est la pression à laquelle est soumise la particule, P est la pression d'équilibre et K est une constante de proportionnalité. En substituant l'équation (2.27) dans l'équation (2.26), on obtient:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{4\pi K DR}{n_{\max} \left[(1 - F)^{-1/3} - 1 \right]} (P_o - P). \quad (2.28)$$

L'équation (2.28) a été démontrée expérimentalement pour $F > 0,4$ [11-12].

2.4 Références du chapitre 2

- [1] R. Wiswall, dans *Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics*, édité par G. Alefeld et J. Völkl (Springer-Verlag, New York, 1978), Vol. 29, p. 201-242.
- [2] G. Sandrock, S. Suda et L. Schlapbach, dans *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics*, édité par L. Schlapbach (Springer-Verlag, New York, 1992), vol. 67, p. 197-251.
- [3] P. Dantzer, dans *Hydrogen in Metals III, Topics in Applied Physics*, édité par H. Wipf (Springer-Verlag, New York, 1997), vol. 73, p. 279-340.
- [4] Z. Dehouche et al., *J. Alloys and Compounds*, 288 (1999) 269.
- [5] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, (McGraw-Hill, New York, 1995), p. 292.
- [6] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, (McGraw-Hill, New York, 1995), pp. 165,291.
- [7] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, (McGraw-Hill, New York, 1995), p. 298.
- [8] G. Sandrock, S. Suda et L. Schlapbach, dans *Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Topics in Applied Physics*, édité par L. Schlapbach (Springer-Verlag, New York, 1992), vol. 67, p. 199.
- [9] W. F. Sheehan, *Physical Chemistry* (Allyn and Bacon, Boston, 2nd edn., 1970), pp. 213, 214.
- [10] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering* (John Wiley and Sons, New York, 1962), pp. 338-383.
- [11] M. Y. Song et J. Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8 (1983) 363.
- [12] W. B. Jung, K. S. Nahm et W. Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15 (1990) 641.

CHAPITRE 3

LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE

Un calorimètre différentiel à balayage permet de mesurer de nombreuses grandeurs physiques: la chaleur spécifique d'un solide, la variation d'enthalpie d'une transition de phase ou d'une réaction chimique, le degré de pureté d'une substance, la vitesse d'une réaction chimique et plusieurs autres encore. Il existe plusieurs sortes de calorimètre différentiel à balayage, cependant le présent ouvrage concerne ceux de type puissance compensée de la compagnie Perkin-Elmer.

Dans ce chapitre, nous décrivons le fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée et nous présentons une théorie concernant la calorimétrie différentielle à balayage à puissance compensée. De plus, un modèle de transfert de chaleur pour mesurer la chaleur spécifique d'un solide de hauteur très petite et de conductivité très grande est discuté. Ce modèle sera utilisé pour effectuer nos mesures de chaleur spécifique au chapitre 4. Ce modèle concerne les matériaux que l'on renferme dans des capsules en aluminium de la compagnie Perkin-Elmer. Nous disposons dans notre laboratoire d'un système permettant de fabriquer par compression de poudres des pastilles cylindriques de dimensions assez petites pour pouvoir les entrer à l'intérieur des cellules chauffantes du calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer DSC-7. Nous pouvons donc effectuer des mesures de conductivité thermique ou de capacité calorifique à partir de ces pastilles. Ainsi,

nous présentons les trois méthodes existantes dans la littérature pour mesurer la conductivité thermique d'une solide en faisant subir à une masse d'étalonnage située au dessus de nos pastilles une transition de phase du premier ordre. Nous discutons des avantages et inconvénients de ces méthodes. Aussi, nous présentons un nouveau modèle de transfert de chaleur pour pouvoir mesurer la capacité calorifique de ces pastilles. Également, deux modèles de transfert de chaleur pour des transitions de phase du premier ordre sont présentés; ils sont nécessaires pour bien comprendre les méthodes de mesures de conductivité thermique et l'étalonnage d'un calorimètre différentiel à balayage effectué en mesurant la température et l'enthalpie de transition de phase d'une substance très pure.

3.1 Description et fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée

On trouve dans la littérature plusieurs écrits concernant la description et le fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage [1-8].

Le calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée DSC-7 de la compagnie Perkin-Elmer est composé de deux cellules chauffantes à l'intérieur desquelles on y dépose les échantillons à expérimenter (voir figure 3.1). Les cellules sont en alliage de platine et d'un autre élément tel que l'iridium [5] ou le rhodium [6]. Elles ont la forme d'un cylindre creux, ont $(8,38 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m de diamètre intérieur et $(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ m de hauteur à l'intérieur et possèdent un couvercle sur le dessus. À l'intérieur des cellules, dans leur partie inférieure, un thermocouple et un élément chauffant sont encastrés. Les deux cellules sont situées sur le dessus d'un réservoir thermique massif en aluminium. La partie inférieure de ce réservoir est située au centre d'un bain

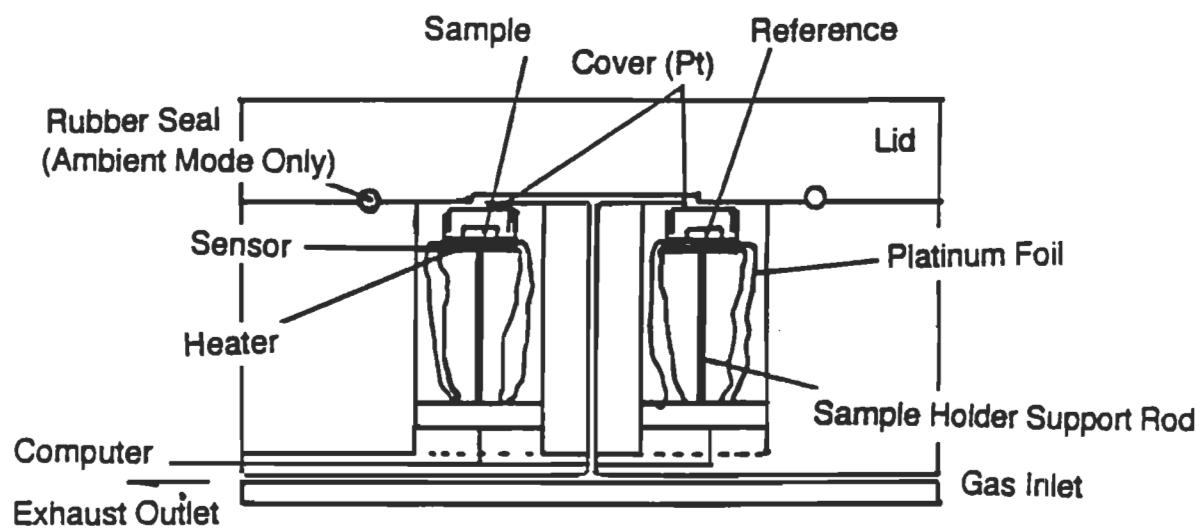


Figure 3.1: Calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer [9].

thermique qui peut contenir de la glace ou de l'azote liquide. Cependant, la masse de ce réservoir est assez grande de sorte qu'on peut l'utiliser à température ambiante sans glace ou azote liquide. L'intervalle de température toléré par les cellules va de (93 ± 1) K à (998 ± 1) K [8]. Les cellules sont enfermées dans un autre réservoir maintenu à la température du bain thermique. Ce réservoir possède une entrée et une sortie de gaz. Les débit de gaz sont généralement situés entre (20 ± 1) ml min⁻¹ à (50 ± 1) ml min⁻¹ [8]. Ces débits de gaz sont nécessaire entre autre pour éliminer les vapeurs qui peuvent surgir des échantillons.

Lorsqu'on veut effectuer une mesure, on dépose à l'intérieur de la cellule de gauche du calorimètre un échantillon à expérimenté qui est lui même enfermé dans une capsule cylindrique qui est habituellement en aluminium. La masse de ces capsules d'aluminium est de $(26,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ kg. L'épaisseur des parois des capsules est de $(0,12 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m. La hauteur d'une capsule vide refermée est de $(0,80 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m et leur diamètre est de $(6,78 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m. Dans la cellule de droite, on dépose un matériel servant de référence lui aussi encapsulé. La capsule de référence est souvent laissée vide.

À partir de la différence et de la moyenne des températures des thermocouples des cellules (voir figure 3.2), le système électronique du calorimètre génère une puissance électrique qui chauffe les cellules de manière à augmenter la température des cellules à un rythme constant et que les deux cellules aient approximativement la même température en fonction du temps avec une marge d'erreur très petite. Durant un balayage, les deux cellules sont chauffées ou refroidies à un rythme β qui peut être situé entre $\pm 0,1$ et ± 500 K min⁻¹ [8]. L'ordinateur du calorimètre enregistre deux signaux en fonction du

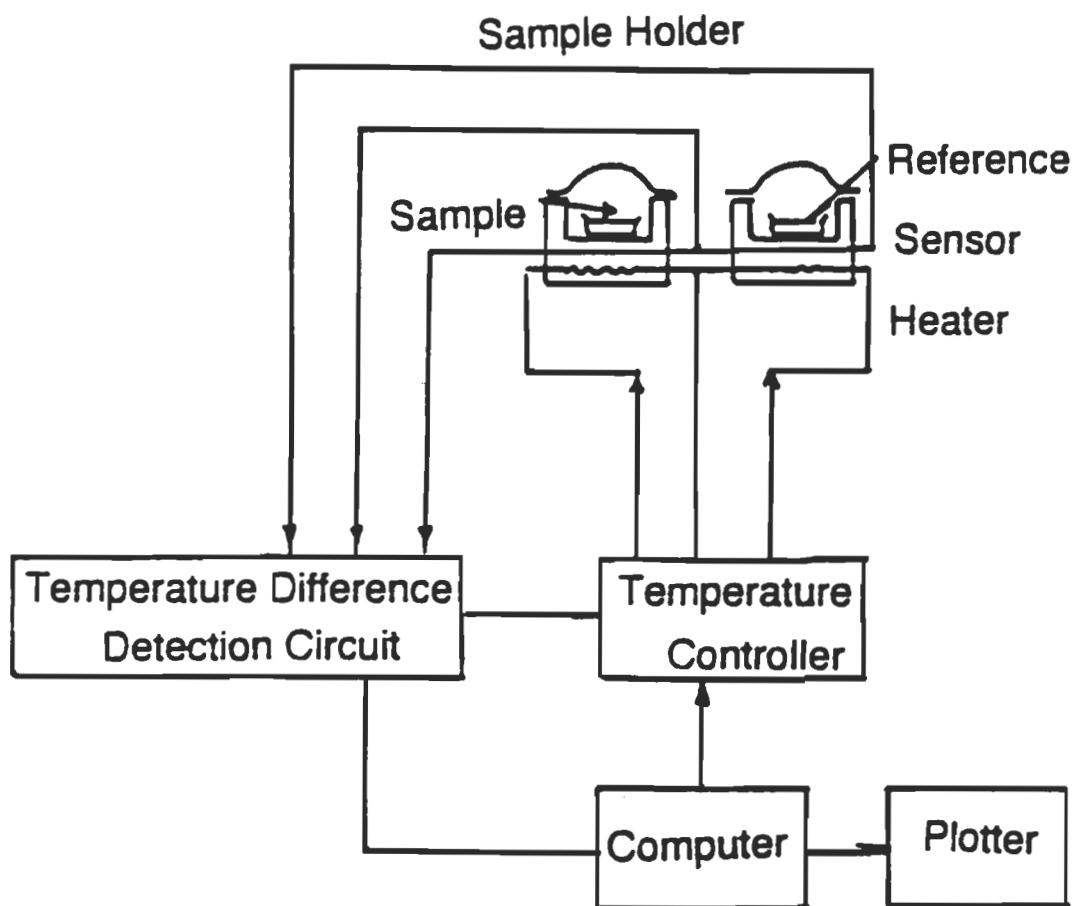


Figure 3.2: Schéma de fonctionnement d'un calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer [9].

temps: la moyenne et la différence de température des deux cellules. La puissance électrique différentielle entre les deux cellules est proportionnelle à la différence de température entre les deux cellules. L'ordinateur permet d'afficher à l'écran le graphique de la puissance différentielle en fonction de la température moyenne des deux cellules (voir figure 3.6). En pratique, la température de la cellule de référence, de la cellule de l'échantillon et de la moyenne des deux cellules sont considérées comme égales. La précision de l'échelle de puissance du calorimètre dépend de la précision de sa constante d'étalonnage qui est de $\pm 1,7\%$ lorsqu'elle est obtenue en mesurant la variation d'enthalpie de fusion de l'indium [10]. Elle dépend aussi de la position des couvercles des cellules. Le bruit du signal de puissance du calorimètre est de $\pm 4 \times 10^{-6} \text{ W}$ [6]. La précision de l'échelle de température du calorimètre est dans les meilleures conditions de $\pm 0,1\text{K}$ [10].

Nous allons maintenant démontrer l'équation (3.6). Nous n'avons pas retrouvé cette démonstration dans la littérature. La puissance électrique différentielle P du calorimètre est la suivante:

$$P = P_{sh} - P_{rh} \quad (3.1)$$

où P_{sh} et P_{rh} sont respectivement la puissance électrique produite par l'élément chauffant de la cellule de l'échantillon et celle produite par l'élément chauffant de la cellule de référence. En utilisant le principe de conservation de l'énergie, les puissances électriques de chacune des cellules peut se formuler de la manière suivante:

$$P_{sh} = \Phi_s + \Phi_{sp} + \Phi_{sh} + \Phi_{sh,tb} \quad (3.2)$$

$$P_{rh} = \Phi_r + \Phi_{rp} + \Phi_{rh} + \Phi_{rh,tb} \quad (3.3)$$

où Φ_s , Φ_{sp} , Φ_{sh} et $\Phi_{sh,tb}$ sont respectivement les puissances calorifiques absorbées par l'échantillon, la capsule de l'échantillon, la cellule de l'échantillon et la puissance calorifique transmise par la cellule de l'échantillon au réservoir thermique alors que Φ_r , Φ_{rp} , Φ_{rh} et $\Phi_{rh,tb}$ sont respectivement les puissances calorifiques absorbées par la matériel de référence, la capsule du matériel de référence, la cellule de référence et la puissance calorifique transmise par la cellule de référence au réservoir thermique. La puissance différentielle du calorimètre est alors:

$$P = \Phi_s - \Phi_r + \Phi_{zl} \quad (3.4)$$

où Φ_{zl} est appelée ligne zéro. L'ancien nom de la ligne zéro est la ligne de base.

$$\Phi_{zl} = (\Phi_{sp} + \Phi_{sh} + \Phi_{sh,tb}) - (\Phi_{rp} + \Phi_{rh} + \Phi_{rh,tb}) \quad (3.5)$$

La ligne zéro est la puissance différentielle obtenue lors d'un balayage sans l'échantillon et sans le matériel de référence, mais le plus souvent avec les capsules de l'échantillon et de référence vides [11]. Il suffit de soustraire la ligne zéro de l'équation (3.4) pour obtenir la puissance différentielle mesurée ΔP :

$$\Delta P = \Phi_s - \Phi_r \quad (3.6)$$

S'il n'y a aucun matériel de référence, $\Phi_r = 0$ et

$$\Delta P = \Phi_s \quad (3.7)$$

Les modèles de transfert de chaleur de H. Hoff [12] montrent que la puissance calorifique absorbée par la cellule de l'échantillon lorsqu'on effectue un balayage avec un échantillon est différente de celle obtenue lors d'un

balayage sans échantillon. Les équations (3.6) et (3.7) ne sont donc que des approximations. On verra comment remédier en partie à ce problème à la section 3.8.

3.2 Modèle de transfert de chaleur pour mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon de hauteur très petite et de conductivité thermique très grande

Nous présentons dans cette section un modèle de transfert qui nous permettra au chapitre 4 d'évaluer la chaleur spécifique d'un échantillon renfermé dans une capsule d'aluminium de la compagnie Perkin-Elmer.

Il existe plusieurs modèles de transfert de chaleur qui décrivent en fonction du temps la puissance calorifique absorbée par un échantillon lors de son chauffage à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée [12-15]. Cependant, ces modèles prédisent la même puissance calorifique lorsque le temps devient très grand et, par conséquent, l'équation qui nous permet d'évaluer la chaleur spécifique est dans cette condition la même. Il est donc suffisant de discuter d'un seul de ces modèles. Nous présentons celui qui nous apparaît le plus simple et qui tient compte des phénomènes physiques les plus importants, celui de W. P. Brennan et al. [13].

Avant de présenter ce modèle, nous démontrons d'abord une des équations utilisée par W. P. Brennan, l'équation (3.11).

Nous supposons que notre échantillon est un cylindre ou un prisme droit dont une des bases repose sur la surface d'une des cellules chauffantes du calorimètre. On suppose que les autres faces de notre échantillon sont en contact avec un gaz isolant de sorte qu'on peut négliger la puissance calorifique perdue par ces surfaces. Aussi, nous utilisons comme hypothèse simplificatrice

que la température de la cellule de l'échantillon est uniforme. Le débit de chaleur à l'intérieur de l'échantillon est donc dirigé selon l'axe vertical et le problème est ainsi réduit à une seule dimension.

La puissance calorifique Φ à l'intérieur de l'échantillon est régie par la loi de Fourier [16] qui peut s'énoncer ainsi pour un problème à une dimension:

$$\Phi(z, t) = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial z}(z, t), \quad (3.8)$$

où λ est la conductivité thermique de l'échantillon, A est l'aire d'une section transversale de l'échantillon, $T(z, t)$ est la distribution de température à l'intérieur de l'échantillon, z est la position verticale (l'axe des z étant dirigé vers le haut pour le cas présent) et t est le temps.

Nous supposons que le balayage du calorimètre s'effectue sur un intervalle de température suffisamment petit pour que la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de l'échantillon puissent être considérées comme indépendantes de la température. À partir de cette supposition, de la loi de Fourier, de la définition de la chaleur spécifique et du principe de conservation de l'énergie, on peut déduire l'équation différentielle de Fourier [16] (voir annexe A). Cette équation peut s'écrire de la manière suivante pour un problème à une dimension:

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z, t) = \frac{\partial T}{\partial t}(z, t), \quad (3.9)$$

où a est la diffusivité de l'échantillon:

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p}, \quad (3.10)$$

où ρ est la densité de l'échantillon et c_p , sa chaleur spécifique isobare.

En effectuant une moyenne spatiale de chaque membre de l'équation (3.9), en utilisant l'équation (3.8) et en supposant que la puissance calorifique perdue par la surface du dessus de l'échantillon est nulle, on trouve que la puissance calorifique Φ_s transmise par le calorimètre à l'échantillon est:

$$\Phi_s = \Phi(0,t) = C_s \frac{d<T>}{dt}, \quad (3.11)$$

où C_s est la capacité calorifique de l'échantillon et $<T>$ est la température moyenne de l'échantillon:

$$C_s = m_s c_p, \quad (3.12)$$

où m_s est la masse de l'échantillon:

$$m_s = \rho A L, \quad (3.13)$$

où L est la hauteur de l'échantillon et

$$<T> = \frac{1}{L} \int_0^L T(z,t) dz. \quad (3.14)$$

La puissance calorifique transmise à l'échantillon est proportionnelle à la différence de température existant entre la surface de la cellule du calorimètre supportant l'échantillon et la surface inférieure de l'échantillon [17]:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T(0,t)}{R}, \quad (3.15)$$

où T_{sh} est la température de la cellule de l'échantillon, $T(0,t)$ est la température de la surface inférieure de l'échantillon et R est appelée résistance de contact thermique.

Comme hypothèse simplificatrice, nous supposerons que la hauteur de l'échantillon est très petite et que la conductivité thermique de l'échantillon est très grande de sorte que la température moyenne de l'échantillon soit approximativement égale à la température de la surface inférieure de l'échantillon avec une marge d'erreur très petite. Cette hypothèse s'applique pour un échantillon renfermé dans une capsule en aluminium de la compagnie Perkin-Elmer. On peut ainsi définir:

$$T_s \equiv \langle T \rangle = T(0, t). \quad (3.16)$$

En substituant l'équation (3.16) dans les équations (3.15) et (3.11), on trouve:

$$\Phi_s = C_s \frac{dT_s}{dt}, \quad (3.17)$$

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_s}{R}. \quad (3.18)$$

Puisque la température de la cellule du calorimètre augmente de manière linéaire à un rythme β , on a:

$$T_{sh} = T_0 + \beta t, \quad (3.19)$$

où T_0 est la température du calorimètre au début du balayage. En dérivant l'équation (3.18) par rapport au temps, on trouve:

$$\frac{d\Phi_s}{dt} = \frac{1}{R} \frac{dT_{sh}}{dt} - \frac{1}{R} \frac{dT_s}{dt}. \quad (3.20)$$

En dérivant l'équation (3.19) par rapport au temps, on obtient:

$$\frac{dT_{sh}}{dt} = \beta. \quad (3.21)$$

À partir de l'équation (3.17), on trouve:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{\Phi_s}{C_s}. \quad (3.22)$$

En substituant les équations (3.21) et (3.22) dans l'équation (3.20), on obtient l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d\Phi_s}{dt} + \frac{\Phi_s}{\tau_s} = \frac{\beta}{R}, \quad (3.23)$$

où

$$\tau_s = RC_s. \quad (3.24)$$

L'équation différentielle (3.23) est résolue avec la condition initiale suivante: en supposant qu'à l'instant initial la température de l'échantillon est égale à celle de la cellule du calorimètre, la puissance calorifique de l'échantillon est nulle selon l'équation (3.18). La solution de cette équation différentielle est alors la suivante:

$$\Phi_s(t) = C_s \beta \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_s}} \right). \quad (3.25)$$

La figure 3.3 montre la puissance calorifique théorique calculée à partir des équations (3.25) et (3.24) avec les valeurs typiques suivantes: une masse de $25,0 \times 10^{-6}$ kg de Mg_2NiH_4 , une chaleur spécifique de $1230 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (voir tableau 4.4), un rythme de $10,0 \text{ K min}^{-1}$ et une résistance de contact thermique de 40 K W^{-1} .

Considérant un échantillon ayant une masse typique de $25,0 \times 10^{-6}$ kg de Mg_2NiH_4 ayant une chaleur spécifique de $1230 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ enfermé dans une

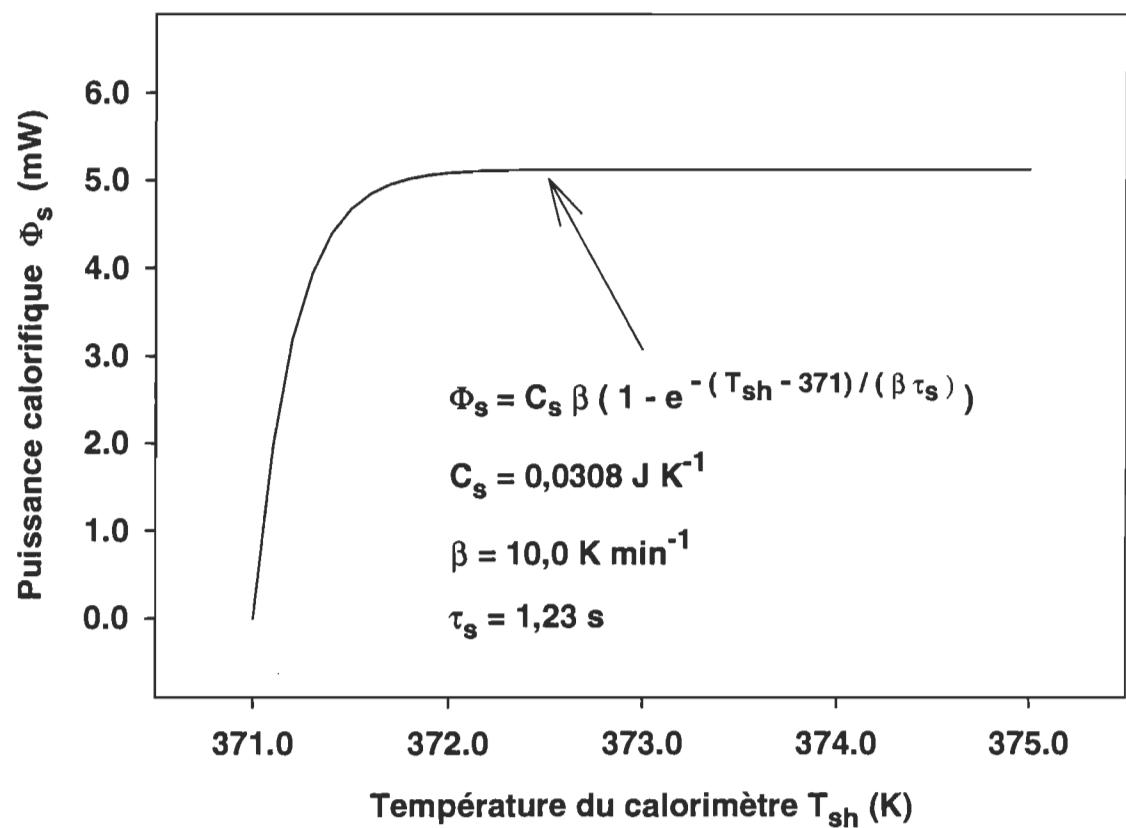


Figure 3.3: Puissance calorifique théorique absorbée par un échantillon de $25,0 \times 10^{-6} \text{ kg}$ de Mg_2NiH_4 à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage.

capsule d'aluminium ayant une masse typique de $25,0 \times 10^{-6}$ kg et une chaleur spécifique de $900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [18,19] et supposant que la résistance de contact thermique vaut 40 K W^{-1} , on trouve que $\tau_s = 2,1 \text{ s}$. Par conséquent, après une période de 10 s, le terme exponentiel de l'équation (3.18) peut être négligé, ce qui correspond à un intervalle de 1,7 K sur l'échelle de température du calorimètre pour un rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$.

Finalement, selon les équations (3.7), (3.9) et (3.18), on obtient que la puissance différentielle mesurée ΔP est la suivante après un temps suffisamment long:

$$\Delta P = \Phi_s = C_s \beta = m_s c_p \beta . \quad (3.26)$$

La chaleur spécifique est obtenue à l'aide de l'équation précédente:

$$c_p = \frac{\Phi_s}{m_s \beta} . \quad (3.27)$$

L'équation (3.26) est confirmée de manière indirecte par les travaux expérimentaux de M. J. O'Neill [20].

L'équation (3.2) mesure la chaleur spécifique de façon absolue, cependant il existe une méthode comparative de mesure de chaleur spécifique [20,21].

3.3 Premier modèle de transfert de chaleur d'une transition de phase du premier ordre

Le modèle que nous présentons dans cette section permet d'effectuer des mesures de température de transition de phase du premier ordre et des mesures d'enthalpie de transition de phase du premier ordre. Ces deux types de mesures sont utilisés lors de l'étalonnage du calorimètre différentiel à balayage. De plus, il décrit le transfert de chaleur lors d'une transition de phase du premier ordre.

Cette description est utile pour effectuer des mesures de conductivité thermique impliquant la transition de phase du premier ordre d'une masse située au-dessus du solide dont on veut mesurer la conductivité thermique.

Il existe de nombreux modèles de transfert de chaleur décrivant la puissance calorifique absorbée lors d'une transition de phase du premier ordre d'un échantillon très pur ayant une conductivité thermique très élevée et chauffé à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée [12,14,15,22-24]. Cependant, nous avons choisi de présenter le modèle le plus simple et qui tient compte néanmoins des phénomènes physiques les plus importants. C'est celui de A. P. Gray [22].

Selon l'équation (3.19), le débit de chaleur Φ_s avant la transition est le suivant:

$$\Phi_s(0) = C_s \beta, \quad (3.28)$$

où C_s est la capacité calorifique de notre échantillon qui doit subir une transition de phase du premier ordre et β est le rythme de balayage. Nous appellerons masse d'étalonnage le matériel qui doit subir la transition de phase du premier ordre.

Décrivons le débit de chaleur durant la transition. On suppose que, durant la transition, la température de la masse d'étalonnage reste constante, uniforme, égale à sa température de transition T_{trs} . Cela suppose que la conductivité thermique de la masse d'étalonnage soit très grande. Le débit de chaleur Φ_s absorbé par la masse d'étalonnage est alors le suivant:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_{trs}}{R}, \quad (3.29)$$

où T_{sh} est la température du calorimètre et R est la résistance de contact thermique entre la surface du calorimètre et la masse d'étalonnage.

L'équation (3.29) exprime que, pendant la transition, le débit de chaleur est une fonction linéaire de la température du calorimètre. La résistance de contact thermique est reliée à la pente du graphique de Φ_s en fonction de T_{sh} . À partir de l'équation (3.29), on obtient:

$$\text{Pente} = \frac{d\Phi_s}{dT_{sh}} = \frac{1}{R}. \quad (3.30)$$

Cette équation permet d'évaluer expérimentalement la résistance de contact thermique. Une valeur typique de celle-ci est 30 K W^{-1} .

Notons que l'équation (3.29) peut être utilisée pour déterminer la température de transition de phase d'une substance très pure. Cette équation est couramment employée pour étalonner l'échelle de température d'un calorimètre différentiel.

On suppose que la température du calorimètre est uniforme et augmente à un rythme constant:

$$T_{sh} = T_0 + \beta t, \quad (3.31)$$

où T_0 est la température du calorimètre à l'instant où débute la transition. En substituant l'équation (3.31) dans l'équation (3.29), on trouve:

$$\Phi_s(t) = \frac{T_0 - T_{trs}}{R} + \frac{\beta}{R} t. \quad (3.32)$$

À partir de cette équation, on obtient:

$$\Phi_s(t) = \Phi_s(0) + \frac{\beta}{R} t. \quad (3.33)$$

En substituant l'équation (3.28) dans l'équation (3.33), on trouve:

$$\Phi_s(t) = C_s \beta + \frac{\beta}{R} t. \quad (3.34)$$

L'équation (3.34) exprime que, pendant la transition, le débit de chaleur augmente de manière linéaire avec le temps.

