REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Classification
Physics Abstracts
62.60

MESURE DES VITESSES HYPERSONORES DANS LES SELS FONDUS (KCl et NaCl). APPLICATION AU CALCUL DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

R. MARTIN, J. QUINARD, J. CORDONNIER, et J. P. PAHIN

Laboratoire de Dynamique et Thermophysique des Fluides (L. A. 72), Université de Provence,
Centre de St Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France

(Reçu le 19 juillet 1977, révisé le 30 novembre 1977 et accepté le 6 décembre 1977)

Résumé. — L'étude des grandeurs thermodynamiques des sels fondus a conduit à l'élaboration d'une expérience de spectroscopie Brillouin permettant la mesure de la célérité des hypersons dans les chlorures de sodium et de potassium. Le déplacement de la position des raies en fonction de la température a mis en évidence une décroissance parabolique de la célérité du son qui peut s'interpréter en termes de Thermodynamique Phénoménologique avec l'équation d'état donnée pour les sels fondus par Cerisier et coll.

Abstract. — The study of molten salts thermodynamic functions led us to develop Brillouin spectroscopy measurements of hypersonic velocity in sodium and potassium chlorides. The frequency shift of Brillouin lines shows a parabolic decrease of velocities with increasing temperatures. This phenomenon may be interpreted by molten salts Phenomenological Thermodynamics with equation of state proposed by Cerisier *et al.*

1. Spectroscopie Brillouin et grandeurs thermodynamiques. — L'étude de la propagation des ondes viscoélastiques dans les liquides à haute température permet d'obtenir les grandeurs thermodynamiques de ces corps.

De nombreux auteurs [1], [2], [3] ont mesuré la vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans les sels fondus pour des fréquences atteignant 400 MHz, limite supérieure de cette technique.

L'étude de la propagation, à des fréquences supérieures, est faite par diffusion Brillouin pour la gamme comprise entre 1 et 100 GHz. La détection est faite par interférométrie Pérot-Fabry jusqu'à 30 GHz, par hétérodynage optique jusqu'à 100 GHz [4]. La diffusion inélastique des neutrons permet l'exploration des fréquences supérieures à 100 GHz.

Nous avons développé un appareillage de spectroscopie Brillouin pour liquides corrosifs à hautes températures, tels les halogénures alcalins, de la température de fusion à environ 1 100 °C.

Des expériences antérieures ont montré que, pour les nitrates fondus, les vitesses de propagation des hypersons [5], [6] et des ultrasons [7] décroissent simultanément en fonction de la température.

Nos mesures faites dans les chlorures de potassium et de sodium ont montré que les célérités des ultrasons et des hypersons dans ces milieux sont comparables et montrent aussi une décroissance en fonction de la température.

La relation

$$v = \frac{\pm \Delta \nu C}{2 \nu_0 n \sin \theta/2} \quad [8]$$

permet de calculer v à partir des valeurs de

ν_0 fréquence de la raie excitatrice,

$\Delta \nu$ écart entre la raie de diffusion Rayleigh et une des composantes du doublet Brillouin,

n indice de réfraction du milieu,

θ angle de diffusion et C célérité de la lumière dans le vide.

Les sels étudiés sont de marque Merck suprapurs, préalablement déshydratés par étuvage de plusieurs jours à 250 °C.

La cellule est un cylindre de quartz de 1 cm de diamètre et 10 cm de longueur, logé dans un four (Fig. 2) qui atteint 1 150 °C avec une variation de température de l'ordre de 1° dans le volume diffusant.

FIG. 2. — Description du four. A et B : enveloppes en stumatite ; C : cellule en quartz ; D : enveloppe en acier ; E : thermocoax ; F : isolant électrique ; T. R. : thermocouple de régulation ; T. M. : thermocouple de mesure.

[Cross section of the furnace A and B : stumatite envelope ; C : quartz cell ; D : stainless steel casing ; E : thermocoax ; F : electric isolating ; T. R. : regulation thermocouple ; T. M. : measure thermocouple.]

