



HAL
open science

Compositions Chimiques et Propriétés Thermodynamiques à l'ETL des Plasmas à Haute Pression

A. Harry Solo, Pierre Freton, Jean Jacques Gonzalez

► **To cite this version:**

A. Harry Solo, Pierre Freton, Jean Jacques Gonzalez. Compositions Chimiques et Propriétés Thermodynamiques à l'ETL des Plasmas à Haute Pression. CAE XIV, Mar 2019, Bourges, France. hal-02359163

HAL Id: hal-02359163

<https://hal.science/hal-02359163>

Submitted on 12 Nov 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Compositions Chimiques et Propriétés Thermodynamiques à l'ETL des Plasmas à Haute Pression.

A. Harry Solo, P. Freton, J.J. Gonzalez.

*Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, A.E.P.P.T., 118 route de Narbonne,
F-31062 Toulouse cedex 9, France*

mél: harry@laplace.univ-tlse.fr

Résumé – Ce travail présente le calcul de composition chimique basé sur la loi d'action de masse et des propriétés thermodynamiques pour différents gaz et mélanges de gaz à l'ETL. Le calcul est réalisé dans un intervalle de température de 300 K à 60 kK et une pression comprise entre 1 bar et 300 bars. Les corrections de la pression de premier ordre de Debye-Hückel et du second ordre du Viriel sont prises en compte pour la considération du gaz en fluide réel. Les résultats sont discutés en fonction du gaz (air pur, mélange air/méthane et SF₆), ainsi que des paramètres d'entrées (pression, température, paramètres de Lennard-Jones (12-6)) selon le cas.

Mots clés : Compositions chimiques, propriétés thermodynamiques, haute pression, air/méthane.

Introduction

L'évolution considérable de la modélisation pour diverses applications faisant intervenir les plasmas thermiques nécessite au préalable la connaissance des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport pour la représentation du fluide dans les simulations. Et pour des modèles couplant la magnéto-hydro-dynamique avec la cinétique chimique, la composition chimique est aussi essentielle pour servir d'état initial à chacune des espèces mises en jeu. En s'intéressant aux moteurs à combustion interne, notamment à l'allumage initié par étincelle, le mélange air/méthane est généralement utilisé [1-2-3]. On trouve de nombreuses données sur les propriétés de plusieurs types de gaz ou mélanges de gaz dans la littérature [4-5-6], cependant, ceux du mélange air/méthane restent insuffisants [7]. À défaut, les données de l'air pur sont souvent prises comme alternatives [1-3]. Or que pour une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant au cours de l'allumage, en vue de maîtriser et ainsi optimiser le système, les données conformes au gaz considéré sont nécessaires.

Dans cette étude, nous présentons les compositions chimiques du mélange air/méthane à la stœchiométrie et ses propriétés thermodynamiques confrontées avec celles de l'air pur à l'ETL. La gamme de température de calcul est comprise entre 300 K < T < 60 kK pour des pressions de 1 bar et 100 bars. L'importance de la correction du Viriel et de l'influence du choix des paramètres de Lennard-Jones (12-6) pour les hautes pressions sont aussi illustrés à travers la densité de masse du SF₆, fréquemment utilisé dans les disjoncteurs à haute tension.

1. Composition chimique

Dans ce travail, la méthode basée sur la loi d'action de masse avec la procédure de calcul proposée par Godin et Trépanier [5] est utilisée. Elle permet de généraliser les équations par l'introduction du concept de base chimique et offre une résolution rapide. Les données essentielles pour la détermination des fonctions de partition interne des espèces proviennent du NIST [8] et de la JANAF [9], dont un logiciel a été conçu pour leurs récupérations automatiques. Pour la correction du Viriel, ses coefficients sont évalués à partir du potentiel

de Lennard-Jones (12-6) [10]. Avec l'équation de la loi d'action de masse s'ajoute trois principales équations dont la conservation des noyaux atomiques, la conservation de la neutralité de la charge électrique et la conservation de la pression [4-5-6]. 93 espèces sont considérées pour le mélange air/méthane : N , N^+ , N^{+2} , N^{+3} , N_2 , N_2^+ , N_3 , NO , NO^+ , N_2O , N_2O^+ , NH , NH^+ , NCN , CN , CN^+ , CN^- , CN_2 , CNO , O , O^+ , O^{+2} , O^{+3} , O^- , O_2 , O_2^+ , O_2^- , O_3 , OH , OH^+ , OH^- , CO_2 , CO_2^- , HO_2 , NO_2 , NO_2^- , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_{2Cis} , HNO_{2Trans} , HNO_3 , C , C^+ , C^{+2} , C^{+3} , C^- , C_2 , C_2^+ , C_2^- , C_3 , C_3^- , C_4 , CO , CO^+ , CH , CH^+ , CH^- , CHN , CHO , CHO^+ , C_2H , C_2H_2 , C_2O , C_2N , C_2N_2 , C_3O_2 , H , H^+ , H^- , H_2 , H_2^+ , H_2^- , H_2O , H_2O_2 , H_2N_2 , H_4N_2 , HNO , NH_2 , NH_3 , CH_2 , CH_3 , CH_4 , CH_2O , $CHON$, C_2H_4 , C_2H_4O , Ar , Ar^+ , Ar^{+2} , Ar^{+3} , e^- . Pour les autres gaz qui vont être présentés, le choix des espèces correspond à ceux de la littérature [4-11]. Les compositions du mélange air/méthane à la stœchiométrie pour des pressions de 1 bar et 100 bars sont illustrées sur la figure 1 :

