

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**CALCUL DE COMPOSITIONS CHIMIQUES DE
PLASMAS À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE:
APPLICATION À LA MODÉLISATION DE
L'ABLATION DANS LES DISJONCTEURS**

**DOMINIQUE GODIN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)
(GÉNIE MÉCANIQUE)
DÉCEMBRE 1998**



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-42909-1

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**CALCUL DE COMPOSITIONS CHIMIQUES DE
PLASMAS À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE:
APPLICATION À LA MODÉLISATION DE
L'ABLATION DANS LES DISJONCTEURS**

présenté par: GODIN Dominique

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PRUD'HOMME Michel, Ph.D., président

M. TRÉPANIÉ Jean-Yves, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MACIEJKO Romain, Ph.D., membre

*À mon père et ma mère,
pour m'avoir transmis
le goût d'apprendre*

Remerciements

J'AIMERAI en premier lieu adresser un remerciement tout spécial à mon directeur de recherche, monsieur Jean-Yves Trépanier, pour la compréhension, la patience et l'ouverture d'esprit dont il a bien su faire preuve quant à mon projet de maîtrise et à moi-même. Sa très grande disponibilité et son dévouement ont joué un rôle plus que déterminant dans l'accomplissement et la réussite du présent mémoire.

Je le remercie également pour la gentillesse et la bonne humeur qu'il a toujours manifestées spontanément à mon égard, ainsi que pour l'intérêt général qu'il a bien voulu accorder à mes travaux, ce qui fut pour moi une source constante de motivation. Les discussions très intéressantes que nous avons eues à propos de nombreux sujets ne tomberont pas dans l'oubli, ni d'ailleurs l'encadrement de qualité, adapté sur mesure, dont j'ai pu bénéficier de sa part au cours de ces deux dernières années de maîtrise.

Mes autres remerciements vont également à l'endroit de monsieur Xu Dong Zhang, professionnel de recherche au CERCA (CEntre de Recherche en Calcul Appliqué) avec qui ma collaboration scientifique a pavé la voie à de multiples échanges intéressants. Je remercie tout naturellement le professeur Marcelo Reggio pour ses commentaires à la fois encourageants et motivants, tout comme pour sa présence rafraîchissante.

Je me dois de souligner le soutien particulier de deux de mes anciens collègues, et je fais ici référence à Serge Didier Eby et André Hess, qui ont joué en quelque sorte le rôle de mentors et qui ont eu l'amabilité de bien vouloir m'accorder un peu de leur précieux temps afin de partager avec moi le fruit de leur apprentissage chèrement acquis. Les nombreux conseils techniques qu'ils m'ont prodigués ont certainement contribué pour beaucoup à mon cheminement efficace dans le secteur du génie.

Je tiens également à remercier tous les autres collègues de bureau avec lesquels mes bonnes relations de travail ont contribué à rendre mon séjour parmi eux plus agréable. Je nommerai notamment Marc Tremblay, Éric Turgeon, Cristian Ilinca, Roberto Marrano, Samir Rida, Stéphane Thienot, Anas Bentamy, Nicolas Seyvet, Jérôme Lépine, Juan Abanto et tous ceux que j'oublie ou dont le nom m'échappe.

Je m'en voudrais de passer sous silence ceux dont la fonction a été d'administrer notre réseau informatique, messieurs Alain Robidoux et Daniel Laporte. L'expertise et les connaissances dont ils ont fait montre en matière de gestion informatique, ainsi que leur serviabilité sans pareil, m'ont été d'un grand secours à plus d'une occasion.

Je n'oublie pas le personnel du Département de Génie Mécanique ainsi que du Service des Études Supérieures dont l'accueil chaleureux et complaisant a grandement facilité autant mes démarches que mon passage à l'École Polytechnique. Les soutiens institutionnel et administratif auxquels j'ai pu avoir accès ont rendu possible la mise en place des conditions nécessaires à l'obtention d'une formation de qualité.

Je remercie le CRSNG (Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie) pour le support financier qui m'a été octroyé dans le cadre de mes études de maîtrise. Le CRSNG est l'organisme fédéral subventionnaire responsable de promouvoir et d'appuyer la recherche en sciences naturelles et en génie au Canada. Je souhaiterais également exprimer ma gratitude vis-à-vis mon directeur de recherche, monsieur Jean-Yves Trépanier, auquel je suis redevable pour le financement palliatif qu'il a bien voulu m'accorder dès lors de mes premiers débuts à l'École Polytechnique.