Décrivons maintenant le débit de chaleur après la transition. En supposant que la capacité calorifique de la masse d'étalonnage à l'état liquide est la même qu'à l'état solide, le débit de chaleur Φ_s absorbé après la transition est le suivant:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_s}{R} = C_s \frac{dT_s}{dt}, \quad (3.35)$$

où T_s est la température de la masse d'étalonnage. À partir cette équation, on trouve l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d\Phi_s}{dt} + \frac{\Phi_s}{\tau_s} = \frac{\beta}{R}, \quad (3.36)$$

où

$$\tau_s = RC_s. \quad (3.37)$$

Cette équation différentielle peut être résolue avec la condition initiale suivante calculée à partir de l'équation (3.34):

$$\Phi_s(\Delta t) = C_s \beta + \frac{\beta}{R} \Delta t, \quad (3.38)$$

où Δt est la durée de la transition de phase. La solution de l'équation différentielle est alors la suivante:

$$\Phi_s(t) = C_s \beta + \frac{\beta}{R} \Delta t e^{-\frac{t - \Delta t}{\tau_s}}. \quad (3.39)$$

L'équation (3.39) exprime que le débit de chaleur, après la transition, décroît exponentiellement.

La variation d'enthalpie de transition ΔH que subit la masse d'étalonnage lors de la transition peut être calculée de la manière suivante:

$$\Delta H = \int_0^{\Delta t} \Phi_s(t) dt. \quad (3.40)$$

En substituant l'équation (3.34) dans l'équation précédente, on trouve:

$$\Delta H = C_s \beta \Delta t + \frac{\beta \Delta t^2}{2R}, \quad (3.41)$$

de sorte que

$$\Delta t = -RC_s + \left[R^2 C_s^2 + \frac{2R\Delta H}{\beta} \right]^{1/2}. \quad (3.42)$$

La puissance calorifique absorbée par la masse d'étalonnage en raison de sa capacité calorifique est négligeable en comparaison de la puissance calorifique absorbée due à la transition. Si on néglige la capacité calorifique dans l'équation précédente, on obtient:

$$\Delta t = \left[\frac{2R\Delta H}{\beta} \right]^{1/2}. \quad (3.43)$$

La figure 3.4 montre le pic de fusion d'une masse d'indium calculé avec les valeurs typiques suivantes: une masse de $13,9 \times 10^{-6}$ kg, une résistance de contact thermique de 28 K W^{-1} , un rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$ et une durée de fusion est de $11,5 \text{ s}$ calculée avec l'équation (3.42). Dans ce graphique, T_p représente la température du calorimètre lorsque le débit de chaleur est maximal.

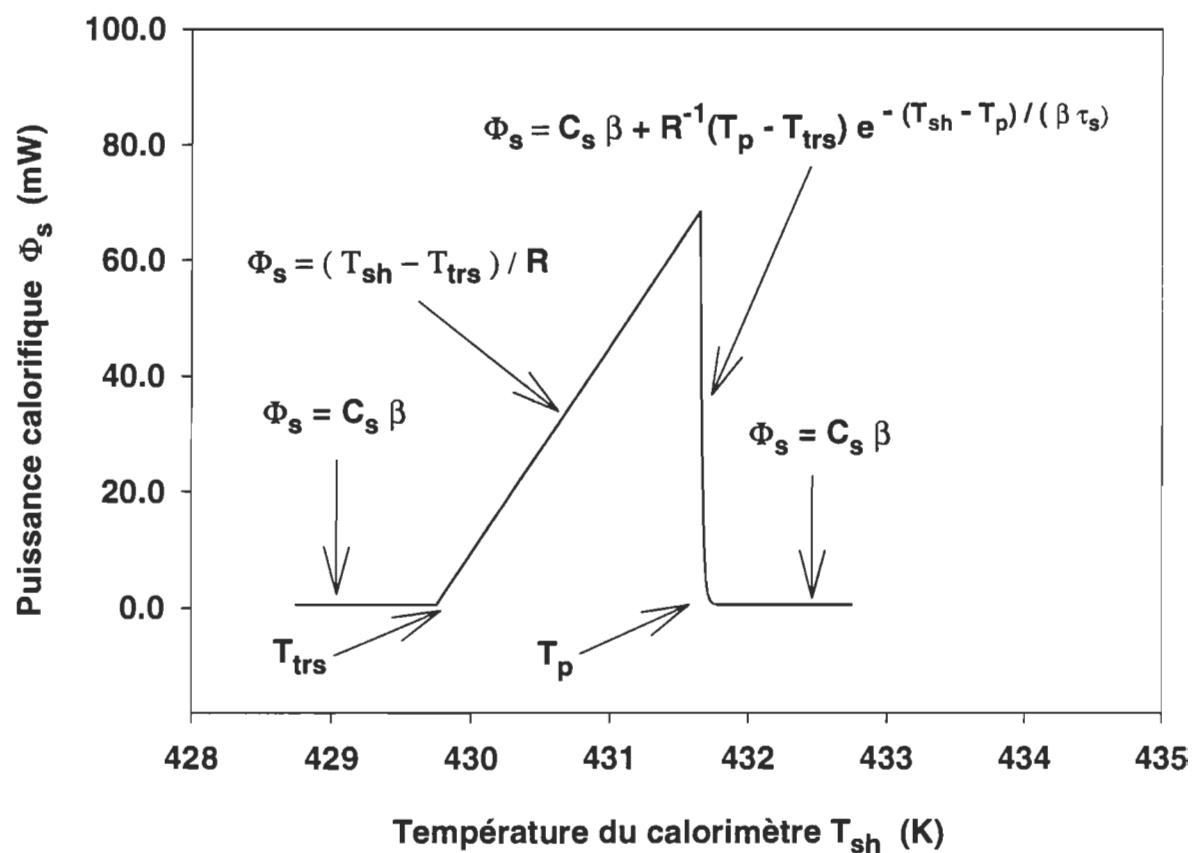


Figure 3.4: Pic théorique de fusion d'une masse de 13.9×10^{-6} kg d'indium.

Calculons l'aire sous la courbe de $\Phi_s(t)$:

$$\int_0^{\Delta t_o} \Phi_s(t) dt = \int_0^{\Delta t} \Phi_s(t) dt + \int_{\Delta t}^{\Delta t_o} \Phi_s(t) dt, \quad (3.44)$$

où Δt_o est la largeur de la courbe de transition. En théorie, Δt_o est infini. Cependant, en pratique, Δt_o représente le temps pour lequel le terme exponentiel de l'équation (3.39) peut être négligé.

En substituant les équations (3.39-40) dans l'équation précédente et en intégrant, on trouve:

$$\Delta H = \int_0^{\Delta t_o} (\Phi_s(t) - C_s \beta) dt. \quad (3.45)$$

La quantité $C_s \beta$ apparaissant dans l'équation (3.45) est appelée ligne de base [11]. Cette équation est employée couramment pour évaluer la variation d'enthalpie de transition lors de l'étalonnage du calorimètre.

W. F. Hemminger et S. M. Sarge ont effectué une révision non exhaustive des méthodes d'évaluation des enthalpies de transition [25]. Cette révision ne tient pas compte par exemple du point de vue de Y. Saito et al. [26]

3.4 Second modèle de transfert de chaleur d'une transition de phase du premier ordre

L'hypothèse que la température de la masse d'étalonnage reste constante durant la fusion est utilisée lors des mesures de conductivité thermique impliquant la transition de phase du premier ordre d'une masse d'étalonnage située au-dessus d'un solide dont on veut mesurer la conductivité thermique. Le modèle présenté dans cette section veut montrer cette hypothèse. Autrement dit,

la question est de savoir si on doit tenir compte ou non des gradients de température dans la masse d'étalonnage.

Il existe trois modèles de transfert de chaleur qui décrivent la puissance calorifique absorbée par une masse d'étalonnage qui subit une fusion à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée et qui tient compte des gradients de température à l'intérieur de celle-ci [2,12,27]. Nous présentons le modèle qui a été le plus détaillé. C'est celui de M. J. O'Neil [2].

La fusion commence lorsque la température d'une partie de la masse d'étalonnage est égale à la température de transition T_{trs} . La partie de la masse située juste à la surface de la cellule fond d'abord. Il se crée une interface liquide-solide à l'intérieur de la masse d'étalonnage avec la phase solide située au dessus de la phase liquide. L'interface se déplace vers le haut au fur et à mesure que le solide fond.

La puissance calorifique Φ_s transmise à la masse d'étalonnage est la suivante:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_s}{R_1}, \quad (3.46)$$

où T_{sh} est la température de la cellule supportant la masse d'étalonnage, T_s est la température de la masse de liquide située juste sur la surface de la cellule et R_1 est la résistance de contact thermique entre la cellule et la masse de liquide. Au début de la fusion, la température de la cellule du calorimètre est égale à la température de transition, de sorte que

$$T_{sh} = T_{trs} + \beta t. \quad (3.47)$$

Le débit de chaleur Φ_s à l'intérieur de la phase liquide est régi par la loi de Fourier. Puisque la température de la masse solide située à l'interface liquide-solide est égale à la température de transition, la loi de Fourier peut s'écrire sous la forme d'une différence finie de la manière suivante:

$$\Phi_s = \frac{T_s - T_{trs}}{R_s}, \quad (3.48)$$

où R_s est la résistance thermique de la couche liquide:

$$R_s = \frac{z}{\lambda A}, \quad (3.49)$$

où z est la hauteur de la couche liquide, λ est la conductivité thermique de la phase liquide et A est l'aire d'une section transversale de la masse d'étalonnage.

La quantité de chaleur dQ_s transmise à un élément de masse dm qui a subi la fusion est:

$$dQ_s = \eta dm, \quad (3.50)$$

où η est la variation d'enthalpie spécifique de la transition exprimée en $J \text{ kg}^{-1}$.

$$dm = \rho dV, \quad (3.51)$$

où ρ est la densité en phase liquide de la masse d'étalonnage et dV est l'élément de volume occupé par l'élément de masse dm .

$$dV = A dz, \quad (3.52)$$

où dz est l'élément de hauteur occupé par l'élément de masse dm . À partir des équations (3.50-52), on trouve:

$$dQ_s = A \rho \eta dz. \quad (3.53)$$

En dérivant l'équation précédente par rapport au temps t , on trouve que la puissance calorifique Φ_s absorbée par la phase solide est la suivante:

$$\Phi_s = \frac{dQ_s}{dt} = A \rho \eta \frac{dz}{dt} \quad (3.54)$$

À partir des équations (3.46-47), (3.48-49) et (3.54), en éliminant la température T_s , on trouve l'équation différentielle suivante:

$$\left(AR_1 \rho \eta + \frac{\rho \eta z}{\lambda} \right) \frac{dz}{dt} = \beta t. \quad (3.55)$$

La solution de l'équation (3.31) est la suivante:

$$z = \left(\lambda^2 A^2 R_1^2 + \frac{\lambda \beta t^2}{\rho \eta} \right)^{1/2} - \lambda A R_1 \quad (3.56)$$

En substituant l'équation (3.56) dans l'équation (3.54) et en dérivant, on trouve:

$$\Phi_s = \frac{\frac{\beta}{R_1} t}{\left(1 + \frac{\beta t^2}{\lambda A^2 R_1^2 \rho \eta} \right)^{1/2}}. \quad (3.57)$$

La puissance calorifique Φ_s croît donc en fonction du temps. Pour des petites valeurs de t , la puissance calorifique est rectiligne:

$$\Phi_s = \frac{\beta}{R_1} t. \quad (3.58)$$

Cette équation s'applique aussi lorsque la conductivité thermique de la masse d'étalonnage tend vers l'infini.

Pour de grandes valeurs de t , la puissance calorifique est constante:

$$\Phi_s = A(\lambda \beta \rho \eta)^{1/2}. \quad (3.59)$$

La durée Δt de la fusion d'une masse m peut être obtenue en utilisant le fait que la hauteur de la masse complètement fusionnée est de $z = m / (\rho A)$, en substituant cette équation dans l'équation (3.56) et en isolant le temps:

$$\Delta t = \left[\frac{m \eta}{\beta} \left(2R_1 + \frac{m}{\lambda A^2 \rho} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.60)$$

La figure 3.5 montre la puissance calorifique transmise à une masse d'indium en fusion calculée avec les équations (3.57) et (3.47) avec les valeurs typiques suivantes: une masse de $13,9 \times 10^{-6}$ kg, un diamètre de $1,5 \times 10^{-3}$ m, une enthalpie spécifique de $28,62 \times 10^3$ J kg $^{-1}$ [11], une conductivité thermique en phase liquide de 38 W m $^{-1}$ K $^{-1}$ [28], une densité en phase liquide de 7023 kg m $^{-3}$ [29], une résistance de contact thermique de 28 K W $^{-1}$, un taux de balayage de $10,0$ K min $^{-1}$ et une durée de fusion de $13,1$ s calculée avec l'équation (3.36).

Ce graphique n'est pas linéaire. Or, nous savons par l'équation (3.58) que le débit de chaleur produit par une masse d'étalonnage de conductivité très grande est linéaire. Ce modèle semble donc montrer que lors de la fusion d'une masse d'indium nous ne pouvons pas négliger les gradients internes de température. Ce graphique montre que la puissance calorifique absorbée par l'indium ne passe pas par un maximum lors de la fusion.

Ce modèle contient des approximations comme l'équation (3.48) qui est habituellement utilisée lorsqu'il y a équilibre thermodynamique. Or, dans le cas

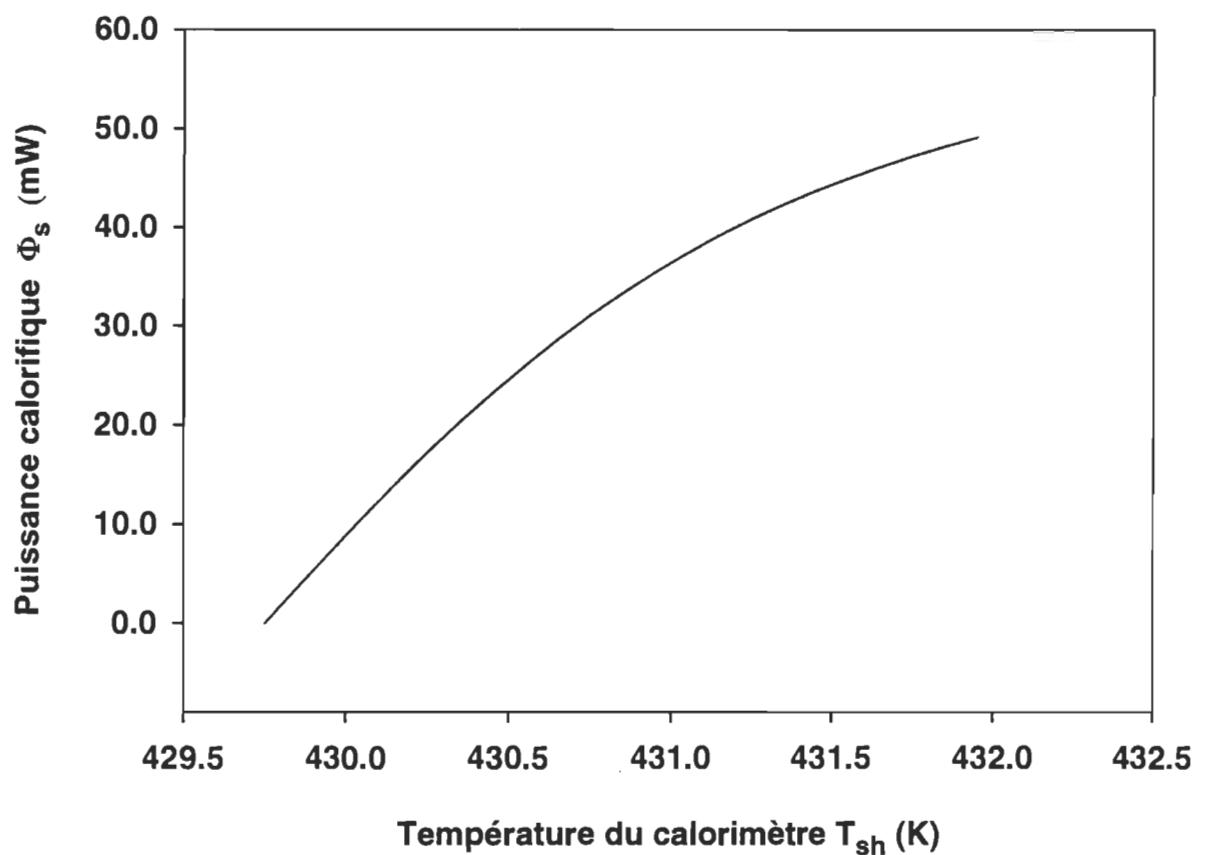


Figure 3.5: Puissance calorifique théorique transmise à une masse de $13,9 \times 10^{-6}$ kg d'indium en fusion à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage.

présent, il n'y a pas équilibre thermodynamique. Toutefois, la puissance calorifique absorbée par l'indium durant la fusion en raison de sa chaleur spécifique est de l'ordre de $C_s \beta$. La chaleur spécifique de l'indium est de 260 J Kg⁻¹ K⁻¹ [30]. Ainsi, pour la masse d'indium utilisée pour le graphique 3.2, la quantité $C_s \beta$ est de 0,6 mW, ce qui est négligeable en comparaison de la puissance calorifique totale qui est de plusieurs dizaines de mW selon le graphique 3.2. Donc, la chaleur spécifique est négligeable. Si l'on néglige la chaleur spécifique dans l'équation différentielle de Fourier, cela est équivalent à supposer que la dérivée partielle de la température par rapport au temps est nulle, donc que le problème est équivalent à un système en équilibre thermodynamique. Par conséquent, l'équation (3.48) est une approximation valable. Mais, ce modèle n'est pas une preuve hors de tout doute. Pour ce faire, il faudrait solutionner numériquement l'équation différentielle régissant la fusion d'un matériau. Plusieurs auteurs ont effectués des recherches dans le but de déterminer exactement le transfert de chaleur lors de la fusion d'un matériau [31-37], mais ces recherches ne concernent pas la fusion d'un matériau à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée.

Aussi, le présent modèle ne peut servir à démontrer qu'on peut négliger les gradients internes de température lors des mesures de conductivité thermique impliquant la fusion d'une masse d'indium situé au-dessus d'un solide dont on veut déterminer la conductivité thermique, car il faut tenir compte de la puissance calorifique absorbée par ce solide.

3.5 Première méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la conductivité thermique sur un calorimètre différentiel à balayage nécessitant l'ajout d'un réservoir thermique et de thermocouples [38-44,58]. Il existe trois méthodes de mesures de conductivité thermique faisant intervenir une transition de phase du premier ordre d'une masse d'étalonnage [45-47]. Ces méthodes ne requièrent aucun appareillage supplémentaire. Nous présentons la méthode de G. Hakvoort et L. L. van Reijen en premier, car elle est mathématiquement plus simple [45].

Soit un solide de conductivité thermique inconnue en forme de cylindre ou de prisme droit dont une des bases repose sur une des cellules chauffantes du calorimètre. On suppose qu'une masse d'étalonnage très pure telle que de l'indium recouvre entièrement la surface du dessus du solide. Une faible quantité de substance liquide ou pâteuse et conductrice de la chaleur telle que de l'huile de silicone peut être placée entre la surface inférieure du solide et celle du calorimètre pour réduire la résistance de contact thermique entre les deux surfaces. Un balayage est effectué de manière à faire fondre la masse d'étalonnage.

La figure 3.6 montre un exemple de la puissance calorifique obtenue pour une telle expérience, mais sans liquide ou pâte conductrice. La partie inférieure gauche de la courbe correspond au début de la fusion. La partie croissante de la courbe correspond au processus de fusion. Le sommet de la courbe correspond approximativement à la fin de la fusion. La partie décroissante de la courbe correspond au réchauffement de la masse d'étalonnage après la fusion.

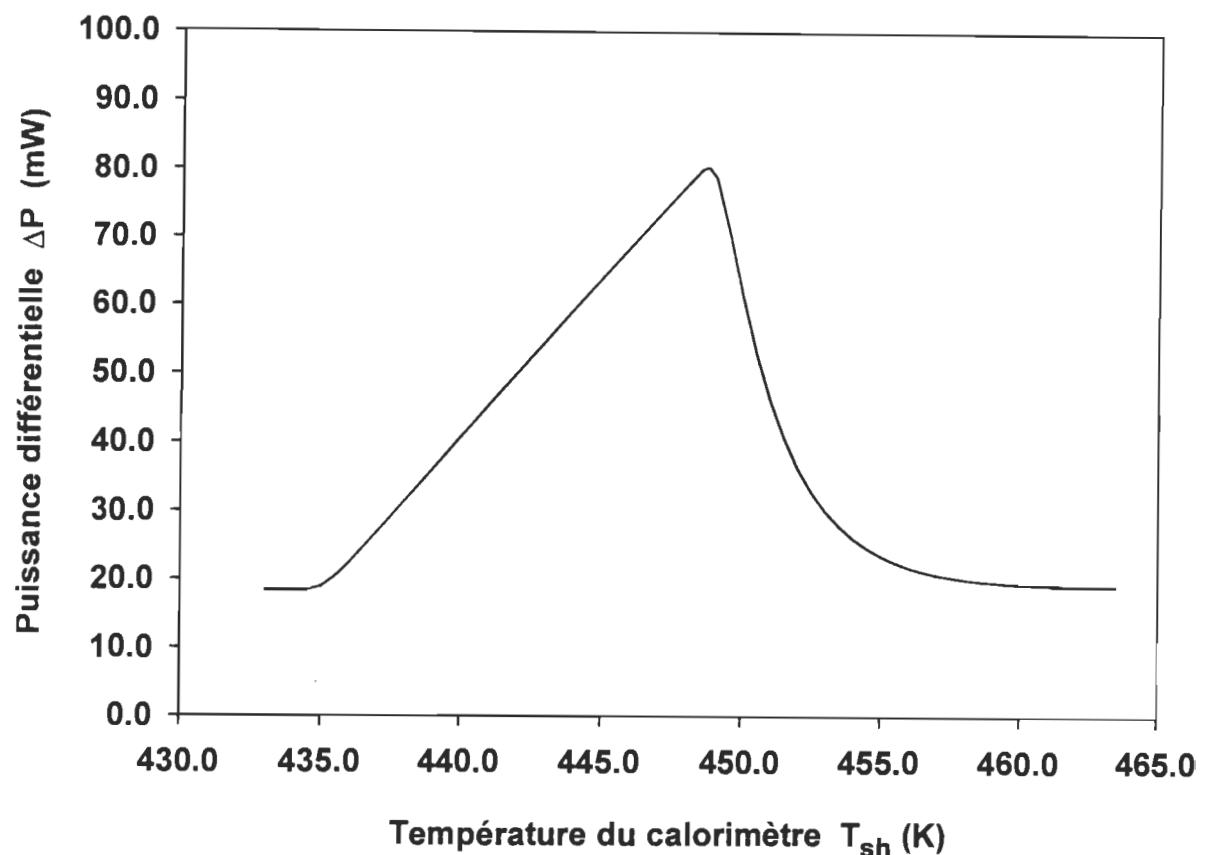


Figure 3.6: Puissance calorifique transmise à une pastille de téflon ayant un diamètre de $5,07 \times 10^{-3}$ m et une épaisseur de $1,54 \times 10^{-3}$ m avec une masse d'indium de $125,9 \times 10^{-6}$ kg sur le dessus. Le rythme de balayage est de $10,0 \text{ K min}^{-1}$.

Durant la fusion, on suppose que la surface supérieure du solide reste à température constante, température égale à la température de fusion de la masse d'étalonnage. Le débit de chaleur Φ_s qui traverse le solide durant la fusion est régi par la loi de Fourier et peut s'écrire approximativement sous la forme d'une différence finie:

$$\Phi_s = \frac{\lambda A}{L} (T_{sh} - T_{trs}), \quad (3.61)$$

où λ est la conductivité thermique du solide, A est l'aire d'une section transversale du solide, L la hauteur du solide, T_{sh} est la température de la cellule du calorimètre supportant le solide et T_{trs} est la température de fusion de la masse d'étalonnage.

L'équation (3.61) exprime que le débit de chaleur durant la fusion est une fonction linéaire de la température du calorimètre et semble expliquer pourquoi la partie croissante de la courbe de la figure 3.4 est linéaire.

La conductivité thermique est reliée à la pente de la partie linéaire de la courbe. À partir de l'équation (3.61), on trouve:

$$\text{Pente} = \frac{d\Phi_s}{dT_{sh}} = \frac{\lambda A}{L}, \quad (3.62)$$

de sorte qu'on peut évaluer la conductivité avec la formule suivante:

$$\lambda = \frac{L}{A} \text{Pente}. \quad (3.63)$$

Selon l'équation (3.63), la conductivité thermique est donc directement proportionnelle à la pente.

Plusieurs balayages consécutifs doivent être effectués avant de mesurer la pente pour réduire la résistance de contact thermique de l'interface entre la surface supérieure du solide et la masse d'étalonnage.

La description exacte du transfert de chaleur dont nous discutons dans cette section a été effectuée par H. Hoff [12]. Son modèle de transfert de chaleur indique que l'équation (3.61) est inexacte, mais confirme que l'équation (3.62) est approximativement exacte avec une marge d'erreur négligeable. Cependant, son modèle ne tient pas compte des résistances de contact thermique entre les différentes surfaces.

G. Hakvoort et L. L. van Reijen [45] ont mesuré avec la présente méthode la conductivité du quartz amorphe, du pyrex, du téflon et du plexiglass. Ces trois derniers matériaux ont une conductivité thermique inférieure à celle du quartz amorphe qui est de $1,5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. L'écart moyen entre les résultats expérimentaux et la littérature est de 14% sans utilisation de pâte conductrice. Leurs résultats montrent de manière indirecte que la température de la masse d'étalonnage reste constante durant la fusion. Les moins bons résultats sont obtenus pour le quartz amorphe qui est le plus conducteur de ces matériaux avec un écart de 35% entre les valeurs expérimentales et les valeurs dans la littérature lorsqu'aucune pâte conductrice n'est utilisée. Cependant, ces résultats ne disent rien pour des matériaux plus conducteurs que le quartz amorphe. Or la conductivité thermique des poudres comprimées d'hydrures métalliques peut être supérieure à $10 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ puisque la conductivité thermique des poudres non comprimées d'hydrures métalliques est inférieure à $10 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (voir tableau 5.6). On verra à la section 3.6 que cette méthode ne convient pas pour des matériaux ayant une conductivité thermique supérieure à celle de l'acier inoxydable lorsqu'on n'utilise pas d'huile de silicone.

Les désavantages de cette méthode sont de salir la cellule du calorimètre lorsqu'on utilise une pâte conductrice, de ne savoir jusqu'à quel point les résistances de contact thermique sont négligeables en comparaison de la résistance thermique du solide (voir la section 3.6) et de ne pouvoir mesurer la conductivité thermique des solides très conducteur, car les résistances de contact thermique sont alors trop grandes en comparaison de la résistance thermique de ces solides. Pour ces raisons, nous n'utiliserons pas cette méthode pour évaluer la conductivité thermique des hydrures métalliques.

3.6 Seconde méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide

Pour des conditions expérimentales semblable à celles du paragraphe 3.5, W. P. Brennan et al. ont proposé que l'inverse de la pente est égale à la somme des résistances thermiques [48]. J. H. Flynn et D. M. Levin utilisent la même idée pour mesurer la conductivité thermique de matériaux solides [46]. Démontrons approximativement cette idée.

Le débit de chaleur à l'interface entre la surface du calorimètre et la surface inférieure du solide est le suivant:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_1}{R_I}, \quad (3.64)$$

où T_{sh} est la température de la cellule du calorimètre supportant le solide, T_1 est la température de la surface du solide qui s'appuie sur la cellule et R_I est la résistance de contact thermique de cette interface. Le débit de chaleur qui traverse le solide est régi par la loi de Fourier qui peut s'écrire approximativement de la manière suivante:

$$\Phi_s = \frac{T_1 - T_2}{R_s}, \quad (3.65)$$

où T_2 est la température de la surface supérieure du solide et R_s est la résistance thermique du solide:

$$R_s = \frac{L}{\lambda A}. \quad (3.66)$$

Le débit de chaleur à l'interface entre la surface supérieure du solide et la surface inférieure de la masse en fusion est le suivant:

$$\Phi_s = \frac{T_2 - T_{trs}}{R_2}, \quad (3.67)$$

où R_2 est la résistance de contact thermique de cette interface. En additionnant les différences de température apparaissant dans les équations (3.58), (3.59) et (3.61) on trouve:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_{trs}}{R}, \quad (3.68)$$

où R est la résistance thermique totale:

$$R = R_1 + R_2 + R_s. \quad (3.69)$$

L'équation (3.68) exprime que le débit de chaleur durant la fusion est une fonction linéaire de la température du calorimètre et explique la linéarité de la partie croissante des courbes de fusion (figure 3.4). En dérivant l'équation (3.68), on trouve que la résistance thermique totale R est reliée à la pente de la partie croissante linéaire des courbes de fusion de la manière suivante:

$$\text{Pente} = \frac{d\Phi_s}{dT_{sh}} = \frac{1}{R}. \quad (3.70)$$

Supposons qu'on fasse une expérience avec un solide de hauteur L_1 et qu'on obtienne expérimentalement une résistance totale $R(L_1)$.

$$R(L_1) = R_1 + R_2 + \frac{L_1}{\lambda A} . \quad (3.71)$$

Supposons qu'on fasse une seconde expérience avec un solide constitué du même matériau que le précédent, doté de la même section transversale d'aire A , mais ayant une hauteur différente L_2 et qu'on obtienne une résistance totale $R(L_2)$. En supposant que ces deux solides ont les mêmes résistances de contact thermique, on a:

$$R(L_2) = R_1 + R_2 + \frac{L_2}{\lambda A} . \quad (3.72)$$

À partir des équations (3.71-72), on peut déduire:

$$\lambda = \frac{1}{A} \frac{L_2 - L_1}{R(L_2) - R(L_1)} . \quad (3.73)$$

J. H. Flynn et D. M. Levin [46] ont mesuré à l'aide de l'équation (3.73) la conductivité thermique du plexiglass et du téflon. Leurs résultats expérimentaux sont dix fois plus petits que ceux de la littérature. Cette divergence entre leurs résultats et la littérature pourrait s'expliquer par la non validité de l'hypothèse que les résistances de contact sont les mêmes d'un échantillon à un autre.

