

CONTRIBUTION A L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE QUELQUES FLUIDES A HAUTE TEMPERATURE ET A HAUTE PRESSION

B. LE NEINDRE

Laboratoire des Hautes Pressions, Centre National de la Recherche Scientifique,
1 Place Aristide Briand, Bellevue 92, France

(Reçu le 25 Janvier 1971)

Résumé—Un dispositif basé sur la méthode des cylindres coaxiaux a été utilisé pour mesurer la conductivité thermique de fluides en phase gazeuse, jusqu'à 700°C et 1000 bars. Après évaluation des différentes erreurs possibles et des corrections, la précision des mesures est estimée à mieux que 2.5 pour cent jusqu'à 450°C.

Des résultats expérimentaux sont présentés pour l'argon jusqu'à 700°C et 1000 bars, l'hélium jusqu'à 500°C et 1000 bars, l'hydrogène à 30°C en fonction de la pression et à 100 bars en fonction de la température, pour l'azote jusqu'à 500°C et 1000 bars, pour le gaz carbonique jusqu'à 700°C et 1000 bars, enfin pour le méthane et l'éthane jusqu'à 450°C et 1000 bars. Pour tous ces gaz l'excès de conductivité thermique a été représenté en fonction de la densité ou de $(\partial P/\partial T)_\rho$.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés avec les principales théories des gaz dilués et des gaz denses.

NOTATIONS

b ,	$2\Pi n\sigma^3/3 = \text{covolume};$	Q ,	quantité de chaleur transmise par conduction;
B_λ, b_λ ,	2è coefficient du viriel;	R ,	constante des gaz parfaits;
b_λ^* ,	2è coefficient du viriel réduit;	T ,	température absolue;
C_p, c_p	chaleur spécifique à pression constante;	T^* ,	$kT/\varepsilon = \text{température réduite};$
C_v, c_v ,	chaleur spécifique à volume constant;	v ,	volume;
D ,	coefficient d'autodiffusion;	Z ,	nombre de chocs nécessaires pour l'établissement de l'équilibre entre l'énergie due aux degrés de liberté interne et l'énergie de translation;
f ,	$\lambda M/\eta C_v = \text{facteur d'Eucken};$	ε ,	paramètre énergétique;
$f_\lambda(T^*)$,	facteur correctif de la conductivité des gaz monoatomiques dilués;	η ,	viscosité;
$g(\sigma)$,	valeur de la fonction de distribution radiale à la distance σ du centre d'une molécule;	$\theta, \Delta T$,	différence de température;
K ,	constante de la cellule;	λ ,	conductivité thermique à pression P et température T ;
k ,	constante de Boltzmann;	λ_0 ,	1è coefficient du viriel, ou conductivité thermique à la pression atmosphérique;
M, m ,	masse atomique;	λ_1 ,	2è coefficient du viriel;
N ,	nombre d'Avogadro;	λ_2 ,	3è coefficient du viriel;
P ,	pression;		

- ρ , densité;
 σ , diamètre de la molécule sphérique;
 $\Omega^{(2,2)}(T^*)$, intégrale de collision réduite;
 $\Omega^{(1,1)}(T^*)$, intégrale de collision réduite.

INTRODUCTION

JUSQU'À présent, les méthodes expérimentales ont joué un rôle important dans la détermination de la conductivité thermique et ont conditionné l'étendue et la précision des mesures. Les données expérimentales obtenues jusqu'à ce jour, n'englobent en général que des variations relativement limitées des paramètres pression et température. Ainsi, des recherches ont été effectuées sur la conductivité thermique du gaz carbonique [1], de l'argon [2], du néon [3] entre 0 et 75°C jusqu'à des pressions de 2500 bars, au Laboratoire Van der Waals. Thodos et ses collaborateurs ont mesuré la conductivité thermique de l'argon [4], de l'hydrogène [5], de l'azote [6] et du méthane [7]. Des mesures précises ont été entreprises par Leidenfrost et ses collaborateurs sur l'hélium [8] et les mélanges argon-hélium [9], en général en dessous de 100 bars. Comings et ses collaborateurs ont travaillé surtout en dessous de 75°C mais à haute pression [10, 11]. En Union Soviétique Vargaftik et ses collaborateurs ont étudié les conductivités thermiques de la vapeur d'eau [12] et la vapeur d'eau lourde [13], Tsederberg et ses collaborateurs, celles de l'argon [14] et de l'hélium [15], enfin Golubev a mesuré la conductivité thermique du méthane et de l'air [16]. Un travail dans un domaine étendu de températures (entre 75°C et 700°C) et de pressions (jusqu'à 1600 bars) a été effectué par Johannin [17]. Citons enfin les mesures de la conductivité thermique de l'hélium par Johannin, Wilson et Vodar [18]. Un examen des différents résultats obtenus fait apparaître des écarts souvent considérables aux températures et pressions élevées; aussi, nous a-t-il paru nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures. La description théorique des coefficients de transport des gaz dilués, coefficients indépendants de la densité

est basée sur la solution de Chapman-Enskog de l'équation de Boltzmann. Le succès de cette approche a inspiré plusieurs essais, au cours de ces dernières décennies, pour généraliser l'équation de Boltzmann afin que la dépendance de la densité puisse être prise en compte. Enskog [19] a ainsi développé une théorie pour un gaz dense composé de molécules sphériques rigides. Le développement du viriel de la conductivité thermique en fonction de la densité est basé sur le calcul de la fonction de distribution binaire pour un système hors d'équilibre, fonction de distribution déduite de l'équation de Boltzmann généralisée par Bogoliubov pour les densités élevées [20]. Ce même développement du viriel de la conductivité thermique peut également être estimé à partir des fonctions de corrélation du temps pour un système en équilibre [21].

Si le premier coefficient du viriel peut être évalué pour un potentiel intermoléculaire général, c'est à dire un potentiel qui comporte une composante attractive et une composante répulsive suivant la solution d'Enskog-Chapman de l'équation de Boltzmann, le second coefficient peut être obtenu en résolvant une équation intégrale dérivée par Choh et Uhlenbeck [22]. Quant au troisième coefficient, l'examen détaillé des intégrales de collisions quadruples qui déterminent ce coefficient montre qu'il est divergent [23, 24].

I. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. Description de la cellule de mesure

La cellule en argent décrite ci-dessous est semblable à celle qui a été utilisée par Johannin, pour mesurer la conductivité thermique de l'hélium [18]. Une section transversale de la cellule apparaît Fig. 1. Le cylindre intérieur ou émetteur a une longueur de 120 mm et un diamètre de 20 mm. Il est terminé à l'extrémité inférieure par un tronc de cône d'angle 90° et de base 11 mm. Dans cette base, cinq trous sont forés: un trou central destiné à contenir l'élément chauffant et quatre trous disposés régulièrement autour, où se placent quatre thermocouples de longueurs telles qu'ils se répartissent réguliè-

ment le long du cylindre. Le cylindre extérieur ou récepteur C_1 a une longueur de 200 mm, un diamètre extérieur de 49 mm et un diamètre intérieur de 20,4 mm. Le trou central a été rôdé avec soin. Cinq rigoles à fond semi-circulaire, de 2,5 mm de largeur et de 2,5 mm de profondeur, sont fraisées sur le pourtour. Ces rigoles sont

terminées par des trous percés en biais vers la surface intérieure. Ce sont les logements de cinq thermocouples, l'un pour la mesure de la température et les quatre autres pour la mesure de la différence de température. La distance entre les extrémités de thermocouples et les parois est de 0,5 mm.

Le cylindre intérieur C_2 est centré par deux pièces G_1 et G_2 dans C_1 . Le centrage de la partie inférieure est assuré par la portée de quatre cales d'alumine A rectifiées suivant un cône d'angle au sommet 90° et qui porte sur un cône de même angle sur la pièce de centrage G_2 . Un trou à la partie supérieure du cylindre intérieur assure le centrage par la pointe d'alumine fixée dans G_1 . Des ressorts en platine iridié appuient sur les pièces de centrage et assurent l'immobilisation du cylindre intérieur entre les cinq cales d'alumine. L'isolement thermique de la base du cylindre émetteur est réalisé à l'aide d'une pièce en alumine frittée P qui entoure les fils de puissance et les thermocouples internes. L'épaisseur de gaz est de 0,2 mm.

L'élément chauffant de 112 mm de long, placé dans le cylindre intérieur, émet la quantité de chaleur nécessaire à la production de la différence de température entre les deux cylindres. Il est constitué par un fil de platine rhodié de 0,3 mm de diamètre dans sa partie centrale et de 0,25 mm aux extrémités de façon à tenir compte des effets de bouts. Chaque longueur de fil est calculée pour dissiper la même puissance par unité de surface. Ces fils sont enroulés en hélice autour d'un tube d'alumine de 4 mm de diamètre extérieur rainuré au pas de 0,6 mm, et enrobés dans un ciment d'alumine. Quatre fils d'or ou de platine, soudés aux extrémités de la résistance sont utilisés pour de déterminer la puissance fournie à l'enroulement chauffant.

La différence de température entre les deux cylindres est donc mesurée à l'aide de huit thermocouples en série, régulièrement disposés le long de la paroi. Tous ces thermocouples sont en $Pt/PtRh$ à 10 pour cent et sont isolés par des gaines bifilaires d'alumine. Les forces électromotrices engendrées par ces couples, ainsi que

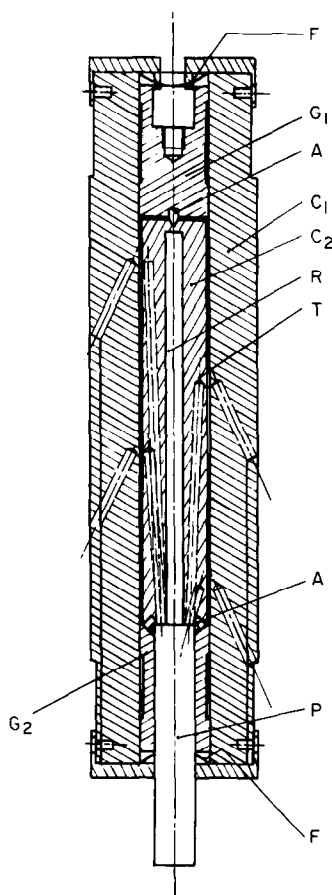


FIG. 1. Cellule thermoconductrice à cylindres coaxiaux pour l'étude des gaz.

- C_1 = cylindre récepteur
- C_2 = cylindre émetteur
- A = picot de centrage
- G_1 et G_2 = pièces de centrage
- T = logement de thermocouple
- R = logement de la résistance chauffante
- P = pièce d'alumine isolante
- F = ressort qui assure la pression des pièces de centrage sur les extrémités du cylindre intérieur.

la puissance alimentant la résistance chauffante, sont mesurées par un potentiomètre Wenner, fabriqué par Leeds et Northrup, équipé d'un nanovoltmètre détecteur de zéro Keithley. La sensibilité du pont est de $0,1 \mu\text{V}$.

2. Ensemble haute pression

La méthode dite à "chauffage externe" qui permet d'obtenir une très bonne homogénéité de température avait déjà été utilisée pour mesurer la conductivité thermique de l'hélium [18] puis de l'eau et de l'eau lourde [25–28]. Le thermostat était à circulation rapide de liquide organique, sous pression de quelques bars, et pouvait atteindre une température de 370°C . Dans la solution que nous avons adoptée, le corps principal de l'ensemble haute pression qui contient la cellule de mesure, est chauffé par un thermostat de cuivre. Ce corps principal est en acier "fluginox 130" de chez Ugine et est fermé par un écrou conique (Fig. 2). L'étanchéité est assurée par des joints d'argent autoserreurs en *T*. La partie inférieure en acier 819 B de chez Aubert et Duval, maintenue à la température ambiante, comporte une tête de passages de courant et une entrée haute pression.