En terminant, je ne voudrais surtout pas oublier les membres du jury d'examen, messieurs Michel Prud'homme, Jean-Yves Trépanier et Romain Maciejko, qui ont procédé à la lecture attentive du présent mémoire et sans lesquels ce dernier n'aurait eu toute l'attention qu'il lui revient. Je leur suis très reconnaissant pour tous les commentaires pertinents qui ont permis l'amélioration de ce mémoire dans sa forme comme dans son contenu. Je sais que cela a pu leur prendre beaucoup de leur temps.

Résumé

L'ABLATION est un phénomène physique qui se manifeste très couramment dans le domaine des appareillages électriques à haute tension, par exemple dans les fusibles et les disjoncteurs. La capacité de prédiction de l'ablation est très importante dans les disjoncteurs puisqu'un usage délibéré en est fait afin d'augmenter la surpression qui permet l'extinction de l'arc au passage du courant zéro. L'objectif poursuivi dans cette étude est donc de présenter une approche pour la modélisation du phénomène d'ablation. Néanmoins, afin de mieux comprendre l'interaction qui prend place entre l'arc et les matériaux isolants, il est nécessaire de bien connaître la composition chimique et les propriétés thermodynamiques des plasmas issus de la vapeur d'ablation. Ce type de données se trouve assez difficilement dans la littérature.

C'est la raison pour laquelle la contribution majeure de ce travail repose sur le développement d'une méthode performante destinée au calcul de compositions chimiques pour des milieux réactifs gazeux et à l'équilibre thermodynamique. Dans la littérature, le problème est malheureusement très souvent abordé du point de vue de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs ou de Helmholtz. Toutefois, la théorie de la mécanique statistique permet d'étudier ce même problème plus en profondeur et d'en apporter ainsi une meilleure compréhension. Après avoir pris soin, dans un premier temps, d'introduire les notions de base de la mécanique statistique, ce mémoire présentera une méthode de calcul fiable, robuste et rapide pour la détermination de compositions chimiques et de propriétés thermodynamiques. Les développements seront introduits au moyen de la loi d'action de la masse puis du concept de base chimique, ce qui permettra ultimement de réduire de manière vraiment significative la taille du système d'équations à résoudre. La méthode développée pourra tenir

compte d'un très grand nombre d'espèces chimiques sans pour autant qu'il ne s'en ressente un quelconque inconvénient du côté des ressources informatiques ou du temps de calcul impliqués. De plus, la très grande majorité des processus chimiques pourront être pris en considération, incluant ceux faisant intervenir les espèces de phase condensée, qu'elles soient liquides ou solides. À ce sujet, une attention toute particulière devra être portée en ce qui a trait à la présence de graphite solide dans les mélanges à forte teneur en carbone. Finalement, une correction de Debye-Hückel sera appliquée à l'énergie libre de Helmholtz afin de prendre en compte les effets des plasmas non parfaits. Il sera toutefois démontré que de tels effets ne prennent une véritable importance que pour des pressions très élevées seulement.

Les propriétés thermodynamiques seront calculées pour des mélanges d'intérêt variés et les résultats comparés à ceux préalablement recueillis dans la littérature. Cet exercice de validation viendra conforter notre méthode au niveau de l'exactitude et la précision des résultats. La situation se montrera cependant légèrement plus complexe en ce qui concerne la détermination des coefficients de transport. Malgré cela, une expression sera développée pour le calcul de la conductivité électrique de Lorentz et procurera de relativement bons résultats dans la gamme des températures élevées. Le modèle de Lorentz n'apportera toutefois une estimation que très grossière aux basses températures. Il faut savoir que la théorie des coefficients de transport est un vaste champ d'étude en elle-même qui ne sera pas abordée dans ce mémoire.