Notons que l'équation (3.68) néglige la chaleur absorbée par le solide, comme si le solide avait une chaleur spécifique nulle. Cependant, malgré cette approximation, les équations (3.69) et (3.70) sont approximativement exacte avec une marge d'erreur négligeable. Nous démontrerons ces équations avec plus de rigueur au chapitre 5.

Le tableau 3.1 montre les résistances thermiques de pastilles cylindriques calculées avec l'équation (3.66).

Tableau 3.1

Résistances thermiques de pastilles ayant $2,0 \times 10^{-3}$ m de hauteur et $5,0 \times 10^{-3}$ m de diamètre.

Substance	Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Résistance thermique (K W ⁻¹)	Référence
téflon	0,3	340	[49]
quartz	1,6	64	[50]
acier 304 L	16	6	[51]
magnésium	156	0,7	[52]
aluminium	237	0,4	[52]
cuivre	401	0,3	[52]

Une mesure de la résistance de contact thermique entre la surface inférieure d'une masse d'indium en fusion ayant un diamètre de $(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ m et une hauteur de $(1,10 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m et la surface supérieure d'une des cellules chauffantes du calorimètre Perkin-Elmer DSC 7 est de $(9,7 \pm 0,1)$ K W⁻¹. La résistance de contact thermique entre la surface

inférieure d'une pastille et la surface supérieure de la cellule est donc de l'ordre de 10 K W^{-1} . Cette résistance de contact thermique n'est pas négligeable en comparaison de la résistance thermique d'une des pastilles du tableau 3.1, sauf pour la pastille de téflon. (La hauteur maximale que peut avoir une pastille pour qu'elle puisse entrer à l'intérieur d'une cellule chauffante du calorimètre Perkin-Elmer DSC 7 avec une masse d'indium sur le dessus est de $2,0 \times 10^{-3} \text{ m}$.) Il est donc impossible de mesurer avec la première méthode (équation 3.63), sans utilisation de l'huile de silicone, la conductivité thermique d'une pastille d'hydrure métallique aussi conductrice que l'acier inoxydable 304 L, le magnésium, l'aluminium ou le cuivre. Des mesures de conductivité thermique très précises effectuées sur des matériaux très conducteurs tels que le cuivre ont été réalisées sur un calorimètre Perkin-Elmer DSC 1B par L. A. Torres-Gomez et R. Yañez-Nieto [42]. Cependant ils utilisent des échantillons ayant un diamètre plus large ($6,25 \times 10^{-3} \text{ m}$), une hauteur plus grande ($24,36 \times 10^{-3} \text{ m}$) et leur calorimètre possède un couvercle spécial avec des thermocouples.

3.7 Troisième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide

Cette méthode a été élaborée par Y. P. Khanna et al. [47]. C'est la même technique que celle du paragraphe 3.5 sauf qu'on compare la pente à celle d'un matériel de référence de conductivité connue tel que le quartz amorphe et que la théorie est différente. Un article concernant la conductivité du quartz amorphe a été écrit par A. Sugawara [50].

Selon la loi de Fourier, le débit de chaleur à l'intérieur du solide de conductivité inconnue est le suivant:

$$\Phi_s = \frac{\lambda_s A_s \Delta T_s}{L_s}, \quad (3.74)$$

alors que le débit de chaleur à l'intérieur du matériel de référence est le suivant:

$$\Phi_r = \frac{\lambda_r A_r \Delta T_r}{L_r}. \quad (3.75)$$

En supposant que le solide de conductivité inconnue a les mêmes dimensions que le matériel de référence, on peut déduire à partir des deux équations précédentes:

$$\lambda_s = \lambda_r \frac{\Phi_s \Delta T_r}{\Phi_r \Delta T_s}. \quad (3.76)$$

Puisque les débits de chaleur augmentent de manière linéaire en fonction du temps, les débits de chaleur sont les suivants à la mi-fusion:

$$\Phi_s = \frac{\Delta H_s}{\Delta t_s}, \quad (3.77)$$

$$\Phi_r = \frac{\Delta H_r}{\Delta t_r}, \quad (3.78)$$

où ΔH_s et ΔH_r sont les enthalpies de fusion des masses d'étalonnages alors que Δt_s et Δt_r sont les durées de fusion. En supposant que la même masse d'étalonnage est utilisée pour le solide de conductivité inconnue que pour le matériel de référence, les enthalpies de fusion sont égales, alors on trouve en divisant l'équation (3.77) par l'équation (3.78):

$$\frac{\Phi_s}{\Phi_r} = \frac{\Delta t_r}{\Delta t_s}. \quad (3.79)$$

En substituant l'équation (3.79) dans l'équation (3.76), on trouve:

$$\lambda_s = \lambda_r \frac{\Delta t_r \Delta T_r}{\Delta t_s \Delta T_s} . \quad (3.80)$$

Les auteurs affirment que les Δt et les ΔT sont inversement proportionnelles à la pente de sorte qu'on obtient:

$$\lambda_s = \lambda_r \left(\frac{\text{Pente}_s}{\text{Pente}_r} \right)^2 . \quad (3.81)$$

La conductivité serait donc proportionnelle au carré de la pente, résultat qui est incompatible avec l'équation (3.63). On peut démontrer que l'affirmation selon laquelle les Δt et les ΔT sont inversement proportionnelles à la pente n'est pas exacte. En substituant l'équation (3.47) dans l'équation (3.61) on obtient:

$$\Phi_s = \frac{\lambda_s A_s}{L_s} \beta t . \quad (3.82)$$

En substituant l'équation (3.62) dans l'équation précédente, on trouve:

$$\Phi_s = \text{Pente} \beta t . \quad (3.83)$$

Calculons l'enthalpie de fusion:

$$\Delta H = \int_0^{\Delta t_s} \Phi_s dt . \quad (3.84)$$

En substituant l'équation (3.83) dans l'équation (3.84) et en intégrant, on obtient:

$$\Delta t_s = \left(\frac{2\Delta H}{\text{Pente} \beta} \right)^{1/2} . \quad (3.85)$$

La durée de fusion est donc inversement proportionnelle à la racine carrée de la pente. Selon l'équation (3.82), le débit de chaleur à la mi-fusion est le suivant:

$$\Phi_s \left(\frac{\Delta t_s}{2} \right) = \frac{\lambda_s A_s \beta \Delta t_s}{L_s} \frac{1}{2} . \quad (3.86)$$

En comparant l'équation (3.86) avec l'équation (3.74), on trouve:

$$\Delta T_s = \frac{\beta \Delta t_s}{2} . \quad (3.87)$$

La différence de température est donc aussi inversement proportionnelle à la racine carrée de la pente. Finalement, on obtient:

$$\lambda_s = \lambda_r \frac{\text{Pente}_s}{\text{Pente}_r} . \quad (3.88)$$

On peut obtenir facilement l'équation précédente à partir de l'équation (3.63).

Les équations (3.74) et (3.75) sont exactes seulement lorsqu'il y a équilibre thermodynamique. Or, puisque la température augmente lors d'un balayage, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Ces équations doivent être comparées au modèle de H. Hoff [12]. Elles devraient tenir compte de la chaleur absorbée par les échantillons en raison de leur chaleur spécifique. Le modèle de Khanna et al. suppose que la chaleur spécifique est négligeable, ce qui n'est pas le cas.

Les résultats expérimentaux obtenus par Khanna et al. [47] sont du bon ordre de grandeur en comparaison avec les valeurs trouvées dans la littérature. Pour confirmer ou infirmer expérimentalement l'équation proposée par Khanna et al., l'équation (3.81), des mesures devraient être effectuées avec plusieurs matériaux dont la conductivité thermique est bien connue comme le pyrex. Notons que la méthode proposée par Khanna et al. n'indique pas la quantité de masse d'étalonnage que l'on doit utiliser. Les incertitudes sur les mesures

Khanna et al. ne tiennent pas compte des variations possibles de la pente en fonction de la l'aire de la surface de contact de la masse d'étalonnage.

Comme le modèle de Khanna et al. contient plusieurs approximations et néglige les résistances de contact thermique, nous n'utiliserons pas cette méthode pour estimer la conductivité thermique des hydrures métalliques. Au chapitre 5, deux nouvelles méthodes plus rigoureuses seront présentées.

3.8 Théorie au sujet de la calorimétrie différentielle à balayage à puissance compensée

Cette théorie a été élaborée par J. H. Flynn [14]. Lorsque des pulses rectangulaires de lumière infrarouge sont envoyés sur une des cellules vides d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée, le signal de sortie accroît ou décroît exponentiellement. Il en conclut que le signal de sortie ΔP , c'est-à-dire la puissance calorifique différentielle obtenue après soustraction de la ligne zéro, est régi par une équation différentielle du premier ordre:

$$\Delta P + \tau_x \frac{d\Delta P}{dt} = \Phi_s - \Phi_r . \quad (3.89)$$

où τ_x est la constante de temps expérimentale. Pour un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée Perkin-Elmer DSC-1B, la constante de temps expérimentale varie entre 1 et 2 s [14].

Une démonstration théorique de l'équation (3.89) a été publiée par S. Tanaka [7].

L'équation (3.89) exprime que le signal de sortie ΔP d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée n'est pas exactement égal à la puissance calorifique différentielle absorbée $\Phi_s - \Phi_r$. Nous emploierons le

terme déviation du signal pour représenter ce phénomène. Dans la littérature, le terme "smearing" est plutôt employé.

Selon l'équation (3.89), il n'y a pas de déviation du signal lorsque des mesures de chaleur spécifique sont effectuées en régime permanent. En effet, lorsque ce régime est atteint, le signal de sortie est constant de sorte que

$$\frac{d\Delta P}{dt} = 0 . \quad (3.90)$$

À partir des deux équations précédentes, on déduit:

$$\Delta P = \Phi_s - \Phi_r . \quad (3.91)$$

De plus, la déviation du signal représenté par l'équation (3.89) n'influence pas non plus les mesures de conductivité thermique effectuées en évaluant la pente du signal obtenu de la transition de phase du premier ordre d'une masse d'étalonnage placée au sommet d'un échantillon. Durant la transition de phase, on a:

$$\frac{d\Delta P}{dt} = \text{constante} . \quad (3.92)$$

En dérivant l'équation (3.89) par rapport au temps et en utilisant l'équation précédente, on trouve que

$$\frac{d\Delta P}{dt} = \frac{d(\Phi_s - \Phi_r)}{dt} . \quad (3.93)$$

Cette équation signifie que la pente du signal de sortie est égale à la pente de la puissance calorifique différentielle absorbée.

Également, la déviation du signal régie par l'équation (3.89) n'a pas d'incidence sur les mesures de variation d'enthalpie de transition lorsque le

signal au début de la transition est égal au signal à la fin du pic de transition. Ce fait a été démontré par S. Tanaka [7]. Ainsi, cette déviation n'influence pas l'étalonnage de l'échelle de puissance du calorimètre.

Cependant, la déviation du signal a des effets sur les mesures de température de transition de phase du premier ordre. J. H. Flynn a résolu l'équation différentielle (3.89) pour différents phénomènes physiques [14], en particulier pour une transition de phase du premier ordre. Il obtient comme résultat qu'il existe une différence entre la température de transition évaluée avec la puissance calorifique différentielle absorbée $\Phi_s - \Phi_r$ et la température de transition évaluée avec le signal de sortie en traitant le signal de sortie comme s'il représentait la puissance calorifique différentielle absorbée. Cette différence est fonction de $\beta\tau_x$. Ceci a pour conséquence que la température de transition évaluée à partir du signal de sortie varie avec le rythme de balayage et que l'étalonnage de l'échelle de température du calorimètre est imprécise. Pour un étalonnage précis du calorimètre, consultez les articles de H. K. Cammenga et al. [53-54].

Une théorie plus avancée concernant la correction de la déviation du signal a été élaborée par G. W. H Höhne et J. E. K. Schawe [55]. Cependant, la complexité de cet article dépasse le cadre du présent mémoire.

3.9 Modèle de transfert de chaleur pour mesurer la capacité calorifique d'un solide

Le modèle que nous avons présenté à la section 3.2 s'applique à un solide de faible hauteur et de conductivité très grande. La question est de savoir comment mesurer, par exemple, la capacité calorifique d'un solide de hauteur

non négligeable et de conductivité thermique quelconque tel qu'une pastille d'hydrure métallique.

Nous présentons dans cette section un nouveau modèle de transfert de chaleur que nous avons élaboré dans le but de mesurer la capacité calorifique ou la conductivité thermique d'un solide. Le problème du chauffage d'un solide de hauteur non négligeable et de conductivité thermique quelconque à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée a été résolu par H. Hoff [12]. Aussi, un problème semblable à celui de H. Hoff a été résolu par M. N. Ozisik [56]. Cependant, ils ne tiennent pas compte de la résistance de contact thermique entre la surface inférieure du solide et la surface supérieure de la cellule de chauffage. La méthode mathématique employée par H. Hoff est l'utilisation de transformée de Laplace, tandis que M. N. Ozisik utilise une méthode de transformation intégrale. Mais ces méthodes sont assez complexes. Nous avons résolu le même problème que H. Hoff par une variante de la méthode de Fourier [16] qui est plus simple et nous avons obtenu par cette méthode une solution équivalente à celle de H. Hoff. Nous emploierons cette méthode pour procéder à une généralisation du modèle de H. Hoff en tenant compte de la résistance de contact thermique. Notre nouveau modèle décrit la puissance calorifique absorbée par un solide chauffé à l'intérieur d'un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée lorsque la résistance de contact thermique entre la surface du calorimètre et la surface inférieure du solide n'est pas négligeable. Notez que nos résultats expérimentaux du chapitre 5 (graphique 5.1) montrent que la résistance de contact thermique n'est pas négligeable. Les résultats théoriques de cette section seront utilisés dans d'autres calculs que nous effectuerons au chapitre 5 pour mesurer la conductivité thermique des hydrures métalliques.

Nous supposons que le solide est un cylindre ou un prisme droit de hauteur L , de capacité calorifique C_s et de résistance thermique R_s :

$$R_s = \frac{L}{\lambda A}, \quad (3.94)$$

où λ est la conductivité thermique du solide et A est l'aire d'une section transversale du solide.

L'équation différentielle de Fourier doit être résolue avec les conditions aux limites suivantes:

-initialement, la température à l'intérieur du solide est constante:

$$T(z, 0) = T_0; \quad (3.95)$$

-la température T_{sh} de la cellule du calorimètre qui contient le solide est uniforme et augmente à un rythme constant:

$$T_{sh} = T_0 + \beta t, \quad (3.96)$$

où T_0 est la température du calorimètre au début du balayage, β est le rythme de balayage et t est le temps;

-il y a une résistance de contact thermique R_1 entre la surface du calorimètre et la base du solide, de sorte que

$$\Phi(0, t) = \frac{T_{sh} - T(0, t)}{R_1}; \quad (3.97)$$

-la chaleur perdue latéralement par le solide est négligée;

-la puissance calorifique perdue par la surface supérieure du solide est négligée:

$$\Phi(L, t) = 0. \quad (3.98)$$

La solution de l'équation de Fourier peut alors s'écrire:

$$T(z, t) = T_1(z, t) + T_2(z, t) \quad (3.99)$$

où $T_1(z, t)$ représente la solution lorsque le temps est infini et $T_2(z, t)$ représente l'effet de la transition entre l'instant initial et un temps très prolongé. $T_1(z, t)$ peut être calculée avec la méthode de Frobenius (voir les annexes A.2 et A.3.1) tandis que $T_2(z, t)$ peut l'être avec la méthode de séparation de variables (voir les annexes A.3.2-A.3.4). La solution est la suivante:

$$T(z, t) = T_{sh} - R_1 C_s \beta - R_s C_s \beta \left(1 - \frac{z}{2L} \right) \frac{z}{L} + \sum_n B(u_n) \left(\frac{R_1}{R_s} u_n \cos \left(\frac{u_n z}{L} \right) + \sin \left(\frac{u_n z}{L} \right) \right) e^{-\frac{u_n^2}{\tau_s} t}, \quad (3.100)$$

où les $B(u_n)$ sont des coefficients indéterminés et:

$$\cot u_n = \frac{R_1}{R_s} u_n, \quad (3.101)$$

où

$$\tau_s = R_s C_s. \quad (3.102)$$

À partir de la loi de Fourier et de l'équation (3.100), on trouve le débit de chaleur à l'intérieur du solide:

$$\Phi(z, t) = C_s \beta \left(1 - \frac{z}{L} \right) + \sum_n \frac{B(u_n)}{R_s} \left(\frac{R_1}{R_s} u_n^2 \sin \left(\frac{u_n z}{L} \right) - u_n \cos \left(\frac{u_n z}{L} \right) \right) e^{-\frac{u_n^2}{\tau_s} t}. \quad (3.103)$$

Enfin, à partir de l'équation (3.103), on trouve le débit de chaleur transmis au solide:

$$\Phi_s = \Phi(0,t) = C_s \beta + \sum_n C(u_n) e^{-\frac{u_n^2}{\tau_s} t}, \quad (3.104)$$

où les $C(u_n)$ sont des coefficients indéterminés.

L'équation (3.104) montre que l'équation (3.26) demeure valable en régime permanent, c'est-à-dire lorsque la série exponentielle apparaissant dans l'équation (3.104) peut être négligée. Pour une pastille de Mg_2NiH_4 typique ayant un diamètre de $5,0 \times 10^{-3}$ m, une hauteur de $2,0 \times 10^{-3}$ m, une densité de masse de 2600 kg m^{-3} [57], une conductivité thermique de $1,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (voir tableau 5.6), une chaleur spécifique de $1230 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (voir tableau 4.4) et une résistance de contact thermique R_1 égale à 70 K W^{-1} (voir graphique 5.1), la constante de temps τ_s est de 12,8 s, u_1 vaut 0,978, u_2 vaut 3,53 et u_3 vaut 6,53. Par conséquent, après une période de 60 s, la série exponentielle apparaissant dans l'équation (3.104) peut être négligée, ce qui correspond à un intervalle de 10 K sur l'échelle de température du calorimètre pour un rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$.

Si les coefficients $C(u_n)$ seraient déterminés, un lissage de la puissance calorifique expérimentale effectuée à l'aide de l'équation (3.104) permettrait de déterminer la conductivité thermique du solide.

3.10 Synthèse du chapitre 3

Pour mesurer la chaleur spécifique de matériaux enfermés dans des capsules d'aluminium de la compagnie Perkin-Elmer, on doit utiliser l'équation (3.27) en régime permanent, c'est-à-dire lorsque le débit de chaleur devient constant. Il existe en général une résistance de contact thermique entre deux

surfaces appuyées l'une contre l'autre qui fait obstruction au passage du courant de chaleur. Pour effectuer des mesures de conductivité thermique en faisant fondre une masse d'étalonnage sur le dessus de nos pastilles, on doit préférablement utiliser les équations (3.69) et (3.70). L'équation (3.63) ne permet pas de mesurer la conductivité thermique de pastilles ayant une conductivité supérieure ou égale à celle de l'acier inoxydable sans utilisation de l'huile de silicone. Ainsi, d'autres méthodes doivent être inventées. Les résultats expérimentaux de G. Hakvoort et L. L. van Reijen [45] confirme de manière indirecte que la température de la masse d'étalonnage reste constante durant sa fusion. De plus, il n'y a pas de compensation parfaite, c'est-à-dire que la puissance obtenue après soustraction de la ligne zéro n'est pas en général égale à la différence de puissance absorbée entre l'échantillon et le matériel de référence. Enfin, pour évaluer la capacité calorifique de nos pastilles, l'équation (3.26) peut aussi être utilisée lorsqu'il y a régime permanent.

3.11 Références du chapître 3

- [1] E. S. Watson et M. J. O'Neil, J. Justin et N. Brenner, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 1233.
- [2] M. J. O'Neil, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 1238.
- [3] E. S. Watson et M. J. O'Neil, *Differential Microcalorimeter*, brevet U. S. A. # 3263484, 2 août 1966.
- [4] J. L. McNaughton et C. T. Mortimer, dans *Physical Chemistry Series Two*, édité par H. A. Skinner (Butterworths, London & Boston, 1975), Vol. 10, pp. 1-44.
- [5] R. L. Fyans, W. P. Brennan et C. M. Earnest, *Thermochim. Acta*, 92 (1985) 385.

- [6] B. Wunderlich, *Thermal Analysis* (Academic Press, Toronto, 1990).
- [7] S. Tanaka, *Thermochim. Acta*, 210 (1992) 67.
- [8] User's Manual, 7 Series / Unix DSC 7, Differential Scanning Calorimeter, Perkin-Elmer Corporation.
- [9] T. Hatakeyama et F. X. Quinn, *Thermal Analysis* (John Wiley & Sons, New York, 1994), p. 12.
- [10] G. W. H. Höhne et E. Glöggler, *Thermochim. Acta*, 151 (1989) 295.
- [11] S. M. Sarge et al., *Thermochim. Acta*, 247 (1994) 129.
- [12] H. Hoff, *Thermochim. Acta*, 187 (1991) 293.
- [13] W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitwell, *Thermochim. Acta*, 2 (1971) 354.
- [14] J. H. Flynn, dans *Analytical Calorimetry*, édité par R. S. Porter et J. F. Johnson (Plenum Press, New York 1974), Vol. 3, pp. 17-44.
- [15] J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta*, 229 (1993) 69.
- [16] A. B. De Vriendt, *La transmission de la chaleur* (Gaëtan Morin Éditeur, Boucherville, 1989), Vol 1, Tome 1.
- [17] F. P. Incropera et D. P. DeWitt, *Introduction to Heat Transfer* (John Wiley & Sons, Toronto, 1990), pp. 86-88.
- [18] P. D. Desai, *Int. J. Thermophys.*, 8 (1987) 621.
- [19] Y. Takahashi, T. Azumi et Y. Sekine, *Thermochim. Acta*, 139 (1989) 133.
- [20] M. J. O'Neil, *Analytical Chemistry*, 38 (1966) 1331.
- [21] D. Vucelic, V. Vucelic et N. Juranic, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 459.
- [22] A. P. Gray, dans *Analytical Calorimetry*, édité par R.S. Porter et J. F. Johnson (Plenum Press, New York, 1968), pp. 209-218.
- [23] J. P. Dumas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11 (1978) 1.
- [24] Y. Saito, K. Saito et T. Atake, *Thermochim. Acta*, 99 (1986) 299.
- [25] W. F. Hemminger et S. M. Sarge, *J. Thermal Anal.*, 37 (1991) 1455.

- [26] Y. Saito, K. Saito et T. Atake, *Thermochim. Acta*, 104 (1986) 275.
- [27] G. N. Gusenkov et G. A. Krestov, *J. Thermal Anal.*, 13 (1978), 369.
- [28] K. C. Mills, B. J. Monaghan et B. J. Keene, dans *Thermal Conductivity 23*, édité par K. E. Wilkes, R. B. Dinwiddie et R. S. Graves (Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, 1996) .
- [29] P. J. McGonigal, J. A. Cahill et A. D. Kirshenbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 1012.
- [30] F. Gronvold, *J. Thermal Anal.*, 13 (1978) 419.
- [31] D. C. Baxter, *J. Heat Transfer*, 84 (1962) 317.
- [32] E. R. G. Eckert et R. M. Drake, *Analysis of Heat and Mass Transfer* (McGraw-Hill, Montreal, 1972), pp. 222-240.
- [33] W. M. Rohsenow et J. P. Hartnett, *Handbook of Heat Transfer* (McGraw-Hill, Montreal, 1973), chap. 3, pp. 86-98.
- [34] N. Shamsundar et E. M. Sparrow, *J. Heat Transfer*, 97 (1975) 333.
- [35] J. M. Hill et J. N. Dewynne, *Heat Conduction* (Blackwell Scientific Publications, Boston, 1987), pp. 272-326.
- [36] A. A. Rostami, R. Greif et R. E. Russo, *J. Heat Mass Transfer*, 35 (1992) 2161.
- [37] M. Lamvik et J. M. Zhou, *Int. J. Thermophys.*, 16 (1995) 567.
- [38] W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitwell, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12 (1968) 1800.
- [39] J. Chiu et P. G. Fair, *Thermochim. Acta*, 34 (1979) 267.
- [40] W. W. Hillstrom, dans *Thermal Conductivity 16*, édité par D. C. Larsen (Plenum Press, New York, 1982), pp. 483-496.
- [41] T. Boddington et P. G. Laye, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 345.
- [42] L. A. Torres-Gomez et R. Yañez-Nieto, *Thermochim. Acta*, 140 (1989) 139.

- [43] M. Y. Keating et C. S. McLaren, *Thermochim. Acta*, 166 (1990) 69.
- [44] J. E. S. D. Ladbury et B. R. Currell, *Thermochim. Acta*, 169 (1990) 39.
- [45] G. Hakvoort et L. L. van Reijen, *Thermochim. Acta*, 93 (1985) 317.
- [46] J. H. Flynn et D. M. Levin, *Thermochim. Acta*, 126 (1988) 93.
- [47] Y. P. Khanna, T. J. Taylor et G. Chomyn, *Polym. Eng. Sci.*, 28 (1988) 1034.
- [48] W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitwell, dans *Analytical Calorimetry*, édité par R. S. Porter et J. F. Johnson (Plenum Press, New York, 1970), Vol 2, pp. 441-453.
- [49] K.-L. Hsu, D. E. Kline et J. N. Tomlinson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 3567.
- [50] A. Sugawara, *Physica*, 41 (1969) 515.
- [51] R. S. Graves, T. G. Kollie, D. L. McElroy et K. E. Gilchrist, *Int. J. Thermophys.*, 12 (1991) 409.
- [52] Tableau des propriétés périodiques des éléments, Sargent-Welch scientifique Canada Ltée, 1979.
- [53] H. K. Cammenga et al., *Thermochim. Acta*, 160 (1990) 1.
- [54] H. K. Cammenga et al., *Thermochim. Acta*, 219 (1993) 333.
- [55] G. W. H. Höhne et J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta*, 229 (1993) 27.
- [56] M. N. Ozisik, *Heat Conduction* (John Wiley & Sons, Toronto, 1993).
- [57] *Hydrogen in Metals II, Topics in Applied Physics*, édité par G. Alefeld et J. Völkl (Springer-Verlag, New York, 1978), Vol. 29, p. 216.
- [58] F. N. Larsen et C. L. Long, *Determination of Thermal Conductivity of Selected Polymers by Differential Scanning Calorimetry*, 26 th Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, Ohio, 3 march 1975.

CHAPITRE 4

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES

Dans ce chapitre, on rappelle d'abord les liens entre la chaleur spécifique isobare et isochore. Ensuite, on discute de quelle façon on peut évaluer la chaleur spécifique d'un composé à partir du théorème d'équipartition de l'énergie et de quelle façon on peut calculer la chaleur spécifique d'un hydrure métallique à partir de l'équation de van't Hoff. Aussi, on rappelle comment évaluer la chaleur spécifique d'un mélange. Également, on discute de la chaleur spécifique des hydrures métalliques nanocristallins. Finalement, on rapporte les résultats de calculs et des mesures de chaleur spécifique que nous avons effectuées sur un calorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer DSC 7.

4.1 Liens entre chaleur spécifique isobare et isochore

Les lois de la thermodynamique établissent le lien suivant entre la chaleur spécifique massique isobare c_p et isochore c_v d'une substance [1]:

$$c_p = c_v + \frac{\alpha^2 b}{\rho} T, \quad (4.1)$$

où α est son coefficient de dilatation volumique isobare, b est son module de compressibilité isotherme, ρ est sa densité massique et T est sa température absolue. Cette équation exprime l'augmentation de la chaleur spécifique isobare

avec la température. Le second terme du membre de droite de l'équation (4.1) est dans bien des cas petit; par conséquent, on peut alors écrire:

$$c_p \approx c_v . \quad (4.2)$$

4.2 Calcul de la chaleur spécifique à partir du théorème d'équipartition de l'énergie

Dans le cas d'une approximation harmonique, l'énergie totale d'une mole d'atomes est représentée par $6N_A$ termes quadratiques où N_A est le nombre d'Avogadro [2]. Le théorème d'équipartition de l'énergie stipule que chaque terme quadratique dans l'énergie totale apporte une contribution à l'énergie statistique de $kT / 2$ où k est la constante de Boltzmann [3]. Par conséquent, la chaleur spécifique isochore d'une mole d'atomes est de $3R$ où R est la constante des gaz parfaits [4]. $R = (8,314\ 472 \pm 0,000\ 015) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (valeur du N.I.S.T.). La chaleur spécifique molaire isochore c_v d'un composé chimique est alors [5]:

$$c_v = 3nR, \quad (4.3)$$

où n est le nombre de moles d'atomes contenus dans une mole du composé chimique, c'est le nombre d'atomes apparaissant dans la formule chimique du composé. La chaleur spécifique massique isochore c_v de ce composé chimique est alors:

$$c_v = \frac{3nR}{M}, \quad (4.4)$$

où M est la masse molaire du composé chimique.

