



HAL
open science

Équilibre chimique dans des mélanges gazeux en déséquilibre thermique

S. Cayet, M. Dudeck

► **To cite this version:**

S. Cayet, M. Dudeck. Équilibre chimique dans des mélanges gazeux en déséquilibre thermique. Journal de Physique III, 1996, 6 (3), pp.403-420. 10.1051/jp3:1996130 . jpa-00249465

HAL Id: jpa-00249465

<https://hal.science/jpa-00249465v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Équilibre chimique dans des mélanges gazeux en déséquilibre thermique

S. Cayet et M. Dudeck (*)

Laboratoire d'Aérodynamique, CNRS, 4ter Rte des Gardes, 92190 Meudon, France

(Reçu le 29 mai 1995, révisé le 1 décembre 1995, accepté le 7 décembre 1995)

PACS.52.25.Kn – Thermodynamics of plasmas

PACS.52.25.Jm – Ionization of plasmas

Résumé. — Un nouveau développement mathématique a permis d'adapter au cas d'un mélange gazeux en déséquilibre thermique la méthode de calcul des concentrations à l'équilibre de White et Dantzig. Le principe général de la méthode reste la recherche du minimum de l'enthalpie libre du mélange, mais les conditions du calcul ont changé puisque la température n'est plus unique : il sera donc possible de traiter le cas des mélanges plasmas où les électrons sont en général plus énergétiques que les espèces lourdes. Le développement mathématique et la mise en œuvre de l'algorithme sur micro-ordinateur sont décrits.

Abstract. — A new mathematical development has allowed the White and Dantzig method of calculating equilibrium concentrations to be applied to gas mixtures in thermal disequilibrium. The general principle of the method remains the search for the minimum free enthalpy of the mixture, but the calculation conditions have changed since the temperature is no longer uniform: it is therefore possible to deal with cases of mixtures of plasmas where the electrons are generally hotter than the heavier species. The mathematical development and the development of a micro-computer algorithm are described.

1. Introduction

La méthode de White, Johnson et Dantzig [1] représente un progrès important dans la détermination des concentrations à l'équilibre chimique dans les mélanges gazeux. Par rapport aux méthodes précédentes [2–6], elle offre l'avantage d'une mise en œuvre facile et rapide, notamment parce que le processus itératif de résolution est, en général, insensible aux valeurs initiales qui doivent être données aux variables. La qualité des résultats est également plus satisfaisante puisque le calcul mathématique ne suppose pas de linéariser ou de simplifier les expressions mathématiques du calcul. Pour autant, cette méthode suppose que le milieu est à l'équilibre thermodynamique complet, et elle ne peut donner les concentrations dans un milieu plasma, où la température électronique est souvent différente de celle des autres espèces ionisées ou neutres [7–9].

(*) Auteur auquel doit être adressée la correspondance (e-mail : dudeck@cnrs-bellevue.fr)

Compte tenu des besoins grandissants en matière de moyens de calcul sur les écoulements plasma, il est devenu nécessaire de pouvoir disposer d'un outil performant qui ne soit pas limité au cas de l'Équilibre Thermique Local complet (ÉTL). Le développement mathématique de la méthode de résolution de White et Dantzig est donc repris mais en supposant que le milieu est dans des conditions d'équilibre à deux températures : une pour l'ensemble des espèces lourdes (ions, atomes et molécules), et une autre pour les seuls électrons.

Grâce à un traitement approprié des équations, il est possible de conserver la forme générale des équations, et donc la structure générale de l'algorithme de calcul. La méthode de White, Johnson et Dantzig est supposée connue, et seul le développement à deux températures est présenté. Quelques détails de procédure sont donnés en ce qui concerne le fonctionnement de l'algorithme (Tab. I).

2. Équilibre chimique et enthalpie libre

L'équilibre chimique recherché est celui d'un système composite (chaque sous-système correspondant à une espèce) et contraint puisqu'une variable intensive de chaque sous-système (la température) est fixée. D'après Napolitano [10], un tel équilibre est obtenu en considérant le minimum de la fonction enthalpie libre [11–13] mais certains auteurs considèrent une fonction modifiée correspondant à une condition portant sur une affinité chimique introduisant les potentiels chimiques divisés par les températures des différentes espèces [14]. Ces descriptions sont présentées dans la référence [15].

La méthode de White et Dantzig suppose de ne prendre en compte que la nature chimique des espèces présentes dans le mélange sans préciser le schéma réactif pouvant décrire l'évolution de ce mélange. La fonction enthalpie libre est écrite comme la somme des potentiels chimiques qui correspondent aux espèces en présence. Chaque potentiel s'écrit lui-même en fonction de deux paramètres : un potentiel chimique standard, caractéristique de l'espèce concernée et ne dépendant que de la température, et le nombre de moles présentes dans le milieu, qui est ici la variable du problème.

Les potentiels chimiques standards qui se calculent à partir des fonctions de partition de chaque espèce sont aussi tabulés [16]. Ils s'expriment alors en fonction des variables d'état et des pressions partielles ou des nombres de moles, pour l'espèce k :

$$\mu_k(P, T) = \mu_k^0(T) + RT \ln \frac{P_k}{P_0} \quad (1)$$

où :

$$P_k = P \frac{x_k}{\sum_k x_k}$$

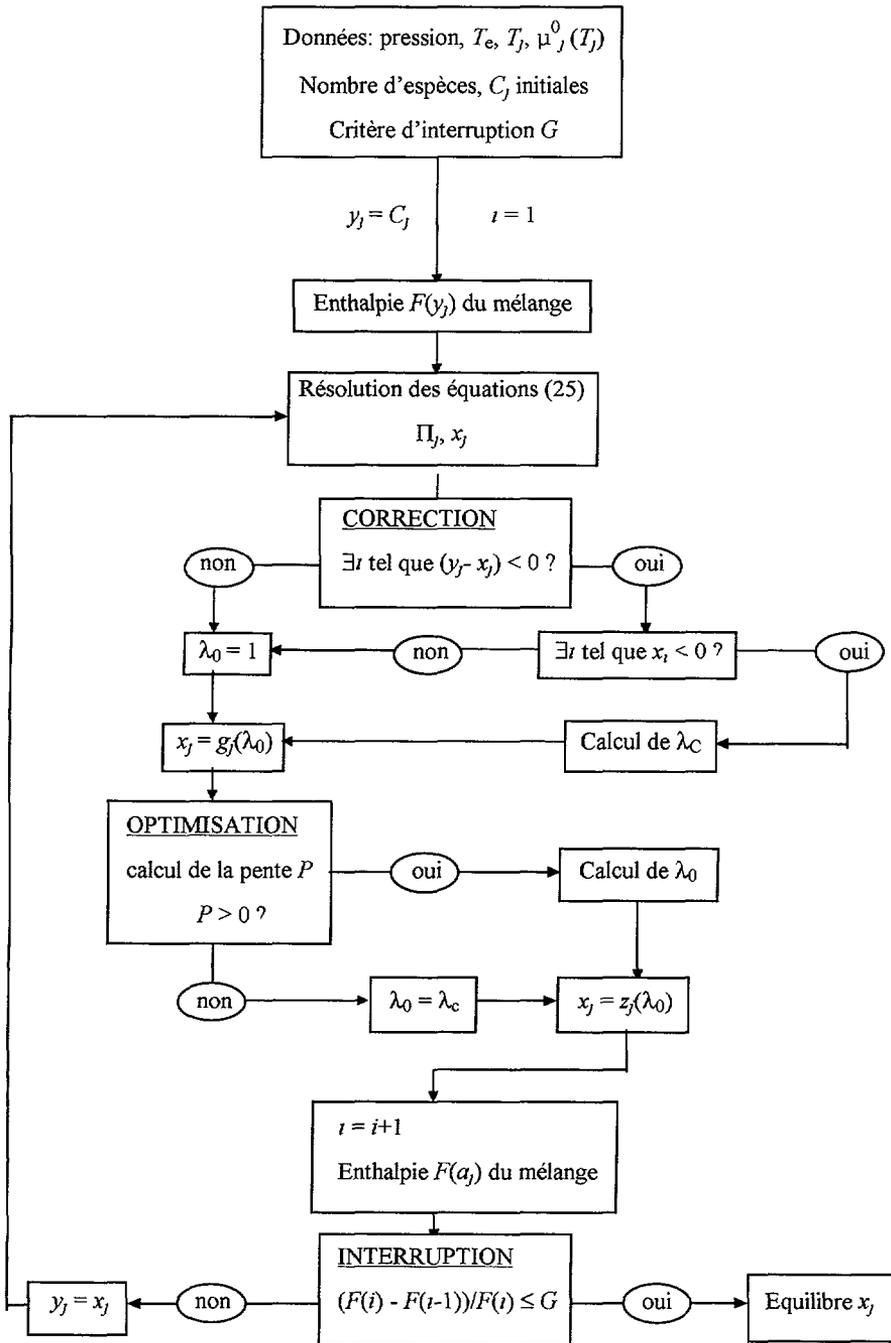
À titre d'exemple est traité le cas d'un milieu plasma à la température T , où la température des électrons est différente de celle des espèces lourdes. Les électrons sont repérés par l'indice $i = n$, et la température des électrons est $T_n = T_e > T$.