Dans la dernière partie de ce travail sera développé un modèle de prédiction de l'ablation au moyen des équations de la mécanique des fluides. Plus précisément, les équations d'Euler compressibles seront discrétisées selon une approche de volumes finis utilisant le schéma de Roe. Le flux radiatif incident en paroi sera considéré comme le premier responsable de l'ablation et pourra être obtenu par l'entremise du modèle de rayonnement P-1. L'ablation des parois sera prise consécutivement en considération par l'injection de termes sources de masse et d'énergie au niveau des équations d'Euler. Ce travail se terminera finalement par la comparaison et la validation des résultats obtenus avec les données expérimentales publiées dans la littérature. La concordance observée se montrera assez bonne.

Abstract

ABLATION by electric arc is commonly found in high voltage electrical apparatus such as fuses and circuit-breakers. Prediction of the ablation level is very important in circuit-breakers since deliberate use of ablation is made to increase the pressure that allows the extinction of the arc at zero current. The aim of this study is thus to present an approach to model the ablation phenomenon. However, for a better understanding of the interaction between the insulator wall and the arc, one needs to know the chemical composition and the thermodynamic properties of the plasma made up of ablated vapors. These data are hardly found in the literature.

As a result, the main contribution of this work is related to the developement of an efficient method for the determination of equilibrium composition in reactive gaseous and plasma mixtures. Very often, authors start on the problem with the minimization of the Gibbs or Helmholtz free energy and without no more deeper understanding. Nevertheless, one can study in depth the problem by the mean of statistical mechanics. After being through statistical mechanics, equilibrium compositions are calculated using mass action law and a chemical basis is introduced to reduce significantly the size of the system of equations. The present method is completely general and states the problem with simplicity, avoiding many of the usual difficulties encountered in that kind of calculation. It is of practical use and very little intuition or experience is necessary in setting up or carrying out the calculations. Also, the method can take into account a very large number of species without any disagreements and is applicable to all equilibrium reactions, even those that involve condensed species such as graphite particles. With regards to condensed species, it is shown that some

special attention must be paid to the formation of smoke containing solid graphite particles. Finally a Debye-Hückel correction is applied to the Helmholtz free energy to take into account the non-ideal plasma effects. However, it is shown that such effects become important for very high pressure only.

Most thermodynamic properties are calculated for many mixtures of interest. The results agree very well with the available published numerical data. The situation turns out to be much more complicated for the determination of transport properties. However, electrical conductivity is determined for a Lorentz plasma and gives good results at high temperatures. Unfortunately, only a rough estimation is provided at lower temperatures. Transport coefficients are a separate and large field of study all by itself and we are in no position here to calculate such properties.

In the last part, this thesis models the ablation using computational fluid dynamics tools. The compressible flow Euler's equations are discretized on a finite-volume approach using the Roe's scheme. Radiative flux at the insulator wall is assumed to be mainly responsible for the ablation and is obtained from the P-1 approximation. Then ablation of walls is simulated by injecting mass and energy source terms in Euler's equations. At the end, the computed results are compared with published experimental data and the agreement is quite good.

Table des matières

Dédicace	iv
Remerciements	v
Résumé	vii
Abstract	ix
Table des matières	xi
Liste des tableaux	xvii
Listes des figures	xviii
Liste des symboles	xxii
Avant-propos	xxviii
Introduction	1
1 Le phénomène d'ablation dans les disjoncteurs à haute tension . .	5
1.1 Problématique du disjoncteur	5
1.1.1 Fonction de coupure	6
1.1.2 Interruption du courant	7
1.1.3 Arc électrique	7
1.2 Principes de coupure	8

1.2.1	Isolation du milieu	8
1.2.2	Soufflage de l'arc	9
1.2.3	Énergie d'arc et auto-soufflage	11
1.2.4	Ablation de la buse	12
1.3	Évolution des disjoncteurs	13
1.4	Hexafluorure de soufre SF ₆	14
1.5	Présentation du disjoncteur	17
1.6	Modélisation de l'ablation	19
1.6.1	Modèle à deux zones	20
1.6.2	Approche générale	20
1.6.3	Téflon et matériaux plastiques	22
1.6.4	Pyrolise et photo-ablation	24
1.6.5	Propriétés des mélanges	25
2	Théorie et résultats de base de la mécanique statistique	26
2.1	Méthodes statistiques	26
2.1.1	Problématique	27
2.1.2	Intérêt d'une approche statistique	27
2.1.3	Niveaux de description thermodynamique	28
2.1.4	Bref historique	31
2.2	Formulation de la mécanique statistique	32
2.2.1	Spécification de l'état d'un système	32
2.2.2	Définition de l'ensemble statistique	34
2.2.3	Postulats de base	35
2.3	Thermodynamique statistique	37
2.3.1	États d'énergie	37
2.3.2	Distribution des états d'énergie	38
2.3.3	Température et entropie à l'équilibre	41
2.3.4	Lois de thermodynamique	43
2.4	Statistiques d'un gaz parfait	45
2.4.1	La mécanique quantique	45