Calculons la chaleur spécifique massique isochore d'un hydrure. La capacité calorifique de l'hydrure MH_x peut s'écrire:

$$C_v(MH_x) = n_M c_v(M) + n_H c_v(H), \quad (4.5)$$

où n_M et n_H sont respectivement le nombre de moles de composé non hydruré et le nombre de moles d'atomes d'hydrogène, $c_v(M)$ et $c_v(H)$ sont respectivement les chaleurs spécifiques du composé non hydruré et de l'atome d'hydrogène.

$$c_v(M) = 3nR, \quad (4.6)$$

$$c_v(H) = 3R. \quad (4.7)$$

Définissons la fraction molaire d'hydrogène x par:

$$x \equiv \frac{n_H}{n_{MH_x}}, \quad (4.8)$$

où n_{MH_x} est le nombre de moles d'hydrure. Notons que

$$n_{MH_x} = n_M, \quad (4.9)$$

donc

$$n_H = xn_M. \quad (4.10)$$

En substituant les équations (4.6), (4.7) et (4.10) dans l'équation (4.5), on trouve:

$$C_v = 3n_M R(n + x). \quad (4.11)$$

La chaleur spécifique massique c_v est définie par:

$$c_v \equiv \frac{C_v}{m}, \quad (4.12)$$

où m est la masse de l'hydrure.

$$m = m_{MH_x} = m_H + m_M , \quad (4.13)$$

où m_H est la masse d'hydrogène contenue dans l'hydrure et m_M est la masse de composé M contenue dans l'hydrure. Les masses molaires d'hydrogène, M_H , et du composé non-hydruré, M_M , sont définies par:

$$M_H \equiv \frac{m_H}{n_H} , \quad (4.14)$$

$$M_M \equiv \frac{m_M}{n_M} . \quad (4.15)$$

A partir des équations (4.13) et (4.14), on trouve:

$$m = n_M M_M + n_H M_H . \quad (4.16)$$

En substituant l'équation (4.10) dans l'équation (4.16), on trouve:

$$m = n_M (M_M + xM_H) . \quad (4.17)$$

Finalement, à partir des équations (4.11), (4.12) et (4.17), on trouve:

$$c_v = \frac{3R(n+x)}{M_M + xM_H} . \quad (4.18)$$

On peut appliquer le théorème d'équipartition à l'hydrogène gazeux [6]. Pour les températures concernées, les chaleurs spécifiques de l'hydrogène gazeux sont:

$$c_v = \frac{5}{2}R , \quad (4.19)$$

$$c_p = c_v + R = \frac{7}{2}R . \quad (4.20)$$

4.3 Calcul de la chaleur spécifique d'un hydrure à partir de l'équation d'état

Les variations d'entropie standard ΔS_m^0 et de chaleur spécifique molaire standard Δc_p^0 sont les suivantes [7]:

$$\Delta S_m^0 = -\frac{\partial \Delta G_m^0}{\partial T}, \quad (4.21)$$

$$\Delta c_p^0 = T \frac{\partial \Delta S_m^0}{\partial T}. \quad (4.22)$$

À partir de ces équations, on peut déduire:

$$\Delta c_p^0 = -T \frac{\partial^2 \Delta G_m^0}{\partial T^2}. \quad (4.23)$$

En substituant l'équation (2.8) dans l'équation (4.23), on trouve:

$$\Delta c_p^0 = 0. \quad (4.24)$$

Autrement dit, la chaleur spécifique molaire des produits de la réaction chimique égale la chaleur spécifique molaire des réactifs. Selon les équations (2.1) et (4.24), on peut écrire:

$$\begin{aligned} \frac{2}{x} c_p(M) + c_p(H_2) &= \frac{2}{x} c_p(MH_x), \\ c_p(MH_x) &= c_p(M) + \frac{x}{2} c_p(H_2). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Selon les équations (4.2), (4.6), (4.20) et (4.25), la chaleur spécifique molaire isobare peut se formuler:

$$c_p(MH_x) = \left(3n + \frac{7}{4}x\right)R. \quad (4.26)$$

La masse molaire de l'hydrure est définie par:

$$M_{MH_x} \equiv \frac{m_{MH_x}}{n_{MH_x}} = \frac{m}{n_M}. \quad (4.27)$$

À partir des équations (4.17) et (4.27), on trouve:

$$M_{MH_x} = M_M + xM_H. \quad (4.28)$$

Finalement, selon les équations (4.26), (4.28), la chaleur spécifique massique isobare peut s'écrire de la manière suivante:

$$c_p(MH_x) = \frac{\left(3n + \frac{7}{4}x\right)R}{M_M + xM_H}. \quad (4.29)$$

Notons que l'équation (2.7) s'applique dans la région du plateau des isothermes d'absorption, donc s'applique pour un composé partiellement hydruré; par conséquent, il en est de même pour l'équation (4.29).

On peut s'interroger sur la raison pour laquelle on utilise la chaleur spécifique de l'hydrogène gazeux pour obtenir l'équation (4.29), mais non pour obtenir l'équation (4.18). Une cause possible serait que la chaleur spécifique isobare est différente de la chaleur spécifique isochore. Une autre serait que les deux approches de calculs sont complètement différentes et ne font pas intervenir les mêmes approximations.

4.4 Calcul de la chaleur spécifique d'un mélange

Un hydrure métallique peut être considéré comme un mélange d'atomes d'hydrogène et d'atomes métalliques. Si l'hydrure métallique est nanocristallin, on verra qu'il peut être considéré comme un mélange de joints de grain et de matériau intrinsèque.

La chaleur spécifique c_{mix} d'un alliage, d'une solution ou d'un mélange respecte approximativement la formule suivante [8]:

$$c_{\text{mix}} = \sum_i X_i c_i , \quad (4.30)$$

où X_i est la fraction massique (ou molaire) et c_i est la chaleur spécifique massique (ou molaire) de la substance i . Cette équation peut être utilisée pour calculer la chaleur spécifique d'un mélange de poudres d'hydrure métallique différentes, pour estimer la chaleur spécifique d'un hydrure en appliquant le théorème d'équipartition ou encore pour étudier la chaleur spécifique d'un matériau nanocristallin.

4.5 La chaleur spécifique des matériaux nanocristallins

À cause de la taille nanométrique de leurs cristaux, les hydrures métalliques nanocristallins ont des propriétés de stockage supérieures aux matériaux ordinaires, c'est pourquoi nous consacrons quelques paragraphes à propos de la chaleur spécifique des matériaux nanocristallins.

Pour plusieurs métaux, il a été démontré que la chaleur spécifique du métal à l'état nanocristallin est différente de la chaleur spécifique à l'état amorphe ou polycristallin [9]. La raison de cette différence de chaleur spécifique

proviendrait de la grande proportion d'atomes situés à l'interface des grains pour les matériaux nanocristallins. Les surfaces des grains sont appelés joints de grain. Les propriétés physiques, en particulier la densité et la chaleur spécifique des joints de grain, seraient différentes des atomes situés à l'intérieur des grains. Nous définissons le volume intrinsèque comme étant le volume occupé par les atomes à l'intérieur des grains et excluant les joints de grain.

4.5.1 Calcul de la fraction de volume de joints de grain au sein d'une poudre

Nous allons supposer que la poudre occupe le volume d'un cube de hauteur D , que la poudre est constituée de n^3 grains en forme de cubes de hauteur d , où $n = D/d$, et que la largeur des joints de grain est de δ . Le volume occupé par les joints de grain dans un grain est:

$$v_{jg} = d^3 - (d - 2\delta)^3. \quad (4.31)$$

Le volume total $V_{jg\ tot}$ occupé par les joints de grain dans la poudre est le suivant:

$$V_{jg\ tot} = n^3 v_{jg}, \quad (4.32)$$

$$V_{jg\ tot} = \frac{D^3}{d^3} v_{jg}. \quad (4.33)$$

En substituant l'équation (4.31) dans l'équation (4.33), on trouve:

$$V_{jg\ tot} = D^3 \left(1 - \left(1 - 2 \frac{\delta}{d} \right)^3 \right). \quad (4.34)$$

La fraction de volume f occupé par les joints de grain dans la poudre est:

$$f = \frac{V_{jg\ tot}}{D^3} . \quad (4.35)$$

Enfin, à l'aide des équation (4.34) et (4.35), on obtient:

$$f = 1 - \left(1 - 2 \frac{\delta}{d}\right)^3 . \quad (4.36)$$

Une valeur acceptable de la largeur des joints de grains δ obtenue expérimentalement est 1 nm [10]. Supposant que la largeur des grains d est de 10 nm, on trouve, en utilisant l'équation (4.36) que la fraction de joints de grain f est de 48%. Cet exemple montre que les matériaux nanocristallins ont une grande proportion de joints de grain.

4.5.2 Calcul de la chaleur spécifique d'un matériau nanocristallin

Un matériau nanocristallin peut être considéré comme un mélange de joints de grain et de volume intrinsèque du matériau. La chaleur spécifique c d'un matériau nanocristallin peut s'écrire approximativement de la manière suivante:

$$c = X_1 c_1 + X_2 c_2 , \quad (4.37)$$

où c_1 et X_1 sont respectivement la chaleur spécifique et la fraction massique des joints de grains, c_2 et X_2 sont respectivement la chaleur spécifique et la fraction massique du volume intrinsèque. On a ainsi:

$$X_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} , \quad (4.38)$$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} , \quad (4.39)$$

$$X_1 + X_2 = 1, \quad (4.40)$$

où m_1 est la masse de joints de grain et m_2 la masse du volume intrinsèque du matériau spécifiées par:

$$m_1 = \rho_1 V_1, \quad (4.41)$$

$$m_2 = \rho_2 V_2, \quad (4.42)$$

où ρ_1 et V_1 sont respectivement la densité et le volume de joints de grain, ρ_2 et V_2 sont respectivement la densité et le volume intrinsèque du matériau. À partir des équations (4.38) et (4.41) on peut écrire:

$$X_1 = \frac{\rho_1 V_1}{m_1 + m_2}. \quad (4.43)$$

En divisant le numérateur et le dénominateur de l'équation (4.43) par le volume total V , on trouve:

$$X_1 = \frac{\rho_1 \frac{V_1}{V}}{\frac{m_1 + m_2}{V}}, \quad (4.44)$$

où

$$V = V_1 + V_2. \quad (4.45)$$

La fraction f_1 de volume de joints de grain est définie par:

$$f_1 = \frac{V_1}{V}. \quad (4.46)$$

La densité du matériau nanocristallin est:

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V}. \quad (4.47)$$

En substituant les équation (4.46) et (4.47) dans l'équation (4.44), on trouve:

$$X_1 = f_1 \frac{\rho_1}{\rho} . \quad (4.48)$$

De manière analogue à l'équation (4.48), on peut écrire:

$$X_2 = f_2 \frac{\rho_2}{\rho} , \quad (4.49)$$

où la fraction f_2 de volume intrinsèque est définie par:

$$f_2 = \frac{V_2}{V} . \quad (4.50)$$

Notons que

$$f_1 + f_2 = 1 . \quad (4.51)$$

À partir des équations (4.37), (4.48), (4.49) et (4.51), la chaleur spécifique du matériau nanocristallin s'écrit de la manière suivante:

$$c = f_1 \frac{\rho_1}{\rho} c_1 + (1 - f_1) \frac{\rho_2}{\rho} c_2 . \quad (4.52)$$

En substituant les équations (4.41) et (4.42) dans l'équation (4.47), on trouve:

$$\rho = \rho_1 \frac{V_1}{V} + \rho_2 \frac{V_2}{V} . \quad (4.53)$$

En substituant les équations (4.46) et (4.50) dans l'équation précédente et en utilisant l'équation (4.51), on obtient:

$$\rho = f_1 \rho_1 + (1 - f_1) \rho_2 . \quad (4.54)$$

Une valeur typique de réduction de densité à l'interface des grains est de 20% [11], de sorte que $\frac{\rho_1}{\rho_2} = 0,8$. Supposant que $f_1 = 0,5$, en utilisant l'équation (4.54),

on trouve que $\frac{\rho_1}{\rho} = 0,89$ et que $\frac{\rho_2}{\rho} = 1,1$. À l'aide de l'équation (4.52), on trouve que $c = 0,44 c_1 + 0,56 c_2$. Cet exemple montre que la chaleur spécifique d'un matériau nanocristallin peut être en théorie grandement influencée par la chaleur spécifique de ses joints de grain.

4.6 Résultats des calculs et mesures de chaleur spécifique

Les tableaux 4.1 à 4.6 présentent des mesures de chaleur spécifique isobare de plusieurs composés et hydrures métalliques qui sont en général sous forme de poudres. Les mesures sans référence ont été effectuées à l'Institut de recherche sur l'hydrogène sur un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée Perkin-Elmer DSC 7 avec un courant d'azote gazeux de $(20,0 \pm 0,1) \text{ ml min}^{-1}$ et sans glace dans le réservoir thermique. L'échelle de puissance du calorimètre a été étalonnée en mesurant la variation d'enthalpie de fusion de l'indium. L'échelle de température du calorimètre a été étalonnée en mesurant les températures de fusion de l'indium et de l'étain ou du zinc. Pour chaque mesure, la poudre a été enfermée dans une capsule en aluminium. La quantité de poudre utilisée varie entre $(8,5 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ kg}$ et $(28,5 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ kg}$. Pour la majorité des mesures, le rythme de balayage utilisé était de $(10,0 \pm 0,3) \text{ K min}^{-1}$ avec un domaine de balayage de $\pm 5 \text{ K}$ autour du point à mesurer. L'incertitude a été évaluée en effectuant plusieurs lignes zéro (lignes de base), car il s'est avéré que les lignes zéro étaient sensibles à la position des couvercles des cellules du calorimètre. La méthode de mesure de chaleur spécifique utilisée pour effectuer nos mesures est celle décrite à la section 3.2.

Le tableau 4.1 présente la chaleur spécifique isobare mesurée et calculée de quelques composés métalliques bien connus pour absorber l'hydrogène. Les chaleurs spécifiques sont calculées à partir de l'équation (4.4) qui est déduite du théorème d'équipartition de l'énergie. La colonne "température" indique à quelle température la mesure a été effectuée. La colonne "référence" indique dans quel ouvrage la mesure a été publiée. On note que les valeurs expérimentales sont proches des valeurs calculées; par conséquent, l'équation (4.4) peut être utilisée pour estimer la chaleur spécifique de ces composés intermétalliques connus lorsque ceux-ci sont non-hydrrurés.

Tableau 4.1

Chaleur spécifique mesurée et calculée de quelques composés absorbant l'hydrogène

Composé	Température	c_p mesurée	c_v calculée	Référence
	(K)	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)	
Mg	300±1	1020	1030±1	[12]
FeTi	280±1	465±23	481±1	[13]
Mg ₂ Ni	373±1	710±100	697±1	-----
LaNi ₅	300±1	351,1±0,9	346±1	[14]

Le tableau 4.2 présente la chaleur spécifique mesurée et calculée de quelques hydrures de composés métalliques bien connus. La colonne "composé" indique la formule chimique du composé. Les formules chimiques sont de la forme MH_x où M représente le composé chimique, H, l'hydrogène, et

x, la fraction molaire d'hydrogène absorbée par le composé. Cette fraction molaire est calculée à partir de la fraction massique (voir annexe B).

Tableau 4.2

Chaleur spécifique mesurée et calculée de plusieurs hydrures métalliques

Composé	Température	c _p mesurée	c _p calculée	c _v calculée	Référence
	(K)	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)	
MgH _{1,47}	373±1	1450±140	1800±10	2390±10	----
MgH ₂	298±1	1360±70	2050±10	2860±10	[15]
FeTiH _{0,62}	280±1	490±20	565±1	626±1	[13]
FeTiH _{0,94}	280±1	520±30	607±1	701±1	[13]
FeTiH _{1,32}	280±1	560±30	658±1	789±1	[13]
FeTiH _{1,93}	----	----	738±1	928±1	----
Mg ₂ NiH _{3,16}	373±1	1080±100	1090±10	1390±10	----
Mg ₂ NiH _{3,55}	373±1	960±170	1140±10	1470±10	----
Mg ₂ NiH ₄	373±1	1040±100	1190±10	1570±10	----
LaNi ₅ H _{6,39}	300±1	542,9±1,4	553±1	704±1	[14]
LaNi ₅ H _{6,7}	----	----	563±1	721±1	----

Le $MgH_{1,47}$ et le $Mg_2NiH_{3,55}$ sont des matériaux nanocristallins qui proviennent de l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ). Le MgH_2 , les composés du $FeTi$ et du $LaNi_5$ seraient des matériaux amorphes ou polycristallins. Le $Mg_2NiH_{3,16}$ et le Mg_2NiH_4 sont des matériaux polycristallins de la Japan Metals and Chemicals (JMC). La colonne "température" indique à quelle température la mesure a été effectuée. La colonne " c_p mesurée" contient les valeurs obtenues expérimentalement. La colonne " c_p calculée" contient les chaleurs spécifiques isobares calculées avec l'équation (4.29). La colonne " c_v calculée" contient les chaleurs spécifiques isochores calculées avec l'équation (4.18). La colonne "référence" indique dans quel ouvrage la mesure a été publiée. On note que les valeurs des chaleurs spécifiques calculées sont supérieures aux valeurs mesurées et que les valeurs isochores sont supérieures aux valeurs isobares. Une cause de cette supériorité est due au fait qu'on accorde un trop grand nombre de degrés de liberté aux atomes; les atomes ne vibrent pas nécessairement de manière harmonique de sorte que la théorie ne s'applique pas. Une autre cause est due au fait qu'on devrait tenir compte de la température de Debye du composé. Dans deux cas, la chaleur spécifique mesurée est assez semblable à celle à la chaleur spécifique isobare calculée, ce sont le cas pour le $Mg_2NiH_{3,16}$ polycristallin et pour le $LaNi_5H_{6,39}$. Dans le cas du $LaNi_5H_{6,39}$, cela pourrait peut-être s'expliquer par la grande précision de cette mesure de chaleur spécifique. L'écart observé pour les autres cas pourrait être aussi causé par les incertitudes sur la fraction molaire d'hydrogène absorbée qui sont inconnues.

Le tableau 4.3 contient les mesures de chaleurs spécifiques isobares effectuées sur différents matériaux de Mg_2Ni . Ces mesures avaient pour objectif, entre autres, de déterminer la variation de la chaleur spécifique en fonction de

Tableau 4.3
Mesures de chaleur spécifique isobare de différents matériaux de Mg_2Ni

No. du matériau	Description du matériau	Chaleur spécifique isobare c_p ($J \ kg^{-1}K^{-1}$)					
		373±1 K	423±1 K	473±1 K	523±1 K	573±1 K	623±1 K
1	Pierre de Mg_2Ni JMC	710±100	730±100	750±120	780±130	800±140	810±150
2	Mg_2Ni JMC broyé finement	740±60	760±60	810±70	810±70	830±70	830±80
3	Mg_2Ni JMC broyé finement et activé	790±110	820±110	840±130	860±140	880±150	870±160
4	Mg_2Ni JMC 60 mesh	650±80	680±80	700±90	730±100	740±110	760±120
5	Mg_2Ni IREQ non-cyclé	680±100	700±100	720±120	740±120	770±140	800±150
6	Mg_2Ni IREQ activé	660±120	680±120	700±140	750±150	760±170	800±190
7	Mg_2Ni IREQ cyclé 2000 fois	670±120	690±130	710±140	750±150	760±170	750±190

l'état ou de la grosseur des grains de poudre. Ainsi, le Mg_2Ni a été soumis à différentes conditions de broyage, d'activation et de cyclage pour influencer l'état ou la grosseur des grains et donc influencer la chaleur spécifique. On observe que, pour un matériau donné, la chaleur spécifique mesurée augmente avec la température, ce qui est un comportement normal et prévu par l'équation (4.1). Cependant, compte tenu de l'incertitude sur ces mesures, on ne peut dire si la chaleur spécifique du Mg_2Ni varie en fonction de l'état ou de la grosseur des grains.

Le tableau 4.4 présente des mesures de chaleur spécifique isobare du Mg_2NiH_4 JMC 60 mesh. On note pour ce cas également que sa chaleur spécifique augmente avec la température. Si on compare ces mesures avec les mesures effectuées sur le Mg_2Ni JMC 60 mesh qui apparaissent au tableau 4.3, on peut dire qu'à une température donnée, la chaleur spécifique du Mg_2NiH_4 JMC 60 mesh est supérieure à la chaleur spécifique du Mg_2Ni JMC 60 mesh.

Tableau 4.4

Mesures de chaleur spécifique isobare du Mg_2NiH_4 JMC 60 mesh (matériau no. 8)

Température (K)	c_p ($J \ kg^{-1} \ K^{-1}$)
373±1	1040±100
423±1	1130±110
473±1	1230±120

Le tableau 4.5 présente des mesures de chaleur spécifique isobare du $Mg_2NiH_{3,55}$ IREQ. On observe pour ce cas aussi que sa chaleur spécifique augmente avec la température. Si on compare ces mesures avec les mesures effectuées sur le Mg_2Ni IREQ non-cyclé qui apparaissent au tableau 4.3, on peut dire qu'à une certaine température, la chaleur spécifique du $Mg_2NiH_{3,55}$ IREQ est supérieure à la chaleur spécifique du Mg_2Ni IREQ non-cyclé.

Tableau 4.5

Mesures de chaleur spécifique isobare du $Mg_2NiH_{3,55}$ IREQ (matériau no. 9)

Température (K)	c_p ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
373±1	1050±160
398±1	1090±160
423±1	1140±160
448±1	1200±170
473±1	1270±190

Le tableau 4.5 présente des mesures de chaleur spécifique isobare du $MgH_{1,47}$ IREQ. On observe pour ce cas également que sa chaleur spécifique augmente avec la température. Si on compare ces mesures avec la mesure effectuée sur le Mg qui apparaît au tableau 4.1, on peut dire que la chaleur spécifique du $MgH_{1,47}$ IREQ est supérieure à la chaleur spécifique du magnésium ordinaire.

Tableau 4.6

Mesures de chaleur spécifique isobare du $\text{MgH}_{1,47}$ IREQ (matériau no. 10)

Température (K)	c_p ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
373 \pm 1	1450 \pm 140
398 \pm 1	1500 \pm 150
423 \pm 1	1580 \pm 150
448 \pm 1	1670 \pm 160
473 \pm 1	1740 \pm 170
498 \pm 1	1800 \pm 180
523 \pm 1	1910 \pm 190
548 \pm 1	2100 \pm 200

Pour plusieurs cas, nous avons donc observé qu'un composé hydruré possède une chaleur spécifique plus élevée qu'un composé non-hydruré. Ce fait est prévu par la théorie (voir équation (4.18) et (4.29)).

Nos mesures ponctuelles pour l'hydrure de Mg_2Ni ne permettent pas de révéler la présence du pic endothermique que l'on retrouve pour un balayage en présence de $1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ d'hydrogène qui est dû à une transition structurale de la phase hydrure basse température à la phase hydrure haute température [16].

Notez que les mesures de chaleur spécifique des hydrures métalliques sont influencées par l'évaporation de l'hydrogène lors de leur chauffage à l'intérieur du calorimètre.

Notez que dans les tableaux 4.1 à 4.6, tous les matériaux provenant de l'IREQ sont nanocristallins tandis que tous les matériaux provenant de la JMC sont polycristallins.

Le tableau 4.7 présente les paramètres de lissage des mesures de chaleur spécifique pour les matériaux #1 à #10. Les lissages sont de la forme suivante:

$$c_p(T) = a + bT$$

où c_p est la chaleur spécifique isobare exprimée en $J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et T la température absolue en kelvin.

Enfin, la figure 4.1 présente les mesures de chaleur spécifique isobare du Mg_2Ni IREQ à l'état hydruré ou non. La figure 4.2 présente les mesures de chaleur spécifique isobare du Mg_2Ni JMC 60 mesh à l'état hydruré ou non.

Tableau 4.7

Paramètres de lissage des mesures de chaleur spécifique isobare

No. du matériau	a (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	b (J kg ⁻¹ K ⁻²)
1	550±130	0,42±0,03
2	610±110	0,38±0,07
3	670±140	0,34±0,06
4	490±110	0,43±0,03
5	500±140	0,47±0,02
6	440±160	0,57±0,05
7	540±160	0,37±0,07
8	360±140	1,70±0,05
9	300±200	2,00±0,12
10	300±300	3,06±0,12

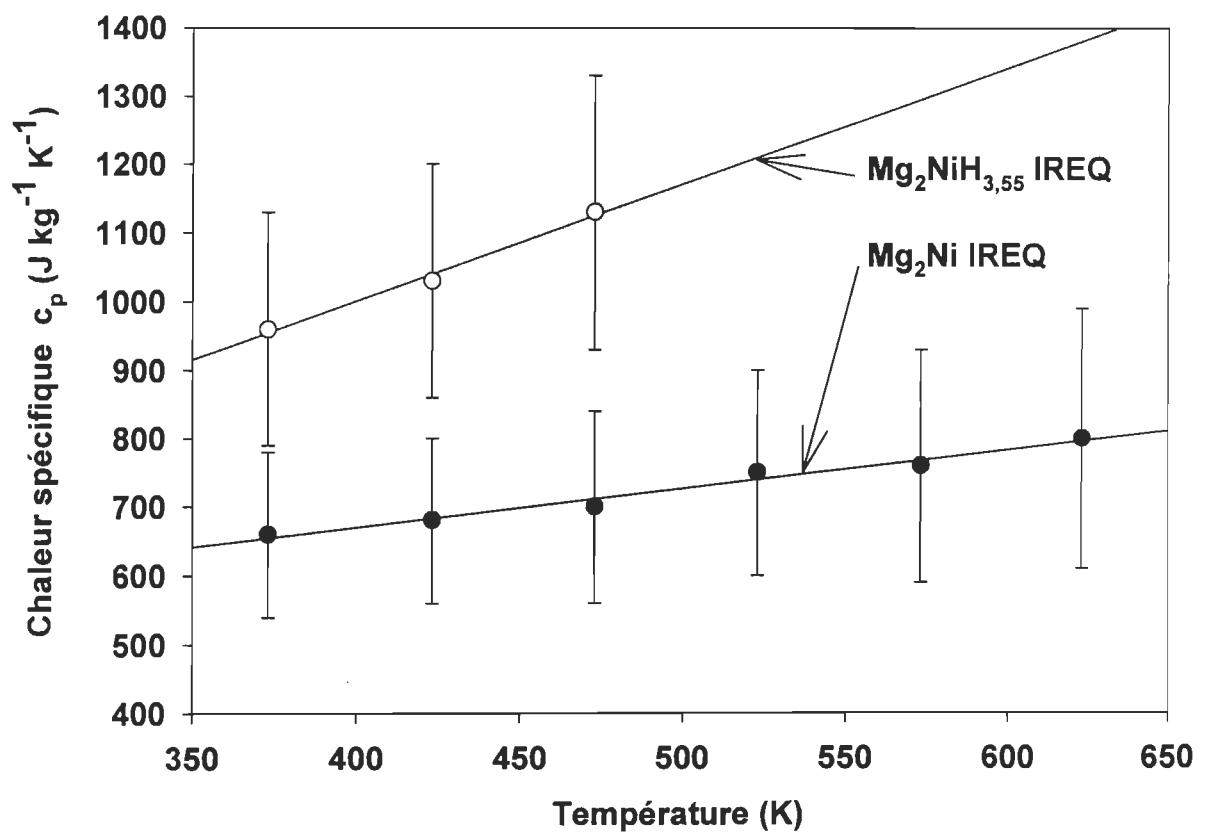


Figure 4.1: Mesures de chaleur spécifique isobare du Mg_2Ni IREQ à l'état hydruré ou non.

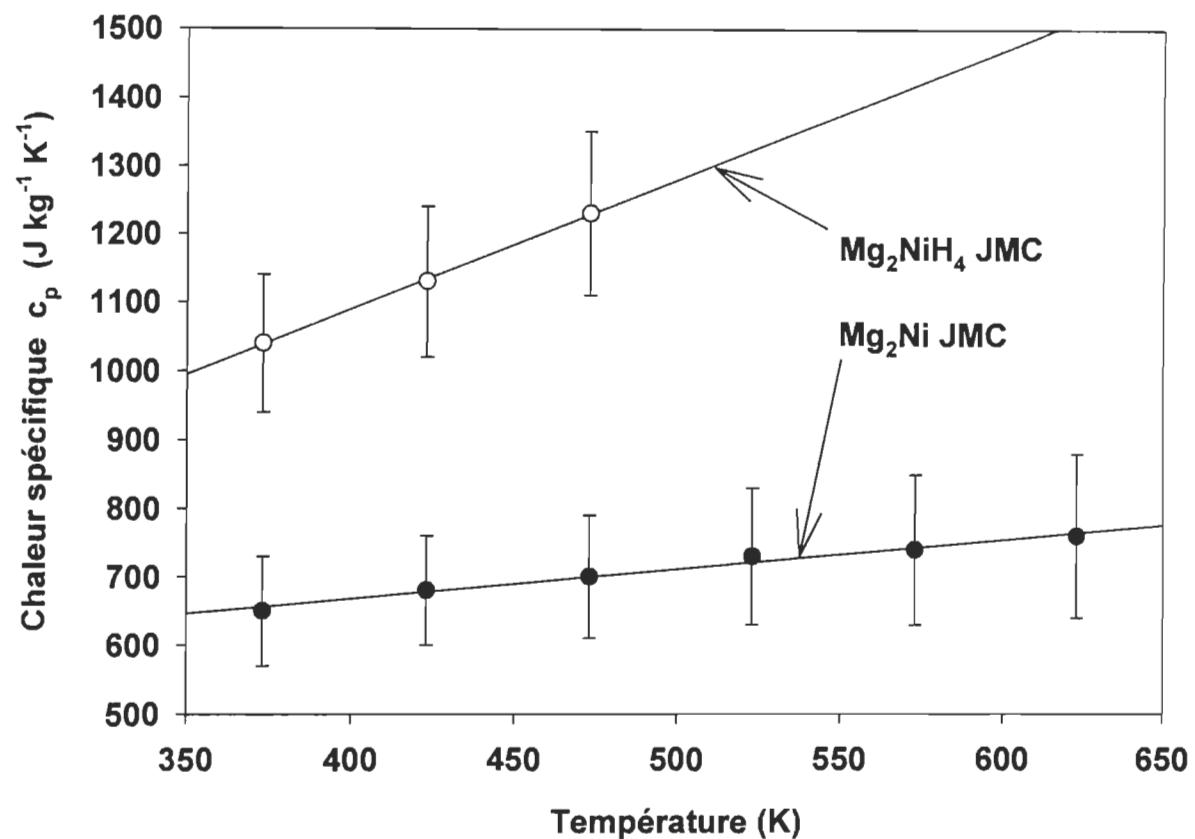


Figure 4.2: Mesures de chaleur spécifique isobare du Mg_2Ni JMC 60 mesh à l'état hydruré ou non.