3. Four et dispositif de régulation

Le four est constitué de deux blocs cylindriques F_1 et F_2 , en cuivre électrolytique, séparés par deux disques isolants. Sur ces blocs, sont bobinés des éléments chauffants. L'un des blocs F_1 assure une température uniforme autour du corps principal de l'ensemble haute pression. Le second F_2 placé autour de la partie supérieure du tube haute pression de raccordement, sert à la compensation des pertes de chaleur par conduction dans ce tube.

Le même circuit de chauffage est utilisé pour la montée rapide en température et le maintien des conditions stationnaires. Le système de chauffage comporte six résistances électriques en nickel-chrome, isolées par des perles de stéatite et disposées dans une gorge hélicoïdale. Cinq sont placées le long de la surface latérale du cylindre de cuivre F_1 et une autour de F_2 . A

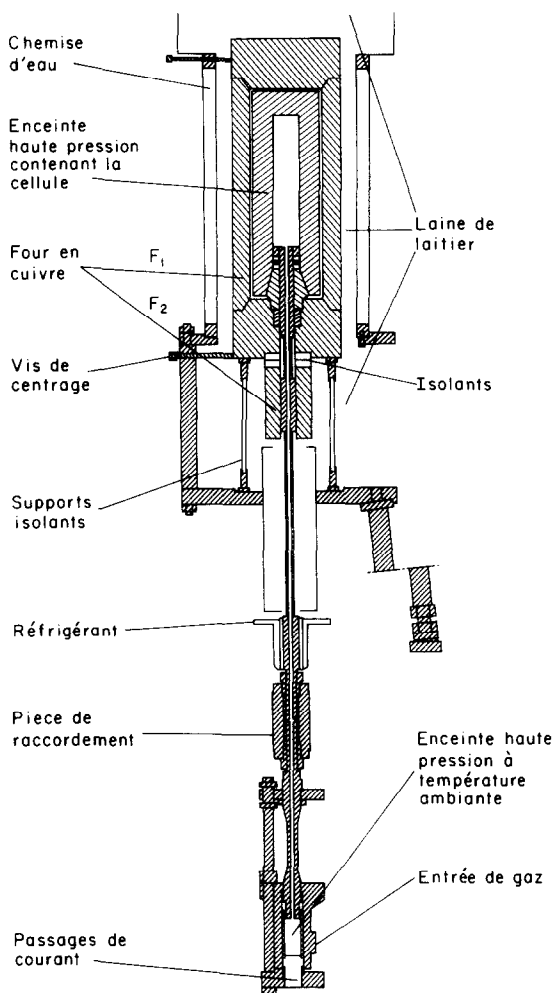


FIG. 2. Section transversale de l'ensemble haute pression et du thermostat.

chaque élément chauffant, est associé un auto-transformateur et un thermocouple *Pt/PtRh* à 10 pour cent. Les extrémités de chaque thermocouple sont localisées au voisinage de la surface interne du four, à six hauteurs différentes, judicieusement choisies. La puissance émise dans chaque élément chauffant est réglée manuellement de façon que la différence de température soit nulle entre les différents thermocouples, donc que le gradient longitudinal dans la bombe

soit nul. Les tensions d'entrée des autotransformateurs sont mises en parallèle, et contrôlées par un régulateur de température automatique.

L'élément sensible à la température est une soudure de thermocouple $Pt/Pt \cdot Rh$ à 10 pour cent placée au milieu du bloc de cuivre F_1 , et au voisinage de la résistance électrique centrale, pour minimiser le temps de réponse de régulation. La combinaison de l'inertie thermique élevée de l'ensemble haute pression et du faible temps de réponse de la régulation de température, assure l'absence complète de fluctuations de température détectables dans la cellule.

II. RESULTATS DES MESURES POUR DIFFERENTS GAZ

Les cellules utilisées avaient un intervalle voisin de 0,2 mm jusqu'à 500°C, et de 0,4 mm, de 350°C à 700°C. Un intervalle plus important a été choisi à haute température pour réduire les conséquences de la modification de l'état de surface qui se manifeste pour l'argent dès 500°C. Les données à la pression atmosphérique ont été calculées en prenant comme référence la valeur de la conductivité thermique de l'argon $\lambda_{ar} = 17,4 \cdot 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ à 25°C et 1 atm. Cette valeur a été proposée par Keyes et Vines [29] à la suite d'une étude critique des données expérimentales de conductivité thermique de l'argon. Toutes les mesures seront ramenées à la température ronde T considérée en utilisant la relation

$$\begin{aligned} \lambda(\rho, T) - \lambda(\rho, T_e) &= a(T - T_e) \\ &= \lambda(0, T) - \lambda(0, T_e) \end{aligned} \quad (1)$$

où T_e est la température de l'expérience. Dans le but de réduire le volume des tableaux de données,

la conductivité thermique a été déterminée graphiquement sur les diagrammes d'isothermes $\lambda = f(\rho)$, pour des valeurs rondes de la densité ou de la pression correspondante. La conductivité thermique est exprimée en $10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, la température en degré Celsius, la densité en kg/m^3 , la pression en bar.

1. Conductivité thermique de l'argon

1.1. *Résultats à la pression atmosphérique.* Pour l'argon, les données à 1 bar sont représentées dans le Tableau 1.

1.2. *Résultats à haute pression.* Lenoir et Comings [10] ont étudié expérimentalement la relation entre la conductivité thermique de l'argon et la pression, à des températures de 41,1 et 52,8°C, par la méthode des cylindres coaxiaux. Keyes [30, 31] a également utilisé la méthode des cylindres coaxiaux dans un large intervalle de température (de $-186,3$ à 300°C) et jusqu'à des pressions de 20 atm. Tsederberg, Popov and Morosova [14] ont travaillé entre -70°C et 400°C et à des pressions comprises entre 1 et $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$, utilisant la méthode du fil chaud. En 1963, Michels, Sengers et Van der Klundert [2] ont renouvelé les expériences de conduction, dans le même intervalle de variation des paramètres que dans l'article de Michels, Botzen, Friedman et Sengers [32]. L'installation a été modifiée par rapport à celle utilisée antérieurement, pour éliminer des effets thermo-électriques parasites qui conduisaient à une surestimation de la conductivité thermique à haute densité. Les nouvelles données expérimentales dont la précision est évaluée à 1 pour cent sont présentées pour quatre isothermes (0, 25, 50, 75°C), jusqu'à une pression maximum de

Tableau 1. Conductivité thermique de l'argon à 1 bar

$T (^\circ\text{C})$	25	75	97	140	161	193	202	227	251	270	293	298
λ	17,4	19,5	20,5	22,4	23,6	25,0	25,5	26,5	27,4	28,4	29,3	29,7
$T (^\circ\text{C})$	349	373	401	410	451	475	502	527	558	668	704	
λ	31,5	32,6	33,4	33,6	34,7	35,7	36,6	37,7	38,8	42,3	43,7	

Tableau 2. Conductivité thermique de l'argon

$P_{(bar)}$ $T (^{\circ}C)$		1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
25	ρ		169	338	488	603	699	773	835	885	933	972
	λ	17.4	21.8	27.8	34.4	40.4	46.5	51.9	57.1	61.8	67.2	72.0
75	ρ		140	275	399	504	591	664	728	783	830	872
	λ	19.3	23.0	27.4	32.2	37.2	41.9	46.5	51.0	55.2	59.3	63.4
97	ρ		130	256	370	470	555	626	689	745	792	834
	λ	20.4	23.8	27.8	32.0	36.5	40.8	45.0	49.1	53.2	57.0	60.8
140	ρ		115	225	326	415	495	565	624	679	726	770
	λ	22.4	25.6	28.8	32.5	36.2	40.1	44.0	47.7	51.4	54.8	58.3
202	ρ		100	193	286	359	440	494	552	604	650	692
	λ	25.5	28.2	31.0	34.1	36.9	40.5	43.3	46.5	49.7	52.6	55.4
270	ρ		86	168	244	313	376	435	489	539	582	623
	λ	28.4	30.7	33.0	35.6	38.2	40.8	43.6	46.4	49.2	51.7	54.3
298	ρ		82	159	231	298	358	414	466	515	559	599
	λ	29.7	31.8	34.0	36.4	38.9	41.5	44.1	46.7	49.3	51.8	54.3
373	ρ		72	141	205	264	319	370	418	464	504	543
	λ	32.7	34.7	36.8	38.9	41.0	43.3	45.5	47.8	50.0	52.0	54.1
401	ρ		69	135	197	254	307	356	402	447	486	524
	λ	33.4	35.2	37.2	39.2	41.2	43.3	45.5	47.6	49.8	51.8	53.7
451	ρ		66	126	183	237	287	334	378	419	458	495
	λ	34.6	36.2	38.0	40.0	42.0	43.9	45.9	47.9	49.8	51.8	53.8
502	ρ		60	118	172	222	269	314	356	395	433	467
	λ	36.7	38.0	39.6	41.4	43.1	44.9	46.7	48.5	50.3	52.2	53.9
558	ρ		57	110	161	208	253	294	334	371	408	441
	λ	38.5	39.8	41.2	42.8	44.5	46.2	47.8	49.6	51.4	53.4	55.2
668	ρ		50	98	142	186	225	263	299	333	367	398
	λ	42.3	43.3	44.5	45.5	47.0	48.4	49.8	51.3	52.8	54.4	56.0
704	ρ		48	95	138	181	219	255	290	324	357	387
	λ	43.7	44.7	45.8	46.9	48.2	49.5	50.9	52.4	54.0	55.6	57.2

2424 atm. Récemment Rosenbaum et ses collaborateurs ont rapporté des valeurs jusqu'à 700 bars à des températures de 6°C, 21°C, 25°C, 49°C [4]. Le domaine basse température a été exploré par Uhler [33], Ziebland et Burton [34], Ikenberry et Rice [35], Bailey et Kellner [36].

Nos données expérimentales ont été publiées dans les comptes rendus de la 8^e Conférence sur la Conductivité Thermique [37] et sont présentées dans le Tableau 2. Les densités ont été calculées par une équation d'état proposée par Wasserman et ses collaborateurs [38]. Les coefficients de cette équation d'état ont été déterminés en utilisant, entre autres, les résultats de Michels *et al.* [39], sur les *p.v.t.*, qui sont connus aux températures moyennes, et ceux de Lecocq aux températures élevées [40].

2. Conductivité thermique de l'hélium

En dehors de l'intérêt industriel que présente la connaissance du coefficient de conductivité thermique de l'hélium plusieurs autres raisons nous ont poussés à étudier cette substance. La viscosité de l'hélium, mesurée par Kestin et Leidenfrost [41], présente un effet de pression négatif. Cette décroissance avec la pression semble propre à l'hélium et il était intéressant de voir si le coefficient de conductivité thermique était influencé de la même façon par la pression. Cette attente était en désaccord avec les premières mesures effectuées au Laboratoire [18].

En effet la conductivité thermique montrait une augmentation notable dans la région où était observée la décroissance de la viscosité et devenait moindre à plus haute pression. Cet

effet initial de pression qui augmente avec la température a également été observé par Ho et Leidenfrost [8].

Nous avons effectué deux séries de mesures : l'une jusqu'à 500°C et 1200 bars avec une cellule d'intervalle 0,2 mm, l'autre jusqu'à 600°C et 120 bars avec une cellule d'intervalle 0,4 mm. Les résultats obtenus avec la cellule d'intervalle 0,2 mm sont comparables à ceux de Johannin et présentent toujours un effet de pression supérieur entre 1 et 100 bars à celui observé au delà de 100 bars. Dans un article récent [42], Vargaftik a émis l'hypothèse que cette croissance initiale était due à l'accommodation à la paroi. En vue de vérifier cette interprétation, nous avons cherché à diminuer le rôle des phénomènes d'accommodation à la paroi en augmentant l'intervalle entre les deux cylindres. Nous observons qu'au dessous de 100 bars, le coefficient de pression de la conductivité thermique, mesuré avec une cellule d'intervalle 0,4 mm, est identique à celui obtenu précédemment au dessus de 100 bars. Ceci est en faveur de l'hypothèse de Vargaftik et de l'extrapolation des courbes jusqu'à 1 bar. Nos données expé-

mentales sur la conductivités thermique de l'hélium ont été publiées dans [37]. Dans le Tableau 3, ces données sont rapportées pour des valeurs rondes de la température et de la pression obtenues après lissage des isothermes.

