

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU CHANGEMENT DE PHASE DE SOLUTIONS AQUEUSES*

J. AGUIRRE-PUENTE¹, R. POSADO¹, M. RAMOS² et P.D. SANZ³

¹ *Laboratoire d'Aérothermique du C.N.R.S., 92190 Meudon, France*

² *Département de Physique de l' « Universidad de Alcalá de Henares », Madrid, Espagne*

³ *Institut du Froid du « Consejo Superior de Investigaciones Científicas », Madrid, Espagne*

Résumé

L'objet de cette communication est l'étude de la solidification de mélanges eutectiques. Ce type de phénomène intervient dans la prévision du comportement des sols sous-marins de la plate-forme continentale, perturbés par la construction de grands ouvrages de prospection et d'exploitation pétrolière, ainsi que dans des problèmes posés par les techniques agro-alimentaires et métallurgiques.

Le transfert de chaleur qui est à l'origine du changement de phase, les phénomènes thermodynamiques qui contrôlent le comportement des solutions et la présence éventuelle d'un substrat dispersé rendent le problème très complexe et son étude nécessite des approches théoriques et expérimentales.

Le programme envisagé comporte les points suivants :

- une étude expérimentale systématique de la congélation des solutions salines libres ou mélangées à un milieu dispersé ;
- une étude des propriétés thermophysiques de différentes solutions : concentration, diffusivités thermique et massique, enthalpie ;
- une approche mathématique du problème ;
- une étude du problème diffusif et d'un éventuel mécanisme du couplage thermo-diffusif.

Le but de ce programme est de confronter les solutions analytiques et les solutions numériques du problème aux résultats expérimentaux afin de disposer d'une caractérisation adéquate de divers systèmes, en particulier, ceux qui intéressent le pergélisol sous-marin.

Dans cette communication est présentée la description de la méthode expérimentale et sont donnés les résultats obtenus des expériences préliminaires faites sur des systèmes unidimensionnels de plus en plus complexes : eau pure, solution saline, eutectique figé dans un milieu dispersé.

Comme pour la congélation de l'eau, on trouve une relation linéaire reliant la position du front de début de solidification et la racine carrée du temps pour une température constante à la surface froide des échantillons. Cette relation est utilisée pour vérifier la qualité de l'expérimentation, puis, pour tester des hypothèses d'une théorie du problème de Stefan dans le cas des solutions.

Abstract

Problems of solidification of eutectic mixtures appear in previsions about the behaviour of sub-sea grounds of the continental platform perturbed by the construction of big structures for prospection and exploitation of oil and gas. Food Engineering and metallurgy are also concerned by either saline eutectics or the eutectics of metallic systems.

The study of the phase change in these kind of systems is very complex due to the simultaneous presence of heat transfer and thermodynamic behaviour of the different solid or liquid constituents.

The problem is even more complex when the eutectics soaks the voids of a dispersed medium. Systematic theoretical and experimental approaches are therefore necessary.

Our research program involves the following aspects :

- systematic experimental studies of freezing of free saline solutions and saline solutions mixed to a dispersed medium ;
- study of thermo-physical properties of solutions : concentration, thermal and mass diffusivity, enthalpy... ;
- mathematical approach of the thermal problem ;
- consideration of the possible diffusion coupled to the thermal process.

The aim of this program is to compare analytical and numerical solutions of the theoretical problem to the experimental results in order to characterize different systems and thermal processes, particularly those interesting the sub-sea permafrost.

In this paper the experimental method is presented and the first results are interpreted and discussed. Solidification of pure water, free NaCl-H₂O solutions and eutectics fixed in dispersed media give information useful for further research.

As in the case of the water, a linear relationship is found to relate the frost line position to the square root of time when the cold source is kept constant. This property is used to test the experimental device and to test different assumptions in order to put on a theory of the Stefan problem in the case of aqueous solutions.

* Cette étude est effectuée dans le cadre d'une collaboration scientifique franco-espagnole où les participants sont le laboratoire d'Aérothermique du Centre National de la Recherche Scientifique, l'Institut du Froid du « Consejo Superior de Investigaciones Científicas » et le Département de Physique de l' « Universidad de Alcalá de Henares ».

Introduction

Dans l'Ingénierie Polaire apparaissent des problèmes particuliers lorsqu'il s'agit de construire des ouvrages dans des régions de pergélisol. Un problème spécifique est posé par la présence de l'eau de mer en contact avec du pergélisol sous-marin devant supporter des structures pétrolières: plate-formes off-shore, îles artificielles, pipe-lines sous-marins, etc...

Le problème consiste en la congélation d'un milieu poreux contenant une solution saline (ou le dégel en présence d'eau salée), en l'occurrence une solution où le NaCl est le principal soluté. Le comportement du milieu poreux, saturé par de l'eau ou par une solution, est le résultat d'une interaction de plusieurs phénomènes élémentaires: transfert de chaleur, phénomènes d'interface, transfert de masse, résistance mécanique du substrat. En ce qui concerne les phénomènes d'interface, la présence des sels dans l'eau conduit à des phénomènes thermodynamiques bien différents de ceux rencontrés dans le cas de l'eau pure: abaissement cryoscopique dû aux sels, solidification étalée dans une plage de températures (eutectiques), influence des ions en solution sur l'adsorption des molécules d'eau sur le substrat dispersé et modification du comportement capillaire des interfaces glace-solution (tension superficielle variable avec la concentration).

