

Technologie en Mécanique

T&TWinner, la chimie et les propriétés de transports en ligne, dans l'intervalle de 300 K à 20 000 K

BERNARD PATEYRON^a, GUY DELLUC^b ET NICOLAS CALVÉ

Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de surface (SPCTS)
Université de Limoges, CNRS UMR 6638, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

Reçu le 27 octobre 2005

Résumé – Depuis 1992, le SPCTS propose en téléchargement sur le réseau Internet (autrefois Minitel) la base de données et de calculs thermo-chimiques T&TWinner (Thermodynamique & Transport sous Windows). Ce logiciel convivial et ergonomique permet à tous de simuler les réactions chimiques à l'équilibre thermodynamique. Les algorithmes de calculs utilisés, ont été choisis en raison de leurs robustesse, précision et rapidité afin d'évaluer les propriétés thermodynamiques de systèmes complexes ou les coefficients de transport de la phase gazeuse. Ceux-ci estiment ainsi de façon particulièrement performante les nombres de moles d'espèces extrêmement minoritaires, ce qui est précieux pour prévoir la présence de traces toxiques dans les processus de synthèse chimique ou de pyrolyse. Un bilan de flux de grandeurs échangées peut être effectué, après le calcul des coefficients des grandeurs de transport. Ainsi la viscosité représente les échanges de quantité de mouvement, la diffusion représente les échanges de matière et la conductivité thermique les échanges de chaleur.

Mots clés : Thermo-chimie / calcul de composition / équilibre thermodynamique / coefficient de transport / base de données

Abstract – The purpose of this paper is to give an outline of the T&TWinner software and huge thermo chemistry data base offered to free download by the SPCTS laboratory since 1992. This ergonomic software can be handling by any body and allows forecast of chemical reaction. Algorithms were choosed from robustness, precision and quickness to compute thermodynamic and transport properties of complexes system at equilibrium. These algorithms evaluate very closely the mole number of minor species which of special interest in synthesis or pyrolysis processes. The computes of transport properties in gas phase allowed the compute of the flux balance of species (diffusion coefficient), energy (heat conductivity) or momentum (viscosity).

Key words: Thermochemistry / composition computations / thermodynamic equilibrium / transport coefficient / data base

1 Introduction

L'ingénierie est une grosse consommatrice de données thermodynamiques et de coefficients de transport : diffusion, viscosité, conductivité thermique. Des bases de données existent mais une utilisation ergonomique accessible à des utilisateurs sans formation préalable est

rarement possible. C'est pour cette raison que, dès 1985, le SPCTS a construit une base de données thermodynamiques ainsi que les outils de calcul exploitant cette base. Dès que la technologie l'a permis, en 1992, cette base et ces logiciels de calculs ont été offerts à la communauté scientifique par liaison Minitel puis Internet (<http://www.unilim.fr/spcts>). Ces outils, sont toujours aussi performants et sans concurrent en ce qui concerne l'évaluation des propriétés de transport et c'est pourquoi cet article se propose de les décrire.

^a Auteur correspondant :

B. Pateyron, bernard.pateyron@unilim.fr

^b Guy Delluc est décédé le 12 décembre 2002.

2 Propriétés thermodynamiques

L'évaluation des propriétés à l'équilibre thermodynamique suppose au préalable la connaissance de la composition chimique du système étudié. Cette estimation est en général obtenue sur le critère du minimum d'enthalpie libre du système. L'algorithme utilisé est celui du RAND [1].

Minimisation de l'enthalpie libre par la méthode du RAND [1, 2]

Le système initial est constitué graphiquement (Fig. 1). L'enthalpie libre d'un système de n espèces chimiques contenant x_i moles de la i^e espèce chimique peut s'écrire :

$$G(X) = \sum_{i=1}^n g_i \quad (1)$$

où $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, le jeu des nombres de moles, représente la composition chimique,

$$g_i = x_i \left(c_i + \ln \left(\frac{x_i}{\bar{x}} \right) \right) \cdot RT$$

et

$$c_i = \left(\frac{G^0}{RT} \right)_i + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

p est la pression totale et p_0 est la pression atmosphérique, et

$$\bar{x} = \sum_{j=1}^n x_j$$

La détermination de la composition à l'équilibre thermodynamique (Figs. 2 et 3) revient à rechercher le jeu de n valeurs positives x_i qui rend l'expression (1) minimale et qui satisfait la contrainte de conservation de la masse :

$$\sum a_{i,j} x_i = b_j \quad \{j = 1, 2, \dots, m\}$$

où m est le nombre d'éléments chimiques en jeu et $a_{i,j}$ représente le nombre d'atomes de l'élément j dans une molécule de l'espèce chimique i et b_j représente le nombre total d'atomes-grammes de l'élément j présents dans le système.