Les mesures se font sur une alternance de montées et de descentes en température sans que l'on puisse observer de modifications du spectre dans le temps. En effet, les échanges d'ions entre le sel fondu et le quartz de la cellule sont négligeables compte tenu du volume de sel utilisé. Les courbes sont obtenues à partir de vingt points expérimentaux, en ajustant un modèle analytique par une méthode de régression.

3. Traitement de l'information. — Les spectres enregistrés donnent l'information réelle déformée par les étages successifs de l'expérience. Nos résultats utilisent les raies dépouillées de ces déformations par calcul sur ordinateur.

Soit $T(\tau)$ le profil théorique recherché de raie Brillouin non déformée, $A(\tau)$ la fonction d'appareil et $E(\tau)$ le profil effectivement enregistré. $E(\tau)$ est égal au produit de convolution de A par T .

$$E(\tau) = A(\tau) \times T(\tau).$$

Dans ce cas la fonction d'appareil est la réponse de l'appareil à la raie laser. $A(\tau)$ et $E(\tau)$ sont des tables

numériques, T est introduit sous forme analytique lorentzienne [10], [11].

$$T(\tau) = \frac{a_3 a_2}{\pi[(\tau - a_1)^2 + a_2^2]}$$

dont les paramètres sont inconnus.

Les valeurs des a_i sont optimisées par itérations successives à l'aide d'un algorithme de régression non linéaire [12], [13].

Les itérations cessent lorsque le produit de convolution (1) coïncide au sens des moindres carrés avec la raie expérimentale $E(\tau)$.

La méthode permet d'obtenir directement les valeurs les plus probables de a_1 position du sommet de la raie et de a_2 demi-largeur à mi-hauteur ; l'amplitude maximum valant $a_3/\pi a_2$.

3.1 RÉSULTATS ET DISCUSSION. — La figure 3 montre un spectre de diffusion Brillouin pour le NaCl

FIG. 3. — Spectre de diffusion Brillouin du NaCl à 1 050 °C ($\theta = 180^\circ$, $\lambda_0 = 4 880 \text{ \AA}$).

[Brillouin spectrum for molten NaCl at 1 050 °C ($\theta = 180^\circ$, $\lambda_0 = 4 880 \text{ \AA}$).]

fondu à 1 050 °C. Les composantes Brillouin apparaissent nettement détachées de la composante centrale, avec un profil légèrement dissymétrique et une largeur supérieure à celle de la raie de diffusion Rayleigh. Les écarts en fréquence entre les composantes Stokes et anti-Stokes avec la raie de diffusion quasi élastique sont les mêmes aux erreurs de mesures près. Ils sont répertoriés pour chaque température avec les vitesses hypersonores correspondantes dans le tableau I.

La figure 4 et le tableau II donnent la variation de vitesse hypersonore pour les chlorures de sodium et de potassium en fonction de la température. A titre de comparaison, les valeurs données par les mesures de vitesse ultrasonore de Cerisier sont tracées sur les mêmes courbes. L'indice de réfraction est calculé pour la longueur d'onde 4 880 Å à partir des valeurs données par Zarzycki [14].

Les résultats montrent que, d'une part la vitesse de propagation des ondes hypersonores est légèrement supérieure à celle des ondes ultrasonores, en accord avec la dispersion de la vitesse en fonction de la fré-

TABLEAU I

Variation de la vitesse hypersonore en fonction de la température

Température	Fréquences CHz	Vitesses m/s
a) NaCl		
810	10,20	1 740
820	10,08	1 721
830	10,07	1 720
837	10,17	1 740
847	10,01	1 713
859	9,86	1 689
868	9,97	1 710
871	9,87	1 693
879	9,80	1 682
896	9,69	1 666
900	9,78	1 681
910	9,65	1 661
925	9,59	1 652
928	9,66	1 665
938	9,43	1 627
960	9,34	1 615
974	9,34	1 614
990	9,15	1 586
1 009	9,28	1 611
1 028	9,03	1 571
1 100	8,43	1 475
b) KCl		
772	9,13	1 597
793	8,96	1 571
800	8,92	1 565
809	8,84	1 551
815	8,85	1 554
840	8,72	1 534
844	8,56	1 507
861	8,53	1 501
877	8,54	1 505
878	8,55	1 509
900	8,43	1 490
909	8,31	1 471
931	8,17	1 449
933	8,16	1 447
936	8,23	1 459
955	8,07	1 434
968	8,11	1 442

FIG. 4. — Variation de la vitesse des hypersons en fonction de la température.