3. Conductivité thermique de l'hydrogène

Quelques mesures de la conductivité thermique de l'hydrogène ont été effectuées à 100 bars, en fonction de la température et à 30°C en fonction de la pression. Les résultats sont consignés dans les Tableaux 4 et 5.

La conductivité thermique a ensuite été calculée à 1 bar, en supposant qu'il n'y ait pas d'anomalies entre 1 et 100 bars et en utilisant la relation :

$$\lambda(\rho_{100}, T) - \lambda(0, T) = a\rho_{100}. \quad (2)$$

La constante a est calculée à partir du tableau 5 et ρ_{100} est la densité qui correspond à la pression de 100 bars. On obtient ainsi le Tableau 6.

4. Conductivité thermique de l'azote

4.1. Résultats à la pression atmosphérique. Nos

Tableau 3. Coefficient de conductivité thermique de l'hélium*

$T (^{\circ}\text{C})$ $P_{\text{(bar)}}$	30	130	210	299	376	402	505
1	154.4	189.2	216.0	244.4	266.6	274.4	304.4
100	159.0	193.0	219.2	247.3	269.4	276.8	306.4
200	163.6	196.8	222.3	250.1	272.2	279.4	308.4
300	168.2	200.5	225.5	253.0	274.9	282.0	310.4
400	172.8	204.2	228.6	255.8	277.5	284.5	312.4
500	177.4	208.0	231.8	258.6	280.1	287.0	314.4
600	182.0	211.7	234.9	261.4	282.7	289.6	316.4
700	186.6	215.4	238.0	264.2	285.4	292.2	318.5
800	191.2	219.1	241.2	267.0	288.0	294.7	320.5
900	195.6	222.8	244.3	269.8	290.6	297.2	322.5
1000	200.2	226.4	247.4	272.7	293.2	299.7	324.5
1100	204.8	230.2	250.6	275.5	295.7	302.2	326.5
1200	209.4	233.8	253.8	278.3	298.3	304.8	328.5
1300	214.0						

* Les valeurs à 1 bar ont été déterminées à partir de l'extrapolation linéaire des isothermes de conductivité thermique en fonction de la pression.

Tableau 4. Conductivité thermique de l'hydrogène à 100 bars en fonction de la température

$T (^{\circ}\text{C})$	25	85	92	92	149	212	282	282	362	372	458	558
λ	190.7	216.9	218.9	219.3	243.0	267.5	294.1	294.4	321.6	327.5	357.4	398.1

Tableau 5. Conductivité thermique de l'hydrogène à 30°C en fonction de la pression

$P (\text{bar})$	1	100	200	300	400	500	600	700	800
λ	181.6	190.8	200.2	209.8	219.2	228.7	238.2	247.6	257.0

Tableau 6. Coefficient de conductivité thermique de l'hydrogène à 1 bar en fonction de la température

$T (^{\circ}\text{C})$	0	100	200	300	400	500	600
λ	169.5	214.5	257.5	295.5	333.1	370.4	407.7

Tableau 7. Conductivité thermique de l'azote à 1 bar

$T (^{\circ}\text{C})$	27.4	28.9	134.8	146	185	200.2	203.7	227
λ_{exp}	25.8	26.0	32.9	33.7	36.2		37.5	38.5
λ_{ext}	25.8	26.0	32.7	33.7	36.3	37.3	37.5	39.0
Écarts en %	0	0	0.6	0	0.3		0	1.3

$T (^{\circ}\text{C})$	300	375	401.5	451.7	501	528	556	669
λ_{exp}	42.8	46.9	48.3	≤ 52.2		≤ 56.8		
λ_{ext}	43.5	48.3	49.8	52.7	55.5	57.0	59.2	66.9
Écarts en %	1.6	3	3.1	≥ 1.0		≥ 0.3		

Tableau 8. Conductivité thermique de l'azote

$T\ (^{\circ}\text{C})$	25		133		205		298		375		401		450		501		528	
$P\ (\text{bar})$	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ	ρ	λ
1		25.8		32.7		37.5		43.5		48.3		49.8		52.7		55.5		57.0
10	11.5	26.2	8	33.1	7	37.8	6	43.8	5	48.4	5	50.0	4	52.8	4	55.6	4	57.2
100	112	31.0	80	36.5	67	40.5	57	46.1	54	50.6	48	51.9	44	54.7	42	57.4	40	58.7
200	213	37.6	152	40.5	128	43.6	108	48.8	95	52.7	92	54.1	85	56.9	80	59.3	78	60.7
300	295	44.5	215	45.0	183	47.1	154	51.5	136	55.0	132	56.4	123	59.0	116	61.2	112	62.3
400	360	51.2	268	49.3	230	50.8	196	54.2	174	57.4	168	58.6	157	61.2	148	63.1	144	64.3
500	412	58.0	315	53.8	272	54.4	234	56.9	208	59.7	202	60.8	189	63.3	178	65.0	173	66.1
600	454	64.3	355	58.0	309	58.0	268	59.7	240	62.1	232	63.1	219	65.4	207	67.0	200	67.9
700	490	70.1	390	62.0	342	61.5	298	62.5	269	64.8	260	65.6	246	67.5	233	69.0	226	69.8
800	521	75.5	420	66.0	372	65.0	327	65.4	296	67.4	287	68.0	271	69.5	257	70.9	250	71.7
900	547	80.6	448	70.4	399	68.5	352	68.1	320	69.8	310	70.4	295	71.6	279	72.9	273	73.6
1000	571	86.3	473	74.8	425	72.0	376	70.9	343	72.2	333	72.9	317	73.8	401	74.8	394	75.5

données expérimentales (λ_{exp}) à 1 bar sont présentées dans le Tableau 7 où sont également indiquées les conductivités thermiques extrapolées (λ_{ext}) à densité nulle, des isothermes $\lambda = f(\rho)$, ainsi que les écarts en pour cent entre conductivités thermiques extrapolées et mesurées. Nous constatons que cet écart est déjà de 3 pour cent à 400°C. Au-delà, le Tableau 7 ne montre pas d'augmentation systématique de cet écart avec la température, mais une incertitude persiste quant à la valeur exacte de la conductivité mesurée. Bien que l'écart maximum de 3,1 pour cent ne soit pas suffisamment élevé, par rapport aux erreurs expérimentales, pour asseoir des hypothèses, de tels écarts ont été attribués, comme pour l'hélium, à l'accommo-

dation à la paroi qui entraîne une surestimation de la différence de température entre les deux cylindres. Si nous adoptons pour valeurs vraies les valeurs extrapolées (ce qui semble raisonnable car les données à la pression atmosphériques sont beaucoup plus incertaines que la pente déterminée par un grand nombre de points obtenus dans des conditions où les mesures sont les meilleures) et si nous comparons les valeurs de la littérature à ces valeurs extrapolées, nous constatons que, l'écart est raisonnable jusqu'à 300°C (de l'ordre de la précision de nos données), mais qu'il devient très important au-delà de cette température.

4.2. *Résultats à haute pression.* La conductivité thermique de l'azote a été mesurée dans des

Tableau 9. Conductivité thermique du gaz carbonique à 1 bar

$T (^{\circ}\text{C})$	35	55,3	67,6	79,7	97,1	130,4	132,7
λ	17,0	18,7	19,4	20,1	21,3	23,9	24,1
$T (^{\circ}\text{C})$	182,9	191,9	256,4	270,6	277,6	288,8	297,5
λ	28,2	29,2	34,8	35,5	36,6	37,7	38,4
$T (^{\circ}\text{C})$	401,4	410,6	451,1	451,5	502	550	600
λ	46,1	46,9	50,2	49,9	54,2	58,1	61,8
							678
							67,2

Tableau 10. Conductivité thermique du gaz carbonique

$P_{\text{(bar)}} \backslash T (^{\circ}\text{C})$	1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
25	16,4	91,8	108,3	110,3	129,8	137,8	145,2	152,8	159,8	166,0	172,6	179,0	
53,5	18,6	46,6	85,4	98,8	110,0	119,5	127,0	134,2	140,5	147,5	154,4		
67	19,4	36,3	74,0	90,3	101,0	111,4							
79	20,2	32,8	64,6	82,6	94,8	104,7	113,0	120,6	127,4	133,8	139,7		
97	21,3	31,0	55,7	73,3	85,9	96,0	104,6	112,7	119,5	126,0	132,7		
130	24,1	30,8	45,4	60,3	73,4	83,6	92,4	100,2	107,6	114,0	120,4	126,2	131,6
200	29,7	34,5	41,8	50,9	59,9	67,8	75,7	82,8	89,4	95,5	100,9	106,2	111,0
250	34,1	38,1	43,6	50,5	57,8	64,6	71,0	77,3	83,1	88,5	93,7	98,5	
300	38,5	42,0	46,6	52,0	58,0	63,6	69,5	75,0	80,0	84,9	89,9	94,3	98,6
400	46,0	48,8	52,3	56,1	60,2	64,2	68,4	72,6	76,6	80,5	85,0	88,3	92,0
450	50,1	52,6	55,8	59,0	62,8	66,4	70,2	73,8	77,5	81,2	84,8		
500	54,2	56,6	59,2	62,4	65,6	68,7	72,2	75,6	79,0	82,4	85,7	88,8	91,9
550	58,1	60,4	63,0	65,9	68,7	71,6	74,7	78,1	81,3	84,3	87,4		
600	61,8	63,8	66,3	64,0	71,8	74,5	77,4	80,4	83,3	86,2	89,2		
678	67,2	69,2	71,4	74,0	76,5	79,0	81,5	84,1	86,6	89,1	91,8		

domaines étendus de pression et de température, par Stolyarov, Ipatiev et Teodorovitch [43], Nuttal et Ginnings [44], Michels et Botzen [45], Misic et Thodos [6], Johannin [17]. Ce dernier travail a été effectué dans un domaine de température compris entre 75 et 700°C et jusqu'à des pressions de 1000 à 1600 atm. L'ensemble des données est rassemblé dans le Tableau 8; la densité indiquée a été calculée à l'aide de l'équation d'état de Benedict, Webb et Rubin dont les coefficients ont été déterminés par Crain et Sonntag [46].

5. Conductivité thermique du gaz carbonique [47]

5.1. *Résultats à la pression atmosphérique.* Nos valeurs à 1 bar sont consignées dans le Tableau 9. Les quatre dernières valeurs (à 502°C, 550°C, 600°C et 678°C) ont été extrapolées à partir des données à densité supérieure.

5.2. *Résultats à haute pression.* L'effet de la pression sur le coefficient de conductibilité thermique du gaz carbonique a fait l'objet de nombreuses études, dans un domaine étendu de

température et de pression y compris le domaine critique. Citons en particulier les travaux Stolyarov, Ipatiev et Teodorovich [43] jusqu'à 200°C et 300 bars de Lenoir et Comings [10], jusqu'à 67°C et 200 bars; enfin de Guildner [48] et de Michels, Sengers et Van der Gulik [1], dans la région du point critique. Nous avons étendu le domaine des températures et pressions précédemment étudié, en effectuant des mesures de la température ambiante à 678°C et jusqu'à 1200 bars.

L'ensemble des données est consigné dans le Tableau 10. Au-delà de 200°C, les données ont été obtenues en interpolant les résultats expérimentaux pour des valeurs rondes de la température, suivant la relation (1). Cette interpolation est valable même pour de grands écarts de température, car au-delà de 200°C, toutes les courbes se déduisent par translation suivant l'axe des conductivités thermiques. Les densités ont été calculées à partir des tables de Vukalovich et Altounin [49] jusqu'à 600 bars et des tables de Kennedy [50] au-delà de 600 bars.