2.1 Corrections d'écart à la loi des gaz parfaits

2.1.1 Correction du viriel

Il n'y a guère que l'équation d'état du viriel qui puisse rendre compte de mélange gazeux réactifs, en outre elle a l'avantage d'être évaluable à l'aide des potentiels intermoléculaires. Le développement de l'équation d'état en coefficients du viriel est généralement écrit :

$$\frac{pV}{n'RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots$$

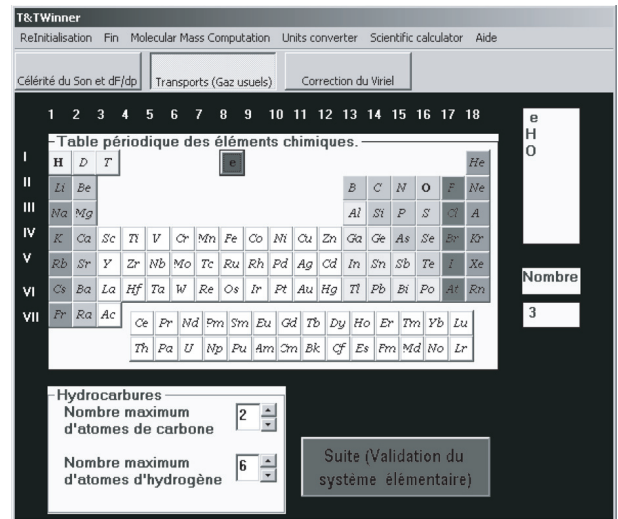


Fig. 1. Choix des éléments constitutifs d'un système dans T&TWinner.

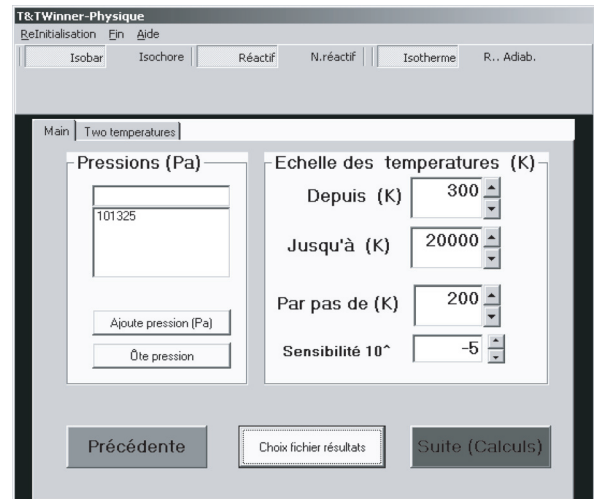


Fig. 2. Choix du mode calcul isotherme ou isochore et des conditions de pression et température dans T&TWinner.

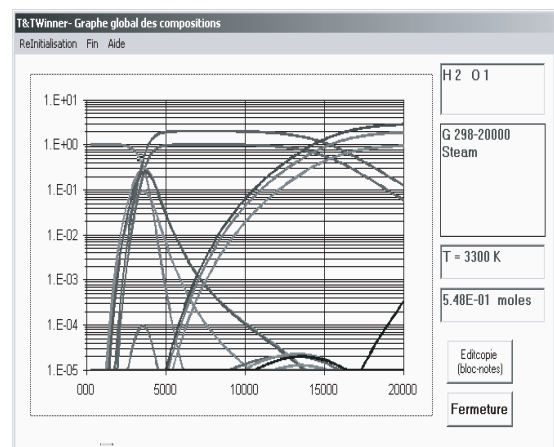


Fig. 3. Représentation des nombres de moles des espèces chimiques au cours de la pyrolyse de la molécule de H_2O gazeux en fonction de la température T dans l'intervalle 298.15 K, 20 000 K.

où R est la constante des gaz parfaits, T la température et n' le nombre de moles, p la pression et V le volume occupé par le gaz. Les coefficients $B(T)$, $C(T)$, ... sont nommés second, troisième ... coefficients du viriel.

La mécanique statistique permet d'exprimer les coefficients du viriel en fonction des potentiels de forces intermoléculaires et de représenter l'écart au comportement idéal quand les collisions entre deux, trois, ... deviennent importantes. Les expressions des valeurs d'excès de $C_p(T)$, $H^0(T)$, $S^0(T)$ en fonction des coefficients du viriel sont données par [4].

