

# 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, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS,  
118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France*

[harry@laplace.univ-tlse.fr](mailto:harry@laplace.univ-tlse.fr)

## Résumé

Ce travail présente le calcul de la 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 au premier ordre de Debye-Hückel et au 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 et mélange air/méthane), ainsi que des paramètres d'entrée (pression, température, paramètres de Lennard-Jones (12-6)) selon le cas.

## Mots clés

Compositions chimiques, propriétés thermodynamiques, haute pression, air-méthane.

## Introduction

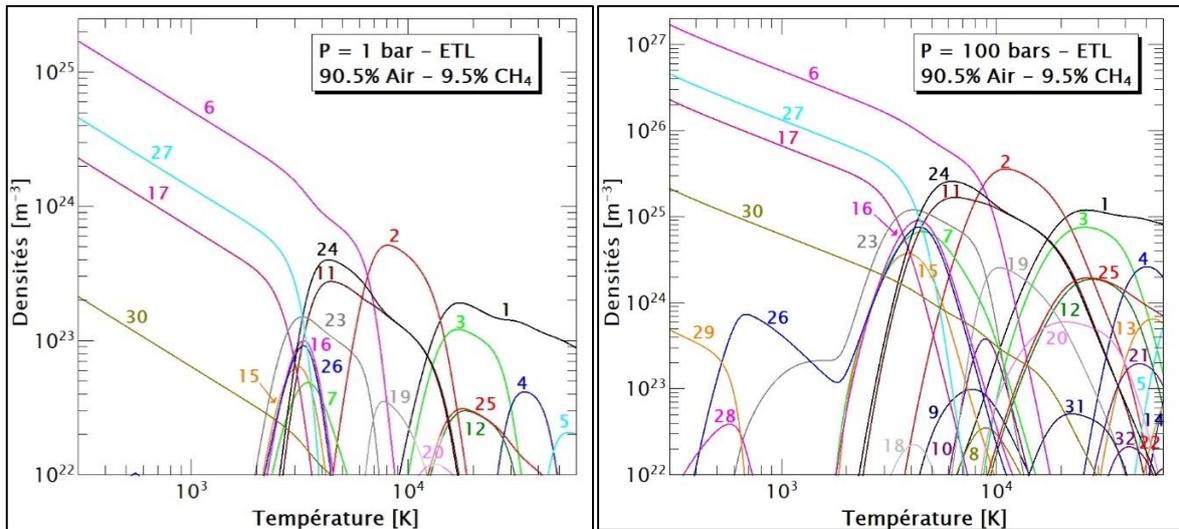
La modélisation, pour diverses applications faisant intervenir les plasmas thermiques, nécessite la connaissance préalable des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport pour la représentation du fluide. Pour la mise en place des modèles couplant la magnétohydrodynamique avec la cinétique chimique, la composition chimique est aussi essentielle afin d'établir l'état initial pour chacune des espèces mise 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, celles relatives aux mélanges air-méthane restent insuffisantes [7]. A défaut, les données de l'air pur sont souvent prises comme alternatives [1,3]. Cependant 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 relatives au mélange air-méthane 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  $300\text{ K} < T < 60\text{ kK}$  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 introduites.

## 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]. Un logiciel a été conçu pour leurs récupérations automatiques.

Pour la correction du viriel, les coefficients sont évalués à partir du potentiel de Lennard-Jones (12-6) [10]. A l'équation de la loi d'action de masse s'ajoutent trois principales équations : 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 l'air pur, le choix des espèces est identique aux travaux de la littérature [4]. 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 :  $Ar^{+2}$ ).

A basse température, les espèces moléculaires dominent le milieu. 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 qu'à 100 bars, les densités des espèces sont plus importantes que celles à 1 bar. 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 déduites à partir de la connaissance des densités et des fonctions de partition des espèces (densité de masse  $\rho$ , 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  $C_p$  pour 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 avec la composition chimique, ces processus se déplacent vers les hautes températures d'autant plus que la pression augmente. Par contre, les valeurs du  $C_p$  deviennent plus faibles. Par rapport aux résultats accessibles dans la littérature, nos résultats présentent un bon accord.