Tableau 11. Conductivité thermique du méthane à 1 bar

<i>T</i> (°C)	25	95	133	147	192	211	250	298	302	348	375	452
λ_{ex}	34,3	45,0	51,2	53,8	62,2	65,5	72,2	83,5	84,5	94,0	99,5	114,2
λ_{cal}	34,1	45,3	51,7	54,1	62,2	65,6	73,1	82,6	83,4	93,1	99,0	116,8
Ecart %	0,64	-0,60	-0,96	-0,59	0,00	-0,21	0,20	1,10	1,28	0,94	0,56	-2,29

Tableau 12. Coefficient de conductivité thermique du méthane

<i>P</i> \ <i>T</i>	25	95	147	192	250	300	348	375	452
1	34,3	45,0	53,8	62,2	73,2	84,0	94,0	99,5	114,2
50	38,4	47,6	56,2	64,3	74,7	85,5	95,0	100,8	115,3
100	45,2	51,6	59,4	66,8	76,6	87,3	96,6	102,4	116,6
200	62,0	61,4	66,6	72,6	81,4	91,4	100,2	105,8	119,5
300	76,8	71,0	74,3	79,0	86,6	95,8	104,0	109,3	122,5
400	88,8	80,3	81,8	85,0	91,8	100,4	108,4	113,0	125,6
500	99,4	88,8	89,2	91,8	97,2	104,8	112,7	116,9	128,4
600	108,8	96,4	96,2	97,8	102,6	109,7	116,9	120,8	131,3
700	117,4	103,7	102,8	103,5	107,8	114,2	121,0	124,6	134,4
800	125,5	110,9	109,2	109,2	112,8	118,7	125,0	128,4	137,7
900	132,5	117,7	115,0	114,8	117,6	122,7	128,6	131,8	141,1
1000	140,6	124	120,4	120,4	122,4	127,1	132,3	135,8	
1100	146,8								

T est exprimé en °C et *P* en bar.

6. Conductivité thermique du méthane [51]

6.1. *Résultats à la pression atmosphérique.* Les valeurs expérimentales de la conductivité thermique du méthane à la pression atmosphérique sont présentées dans le Tableau 11.

Dans ce tableau sont également présentées les données calculées par la relation :

$$\lambda_{\text{cal}} = A \sqrt{T} (a_1 \cdot T + 1 + a_2/T)^{-1}$$

avec les coefficients :

(3)

$$A = 7,47 \cdot 10^{-3}$$

$$a_1 = 7,02 \cdot 10^{-4}$$

$$a_2 = 0,89 \cdot 10^3$$

et les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales (T est exprimé en $^{\circ}\text{K}$).

6.2. *Résultats à hautes pressions.* Les valeurs expérimentales calculées pour des valeurs rondes de la température et de la pression sont représentées dans le Tableau 12.

7. Conductivité de l'éthane [51]

L'ensemble des données est consigné dans le Tableau 13. Les densités ont été calculées par l'équation de Benedict-Webb-Rubbin avec les coefficients pris dans "Handbook of Natural Gas Engineering" [52]. Dans la région critique, les isothermes sont déformées comme pour le gaz carbonique et laissent prévoir un maximum de conductivité thermique au voisinage de la densité critique.

III. COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LES THEORIES

Les théories des propriétés de transport font appel à des développements mathématiques compliqués, aussi nous ne retiendrons que les principaux résultats. Les théories que l'on considérera décriront les principaux états suivants :

- (1) Le gaz dilué
- (2) Le gaz modérément dense.

1. Le gaz dilué

Nous étudierons tout d'abord les gaz monoatomiques et nous verrons ensuite les modifica-

tions qui peuvent être apportées aux théories pour rendre compte de la conductivité thermique des gaz polyatomiques.

1.1. *Gaz monoatomiques.* La théorie de Chapman-Enskog conduit à l'expression suivante pour la conductivité thermique des gaz monoatomiques :

$$\lambda_0 = 0,082495 \frac{\sqrt{T/M} f_{\lambda}(T^*)}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} \text{ en } \text{Wm}^{-1} \text{C}^{-1}. \quad (4)$$

Cette théorie est fondée sur les hypothèses suivantes : tous les chocs sont élastiques, c'est-à-dire que la vitesse persiste après l'impact.

toutes les paires de molécules suivent une loi de force simple telle que la force dépend seulement de la distance de séparation entre les molécules.

les molécules les plus rapides ont aussi les plus grands moments cinétiques et les plus grandes énergies cinétiques de translation.

seuls les chocs binaires sont pris en compte.

Le calcul de la conductivité thermique nécessite donc la connaissance des intégrales de collision que l'on détermine à partir des forces intermoléculaires, et l'évaluation de ces forces intermoléculaires. Puisque la loi de force intermoléculaire n'est pas connue a priori, le processus habituel est d'adopter une forme de loi de force rendue plausible par des arguments

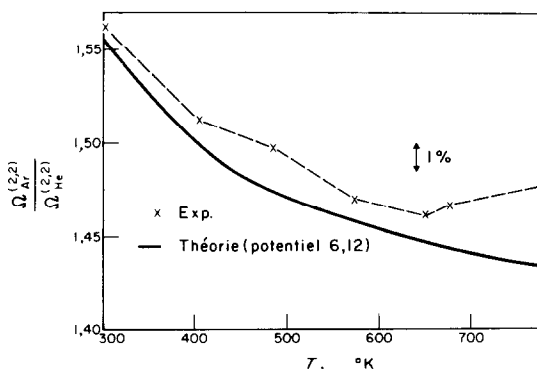


FIG. 3. Comparaison du rapport des intégrales de collision $\Omega^{(2,2)}$ de l'argon et de l'hélium déterminé à partir de la conductivité thermique, et du rapport théorique déterminé à partir du potentiel 6-12 de Lennard-Jones.

variés et d'utiliser les données expérimentales pour évaluer les paramètres ajustables dans le potentiel analytique. Les données expérimentales obtenues à partir des seconds coefficients du viriel, des propriétés de transport, de la dispersion des faisceaux moléculaires, peuvent être utilisées à cette fin.

Si l'on connaît la conductivité thermique de deux gaz monoatomiques, dans des domaines de températures réduites différents, le rapport des intégrales de collision pour un potentiel donné peut être calculé et comparé avec la théorie.

La relation (4) conduit en effet à :

$$\frac{\lambda_0(\text{He})}{\lambda_0(\text{Ar})} = \frac{\sigma^2(\text{Ar})}{\sigma^2(\text{He})} \sqrt{\frac{M(\text{Ar}) \Omega^{(2,2)}(T_{\text{Ar}}^*)}{M(\text{He}) \Omega^{(2,2)}(T_{\text{He}}^*)}}$$

$$\frac{\lambda_0(\text{He})}{\lambda_0(\text{Ar})} = K \frac{\Omega^{(2,2)}(T_{\text{Ar}}^*)}{\Omega^{(2,2)}(T_{\text{He}}^*)} \quad (5)$$

Les indices He et Ar se réfèrent respectivement à l'hélium et l'argon.

Sur la Fig. 3 nous avons représenté le rapport $\Omega^{(2,2)}(T_{\text{Ar}}^*)/\Omega^{(2,2)}(T_{\text{He}}^*)$ et nous l'avons comparé

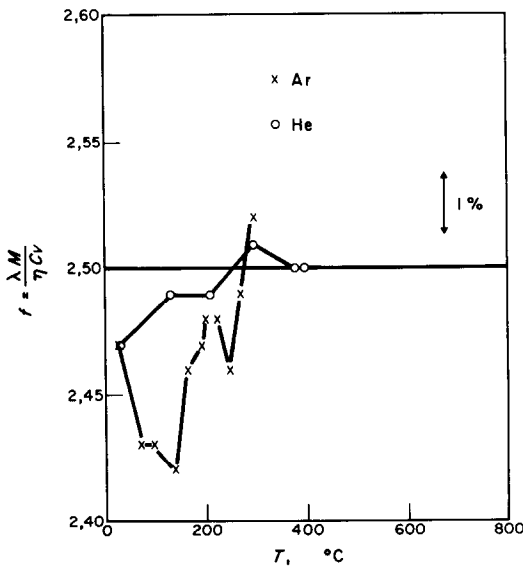


FIG. 4. Variation du facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$ avec la température et à la pression atmosphérique de l'argon et de l'hélium. (Les viscosités sont extraites d'une publication de Di Pippo et Kestin) [54].

avec celui obtenu à partir d'un potentiel de Lennard-Jones tabulé dans la référence [53].

L'équation (4) peut être combinée à celle qui exprime la viscosité à partir de la théorie de Chapman-Enskog pour donner une relation simple entre conductivité thermique et viscosité, pour les gaz monoatomiques.

$$\lambda_0 = 2,5 \eta_0 \frac{C_v}{M} \quad (6)$$

Cette équation permet de calculer la conductivité thermique à partir de la viscosité et de la chaleur spécifique à volume constant $C_v = 3/2 R$. Sur la Fig. 4, nous avons représenté les facteurs d'Eucken

$$f = \lambda M / \eta C_v \quad (7)$$

de l'argon et de l'hélium à la pression atmosphérique, en choisissant pour la viscosité les données récentes de Di Pippo et Kestin [54].

1.2. *Gaz polyatomiques.* Pour les gaz polyatomiques, les effets d'orientation et les chocs inélastiques ne peuvent plus être négligés. Les forces qui dépendent de l'orientation entraînent d'abord un mécanisme d'échange entre énergies de translation et de rotation et elles compliquent les trajectoires des chocs moléculaires.

Il est commode de discuter la conductivité thermique des gaz polyatomiques en fonction de la viscosité, par l'intermédiaire du facteur d'Eucken [équation (7)]. On sait, en effet, que la théorie de Chapman-Enskog reste valable pour la viscosité des gaz polyatomiques.

Nous avons vu que pour les gaz monoatomiques, la théorie de Chapman-Enskog prédit que f est voisin de 2,5. Pour les gaz polyatomiques Eucken a suggéré que la relation pouvait être généralisée [55], en l'écrivant sous la forme d'une somme de contributions pour les degrés de liberté de translation et les degrés internes, et a proposé :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = f_{\text{trans}} C_{v_{\text{trans}}} + f_{\text{int}} C_{v_{\text{int}}} \quad (8)$$

où $C_{v_{\text{trans}}} = 3/2 R$ est la chaleur spécifique de translation

$C_{v_{\text{int}}} = C_v - C_{v_{\text{trans}}}$ est la chaleur spécifique interne.

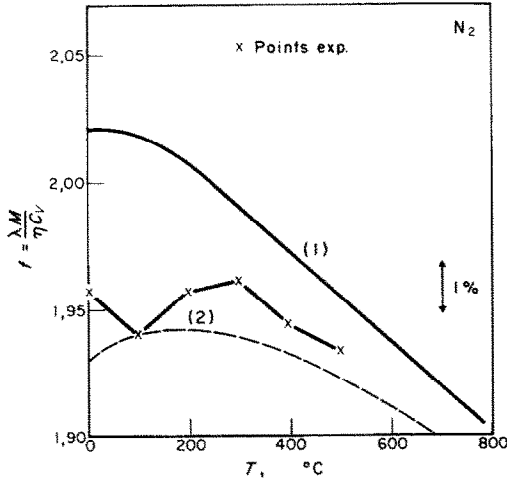


FIG. 5. Facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$ pour l'azote. Les courbes (1) et (2) représentent respectivement l'équation d'Eucken modifiée (10) et celle de Mason et Monchick [11].