2.1.2 Phases condensées : liquides et solides

Une espèce chimique liquide peut appartenir à une ou plusieurs phases liquides différentes non miscibles entre elles. L'enthalpie libre d'une espèce i dans la phase k peut s'écrire :

$$G_i^k = y_i \left(G_i^0 + RT \ln \left(\frac{y_i}{\bar{y}_k} \right) \right) + y_i \sum_{\substack{j=1 \\ i,j \in \text{phase } k}}^n G_{i,j} y_j$$

où

$$\bar{y}_k = \sum_{\substack{j=1 \\ j \in \text{phase } k}}^n y_j$$

et $G_{i,j}$ représente la contribution à l'enthalpie libre d'excès des interactions des espèces i et j en solution dans la phase k . Ici l'interaction est limitée à deux corps mais des interactions ternaires sont envisageables. Ces interactions sont bien connues dans certains cas et permettent de reconstituer les diagrammes de phase (cas des métaux et des oxydes).

Système isochore

Les systèmes isochores (évoluant à volume constant) sont résolus itérativement en corrigeant à chaque itération la pression en fonction du nombre de moles des espèces gazeuses.

Célérité du son en phase gazeuse [5]

La célérité du son a est définie telle que

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s$$

où ρ est la masse volumique du gaz (kg/m^3), p la pression (Pa), S' l'entropie massique (kJ/kg.K).

3 Évaluation des coefficients de transport en phase gazeuse (voir Figs. 3 et 4)

Si on soumet un gaz à des contraintes telles qu'un gradient de concentration, un gradient de température

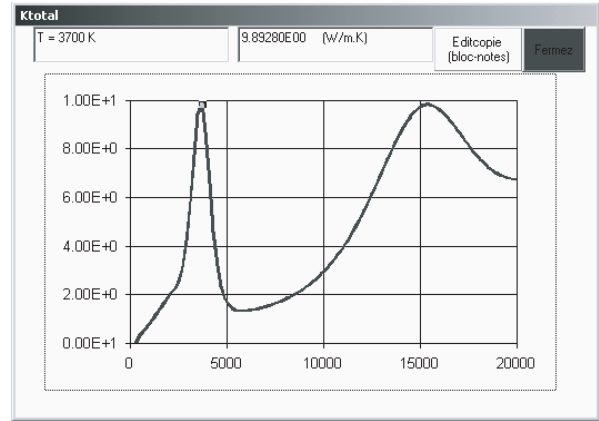


Fig. 4. Enthalpie massique en fonction de la température du système constitué par une molécule initiale de vapeur d'eau.

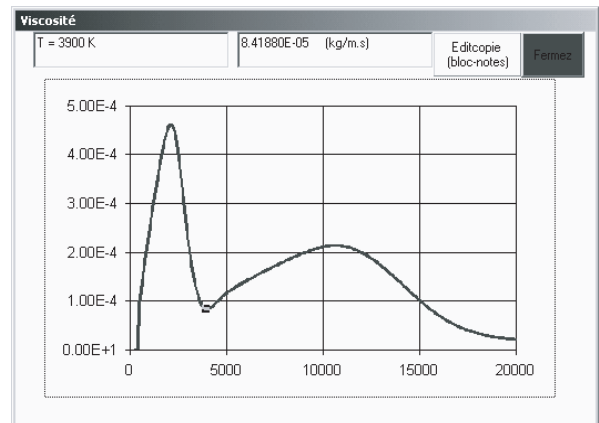


Fig. 5. Viscosité dynamique en fonction de la température du système constitué par une mole initiale de vapeur d'eau.

ou un champ électrique, ... la réaction du milieu se traduit par l'apparition d'un courant de particules, d'un flux de chaleur ou d'un courant électrique, ... Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, la réaction du milieu est supposée proportionnelle à l'excitation. Le facteur de proportionnalité est le coefficient de transport : coefficient de diffusion, conductivité thermique, conductivité électrique. Ces coefficients phénoménologiques sont évalués en recherchant des solutions à l'équation intégral-différentielle de Boltzmann.

Au voisinage de l'équilibre, les vecteurs flux sont linéairement liés aux dérivées premières des grandeurs macroscopiques. La fonction de distribution est connue et l'équation de Boltzmann peut-être résolue par une méthode de perturbation au premier ordre : méthode de Chapman-Enskog [4]. La fonction de perturbation du premier ordre est représentée par une série de polynômes orthogonaux de Laguerre généralisés.

Chapman et Cowling [8] expriment les coefficients du développement en polynômes orthogonaux à l'aide d'un jeu d'intégrales de collisions notées $\bar{\Omega}_{i,i}^{l,s}$. Ces intégrales de collision sont donc les coefficients phénoménologiques représentatifs du système.