La difficulté du problème nous a conduit à établir un programme de recherche théorique et expérimental, allant de l'étude des systèmes simples à celle des systèmes très compliqués.

Le programme établi pour cette première étape comporte: une étude expérimentale systématique des solutions salines, une approche mathématique du problème de Stefan pour les solutions salines, une étude des propriétés thermophysiques des solutions de NaCl et une confrontation entre les modèles mathématiques et les résultats expérimentaux.

Dans cette communication est présentée la méthode expérimentale et sont donnés les résultats ou conclusions obtenus des expériences faites sur des systèmes unidimensionnels avec divers degrés de complexité, eau pure, solutions salines, eutectique figée dans un milieu dispersé.

Nature du problème posé

Afin de mieux cerner le problème et de préciser les bases sur lesquelles doit s'appuyer la recherche, ci-dessous nous discutons d'abord le problème de la congélation de l'eau pure pour faire ressortir, ensuite, les difficultés posées par l'étude de la congélation des solutions.

Dans la congélation de l'eau pure, l'extraction d'un flux thermique produit l'avancement d'une frontière de discontinuité séparant la partie solidifiée de la partie liquide. Dans la partie gelée et dans la partie liquide s'établit un champ de température qui évolue en fonction du temps et des conditions aux limites du système. Sur le front de

congélation, il y a dégagement de chaleur latente de fusion. La mobilité de ce front pose des problèmes mathématiques non linéaires.

Carslaw et Jaeger, 1959, font un élégant exposé du problème mathématique de changement de phase. La solution exacte la plus importante a été donnée par Franz Neumann dans ses conférences des années 1860 pour le changement de phase d'un milieu unidimensionnel semi-infini. Cependant, la première discussion de ce type de problème a été publiée par Stefan en 1891 qui donne une solution plus restreinte que celle de Neumann (conditions de température n'imposant pas l'étude du comportement de la zone liquide) et l'applique à l'étude de l'épaisseur des glaces polaires.

D'autres solutions exactes peuvent être obtenues pour des milieux infinis où le solide et le liquide possèdent initialement des températures uniformes différentes de part et d'autre. Ce type de solutions peut être généralisé à des problèmes où le changement de phase se fait dans une certaine plage de températures comme dans les solutions aqueuses (Carslaw et Jaeger, 1959).

La non linéarité du problème rend impossible la solution exacte et très difficiles les solutions analytiques approchées des systèmes d'équations décrivant des situations fréquemment rencontrées dans la nature ou dans la technique: problème de la plaque (Le Fur *et al.*, 1964, Planck, 1941) géométries sphériques ou cylindriques (Ingersoll, 1950, Pekeris and Slichter, 1939, Chambré, 1956, cités par Carslaw et Jaeger, 1959, etc...).

Outre le peu de situations où on peut traiter le problème analytiquement, la plupart des cas doivent être traités par l'analyse numérique (Goodrich, 1982) ou par analogie électrique (Carslaw et Jaeger, 1959). Toutes ces méthodes nécessitent cependant des initialisations à l'aide des solutions analytiques ou des comparaisons avec celles-ci.

Dans la solidification des solutions salines, l'extraction du flux thermique produit l'avancement d'une couche de changement de phase, le domaine étudié étant partagé en trois zones: une zone liquide, une zone épaisse de changement de phase et une zone complètement solidifiée. Le problème de Stefan doit comporter alors l'étude de la solidification progressive dans la zone de transition. Contrairement à la solidification d'une substance pure, l'enthalpie de changement de phase est libérée progressivement. Pour déterminer comment cette enthalpie est dégagée on dispose des informations données par la thermodynamique. Ce sont des courbes spécifiques pour des couples solvant-soluté bien déterminés. Le phénomène, connu sous le nom d'Eutectique, se représente sous la forme d'un diagramme de phases reliant la température et la concentration. Le phénomène est clairement présenté dans un livre consacré au NaCl édité par Kaufmann (1961).

Pour fixer les idées, nous illustrons des eutectiques pour trois solutions différentes dans la figure 1 tirée de Tanner, (1975). Ces courbes nous aident à comprendre comment, lorsqu'une solution saline est refroidie, de la glace pure se

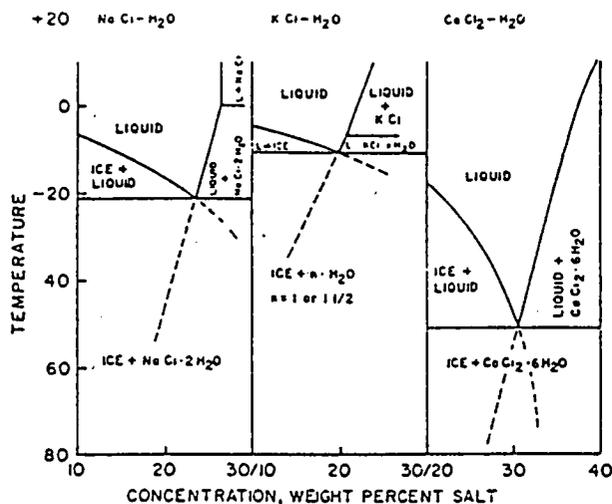


Figure 1. Diagramme de phases pour les solutions aqueuses de NaCl, KCl et CaCl₂ d'après W.F. Linke et al.: « Solubilities » Van Nostrand, Tanner, 1958.

forme laissant une solution de plus en plus concentrée jusqu'à la température appelée « température eutectique » où se forme un mélange intime glace-hydrate appelé « mélange eutectique ».