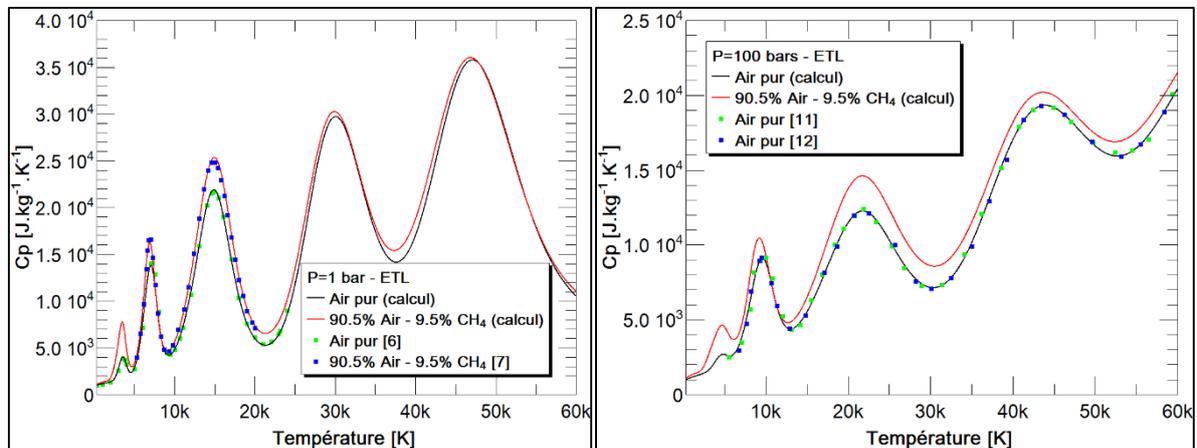


Figure 2 : Comparaison du  $C_p$  de l'air et du mélange air/méthane à la stœchiométrie.

### 3. Correction du viriel

L'utilisation du potentiel de Lennard-Jones (12-6) pour la détermination des coefficients du viriel nécessite la connaissance des deux paramètres  $\sigma$  et  $\varepsilon/k_b$  [10]. Ils sont disponibles dans la littérature pour plusieurs types d'espèces [10,13]. Cependant, la plupart du temps, ces données 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 des valeurs acceptables de  $\sigma$  et  $\varepsilon/k_b$  [14]. L'effet de ces grandeurs se fait ressentir surtout sur la densité de masse. Par rapport à d'autres gaz tel que le SF<sub>6</sub>, nous avons remarqué que pour le mélange air-méthane à la stœchiométrie, la correction du viriel et le choix des paramètres de Lennard-Jones (12-6) n'ont qu'une influence modérée à haute pression. Cela est dû au point critique du mélange qui n'est atteint qu'à basse température ( $T < 300$  K).

### Conclusion

Les compositions chimiques du mélange air-méthane à la stœchiométrie pour des pressions de 1 bar et 100 bars ont été présentées dans ce travail. Les données pour l'évaluation des fonctions de partition de chacune des espèces proviennent du NIST et de la JANAF. Ces données d'entrée du code sont récupérées automatiquement via un logiciel que nous avons développé. 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 pour deux valeurs de la pression. Pour ce mélange, nous avons déduit que la correction du viriel et les paramètres de Lennard-Jones (12-6) ne présentent que peu d'impacts sur les résultats, notamment de la densité de masse. Pour d'autres gaz, tel que le SF<sub>6</sub>, la correction du viriel et les paramètres  $\sigma$  et  $\varepsilon/k_b$  ont par contre une influence très marquée et nécessite une étude approfondie lors de l'utilisation sur une large gamme de pression.

## 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, Doctorat en Physique des gaz et des Plasmas, 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, Doctorat 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](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] 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).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] 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.