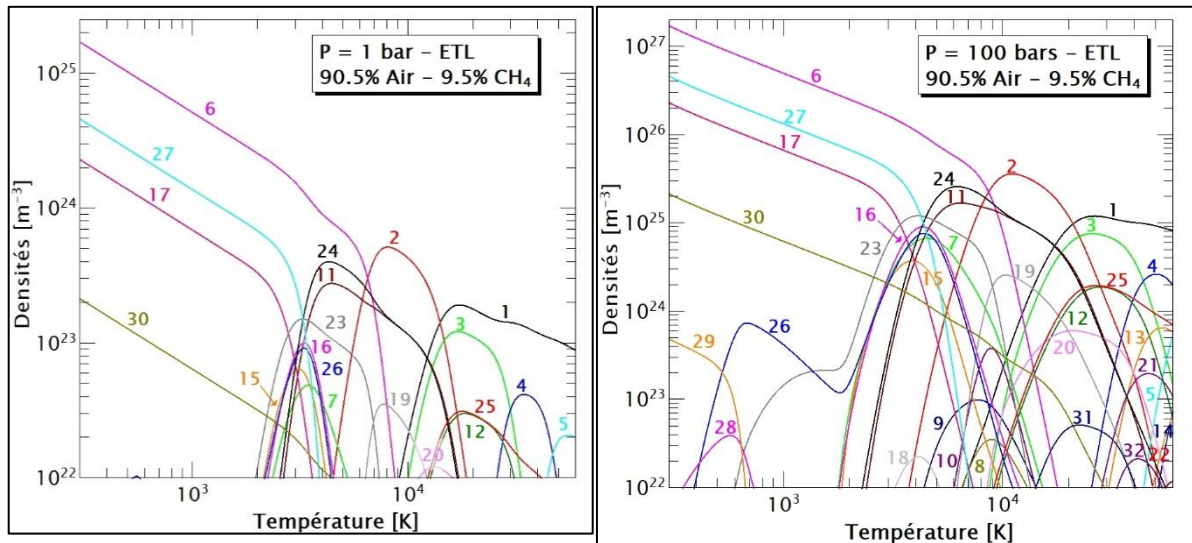


Figure 1 : Compositions chimiques du mélange air/méthane à la stœchiométrie. (1 : e^- , 2 : N , 3 : N^+ , 4 : N^{+2} , 5 : N^{+3} , 6 : N_2 , 7 : NO , 8 : NO^+ , 9 : NH , 10 : CN , 11 : O , 12 : O^+ , 13 : O^{+2} , 14 : O^{+3} , 15 : O_2 , 16 : OH , 17 : CO_2 , 18 : HO_2 , 19 : C , 20 : C^+ , 21 : C^{+2} , 22 : C^{+3} , 23 : CO , 24 : H , 25 : H^+ , 26 : H_2 , 27 : H_2O , 28 : NH_3 , 29 : CH_4 , 30 : Ar , 31 : Ar^+ , 32 : Ar^{+2}).

Dans les deux cas, nous retrouvons le comportement typique des espèces dans le plasma. A basse température, les espèces moléculaires dominent le milieu. Et avec l'augmentation de la température, on remarque les différents processus de dissociation, recombinaison, formation des électrons et ionisation des espèces. Dans ce mélange, les produits de la combustion du méthane dans l'air sont les espèces majoritaires à basse température (N_2 , H_2O et CO_2). A l'égard de la différence de pression, nous observons a priori qu'à 100 bars, les densités des espèces sont plus abondantes que ceux de 1 bar due à la loi de Dalton. Cette augmentation de la pression induit aussi la présence des espèces moléculaires à plus haute température, d'où des processus de dissociation et d'ionisation plus tardifs.