Dans la littérature, on trouve peu de modélisations du problème de Stefan dans le cas des solutions salines. Citons par exemple: Tien et Geiger (1967), proposant une méthode intégrale pour traiter des problèmes d'alliages, Geuze et al., (1972), qui, pour une application à la congélation des denrées alimentaires, utilisent cette méthode pour comparer avec la théorie les résultats expérimentaux obtenus de la solidification d'une solution aqueuse de NaCl dans un gel à 0,3 % d'agar-agar. Par ailleurs, Grange (1975), dans sa thèse, et Grange, Viskanta et Stevenson (1976), présentent des études expérimentales sur des solutions salines dont les résultats sont comparés à des calculs numériques utilisant la méthode intégrale et la méthode des différences finies. Ils étudient le problème thermique de changement de phase et le problème de la diffusion des sels dans le liquide couplés par une relation reliant la température de début de congélation et la concentration locale.

Dans les références ci-dessus, les méthodes utilisées sont approchées. De plus, on utilise des simplifications sur les courbes eutectiques. En réalité, les cas rencontrés dans l'ingénierie moderne sont très complexes. Outre le couplage thermo-diffusif, cette complexité vient du fait que, dans le cas des milieux dispersés à texture fine, imbibés de solutions aqueuses, les phénomènes cryogéniques secondaires comme la succion et le gonflement sont fortement affectés par la présence d'ions en solution (abaissement cryoscopique dans les pores, adsorption de l'eau sur le substrat poreux).

Nous nous proposons d'étudier le problème dans des situations de plus en plus compliquées, mais pour l'aborder, nous procédons à l'étude expérimentale et théorique des solutions salines libres sans tenir compte de la diffusion. Nous étudions aussi des solutions salines figées à l'aide de

gels d'agar-agar ou de tylose. Nous proposons une méthode de détermination des caractéristiques thermo-physiques à partir des courbes eutectiques et discutons les résultats à la lumière des théories du problème de Stefan.

Description de l'installation et approche expérimentale

Dans une première étape, nous avons voulu réaliser des expériences préliminaires afin de cerner le problème, de tester la méthode expérimentale envisagée et de mieux définir le programme de recherche.

Dans cet esprit, nous avons utilisé une installation expérimentale qui avait servi à l'étude de la congélation des sols (Aguirre-Puente et Bernard, 1977). La cellule de mesure a dû être adaptée aux nouvelles conditions d'expérimentation.

Il s'agit d'un porte-échantillon vertical de 20 cm de long approximativement, d'un diamètre de 4,3 cm, pouvant recevoir des pistons aux extrémités. Ces pistons, maintenus à des températures fixes, servent comme sources thermiques imposant les conditions aux limites. Pour obtenir des régimes thermiques aussi unidimensionnels que possible, il est nécessaire de réduire les pertes thermiques latérales. Une chambre à vide entourant l'enceinte a comme rôle de diminuer les pertes par convection. Cependant, les pertes par conduction, faibles à travers l'air, sont peu modifiées par ce moyen. Pour diminuer encore davantage la conduction et le rayonnement, un système de thermostatisation est placé autour de la cellule afin de maintenir la température extérieure égale à la température de la face chaude imposée par le piston inférieur. Pour les expériences faites avec les solutions salines, le système consiste en une plaque de cuivre, placée en contact avec la paroi extérieure de la cellule et refroidie par un serpentín. Une couche de polystyrène expansé enrobe toute l'installation.

Afin de pouvoir observer directement la zone de changement de phase, le corps de l'instrument est fabriqué en plexiglas transparent. Une fenêtre de visualisation verticale laissée au moment du montage est recouverte par un cache amovible qu'on enlève pendant les courtes périodes nécessaires aux mesures optiques au cathétomètre.

Pendant le processus de changement de phase, la transformation de volume de l'eau est possible sans mouvement du piston supérieur grâce à l'évacuation du liquide à travers un conduit existant dans le piston inférieur qui communique avec un réservoir à niveau constant.

Le champ thermique dans l'échantillon est connu en mesurant les températures avec des thermocouples placés le long d'une génératrice en divers points sur la paroi intérieure de la cellule. Les deux températures extrêmes de l'échantillon sont mesurées par deux thermocouples placés, l'un sur la paroi du piston supérieur qui est en contact avec la solution et l'autre sur la pastille poreuse du piston inférieur.