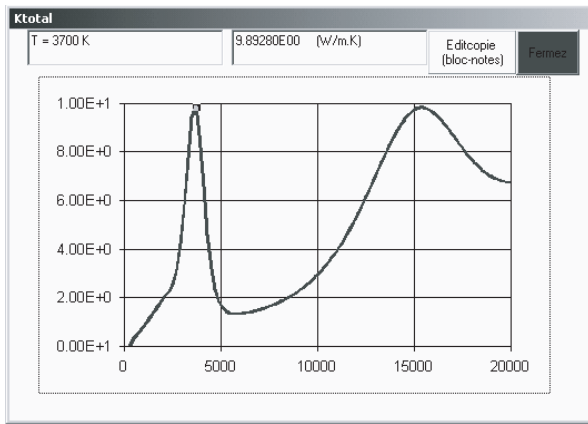


Fig. 6. Conductivité thermique totale en fonction de la température du système constitué par une mole initiale de vapeur d'eau.

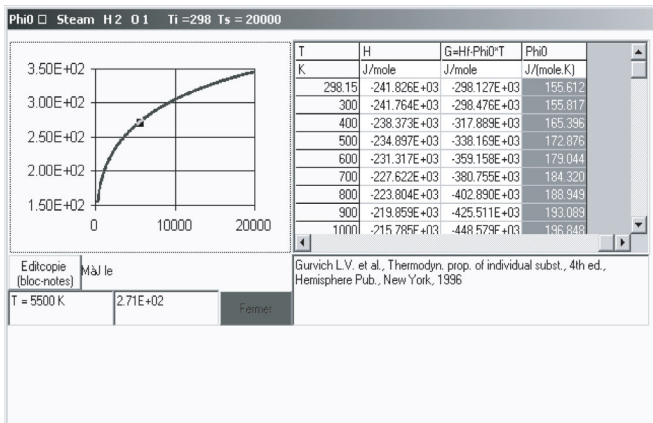


Fig. 7. Affichage dans T&TWinner de la fonction de partition de la molécule de H₂O gazeux en fonction de la température T dans l'intervalle 298.15 K, 20000 K selon Gurvich et al. [6].

Constitution et conservation de données élémentaires

Les algorithmes numériques présentés ne sont pas ab initio et supposent la disposition de données numériques élémentaires. Ce sont la chaleur spécifique et l'enthalpie de formation de chaque espèce chimique considérée dans le cas des propriétés thermodynamiques, les sections efficaces de collision dans le cas du calcul des coefficients de transport. La confiance à accorder aux évaluations obtenues par le calcul est fonction de la qualité des données utilisées. Ces données n'existent pas toujours et quand elles existent ne sont pas forcément disponibles. Dans ce cas, des règles, le plus souvent empiriques, sont utilisées.

Dans le cas des gaz, les propriétés thermodynamiques se déduisent de la fonction de partition. Le calcul de

celles-ci dans le cas général est explicité dans Gurvich [6] et JANAF [7]. Ces données sont accessibles à l'utilisateur (Fig. 7).

4 Conclusion

Depuis la date de la première présentation du logiciel sur microcalculateur de bureau Hewlett-Packard HP9000 série 200 au 1^{er} congrès CODATA, en 1985 [9], le produit devenu T&TWinner n'a cessé d'enrichir sa base de données, en 2005, plus de 6000 espèces chimiques sont répertoriées et accessibles à l'utilisateur. Dans le même temps ses fonctionnalités n'ont cessé de croître avec la demande des utilisateurs. C'est actuellement le seul logiciel à proposer le calcul des propriétés de transport en phase gazeuse. Il est téléchargeable sur Internet, après l'avoir été sur Minitel [10], et ses fonctionnalités sont accessibles librement, sans autorisation préalable, aux usagers pour toutes températures inférieures à 1300 K.

Références

- [1] Research And Development, a non-profit institution, 1700 Main Street, Santa Monica, California <http://www.rand.org/about/>
- [2] W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig, Chemical Equilibrium in Complex Mixture, J. Chem. Phys. 28 (1958) 751
- [3] B. Pateyron, N° 21-1987, Thèse de doctorat d'État Université de Limoges (2 juillet 1987)
- [4] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, (Pub.) John Wiley & Sons, second printing, New York, 1964 (pp. 151, 163, 209-219, 949-950, 988, 1147-1151, 1114-1115). Molecular theory of gases and liquids
- [5] B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, P. Fauchais, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 16, n° 1, 1996, pp. 39-57, Sound velocity in different reacting thermal plasma systems
- [6] L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock, Fourth edition Vols. 1, 2, 3 Hemisphere publishing corporation New York, 1994. Thermodynamic properties of individual substances
- [7] JANAF Third edition Vol. 1, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985, Thermochemical tables
- [8] S. Chapman, T.G. Cowling, New York, Cambridge university press, 1952 The mathematical theory of non uniform gases
- [9] First CODATA Symposium Thermodynamic and Thermophysical properties Data base (Paris 3-12 septembre 1985)
- [10] B. Pateyron, « Code ADEP – Chimie sur Minitel », Le Journal du CNRS, Mai 1992