3. Développement du calcul

Pour des raisons pratiques, le calcul sera mené sur la fonction $F(X)$ représentant l'enthalpie libre divisée par RT , sans que le résultat ne soit changé. Soit $X = (x_i, i = 1..n)$ l'ensemble des nombres de moles des n espèces du modèle chimique retenu. La fonction de Gibbs F du

Tableau I. — Organigramme du calcul pour une température et une pression données.

[Diagram of the calculation for one temperature and one pressure.]



mélange s'écrit, dans le cas général du calcul à une température :

$$F(X) = \sum_{i=1}^n f_i(X) \quad (2)$$

$$\text{avec } f_i(X) = x_i \left[c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right] \quad (3)$$

$$\text{et } c_i = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

où :

- x_i est le nombre de moles de l'espèce i ,
- \bar{x} est le nombre total de moles ($\bar{x} = \sum_i x_i$),
- μ_i^0 est le potentiel chimique standard molaire de l'espèce i ,
- P et T sont respectivement la pression total et la température du mélange, R est la constante de gaz parfait,
- P_0 est la pression de référence (même unité que la pression P).

3.1. DEUX TEMPÉRATURES. — Pour le calcul d'équilibre d'un milieu caractérisé par deux températures, les expressions sont modifiées comme suit, où l'exposant (θ) repère les fonctions à deux températures :

$$F^{(\theta)}(X) = \sum_{i=1}^n f_i^{(\theta)}(X) \text{ où } f_i^{(\theta)}(X) = \theta_i x_i \left[c_i^{(\theta)} + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right]$$

$$f_i^{(\theta)}(X) = \theta_i x_i \left[c_i^{(\theta)} + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right] \quad (5)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \theta_{i \neq n} = 1 \\ \theta_n = \frac{T_e}{T} \geq 1 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} c_{i \neq n}^{(\theta)} = \frac{\mu_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{P}{P_0} \\ c_n^{(\theta)} = \frac{\mu_n^0(T_e)}{RT_e} + \ln \frac{P}{P_0} \end{cases} \quad (6)$$

Déterminer les concentrations à l'équilibre chimique revient à trouver les valeurs positives de X qui minimisent $F(X)$ et qui satisfont à la contrainte de masse :

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad j = 1, \dots, m \quad (7)$$

où :

- $i = 1, \dots, n$ correspond au modèle chimique complet,
- $j = 1, \dots, m$ correspond aux espèces définies comme espèces de base,
- a_{ij} est la matrice de décomposition du modèle chimique choisi sur les espèces de base (non uniques),
- b_j fixe la composition initiale en espèces de base réellement présentes ou non dans le milieu gazeux.

Par exemple, dans de l'air, trois espèces de base suffisent à décrire un ensemble quelconques d'espèces : N, O, e⁻. Sur cette base par exemple, N se décompose comme (1,0,0), NO comme (1,1,0) et NO⁺ comme (1,1,-1). Si la composition initiale du mélange contient 80 % d'azote, la matrice de bilan de masse, exprimée sur la base choisie, peut être par exemple : $b_j = (4, 1, 0)$. Les équations de bilan de masse sont les équations de conservation au sein desquelles se trouvent notamment la condition d'électro-neutralité.

3.2. RECHERCHE DU MINIMUM. — La fonction de Gibbs est exprimée pour un ensemble de valeurs $Y = (y_i, i = 1, \dots, n)$ quelconques mais strictement positives et vérifiant la contrainte de masse

$$F(Y) = \sum_{i=1}^n y_i \left[c_i + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} \right] \quad (8)$$

Elle est développée au deuxième ordre de Taylor au voisinage de Y en fonction des nouvelles variables : $\Delta_i = x_i - y_i$ (avec : $\bar{\Delta} = \bar{x} - \bar{y}$)

$$Q(X) = F(Y) + \sum_{i=1}^n \left. \frac{\partial F}{\partial x_i} \right|_{X=Y} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \right|_{X=Y} \Delta_i \Delta_k \quad (9)$$

Pour le calcul des dérivées partielles, la recherche d'expressions analytiques adaptées permettant de factoriser $Q(X)$ et de parvenir à l'inversion de matrice résolvant les équations est le point sensible du développement à deux températures. À partir des résultats bruts de la dérivation, on ajuste les expressions sans en changer la valeur en utilisant la propriété $\theta_{i \neq n} = 1$ pour faire apparaître ou disparaître les termes utiles ou gênants dans les expressions. On rappelle enfin que \bar{x} est fonction de x_i et qu'il contribue à chaque dérivée partielle.

Pour la dérivée première, aucune hypothèse n'est nécessaire sur i , et le calcul est conduit pour i quelconque :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_i}(X) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[f_i^{(\theta)}(X) + \sum_{k \neq i} f_k^{(\theta)}(X) \right] \\ &= \theta_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right) + \theta_i x_i \left(\frac{1}{x_i} - \frac{1}{\bar{x}} \right) + \sum_{k \neq i} \theta_k x_k \left(-\frac{1}{\bar{x}} \right) \\ &= \theta_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right) + \theta_i - \left(\frac{\sum_i \theta_i x_i}{\bar{x}} \right) \\ &= \theta_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right) + \theta_i - \left(\frac{\bar{x} - x_n + \theta_n x_n}{\bar{x}} \right) \\ \frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_i}(X) &= \theta_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right) - (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}} + (\theta_i - 1) \end{aligned} \quad (10)$$