[Temperature dependence of hypersonic and ultrasonic velocities in molten NaCl and molten KCl.]

quence [15]. Bien que composés de deux ions différents, les chlorures fondus peuvent s'apparenter aux liquides simples n'ayant pas de modes internes. Toutefois, ce phénomène paraît plus important pour le chlorure de sodium que pour le chlorure de potassium.

On constate que la vitesse hypersonore diminue lorsque le rayon du cation augmente ($V_{\text{NaCl}} > V_{\text{KCl}}$).

D'autre part, la variation de vitesse hypersonore en fonction de la température présente une décroissance parabolique pour une zone allant du point de fusion à 200 °C au-dessus.

Ceci peut s'expliquer dans le cadre de la thermodynamique phénoménologique avec une équation d'état proposée par Cerisier [16], composée de trois termes, le premier issu d'un potentiel de type sphère dure, le second d'un potentiel attractif de type coulombien, le troisième d'un potentiel répulsif limité au premier terme du développement de Born et Mayer.

Il obtient alors l'énergie interne U et la pression P sous la forme :

$$U = 3 RT - \frac{N}{2} \frac{e^2 \alpha_M}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{N}{2} \frac{a Q}{r^n}$$

$$P = \frac{RT}{V(1 - \phi)} - \frac{K_1}{V^{4/3}} + \frac{K_2}{V^{n/3+1}}$$

TABLEAU II

Variation de la vitesse du son en fonction de la température

Références	Vitesses m/s	T °C
Vitesse hypersonore NaCl	$2\,419 - 0,834\,T$	810°-1 100°
Vitesse hypersonore KCl	$3\,032 - 2,691\,T + 0,108\,47\,10^{-2}\,T^2$	780°-980°
Vitesse ultrasonore NaCl	$2\,405,6 - 0,823\,3\,T$	810°-970°
Vitesse ultrasonore KCl	$2\,477 - 1,374\,4\,T + 0,294\,67\,10^{-3}\,T^2$	780°-1 000°

Le premier terme est l'équation d'état de Buehler qui traduit une interaction de type sphère dure ; le deuxième terme provient du potentiel attractif en $e^2/4\pi\epsilon_0 r$, e étant la charge ionique, r la distance moyenne entre deux ions voisins ; le troisième terme tient compte du potentiel répulsif en a/r^n , a une constante, Q est le facteur de structure et α_M la constante de Madelung du quasi-réseau supposé cubique, $\varphi = (V_0/V)^{1/3}$ où V_0 est le co-volume.

$$K_1 = \frac{\alpha_M e^2 N^{4/3} (2\gamma)^{1/3}}{24 \pi \epsilon_0}$$

d'où

$$\left(\frac{\partial v^2}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{3 M X (1 - \varphi)^2} \times \left[\frac{2 R T}{(1 - \varphi)^2} (3 \varphi^2 - 10 \varphi + 6) + \frac{(n + 3) K_2}{V^{n/3}} [4 - 2 \varphi - n(1 - \varphi)] - \frac{4 K_1}{V^{1/3}} (3 - \varphi) \right] \quad (5)$$

avec

$$X = \frac{R T (3 - 2 \varphi)}{(1 - \varphi)^2} - \frac{4 K_1}{V^{1/3}} + \frac{(n + 3) K_2}{V^{n/3}}.$$

Cette quantité X est toujours positive puisque :

$$X = -3 V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.$$

Le sens de variation de la vitesse du son en fonction de la température dépend donc du signe de la quantité placée entre crochets dans (5) et composée de trois termes.