Par analogie avec les gaz rares f_{trans} est supposé avoir la valeur 2,5; et, par un simple argument de libre parcours moyen, f_{int} est supposé avoir la valeur 1. Ceci conduit à la valeur bien connue du facteur d'Eucken.

$$f = \frac{\lambda M}{\eta C_v} = \left[1 + \frac{9R}{4C_v} \right]. \quad (9)$$

Ubbelohde a montré que le flux d'énergie interne pouvait être considéré comme un transport d'énergie dû à la diffusion des états excités [56]. Ce concept conduit à $f_{\text{int}} = \rho D_{\text{int}} / \eta$ où ρ est la densité du gaz et D_{int} le coefficient de diffusion pour l'énergie interne tel que :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15R}{4} + \left(C_v - \frac{3}{2}R \right) \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta}. \quad (10)$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation d'Eucken modifiée. Ici D_{int} est un coefficient de diffusion pour l'énergie interne, si l'on suppose que D_{int} est égal au coefficient d'auto-diffusion, alors $f_{\text{int}} = 1.3$. Le facteur d'Eucken calculé, a été comparé au facteur d'Eucken expérimental, pour l'azote (Fig. 5), et le gaz carbonique (Fig. 6). Pour cette comparaison,

les données de la viscosité sont extraites des références [54] pour l'azote et le gaz carbonique; les chaleurs spécifiques ont été prises dans le livre de Vukalovich *et al.* [57]. Nous constatons que l'accord est assez bon pour ces gaz.

Récemment Mason et Monchick [58] ont développé au cours des expressions qui relient la conductivité thermique d'un gaz polyatomique à ses autres propriétés en partant des théories formelles de Wang Chang et Uhlenbeck [59]. En incluant des termes qui tiennent compte des chocs inélastiques, Mason *et al.* dérivent l'expression modifiée d'Eucken [équation (10)] en première approximation; et en seconde approximation, une expression qui dépend des temps de relaxation des différents degrés, de liberté internes.

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{5}{2} C_{v_{\text{trans}}} + \left(\frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \right) C_{v_{\text{int}}} - \frac{2C_{v_{\text{int}}} A^2}{\pi Z B} \quad (11)$$

$$\text{où} \quad A = \frac{5}{2} - \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \quad (12)$$

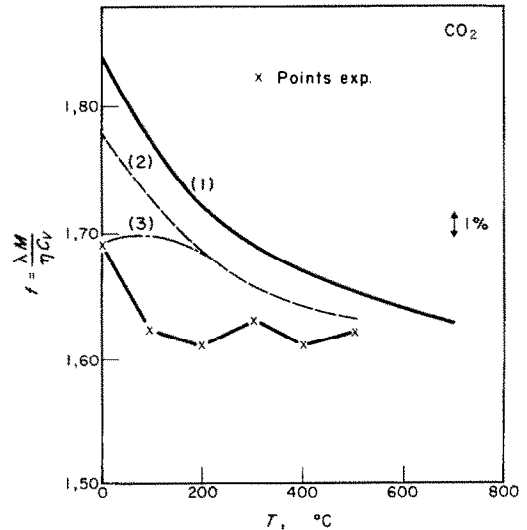


FIG. 6. Facteur d'Eucken $f = \lambda M / \eta C_v$ pour le gaz carbonique. Les courbes (1) et (2) représentent respectivement l'équation d'Eucken modifiée (10) et celle de Mason et Monchick [11].

$$B = 1 + \frac{2}{\pi Z} \left(\frac{5}{3} \frac{C_{v\text{int}}}{R} + \frac{\rho D_{\text{int}}}{\eta} \right). \quad (13)$$

La comparaison sera faite avec les données expérimentales de conductivité thermique de l'azote et du gaz carbonique. Pour ces gaz Z_{vib} étant très supérieur à Z_{rot} nous pouvons le négliger et considérer seulement la relaxation rotationnelle. L'équation (11) s'écrit alors :

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15R}{4} + \frac{\rho D}{\eta} C_{\text{int}} - \frac{\frac{2R}{\pi Z_{\text{rot}}} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right)^2}{1 + \frac{2}{\pi Z_{\text{rot}}} \left(\frac{5}{3} + \frac{\rho D}{\eta} \right)} \quad (14)$$

Le groupe sans dimension $\rho D/\eta$ a été évalué à partir des équations obtenues par Chapman et Enskog, pour l'autodiffusion thermique et la viscosité

$$\frac{\rho D}{\eta} = \frac{6}{5} \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}}. \quad (15)$$

Le rapport des intégrales de collision $\Omega^{(2,2)*}/\Omega^{(1,1)*}$ est une fonction qui varie légèrement avec la température et dont la valeur exacte dépend de la loi de force intermoléculaire. Pour les potentiels les plus réalistes, ce rapport est voisin de 1,1.

Pour calculer les valeurs de Z_{rot} pour l'azote et le gaz carbonique, nous avons suivi les méthodes préconisées par Mason et Monchick [58]. L'azote est l'une des molécules diatomiques pour laquelle de nombreuses données sont disponibles. Les valeurs de Z_{rot} sont obtenues d'après l'équation de Parker [60] pour laquelle $Z_{\text{rot}}^{\infty} = 15,7$ chocs. Le potentiel 12.6 de Lennard-Jones a été utilisé pour calculer $\Omega^{(2,2)*}/\Omega^{(1,1)*}$, avec le paramètre ε/k qui est égal à 91,5°K. Ceci conduit à une valeur de Z_{rot} à 280°K, de 3,5 chocs. Cette valeur est en bon accord avec la valeur 3,3 obtenue par mesure de la transpiration thermique [61]. La molécule de gaz carbonique étant linéaire et symétrique, a été supposée se comporter comme une molécule diatomique homonucléaire. Par com-

paraison avec l'oxygène pour lequel $Z_{\text{rot}}^{\infty} = 15$, Mason et Monchick [58] obtiennent $Z_{\text{rot}} = 2,0$ chocs à 300°K. Cette valeur est également voisine de celle obtenue par mesure de la transpiration thermique ($Z_{\text{rot}} = 2,3$ [61]). Sur les Figs. 5 et 6 nous constatons que l'accord est relativement satisfaisant entre les points expérimentaux et calculés.

2. Le gaz modérément dense

Les théories qui existent pour la prédiction des coefficients de transport dans les fluides denses sont si complexes, qu'il a été nécessaire de faire une série d'approximations dans le but d'obtenir des expressions qui peuvent être évaluées numériquement. Dans beaucoup de cas ces approximations sont dictées par des commodités mathématiques plutôt que physiques.

(1) *Théorie d'Enskog*. Un développement important de la théorie générale pour le calcul des coefficients de transport d'un gaz dense composé de sphères rigides élastiques, a été fait par Enskog [62]. L'avantage de cette théorie est que les chocs dans cette approximation étant instantanés, on peut négliger les interactions de plus de deux molécules. Le système de sphères rigides à haute densité, se comporte en effet exactement comme un système à basse densité, excepté que les processus se produisent plus vite par suite du taux plus élevé de collisions.

Cette théorie conduit pour la conductivité thermique à :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{g(\sigma)} + \frac{6}{5} b\rho + 0,755(b\rho)^2 g(\sigma) \quad (16)$$

et en posant $b\rho g(\sigma) = y$, il vient :

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = b\rho \left[\frac{1}{y} + 1,2 + 0,755y \right]. \quad (17)$$

1.1. Procédés pouvant être utilisés pour déterminer b.

(a) Pour un gaz de sphères rigides, $b\rho g(\sigma)$ peut être déterminé à partir de l'équation d'état :

$$b\rho g(\sigma) = \frac{Pv}{RT} - 1. \quad (18)$$

Suivant la méthode d'analyse de Michels [2], l'extrapolation à $\rho = 0$ ou $g(\sigma) = 1$, de l'expression :

$$\frac{b\rho g(\sigma)}{\rho} = bg(\sigma) \quad (19)$$

donne la valeur de b à la température T .

(b) Une seconde méthode a été proposée par Enskog pour calculer b . L'expression (17) peut s'écrire :

$$\frac{\lambda}{\rho} = \lambda_0 b \left(\frac{1}{y} + 1.2 + 0.755y \right). \quad (20)$$

Lorsque ρ varie, à température constante λ/ρ passe par un minimum correspondant à :

$$-\frac{1}{y^2} + 0.755 = 0 \quad (21)$$

soit : $y = 1,151$.

Portant cette valeur de y dans (20) nous obtenons :

$$\left(\frac{\lambda}{\rho} \right)_{\min} = 2,938 \lambda_0 b. \quad (22)$$

(c) Le coefficient b peut aussi être calculé à partir de l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b') = NkT \quad (23)$$

dans laquelle les constantes a et b' tiennent compte respectivement des forces attractives, et des forces répulsives intenses entre molécules. L'équation de Van der Waals peut être considérée comme un développement linéaire en inverse de puissance de la température.

$$\frac{Pv}{NkT} = \frac{v}{v - b'} - \frac{a_1}{NkTv} + \frac{a_2(v)}{T^2} + \dots \quad (24)$$

L'extrapolation à $T = 0$ de la tangente $z = -a_1/NkTv$, définit le premier terme $v/(v - b')$, d'où l'on déduit le covolume b' . En fait, le covolume est connu avec peu de précision, de cette façon, et, on améliore les résultats si on remplace $v/(v - b')$ par l'équation d'état des sphères rigides : $(Pv/NkT)_{sr}$ qui dépend à son tour du covolume [63].

(d) Notons que b peut être obtenu également, à partir de la variation du second coefficient du viriel en fonction de T ,

$$b = \frac{1}{R} \frac{dB}{dT}$$

[2], ou encore à partir du diamètre moléculaire, calculé à partir des valeurs expérimentales de η_0 ou λ_0 .

1.2. Comparaison avec la théorie d'Enskog.

Une comparaison avec la théorie d'Enskog a été faite pour le méthane à 25°C, pour trois valeurs de b calculées par les méthodes précédentes.

$b_1 = 3,93 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ calculé à partir des données $p - v - t$

$b_2 = 3,51 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ calculé à partir du minimum de λ/ρ en fonction de ρ .

$b_3 = 3,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ calculé à partir de l'équation de Van der Waals.

La valeur de $g(\sigma)$ a été calculée par l'équation du viriel des sphères rigides dont le cinquième et le sixième coefficients ont été déterminés récemment par la méthode de Monte Carlo, par Ree et Hoover [64]

$$\begin{aligned} g(\sigma) = 1 + 0,6250b\rho + 0,28695(b\rho)^2 \\ + 0,115(b\rho)^3 + 0,1103(b\rho)^4 + 0,0386(b\rho)^5 \\ + 0,0127(b\rho)^6 + 0,004(b\rho)^7. \end{aligned} \quad (25)$$

La Fig. 7 montre que l'accord est meilleur à faible densité avec b calculé à partir des données $p - v - t$, et à haute densité avec b obtenu à partir de la théorie de Van der Waals. Ceci est en faveur des hypothèses de Dymond et Alder [63] qui ont recommandé l'emploi de cette dernière méthode pour calculer l'effet de la densité sur la conductivité thermique, au delà des pression et température critiques. L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales reste cependant important, même dans les domaines susceptibles de fournir les meilleures approximations; mais, étant donné que la théorie d'Enskog néglige entièrement la corrélation entre les chocs successifs de sphères

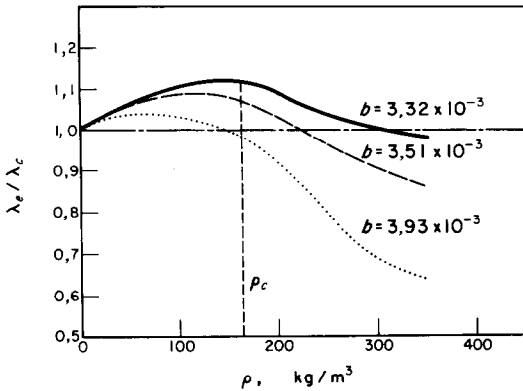


FIG. 7. Rapport entre nos données de conductivité thermique du méthane (λ_e) et les valeurs calculées par la théorie d'Enskog (λ_c) par trois méthodes différentes.

rigides, il ne fallait pas s'attendre à un bon accord avec l'expérience.