4.7 Références du chapitre 4

- [1] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, Montréal, 1965), pp. 167-169.
- [2] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, Montréal, 1965), pp. 407,408.
- [3] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, Montréal, 1965), pp. 248-250.
- [4] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* (McGraw-Hill, Montréal, 1965), p. 254.
- [5] *Handbook of Physical Quantities*, édité par I. S. Grigoriev et E. Z. Meilikhov (CRC Press, New York, 1997), p. 253.
- [6] R. A. Serway, *Physique I, Mécanique* (Les éditions HRW Ltée, Montréal, 1985), pp. 466-468.
- [7] W. F. Sheehan, *Physical Chemistry* (Allyn and Bacon, Boston, 1970), pp. 213-215.
- [8] *Handbook of Physical Quantities*, édité par I. S. Grigoriev et E. Z. Meilikhov (CRC Press, New York, 1997), p. 254.
- [9] H.-J. Fecht, Materials Science Forum, 126-128, (1993) 803.
- [10] J. R. Groza et R. J. Dowding, NanoStructured Materials, 7 (1996) 749.
- [11] H. Gleiter, Nanostructured Materials, 1 (1992) 1.
- [12] *Tableau des propriétés périodiques des éléments*, Sargent-Welch scientifique Canada Ltée, 1979.
- [13] H. Wenzl et S. Pietz, Solid State Communications, 33 (1980) 1163.
- [14] D. Ohlendorf et H. E. Flotow, J. Chem. Phys., 73 (1980) 2937.

- [15] P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 199.
- [16] T. Hirata, *Int. J. Hydrogen Energy*, 9 (1984) 855.

CHAPITRE 5

LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES HYDRURES MÉTALLIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons trois nouvelles méthodes de mesure de conductivité thermique par calorimétrie différentielle à balayage ainsi que les résultats des expériences menées pour mesurer la conductivité thermique de poudres comprimées d'hydrures métalliques ou de matériaux absorbant l'hydrogène. Chacune de ces méthodes a été élaborée à cause de l'impossibilité d'obtenir des mesures de conductivité thermique ayant une précision acceptable à partir de la méthode qui la précède. Une revue de la littérature à propos de la conductivité thermique de différentes poudres d'hydrures métalliques ou de matériaux absorbant l'hydrogène est aussi effectuée.

5.1 Quatrième modèle de transfert de chaleur d'une transition de phase du premier ordre.

Soit un solide en forme de cylindre ou de prisme droit de hauteur L , de section d'aire A , de conductivité thermique λ et de capacité calorifique C_s . On suppose que la surface inférieure du solide repose sur la surface d'une des cellules chauffantes d'un calorimètre différentiel à balayage et qu'une masse d'étalonnage telle que de l'indium recouvre entièrement la surface du dessus du solide. Un balayage est effectué de manière à faire fondre la masse

d'étalonnage; le balayage doit débuter assez longtemps avant la fusion de manière qu'un régime permanent soit atteint avant le début de la fusion.

La température à l'intérieur du solide $T(z, t)$ est régie par l'équation différentielle de Fourier. Cette équation doit être résolue avec les conditions suivantes:

-initialement, c'est-à-dire à l'instant où débute la fusion, la température peut s'écrire (voir l'annexe A.4.5):

$$T(z, 0) = T_{sh} - C\beta R_1 - C\beta R_s \frac{z}{L} + \frac{1}{2} C_s \beta R_s \left(\frac{z}{L} \right)^2, \quad (5.1)$$

où C est la capacité calorifique totale:

$$C = C_s + C_m, \quad (5.2)$$

où C_m est la capacité calorifique de la masse d'étalonnage. R_s est la résistance thermique du solide:

$$R_s = \frac{L}{\lambda A}; \quad (5.3)$$

-la température T_{sh} de la cellule du calorimètre qui contient le solide est uniforme et augmente à un rythme constant:

$$T_{sh} = T_0 + \beta t, \quad (5.4)$$

où T_0 est la température du calorimètre au début de la fusion et β est le rythme de balayage;

-il y a une résistance de contact thermique R_1 entre la surface du calorimètre et la base du solide, de sorte que la puissance calorifique $\Phi(0, t)$ transmise au solide par le calorimètre peut se formuler:

$$\Phi(0, t) = \frac{T_{sh} - T(0, t)}{R_1}; \quad (5.5)$$

-il y a une résistance de contact thermique R_2 entre la surface du dessus du solide et la surface de la masse d'étalonnage à faire fondre, de sorte que la puissance calorifique $\Phi(L, t)$ transmise à la masse d'étalonnage peut se formuler:

$$\Phi(L, t) = \frac{T(L, t) - T_m}{R_2}, \quad (5.6)$$

où T_m est la température de la masse d'étalonnage;

-durant la fusion, la température de la masse d'étalonnage reste constante, égale à sa température de transition T_{trs} :

$$T_m = T_{trs} = \text{constante}; \quad (5.7)$$

Pour que cette condition soit satisfaite, il faut que la masse d'étalonnage ait une grande pureté [1].

-la chaleur perdue latéralement par le solide est négligée.

La solution de l'équation de Fourier peut se mettre sous la forme:

$$T(z, t) = T_3(z, t) + T_4(z, t), \quad (5.8)$$

où $T_3(z, t)$ représente la solution lorsque le temps est infini et $T_4(z, t)$ représente l'effet de la transition entre l'instant où débute la fusion et un temps très grand. $T_3(z, t)$ peut être calculée avec la méthode de Frobenius (voir les annexes A.2 et A.4.1) tandis que $T_4(z, t)$ peut l'être avec la méthode de séparation de variables (voir les annexes A.4.2-A.4.4).

La solution est la suivante:

$$T(z, t) = T_{sh} - R_1 \Phi_3(0, t) - R_s \Phi_3(0, t) \left(\frac{z}{L} \right) + \frac{1}{2} R_s C_s \beta \left(1 - \frac{R_1}{R} \right) \left(\frac{z}{L} \right)^2 - \frac{1}{6} \frac{R_s^2}{R} C_s \beta \left(\frac{z}{L} \right)^3 + \sum_n B(u_n) \left[\frac{R_1}{R_s} u_n \cos \left(\frac{u_n z}{L} \right) + \sin \left(\frac{u_n z}{L} \right) \right] e^{-\frac{u_n^2}{\tau_s} t}, \quad (5.9)$$

où

$$\Phi_3(0, t) = \frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c, \quad (5.10)$$

où R est la résistance thermique totale:

$$R = R_1 + R_2 + R_s, \quad (5.11)$$

où

$$\Phi_c = C_s \beta \frac{R_2^2 + R_2 R_s + \frac{1}{3} R_s^2}{R^2}, \quad (5.12)$$

où les u_n sont déterminés par l'équation suivante:

$$\tan(u_n) = \frac{u_n \frac{R_1 + R_2}{R_s}}{u_n^2 \frac{R_1 R_2}{R_s^2} - 1}, \quad (5.13)$$

où τ_s est la constante de temps:

$$\tau_s = R_s C_s, \quad (5.14)$$

où les coefficients $B(u_n)$ restent indéterminés.

À partir de la loi de Fourier et de l'équation (5.9), on déduit la puissance calorifique $\Phi(z, t)$ à l'intérieur du solide:

$$\begin{aligned}\Phi(z, t) = & \Phi_3(0, t) - C_s \beta \left(1 - \frac{R_1}{R}\right) \left(\frac{z}{L}\right) + \frac{1}{2} \frac{R_s}{R} C_s \beta \left(\frac{z}{L}\right)^2 \\ & + \sum_n \frac{B(u_n)}{R_s} \left(\frac{R_1}{R_s} u_n^2 \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) - u_n \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right) e^{-\frac{u_n^2}{\tau_s} t}.\end{aligned}\quad (5.15)$$

À partir de cette équation, on trouve le débit de chaleur Φ_s transmis par le calorimètre au solide durant la fusion:

$$\Phi_s = \Phi(0, t) = \Phi_3(0, t) + \sum_n C(u_n) e^{-\frac{u_n^2}{\tau_s} t}, \quad (5.16)$$

où les $C(u_n)$ restent indéterminés.

Le débit de chaleur Φ_s de l'équation (5.16) correspond à la partie croissante des courbes de fusion obtenues expérimentalement telles que celle de la figure 3.6. La linéarité de la partie croissante de ces courbes s'explique par le fait que le débit de chaleur $\Phi_3(0, t)$ est une fonction linéaire de la température du calorimètre (équation 5.10) et que la série exponentielle apparaissant dans l'équation (5.16) est négligeable peu de temps après le début de la fusion. Pour une pastille de téflon ayant les caractéristiques typiques suivantes: un diamètre de $5,09 \times 10^{-3}$ m, une hauteur de $1,535 \times 10^{-3}$ m, une résistance thermique R_s de 140 K W^{-1} , une capacité calorifique de $78,9 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1}$, une résistance de contact thermique R_1 de 59 K W^{-1} et une résistance de contact thermique R_2 de 16 K W^{-1} , on trouve que la constante de temps τ_s est de 11,0 s, u_1 vaut 2,16, u_2 vaut 7,46 et u_3 vaut 10,35. Par conséquent, après une période de 11 s, la série exponentielle apparaissant dans l'équation (5.16) peut être négligée. Cette période correspond à un intervalle de 1,8 K sur l'échelle de température du calorimètre pour un rythme de

balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$. Cet intervalle est petit en comparaison de l'intervalle de mi-fusion qui est de 7 K. Ainsi, peu de temps après le début de la fusion, on a:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c . \quad (5.17)$$

L'équation (5.17) est une version améliorée de l'équation (3.62) proposée au paragraphe 3.6 qui concerne la seconde méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide. Malgré le changement apporté à l'équation (3.68), cette seconde méthode demeure valable. En effet, en dérivant l'équation (5.17), on trouve:

$$\text{Pente} = \frac{d\Phi_s}{dT_{sh}} = \frac{1}{R} . \quad (5.18)$$

En substituant l'équation (5.3) dans l'équation (5.11), on trouve:

$$R = R_o + \frac{L}{\lambda A} , \quad (5.19)$$

où R_o est la résistance de contact thermique totale:

$$R_o = R_1 + R_2 . \quad (5.20)$$

Dans le cas de solides cylindriques de diamètre D , on a:

$$A = \frac{\pi}{4} D^2 . \quad (5.21)$$

5.2 Quatrième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les trois méthodes de mesure de conductivité thermique qui nécessitent la fusion d'une masse d'étalonnage présentées au chapitre trois ne permettent pas de mesurer adéquatement la

conductivité thermique d'un solide lorsque celle-ci est supérieure à celle de l'acier inoxydable. Or on doit s'attendre à ce que des pastilles de poudre d'hydrures métalliques comprimées aient une conductivité thermique comparable ou supérieure à celle de l'acier inoxydable puisque la conductivité thermique des poudres d'hydrures métalliques non comprimées est inférieure à $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (voir tableau 5.6). Il faut donc mettre au point une nouvelle méthode de mesure.

Supposons qu'on mesure la résistance thermique totale R de plusieurs solides constitués d'un même matériau, de hauteurs L différentes, mais de même section A et de même résistance de contact totale R_o . On peut alors tracer le graphique de la résistance thermique totale en fonction du rapport L / A . Selon l'équation (5.19), le graphique obtenu est alors une droite. L'inverse de la pente de cette droite est égale à la conductivité thermique λ du matériau et l'ordonnée à l'origine est égale à la résistance de contact thermique totale R_o .

5.3 Mesures de conductivité thermique selon la quatrième méthode.

Des mesures de résistance thermique totale R de matériaux de conductivité thermique connue ont été effectuées dans le but de vérifier la validité de la quatrième méthode de mesure de conductivité thermique. Elles ont été réalisées sur un calorimètre différentiel à balayage à puissance compensée Perkin-Elmer DSC 7 avec un débit d'azote gazeux de $(20,0 \pm 0,1) \text{ ml min}^{-1}$ et sans glace dans le réservoir thermique. L'échelle de puissance du calorimètre a été calibrée en mesurant l'enthalpie de fusion d'une masse d'indium. L'échelle de température du calorimètre a été calibrée en mesurant les températures de fusion de l'indium et d'un autre métal qui est l'étain ou le zinc.

La technique de mesure utilisée est la suivante: un échantillon cylindrique dont on veut connaître la conductivité thermique est déposé et centré sur la surface du fond de la cellule chauffante de gauche du calorimètre; un disque d'indium est placé sur le dessus de la pastille et doit recouvrir, en principe, entièrement la surface supérieure de la pastille pour que la température de cette surface soit uniforme durant la fusion; la cellule de droite est laissée vide; un premier balayage qui doit faire fondre l'indium est accompli pour réduire la résistance de contact thermique entre la masse d'indium et la pastille; un second qui fait aussi fondre l'indium est effectué de manière qu'un régime permanent soit établi avant le début de la fusion; finalement la mesure de pente est effectuée pour en déduire la résistance thermique totale.

Les disques d'indium nécessaires pour effectuer nos mesures ont été fabriqués à partir d'un fil d'indium pur à 99,999% de $1,0 \times 10^{-3}$ m de diamètre (Alfa Aesar #00470) et enroulé en spirales compactes ayant un diamètre approximatif de $(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ m. Ils sont ensuite soumis à plusieurs fusions à l'intérieur du calorimètre pour rendre plate l'une de leurs surfaces.

Dix pastilles constituées de poudre de téflon (Aldrich #43,093-5) comprimée, de hauteurs différentes et de diamètres semblables ont été fabriquées. La grosseur des grains de poudre est de 1×10^{-6} m. Pour fabriquer ces pastilles, la poudre a été placée à l'intérieur d'un matrice cylindrique, puis comprimée au moyen d'une presse hydraulique à une pression de $(8 \pm 1) \times 10^8$ Pa pendant (900 ± 60) s. Pour mesurer la résistance thermique totale de ces pastilles, le calorimètre a été étalonné avec un rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$, un disque d'indium de $(74,4 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ kg a été utilisé et les mesures ont été effectuées avec rythme de balayage de

10,0 K min⁻¹. Le tableau 5.1 présente la masse, le diamètre, la hauteur et la résistance thermique totale de ces pastilles.

Tableau 5.1

Mesures de résistance thermique totale de pastilles constituées de poudre de téflon comprimée

Massé (10 ⁻⁶ kg)	Diamètre D (10 ⁻³ m)	Hauteur L (10 ⁻³ m)	Résistance thermique totale R (K W ⁻¹)
± 0,1	± 0,01	± 0,01	± 1 %
19,2	5,45	0,41	108
26,3	5,46	0,53	103
39,9	5,46	0,80	128
46,8	5,47	0,95	139
56,8	5,49	1,14	154
59,1	5,49	1,19	152
65,2	5,49	1,31	175
72,2	5,49	1,45	172
82,6	5,48	1,65	181
97,5	5,49	1,93	198

La figure 5.1 présente le graphique de la résistance totale des pastilles en fonction du rapport hauteur / surface. Ce graphique montre que la résistance

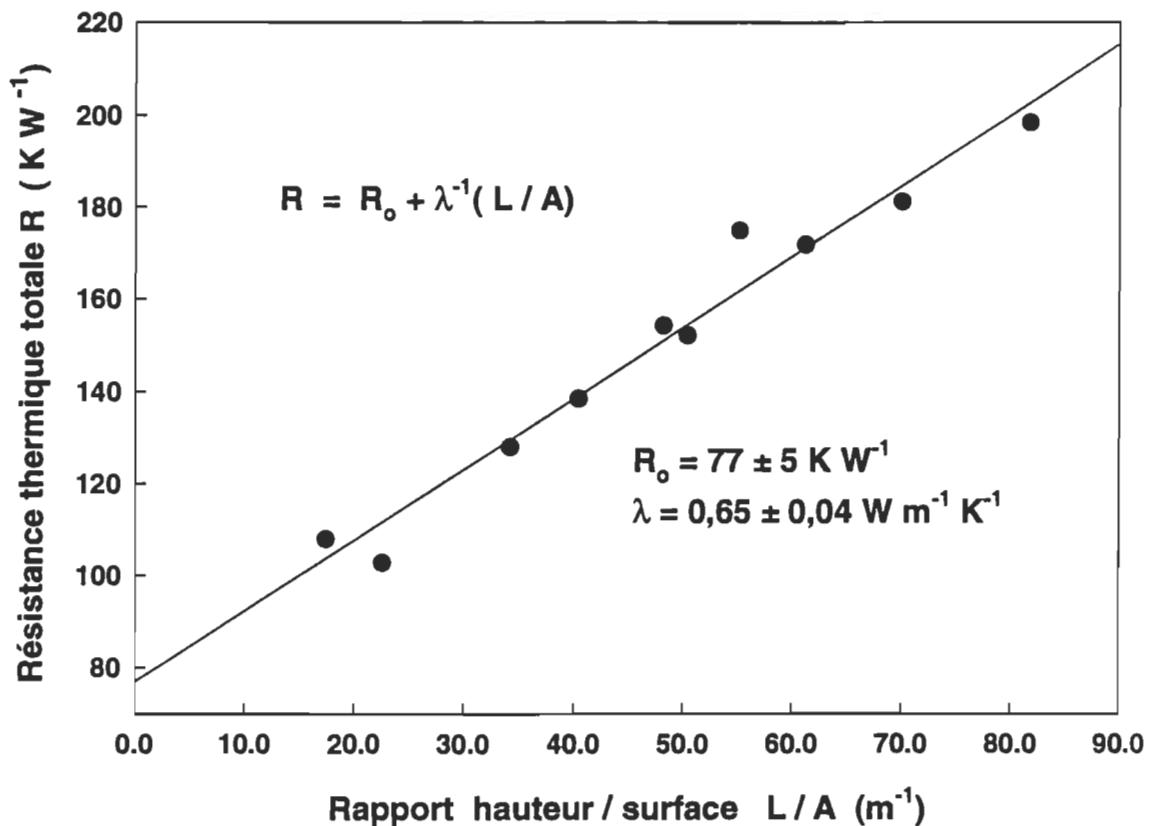


Figure 5.1: Mesures de résistance thermique totale de pastilles de poudre de téflon comprimée.

thermique totale est une fonction linéaire de la hauteur des pastilles. La conductivité thermique obtenue de ce graphique est de $0,65 \pm 0,04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La précision de cette mesure est de $\pm 6 \%$. Cette mesure est supérieure à celle du téflon qui est de $0,26 \pm 0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (voir annexe C). En principe la conductivité thermique de la poudre de téflon comprimée devrait être inférieure à celle du téflon. Il est possible que cette méthode surestime la conductivité thermique des matériaux investigués. La résistance de contact thermique totale obtenue du graphique est de $77 \pm 5 \text{ K W}^{-1}$ et n'est pas négligeable en comparaison de la résistance thermique des pastilles qui varie entre 26 K W^{-1} et 126 K W^{-1} , calculée à partir de l'équation 5.3. Ainsi, la première méthode de mesure de conductivité thermique (équation 3.63) ne peut pas donner un bon résultat puisque cette méthode néglige la résistance de contact thermique totale. L'incertitude sur la mesure de résistance de contact thermique totale est du même ordre de grandeur que la résistance thermique d'une pastille d'acier inoxydable du tableau 3.1. On ne peut donc probablement pas mesurer avec cette quatrième méthode la conductivité thermique d'un matériau aussi conducteur que l'acier inoxydable.

Cinq pastilles de téflon de formes cylindriques, de hauteurs différentes et de diamètres semblables ont été usinées. Pour mesurer la résistance thermique totale de ces pastilles, le calorimètre a été étalonné avec un rythme de balayage de $1,0 \text{ K min}^{-1}$, un disque d'indium de $(125,9 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ kg}$ a été utilisé et les mesures ont été réalisées avec rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$. Le tableau 5.2 présente la masse, le diamètre, la hauteur et la résistance thermique totale de ces pastilles. La figure 5.2 présente le graphique de la résistance totale des pastilles en fonction du rapport hauteur / surface. Ce graphique n'est pas linéaire. La conductivité thermique ne peut être déterminée. Cette non-linéarité

Tableau 5.2

Mesures de résistance thermique totale de pastilles de téflon

Massé	Diamètre D	Hauteur L	Résistance thermique totale R
(10 ⁻⁶ kg)	(10 ⁻³ m)	(10 ⁻³ m)	(K W ⁻¹)
± 0,1	± 0,01	± 0,01	± 1 %
42,4	5,09	1,03	203
54,5	5,17	1,33	232
65,5	5,07	1,54	214
77,3	5,14	1,79	224
87,0	5,07	2,02	206

pourrait être une conséquence du fait que les pastilles n'auraient pas approximativement la même résistance de contact thermique totale.

Cinq pastilles de quartz amorphe, de formes cylindriques, de hauteurs différentes et de diamètres semblables ont été fabriquées. Lors des mesures de la résistance thermique totale de ces pastilles, le calorimètre avait été étalonné avec un rythme de balayage de 1,0 K min⁻¹, un disque d'indium de (112,4 ± 0,1) × 10⁻⁶ kg a été utilisé et les mesures ont été effectuées avec rythme de balayage de 10,0 K min⁻¹. Le tableau 5.3 présente la masse, le diamètre, la hauteur et la résistance thermique totale de ces pastilles. La figure 5.3 montre le graphique de la résistance totale des pastilles en fonction du rapport hauteur / surface. Également, ce graphique n'est pas linéaire.

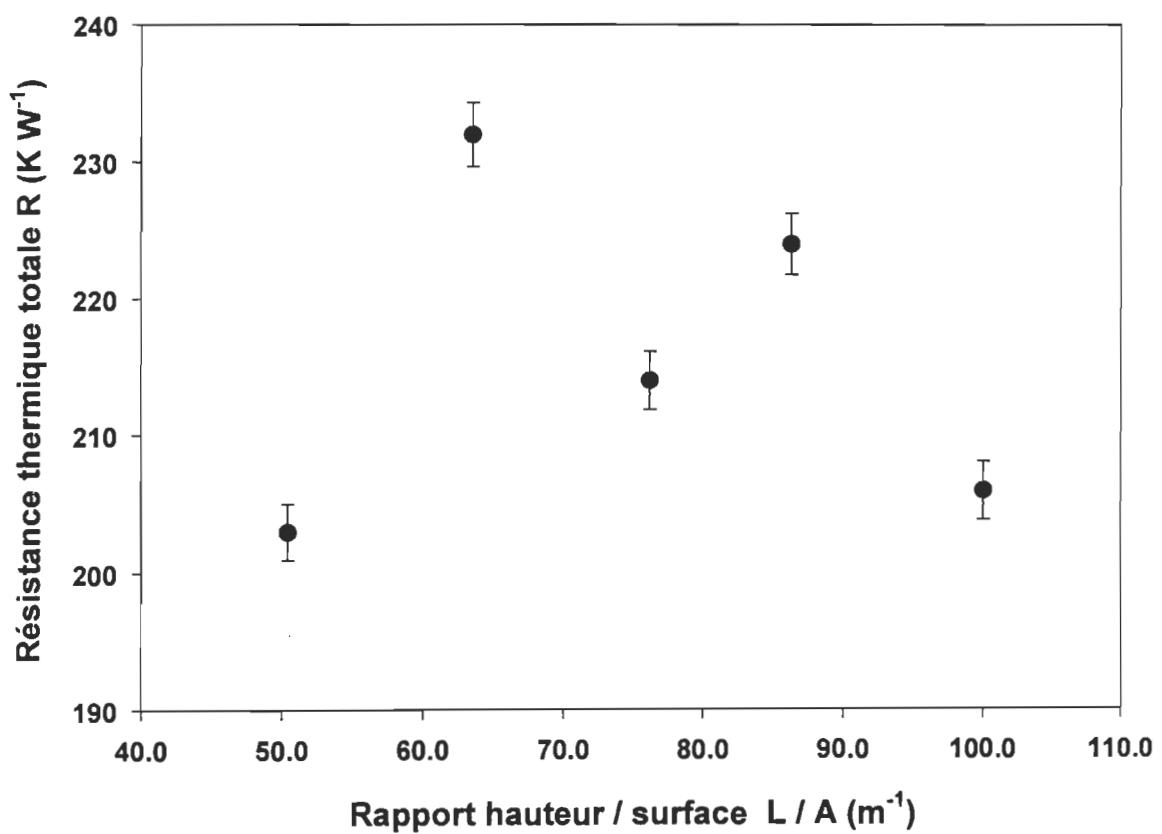


Figure 5.2: Mesures de résistance thermique totale de pastilles de téflon.

Tableau 5.3

Mesures de résistance thermique totale de pastilles de quartz

Massé	Diamètre D	Hauteur L	Résistance thermique totale R
(10^{-6} kg)	(10^{-3} m)	(10^{-3} m)	(K W $^{-1}$)
$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 1 \%$
43,5	5,08	1,13	83
48,5	5,08	1,23	79
62,9	5,08	1,51	108
68,8	5,08	1,75	87
84,3	5,08	2,08	83

Les sources supplémentaires d'erreur sont les suivantes: la chaleur perdue latéralement par l'échantillon n'est pas nécessairement négligeable, la température de la surface sur laquelle repose l'échantillon n'est pas parfaitement uniforme [3], la masse d'indium ne recouvre pas entièrement la surface du dessus des pastilles, la surface du disque d'indium n'est pas parfaitement lisse, il y a des gradients de température non négligeables à l'intérieur de la masse d'indium (voir le paragraphe 3.3) et la dilatation thermique n'est pas nulle.

On conclu facilement à partir des graphiques 5.1, 5.2 et 5.3 que la deuxième méthode de mesure de conductivité thermique (équation 3.73) donne parfois une

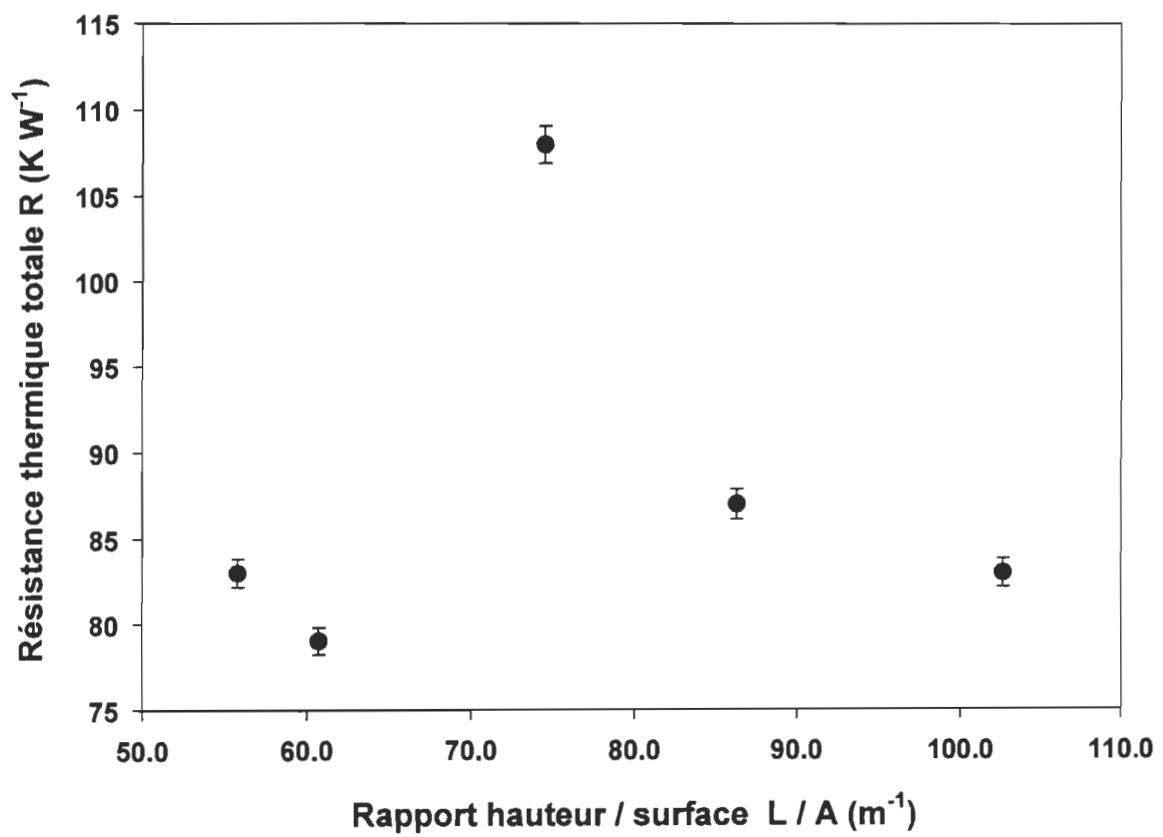


Figure 5.3: Mesures de résistance thermique totale de pastilles de quartz.

mesure de conductivité thermique négative, ce qui est impossible. Cette deuxième méthode n'est donc pas conseillée.

L'ensemble de ces résultats tend à démontrer le manque de fiabilité de notre quatrième méthode en vue d'une application pour les hydrures métalliques.

5.4 Cinquième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage.

Comme nous n'avons pas obtenu de résultats démontrant que la quatrième méthode permet de mesurer la conductivité thermique d'un solide avec une précision acceptable, nous avons créé une cinquième méthode de mesure. Un désavantage de la quatrième méthode est qu'elle nécessite la fabrication d'un grand nombre de pastilles et donc un plus grand nombre de mesures. Or la matrice de pressage se détériore à cause du frottement des grains de poudres sur les parois de la matrice. Une seule pastille est nécessaire pour effectuer une mesure de conductivité thermique avec cette cinquième méthode.

Le débit de chaleur Φ_s transmis à l'échantillon par le calorimètre pendant la fusion, équation (5.17), peut également prendre la forme suivante:

$$\Phi_s = \frac{T_{sh} - T_{on}}{R} + C\beta . \quad (5.22)$$

Les équations (5.17) et (5.22) définissent implicitement la température extrapolée T_{on} . Un lissage de la puissance calorifique expérimentale Φ_s en fonction de la température du calorimètre T_{sh} à l'aide de l'équation (5.22) fournit une mesure de la résistance thermique totale R , une mesure de la température extrapolée T_{on} et une mesure du débit de chaleur avant la fusion $C\beta$. À partir des équations (5.17) et (5.22), on déduit:

$$\Phi_c = \frac{T_{trs} - T_{on}}{R} + C\beta . \quad (5.23)$$

Toutes les quantités dans le membre de droite de l'équation (5.23) sont connues ou mesurables, de sorte que cette équation permet d'obtenir une mesure de Φ_c . Il existe plusieurs tables donnant la température de fusion T_{trs} de métaux [4-6].