2. Propriétés thermodynamiques

Différents types de propriétés thermodynamiques peuvent être déduite à partir de la connaissance des densités et des fonctions de partition des espèces (densité de masse ρ , enthalpie H , capacité calorifique à pression constante C_p , etc.), dont les formulations sont disponibles dans la littérature [4-5-6]. Ici, nous nous limiterons au C_p avec lequel les différences sur les propriétés thermodynamiques de l'air pur et du mélange air/méthane à la stœchiométrie sont illustrées sur la figure 2. Nous constatons que même à faible proportion, la

présence du méthane dans l'air permet au mélange d'emmagasiner plus de chaleur que l'air pur. Les différents pics observés correspondent à la succession des processus de dissociation de l'oxygène et de l'azote, puis à l'ionisation de ce dernier qui est toujours prépondérant. Comme nous l'avons vu à travers la composition chimique, ces processus se déplacent vers les hautes températures d'autant plus que la pression augmente. Par contre, les valeurs de C_p deviennent plus faibles. Par rapport à la littérature, nos résultats présentent un bon accord.

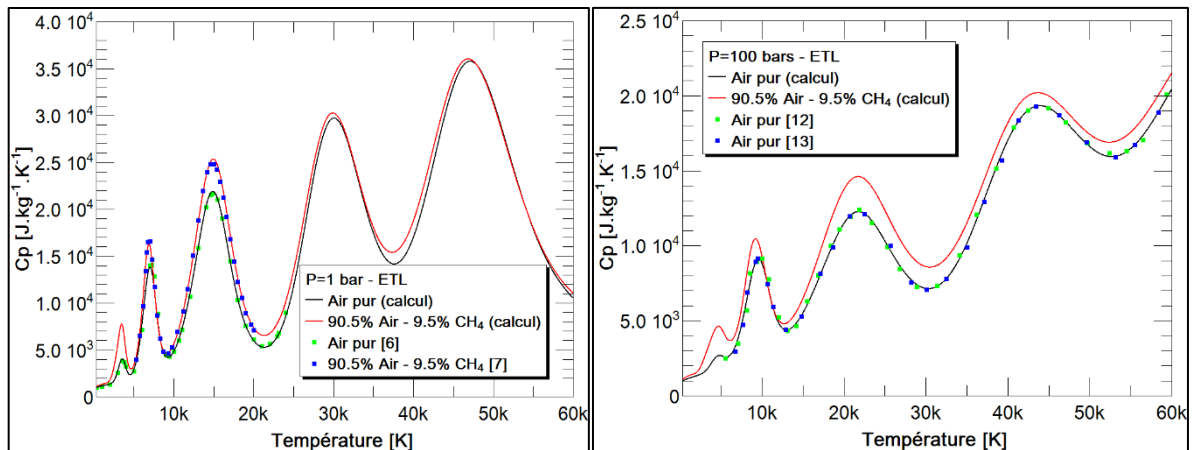


Figure 2 : Comparaison du C_p de l'air et du mélange air/méthane à la stœchiométrie.

3. Correction du Viriel – cas du SF₆

L'utilisation du potentiel de Lennard-Jones (12-6) pour la détermination des coefficients du Viriel nécessite le jeu de σ et ε/k_b [10]. Ces paramètres sont disponibles dans la littérature pour plusieurs types d'espèces [10-15]. Cependant, la majorité ne conviennent que pour une valeur de la pression. Pour une meilleure approximation aux résultats expérimentaux sur une large gamme de pression, nous avons alors développé un code utilisant la minimisation d'une fonction cout basée sur un algorithme génétique réel pour retrouver les bonnes valeurs de σ et ε/k_b [16]. L'influence de la correction du Viriel visible sur la densité de masse du SF₆, ainsi que différentes valeurs de σ et ε/k_b pour une pression de 40 bars et 100 bars sont portées sur la figure 3. Nous constatons qu'il est primordial de considérer la correction du Viriel qui s'applique surtout à basse température et à haute pression, et que le jeu de $\sigma = 5.212 \text{ \AA}$ et $\varepsilon/k_b = 222.27 \text{ K}$ déduite à partir de notre code donne des résultats se rapprochant le plus des résultats expérimentaux par rapport aux jeux de données de la littérature.