2.4.2	Fonction d'onde	46
2.4.3	Propriétés de symétrie: bosons et fermions	48
2.4.4	Distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac	51
2.4.5	Distribution de Maxwell-Boltzmann	55
2.5	Fonction de partition	58
2.5.1	Fonction de partition d'une particule matérielle	58
2.5.2	Fonction de partition de translation	61
2.5.3	Fonction de partition de rotation	63
2.5.4	Fonction de partition de vibration	64
2.5.5	Fonction de partition électronique	65
2.5.6	Fonction de partition nucléaire	70
2.5.7	Interactions de couplages	70
2.5.8	Fonction de partition d'un système	70
2.6	Connexion avec la thermodynamique	72
3	Généralisation aux milieux réactifs	76
3.1	Systèmes à plusieurs composantes	76
3.2	Conditions générales d'équilibre	77
3.3	Équilibre chimique	79
3.4	Loi d'action de la masse	80
3.5	Fonctions de partition	82
3.6	Équations de Guldberg et de Saha	83
3.7	Énergie de réaction	84
3.8	Équation d'état	84
4	Calcul de compositions chimiques à l'équilibre thermodynamique	86
4.1	Interface de calcul	87
4.2	Problématique	88
4.3	Éléments et espèces chimiques	89
4.4	Matrice de composition	91
4.5	Base chimique	92

4.6	Coefficients de réaction	94
4.7	Coefficients de conservation	97
4.8	Système d'équations	101
4.8.1	Équations de conservation	101
4.8.2	Équations de réaction	102
4.9	Méthode de calcul	104
4.9.1	Réduction du système d'équations	104
4.9.2	Méthode de Newton	106
4.9.3	Critère de convergence	107
4.9.4	Choix de la base	108
4.9.5	Solution de départ	109
4.9.6	Gestion de la base	112
4.9.7	Méthodologie en dix points	114
4.10	Présentation des résultats	117
4.11	Validation et discussion	122
4.11.1	Historique	122
4.11.2	Publications	123
4.11.3	Calculs de validation	123
4.11.4	Temps de calcul	132
4.11.5	Conclusion	133
5	La matière à l'état de plasma	134
5.1	Introduction aux plasmas	134
5.1.1	Définition d'un plasma	135
5.1.2	Propriétés des plasmas	136
5.1.3	Longueurs fondamentales	137
5.1.4	Paramètres de base	138
5.1.5	Classification des plasmas	138
5.1.6	Applications des plasmas	142
5.1.7	Niveaux de modélisation	144
5.2	Rayonnement dans les plasmas	146

5.3	Équilibre dans les plasmas	148
5.4	Plasmas non parfaits	150
5.4.1	Théorie de limitation	150
5.4.2	Abaissement du potentiel d'ionisation	150
5.4.3	Fonction de partition astrophysique	153
5.5	Théorie statistique des gaz non parfaits	155
5.5.1	Correction de Debye-Hückel	155
5.5.2	Pression inter-particulaire	156
5.5.3	Abaissement des énergies de références	156
5.5.4	Énergie potentielle d'interaction	158
6	Propriétés thermodynamiques et coefficients de transports	159
6.1	Propriétés de base	159
6.1.1	Masse volumique	160
6.1.2	Constante spécifique	160
6.1.3	Énergie massique	162
6.1.4	Enthalpie massique	165
6.2	Propriétés dérivatives	166
6.2.1	Chaleur spécifique	168
6.2.2	Ratio spécifique	172
6.2.3	Vitesse du son	174
6.3	Influence des interactions coulombiennes	176
6.4	Coefficients de transports	178
6.4.1	Conductivité électrique	179
6.5	Validité des hypothèses	184
6.5.1	Approximation du gaz parfait	184
6.5.2	Approximation non relativiste	185
6.5.3	Approximation classique	185
6.6	Validations	187
6.7	Résultats et discussion	199
6.8	Influence du rayonnement	200