Pour les dérivées secondes en revanche, il convient de distinguer les cas $i = n$ et $i \neq n$, et de calculer à partir de $\frac{\partial F}{\partial x_{i \neq n}}$ et $\frac{\partial F}{\partial x_n}$ les cinq expressions suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial x_{i \neq n}} \left(\frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_{i \neq n}} \right) (X) = \theta_i \left(\frac{1}{x_i} - \frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{k \neq i, k \neq n}} \left(\frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_{i \neq n}} \right) (X) = \theta_i \left(-\frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_n} \left(\frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_{i \neq n}} \right) (X) = \theta_i \left(-\frac{1}{\bar{x}} \right) - (\theta_n - 1) \frac{\bar{x} - x_n}{\bar{x}^2} \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_{i \neq n}} \left(\frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_n} \right) (X) = \theta_n \left(-\frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} \quad (14)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_n} \left(\frac{\partial F^{(\theta)}}{\partial x_n} \right) (X) = \theta_n \left(\frac{1}{x_n} - \frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} - \frac{\theta_n - 1}{\bar{x}} \quad (15)$$

On constate que les équations (11) et (15) sont identiques si on ajoute à la première $\left(-\frac{\theta_i - 1}{\bar{x}}\right)$ qui est nul pour $i \neq n$ et qui a la valeur adéquate pour $i = n$; on peut donc adopter une seule expression pour la dérivée seconde sur le même indice :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i^2}(X) = \theta_i \left(\frac{1}{x_i} - \frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} - \frac{\theta_i - 1}{\bar{x}}$$

De même, les équations (13) et (14) sont identiques en modifiant l'équation (13) avec : $\frac{\bar{x} - x_n}{\bar{x}^2} = \frac{1}{\bar{x}} \left(1 - \frac{x_n}{\bar{x}} \right)$ et $\theta_i = 1$ puisque $i \neq n$, et $\frac{\bar{x} - x_n}{\bar{x}^2} = \frac{1}{\bar{x}} \left(1 - \frac{x_n}{\bar{x}} \right)$. Enfin, l'équation (12) ressemble à (13) et (14) au facteur θ_n près ; on choisit donc de remplacer θ dans ces trois équations par $(\theta_i + \theta_k - 1)$ qui aura toujours une valeur correcte puisque les trois équations correspondent à $i \neq k$ de sorte qu'un seul des indices peut être égal à n .

Ainsi les trois expressions suivantes sont proposées pour les dérivées :

$$\frac{\partial F^{(\theta)}(X)}{\partial x_i} = \theta_i \left[c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}} \right] - (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}} + (\theta_i - 1) \quad (16)$$

$$\text{et } \begin{cases} \frac{\partial^2 F^{(\theta)}(X)}{\partial x^2} = \theta_i \left(\frac{1}{x_i} - \frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} - \frac{\theta_i - 1}{\bar{x}} \\ \frac{\partial^2 F^{(\theta)}(X)}{\partial x_i \partial x_{k \neq i}} = (\theta_i + \theta_k - 1) \left(-\frac{1}{\bar{x}} \right) + (\theta_n - 1) \frac{x_n}{\bar{x}^2} \end{cases} \quad (17)$$

L'équation (9) devient alors

$$Q^{(\theta)}(X) = F^{(\theta)}(Y) + \sum_{i=1}^n \theta_i \left(c_i^{(\theta)} + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} \right) \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \theta_i y_i \left(\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{\bar{y}} \right)^2 + \bar{\Delta} (\theta_n - 1) \left(\frac{\Delta_n}{\bar{\Delta}} - \frac{y_n}{\bar{y}} \right) \quad (18)$$

La condition d'existence et d'unicité des solutions est vérifiée : la fonction $F^{(\theta)}$ est convexe, car $\frac{\partial^2 F^{(\theta)}}{\partial x_i^2} > 0$. En effet, pour $i \neq n$ puisque $\theta_n \geq 1$ et $x_i < \bar{x}$, et pour $i = n$, en factorisant la dérivée seconde, on obtient

$$\frac{\partial^2 F^{(\theta)}(X)}{\partial x_n^2} = \frac{\bar{x} - x_n}{\bar{x}^2 x_n} [\theta_n (\bar{x} - x_n) + x_n]$$

où le crochet et le quotient sont positifs tous les deux.

Pour déterminer le point de calcul suivant (c'est-à-dire les X), il convient de minimiser $Q(X)$, tout en imposant que ces X vérifient la contrainte de masse (7). Pour cela, la fonction est écrite en introduisant les multiplicateurs de Lagrange π_{ij}

$$L^{(\theta)}(X) = Q^{(\theta)}(X) + \sum_{j=1}^m \pi_j \left[b_j - \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i \right] \quad (19)$$

Le minimum de la fonction est obtenu pour $\frac{\partial L^{(\theta)}}{\partial x_i} = 0$ soit :

$$\theta_i \left[c_i^{(\theta)} + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} \right] + \theta_i \left[\frac{x_i}{y_i} - \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \right] - \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} + (\theta_i - 1) = 0 \quad (20)$$

De cette équation sont déduites les inconnues x_i

$$x_i = -y_i \left[c_i^{(\theta)} + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} \right] + \frac{y_i}{\bar{y}} \bar{x} + \frac{y_i}{\theta_i} \left(\sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} \right) - y_i \frac{\theta_i - 1}{\theta_i} \quad (21)$$

où on notera que les Y sont connus tandis que \bar{x} et π_j sont les $m + 1$ inconnues du problème. Ainsi a-t-on réduit la dimension du système d'équations. Les x_i sont introduites dans l'équation de bilan de masse (7), qui impose que les valeurs de sortie vérifient la condition imposée aux valeurs d'entrée :

$$\sum_i a_{ij} \left[\frac{y_i}{\theta_i} \sum_{j'} \pi_{j'} a_{ij'} \right] + b_j u = \sum_i a_{ij} y_i \underbrace{\left[c_i^{(\theta)} + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} \right]}_{\text{noté : } f_i(Y)} + a_{nj} y_n \left(\frac{\theta_n - 1}{\theta_n} \right) \quad (22)$$

où on a effectué le changement de variable :

$$u = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} - 1. \quad (23)$$

En posant encore

$$\rho_{jj'} = \sum_i \left(a_{ij} a_{ij'} \frac{y_i}{\theta_i} \right) \quad (24)$$

et en remplaçant, on obtient m équations ; la $(m + 1)^{\text{ème}}$ sera obtenue par sommation sur i des équations (21). On obtient alors le système complet

$$\begin{cases} \sum_{j'=1}^m \rho_{jj'} \pi_{j'} + b_j u = \sum_{i=1}^n a_{ij} f_i(Y) + a_{nj} y_n \frac{\theta_n - 1}{\theta_n} \\ \sum_{j'=1}^m \left(b_{j'} + y_n a_{nj'} \frac{\theta_n - 1}{\theta_n} \right) \pi_{j'} = \sum_{i=1}^n f_i(Y) + y_n \frac{\theta_n - 1}{\theta_n} \end{cases} \quad (25)$$

Les équations (25) représente un système de $(m + 1)$ équations linéaires à coefficients constants et à $(m + 1)$ inconnues : les π_i et u . Connaissant les Y , la résolution du système conduit à déterminer π_i et u , et donc les x_i . Autour de ces nouvelles valeurs, il est possible, sous certaines conditions, de procéder à un nouveau calcul, et d'amorcer ainsi un processus itératif.

4. Procédure de résolution

Le processus itératif de calcul suppose de :

- choisir un ensemble Y de valeurs strictement positives vérifiant la contrainte de masse (7),
- calculer les seconds membres des équations du système grâce aux équations (5) et (6), ainsi que les coefficients $\rho_{jj'}$ par (24),
- résoudre les équations (25), par simple inversion et produit de matrices pour obtenir les valeurs de u et des π_i ,
- calculer \bar{x} à partir de (23), puis calculer les x_i par (21).