Avant de procéder aux expérimentations, on a effectué des calculs des flux thermiques vertical et latéral au cours

Tableau 1

Milieu	Concentration (C) g NaCl/kg eau	T ₁ °C	T ₀ °C
Eau pure	0	0	-20
Solution	50	-2,9	-20,6
Saline	100	-5,9	-25,9
	150	-9,1	-29,1
	200	-12,7	-32,7
	250	-16,8	-36,8
Solution saline +	50	-2,9	-20,6

3,17g d'agar-agar/kg eau

d'un processus théorique de congélation d'eau. Pondérant ces deux flux on a déterminé l'intervalle de temps pendant lequel on peut considérer unidimensionnel le régime thermique. Pour fixer les idées, si la température de la base est conservée à 0°C et la température de la face supérieure à -20°C, le temps pendant lequel on peut considérer unidimensionnel le régime est de l'ordre de 10 h. Ce temps est de l'ordre de 5 h 20 mn pour une température de la face supérieure égale à -40°C (Posado, 1989).

Le tableau 1 montre les différents milieux étudiés. Pour chacun de ces milieux sont données également :

- La température de début de congélation T₁ donnée par les courbes eutectiques. Cette température a été adoptée dans les expériences comme température initiale de l'échantillon et a été maintenue constante pendant toute l'expérience sur la face inférieure ;
- La température de la face froide T₀. Cette température, constante pendant le processus expérimental étudié, était imposée brutalement lorsque la température initiale désirée était obtenue partout dans le système.

Il est intéressant de rappeler que la concentration en NaCl de l'eau de mer est de l'ordre de 30g/kg d'eau. Pour cette concentration de NaCl dans l'eau T₁ = -1,79°C.

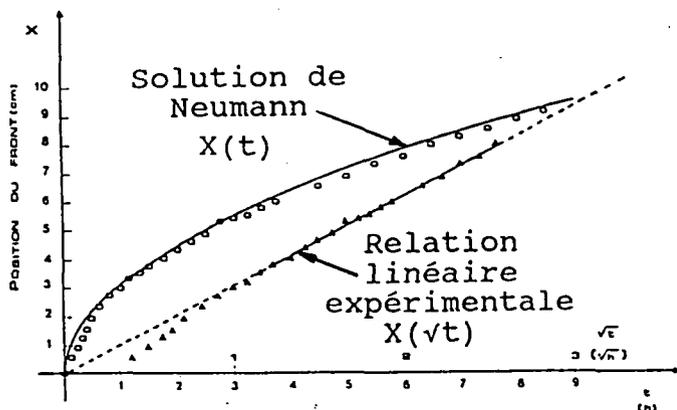


Figure 2. Expérimentation sur l'eau pure. Points expérimentaux, courbe théorique X(t) et relation linéaire expérimentale X(√t).

Compte-tenu de la présence d'autres composants dans l'eau de mer, sa température initiale de solidification serait T₁ = -2,06°C (Kaufmann, 1961).

La température d'eutectique pour une solution aqueuse de NaCl est de -20,6°C. Cette température a été adoptée comme température de la face froide pour les deux expériences faites sur la solution à 50 g de NaCl/kg d'eau (5 %). Dans ces conditions existent seulement la zone liquide et la zone de changement de phase.

Pour les autres concentrations de sel, la température de la face froide imposée a été de 20 K en-dessous de la température de début de congélation. Dans ces conditions, les trois zones existent : la zone liquide, la zone de changement de phase et la zone de mélange eutectique.

Résultats expérimentaux

Dans cette communication sont discutées particulièrement les expérimentations faites sur l'eau pure et les solutions à 5 % de NaCl.

En ce qui concerne l'eau pure, la figure 2 montre, en fonction du temps et de sa racine carrée, la position du front de congélation par rapport à la face froide. La figure 3 montre l'évolution de la température mesurée sur la paroi intérieure de la cellule aux points placés à 6 cm et 7,2 cm de la face froide.

En ce qui concerne la solution à 5 % de NaCl, les valeurs mesurées de l'abscisse du front du début de congélation et des températures en divers points ont été les mêmes pour la solution libre et pour la solution figée dans le gel d'agar-agar. Pour ces deux cas, la figure 4 montre, en fonction du temps et de sa racine carrée, la position du front de début de congélation de température T₁. La figure 5 montre l'évolution de la température sur la paroi intérieure de la cellule au points placés à 6 cm et 7,2 cm de la face froide.

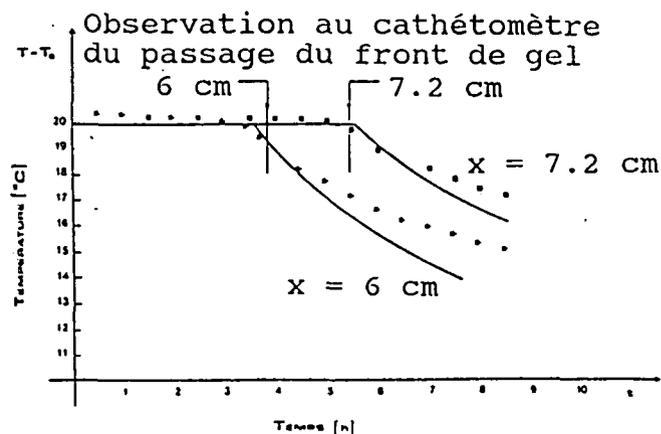


Figure 3. Expérimentation sur l'eau pure. Évolution de la température en 2 points de la paroi. Courbes théoriques et points expérimentaux.