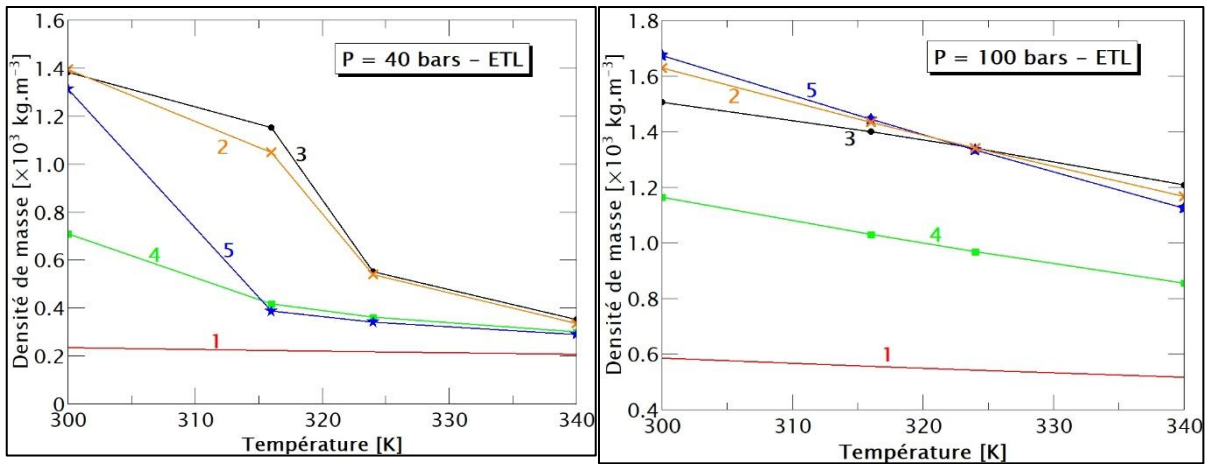


Figure 3 : Effet de la correction du Viriel et des valeurs de σ et ϵ/k_b sur la densité de masse. (1 : sans correction du Viriel, 2 : $\sigma = 5.212 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_b = 222.27 \text{ K}$, 3 : mesures expérimentales [14], 4 : $\sigma = 5.51 \text{ \AA}$, $\epsilon/k_b = 200.9 \text{ K}$ [10], 5 : 4.993 \AA , $\epsilon/k_b = 215.04 \text{ K}$ [15]).

Conclusion

La composition chimique du mélange air/méthane à la stœchiométrie pour des pressions de 1 bar et 100 bars ont été présentés dans ce travail. A partir des propriétés thermodynamiques, notamment du C_p , nous avons validé notre code de calcul et illustré les différences notables sur l'air pur et le mélange composé de 90.5% d'air et de 9.5% de méthane. La nécessité de la correction du Viriel et l'influence du choix des valeurs des paramètres de Lennard-Jones (12-6) sur le cas du SF₆ pour des hautes pressions (40 et 100 bars) ont aussi été présentés. Il en sort de cette étude que la prédiction du comportement du fluide dans les modèles pourrait être erronée si les propriétés du gaz considérés ne décrivent pas ceux du cas réel.

Références

- [1] T. Kravchik and E. Sher, Numerical modeling of spark ignition and flame initiation in a quiescent methane-air mixture, combustion and flame, **99**, p.635-643 (1994).
- [2] M. Thiele, S. Selle, U. Riedel, J. Warnatz and U. Maas, Numerical simulation of spark ignition including ionization, Proc. Combust. Inst., **28**, 1 (2000).
- [3] C. Zaepffel, Etude expérimentale et numérique d'une décharge électrique appliquée à l'allumage d'un milieu réactif, Université d'Orléans, Orléans (2008).
- [4] P. André, Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique, Thèse en Physique des Plasmas, Université Blaise Pascal, 123p (1995).
- [5] D. Godin and J. Y. Trépanier, A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures, Plasma Chemistry and Plasma Processing, **24**, 3, p. 447-473 (2004).
- [6] M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS and E. PFENDER, Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications, **1** (1994).
- [7] B. Sourd, J. Aubreton, M-F. Elchinger, M. Labrot and U. Michon, High temperature transport coefficients in e/C/H/N/O mixtures, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, p.1105-1119 (2006).
- [8] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6), Online, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2018). Disponible sur : https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [9] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, NIST-JANAF thermochemical tables (ver. 1.0), Online, Standard Reference Data Program National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899 (1985). DOI: 10.18434/T42S31.

- [10] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, J. Wiley and sons Chapman and Hal, inc., New York (1954).
- [11] R. Girard et al, A two-temperature kinetic model of SF₆ plasma, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, p.2890-2901 (1999).
- [12] A. D'angola et al, Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range, Eur. Phys. J. D. **46**, p.129-150 (2008).
- [13] C. Wang et al, Thermodynamic and transport properties of real air plasma in wide range of temperature and pressure, Plasma Science and Technology, **18**, 7 (2016).
- [14] M. Funke, R. Kleinrahm, and W. Wagner, Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). I. The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa, J. Chem. Thermodynamics, **34**, p. 717-734 (2002).
- [15] L. I. Stiel and G. Thodos, Lennard-Jones force constants predicted from critical properties, Journal of Chemical and Engineering Data, **7**, 2, p.234-236 (1962).
- [16] P. J. Ballester and J. N. Carter, Real-parameter Genetic Algorithms for finding Multiple optimal solutions in Multi-modal Optimization, GECCO 2003. Lecture Notes in Computer Science, **2723**, Springer, Berlin, Heidelberg.