— Le premier traduit l'interaction de type sphères dures, il est négatif pour les valeurs de φ comprises entre 0,78 et 1. Les valeurs données par Cerisier étant 0,83 pour le chlorure de sodium et 0,84 pour le chlorure de potassium, cette condition est remplie et ce terme contribuera à la décroissance de la vitesse en fonction de la température. On peut noter que Hoover [17] obtient une transition de phase solide-fluide pour $\varphi = 0,8$ avec une méthode de Monte-Carlo, ce qui semble coïncider avec la valeur $\varphi = 0,78$ obtenue ici.

— Le second terme, qui provient du potentiel répulsif, ne favorisera la décroissance que si

$$n > \frac{4 - 2 \varphi}{1 - \varphi},$$

ce qui correspond à $n > 15$ pour KCl et $n > 14$ pour NaCl. Ces deux conditions ne sont pas réalisées dans les applications numériques qui suivent, mais ce terme permet de compenser l'influence du potentiel attractif et de conserver une valeur positive à X .

— Enfin, le troisième terme représentant l'effet du potentiel attractif contribue toujours à la décroissance dans la mesure où il ne rend pas X négatif. Nous avons

$$K_2 = \frac{a Q n N^{n/3+1} (2\gamma)^{n/3}}{6}$$

avec $\gamma = V_e/3$ où V_e est le volume libre pour un ion et N le nombre d'Avogadro.

Sachant que :

$$v^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s$$

On obtient :

$$v^2 = \frac{1}{3 M} \left[\frac{R T (4 - 2 \varphi)}{(1 - \varphi)^2} + \frac{(n + 3) K_2}{V^{n/3}} - \frac{4 K_1}{V^{1/3}} \right] \quad (4)$$

calculé la vitesse du son et sa dérivée par rapport à la température en utilisant la valeur $K_1 = 3\,560$ MKS proposée par Cerisier pour (NaCl) fondu et que nous avons conservée pour KCl fondu.

Les paramètres K_2 et n sont obtenus en décrivant le potentiel répulsif calculé par Kim et Gordon [18] sous la forme a/r^n au voisinage de la distance moyenne r mesurée par des expériences de diffraction neutronique.

Pour NaCl, en prenant $r = 2,6$ Å (Edwards [19]), nous obtenons

$$n = 8 \quad \text{et} \quad K_2 \sim 8 \times 10^{-8} \text{ MKS}.$$

Avec

$$\varphi = 0,83 ; \quad T_F = 1\,093 \text{ K} ;$$

$$V_F = 3,76 \times 10^{-5} \text{ m}^3 ; \quad M = 0,058\,44 \text{ kg},$$

il vient

$$v = 2\,072 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -0,58 \text{ m/s.d}^\circ$$

alors que les mesures donnent

$$v = 1\,740 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -0,834 \text{ m/s.d}^\circ.$$

Pour KCl, $r = 3,06$ Å (Derrien et Dupuy [20]), $n = 11$; $K_2 = 2,59 \times 10^{-12}$ MKS

$$\varphi = 0,84 ; \quad T_F = 1\,043 \text{ K} ;$$

$$V_F = 3,485\,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 ; \quad M = 0,074\,56 \text{ kg}.$$

Nous obtenons alors

$$v = 2\,029 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -0,63 \text{ m/s.d}^\circ$$

alors que les valeurs expérimentales sont :

$$v = 1\,404 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -0,998 \text{ m/s.d}^\circ.$$

Cette équation permet donc de calculer la vitesse du son et sa dérivée $(\partial v/\partial T)_P$ avec une erreur inférieure à 30 % de la valeur expérimentale et sa forme simple montre l'influence de chaque type de potentiel : lorsque la température augmente, le potentiel d'interaction sphères-dures fait décroître la vitesse du son jusqu'à la transition de phase *solide-fluide* après laquelle la vitesse augmente. Le potentiel répulsif contrarie cet effet et tend à faire croître la vitesse avant le changement de phase alors que le potentiel attractif, dont la contribution au phénomène est plus importante, permet sa continuation dans la phase *fluide*.