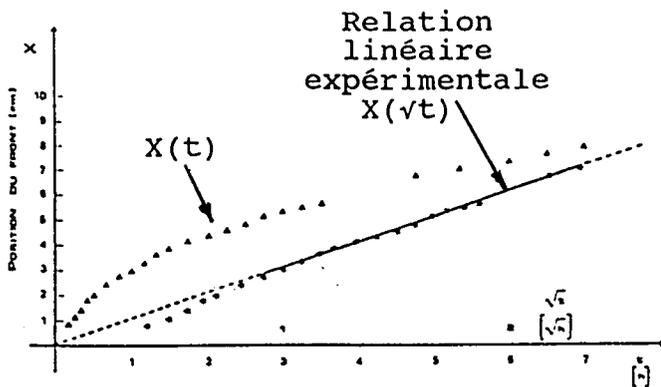


Figure 4. Expérimentation sur la solution à 5 % de NaCl. Points expérimentaux et relation linéaire $X(\sqrt{t})$.

Interprétation des résultats et discussion

On constate qu'aussi bien dans le cas de l'eau pure que dans tous les cas des solutions, les points expérimentaux sont pratiquement représentés par une relation linéaire entre l'abscisse du front de changement de phase et la racine carrée du temps. La pente de la droite doit par conséquent constituer un paramètre fondamental dans le processus thermique de changement de phase.

Pour l'eau pure, la signification de ce paramètre est donnée par la solution exacte de Neumann, établie pour le changement de phase d'une substance pure. L'abscisse du front X est fonction des caractéristiques thermophysiques des deux phases du milieu, des conditions imposées au système et du paramètre λ pour un milieu semi-infini, à température initiale uniforme T_i , et avec une température de surface constante T_0 en-dessous de la température d'équilibre solide-liquide T_f :

$$X(t) = 2\lambda\sqrt{a_1 t} = (2\lambda\sqrt{a_1})\sqrt{t} \quad (1)$$

la valeur de λ étant donnée par l'équation transcendante:

$$\frac{e^{-\lambda^2}}{\operatorname{erf} \lambda} - \frac{k_3 a_1^{3/2} (T_i - T_f) e^{-\lambda^2 a_1^2 / a_3}}{k_1 a_1^{3/2} (T_f - T_0) \operatorname{erfc} \left[\lambda \left(\frac{a_1}{a_3} \right)^{1/2} \right]} = \frac{\lambda L \pi^{1/2}}{c_1 (T_f - T_0)} \quad (2)$$

Dans ces relations, a est la diffusivité thermique, k la conductivité, c la chaleur massique ; les indices 1 et 3 correspondent respectivement au milieu solide et au milieu liquide ; L est la chaleur latente de fusion.

En adoptant, pour la glace, les caractéristiques thermiques suivantes:

$$c_1 = 2,032 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ et } L = 3,3336 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}, \text{ on obtient } \lambda = 0,241.$$

La courbe $X(\sqrt{t})$ de la figure 2 est affectée par la variation en fonction du temps de la température de la surface froide pendant les premiers temps de l'expérimentation. Cette imperfection expérimentale découle de la difficulté d'imposer brutalement la température désirée sur la

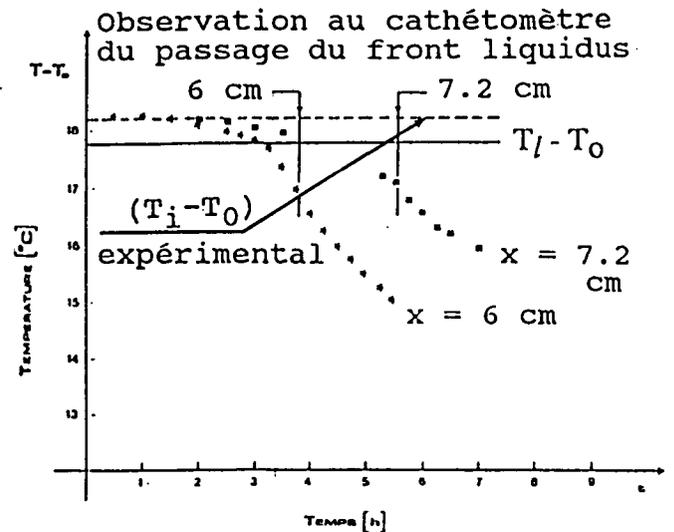


Figure 5. Expérimentation sur la solution à 5 % de NaCl. Évolution de la température.

face froide de la colonne d'eau. Les effets de l'inertie thermique du dispositif de thermostatisation et de la cellule elle-même cessent au bout de 1 h 30 mn, le système étant soumis par la suite à la température constante de -20°C et cela jusqu'à la fin de l'expérimentation dont la durée a été de 8 h 30 mn. Pour obtenir la droite représentative, nous avons considéré les mesures comprises entre 1 h 30 mn et 6 h 30 mn. Un ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés conduit à l'expression:

$$X = 5,16 \cdot 10^{-4} \sqrt{t} - 3 \cdot 10^{-4}$$

qui définit une droite passant pratiquement par l'origine (coefficient de corrélation: 0,999 ; écarts types: pour la pente $6,6 \cdot 10^{-6}$ et pour la constante $7,5 \cdot 10^{-4}$). La pente de cette droite, $m = 5,165 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1/2}$ et la diffusivité de la glace, $a^1 = 1,186 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ permettent d'obtenir la valeur expérimentale $\lambda_{\text{exp}} = 0,237$ qui diffère de 1,6 % uniquement de la valeur théorique.