(2) *Développement du viriel du coefficient de conductivité thermique.* Jusqu'à présent, on pensait généralement que la conductivité thermique pouvait s'exprimer en une série de puissances de la densité, comme les propriétés thermodynamiques :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda_2 \rho^2 + \lambda_3 \rho^3 + \dots \quad (26)$$

Cependant, l'examen des intégrales des chocs quadruples qui déterminent les coefficients λ_2 , montre qu'elles deviennent infinies quand la densité tend vers zero. Ces coefficients divergents ont été prédits en estimant la probabilité liée aux possibilités de choc [23, 24, 65–67]. On trouve que le terme dominant dans λ_2 est proportionnel au logarithme du libre parcours moyen des molécules. Comme à faible densité, le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la densité, il a été suggéré que λ_2 soit remplacé par

$$\lambda'_2 \log \rho + \lambda''_2$$

et par suite :

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda'_2 \rho^2 \log \rho + \lambda''_2 \rho^2 + \dots \quad (27)$$

Dans le but de tenter une détermination des coefficients λ_0 , λ_1 , etc, nous avons utilisé les données relatives à l'argon à 25°C.

Les coefficients λ_0 et λ_1 de l'équation linéaire sont calculés par la méthode des moindres carrés, en prenant les deux premières données, puis en ajoutant une donnée supplémentaire jusqu'à ce que l'ensemble des résultats expérimentaux soit épuisé (les données sont choisies dans l'ordre des densités croissantes). Ensuite, nous déterminons de la même façon les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2 , de l'équation quadratique, puis le procédé est répété pour un polynôme cubique.

Nous supposons ensuite que l'équation contient les trois premiers termes du développement en densité prédit théoriquement [équation (27)] et nous déterminons λ_0 , λ_1 , λ'_2 .

Les résultats de ces essais sont représentés pour le premier, second et troisième coefficients du viriel, respectivement sur les graphiques 8–10.

Un développement en densité suivant un isotherme correspond à un développement du viriel, s'il conduit à des coefficients du viriel qui ne dépendent pas de l'intervalle de densité considéré pour leurs déterminations.

En outre, nous supposons que l'erreur sur les coefficients calculés est évidemment inférieure à l'erreur sur les données expérimentales.

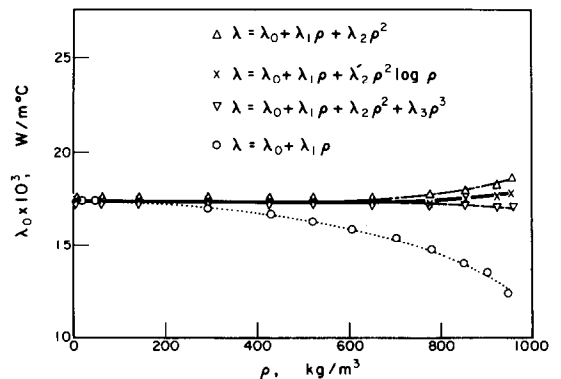


FIG. 8. Variation du premier coefficient du viriel de la conductivité thermique de l'argon : λ_0 , en fonction de la densité, à 25°C.

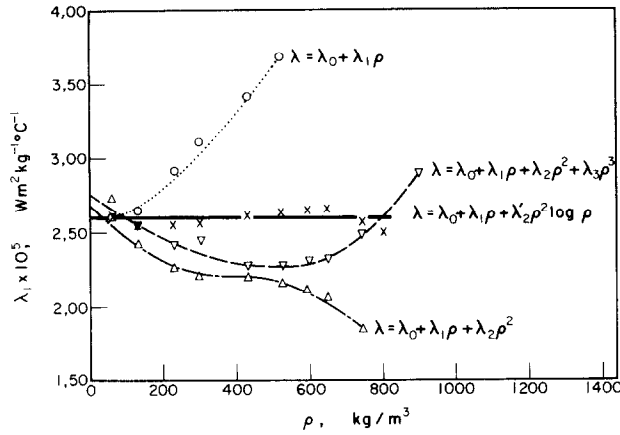


FIG. 9. Variation du deuxième coefficient du viriel de la conductivité thermique de l'argon: λ_1 , en fonction de la densité, à 25°C.

Cette deuxième exigence définit un intervalle de variation possible pour les coefficients λ_0 , λ_1 , λ_2 . Ainsi à 25°C, si nous supposons la marge d'erreur sur λ de 2 pour cent les coefficients λ_0 et λ_1 peuvent varier dans les conditions suivantes:

$$17,05 \cdot 10^{-3} < \lambda_0 < 17,75 \cdot 10^{-3} \quad (28)$$

$$2,50 \cdot 10^{-5} < \lambda_1 < 2,70 \cdot 10^{-5} \quad (29)$$

L'examen des Figs. 8-10 montre que seule l'équation correspondant aux trois premiers

termes du développement théorique [équation (27)] satisfait aux conditions ci-dessus. Nous concluons donc que les prédictions théoriques de l'équation (27) sont compatibles avec les données expérimentales, et, compte tenu des marges d'erreurs, nous pouvons même dire que les résultats expérimentaux sont légèrement en faveur de la théorie qui est à la base de cette équation. Le terme suivant $\lambda_2''\rho^2$ du développement théorique n'est pas nul, car il apparaît si nous changeons par exemple de systèmes

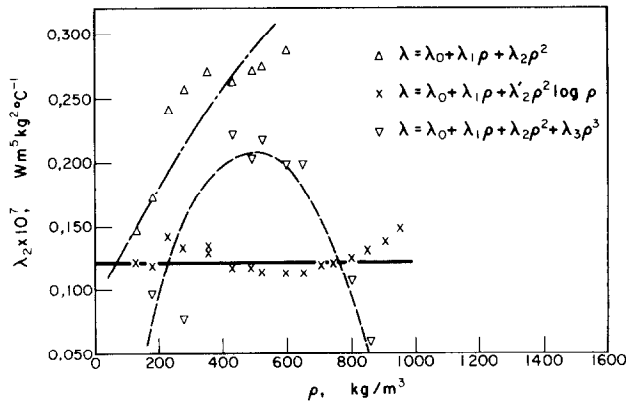


FIG. 10. Variation du troisième coefficient du viriel de la conductivité thermique de l'argon: λ_2 ou λ'_1 en fonction de la densité à 25°C.

d'unités. On peut également déterminer ce coefficient avec le coefficient λ'_2 , mais son poids statistique n'est pas significatif et ne modifie en rien les conclusions précédentes. L'écart en pour cent entre les données expérimentales (λ_e) et les données calculées par l'équation (27) est représenté sur la Fig. 11. L'accord est très satisfaisant jusqu'à la densité de 700 kg/m³.

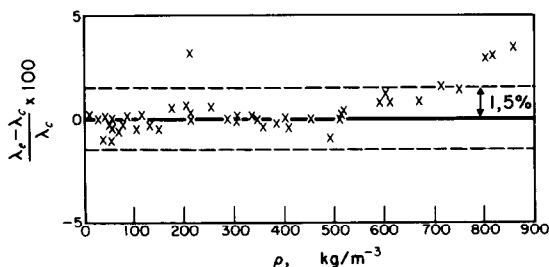


FIG. 11. Représentation de la conductivité thermique de l'argon à 25°C en fonction de la densité par l'équation $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \rho + \lambda'_2 \rho^2 \log \rho$ avec $\lambda_0 = 17,4 \cdot 10^{-3}$; $\lambda_1 = 2,60 \cdot 10^{-5}$; $\lambda'_2 = 0,1164 \cdot 10^{-7}$.

Une analyse récente de Hanley, McCarty et Sengers [68] suggère également que l'équation (27) peut donner une meilleure représentation des données expérimentales que l'équation (26).

(3) *Calcul théorique du premier coefficient du viriel.* Etant donné que les coefficients du viriel sont indépendants de la densité et qu'à faible densité on peut arrêter le développement au premier coefficient λ_0 , ce coefficient peut être calculé par la théorie de Chapman-Enskog qui a été exposée dans le chapitre précédent sur les gaz dilués.

(4) *Calcul théorique du second coefficient du viriel.* La prédiction théorique du second coefficient du viriel nécessite l'évaluation d'intégrales de chocs triples [22]. Jusqu'ici ces intégrales ont seulement été évaluées pour un gaz de sphères rigides. En raison de la difficulté que présente l'évaluation de ces intégrales dans le cas de potentiels plus complexes un certain nombre de tentatives de caractère plus approché ont été faites pour évaluer ce coefficient. La

première approximation est celle d'Enskog déjà mentionnée. En effet comme Sengers l'a montré, le second terme de la formule d'Enskog tient compte des collisions triples comme conséquence des dimensions finies des particules et d'un effet d'empêchement mutuel [69]. Hoffman et Curtiss ont généralisé l'approche d'Enskog pour tenir compte des attractions, et ont évalué le second coefficient pour un potentiel de Lennard-Jones [70, 71]. Ce potentiel conduit à des trajectoires de deux particules à la fois liées et non liées; leurs calculs tiennent compte seulement des états non-liés, aussi leurs résultats ne seront-ils significatifs qu'à haute température où les états liés sont peu importants.

Il semble au contraire qu'à des températures moindres ou qu'à des pressions plus élevées, il faille tenir compte de la formation de dimères. Les implications de cette association moléculaire ont été décrites par Hirschfelder en 1957 [72] et Stogryn et Hirschfelder ont développé les calculs pour la conductivité thermique [73]. Ils considèrent les états dimérisés métastables et les dimères stables ou liés. Utilisant un développement en pression pour la conductivité thermique, ils déterminent le coefficient $B_\lambda = [\lambda^{-1}(\partial\lambda/\partial P)]_{P=0}$ de ce développement.

Récemment Kim, Flynn et Ross [74] ont effectué une analyse semblable. Ces auteurs considèrent les quasidimères, c'est-à-dire des paires d'atomes à chocs orbitaux, mais négligent le transfert d'énergie par collision dont Stogryn et Hirschfelder tiennent compte. En vue d'une comparaison de ces théories avec l'expérience, les coefficients λ_1 ont été réduits suivant l'expression :

$$\lambda_1 = 11,32\sigma(\varepsilon/k)^{\frac{1}{2}} M^{-\frac{1}{2}} b_\lambda^* \text{ cal cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (30)$$

proposée par Kim e.a.

La Fig. 12 montre que pour les températures réduites moyennes $0,1 < 1/T^* < 0,5$, toutes ces théories sont en assez bon accord entre elles et avec les données expérimentales. Pour les températures réduites élevées, il semblerait que contrairement à celui de la viscosité [75], le

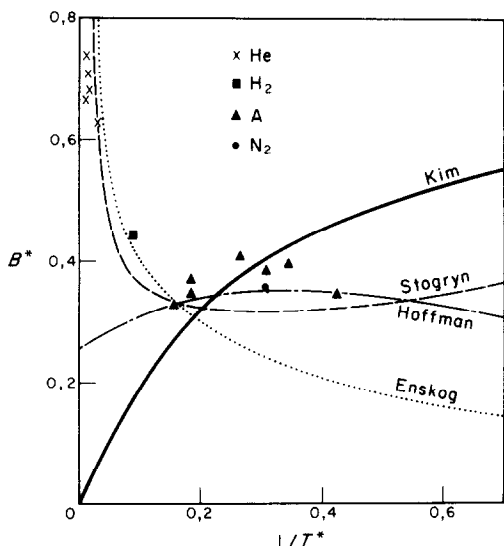


FIG. 12. Variation du second coefficient du viriel réduit B^* de la conductivité thermique en fonction de l'inverse de la température réduite, et comparaison avec les théories d'Enskog, d'Hoffman et Curtiss; de Stogryn et Hirschfelder; de Kim, Flynn et Ross.