3.2 CALCULS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.

— A partir des mesures de la vitesse hypersonore, nous avons calculé le coefficient de compressibilité adiabatique β_s , dont la variation en fonction de la température est représentée sur la figure 5.

FIG. 5. — Variation de la compressibilité adiabatique en fonction de la température.

[Temperature dependence of adiabatic compressibility.]

A l'aide de la relation (2), il est facile de déduire le rapport des chaleurs spécifiques γ dont la figure 6 donne la variation en fonction de la température.

FIG. 6. — Variation du rapport des chaleurs spécifiques en fonction de la température.

[Temperature dependence of specific heat ratio C_p/C_v .]

Sachant que la chaleur spécifique à pression constante C_p ne varie pas à 3 % près dans l'intervalle de température considéré, la relation (3) nous permet de tracer la variation de la chaleur spécifique à volume constant C_v en fonction de la température, ceci est fait sur la figure 7.

FIG. 7. — Variation de la chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température.

[Temperature dependence of specific heat at constant volume.]

Remerciements. — Nous tenons à remercier M. P. Clavin, Maître de Conférences, pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui, et M. L. Boyer, Maître de Conférences, pour ses conseils durant la réalisation des expériences.

Bibliographie

- [1] HIGGS, R. W. and LITOWITZ, T. A., *J. Acoust. Soc. Am.* **32** (1960) 1108.
- [2] BOCKRIS, J. M. and RICHARDS, N. E., *Proc. R. Soc. London A* **241** (1957) 44.
- [3] DOUCET, Y., MARCHISIO, J., FINIELS, G., *C. R. Acad. Sci. Paris* **273** (1971) 845-848.
- [4] Thèse BOYER, L., Université de Montpellier (1972).
- [5] REINSBOROUGH, V. C. and VALLEAU, J. P., *Can. J. Chem.* **50** (1972) 2704.
- [6] GUSTAFSSON, S. E., GUNILLA KNAPE, H. E., TORREL, L. M., *NATURFORSCH, Z.*, **29a** (1974) 469-472.
- [7] Thèse MARCHISIO, J., Université de Provence (1971).

- [8] FABELINSKII, I. L., *Molecular Scattering of light* (Plenum Press N. Y.), 1968.
 - [9] TEMPERLEY, H. N. V., ROWLINSON, J. S., RUSHBROOKE, G. S., *Physics of simple liquids* (North Holland), 1968.
 - [10] MOUNTAIN, R. D., *Rev. Mod. Phys.* **38** (1966) 205.
 - [11] VACHER, R., BOYER, L., *Rev. Phys. Appl.* **11** (1976) 689-713.
 - [12] Thèse ROMANETTI, R., Université de Provence (1973).
 - [13] CORDONNIER, J., MARTIN, R., ROMANETTI, R., *Rev. Phys. Appl.* **11** (1976) 133-138.
 - [14] ZARZYCKI, J., NAUDIN, F., *Rev. Hautes Temp. Refract.* **1** (1964) 121-137.
 - [15] CHIAO, R. Y. and FLEURY, P. A., *Physics of quantum electronics* (Mc Graw Hill N. Y.), 1966.
 - [16] CERISIER, P. et DOUCET, Y., *J. Chim. Phys.* **73** (1976) 815-821.
 - [17] HOOVER, W. G., REE, F. H., *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3609.
 - [18] KIM, Y. S., GORDON, R. G., *J. Chem. Phys.* Vol. 60, n° 11 (1974) 4332-4344.
 - [19] EDWARDS, F. G., ENDERBY, J. E., HOWE, R. A., PAGE D. I., *J. Phys. c.* Vol. 8 (1975) G. B.
 - [20] DERRIEN, J. Y., DUPUY, J., *J. Physique* **36** (1975) 191.
-