Ce résultat montre que, du point de vue du déplacement du front de gel, mesuré visuellement à l'aide d'un cathétomètre, la cellule expérimentale s'avère être un excellent instrument de recherche pour l'étude du changement de phase d'un système aqueux unidimensionnel.

Les équations de Neumann pour le champ thermique et la valeur théorique de λ ont permis d'obtenir l'évolution de la température en fonction du temps pour les deux points concernés par la figure 3. Cette évolution est représentée par les traits pleins sur la même figure. Les différences entre les points expérimentaux et les courbes théoriques s'expliquent par le fait que les thermocouples, placés dans la masse du plexiglas porte-échantillon, sont sensibles aux pertes latérales et au régime thermique dans le plexiglas qui ne subit pas de changement de phase et qui possède des caractéristiques thermophysiques bien différentes de celles de la glace et de l'eau. En toute rigueur, on ne peut donc pas compter sur les mesures thermiques réalisées de cette

manière sur la paroi, et des améliorations de la technique sont souhaitées dans une future fabrication de cellule. Pour fixer les idées, le passage de l'isotherme 0°C donné par les mesures et par la théorie diffèrent de 9 mn pour le point situé à 6 cm de la face froide et de 15 mn pour le point situé à 7,2 cm. De plus, les courbes théoriques et expérimentales, qui ont la même allure, s'écartent sensiblement au bout de 4 h 30 mn d'expérimentation pour le premier point et de 6 h 30 mn pour le deuxième.

En ce qui concerne les solutions à 5 % de NaCl, le fait que les mesures ont été les mêmes dans le cas de la solution libre et dans celui de la solution figée dans un gel d'agar-agar indique que le phénomène de la diffusion n'existe pas à ce niveau de concentration de sel et pour le régime thermique utilisé.

Pour établir la comparaison entre les résultats expérimentaux et la théorie, l'utilisation de l'équation (2) n'est pas possible dans le cas des solutions car elle a été obtenue pour un corps pur. Des études mathématiques sont en cours pour tenir compte de l'enthalpie H en fonction de la température dans la résolution analytique du problème de Stefan pour les solutions salines.

Cependant, dans le cas où la température de la face froide est supérieure à la température d'eutectique, nous pouvons appliquer une analogie entre la chaleur latente de fusion de la glace L et l'enthalpie par unité de masse ΔH dégagée par le système dans la zone partiellement solidifiée entre le front de début de congélation de température T_f et la face froide de l'échantillon de température $T_o < T_f$. Pour les autres paramètres tels que la masse volumique ρ et la chaleur massique c on peut adopter les valeurs moyennes du mélange glace-solution entre les températures T_f et T_o .

Le diagramme de phases pour les solutions de NaCl permet le calcul de l'enthalpie massique en fonction de la température, car pour une température donnée T_f en-dessous de T_e , on sait qu'il existe la quantité de glace suffisante pour que celle-ci soit en équilibre thermodynamique avec une solution à concentration C_f . La différence entre l'enthalpie massique de la solution à la température T_f et celle correspondant à la température T_o correspond à la chaleur dégagée par unité de masse pendant un processus de solidification imposé par le refroidissement entre T_f et T_o . Le calcul de $H(T)$ se base sur une expression de la forme :

$$dH = f_g c_g dT + (1-f_g) c_s dT + L df_g \quad (3)$$

où, dH est la variation d'enthalpie lorsque la température du système est abaissée d'une quantité différentielle dT , c_g et c_s sont les chaleurs massiques respectivement de la glace et de la solution à la température considérée et f_g est la fraction de glace formée entre la température de début de congélation T_f et la température considérée.

La littérature existante au sujet des solutions de NaCl donne des valeurs expérimentales des propriétés thermophysiques des solutions pour plusieurs concentrations et quelques températures en-dessous de 0°C [14]. Le Handbook of Chemistry and Physics, 1975, donne des valeurs permettant d'établir la courbe eutectique $T_f(C)$ et Hobbs, 1974, donne des valeurs de la chaleur latente de fusion de la glace dans la plage des températures qui nous intéresse.

Des interpolations et des extrapolations peuvent être faites en ajustant au mieux des courbes polynômiales représentatives sur les valeurs disponibles. Le tableau 2 montre les coefficients des termes des polynômes reliant la