Dans les annexes A.4.1 et A.4.5, on montre que

$$\Phi_a = \frac{T_{on} - T_o}{R} + \Phi_c , \quad (5.24)$$

où

$$\Phi_a = \frac{C_s \beta}{R} \left(R_2 + \frac{1}{2} R_s \right) . \quad (5.25)$$

Selon l'équation (A.95), Φ_a représente approximativement la puissance calorifique absorbée par l'échantillon durant la fusion. Une mesure de la température T_o du calorimètre au début de la fusion peut être obtenue, quoique imprécise, en déterminant à quelle température le débit de chaleur commence à augmenter. Toutes les quantités dans le membre de droite de l'équation (5.24) sont mesurables, de sorte que cette équation permet d'obtenir une mesure de Φ_a . Une mesure de la capacité calorifique C_s est réalisée en plaçant l'échantillon à l'intérieur du calorimètre et en effectuant un balayage et en utilisant la méthode de mesure de chaleur spécifique du paragraphe 3.2. Les équations (5.12) et (5.25) forment ainsi un système de deux équations à deux inconnues où les inconnues sont la résistance de contact thermique R_2 et la résistance thermique de l'échantillon R_s . Ce système résolu, on possède une mesure de R_s . En définitive, on obtient une mesure de la conductivité thermique λ de l'échantillon à l'aide des équations (5.3) et (5.21).

Cette méthode requiert un étalonnage précis de l'échelle de température du calorimètre. Un rythme de balayage de $1,0 \text{ K min}^{-1}$ est alors recommandé, la précision est alors de $\pm 0,1 \text{ K}$ [7]. Avec un rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$, la précision est seulement de $\pm 0,7 \text{ K}$.

5.5 Mesures de conductivité thermique selon la cinquième méthode.

Des mesures de Φ_c ont été réalisées à partir des débits de chaleur expérimentaux acquis pour les mesures discutées au paragraphe 5.3. Ces mesures sont négatives pour certaines de ces pastilles. Pour ces cas, on ne peut déterminer la conductivité thermique, car, selon l'équation (5.12), Φ_c ne peut être négatif. Ces résultats montrent que la théorie est inadéquate.

Une cause d'erreur est que cette théorie ne tient pas compte de la déviation du signal discutée au paragraphe 3.8. Durant la fusion de la masse d'étalonnage, le signal du calorimètre est croissant selon l'équation (5.16), donc:

$$\frac{d\Delta P}{dt} > 0. \quad (5.26)$$

Selon les équation (5.26) et (3.89), on déduit que

$$\Delta P < \Phi_s. \quad (5.27)$$

Selon les équations (5.27) et (5.17), les valeurs de Φ_c obtenues à partir du signal ΔP sont moindres que celles qui sont obtenues à partir du débit de chaleur de l'échantillon Φ_s , ce qui pourrait expliquer le fait que les valeurs de Φ_c obtenues sont parfois négatives.

Une autre cause d'erreur pourrait être attribuable au fait que la puissance n'est pas en théorie parfaitement compensée lors de la fusion d'une substance, c'est -à-dire que la puissance absorbée par la cellule de gauche du calorimètre serait plus petite que dans le cas de celle de droite, rendant le signal du calorimètre plus petit que normal. En effet, la théorie du paragraphe 5.1 ne tient pas compte de la résistance interne du calorimètre située entre la source de chaleur de la cellule chauffante et la surface intérieure de la cellule; par conséquent de la puissance absorbée par le calorimètre. De plus, on peut s'attendre à ce que la généralisation de l'équation (5.25) indique que la puissance absorbée par la cellule de gauche soit une fraction de ce qu'absorbe la cellule de droite et donc qu'il n'y a pas compensation parfaite.

5.6 Sixième méthode pour évaluer la conductivité thermique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage.

En raison de l'impossibilité d'évaluer la conductivité thermique avec une précision acceptable par les méthodes précédentes, une sixième méthode de mesure est donc nécessaire. Également, cette méthode ne nécessite que la fabrication d'une seule pastille pour mesurer la conductivité thermique d'un matériau donné.

Cette méthode utilise les mêmes conditions expérimentales que celles des paragraphes 5.1 à 5.5. Elle consiste à déterminer le meilleur lissage de la partie décroissante des courbes de fusion obtenues expérimentalement telles que celle de la figure 3.6. Un lissage est obtenu en solutionnant l'équation différentielle de Fourier de manière numérique avec les conditions initiales et les conditions aux limites appropriées et en déduisant de cette solution la puissance calorifique transmise par le calorimètre.

L'équation différentielle de Fourier peut s'énoncer ainsi:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z,t) = \tau_s \frac{\partial T}{\partial t}(z,t) , \quad (5.28)$$

où $T(z,t)$ est la distribution de température à l'intérieur de l'échantillon, z est la position verticale sans dimension ($0 \leq z \leq 1$), la position $z = 0$ correspond à la surface du dessous de l'échantillon et celle où $z = 1$ correspond à la surface du dessus, t est le temps et τ_s est la constante de temps de l'échantillon de l'équation (5.14). Cette équation doit être résolue avec les conditions suivantes:

-initialement, c'est-à-dire à l'instant où se termine la fusion, la température à l'intérieur de l'échantillon peut s'écrire (voir équation 5.9):

$$T(z,0) = T_{sh}(0) - R_1 \Phi_s(0) - R_s \Phi_s(0)z + \frac{1}{2} R_s C_s \beta \left(1 - \frac{R_1}{R}\right) z^2 - \frac{1}{6} \frac{R_s^2}{R} C_s \beta z^3 , \quad (5.29)$$

où $T_{sh}(0)$ et $\Phi_s(0)$ sont respectivement la température du calorimètre et la puissance calorifique transmise par le calorimètre à l'instant où se termine la fusion;

-la température T_{sh} de la cellule du calorimètre qui contient le solide est uniforme et augmente à un rythme constant:

$$T_{sh} = T_{sh}(0) + \beta t , \quad (5.30)$$

où β est le rythme de balayage;

-il y a une résistance de contact thermique R_1 entre la surface du calorimètre et la base de l'échantillon, de sorte que la puissance calorifique $\Phi(0,t)$ transmise à l'échantillon par le calorimètre peut se formuler:

$$\Phi(0,t) = \frac{T_{sh} - T(0,t)}{R_1}; \quad (5.31)$$

-il y a une résistance de contact thermique R_2 entre la surface du dessus de l'échantillon et la surface de la masse d'étalonnage à faire fondre, de sorte que la puissance calorifique $\Phi(1,t)$ transmise à la masse d'étalonnage peut se formuler:

$$\Phi(1,t) = \frac{T(1,t) - T_m}{R_2}, \quad (5.32)$$

où T_m est la température de la masse d'étalonnage;

-la puissance calorifique Φ_m transmise à la masse d'étalonnage peut se formuler de la manière suivante (voir équation (3.10)):

$$\Phi(1,t) = \Phi_m = C_m \frac{dT_m}{dt}, \quad (5.33)$$

où C_m est la capacité calorifique de la masse d'étalonnage;

-selon les équations (A.95) et (5.25), la puissance calorifique $\Phi_m(0)$ transmise à la masse d'étalonnage au début de la fusion est:

$$\Phi_m(0) = \Phi_s(0) - \Phi_a; \quad (5.34)$$

-selon l'équation (5.32), la température de la masse d'étalonnage au début de la fusion est:

$$T_m(0) = T(1,0) - R_2 \Phi_m(0); \quad (5.35)$$

-la chaleur perdue latéralement par le solide est négligée.

La solution est obtenue par la méthode des différences finies [8]. On forme une grille dont les points sont suivants:

$$z = i\Delta z \quad i = 0, 1, 2, \dots, N, \quad (5.36)$$

$$t = j\Delta t \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.37)$$

On définit la température T_{ij} par l'équation suivante:

$$T_{ij} = T(i\Delta z, j\Delta t). \quad (5.38)$$

L'équation (5.28) peut s'écrire sous forme discrète [8]:

$$T_{ij} = (1 - 2k_0)T_{ij} + k_0(T_{i+1,j} + T_{i-1,j}), \quad (5.39)$$

où

$$k_0 = \frac{\Delta t}{\tau_s(\Delta z)^2}. \quad (5.40)$$

L'équation (5.39) permet de déterminer la solution pour tout point à l'intérieur de la grille excluant les points aux frontières de celle-ci. Pour que la solution soit convergente, la condition suivante doit être respectée:

$$\Delta t \leq \frac{\tau_s(\Delta z)^2}{2}. \quad (5.41)$$

Les équations (5.29), (5.36) et (5.38) déterminent T_{i0} , qui est une des frontières de la grille.

Selon la loi de Fourier, on peut définir la puissance calorifique Φ_{ij} par:

$$\Phi_{ij} = -\frac{1}{R_s} \frac{\partial T}{\partial z}(i\Delta z, j\Delta t). \quad (5.42)$$

L'équation précédente peut prendre la forme d'une différence finie:

$$\Phi_{ij} = -\frac{1}{R_s} \frac{T_{i+1,j} - T_{ij}}{\Delta z} . \quad (5.43)$$

L'équation (5.31) peut s'écrire:

$$\Phi_{0j} = \frac{T_{sh} - T_{0j}}{R_1} . \quad (5.44)$$

À partir de l'équation (5.43), on trouve:

$$\Phi_{0j} = -\frac{1}{R_s} \frac{T_{1j} - T_{0j}}{\Delta z} . \quad (5.45)$$

À partir des deux équations précédentes, on déduit:

$$T_{0j} = k_1 T_{sh} + k_2 T_{1j} , \quad (5.46)$$

où

$$k_1 = \frac{R_s \Delta z}{R_1 + R_s \Delta z} , \quad (5.47)$$

et

$$k_2 = \frac{R_1}{R_1 + R_s \Delta z} , \quad (5.48)$$

et selon les équations (5.30) et (5.37) on a:

$$T_{sh} = T_{sh}(0) + \beta j \Delta t . \quad (5.48a)$$

L'équation (5.46) détermine une autre des frontières de la grille. L'équation (5.32) peut s'écrire:

$$\Phi_{Nj} = \frac{T_{Nj} - T_{mj}}{R_2} . \quad (5.49)$$

À partir de l'équation (5.43), on trouve:

$$\Phi_{N-1,j} = -\frac{1}{R_s} \frac{T_{N,j} - T_{N-1,j}}{\Delta z} . \quad (5.50)$$

On impose la condition:

$$\Phi_{N-1,j} = \Phi_{N,j} . \quad (5.51)$$

L'équation (5.33) peut s'écrire sous la forme d'une différence finie:

$$\Phi_{N,j} = C_m \frac{T_{m,j} - T_{m,j-1}}{\Delta t} . \quad (5.52)$$

À partir des équations (5.49) à (5.52), on déduit:

$$T_{N,j} = k_6 T_{N-1,j} + k_7 T_{m,j-1} , \quad (5.53)$$

$$T_{m,j} = k_8 T_{N-1,j} + k_9 T_{m,j-1} , \quad (5.54)$$

où

$$k_6 = \frac{k_3 + k_4 k_5}{1 + k_4 k_5} , \quad (5.55)$$

et

$$k_7 = \frac{k_4}{1 + k_4 k_5} , \quad (5.56)$$

et

$$k_8 = \frac{k_5 (1 - k_3)}{1 + k_5 k_4} , \quad (5.57)$$

et

$$k_9 = \frac{1}{1 + k_5 k_4} , \quad (5.58)$$

où

$$k_3 = \frac{R_2}{R_2 + R_s \Delta z} , \quad (5.59)$$

et

$$k_4 = \frac{R_s \Delta z}{R_2 + R_s \Delta z} , \quad (5.60)$$

et

$$k_5 = \frac{\Delta t}{C_m R_s \Delta z} . \quad (5.61)$$

Les équations (5.53) et (5.54) déterminent la dernière frontière de la grille.

L'équation (5.35) devient:

$$T_{m0} = T_{N0} - R_2 \Phi_m(0) . \quad (5.62)$$

Voici comment on détermine un lissage. Les quantités $T_{sh}(0)$, $\Phi_s(0)$, C_s, R , β sont mesurables. La fin de la fusion correspond approximativement au sommet du pic de fusion. À partir de celles-ci et des équations (5.28) à (5.62), on détermine une solution en donnant des valeurs particulières à R_1 , R_2 et R_s qui respectent la condition (5.11). Une fois la solution calculée, on calcule en fonction du temps la puissance calorifique transmise par le calorimètre à l'aide de l'équation (5.45). Les temps des points expérimentaux ne correspondent pas nécessairement aux temps des points de la grille, c'est pourquoi on doit interpoler la puissance calorifique calculée avant de la comparer à la puissance calorifique expérimentale. On détermine ensuite la précision du lissage E qui est la suivante:

$$E = \frac{1}{N_{pe}} \sum_{k=1}^{N_{pe}} \left| \frac{\Phi_{s \text{ int}}(t_k) - \Phi_s(t_k)}{\Phi_s(t_k)} \right| . \quad (5.63)$$

où N_{pe} est le nombre de points expérimentaux, $\Phi_{s \text{ int}}(t_k)$ est la puissance calorifique transmise par le calorimètre, calculée et interpolée et $\Phi_s(t_k)$ est la puissance calorifique expérimentale transmise par le calorimètre. Le processus est répété plusieurs fois; c'est-à-dire que pour plusieurs ensembles de valeurs de R_1 , R_2 et R_s différents, on détermine la solution ainsi que la précision de

chacune. Ainsi, on détermine quelles valeurs de R_1 , R_2 et R_s donnent la précision la plus petite. Enfin, la conductivité thermique est calculée à partir de l'équation (5.3). L'annexe D présente le programme informatique qui permet de calculer les solutions et le meilleur lissage.

5.7 Mesures de conductivité thermique selon la sixième méthode.

Des mesures de conductivité thermique ont été effectuées en utilisant la sixième méthode. La technique utilisée est la même que celle du paragraphe 5.3, sauf qu'une mesure de la capacité calorifique doit être également réalisée en plaçant l'échantillon dans le calorimètre et en utilisant la méthode de mesure du paragraphe 3.2. Le débit d'azote gazeux utilisé est de $(20,0 \pm 0,1) \text{ ml min}^{-1}$. L'échelle de puissance du calorimètre a été calibrée en mesurant l'enthalpie de fusion d'une masse d'indium. L'échelle de température du calorimètre a été calibrée en mesurant les températures de fusion de l'indium et d'un autre métal qui est l'étain ou le zinc.

Dix pastilles constituées de poudre de composé intermétallique ou d'hydrure métallique, avec ou sans matrice poreuse d'aluminium, de hauteurs différentes et de diamètres semblables ont été fabriquées de la manière suivante: la poudre et la matrice poreuse d'aluminium ont été placées dans une matrice cylindrique, puis comprimées avec une presse hydraulique à une pression de $(8 \pm 1) \times 10^8 \text{ Pa}$ pendant $(1800 \pm 120) \text{ s}$. Pour effectuer les mesures, le calorimètre différentiel à balayage a été étalonné avec un rythme de balayage de $1,0 \text{ K min}^{-1}$ pour avoir une bonne précision de l'échelle de température du calorimètre. Les mesures ont été effectuées avec un rythme de balayage de $10,0 \text{ K min}^{-1}$. Le tableau 5.4 présente les caractéristiques de ces pastilles ainsi

Tableau 5.4

Caractéristiques de pastilles dont la conductivité thermique est recherchée
(Le diamètre des pastilles métalliques est de $(5,60 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m.)

Matériaux	Masse (10^{-6} kg)	Hauteur (10^{-3} m)	Résistance thermique (K W $^{-1}$)	Capacité calorifique (10^{-3} J K $^{-1}$)	Masse d'indium (10^{-6} kg)
	L $\pm 0,1$	R $\pm 0,01$	C _s $\pm 5\%$		
téflon	65,5	1,54	$214,8 \pm 0,7$	79	125,9
quartz	62,9	1,51	$109,3 \pm 1,1$	59	112,4
Mg IREQ	53,6	1,27	$44,9 \pm 0,3$	47	112,4
Mg IREQ + 31,8 % matrice Al	73,7	1,55	$54,2 \pm 0,4$	72	112,4
MgH ₂ IREQ	51,9	1,55	119 ± 2	88	112,4
MgH ₂ IREQ + 34,3 % matrice Al	51,3	1,33	102 ± 4	68	104,9
Mg ₂ Ni JMC non activé	94,0	1,49	$71,2 \pm 0,5$	61	112,4
Mg ₂ Ni JMC non activé + 19,6 % matrice Al	96,7	1,56	$72,3 \pm 1,9$	69	112,4

Tableau 5.4
(Suite)

Matériaux	Masse	Hauteur	Résistance thermique totale	Capacité calorifique C_s	Masse d'indium
		L	R		
		(10^{-6} kg)	(10^{-3} m)	($K \cdot W^{-1}$)	($10^{-3} \cdot J \cdot K^{-1}$)
		$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	$\pm 5 \%$	$\pm 0,1$
FeTi IREQ	144,5	1,50	108 ± 3	68	125,9
FeTi IREQ + 14,9 % matrice Al	135,9	1,54	$70,9 \pm 1,9$	69	125,9
LaNi ₅ JMC	226,4	1,50	104 ± 6	78	112,4
LaNi ₅ JMC + 8,40 % matrice Al	229,1	1,70	93 ± 3	91	112,4

que celles d'une pastille de téflon et celles d'une pastille de quartz provenant des expériences du paragraphe 5.3. La colonne "matériaux" indique de quelle substance il s'agit. Le pourcentage massique de la matrice poreuse d'aluminium apparaît aussi dans cette colonne. Notez que la conductivité thermique du Mg_2NiH_4 n'a pu être mesurée à cause de la variation trop importante de sa capacité calorifique en fonction de la température. Ces tableaux indiquent également la masse, la hauteur L, la résistance thermique totale R, la capacité calorifique C_s de ces pastilles et la masse du disque d'indium utilisé pour effectuer les mesures calorifiques. Le tableau 5.5 présente les paramètres de

Tableau 5.5

Mesures de densité et de conductivité thermique de pastilles

Matériaux	Résistances thermiques			Densité (kg m ⁻³)	Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Précision du lissage (%)
	R ₁	R ₂	R _s			
	(K W ⁻¹)					
téflon	59±10	16±21	140±1	2120±21	0,54 ± 0,05	1
quartz	83±2	1±5	25±2	2060±21	3,0 ± 0,3	4
Mg IREQ	43±1	1±2	1±1	1710±17	> 25	29
Mg IREQ + 31,8 % matrice Al	52±1	1±2	1±1	1940±19	> 31	20
MgH ₂ IREQ	38±2	3±6	78±2	1360±14	0,80 ± 0,04	4
MgH ₂ IREQ + 33,7 % matrice Al	66±2	0±8	36±2	1570±16	1,50 ± 0,13	5
Mg ₂ Ni JMC non activé	68±2	1±5	2±2	2570±26	> 15	18
Mg ₂ Ni JMC non activé + 19,6 % matrice Al	68±2	2±6	2±2	2520±25	> 15	24

lissage obtenus en utilisant la sixième méthode de mesure, ainsi que la densité des pastilles. Le nombre de points des grilles utilisés pour ces mesures est N = 100. L'ordinateur utilisé pour les calculs est un Power 2 de IBM avec un microprocesseur ayant les caractéristiques suivantes: SPECint_base95 = 3 et

Tableau 5.5
(Suite)

Matériaux	Résistances thermiques			Densité (kg m ⁻³)	Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Précision du lissage (%)
	R ₁	R ₂	R _s			
	(K W ⁻¹)					
FeTi IREQ	48±2	2±7	58±2	3920±39	1,05 ± 0,07	3
FeTi IREQ + 14,9 % matrice Al	66±2	3±6	2±2	3590±36	> 15	20
LaNi ₅ JMC	88±2	6±10	10±2	6150±62	6,1 ± 1,4	6
LaNi ₅ JMC + 8,40 % matrice Al	88±2	3±7	2±2	5470±55	> 17	8

SPECfp = 7,2. Le temps de calcul est de plusieurs heures pour le téflon et de quelques jours pour les matériaux les plus conducteurs. La conductivité thermique obtenue pour le téflon est de $0,54 \pm 0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui est supérieur à la valeur de $0,26 \pm 0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (voir annexe C). La conductivité obtenue pour le quartz amorphe est de $3,0 \pm 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui est supérieur à la valeur expérimentale reconnue de $1,57 \pm 0,02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [9]. Ces résultats montrent que cette sixième méthode de mesure permet seulement de mesurer l'ordre de grandeur de la conductivité thermique. Les figures 5.4 et 5.5 présentent le meilleur lissage obtenu pour ces deux pastilles. La précision des lissages est supérieure à 15% pour plusieurs des pastilles lorsque la conductivité expérimentale est supérieure à $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ceci montre que la

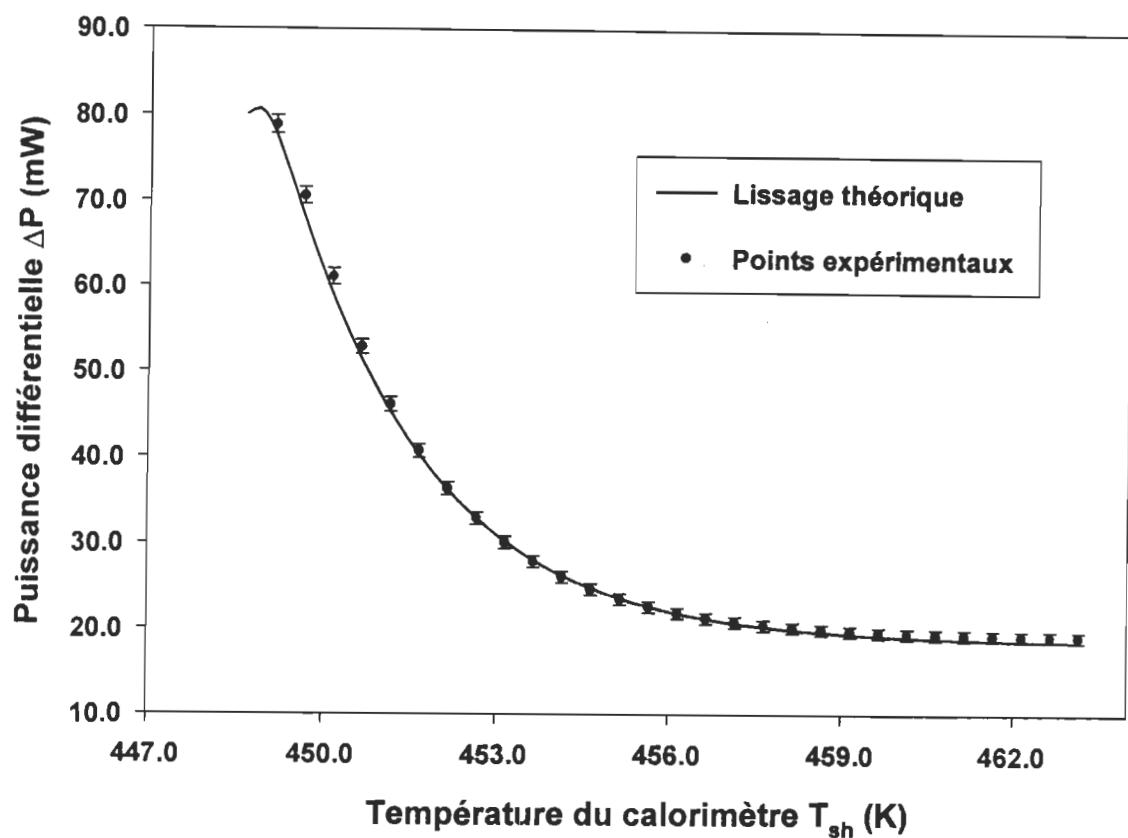


Figure 5.4: Lissage de la partie décroissante du pic de fusion d'une masse d'indium placée sur le dessus d'une pastille en téflon ayant $(5,07 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m de diamètre et $(1,54 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m d'épaisseur.

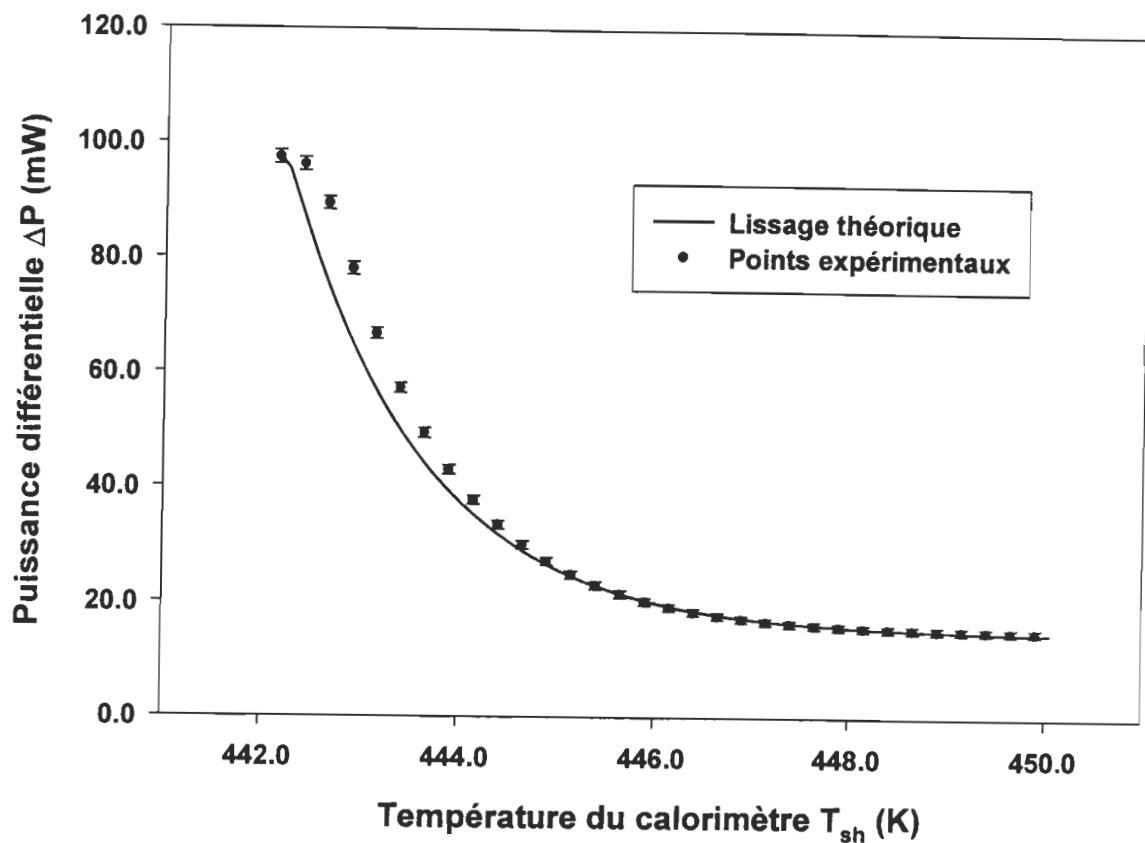


Figure 5.5: Lissage de la partie décroissante du pic de fusion d'une masse d'indium placée sur le dessus d'une pastille en quartz ayant $(5,08 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m de diamètre et $(1,51 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m d'épaisseur.

théorie est inadéquate dans ces cas et pourrait s'expliquer par le fait que l'équation (5.33) n'est qu'une approximation qui ne tient pas compte des gradients de température à l'intérieur de la masse d'indium. Lorsque la conductivité expérimentale de l'échantillon est beaucoup plus petite que celle de l'indium qui est de $59,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à l'état solide et de $27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à l'état liquide [10], la précision du lissage est meilleure, car l'équation (5.33) serait pour ces cas une approximation acceptable. Une autre source d'erreur est la difficulté à localiser le point où la fusion cesse. Parfois, le point n'est pas situé au maximum du pic de fusion comme pour le cas de la figure 5.4, mais à un point légèrement antérieur. Les autres sources d'erreur mentionnées paragraphes 5.3 et 5.4 s'appliquent également pour cette sixième méthode. Finalement, le tableau 5.8 présente la conductivité thermique expérimentale de différentes poudres provenant de la littérature. Des améliorations pourraient être apportées à cette sixième méthode. La partie croissante des pics de fusion pourrait être également lissée, ce qui permettrait d'évaluer la température du calorimètre lorsque la fusion cesse par intégration du débit de chaleur en $z = L$ qui doit être égal à l'enthalpie de fusion de la masse d'indium. Une feuille d'indium pourrait être utilisé plutôt que du fil d'indium enroulé en spirale. Ceci réduirait le temps des calculs car la fusion durerait moins longtemps. L'équation (5.33) serait alors plus adéquate pour décrire le débit de chaleur absorbé par la masse d'indium car cette équation s'applique pour un échantillon de faible hauteur (voir section 3.2).