Comme l'impose l'équation (22), ces X vérifient (7), et s'ils sont positifs, ils remplissent les conditions imposées aux Y ; ils pourront alors servir de point de départ à une nouvelle itération jusqu'à vérification d'un critère de convergence.

5. Conditions de poursuite du processus itératif

La recherche du minimum n'est pas menée sur la fonction de Gibbs, mais sur son approximation quadratique autour du point de départ du calcul. Cette dernière fonction est parabolique, et elle n'est proche de la fonction de Gibbs que dans le voisinage du point de calcul, de sorte qu'elle puisse s'en éloigner sensiblement en dehors de ce voisinage. En particulier, le minimum de la fonction parabolique peut se trouver plus éloigné du minimum de la fonction de Gibbs que le point de départ du calcul : il y a alors divergence du calcul ; et il est même possible qu'il soit situé à gauche de l'axe des ordonnées : il conduit alors à une valeur négative, qui n'a aucun sens physique et qui ne permet pas d'amorcer une nouvelle itération. Il faut donc corriger les solutions lorsqu'elles sont négatives, mais aussi les optimiser lorsque le minimum de G est dépassé ; enfin le processus doit être interrompu lorsqu'une valeur suffisamment proche du minimum est atteinte.

Le calcul est exposé dans le cas général, mais pour clarifier la présentation, les graphiques présentés sont tirés de l'étude d'un cas particulier où la fonction de Gibbs peut s'exprimer avec une seule variable. Cela est par exemple le cas lorsque l'ensemble des espèces retenues contient une seule espèce de plus que l'ensemble des espèces de base : les équations de bilan de masse permettent alors d'éliminer toutes les variables sauf une, en fonction de laquelle toutes les autres peuvent être exprimées. Un modèle d'argon à trois espèces Ar , Ar^+ e^- et deux espèces de base Ar , e^- , est choisi. On rappelle les équations (7), et on les utilise pour exprimer les variables x_i en fonction par exemple de $x_2 = x$ et pour écrire les paramètres Δ en fonction $\Delta_2 = \Delta$. On obtient alors le changement de variable complet

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} x_2 = x \\ x_1 = 1 - x \\ x_3 = x \\ \bar{x} = 1 + x \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \Delta_2 = \Delta \\ \Delta_1 = -\Delta \\ \Delta_3 = \Delta \\ \text{où : } \Delta = x - y \end{cases}$$

qui conduit aux expressions à une seule variable des équations du problème, c'est à dire des expressions (2) et (4) de la fonction de Gibbs, et de l'expression (18) de son approximation quadratique :

$$F(x) = C_1 + \ln \frac{1-x}{1+x} + x \left[C_2 + \ln \frac{x^2}{1-x^2} \right]$$

et

$$Q(x) = F(y) + \left[C_2 + \ln \frac{y^2}{1-y^2} \right] \Delta + \frac{\Delta^2}{y(1-y^2)}$$

où x est l'inconnue, et y la valeur de la variable autour de laquelle on développe la fonction (ou encore : y est le point d'entrée et x est le point de sortie du calcul).

Les coefficients C_1 et C_2 sont reliés aux grandeurs physiques du problème par

$$C_1 = \frac{\mu_1^0}{RT} + \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{\mu_2^0 + \mu_3^0 - \mu_1^0}{RT} + \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\text{avec à } 5000 \text{ K : } \frac{\mu_1^0}{RT} = -23,32 \quad \frac{\mu_2^0}{RT} = 14,19 \quad \text{et} \quad \frac{\mu_3^0}{RT} = -7,22$$

Les figures sont représentées pour $x \in [-1, +1]$. On rappelle que les valeurs négatives, si elles n'ont pas de sens physique, doivent être envisagées parce que le processus mathématique peut les produire. On note qu'en abscisse, x est un nombre de moles, et qu'en ordonnée est représentée la fonction de Gibbs divisée par RT qui a aussi la dimension d'un nombre de moles. Les coefficients C_1 et C_2 retenus pour les représentations graphiques ne sont pas forcément ceux qui correspondent aux valeurs physiques ; ils sont adaptés à rendre les figures plus lisibles

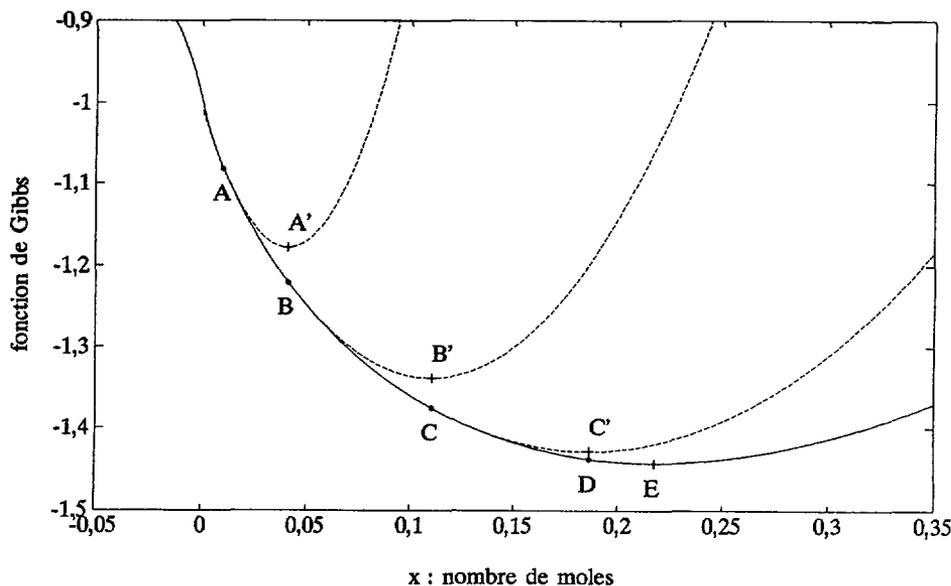


Fig. 1. — Représentation graphique du processus de calcul.

[Graphic presentation of the calculation process.]

5.1. DÉROULEMENT DU PROCESSUS. — La figure 1 présente graphiquement le mode de progression le plus général pour le calcul. Le point de départ du calcul est fixé en (A), correspondant à $x = x_1 = 0,01$. La fonction Q est représentée, c'est une parabole, et son minimum est déterminé et repéré : (A'), correspondant à $x = x_2$. $F(x_2)$ est calculé à cette abscisse : il correspond au point (B) de la fonction. En (B), le processus est repris ; et ainsi de suite jusqu'au minimum de la fonction. Le graphe montre trois étapes successives en (A), (B) et (C), et on a placé en (E) le minimum de la fonction F .

Ce schéma montre la base de la méthode qui convient dans le cas général. Dans certains cas pourtant, elle ne suffit pas et peut se trouver bloquée ou simplement ralentie. On est alors amené à lui apporter des corrections qui sont maintenant décrites.

5.2. CORRECTION. — Il s'agit maintenant de corriger les solutions lorsqu'elles sont devenues négatives au cours du processus précédent. Le début du processus est représenté graphiquement sur la figure 2 où le point de départ du calcul est fixé en (A), correspondant à : $x = x_1 = 0,25$. On constate alors que le minimum de la fonction parabolique $Q(x)$ est obtenu en (A') pour $x \ll 0$. Il est clair qu'il est impossible de reprendre le processus pour le point (B) de même abscisse qui lui correspond sur la fonction.