Tableau 2

Paramètre	$C(T)$	$c_g(T)$	$L(T)$	$c_s 0^\circ C(^{\circ}C)$	$c_s -10^\circ C(^{\circ}C)$
Polynôme	$\sum_0^7 A_i T_i$	$\sum_0^7 B_i T_i$	$\sum_0^5 C_i T_i$	$\sum_0^5 D_i C_i$	$\sum_0^5 E_i C_i$
coeff. Indice	A_i	B_i	C_i	D_i	E_i
0	0,118909	2,09	$3,336 \cdot 10^2$	4,18667	2,233864
1	17,192727	0	5,525447	-0,060508	0,407846
2	-0,139586	$3,252 \cdot 10^{-3}$	0,164768	$1,023 \cdot 10^{-3}$	$-4,402 \cdot 10^{-2}$
3	-0,046611	$1,296 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$1,365 \cdot 10^{-5}$	$2,155 \cdot 10^{-3}$
4	$4,912 \cdot 10^{-3}$	$1,627 \cdot 10^{-4}$	$6,781 \cdot 10^{-4}$	$-9,712 \cdot 10^{-7}$	$-5,128 \cdot 10^{-5}$
5	$-2,64 \cdot 10^{-4}$	$9,437 \cdot 10^{-6}$	$9,030 \cdot 10^{-6}$	$1,314 \cdot 10^{-8}$	$4,808 \cdot 10^{-7}$
6	$7,591 \cdot 10^{-6}$	$2,598 \cdot 10^{-7}$			
7	$-9,099 \cdot 10^{-8}$	$2,740 \cdot 10^{-9}$			
Unités	$g \cdot kg^{-1}$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot kg^{-1}$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

concentration C, la chaleur massique de la glace c_g et la chaleur latente de fusion de la glace L à la température T ainsi que les chaleurs massiques de la solution c_s , pour 0°C et -10°C, à la concentration C.

A l'aide de ces polynômes, on a pu calculer des valeurs de l'enthalpie massique H et de l'enthalpie massique nécessaire pour le changement de phase $\Delta H(T) = H(T_i) - H(T)$ pour différentes températures.

Les points obtenus pour ce dernier paramètre peuvent être représentés par le polynôme.

$$\Delta H(T) = \sum_0^7 F_i T^i \quad (4)$$

avec F_i donné ci-dessous pour ΔH en kJ.kg^{-1} :

i	0	1	2	3	4	5	6	7
F_i	-625,90	-387,69	-86,91	-11,45	-0,91	$-4,31 \cdot 10^{-2}$	$-1,11 \cdot 10^{-3}$	$-1,20 \cdot 10^{-5}$

L'enthalpie massique de changement de phase dégagée localement depuis la température initiale peut être obtenue en chaque point de la zone de changement de phase, zone où la température n'est pas uniforme. On démontre facilement que pour une forme de distribution T(x) donnée (linéaire, parabolique, etc) cette enthalpie massique dégagée dans la zone partiellement solidifiée ne dépend pas de son épaisseur mais qu'elle dépend seulement des deux températures limites T_i et T_o .

Le processus thermique de changement de phase est alors caractérisé par une enthalpie massique équivalente $\Delta H(T_i, T_o)$ donnée par l'expression:

$$\overline{\Delta H} = \frac{1}{T_o - T_i} \int_{T_i}^{T_o} \Delta H(T) dt \quad (5)$$

pour une distribution linéaire de températures, et par l'expression:

$$\overline{\Delta H} = \frac{1}{\sqrt{T_i - T_o}} \int_{T_o}^{T_i} \frac{\Delta H(T)}{2\sqrt{T_i - T}} \cdot dT \quad (6)$$

pour une distribution parabolique.

Notons que la distribution linéaire des températures correspondrait à celle d'un système où la chaleur massique est négligeable devant l'enthalpie massique équivalente, tout comme dans le cas de la solution quasi-stationnaire de Stefan établie pour une substance pure.

L'utilisation du polynôme (4) conduit à $\Delta H = 2,187 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$ pour T(x) linéaire ; et à l'aide de l'expression (2), en remplaçant L par ΔH ,

$$\lambda_{\text{sol th}} = 0,318$$

De la même façon, en supposant T(x) parabolique, $\lambda_{\text{sol th}} = 0,359$.

En raison de la linéarité de X en fonction de \sqrt{t} obtenu expérimentalement pour tous les cas, les points de la figure 4, correspondant à la solution à 5 % de NaCl, peuvent être traités de la même manière que ceux de la figure 2, correspondant à l'eau pure. Considérant les valeurs de l'abscisse du front de début de congélation dans la période comprise entre 50 mn et 5 h 15 mn, on obtient l'expression:

$$X = 5,09 \cdot 10^{-4} \sqrt{t} - 10^{-4}$$

qui définit une droite (coefficient de corrélation: 0,998, écarts types, pour la pente: $7 \cdot 10^{-6}$ et pour la constante: $7 \cdot 10^{-4}$) passant aussi très près de l'origine.

La pente de cette droite $m = 5,09 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1/2}$ et la moyenne des diffusivités de la solution entre T_i et T_o (pour l'expérience en question $T_o =$ Température d'eutectique), $a_1 = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, permettent d'obtenir la valeur expérimentale $\lambda_{\text{sol exp}} = 0,34$. Cette valeur, assez satisfaisante, diffère de 7 % en défaut de $\lambda_{\text{sol th}}$ pour T(x) linéaire et de 5 % en excès de $\lambda_{\text{sol th}}$ pour T(x) parabolique.

Les remarques faites sur la méthode de mesure des températures dans le cas de la congélation de l'eau sont applicables aussi à cette expérience (fig. 5). Cependant, en l'absence d'une théorie fiable renseignant sur l'évolution du champ thermique, nous avons seulement indiqué sur la figure les instants de passage du front liquide par les points $x = 6 \text{ cm}$ et $x = 7,2 \text{ cm}$ observés au cathétomètre.