Tableau 5.6
Conductivité thermique de différentes poudres

Composé	Température (K)	Pression d'hydrogène (10^5 Pa)	Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Référence
Mg	----	----	10	[11]
MgH ₂	----	----	0,87	[11]
MgH _x	313-473	1-40	0,80-1,35	[12]
MgH _x	573-673	0,5-30	4,0-9,0	[13]
MgH _x	523-653	----	2,0-8,0	[14]
Mg ₂ NiH ₄	----	1	0,5	[15]
Mg ₂ NiH _x	308-473	1-40	0,35-0,75	[12]
Mg ₂ NiH ₄	373	2-50	0,65-0,80	[16]
FeTi	----	----	1,49	[17]
FeTiH _x	----	1	1,7	[15]
LaNi ₅	----	----	1,32	[17]
LaNi ₅	----	0,03-20	0,1-3	[18]
LaNi ₅ H _x	----	----	0,466	[19]

5.3 Références du chapitre 5

- [1] E. Pella et M. Nebuloni, *J. Thermal. Anal.*, 3 (1971) 229.
- [2] K. - L. Hsu, D. E. Kline et J. N. Tomlinson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 3567.
- [3] G. W. H. Höne et E. Glöhne, *Thermochim. Acta*, 151 (1989) 295.
- [4] S. Sarge et H. K. Cammenga, *Thermochim. Acta*, 94 (1985) 17.
- [5] H. K. Cammenga et al., *Thermochim. Acta*, 219 (1993) 333.
- [6] S. M. Sarge et al., *Thermochim. Acta*, 247 (1994) 129.
- [7] G. W. H. Höhne et al., *Thermochim. Acta*, 160 (1990) 1.
- [8] N. Piskounov, *Calcul différentiel et intégral*, (Éditions Mir, Moscou, 1980), Tome 2, pp. 419-421.
- [9] A. Sugawara, *Physica*, 41 (1969) 515.
- [10] K. C. Mills, B. J. Monaghan et B. J. Keene, dans *Thermal Conductivity 23*, édité par K. E. Wilkes, R. B. Dinwiddie et R. S. Graves (Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, 1996), pp. 519-529.
- [11] D. L. Cummings et G. J. Powers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 13 (1974) 182.
- [12] Y. Ishido, M. Kawamura et S. Ono., *Int. J. Hydrogen Energy*, 7 (1982) 173.
- [13] J. Kapischke et J. Hapke, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 9 (1994) 337.
- [14] J. Kapischke et J. Hapke, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 17 (1998) 347.
- [15] W. S. Yu, E. Suuberg et C. Waide, dans *Hydrogen Energy*, Part A, Proceedings of the Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference, Miami Beach, Floride, Mars 1974, édité par T. N. Veziroglu (Plenum Press, New York, 1975), pp. 621-643.
- [16] E. Suissa, I. Jacob et Z. Hadari, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984) 287.

- [17] P. D. Goodell, J. Less-Common Met., 74 (1980) 175.
- [18] M. Pons et P. Dantzer, Int. J. Hydrogen Energy, 19 (1994) 611.
- [19] M. Onischak, D. Dharia et D. Gidaspow, Proceedings of the 1st World Hydrogen Energy Conference, Miami Beach, Floride, Mars 1976, édité par T. N. Veziroglu, Vol. 2, pp. 7B-37-50.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Le nouveau modèle de transfert de chaleur que nous avons élaboré pour mesurer la capacité calorifique d'un solide par calorimétrie différentielle à balayage montre que la capacité calorifique mesurée en régime permanent est indépendante de la résistance de contact thermique entre la surface de la cellule du calorimètre qui contient l'échantillon et la surface inférieure de l'échantillon. Les équations prédisant la chaleur spécifique d'un hydrure métallique que nous avons élaborées n'ont pas été démontrées expérimentalement; cependant elles expliquent pourquoi la chaleur spécifique d'un composé hydruré est supérieure à celle d'un composé non hydruré. Il a été démontré que la chaleur spécifique du Mg_2NiH_4 JMC est supérieure à celle du Mg_2Ni JMC. À cause du manque de précision de nos mesures de chaleur spécifique, la variation de la chaleur spécifique des hydrures métalliques ou des matériaux absorbant l'hydrogène en fonction de la taille ou de l'état des cristaux de poudre n'a pu être démontrée. L'incertitude des mesures de chaleur spécifique provient principalement de la non-reproductibilité des lignes zéro du calorimètre différentiel à balayage; cependant des mesures plus récentes où l'on utilise de la glace dans le réservoir du calorimètre montrent une meilleure reproductibilité des lignes zéro, ce qui pourrait nous permettre d'obtenir des mesures de chaleur spécifique d'hydrures métalliques plus précises et peut-être d'évaluer les effets du changement d'état ou de la taille des cristaux de poudre sur celles-ci. Les mesures de conductivité

thermique que nous avons effectuées montrent que les nouveaux modèles de transfert de chaleur que nous avons élaborés pour mesurer la conductivité thermique par calorimétrie différentielle à balayage sont inadéquats; ainsi nous n'avons pu mesurer avec une précision satisfaisante la conductivité thermique de nos matériaux. Nous n'avons donc pas pu démontrer que les pastilles d'hydrures ayant une matrice poreuse d'aluminium ont une conductivité thermique supérieure à celles qui sont dépourvues de matrice. Un nouveau modèle de transfert de chaleur pour mesurer la conductivité thermique de pastilles pourrait être créé s'il tient compte de la déviation du signal du calorimètre différentiel, ce qui pourrait permettre d'obtenir de meilleures mesures de conductivité thermique et de vérifier notre hypothèse que l'ajout d'une matrice poreuse d'aluminium augmente la conductivité thermique. La méthode de mesure de conductivité thermique par calorimétrie différentielle à balayage de L. A. Torres-Gomez et R. Yañez-Nieto pourrait être utilisé pour obtenir des mesures plus précises (référence 42 du chapitre 3), cependant elle nécessite la fabrication d'un couvercle spécial pour le calorimètre.

ANNEXE A

**CALCUL DE DISTRIBUTIONS DE TEMPÉRATURE
ET DE DÉBITS DE CHALEUR À L'INTÉRIEUR D'UN
SOLIDE PLACÉ DANS UN CALORIMÈTRE
DIFFÉRENTIEL À BALAYAGE**

A.1 Démonstration de l'équation de Fourier

La densité de flux thermique $\vec{\phi}$, c'est-à-dire le débit de chaleur par unité de surface, à l'intérieur d'une substance est régie par la loi de Fourier qui peut s'énoncer de la manière suivante:

$$\vec{\phi} = -\lambda \vec{\nabla} T, \quad (A.1)$$

où λ est la conductivité thermique et T est la température absolue. La conservation de l'énergie peut être exprimée par l'équation de continuité qui se formule de la manière suivante:

$$\nabla \cdot \vec{\phi} = -\frac{\partial u}{\partial t}, \quad (A.2)$$

où u est la densité d'énergie et t est le temps. La densité d'énergie d'un volume infinitésimal de dimension ΔV et de masse Δm_s est la suivante en supposant que la chaleur spécifique c_p soit constante:

$$u = \frac{\Delta E_o + \Delta m_s c_p (T - T_o)}{\Delta V}, \quad (A.3)$$

où ΔE_0 et T_0 sont des constantes.

Par conséquent:

$$u = u_0 + \rho c_p (T - T_0) , \quad (A.4)$$

où

$$u_0 = \frac{\Delta E_0}{\Delta V} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{\Delta m_s}{\Delta V} . \quad (A.5)$$

En dérivant l'équation (A.4) par rapport au temps et en supposant que la densité ρ soit constante, on trouve:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} . \quad (A.6)$$

La divergence de l'équation (A.1) est la suivante en supposant que la conductivité soit constante:

$$\nabla \cdot \vec{\phi} = \nabla \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) = -\lambda \nabla^2 T . \quad (A.7)$$

À partir des équations (A.2), (A.6) et (A.7), on déduit l'équation de Fourier:

$$a \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} , \quad (A.8)$$

où a est la diffusivité du matériau:

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} . \quad (A.9)$$

Pour un problème unidimensionnel, l'équation de Fourier s'écrit:

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{\partial T}{\partial t} . \quad (A.10)$$

On trouve une démonstration de l'équation de Fourier généralisée au cas où la conductivité thermique et la chaleur spécifique dépendent de la température dans:

A. B. De Vriendt, *La transmission de la chaleur* (Gaëtan Morin Éditeur, Boucherville, Canada, 1989), Vol. 1, Tome 1, pp. 83-85.

A.2 Calcul de la relation de récurrence.

La solution asymptotique peut s'écrire comme une série entière:

$$T(z, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_{ij} z^i t^j. \quad (A.11)$$

En dérivant deux fois l'équation (A.11) par rapport à z , on obtient:

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a c_{ij} i(i-1) z^{i-2} t^j. \quad (A.12)$$

En posant $m = i - 2$ et $n = j$, l'équation (A.12) peut s'écrire:

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a c_{m+2, n} (m+2)(m+1) z^m t^n. \quad (A.13)$$

En dérivant l'équation (A.11) par rapport au temps, on obtient:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_{ij} j z^i t^{j-1}. \quad (A.14)$$

En posant $m = i$ et $n = j - 1$, l'équation (A.14) prend cette forme:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_{mn+1} (n+1) z^m t^n. \quad (A.15)$$

En substituant les équations (A.13) et (A.15) dans l'équation (A.10), on obtient:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} [a c_{m+2n} (m+2)(m+1) - c_{mn+1} (n+1)] z^m t^n = 0. \quad (A.16)$$

L'équation (A.16) doit être vérifiée quelles que soient les valeurs de z et t ; par conséquent, on en déduit que:

$$a c_{m+2n} (m+2)(m+1) - c_{mn+1} (n+1) = 0, \quad (A.17)$$

et finalement que:

$$c_{m+2n} = \frac{n+1}{a(m+1)(m+2)} c_{mn+1}. \quad (A.18)$$

En particulier, on a que:

$$c_{20} = \frac{1}{2a} c_{01}, \quad (A.19)$$

$$c_{30} = \frac{1}{6a} c_{11}. \quad (A.19a)$$

A.3 Calculs dans le cas d'un solide chauffé en $z = 0$ et isolé en $z = L$

A.3.1 Calcul de la solution lorsque le temps converge vers l'infini

Le solide est soumis à la condition aux limites suivante:

$$\Phi_1(0, t) = \frac{T_{sh} - T_1(0, t)}{R_1}, \quad (A.20)$$

où

$$\Phi_1(0,t) = -\lambda A \frac{\partial T_1}{\partial z}(0,t) , \quad (A.21)$$

où A est l'aire de la section transversale du solide

et

$$T_{sh} = T_0 + \beta t , \quad (A.22)$$

où T_0 et β sont des constantes.

Expérimentalement, le débit de chaleur $\Phi(0,t)$ tend vers une constante lorsque le temps t tend vers l'infini:

$$\Phi_1(0,t) = \text{constante} = c . \quad (A.23)$$

Par conséquent, selon les équations (A.20), (A.22) et (A.23), $T_1(0,t)$ est une fonction linéaire du temps:

$$T_1(0,t) = c_0 + c_1 t , \quad (A.24)$$

où c_0 et c_1 sont des constantes.

L'équation (A.11) peut s'écrire de la manière suivante:

$$T_1(z,t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{0n} t^n + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} c_{mn} z^m t^n . \quad (A.25)$$

$$\begin{aligned} T_1(0,t) &= \sum_{n=0}^{\infty} c_{0n} t^n , \\ &= c_{00} + c_{01} t + \sum_{n=2}^{\infty} c_{0n} t^n . \end{aligned} \quad (A.26)$$

Soustrayant l'équation (A.24) de l'équation (A.26), on obtient:

$$c_{00} - c_0 + (c_{01} - c_1)t + \sum_{n=2}^{\infty} c_{0n}t^n = 0. \quad (A.27)$$

Puisque l'équation (A.27) est valable quelle que soit la valeur de t , on déduit:

$$c_{0n} = 0 \text{ pour } n \geq 2. \quad (A.28)$$

En dérivant l'équation (A.11) par rapport à z , on obtient:

$$\frac{\partial T_1}{\partial z} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i c_{ij} z^{i-1} t^j. \quad (A.29)$$

En posant $m = i - 1$ et $n = j$, l'équation (A.28) devient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial z} &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (m+1) c_{m+1n} z^m t^n, \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_{1n} t^n + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (m+1) c_{m+1n} z^m t^n. \end{aligned} \quad (A.30)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial z}(0, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{1n} t^n. \quad (A.31)$$

En substituant l'équation (A.31) dans l'équation (A.21), on déduit:

$$\Phi_1(0, t) = - \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_A c_{1n} t^n. \quad (A.32)$$

Soustrayant l'équation (A.23) de l'équation (A.32), on obtient:

$$-(c + \lambda_A c_{10}) - \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_A c_{1n} t^n = 0. \quad (A.33)$$

Puisque l'équation (A.33) est valable quelle que soit la valeur de t , on déduit que:

$$c_{1n} = 0 \text{ pour } n \geq 1. \quad (A.34)$$

À partir des équations (A.11), (A.28), (A.34), (A.19) et en appliquant l'équation (A.18) pour tous les coefficients c_{ij} restants, on peut déduire que:

$$T_1(z, t) = c_{00} + c_{01}t + c_{10}z + \frac{c_{01}}{2a}z^2, \quad (A.35)$$

de sorte que

$$T_1(0, t) = c_{00} + c_{01}t. \quad (A.35a)$$

Selon la loi de Fourier,

$$\Phi_1(z, t) = -\lambda A \frac{\partial T_1}{\partial z}(z, t). \quad (A.36)$$

À partir des équations (A.35) et (A.36), on obtient:

$$\Phi_1(z, t) = -\lambda A \left(c_{10} + \frac{c_{01}}{a}z \right). \quad (A.37)$$

À partir de cette équation, on déduit:

$$\Phi_1(0, t) = -\lambda A c_{10}. \quad (A.38)$$

À partir des équations (A.37) et (A.38), on déduit:

$$\Phi_1(L, t) = \Phi_1(0, t) - \frac{\lambda A c_{01}}{a} L. \quad (A.39)$$

où L est la hauteur du solide. Le solide est soumis à la condition aux limites suivante:

$$\Phi_1(L, t) = 0. \quad (A.40)$$

À partir des équations (A.39) et (A.40), on déduit que:

$$\Phi_1(0,t) = \frac{\lambda A L c_{01}}{a} . \quad (A.41)$$

Comparant les équations (A.38) et (A.41), on obtient que:

$$c_{10} = -\frac{L}{a} c_{01} . \quad (A.42)$$

En substituant les équations (A.22), (A.35a) et (A.38) dans l'équation (A.20), on obtient:

$$-\lambda A c_{10} = \frac{T_o + \beta t - c_{00} - c_{01}t}{R_1} . \quad (A.43)$$

Puisque l'équation (A.43) est valable quel que soit le temps t , on déduit:

$$-\lambda A c_{10} = \frac{T_o - c_{00}}{R_1} , \quad (A.44)$$

$$c_{01} = \beta . \quad (A.45)$$

En substituant l'équation (A.45) dans l'équation (A.42), on obtient:

$$c_{10} = -\frac{L}{a} \beta . \quad (A.46)$$

À partir des équations (A.44) et (A.46), on déduit:

$$c_{00} = T_o - \frac{\lambda A L}{a} R_1 \beta . \quad (A.47)$$

En substituant les équations (A.45), (A.46) et (A.47) dans l'équation (A.35), on déduit:

$$T_1(z,t) = T_o - \frac{\lambda A L}{a} R_1 \beta + \beta t - \frac{L}{a} \beta z + \frac{\beta}{2a} z^2 . \quad (A.48)$$

Exprimons la diffusivité en fonction de nouveaux paramètres.

$$\rho = \frac{m_s}{V}, \quad (A.49)$$

où m est la masse du solide et V , le volume du solide. Mais

$$V = A L, \quad (A.50)$$

de sorte que

$$\rho = \frac{m_s}{A L}. \quad (A.51)$$

Posons

$$C_s = m_s c_p, \quad (A.52)$$

$$R_s = \frac{L}{\lambda A}. \quad (A.53)$$

À partir des équations (A.9), (A.51), (A.52) et (A.53), on obtient:

$$a = \frac{L^2}{R_s C_s}. \quad (A.54)$$

Selon les équations (A.48), (A.22), (A.54), (A.53), on déduit:

$$T_1(z, t) = T_{sh} - C_s \beta R_1 - C_s \beta R_s \frac{z}{L} + \frac{1}{2} C_s \beta R_s \left(\frac{z}{L} \right)^2. \quad (A.54a)$$

À partir de la loi de Fourier et de l'équation (A.53), on obtient:

$$\Phi_1(z, t) = -\frac{L}{R_s} \frac{\partial T_1}{\partial z}(z, t). \quad (A.54b)$$

Selon les équations (A.54a) et (A.54b), on trouve:

$$\Phi_1(z, t) = C_s \beta \left(1 - \frac{z}{L} \right). \quad (A.54c)$$

Enfin, à partir des équations (A.52) et (A.54c), on obtient:

$$\Phi_1(0, t) = C_s \beta = m_s c_p \beta. \quad (A.54d)$$

A.3.2 Premier lemme

Ce lemme détermine les conditions aux limites que l'on doit appliquer à $T_2(z, t)$ pour que la solution $T(z, t)$ satisfasse aux conditions appropriées.

Soit $T_1(z, t)$, la solution de l'équation de Fourier satisfaisant les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_1(0, t) = \text{constante}, \quad (\text{A.55})$$

$$\Phi_1(0, t) = \frac{T_{sh} - T_1(0, t)}{R_1}, \quad (\text{A.56})$$

$$\Phi_1(L, t) = 0, \quad (\text{A.57})$$

soit $T_2(z, t)$, la solution de l'équation de Fourier satisfaisant les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_2(0, t) = -\frac{T_2(0, t)}{R_1}, \quad (\text{A.58})$$

$$\Phi_2(L, t) = 0, \quad (\text{A.59})$$

$$T_2(z, 0) = T_o - T_1(z, 0), \quad (\text{A.60})$$

et soit

$$T(z, t) = T_1(z, t) + T_2(z, t), \quad (\text{A.61})$$

alors $T(z, t)$ est la solution de l'équation de Fourier satisfaisant les conditions aux limites suivantes:

$$T(z, 0) = T_o, \quad (\text{A.62})$$

$$\Phi(0, t) = \frac{T_{sh} - T(0, t)}{R_1}, \quad (\text{A.63})$$

$$\Phi(L, t) = 0. \quad (\text{A.64})$$

Preuve:

Puisque l'équation de Fourier est linéaire, la somme de deux solutions est aussi une solution, par conséquent $T(z, t)$ est aussi solution de l'équation de Fourier. De plus,

$$\begin{aligned} T(z, 0) &= T_1(z, 0) + T_2(z, 0), \\ &= T_1(z, 0) + (T_0 - T_1(z, 0)), \\ &= T_0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi(0, t) &= \Phi_1(0, t) + \Phi_2(0, t), \\ &= \frac{T_{sh} - T_1(0, t)}{R_1} - \frac{T_2(0, t)}{R_1}, \\ &= \frac{T_{sh} - (T_1(0, t) + T_2(0, t))}{R_1}, \\ &= \frac{T_{sh} - T(0, t)}{R_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi(L, t) &= \Phi_1(L, t) + \Phi_2(L, t), \\ &= 0 + 0, \\ &= 0. \end{aligned}$$

A.3.3 Second lemme

Ce lemme détermine les conditions aux limites que l'on doit appliquer à $T_{2,n}(z, t)$ pour que la solution $T(z, t)$ satisfasse aux conditions appropriées.

Si $T_{2,n}(z, t)$ est solution de l'équation de Fourier et satisfait les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_{2,n}(0, t) = -\frac{T_{2,n}(0, t)}{R_1}, \quad (A.65)$$

$$\Phi_{2,n}(L, t) = 0, \quad (A.66)$$

et si

$$T_2(z, t) = \sum_n T_{2,n}(z, t), \quad (A.67)$$

alors $T_2(z, t)$ est solution de l'équation de Fourier et satisfait les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_2(0, t) = -\frac{T_2(0, t)}{R_1}, \quad (A.68)$$

$$\Phi_2(L, t) = 0. \quad (A.69)$$

Preuve:

Puisque l'équation de Fourier est un équation linéaire, la somme de plusieurs solutions est aussi une solution; par conséquent $T_2(z, t)$ est solution de l'équation de Fourier. De plus,

$$\Phi_2(z, t) = \sum_n \Phi_{2,n}(z, t),$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(0, t) &= \sum_n \Phi_{2,n}(0, t), \\ &= \sum_n -\frac{T_{2,n}(0, t)}{R_1}, \\ &= -\frac{1}{R_1} \sum_n T_{2,n}(0, t), \\ &= -\frac{T_2(0, t)}{R_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(L, t) &= \sum_n \Phi_{2,n}(L, t), \\ &= \sum_n 0, \\ &= 0. \end{aligned}$$

A.3.4 Calcul de la solution en régime transitoire

En utilisant la méthode de séparation des variables, on trouve:

$$T_{2,n}(z,t) = e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \left[A(u_n) \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) + B(u_n) \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right], \quad (A.70)$$

où

$$\tau_s = R_s C_s. \quad (A.71)$$

À partir de la loi de Fourier et de l'équation (A.53), on trouve:

$$\Phi_{2,n}(z,t) = -\frac{L}{R_s} \frac{\partial T_{2,n}}{\partial z}(z,t). \quad (A.72)$$

Selon les équations (A.70) et (B72), on déduit:

$$\Phi_{2,n}(z,t) = -\frac{L}{R_s} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \left[-\frac{u_n}{L} A(u_n) \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) + \frac{u_n}{L} B(u_n) \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right]. \quad (A.73)$$

À partir de l'équation précédente et de la condition aux limites (A.66), on obtient:

$$\Phi_{2,n}(L,t) = -\frac{L}{R_s} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \left[-\frac{u_n}{L} A(u_n) \sin(u_n) + \frac{u_n}{L} B(u_n) \cos(u_n) \right] = 0, \quad (A.74)$$

ce qui implique que

$$A(u_n) = B(u_n) \cot u_n. \quad (A.75)$$

À partir des équations (A.70), (A.73) et de la condition aux limites (A.65), on trouve:

$$\Phi_{2,n}(0,t) = -\frac{L}{R_s} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \frac{u_n}{L} B(u_n) = -\frac{1}{R_1} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} A(u_n), \quad (A.76)$$

ce qui implique que

$$\frac{u_n}{R_s} B(u_n) = \frac{1}{R_1} A(u_n). \quad (A.77)$$

À partir des équations (A.75) et (A.77) on déduit:

$$\cot u_n = \frac{R_1}{R_s} u_n. \quad (A.78)$$

À partir des équations (A.70), (A.75) et (A.78), on peut écrire:

$$T_{2,n}(z, t) = B(u_n) \left[\frac{R_1}{R_s} u_n \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) + \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right] e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}}. \quad (A.79)$$

Les fonctions $T_{2,n}(z, t)$ ne sont pas orthogonales, ce qui empêche la détermination des coefficients $B(u_n)$. En principe, on peut utiliser le procédé d'orthonormalisation de Gram-Schmidt pour les rendre orthogonales, mais c'est dans le cas présent une procédure qui n'a pas de fin.

À partir de l'équation (A.73), on obtient:

$$\Phi_{2,n}(0, t) = -\frac{u_n}{R_s} B(u_n) e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}}. \quad (A.79a)$$

Enfin, on trouve:

$$\Phi_2(0, t) = -\frac{1}{R_s} \sum_n u_n B(u_n) e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}}. \quad (A.79b)$$

Notons que $\Phi_2(0, t)$ tend vers zéro après un temps suffisamment long.

A.4 Calculs dans le cas d'un solide chauffé en $z = 0$ avec une masse d'étalonnage subissant une transition de phase située en $z = L$

A.4.1 Calcul de la solution lorsque le temps converge vers l'infini

Le solide est soumis à la condition aux limites suivante:

$$\Phi_3(0,t) = \frac{T_{sh} - T_3(0,t)}{R_1}, \quad (A.80)$$

où

$$\Phi_3(0,t) = -\lambda A \frac{\partial T_3}{\partial z}(0,t), \quad (A.81)$$

où A est l'aire de la section transversale du solide et

$$T_{sh} = T_0 + \beta t, \quad (A.82)$$

où T_0 et β sont des constantes. Expérimentalement, le débit de chaleur $\Phi(0,t)$ tend vers la linéarité lorsque le temps t converge vers l'infini:

$$\Phi_3(0,t) = c_2 + c_3 t, \quad (A.83)$$

où c_2 et c_3 sont des constantes. Par conséquent, selon les équations (A.80), (A.82) et (A.83), $T_3(0,t)$ est une fonction linéaire du temps comme dans le cas du paragraphe A.3.1:

$$T_3(0,t) = c_4 + c_5 t, \quad (A.83a)$$

où c_4 et c_5 sont des constantes. Ainsi, l'équation (A.28) demeure applicable dans le cas présent:

$$c_{0n} = 0 \text{ pour } n \geq 2. \quad (A.84)$$

L'équation (A.32) demeure aussi applicable:

$$\Phi_3(0,t) = - \sum_{n=0}^{\infty} \lambda A c_{1n} t^n. \quad (A.85)$$

En soustrayant l'équation (A.83) de l'équation (A.85), on trouve:

$$-(\lambda A c_{10} + c_2) - (\lambda A c_{11} + c_3)t - \sum_{n=2}^{\infty} c_{1n} t^n = 0. \quad (A.86)$$

Puisque l'équation (A.86) est valable quelle que soit la valeur de t , on déduit:

$$c_{1n} = 0 \text{ pour } n \geq 2. \quad (A.87)$$

À partir des équations (A.11), (A.84), (A.87), (B19), (B19a) et en appliquant l'équation (A.18) pour tous les coefficients c_{ij} restants, on déduit:

$$T_3(z,t) = c_{00} + c_{01}t + c_{10}z + c_{11}zt + \frac{c_{01}}{2a}z^2 + \frac{c_{11}}{6a}z^3. \quad (A.88)$$

Selon la loi de Fourier, on a:

$$\Phi_3(z,t) = -\lambda A \frac{\partial T_3}{\partial z}(z,t). \quad (A.89)$$

À partir des équations (A.88) et (A.89), on trouve:

$$\Phi_3(z,t) = -\lambda A \left(c_{10} + c_{11}t + \frac{c_{01}}{a}z + \frac{c_{11}}{2a}z^2 \right). \quad (A.90)$$

Selon l'équation précédente, on trouve:

$$\Phi_3(0,t) = -\lambda A(c_{10} + c_{11}t). \quad (A.91)$$

À partir des équations (A.90) et (A.91), on déduit:

$$\Phi_3(z,t) = \Phi_3(0,t) - \frac{\lambda A z}{a} \left(c_{01} + \frac{c_{11}}{2}z \right). \quad (A.92)$$

Selon l'équation précédente et les équations (A.9) et (A.51), on trouve:

$$\Phi_3(L, t) = \Phi_3(0, t) - m_s c_p \left(c_{01} + \frac{c_{11}}{2} L \right), \quad (A.93)$$

où L est la hauteur du solide et m_s sa masse:

$$m_s = \rho A L. \quad (A.94)$$

On définit le débit de chaleur absorbée Φ_a par l'équation suivante:

$$\Phi_a = \Phi_3(0, t) - \Phi_3(L, t). \quad (A.95)$$

À partir des équation (A.93) et (A.95), on déduit:

$$\Phi_a = m_s c_p \left(c_{01} + \frac{c_{11}}{2} L \right). \quad (A.96)$$

Selon l'équation (A.88), on a:

$$T_3(0, t) = c_{00} + c_{01} t. \quad (A.97)$$

À partir des équations (A.88) et (A.97), on trouve:

$$T_3(z, t) = T_3(0, t) + \left(c_{10} + c_{11} t + \frac{c_{01}}{2a} z + \frac{c_{11}}{6a} z^2 \right) z. \quad (A.98)$$

Selon l'équation précédente, on déduit:

$$-\lambda A \frac{T_3(L, t) - T_3(0, t)}{L} = -\lambda A (c_{10} + c_{11} t) - \frac{\lambda A L}{2a} \left(c_{01} + \frac{c_{11}}{3} L \right). \quad (A.99)$$

À partir des équations (A.91), (A.99), (A.9) et (A.94), on trouve:

$$\Phi_3(0, t) = -\lambda A \frac{T_3(L, t) - T_3(0, t)}{L} + \frac{m_s c_p}{2} \left(c_{01} + \frac{c_{11}}{3} L \right). \quad (A.100)$$

On définit Φ_b par l'équation suivante:

$$\Phi_3(0, t) = -\lambda A \frac{T_3(L, t) - T_3(0, t)}{L} + \Phi_b. \quad (A.101)$$

Par conséquent, on a:

$$\Phi_b = \frac{m_s c_p}{2} \left(c_{01} + \frac{c_{11}}{3} L \right) . \quad (A.102)$$

L'équation (A.101) peut s'écrire de la manière suivante:

$$\Phi_3(0, t) = \frac{T_3(0, t) - T_3(L, t)}{R_s} + \Phi_b , \quad (A.103)$$

où

$$R_s = \frac{L}{\lambda A} . \quad (A.104)$$

Le solide est soumis à la condition aux limites suivante:

$$\Phi_3(L, t) = \frac{T_3(L, t) - T_{trs}}{R_2} . \quad (A.105)$$

L'équation (A.80) peut s'écrire de la manière suivante:

$$T_{sh} - T_3(0, t) = R_1 \Phi_3(0, t) . \quad (A.106)$$

L'équation (A.103) peut s'écrire:

$$T_3(0, t) - T_3(L, t) = R_s (\Phi_3(0, t) - \Phi_b) . \quad (A.107)$$

L'équation (A.105) peut prendre cette forme:

$$T_3(L, t) - T_{trs} = R_2 \Phi_3(L, t) . \quad (A.108)$$

L'équation (A.95) peut s'écrire:

$$\Phi_3(L, t) = \Phi_3(0, t) - \Phi_a . \quad (A.109)$$

En substituant l'équation (A.109) dans l'équation (A.108), on obtient:

$$T_3(L, t) - T_{trs} = R_2 (\Phi_3(0, t) - \Phi_a) . \quad (A.110)$$

En additionnant les équations (A.106), (A.107) et (A.110), on trouve:

$$T_{sh} - T_{trs} = (R_1 + R_2 + R_s) \Phi_3(0, t) - (\Phi_a R_2 + \Phi_b R_s) . \quad (A.111)$$

L'équation précédente peut se formuler de la manière suivante:

$$\Phi_3(0,t) = \frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c, \quad (A.112)$$

où

$$R = R_1 + R_2 + R_s, \quad (A.113)$$

et

$$\Phi_c = \frac{\Phi_a R_2 + \Phi_b R_s}{R}. \quad (A.114)$$

En substituant l'équation (A.82) dans l'équation (A.112), on obtient:

$$\Phi_3(0,t) = \frac{T_o + \beta t - T_{trs}}{R} + \Phi_c. \quad (A.115)$$

En soustrayant l'équation (A.115) de l'équation (A.91), on trouve:

$$-\left(\lambda_A c_{10} + \frac{T_o - T_{trs}}{R} + \Phi_c\right) - \left(\lambda_A c_{11} + \frac{\beta}{R}\right)t = 0. \quad (A.116)$$

Puisque l'équation précédente doit demeurer valable quel que soit le temps t , on déduit:

$$c_{10} = -\frac{1}{\lambda_A} \left(\frac{T_o - T_{trs}}{R} + \Phi_c \right), \quad (A.117)$$

et

$$c_{11} = -\frac{\beta}{\lambda_A R}. \quad (A.118)$$

En substituant les équations (A.82) et (A.97) dans l'équation (A.80), on trouve:

$$\Phi_3(0,t) = \frac{T_o + \beta t - (c_{00} + c_{01}t)}{R_1}. \quad (A.119)$$

En soustrayant l'équation (A.115) de l'équation (A.119), on obtient:

$$\frac{T_o - c_{00}}{R_1} - \left(\frac{T_o - T_{trs}}{R} + \Phi_c \right) + \left(\frac{\beta - c_{01}}{R_1} - \frac{\beta}{R} \right)t = 0. \quad (A.120)$$

Puisque l'équation précédent doit être vérifiée quel que soit t , on trouve:

$$c_{01} = \beta \left(1 - \frac{R_1}{R} \right) . \quad (A.121)$$

À partir des équations (A.98), (A.91), (A.121) et (A.118), on obtient:

$$T_3(z,t) = T_3(0,t) - \frac{\Phi_3(0,t)}{\lambda A} z + \frac{\beta \left(1 - \frac{R_1}{R} \right)}{2a} z^2 - \frac{\beta}{6a\lambda AR} z^3 . \quad (A.122)$$

Selon l'équation (A.106), on peut écrire:

$$T_3(0,t) = T_{sh} - R_1 \Phi_3(0,t) . \quad (A.123)$$

À partir des équations (A.122), (A.123) et (A.112), on trouve:

$$\begin{aligned} T_3(z,t) = T_{sh} - R_1 \left(\frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c \right) - \frac{1}{\lambda A} \left(\frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c \right) z \\ + \frac{\beta \left(1 - \frac{R_1}{R} \right)}{2a} z^2 - \frac{\beta}{6a\lambda AR} z^3 . \end{aligned} \quad (A.124)$$

Selon les équations (A.124), (A.53) et (A.54), on déduit:

$$\begin{aligned} T_3(z,t) = T_{sh} - R_1 \left(\frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c \right) - R_s \left(\frac{T_{sh} - T_{trs}}{R} + \Phi_c \right) \left(\frac{z}{L} \right) \\ + \frac{1}{2} R_s C_s \beta \left(1 - \frac{R_1}{R} \right) \left(\frac{z}{L} \right)^2 - \frac{1}{6} \frac{R_s^2}{R} C_s \beta \left(\frac{z}{L} \right)^3 . \end{aligned} \quad (A.125)$$

À partir des équations (A.113) et (A.121), on obtient:

$$c_{01} = \beta \frac{R_2 + R_s}{R} . \quad (A.126)$$

Selon les équations (A.53) et (A.118), on trouve:

$$c_{11} = - \frac{\beta R_s}{L R} . \quad (A.127)$$

En substituant les équations (A.52), (A.126) et (A.127) dans l'équation (A.96), on obtient:

$$\Phi_a = \frac{C_s \beta}{R} \left(R_2 + \frac{1}{2} R_s \right). \quad (A.128)$$

En substituant les équations (A.52), (A.126) et (A.127) dans l'équation (A.102), on trouve:

$$\Phi_b = \frac{C_s \beta}{2R} \left(R_2 + \frac{2}{3} R_s \right). \quad (A.129)$$

En substituant les équations (A.128) et (A.129) dans l'équation (A.114), on déduit:

$$\Phi_c = C_s \beta \frac{R_2^2 + R_2 R_s + \frac{1}{3} R_s^2}{R^2}. \quad (A.130)$$

A.4.2 Troisième lemme

Ce lemme détermine les conditions aux limites que l'on doit appliquer à $T_4(z, t)$ pour que la solution $T(z, t)$ satisfasse les conditions appropriées.