On développe dans le cas général la manière de procéder pour revenir à des valeurs positives. Rappelant que les y_i sont les valeurs d'entrée et les x_i les valeurs de sortie d'une itération du calcul, on définit $Z = \{z_i, i = 1, \dots, n\}$ un ensemble de valeurs intermédiaires par :

$$z_i = y_i + \lambda(x_i - y_i) = y_i + \lambda\Delta_i \quad (26)$$

où $\lambda \in [0, 1] \subset \mathbb{R}$.

Il est évident que les z_i vérifient la contrainte de masse (7) comme x_i et y_i et qu'ils pourront amorcer le calcul eux-aussi.

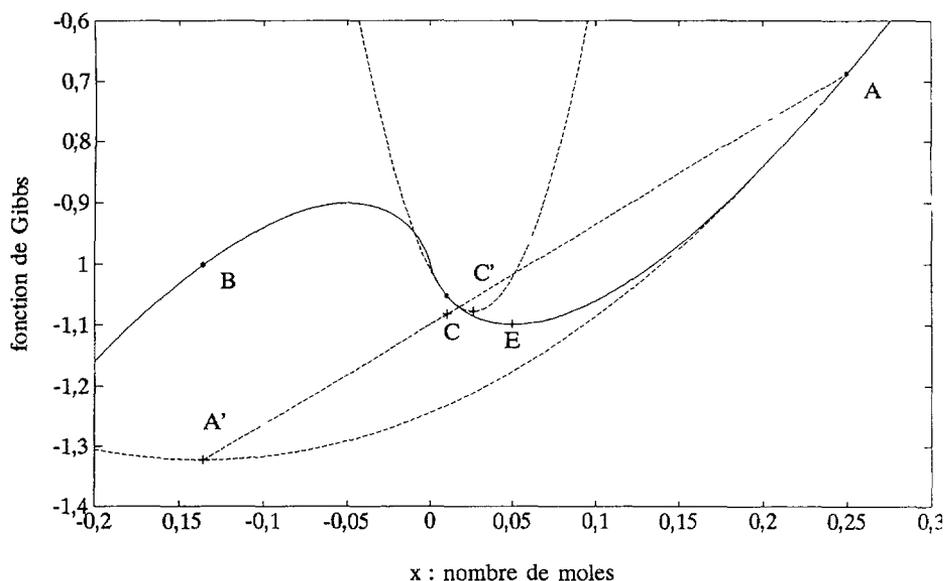


Fig. 2. — Correction des valeurs devenues négatives.

[Correction for negatives values.]

On cherche la valeur de λ pour laquelle $z_i > 0$. Soit $I = \{i \in [1, n] / \Delta_i \leq 0\}$ l'ensemble des numéros des espèces dont la valeur a diminué sur un pas de calcul ($\Delta < 0$). On écrit alors :

$$\lambda_C = \inf \left[1_I^{\min} \left(\frac{-0,999y_i}{\Delta_i} \right) \right]$$

On notera que cette valeur de λ correspond en théorie à $x_i > 0$, ce qui n'a pas de sens pour un calcul numérique ; on a donc choisi une valeur minimale non nulle mais significative pour ne pas conduire à des dépassements de capacité du calculateur : c'est ce qui explique la présence du coefficient $0,999 = 1 - 10^{-3}$ dans l'expression précédente. On corrige alors les valeurs des solutions puisque les $z_i^{(C)}$ calculés à partir de λ_C sont positifs et vérifient le bilan de masse (7). Dans le cas particulier de notre modèle à une variable, on a représenté entre (A) et (A'), l'ensemble des z pour $\lambda \in [0, 1]$ par un segment de droite, et sur ce segment de droite on a placé la solution positive retenue, (C), qui correspond ici à $\lambda_C = 0,62$.

Pour les nouvelles valeurs des solutions $z_i^{(C')}$ en (C'), le processus normal est repris. on notera que (E) représente toujours le minimum de la fonction de Gibbs.

5.3. OPTIMISATION. — Il s'agit ici d'empêcher la divergence du calcul qui peut intervenir lorsque le minimum de la fonction F a été dépassé. C'est évidemment le cas de la figure 3 puisque le calcul conduit à une solution négative, mais d'autres cas où la solution est encore positive peuvent conduire au dépassement du minimum, comme le montre cette figure. Ici pour un autre point de départ du calcul ($x = x_1 = 0,15$, point (A)), il apparaît bien que pour la solution résultant du pas de calcul précédent – point (A') –, l'ordonnée de la fonction – point (B) – atteint une valeur supérieure à celle qu'elle avait au point de départ du calcul – point (A). On peut, dans le cas général, calculer P , la pente de la droite joignant le point de départ d'un calcul et le point sur la fonction correspondant à la solution, ici par exemple $P_{\{AB\}}$.

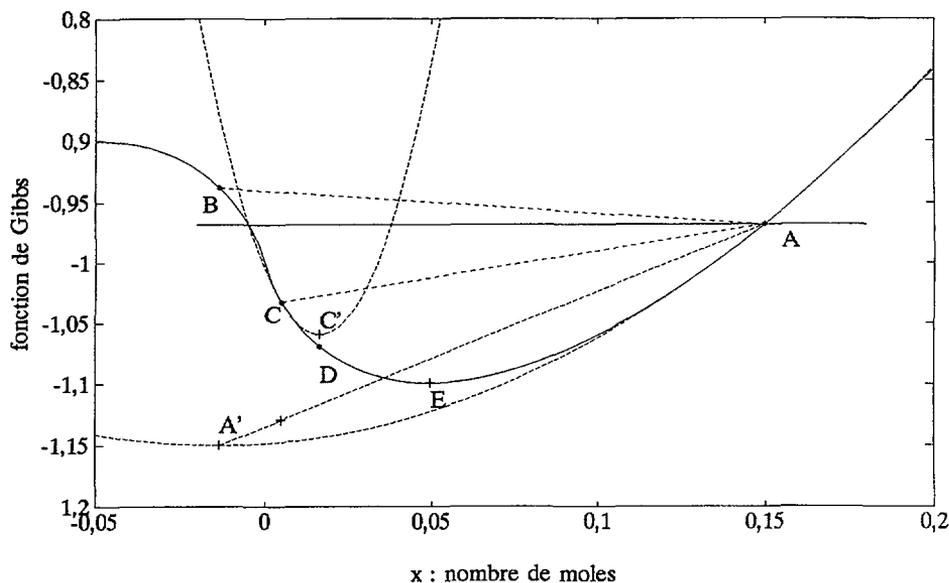


Fig. 3. — Représentation graphique de l'optimisation du processus à l'approche de la solution.

[Graphic presentation of the optimization process near the solution.]

De la même manière que pour la correction, on reprend Z l'ensemble des valeurs intermédiaires définies par l'expression (26) avec λ , et on cherche la valeur du paramètre λ pour laquelle la pente $P_{[AZ]}$ reste négative, c'est-à-dire pour que le segment $[AZ]$ reste sous l'horizontale. On constate que c'est faux pour le point (B) sur la figure, mais vrai pour le point (C) (l'effet est accentué sur la figure).