Conclusion

Une étude rigoureuse expérimentale et théorique a été entreprise pour connaître la solidification des solutions aqueuses. Les informations obtenues de la congélation de l'eau pure et de la solidification des solutions aqueuses de NaCl ont été exploitées. Mais dans ce rapport, seules les expérimentations faites à 5 % de concentration illustrent la solidification des solutions.

Pour une température constante à la face froide des échantillons, on a constaté pour l'eau pure et pour toutes les concentrations de sel que l'abscisse du front de début de solidification varie linéairement avec la racine carrée du temps. Les résultats obtenus des expériences faites sur l'eau sont en très bonne conformité avec la théorie rigoureuse de Neumann en ce qui concerne la propagation visualisée du front de gel. On conclut que la méthode expérimentale est très fiable pour cet aspect du problème. Par contre, la mesure des températures à la paroi de la cellule ne donne pas d'aussi bonnes confrontations en raison des effets parasites et des pertes thermiques latérales.

On propose une méthode de détermination des caractéristiques thermophysiques des eutectiques (masse volumique, conductivité et diffusivité thermiques, enthalpie) en fonction de la température à partir des diagrammes de phase des solutions.

Ne disposant pas d'une solution analytique du problème de Stefan dans le cas où la solidification se fait dans un

intervalle de température, pour interpréter nos expériences des solutions aqueuses de NaCl, nous utilisons une analogie qui consiste à remplacer la chaleur latente dans les relations de Neumann par l'enthalpie dégagée par unité de masse dans la zone de changement de phase. Le calcul de ce paramètre nécessite la connaissance du champ thermique dans cette zone de changement de phase. Nous avons obtenu la valeur du paramètre λ de Neumann de la solution quasi-stationnaire en supposant pour le calcul de l'enthalpie une distribution linéaire et une distribution parabolique des températures. Ces valeurs ont été comparées à celle du paramètre λ expérimental de la solution à 5 % de NaCl obtenu à l'aide de la pente de la droite et de la valeur de la diffusivité thermique moyenne. La valeur satisfaisante du λ expérimental se place entre les valeurs des deux λ théoriques.

Les résultats de cette étude semblent généralisables si l'on considère les informations expérimentales. Une explication théorique est cependant nécessaire pour justifier l'analogie proposée.

Des améliorations de la méthode de mesure des températures sont à l'étude pour la future installation expérimentale. Des modélisations analytiques et numériques utilisant l'enthalpie constituent aussi un aspect du programme de recherche tout comme l'étude du comportement des milieux poreux imbibés de solutions salines.

Références

- AGUIRRE-PUENTE, J., BERNARD, J.J., 1977. «Comportement au gel des matériaux de construction», dans le livre: «Le comportement thermique des matériaux dans la construction», Editions du Bâtiment et des Travaux Publics, Paris, p. 29.
- CARSLAW, H.W., JAEGER, J.C., 1959. «Conduction of Heat in Solids» 2nd ed., Oxford Univ. Press, London., p. 282.
- GEUZE, C.A., BETTEN, A., TOUBER, S., 1972. «Non-steady heat transfer in a freezing model substance», Bull. Inst. Int. Froid, p. 211, Annexe 1972-1.
- GOODRICH, L.E., 1982. «An introductory review of numerical methods for ground thermal regime calculations», DBR Paper n° 1061 Div. Buld Res., N.R.C. of Canada.
- B.W. GRANGE, B.W., 1975. «Diffusion of heat and solute during freezing of salt solutions», Thesis Purdue University.
- GRANGE, B.W., VISKANTA, R., STEVENSON, V.H., 1976. «Diffusion of heat and solute during freezing of salt solutions», Int. J. Heat Mass Transfer, 19, p. 373.
- Handbook of Chemistry and Physics, 1975. 56th Edition, CRC Press.
- P.V. HOBBS, P.V., 1974. «Ice Physics», Clarendon Press, Oxford.
- International Critical Tables of Numerical data, 1929. III, V, Mc Graw-Hill Book Co., N-Y.
- KAUFMANN, D.W., ed., 1961. «Sodium Chloride», Reinhold Publ. Corporation, N.Y., p. 517.
- LE FUR, B., BATAILLE, J., AGUIRRE-PUENTE, J., 1964. «Étude de la congélation d'une lame plate dont une face est maintenue à température constante, l'autre face étant soumise à une température variable en fonction du temps (problème de Stefan unidimensionnel)», C.R. Acad. Sci., Paris, t..259, p. 1483.
- PLANCK, R., 1941. «Beitrag zur Berechnung und Bewertung der Gefriereschwindigkeit von Lebensmitteln», Zeitschrift für die gesamte kalte Industrie, Bei Reihe, 3, p. 3.
- POSADO, R., 1989. Rapport de stage de DEA au laboratoire d'Aérothermique du CNRS, Meudon, sept.
- STEFAN, I., 1891. Ann. Phys. Chem. (Wiedemann), N.F., 42, p. 269.
- TANNER, J.E., 1975. «Observations of rapid freezing of salt solutions», Cryobiology, 12, p. 353.
- TIEN, R.H., GEIGER, G.E., 1967. «A Heat-transfer analysis of the solidification of a binary eutectic system», ASME, J. Heat Transfer, august, p. 230.