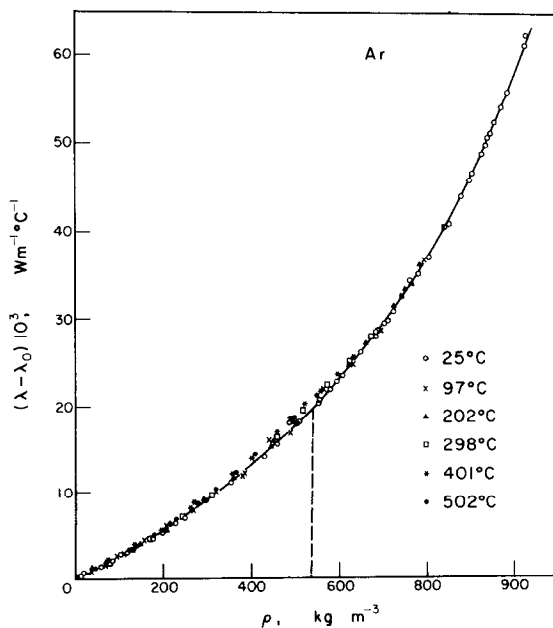


FIG. 13. Excès de conductivité thermique $(\lambda - \lambda_0)$ en fonction de la densité pour l'argon.

second coefficient du viriel de la conductivité thermique ne décroisse pas (les seconds coefficients du viriel pour l'hélium et l'hydrogène ont été obtenus en supposant qu'il n'y ait pas d'anomalies en dessous de 100 bars et en extrapolant les données jusqu'à $P = 1$ bar). Il n'en reste pas moins une grande incertitude, car la valeur de la pente b_λ de la droite $\lambda = \lambda_0 + b_\lambda P$ pour ces deux gaz, est du même ordre de grandeur que la précision de cette valeur.

(5) Relations, empiriques

5.1. Développement polynomial. La conductivité thermique résiduelle:

$$\Delta\lambda = \lambda(\rho, T) - \lambda_0 \quad (31)$$

où λ_0 est la conductivité thermique à 1 bar, a été représentée en fonction de la densité pour l'argon (Fig. 13). Si l'on ne tient pas compte de la légère dispersion des points expérimentaux, $\Delta\lambda$ peut s'exprimer, ainsi qu'il a été indiqué par Vargaftik [76], par une équation polynomiale de la densité, et indépendante de la température. Cette relation se traduit analytiquement par:

$$\Delta\lambda 10^3 = a\rho + b\rho^2 + c\rho^3 + d\rho^4 \text{ Wm}^{-1}\text{°C}^{-1} \quad (32)$$

où pour l'argon:

$$\begin{aligned} a &= 20,0564 \times 10^{-2} & c &= -72,7793 \times 10^{-6} \\ b &= 56,1846 \times 10^{-4} & d &= 54,5161 \times 10^{-8}. \end{aligned}$$

Cette expression n'est pas une relation générale, en particulier elle ne tient pas compte de l'anomalie de conductivité thermique dans la région critique. De plus, si nous considérons les précisions annoncées pour la conductivité thermique de l'argon, mesurée dans des domaines de température différents, par Michels [2], Bailey [36] et nous-mêmes, nous devons admettre que les coefficients a, b, c, d , varient légèrement avec la température. Nous rappellerons également que dans le large domaine de pression et température couvert par Johannin pour l'azote, des divergences à cette relation empirique sont nettement apparues.

5.2. *Représentation de l'excès de conductivité thermique en fonction de $(dP/dT)_\rho$.* Golubev [77] a introduit la quantité thermodynamique $(\partial P/\partial T)_\rho$ pour remplacer la densité dans le calcul de la viscosité résiduelle

$$\Delta\eta = \eta(\rho, T) - \eta_0 \quad (33)$$

La représentation de $\Delta\eta$ en fonction de $(\partial P/\partial T)_\rho$ conduit à une relation linéaire en coordonnées logarithmiques. Une extension logique à la conductivité thermique des gaz semble appropriée. La quantité $(\partial P/\partial T)_\rho$ est calculée à partir de l'équation d'état des gaz correspondants.

La relation résultante s'exprime analytiquement de la façon suivante

$$\Delta\lambda \cdot 10^5 = a \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho^b \quad (34)$$

Les coefficients a et b sont donnés pour différents gaz dans le tableau 14. Une étude systématique de la précision des relations (32) et (34) a été faite pour le méthane [78]. Les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées par ces deux relations sont toujours inférieurs à 1,5 pour cent; sauf dans la région critique.

Les coefficients a et b ne sont pas absolus, ils dépendent de l'équation d'état choisie (la conductivité thermique de l'argon a été représentée avec deux séries de coefficients), mais, pour une équation d'état donnée, la relation (34) peut être utilisée pour extrapoler les conductivités thermiques vers les hautes pressions.

CONCLUSION

En ce qui concerne les gaz modérément denses, l'analyse de nos résultats est en faveur des interprétations théoriques, récentes, qui ont mis en lumière la forme mathématique correcte des premiers termes du développement du viriel de la conductivité thermique en fonction de la densité.

Le premier coefficient du viriel correspond au gaz dilué. La théorie pour les gaz monoatomiques dilués est bien vérifiée, aussi peut-on prévoir les conductivités thermiques par la relation d'Enskog-Chapman ou à partir de la viscosité par la relation $\lambda = 2,5 \eta \cdot C_v$. Pour les gaz polyatomiques dilués à molécules linéaires, la relation de Mason et Monchick donne un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux.

Conformément à l'ensemble des conclusions théoriques, les résultats expérimentaux ont montré que pour des gaz qui ne présentent pas d'effets quantiques, le second coefficient du viriel de la conductivité thermique est indépendant de la température, dans un large domaine de températures réduites.

REFERENCES

1. A. MICHELS, J. V. SENGERS and P. S. VAN DER GULIK. The thermal conductivity of carbon dioxide in the critical region
I. The thermal conductivity apparatus
II. Measurements and conclusion
III. Verification of the absence of convection. *Physica* **28**, 1201 (1962).
2. A. MICHELS, J. V. SENGERS and L. J. M. VAN DER KLUNDERT. The thermal conductivity of argon at elevated densities. *Physica* **29**, 149 (1963).

Tableau 14. Coefficients a et b de la relation (34)

Gaz	a	b	Intervalles de température
Argon	10,28	0,95	25 < T°C < 200
	11,28	1	200 < T°C < 700
Hélium	15,2	1	30 < T°C < 500
Azote	13,46	0,95	25 < T°C < 528
Méthane	18,2	0,95	30 < T°C < 450
Ethane	18,2	0,93	35 < T°C < 450

3. J. V. SENGERS, W. T. BOLK and C. J. STIGTER. The thermal conductivity of neon between 25°C and 75°C at pressures up to 2600 atmospheres, *Physica* **30**, 1018 (1964).
4. B. H. ROSENBAUM, S. OSHEN and G. THODOS, Thermal conductivity of argon in the dense gaseous and liquid regions, *J. Chem. Phys.* **44**, 2831 (1966).
5. C. E. HAMRIN and G. THODOS, The thermal conductivity of hydrogen for pressures up to 660 atm and temperatures between 1.6 and 74.6°C, *Physica* **32**, 918 (1966).
6. D. MISIC and G. THODOS, Thermal conductivity measurements of methane in the dense gaseous state, *A. I. Ch. E. Jl* **11**, 650 (1965).
7. D. MISIC and G. THODOS, Thermal conductivity measurements of methane in the dense gaseous state, *Physica* **32**, 885 (1966).
8. C. Y. HO and W. LEIDENFROST, Precise determination of the conductivity of helium gas at high pressures and moderate temperatures, Ph.D. Thesis, Purdue University (1964).
9. D. R. TREE and W. LEIDENFROST, Thermal conductivity measurements of argon-helium gas mixture, *Thermal Conductivity. Proceeding of the Eight Conference*, edited by C. Y. HO and R. E. TAYLOR, p. 101. Plenum Press, New York (1969).
10. J. M. LENOIR and E. W. COMINGS, Thermal conductivity of gases measurement at high pressure, *Chem. Engng Prog.* **47**, 223 (1951).
11. F. R. KRAMER and E. W. COMINGS, Thermal conductivity of butane at high pressure, *J. Chem. Engng Data* **5**, 462 (1960).
12. N. B. VARGAFTIK and A. A. TARZIMANOV, Etude expérimentale de la conductivité thermique de la vapeur d'eau (Russe), *Teploenergetika* **7**, 12 (1960); *ibid* **6**, 5 (1961).
13. N. B. VARGAFTIK, Experimental research on thermal conductivity of D₂O in liquid and gaseous phase, VII International Conference on Steam Properties, Tokyo (Sept. 1968).
14. N. V. TSIEDERBERG, V. N. POPOV et N. P. MOROSOVA, Conductivité thermique de l'argon (Russe), *Teploenergetika* **7**, 82 (1960).
15. N. V. TSIEDERBERG, *Thermal Conductivity of Gases and Liquids*, translation by Scripta Technica, edited by R. D. CESS, The MIT Press, MIT, Cambridge, Massachusetts (1965).
16. I. F. GOLUBEV, Un calorimètre pour déterminer la conductivité thermique des gaz et des liquides aux hautes pressions et températures variées, *Teploenergetika* **12**, 78 (1963).
17. P. JOHANNIN, Conductivité thermique de l'azote de 75 à 700°C et jusqu'à 1000 et 1600 atmospheres, *J. Rech. Cent. Nat. Rech. Scient.* **43**, 116 (1958).
18. P. JOHANNIN, M. WILSON and B. VODAR, Heat conductivity of compressed helium at elevated temperatures, *Second Symposium on Thermophysical Properties, A.S.M.E.*, p. 418, Academic Press (1962).
19. S. CHAPMAN and T. G. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 2nd edn. Cambridge University Press, London (1952).
20. N. N. BOGOLUBOV, Problems of a dynamical theory in statistical physics, *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. I, edited by U. DE BOER and G. E. UHLENBECK, North-Holland, Amsterdam (1962).
21. M. H. ERNST, J. R. DORFMAN and E. G. D. COHEN, Transport coefficients in dense gases I. The dilute and moderately dense gas, *Physica* **31**, 493 (1965).
22. S. T. CHOI and G. E. UHLENBECK, The kinetic theory of phenomena in dense gases, Navy Theoretical Physics Contract No. Nonr 1224 (15) (February 1958).
23. J. DORFMAN and E. G. D. COHEN, Difficulties in the kinetic theory of dense gases, *J. Math. Phys.* **8**, 282 (1967).
24. J. V. SENGERS, Divergence in the density expansion of the transport coefficients of a two-dimensional gas, *Physics Fluids* **9**, 1685 (1966).
25. B. LE NEINDRE, P. JOHANNIN et B. VODAR, Conductivité thermique de l'eau en phase liquide jusqu'au point critique, *C.R. Acad. Sci.* **258**, 3277 (1964).
26. B. LE NEINDRE, P. JOHANNIN et B. VODAR, Détermination du coefficient de conductivité thermique de l'eau lourde en phase liquide, jusqu'à la température critique, *C.R. Acad. Sci.* **261**, 67 (1965).
27. B. LE NEINDRE, R. TUFU, P. BURY, P. JOHANNIN et B. VODAR, Résultats expérimentaux sur la conductivité thermique de l'eau liquide et de l'eau lourde liquide jusqu'à 350°C et leur discussion, VII International Conference on Steam Properties, Tokyo (Sept. 1968).
28. B. LE NEINDRE, P. BURY, R. TUFU, P. JOHANNIN et B. VODAR, Mesure de la conductivité thermique de la vapeur d'eau jusqu'à la pression de saturation et la température de 350°C, VII International Conference on Steam Properties, Tokyo (Sept. 1968).
29. F. G. KEYES and R. G. VINES, The thermal conductivity of nitrogen and argon, *J. Heat Transfer* **87C**, 117 (1965).
30. F. G. KEYES, Thermal conductivity of gases, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs* **76**, 809 (1954).
31. F. G. KEYES, Thermal conductivity of gases, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs* **77**, 1395 (1955).
32. A. MICHELS, A. BOTZEN, A. S. FRIEDMAN and J. V. SENGERS, The thermal conductivity of argon between 0°C and 75°C at pressures up to 2500 atmospheres, *Physica* **22**, 121 (1956).
33. A. UHLIR, Thermal conductivity of fluid argon and nitrogen, *J. Chem. Phys.* **20**, 463 (1952).
34. H. ZEIBLAND and J. T. A. BURTON, The thermal conductivity of liquid and gaseous oxygen, *Br. J. Appl. Phys.* **6**, 416 (1955); The thermal conductivity of nitrogen and argon in the liquid and gaseous states, *Br. J. Appl. Phys.* **9**, 52 (1958).
35. L. D. IKENBERRY and S. A. RICE, On the kinetic theory of dense fluids. XIV. Experimental and theoretical studies of thermal conductivity in liquid Ar, Kr, Xe and CH₄, *J. Chem. Phys.* **39**, 1561 (1963).
36. B. J. BAILEY and K. KELLNER, The thermal conductivity of liquid and gaseous argon, *Physica* **39**, 444 (1968).
37. B. LE NEINDRE, R. TUFU, P. BURY, P. JOHANNIN and B. VODAR, The thermal conductivity coefficients of some noble gases, *Thermal Conductivity. Proceedings of the Eight Conference*, edited by C.Y. HO and R. E. TAYLOR, p. 75. Plenum Press, New York (1969).
38. A. A. WASSERMAN, J. Z. KARATCHINSKI and V. A. RABINOVICH, *Thermophysical Properties of Air and Air*