Cette pente est visible sur le graphique, et on peut la calculer par :

$$P = \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} = \frac{dF(Z)}{dZ} \frac{dZ}{d\lambda} = \sum_i \left. \frac{\partial F}{\partial x_i} \right|_{x=Z} \frac{\partial z_i}{\partial \lambda} = \sum_i \Delta_i \left(c_i + \ln \frac{y_i + \lambda \Delta_i}{\bar{y} + \lambda \bar{\Delta}} \right) \quad (27)$$

Si $P \geq 0$ on recherche par dichotomie une valeur de $\lambda_0 \in [0, \lambda_C]$ pour laquelle P sera redevenue négative. On note alors :

$$\lambda_0 = \inf[\lambda/P \in [-10^{-14}, -10^{-18}], \lambda_C] \quad (28)$$

Les bornes de l'intervalle que l'on impose à P ont été déterminées au cours de la mise au point de l'algorithme de résolution. C'est un des points délicats de la mise en œuvre de la méthode : des valeurs inadaptées peuvent conduire le processus à ne jamais parvenir aux solutions.

Les valeurs de sortie sont finalement définies par (28) avec $\lambda = \lambda_0$, et le calcul se poursuivra avec $x_i = z_i^{(0)}$ comme valeurs d'entrée pour l'itération suivante.

5.4. INTERRUPTION. — À la fin de chaque itération la fonction de Gibbs totale est calculée avec les x_i , alors qu'elle avait été calculée avec les y_i au début du processus itératif. On dispose donc des fonctions de Gibbs avant et après une itération du processus. On choisit d'interrompre le processus de calcul lorsque :

$$\frac{F(X) - F(Y)}{F(X)} \leq G$$

Tableau II. — *Tableau des potentiels chimiques.*

[Table of chemical potentials.]

i	y_i	espèces	N	O	e^-	$\mu^0, (200 \text{ K})$	$\mu^0, (400 \text{ K})$
1	5,8	N	1	0	0	7,796	- 8,028
2	5,0	N ₂	2	0	0	- 26,942	- 29,481
3	0,3	N ₃	3	0	0	- 8,048	- 24,718
4	0,3	O	0	1	0	- 6,704	- 15,873
5	0,3	O ₂	0	2	0	- 28,764	- 31,450
6	0,3	O ₃	0	3	0	- 26,176	- 34,713
7	0,3	NO	1	1	0	- 23,928	- 29,309
8	0,3	NO ₂	1	2	0	- 32,666	- 37,667
9	0,3	NO ₃	1	3	0	- 33,820	- 41,711
10	0,3	N ₂ O	2	1	0	- 27,242	- 33,820
11	0,3	N ₂ O ₃	2	3	0	- 41,849	- 51,422
12	0,3	N ₂ O ₄	2	4	0	- 47,620	- 56,741
13	0,3	N ₂ O ₅	2	5	0	- 54,996	- 66,029
14	1,0	N ⁺	1	0	-1	93,888	35,857
15	1,0	N ₂ ⁺	2	0	-1	65,256	17,668
16	0,1	O ⁺	0	1	-1	75,549	26,899
17	0,1	O ₂ ⁺	0	2	-1	43,657	5,942
18	0,3	NO ⁺	1	1	-1	33,846	1,682
19	0,3	N ₂ O ⁺	2	1	-1	48,316	4,102
20	1,0	N ⁻	1	0	1	4,916	- 11,138
21	1,0	N ₂ ⁻	2	0	1	- 21,691	- 28,963
22	0,2	O ⁻	0	1	1	- 17,292	- 22,224
23	0,2	O ₂ ⁻	0	2	1	- 34,434	- 36,030
24	0,4	e ⁻	0	0	1	- 6,393	- 7,446

où G est adapté au problème posé et a été déterminé lors de la mise au point de l'algorithme ; 10^{-14} est une valeur courante, mais elle pourra être relevée dans certains cas difficiles. On écarte un critère qui examinerait la stabilité des concentrations entre deux pas de calcul consécutifs parce que les basses concentrations sont sujettes à de brusques variations, de sorte que le critère devrait changer d'une espèce à l'autre, et au cours du temps pour la même espèce.

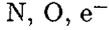
6. Exemple de résolution

Pour illustrer la méthode, on présente l'étude d'un cas concret correspondant à un plasma d'air contenant 82 % d'azote et 18 % d'oxygène, pour lequel on considère vingt-quatre espèces décomposées sur trois espèces de base. La liste des espèces du modèle chimique est donnée par :

N, N₂, N₃, O, O₂, O₃, NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅

N⁺, N₂⁺, O⁺, O₂⁺, NO⁺, N₂O⁺ N⁻, N₂⁻, O⁻, O₂⁻, e⁻

tandis que celles des espèces de base est donnée par :



La température T des espèces lourdes varie entre 300 K et 4 500 K, tandis que celle des électrons $T_e = T + 1\,500$ K, varie respectivement entre 1 800 K et 6 000 K. Dans le tableau II, les potentiels chimiques sont donnés pour deux valeurs de T : 2 000 K et 4 000 K. Ils sont extraits des tables Janafs [16], et sont exprimés en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

La matrice de décomposition a_{ij} est également donnée dans le tableau II avec les valeurs initiales donnée aux variables pour amorcer le calcul. La matrice b_j qui fixe la contrainte de masse est enfin donnée par : $b_j = (41, 9, 0)$, ce qui correspond à 82 % d'azote et 18 % d'oxygène (pourcentages en volume). La valeur de la pression est fixée à 133 Pa ; celle du paramètre d'interruption du calcul à 10^{-14} , ce qui suffit largement à fournir des valeurs fiables des concentrations.

La représentation graphique (Figs. 4 et 5) présente les fractions molaires des espèces retenues en fonction de la température ; elles sont calculées à partir des nombres de moles x_i que le calcul fournit comme dernières valeurs de sortie.

L'obtention de ces résultats n'a pas nécessité plus de dix minutes de calcul en utilisant un micro-ordinateur 80286 avec co-processeur de calcul 80287, et n'a posé aucunes difficultés, le code de calcul étant écrit en langage MATLAB.

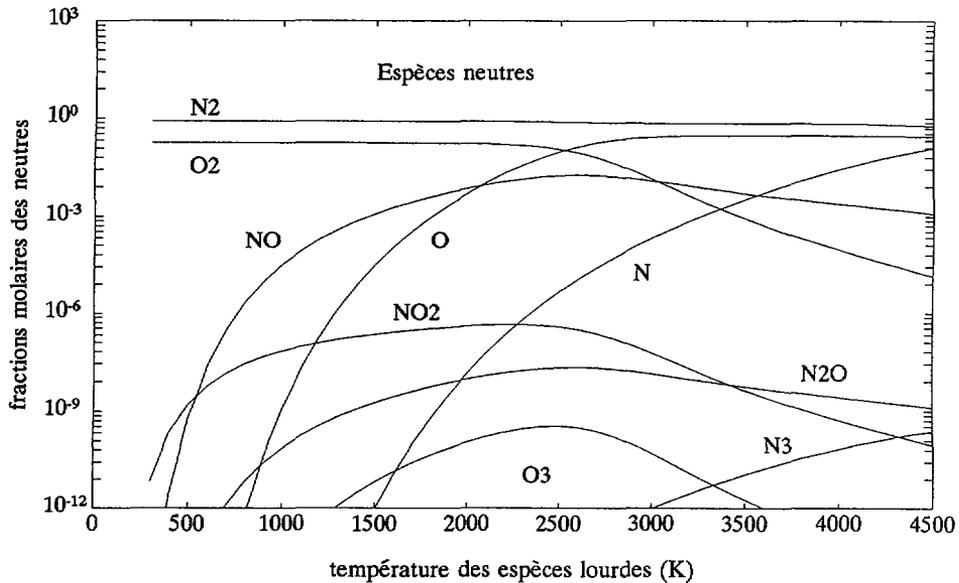


Fig. 4. — Fractions molaires des espèces neutres en fonction de la température des espèces lourdes dans un plasma d'air à deux températures (24 espèces, pression : 133 Pa).