Soit $T_3(z, t)$ la solution de l'équation de Fourier satisfaisant les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_3(0, t) = \text{fonction linéaire du temps}, \quad (A.131)$$

$$\Phi_3(0, t) = \frac{T_{sh} - T_3(0, t)}{R_1}, \quad (A.132)$$

$$\Phi_3(L, t) = \frac{T_3(L, t) - T_{trs}}{R_2}, \quad (A.133)$$

soit $T_4(z, t)$, la solution de l'équation de Fourier satisfaisant les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_4(0, t) = -\frac{T_4(0, t)}{R_1}, \quad (A.134)$$

$$\Phi_4(L, t) = \frac{T_4(L, t)}{R_2}, \quad (A.135)$$

$$T_4(z, 0) = T_5(z, 0) - T_3(z, 0), \quad (A.136)$$

où $T_5(z, t)$ est la distribution de la température du solide avant le début de la fusion, i.e. pour $t \leq 0$.

et soit

$$T(z, t) = T_3(z, t) + T_4(z, t), \quad (A.137)$$

alors $T(z, t)$ est la solution de l'équation de Fourier satisfaisant les conditions aux limites suivantes:

$$T(z, 0) = T_5(z, 0), \quad (A.138)$$

$$\Phi(0, t) = \frac{T_{sh} - T(0, t)}{R_1}, \quad (A.139)$$

$$\Phi(L, t) = \frac{T(L, t) - T_{trs}}{R_2}. \quad (A.140)$$

Preuve:

Puisque l'équation de Fourier est linéaire, la somme de deux solutions est aussi une solution. Par conséquent $T(z, t)$ est aussi solution de l'équation de Fourier. De plus,

$$\begin{aligned} T(z, 0) &= T_3(z, 0) + T_4(z, 0), \\ &= T_3(z, 0) + (T_5(z, 0) - T_3(z, 0)), \\ &= T_5(z, 0), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Phi(0,t) &= \Phi_3(0,t) + \Phi_4(0,t), \\
&= \frac{T_{sh} - T_3(0,t)}{R_1} + -\frac{T_4(0,t)}{R_1}, \\
&= \frac{T_{sh} - (T_3(0,t) + T_4(0,t))}{R_1}, \\
&= \frac{T_{sh} - T(0,t)}{R_1},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Phi(L,t) &= \Phi_3(L,t) + \Phi_4(L,t), \\
&= \frac{T_3(L,t) - T_{trs}}{R_2} + \frac{T_4(L,t)}{R_2}, \\
&= \frac{(T_3(L,t) + T_4(L,t)) - T_{trs}}{R_2}, \\
&= \frac{T(L,t) - T_{trs}}{R_2}.
\end{aligned}$$

A.4.3 Quatrième lemme

Ce lemme détermine les conditions aux limites que l'on doit appliquer à $T_{4,n}(z,t)$ pour que la solution $T(z,t)$ satisfasse les conditions appropriées.

Si $T_{4,n}(z,t)$ est solution de l'équation de Fourier et satisfait les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_{4,n}(0,t) = -\frac{T_{4,n}(0,t)}{R_1}, \quad (A.141)$$

$$\Phi_{4,n}(L,t) = \frac{T_{4,n}(L,t)}{R_2}, \quad (A.142)$$

et si

$$T_4(z,t) = \sum_n T_{4,n}(z,t), \quad (A.143)$$

alors $T_4(z,t)$ est solution de l'équation de Fourier et satisfait les conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_4(0,t) = -\frac{T_4(0,t)}{R_1}, \quad (A.144)$$

$$\Phi_4(L,t) = \frac{T_4(L,t)}{R_2}. \quad (A.145)$$

Preuve:

Puisque l'équation de Fourier est un équation linéaire, la somme de plusieurs solutions est aussi une solution; par conséquent, $T_4(z,t)$ est solution de l'équation de Fourier. De plus,

$$\Phi_4(z,t) = \sum_n \Phi_{4,n}(z,t).$$

$$\begin{aligned} \Phi_4(0,t) &= \sum_n \Phi_{4,n}(0,t), \\ &= \sum_n -\frac{T_{4,n}(0,t)}{R_1}, \\ &= -\frac{1}{R_1} \sum_n T_{4,n}(0,t), \\ &= -\frac{T_4(0,t)}{R_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_4(L,t) &= \sum_n \Phi_{4,n}(L,t), \\ &= \sum_n \frac{T_{4,n}(L,t)}{R_2}, \\ &= \frac{1}{R_2} \sum_n T_{4,n}(L,t), \\ &= \frac{T_4(L,t)}{R_2}. \end{aligned}$$

A.4.4 Calcul de la solution en régime transitoire

En utilisant la méthode de séparation des variables, on trouve:

$$T_{4,n}(z,t) = e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \left[A(u_n) \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) + B(u_n) \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right], \quad (A.146)$$

où

$$\tau_s = R_s C_s. \quad (A.147)$$

À partir de la loi de Fourier et de l'équation (A.53), on déduit que:

$$\Phi_{4,n}(z,t) = -\frac{L}{R_s} \frac{\partial T_{4,n}}{\partial z}(z,t). \quad (A.148)$$

Selon l'équation (A.146) et l'équation précédente, on obtient:

$$\Phi_{4,n}(z,t) = -\frac{L}{R_s} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \left[-\frac{u_n}{L} A(u_n) \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) + \frac{u_n}{L} B(u_n) \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right]. \quad (A.149)$$

À partir des équations (A.146), (A.149) et de la condition aux limites (A.141), on trouve:

$$\Phi_{4,n}(0,t) = -\frac{L}{R_s} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \frac{u_n}{L} B(u_n) = -\frac{1}{R_1} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} A(u_n), \quad (A.150)$$

ce qui implique que

$$A(u_n) = \frac{R_1}{R_s} u_n B(u_n). \quad (A.151)$$

Selon les équations (A.146), (A.149) et la condition aux limites (A.142), on obtient:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{4,n}(L, t) &= -\frac{L}{R_s} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} \left[-\frac{u_n}{L} A(u_n) \sin(u_n) + \frac{u_n}{L} B(u_n) \cos(u_n) \right], \\
 &= \frac{1}{R_2} e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}} [A(u_n) \cos(u_n) + B(u_n) \sin(u_n)].
 \end{aligned} \tag{A.152}$$

À partir de l'équation précédente et de l'équation (A.151), on déduit:

$$\tan(u_n) = \frac{u_n \frac{R_1 + R_2}{R_s}}{\frac{u_n^2 R_1 R_2}{R_s^2} - 1}. \tag{A.153}$$

Enfin, en substituant l'équation (A.151) dans l'équation (A.146), on trouve:

$$T_{4,n}(z, t) = B(u_n) \left[\frac{R_1}{R_s} u_n \cos\left(\frac{u_n z}{L}\right) + \sin\left(\frac{u_n z}{L}\right) \right] e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}}. \tag{A.154}$$

Comme dans le paragraphe A.3.4, on doit orthonormaliser les fonctions $T_{4,n}(z, t)$ pour déterminer les coefficients $B(u_n)$, ce qui est une procédure sans fin.

De manière analogue à l'équation (A.79b), on trouve:

$$\Phi_4(0, t) = -\frac{1}{R_s} \sum_n u_n B(u_n) e^{-\frac{u_n^2 t}{\tau_s}}. \tag{A.155}$$

On note que $\Phi_4(0, t)$ tend vers zéro après un temps suffisamment long.

A.4.5 Calcul de la solution pour la période précédant la transition de phase

Avant la fusion, le solide est soumis aux conditions aux limites suivantes:

$$\Phi_5(0,t) = \frac{T_{sh} - T_5(0,t)}{R_1}, \quad (A.156)$$

où

$$T_{sh} = T_i + \beta t, \quad (A.157)$$

où T_i et β sont des constantes.

$$\Phi_5(0,t) = \text{constante}. \quad (A.158)$$

$$\Phi_5(L,t) = C_m \beta, \quad (A.159)$$

où C_m est la capacité calorifique de la masse d'étalonnage.

$$\Phi_5(L,t) = \frac{T_5(L,t) - T_m}{R_2}. \quad (A.159a)$$

où T_m est la température de la masse d'étalonnage.

De manière analogue au cas A.3.1, on déduit:

$$T_5(z,t) = c_{00} + c_{01}t + c_{10}z + \frac{c_{01}}{2a}z^2, \quad (A.160)$$

$$\Phi_5(0,t) = -\lambda A c_{10}, \quad (A.161)$$

$$\Phi_5(L,t) = \Phi_5(0,t) - \frac{\lambda A c_{01}}{a} L, \quad (A.162)$$

$$-\lambda A c_{10} = \frac{T_i - c_{00}}{R_1}, \quad (A.163)$$

$$c_{01} = \beta. \quad (A.164)$$

En substituant les équations (A.159) et (A.164) dans l'équation (A.162) et utilisant les équations (A.53) et (A.54), on obtient:

$$\Phi_5(0,t) = (C_m + C_s)\beta. \quad (A.165)$$

Posons

$$C = C_m + C_s, \quad (A.166)$$

de sorte que

$$\Phi_5(0,t) = C\beta. \quad (A.167)$$

En substituant l'équation (A.167) dans l'équation (A.161), on trouve:

$$c_{10} = -\frac{C\beta}{\lambda A}. \quad (A.168)$$

En substituant l'équation (A.168) dans l'équation (A.163), on déduit:

$$c_{00} = T_i - R_1 C\beta. \quad (A.169)$$

En substituant les équations (A.169), (A.164) et (A.168) dans l'équation (A.160) et en utilisant les équations (A.157), (A.53) et (A.54), on obtient:

$$T_5(z,t) = T_{sh} - C\beta R_1 - C\beta R_s \frac{z}{L} + \frac{1}{2} C_s \beta R_s \left(\frac{z}{L} \right)^2. \quad (A.170)$$

On définit le débit de chaleur absorbée Φ_a^1 par l'équation suivante:

$$\Phi_a^1 = \Phi_5(0,t) - \Phi_5(L,t). \quad (A.171)$$

En substituant les équations (A.159) et (A.165) dans l'équation (A.171), on trouve:

$$\Phi_a^1 = C_s \beta. \quad (A.172)$$

À partir des équations (A.167), (A.170) et (A.172), on obtient:

$$\Phi_5(0,t) = \frac{T_5(0,t) - T_5(L,t)}{R_s} + \Phi_b^1, \quad (A.173)$$

où

$$\Phi_b^1 = \frac{1}{2} \Phi_a^1. \quad (A.174)$$

Les équations (A.112-114) demeurent applicables sous la forme suivante pour le présent cas:

$$\Phi_5(0,t) = \frac{T_{sh} - T_m}{R} + \Phi_c^1, \quad (A.175)$$

$$\Phi_c^1 = \frac{\Phi_a^1 R_2 + \Phi_b^1 R_s}{R}. \quad (A.176)$$

En substituant les équations (A.172) et (A.174) dans l'équation précédente, on trouve:

$$\Phi_c^1 = C_s \beta \frac{R_2 + \frac{1}{2} R_s}{R}. \quad (A.177)$$

Selon les équations (A.128) et (A.177), on déduit:

$$\Phi_c^1 = \Phi_a. \quad (A.177a)$$

À l'instant où la transition de phase débute, on a:

$$T_{sh} = T_o, \quad (A.178)$$

$$T_m = T_{trs}. \quad (A.179)$$

En substituant les équations (A.167), (A.177a), (A.178) et (A.179) dans l'équation (A.175), on déduit:

$$T_o = T_{trs} + RC\beta - R\Phi_a. \quad (A.180)$$

On définit T_{on} par l'équation suivante:

$$C\beta = \frac{T_{on} - T_{trs}}{R} + \Phi_c. \quad (A.181)$$

On déduit de l'équation précédente:

$$T_{on} = T_{trs} + RC\beta - R\Phi_c. \quad (A.182)$$

En soustrayant l'équation (A.180) de l'équation (A.182), on trouve:

$$T_{on} - T_o = R(\Phi_a - \Phi_c) . \quad (A.183)$$

Enfin, l'équation précédente peut se formuler d'une autre manière:

$$\Phi_a = \frac{T_{on} - T_o}{R} + \Phi_c . \quad (A.184)$$

ANNEXE B

RELATION ENTRE LA FRACTION MOLAIRE ET MASSIQUE D'HYDROGÈNE

La fraction molaire d'hydrogène x est définie par:

$$x = \frac{n_H}{n_{MH_x}}, \quad (B.1)$$

où n_H est le nombre de moles d'atomes d'hydrogène contenus dans l'hydrure MH_x et n_{MH_x} est le nombre de moles d'hydrures MH_x . Notons que

$$n_{HM_x} = n_M, \quad (B.2)$$

où n_M est le nombre de moles de composé M contenus dans l'hydrure MH_x .

La fraction massique d'hydrogène X est définie par:

$$X = \frac{m_H}{m_{MH_x}}, \quad (B.3)$$

où m_H est la masse d'hydrogène contenue dans l'hydrure MH_x et m_{MH_x} est la masse d'hydrure MH_x .

$$m_{MH_x} = m_M + m_H, \quad (B.4)$$

où m_M est la masse d'hydrogène contenue dans l'hydrure MH_x . Selon les équations (B.3) et (B.4), on peut écrire:

$$X = \frac{m_H}{m_M + m_H}. \quad (B.5)$$

Les masses molaires d'hydrogène, M_H , et du composé non-hydruré, M_M , sont définies par:

$$M_H = \frac{m_H}{n_H} , \quad (B.6)$$

$$M_M = \frac{m_M}{n_M} . \quad (B.7)$$

À partir des équations (B.5), (B.6) et (B.7), on trouve que:

$$X = \frac{1}{1 + \frac{n_M}{n_H} \frac{M_M}{M_H}} . \quad (B.8)$$

Enfin, selon les équations (B.1), (B.2) et (B.8), on peut écrire:

$$X = \frac{1}{1 + \frac{1}{x} \frac{M_M}{M_H}} , \quad (B.9)$$

ou encore:

$$x = \frac{\frac{M_M}{M_H}}{\frac{1}{X} - 1} . \quad (B.10)$$

Le tableau B.1 présente la fraction X de quelques hydrures calculée avec l'équation (B.9).

Tableau B.1
Fraction massique X de quelques hydrures

Hydrure	x	X
MgH ₂	2,00	7,66 %
FeTiH _{1,93}	1,93	1,84 %
Mg ₂ NiH ₄	4,00	3,62 %
LaNi ₅ H _{6,7}	6,7	1,54 %

ANNEXE C

LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU TÉFLON

Le tableau C.1 présente une compilation de mesures de la conductivité thermique du téflon (polytétrafluoroéthylène). Les articles de M. Hattori [4] et de K.-L. Hsu et al. [5] montrent, mais pas hors de tout doute, car la précision de leurs mesures n'est pas indiquée, que la conductivité thermique du téflon dépend fortement du traitement thermique (trempe ou recuit) que l'on peut lui faire subir et plus faiblement de sa température. Par exemple, la variation de la conductivité thermique du téflon en fonction du traitement thermique est de $\pm 25\%$ tandis que l'augmentation de la conductivité thermique en fonction de la température pour un intervalle de température de 80 K est au maximum 15 %. Ainsi, nous pouvons effectuer une moyenne des mesures du tableau C.1 sans tenir compte de la température. Lorsqu'un article contient des mesures effectuées à plusieurs températures, nous citons seulement la mesure la plus près de 430 K puisque notre mesure du chapitre 5 est effectuée autour de 430 K. Lorsqu'un article contient des mesures effectuées par différentes méthodes ou des mesures effectuées sur plusieurs échantillons, nous citons ces différentes mesures. La moyenne des conductivités thermiques du tableau C.1 est de $0,26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Son écart-type est de $0,06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Tableau C.1
La conductivité thermique du polytétrafluoroéthylène

Température (K)	Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Référence
348	0,206	[1]
343	0,214	[2]
355	0,249 ± 0,002	[3]
373	0,310	[4]
373	0,435	[4]
430	0,204	[5]
430	0,236	[5]
430	0,270	[5]
319	0,23 ± 0,01	[6]
439,3	0,401	[7]
	0,224	[8]
340	0,33 ± 0,01	[9]
338	0,218	[10]
303	0,246	[11]
	0,255	[12]
	0,249	[12]
433	0,19 ± 0,03	[13]
373	0,279 ± 0,002	[14]
373	0,274 ± 0,002	[14]

Tableau C.1

(suite)

Température (K)	Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Référence
493	0,20	[15]
318	0,301 ± 0,004	[16]
296	0,296 ± 0,006	[16]
298	0,34 ± 0,01	[17]
	0,18	[18]
Moyenne =	0,26 ± 0,06	

Références de l'annexe C

- [1] L. N. Cherkasova, Russian Journal of Physical Chemistry, 33 (1959) 224.
- [2] D. E. Kline, J. Polymer Sci., L (1961) 441.
- [3] K. Eiermann et K.-H. Hellwege, J. Polymer Sci., 57 (1962) 99.
- [4] M. Hattori, Kolloid-Z., 185 (1962) 27.
- [5] K.-L. Hsu, D. E. Kline et J. N. Tomlinson, J. Appl. Polym. Sci., 9 (1965) 3567.
- [6] W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitwell, J. Appl. Polym. Sci., 12 (1968) 1800.
- [7] Y. S. Touloukian et al., *Thermophysical Properties of Matter* (Plenum, New York, 1970), Vol. 2, pp. 967-969, 1171.
- [8] P. Andersson et G. Bäckström, Rev. Sci. Instrum., 47 (1976) 205.
- [9] J. Chiu et P. G. Fair, Thermochim. Acta, 34 (1979) 267.

- [10] W. W. Hillstrom, dans *Thermal Conductivity 16* , édité par D. C. Larsen (Plenum Press, New York, 1982), pp. 483-496.
- [11] G. Hakvoort et L. L. van Reijen, *Thermochim. Acta*, 93 (1985) 317.
- [12] K. N. Madhusoodanan, M. R. Thomas et J. Philip, *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 1162.
- [13] Y. P. Khanna, T. J. Taylor et G Chomyn, *Polym. Eng. Sci.*, 28 (1988) 1034.
- [14] L. A. Torres-Gomez et R. Yañez-Nieto, *Thermochim. Acta*, 140 (1989) 139.
- [15] M. Y. Keating et C. S. McLaren, *Thermochim. Acta*, 166 (1990) 69.
- [16] A. Licea-Claverie, K.-G. Häusler et K.-F. Arndt, *Plaste und Kautschuk*, 39 (1992) 83.
- [17] S. M. Marcus et R. L. Blaine, *Thermochim. Acta*, 243 (1994) 231.
- [18] F. N. Larsen et C. L. Long, *Determination of Thermal Conductivity of Selected Polymers by Differential Scanning Calorimetry*, 26 th Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, Ohio, 3 march 1975.

ANNEXE D

PROGRAMME POUR ÉVALUER LA CONDUCTIVITÉ
THERMIQUE D'UN SOLIDE

PROGRAM LISSAG

DOUBLE PRECISION R, R1, R2, CS, B, TAUS, DT, DZ, Z

DOUBLE PRECISION L, D, A, PI, LAMBDA

DOUBLE PRECISION CM, MM

DOUBLE PRECISION K(0:9)

DOUBLE PRECISION P(50), T(50), TEMPS(50)

DOUBLE PRECISION TIME, AA, BB

DOUBLE PRECISION TS(0:100,2), TM(2), TSH, P0, P1, P2, PM

DOUBLE PRECISION E, EMIN, R1MIN, R2MIN, RSMIN

INTEGER N, I, NP

OPEN (UNIT = 10, FILE = 'nom.txt', STATUS = 'NEW')

PI = 3.141592654

B = 10.0 / 60.0 ** B est le rythme de balayage.

R = 215

CS = 78.85E-03

MM = 125.85E-06 ** MM est la masse d'indium.

CM = MM * 257.0

L = 1.535E-03

DZ = 1.0 / 100.0 ** La grille possède 100 points.

D = 5.065E-03 ** D est le diamètre de la pastille.

A = PI * D**2 / 4.0

N = 25 ** N est le nombre de points expérimentaux.

** Les points expérimentaux sont la puissance du calorimètre P(I) en fonction
** de la température du calorimètre T(I).

T(1) = 175.5

P(1) = 80.035E-03

T(2) = 175.7

P(2) = 80.417E-03

T(3) = 176.0

P(3) = 78.861E-03

** et ainsi de suite pour tous les points expérimentaux.

T(25) = 187.0

P(25) = 19.458E-03

** Calcul des temps correspondant aux points expérimentaux:

** (Le temps zéro correspond au premier point expérimental.)

DO 5 I = 1, N

TEMPS(I) = (T(I) -T(1)) / B

5 CONTINUE

EMIN = 1.0 ** La variable EMIN contient la précision du meilleur lissage.

** Boucles pour effectuer plusieurs lissages:

** (une valeur de R, de R1 et de R2 est choisie pour effectuer un lissage donné)

DO 10 RS = 10, R, 10

TAUS = RS * CS

DT = 0.45 * DZ**2 * TAUS

```

K(0) = DT / (TAUS * DZ**2)

DO 15 R1 = 0, R-RS, 10

  R2 = R - RS - R1

  K(1) = RS * DZ / (RS * DZ + R1)

  K(2) = R1 / (RS * DZ + R1)

  K(3) = R2 / (R2 + RS * DZ)

  K(4) = RS * DZ / (R2 + RS * DZ)

  K(5) = DT / (CM * RS * DZ)

  K(6) = (K(3) + K(4) * K(5)) / (1.0 + K(4) * K(5))

  K(7) = K(4) / (1.0 + K(4) * K(5))

  K(8) = K(5) * (1.0 - K(3)) / (1.0 + K(4) * K(5))

  K(9) = 1.0 / (1.0 + K(4) * K(5))

  E = 0.0

```

** La variable E accumule les écarts relatifs des points expérimentaux

** par rapport au lissage.

** Calcul des températures initiales à l'intérieur de la pastille pour tous les points

** de la grille:

```

DO 30 I = 0, 100

  Z = DBLE(I) * DZ

  AA = 0.5 * RS * CS * B * (1.0 - R1 / R) * Z**2

  BB = -1.0 / 6.0 * RS**2 / R * CS * B * Z**3

  TS(I,1) = T(1) - R1 * P(1) - RS * P(1) * Z + AA + BB

```

** Calcul de la puissance initiale transmise à la masse d'indium:

$$PM = P(1) - CS * B * (R2 + 0.5 * RS) / R$$

** Calcul de la température initiale de la masse d'indium:

$$TM(1) = TS(100,1) - R2 * PM$$

$$P1 = P(1)$$

$$NP = 2$$

** Calcul de la température à l'intérieur de la pastille et de la puissance transmise

** à la pastille en un temps ultérieur:

$$DO 40 TIME = DT, TEMPS(N) + DT, DT$$

** Calcul de la température du calorimètre:

$$TSH = T(1) + TIME * B$$

** Calcul des températures selon l'équation de Fourier:

** (TS(I,1) contient les températures au temps TIME - DT,

** TS(I,2) contient les températures au temps TIME.)

$$DO 50 I = 1, 99$$

$$TS(I,2) = (1.0 - 2.0 * K(0)) * TS(I,1)$$

$$TS(I,2) = TS(I,2) + K(0) * (TS(I+1,1) + TS(I-1,1))$$

50

CONTINUE

** Calcul des températures aux frontières:

$$TS(0,2) = K(1) * TSH + K(2) * TS(1,2)$$

$$TS(100,2) = K(6) * TS(99,2) + K(7) * TM(1)$$

** Calcul de la température de la masse d'indium:

$$TM(2) = K(8) * TS(99,2) + K(9) * TM(1)$$

** Calcul de la puissance transmise par le DSC:

$$P2 = (TS(0,2) - TS(1,2)) / (RS * DZ)$$

** Calcul de la puissance transmise à la masse d'indium:

$$PM = (TS(100,2) - TM(2)) / R2$$

** Calcul de l'écart relatif entre un point expérimental et le lissage:

IF (NP.LE.N) THEN

IF (TIME.GT.TEMPS(NP)) THEN

** Interpolation de la puissance:

$$P0 = P1 + (P2 - P1) / DT * (TEMPS(NP) - (TIME - DT))$$

$$E = E + ABS(P0 - P(NP)) / P(NP)$$

$$NP = NP + 1$$

ELSE IF (TIME.EQ.TEMPS(NP)) THEN

$$P0 = P2$$

$$E = E + ABS(P0 - P(NP)) / P(NP)$$

$$NP = NP + 1$$

END IF

END IF

** Initialise les variables pour le calcul au temps TIME + DT:

DO 60 I = 0, 100

$$TS(I,1) = TS(I,2)$$

60 CONTINUE

$$P1 = P2$$

$$TM(1) = TM(2)$$

40 CONTINUE

** Calcul de la précision du lissage:

E = E / DBLE (N - 1)

IF (E.LT.EMIN) THEN

EMIN = E

R1MIN = R1

R2MIN = R2

R3MIN = RS

** R1MIN, R2MIN, R3MIN contiennent respectivement les valeurs de R1, R2, RS

** correspondant au meilleur lissage.

END IF

15 CONTINUE

10 CONTINUE

WRITE (10,*) 'Beta = ', B

WRITE (10,*) 'Cs = ', CS

WRITE (10,*) 'Cm = ', CM

WRITE (10,*) 'L = ', L

WRITE (10,*) 'Diamètre = ', D

WRITE (10,*) 'R = ', R

WRITE (10,*) 'T1 = ', T(1)

WRITE (10,*) 'P1 = ', P(1)

WRITE (10,*) 'R1 = ', R1MIN

WRITE (10,*) 'R2 = ', R2MIN

WRITE (10,*) 'RS = ', RS

LAMBDA = L / (A * RSMIN)

```
WRITE (10,*) 'Conductivité thermique = ', LAMBDA
WRITE (10,*) 'Erreur du lissage (%) = ', EMIN * 100.0
CLOSE (10)
PRINT *, 'TERMINER'
END
```