- Components*, edited by A. M. ZHURALEV, Akedemiya Nauk SSSR (1966), Translated from Russian. Published by The U.S. Department of Commerce, NBS Washington, D.C.
39. A. MICHELS and H. K. WIJZER, Isotherms of argon between 0°C and 150°C and pressures up to 2900 atmospheres, *Physica* **15**, 627 (1949).
 40. A. LECOQ, Determination expérimentale des équations d'état de l'argon jusqu'à 1000°C et 1000 kg/cm², *J. Rech. Cent. Natn. Scient.* **50**, 55 (1960).
 41. J. KESTIN and W. LEIDENFROST, The viscosity of helium, *Physica* **25**, 537 (1959).
 42. N. B. VARGAFIK and N. K. ZIMINA, Thermal conductivity of helium at temperatures of 0–1000°C and pressures of 1–200 atm, *Atomnaya Energiya* **19**, 300 (1965).
 43. E. A. STOLYAROV, V. V. IPATIEV et V. P. TEODOROVITCH, Phénomènes de transfert dans les gaz comprimés I Détermination des coefficients de conductivité thermique des gaz comprimés (hydrogène, azote, air, méthane et gaz carbonique) (Russe), *J. Phys., Chem. USSR* **24**, 166 (1950).
 44. R. L. NUTTALL and D. C. GINNINGS, Thermal conductivity of nitrogen from 50° to 500°C and 1 to 100 atmospheres, *J. Natl. Bur. Stand.* **58**, 271 (1957).
 45. A. MICHELS and A. BOTZEN, The thermal conductivity of nitrogen at pressures up to 2500 atmospheres, *Physica* **19**, 585 (1953).
 46. R. W. CRAIN and R. E. SONNTAG, Nitrogen constants for the Benedict–Webb–Rubin equation of state, *J. Chem. Eng. Data USA* **12**, 73 (1967).
 47. B. LE NEINDRE, P. BURY, R. TUFEU, P. JOHANNIN and B. VODAR, The thermal conductivity coefficients of carbon dioxide at high temperature and high pressure, 9th Conference on Thermal Conductivity, edited by H. R. SHANKS, p. 69. USAEC (1969).
 48. L. A. GUILDNER, Thermal conductivity of gases, I. The coaxial cylinder cell, II. Thermal conductivity of carbon dioxide near the critical point, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **A66**, 333 (1962).
 49. M. P. VUKALOVICH, V. V. ALTOUNIN, *Propriétés Thermophysiques du Gaz Carbonique* (Russe), Atomizdat, Moscou (1965).
 50. G. C. KENNEDY, Pressure–volume–temperature relations in carbon dioxide at elevated temperatures and pressures, *Am. J. Sci.* **252**, 225 (1954).
 51. B. LE NEINDRE, R. TUFEU, P. BURY, P. JOHANNIN and B. VODAR, Experimental study of thermal conductivity coefficients of methane and ethane between 25C and 450C at pressures up to 1000 bars, Thermal Conductivity—*Proceedings of the Eight Conference*, p. 229. Edited by C. Y. HO and R. E. TAYLOR. Plenum Press, N.Y. (1969).
 52. D. L. KATZ, *et al. Handbook of Natural Gas Engineering*, McGraw Hill, N.Y. (1959).
 53. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2nd edn. Wiley, New York (1964).
 54. R. DIPPIO and J. KESTIN, The viscosity of seven gases up to 500°C and its statistical interpretation, *Proceedings of the Fourth Symposium on Thermophysical Properties*, edited by J. R. MOSZYNSKI, p. 304. ASME, New York (1968).
 55. A. EUCKEN, The thermal conductivity, the specific heat and the viscosity of gases, *Phys. Z.* **14**, 324 (1913).
 56. A. R. UBBELOHDE, The thermal conductivity of polyatomic gases, *J. Chem. Phys.* **3**, 219 (1935).
 57. M. P. VUKALOVICH, V. A. KIRILLIN, S. A. REMIZOV, V. S. SILETSKI et V. N. TIMOFEEV, *Propriétés Thermodynamiques des Gaz* (Russe), Edition d'Etat Scientifico—Technique Moscou (1953).
 58. E. A. MASON and L. MONCHICK, Heat conductivity of polyatomic and polar gases, *J. Chem. Phys.* **36**, 1622 (1962).
 59. C. S. WANG CHANG, G. E. UHLENBECK, J. DEBOER, The heat conductivity and viscosity of polyatomic gases, *Studies in Statistical Mechanics*, edited by J. DEBOER and G. E. UHLENBECK, Vol. II, p. 243. North Holland, Amsterdam (1964).
 60. J. G. PARKER, Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases, *Physics Fluids* **2**, 449 (1959).
 61. E. A. MASON, Molecular relaxation times from thermal transpiration measurements, *J. Chem. Phys.* **39**, 522 (1963).
 62. D. ENSKOG, Kinetic theory of heat conductivity, viscosity and diffusion in certain condensed gases and liquids, *Svensk VetenskapsakadHandl* **63**, 44 (1922).
 63. J. H. DYMOND and B. J. ALDER, Van der Waals theory of transport in dense fluids, *J. Chem. Phys.* **45**, 2061 (1966).
 64. F. H. REE and W. E. HOOVER, Fifth and sixth virial coefficients for hard spheres and hard disks, *J. Chem. Phys.* **40**, 939 (1964).
 65. R. GOLDMAN and E. A. FIEMAN, Logarithmic density behavior of a nonequilibrium Boltzmann gas, *J. Math. Phys.* **8**, 1410 (1967).
 66. J. V. SENGERS, Density expansion of the viscosity of a moderately dense gas, *Phys. Rev. Letters* **15**, 515 (1965).
 67. L. K. HAINES, J. R. DOREMAN and M. H. ERNST, Divergent transport coefficients and the binary collision expansion, *Phys. Rev.* **144**, 207 (1966).
 68. H. J. HANLEY, R. D. MCCARTY and J. V. SENGERS, Density dependence of experimental transport coefficients of gases, *J. Chem. Phys.* **50**, 857 (1969).
 69. J. V. SENGERS, Triple collision contribution of the transport coefficients of gases, *Lectures in Theoretical Physics, Volume IXC Kinetic Theory*, edited by W. E. BRITTIN, Gordon and Breach, New York (1967).
 70. D. K. HOFFMAN and C. F. CURTISS, Kinetic theory of dense gases III. The generalized Enskog equation, *Physics Fluids* **7**, 1887 (1964); Kinetic theory of dense gases IV. Transport virial coefficients, *Physics Fluids* **8**, 667 (1965).
 71. D. K. HOFFMAN and C. F. CURTISS, Kinetic theory of dense gases V. Evaluation of the second transport virial coefficients, *Physics Fluids* **8**, 890 (1965).
 72. J. O. HIRSCHFELDER, Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et action intermoléculaires, Colloques Internationaux de CNRS Bellevue, France (Juillet 1957).
 73. D. E. STOGRYN and J. O. HIRSCHFELDER, Contribution of bound, metastable and free molecules to the second

- virial coefficient and some properties of double molecules, *J. Chem. Phys.* **31**, 1531 (1959), *ibid.* **33**, 942 (1960).
74. S. K. KIM, G. P. FLYNN and L. ROSS, Thermal conductivity of moderately dense gases, *J. Chem. Phys.* **43**, 4166 (1965).
75. S. K. KIM and J. ROSS, Viscosity of moderately dense gases, *J. Chem. Phys.* **42**, 263 (1965).
76. B. N. VARGAFIK, The thermal conductivity of liquids and compressed gases, Proc., Joint Conference Thermodynamic Transport Properties Fluids. London, p. 142 (1957).
77. I. F. GOLUBEV, *Viscosité des Gaz et des Mélanges Gazeux*, Firmatgiz, Moscou (1959).
78. R. TUFÉU, B. LE NEINDRE et P. BURY, Détermination du coefficient de conductibilité thermique du méthane entre 25°C and 450°C et jusqu'à 1000 bars, *Physica* **44**, 81 (1969).

EXPERIMENTAL STUDY OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF SOME FLUIDS AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE

Abstract—An apparatus based on the coaxial cylinder method has been used to measure the thermal conductivity of fluids in gaseous phase up to 700°C and 1000 bars. After an evaluation of the various errors and corrections, the accuracy of the measurements has been estimated better than 2.5% up to 450°C.

Experimental results are given for argon up to 700°C and 1000 bars, helium up to 500°C and 1000 bars, hydrogen at 30°C as a function of the pressure and at 100 bars as a function of the temperature, nitrogen up to 500°C and 1000 bars, carbon dioxide up to 700°C and 1000 bars, methane and ethane up to 450°C and 1000 bars. For all these gases, the excess of the thermal conductivity has been represented as a function of the density and $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho$.

These results have been compared with the existing theories of dilute and dense gases.

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT EINIGER FLUIDE BEI HOHEN TEMPERATUREN UND DRÜCKEN

Zusammenfassung—In Anlehnung an die Coaxialzylinder-Methode wurde eine Versuchsanordnung benutzt, um die Wärmeleitfähigkeit einiger Fluide in der Gasphase bis zu 700°C und 1000 bar zu messen. Nach einer Abschätzung der verschiedenen Fehler und Korrekturen ergab sich bis 450°C eine Messgenauigkeit besser als 2,5 Prozent.

Die experimentellen Ergebnisse werden in folgender Weise angegeben: für Argon bis 700°C und 1000 bar, für Helium bis 500°C und 1000 bar, für Wasserstoff bei 30°C als Funktion des Druckes und bei 100 bar als Funktion der Temperatur, für Stickstoff bis 500°C und 1000 bar, für Kohlendioxid bis 700°C und 1000 bar, für Methan und Äthan bis 450°C und 1000 bar. Für alle diese Gase wurde die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Dichte und $(\partial P/\partial T)_\rho$ dargestellt.

Diese Ergebnisse wurden mit den bestehenden Theorien über dünne und dichte Gase verglichen.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ

Аннотация—Для измерения температуропроводности жидкостей в газообразной фазе до 700°C и 1000 бар использовался прибор, базирующийся на методе коаксиального цилиндра. После оценки различных ошибок и поправок точность измерений до 4500°C была порядка 2,5%. Экспериментальные результаты приводятся для аргона до 700°C и 1000 бар, для гелия до 500°C и 1000 бар, для водорода при 30°C как функция давления и при 100 бар как функция температуры, для азота до 500°C и 1000 бар, для углекислоты до 700°C и 1000 бар, для метана и этила до 450°C и 1000 бар. Для всех этих газов эксцесс теплопроводности представлен в виде функции плотности $I(\partial\rho/\partial T)_\rho$. Эти результаты сравниваются с существующими теориями разреженных и плотных газов.