[Neutral molar fraction of two-temperatures air plasma versus heavy particle temperature (24 species, pressure: 133 Pa).]

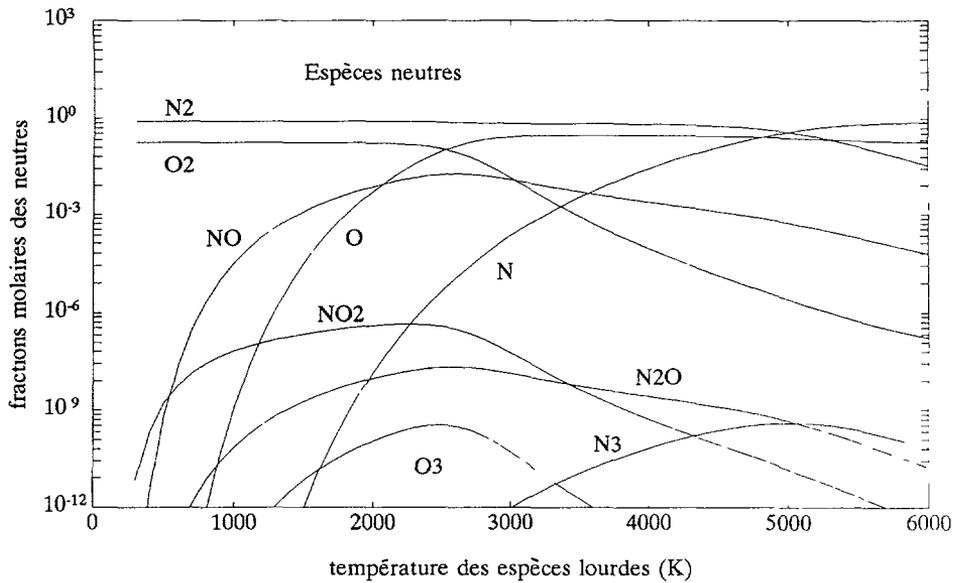


Fig. 5. — Fractions molaires des espèces neutres en fonction de la température des espèces lourdes dans un plasma d'air à une température (24 espèces, pression : 133 Pa).

[Neutral molar fractions of one-temperature air plasma *versus* heavy particle temperature (24 species, pressure: 133 Pa).]

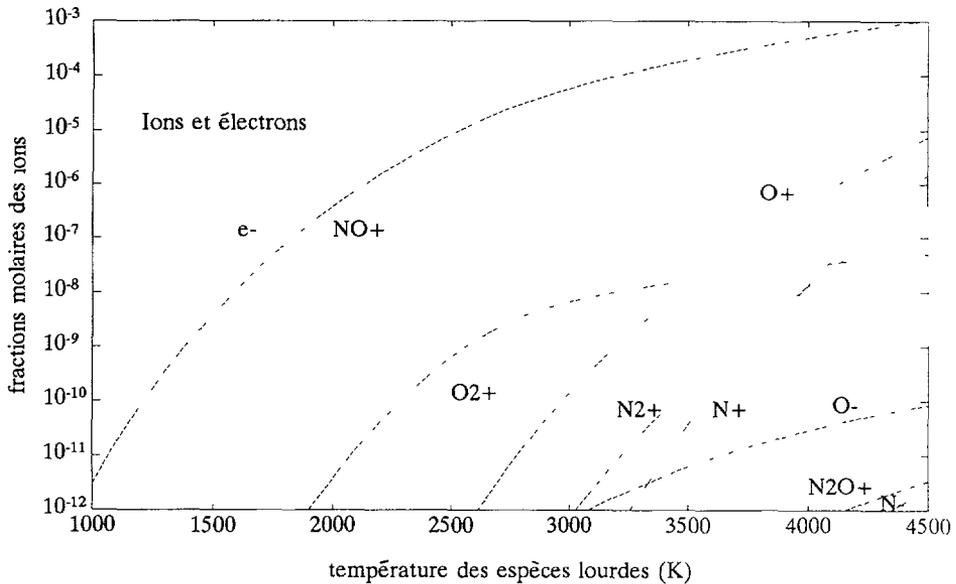


Fig. 6. — Fractions molaires des espèces ioniques en fonction de la température des espèces lourdes dans un plasma d'air à deux températures (24 espèces, pression : 133 Pa).

[Ion molar fractions of two-temperature air plasma *versus* heavy particle temperature (24 species, pressure: 133 Pa).]

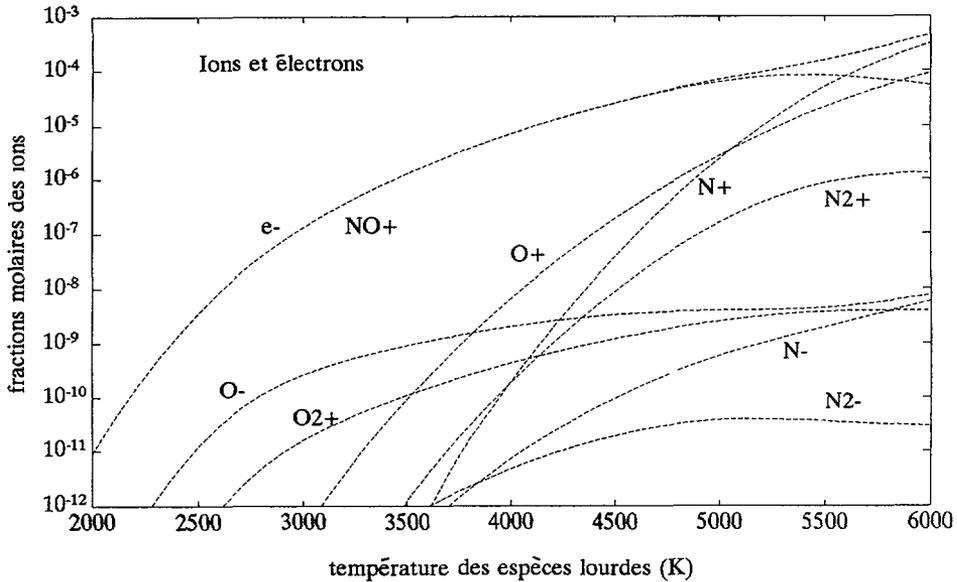


Fig. 7. — Fractions molaires des espèces ioniques en fonction de la température des espèces lourdes dans un plasma d'air à une température (24 espèces, pression : 133 Pa).

[Ion molar fractions of one-temperature air plasma *versus* heavy particle temperature (24 species, pressure: 133 Pa).]

7. Avantages et inconvénients des différentes méthodes de calcul d'équilibre chimique

La recherche des concentrations à l'équilibre dans un mélange chimique est un problème ancien qui a suscité de nombreuses études, et qui a conduit au développement de méthodes de calcul se répartissant en deux grandes familles :

- celles qui traitent les lois d'action de masse (Huff [2, 4], Brinkley [3, 4, 6], notre méthode de résolution directe [6]),
- celles qui minimisent l'enthalpie libre (White, Johnson & Dantzig [1, 6], notre présent développement [5]).

7.1. MÉTHODES À PARTIR DES LOIS D'ACTION DE MASSE. — Ce sont les plus anciennes ; elles résolvent les équations de différentes manières : Huff linéarise toutes les équations et résout un système de Cramer ; Brinkley réduit le nombre d'équations en introduisant la notion d'espèce de base, mais sur le système réduit, les expressions sont également linéarisées (le logarithme est développé au premier ordre) ; enfin nous avons également développé une méthode qui résout les équations d'action de masse sans les linéariser, en utilisant un programme de résolution non linéaire.

En absence de moyens de calculs performants, il fallait se ramener à un problème analytiquement soluble : c'est l'objet de la méthode de Huff. Celle de Brinkley améliore considérablement les possibilités en réduisant la dimension du système de Cramer : la complexité du mélange ne change rien à la facilité de résolution. Il est possible de vérifier *a posteriori* les résultats en

évaluant comment ils satisfont aux différentes équations. Pour tous ces avantages, on tolère de devoir linéariser tout ou partie des équations.

Avec le développement des moyens informatiques, ces méthodes ont été très largement diffusées. Le nombre d'itérations n'est plus limité, de sorte que les valeurs d'entrée peuvent être choisies sans précaution. C'est ce qui nous a conduit à développer une méthode directe traitant numériquement les équations non linéaires.

Là sont alors apparues les limites de ces méthodes : les équations sont simples et les algorithmes de calcul sont rapidement écrits, mais les temps de calcul sont très longs. De plus, le calcul se montre très sensible à la valeur d'entrée, et les divergences sont très fréquentes. Enfin, le calcul n'est plus capable de progresser dès que certaines espèces deviennent trop rares en valeur relative. Il n'est donc resté que l'avantage de pouvoir vérifier directement les solutions.

Dans la comparaison entre notre développement direct et Brinkley, il ressort que nos résultats sont plus précis, tandis que les divergences du calcul sont plus fréquentes. Nous avons constitué des tables de référence pour valider les autres calculs.

7.2. MÉTHODES PAR L'ENTHALPIE LIBRE. — La méthode de White présente comme avantage principal de pas linéariser les équations. On utilise cependant une méthode approchée pour identifier le minimum d'une fonction caractérisant l'équilibre. La validité du résultat est liée à la précision avec laquelle on désire approcher ce minimum. Autre avantage, la rapidité de la convergence du calcul, totalement indifférente au nombre d'espèces et aux valeurs d'entrée. Le seul inconvénient se trouve dans la mise au point de la méthode, en particulier pour l'étude de la forme analytique des équations permettant d'ajuster au mieux les valeurs des différents paramètres de contrôle. Nous avons pu vérifier que cette méthode donnait des résultats fiables (par comparaison aux références) à mieux que 10^{-6} en valeur relative pour les quinze premières décades (il faut admettre cependant des fluctuations pour les espèces dont les fractions molaires sont en dessous de 10^{-18} sans toutefois que cela empêche la convergence du calcul ni la fiabilité des résultats pour les espèces dominantes).

Notre développement à deux températures conserve intacts les avantages de la méthode de White, Johnson & Dantzig. Ne nécessitant aucune hypothèse supplémentaire pour la conduite du calcul analytique, notre méthode conserve le champ d'application initial de cette méthode. Nous avons supposé que les résultats des calculs étaient aussi fiables que ceux obtenus à l'équilibre thermique, bien que nous n'ayons pas de résultats en référence pour ces calculs à deux températures.

8. Conclusion

Les avantages de la méthode employée sont nombreux. Bien que les équations mathématiques ne soient ni simplifiées ni linéarisées, la grande facilité de la mise en œuvre est restée intacte et la convergence est totalement indépendante des valeurs initiales retenues pour amorcer le calcul. Pour l'application de cette méthode, les potentiels chimiques standards des espèces chimiques retenues pour l'étude doivent seulement être connus ; ces potentiels sont tabulés dans divers ouvrages, mais ils peuvent aussi être calculés à partir des fonctions de partition si on souhaite une plus grande précision. Le développement proposé qui correspond au cas d'un mélange en déséquilibre thermique n'a nécessité aucune hypothèse supplémentaire par rapport au cas de l'équilibre complet, de sorte que le domaine d'application n'a pas été réduit. Ce nouveau développement augmente au contraire très sensiblement le champ d'exploration accessible puisque toute la physique des écoulements plasma concerne des milieux où la température n'est pas unique principalement lorsque la température des électrons est différente de celle des autres espèces. Tel qu'il est proposé, le développement mathématique convient pour

un mélange à deux températures ; mais la méthode utilisée peut être étendue sans difficulté à un mélange à trois températures, ce qui doit être envisagé dès que l'étude porte, par exemple, sur l'ensemencement d'un écoulement plasma. La validité de la méthode a été confirmée par comparaison des résultats avec ceux obtenus par la résolution du système des équations d'action de masse et des équations de conservation : il est donc possible de vérifier *a posteriori* que les solutions vérifient les équations. Quelques calculs menés par les deux méthodes sur des cas particuliers caractéristiques ont été comparés, et la fiabilité de la méthode nouvelle a été sans défaut.

Bibliographie

- [1] White W.B., Johnson S.M. et Dantzig G.B., *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 751-755.
- [2] Aubreton J., Thèse d'État de l'Université de Limoges (France, février, 1985).
- [3] Brinkley S.R., *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 107-110.
- [4] Danton C., Thèse de l'Université Paris-Sud (France, avril 1988).
- [5] Cayet S., Densité des espèces dans un jet à basse pression de plasma air-vapeur d'eau en proportions variables. Expériences et modélisation, Thèse de l'Université Paris-Sud (France, décembre 1993).
- [6] Cayet S. et Dudeck M., Trois méthodes de calcul des concentrations d'équilibre. Rapport du Laboratoire d'Aérodynamique, R93-7 (juin 1993).
- [7] Couris S., Zissis G., Aubès M. et Damelin court J.J., Investigation of the departures from local Thermodynamic equilibrium and their influence on 6^3P Levels population in high pressure mercury discharges, XIX Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), (Belgrade, Yougoslavie, juillet 1989).
- [8] Couris S., Zissis G., Aubès M. et Damelin court J.J., Influence of the two-temperature hypothesis on the electrical characteristics of high pressure mercury discharge plasma, Fifth Int. Symp. on the Sciences & Technology of Light Sources (York, Grande-Bretagne, septembre 1989).
- [9] Bacri J. et Gomes A.M., Bilan en électrons dans un milieu en non ETLC : écarts entre les températures des électrons et des particules lourdes, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **10** (1977) 2165-2176.
- [10] Napolitano L., Thermodynamique des systèmes composites, (Gauthier-Villars, Ed., Paris, 1971).
- [11] André P., Partition function and Concentrations in Plasmas out of Thermal Equilibrium, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23** (1995) 453-458.
- [12] André P., Abbaoui M., Lefort A. et Parizet M.J., Numerical method and composition in multitemperature plasmas; application to an Ar-H₂ mixture, à paraître dans *Plasmas Chem. Plasma Process.*
- [13] André P., Numerical method and composition at and out of chemical equilibrium in a multitemperature plasma. Application to a pure nitrogen plasma, à paraître dans *Contribution to Plasma Phys.*

- [14] van de Sanden R., The expanding plasma jet: experiments and model, Thèse de l'Université de Technologie d'Eindhoven (Pays-Bas, décembre 1991).
- [15] Giordano G, Thermodynamic equilibrium of multi-temperature gas mixtures. Nato Conference (Maratea, Italie, avril 1995).
- [16] Chase M.W. Jr., Davies C.A., Downey J.R. Jr., Frurip D.J., Mc Donald R.A. et Syverud A.N.. Janaf Thermodynamical Tables, Third Edition - *J. Phys. & Chem. Ref. Data* 14 suppl. n°1 (1985).