6.9	Interface de calcul IAPETUS	214
7	Modélisation du phénomène d'ablation dans un disjoncteur	215
7.1	Modélisation numérique	215
7.1.1	Logiciel MC ³	216
7.2	Ablation du téflon	217
7.2.1	Modèle d'ablation	219
7.3	Équations d'Euler	220
7.3.1	Discretisation	221
7.3.2	Termes sources	222
7.4	Cas test de Ruchti	223
7.4.1	Validations	225
7.4.2	Résultats	226
7.4.3	Étude de maillage	229
7.5	Propriétés des mélanges	230
7.6	Fichier de données et écoulement réactifs	235
7.7	Développements futurs	235
	Conclusion	236
	Bibliographie	240
	Annexes	250

Liste des tableaux

1.1	Matériaux d'isolation plastiques dans les appareillages électriques . .	23
2.1	Exemples de bosons et de fermions	49
4.1	Composition chimique de l'air pur et sec	88
4.2	Exemples d'éléments et d'espèces chimiques	90
4.3	Coefficients des équations de conservation	100
4.4	Modification de la base en fonction du pas de descente	119
4.5	Temps CPU pour différents mélanges gazeux	132
5.1	Classification des plasmas en fonction de T_e et n_e	140
6.1	Correction à la conductivité de Lorentz	182
7.1	Valeurs de P_m , E et $\hat{m}$ pour différents maillages et courants	229
C.1	Éléments chimiques	260
C.2	Espèces chimiques de phase condensée	260
C.3	Espèces chimiques à l'état gazeux	261

Listes des figures

1.1	Schéma d'une molécule d'hexafluorure de soufre SF_6	14
1.2	Chaleur spécifique c_p et produit ρc_p pour le SF_6 , CF_4 et C_2F_6	16
1.3	Conductivités thermique et électrique pour le SF_6 , CF_4 et C_2F_6	16
1.4	Phases de coupure dans un disjoncteur à soufflage pneumatique	18
1.5	Mécanisme d'ablation dans un disjoncteur à auto-soufflage	21
1.6	Motif moléculaire du téflon	23
2.1	Schéma de deux systèmes non isolés thermiquement	39
2.2	Densité de probabilité en fonction de l'énergie	40
2.3	Distribution de vitesse moléculaire pour un gaz de H_2	57
2.4	Différents degrés de liberté pour une particule matérielle	59
2.5	Schéma d'une molécule diatomique	63
2.6	Niveaux d'énergie accessibles à un électron	66
2.7	Fonction de partition astrophysique pour H, C, N, O, F et Ar	69
3.1	Courbe d'entropie en fonction de ses variables naturelles	78
4.1	Composition chimique de l'eau à une pression de 1 bar (10 espèces)	118
4.2	Composition chimique de l'eau à une pression de 1 bar (29 espèces)	118
4.3	Influence de la pression sur la composition chimique de l'eau	121
4.4	Composition chimique de différents mélanges gazeux — Partie 1	125
4.5	Composition chimique de différents mélanges gazeux — Partie 2	126
4.6	Composition chimique de l'hexafluorure de soufre SF_6	127
4.7	Composition chimique du polytétrafluoroéthylène C_2F_4	128

4.8	Composition chimique d'un mélange 1:1 de SF_6 et C_2F_4	129
4.9	Composition chimique d'un mélange 1:1 de SF_6 et CF_4	130
4.10	Compositions chimiques du C_2F_6 et d'un mélange 1:1 de SF_6 et C_2F_6 .	131
4.11	Composition chimique du C_2F_6 — Résultats avec et sans graphite . .	131
5.1	Interactions collectives dans un plasma	139
5.2	Diagramme de classification des plasmas	141
5.3	Potentiel de Coulomb pour un électron de couche externe	152
5.4	Fonction de partition astrophysique de l'atome d'argon Ar	154
6.1	Masse volumique de la vapeur d'eau	161
6.2	Constante spécifique de la vapeur d'eau	161
6.3	Différentes formes d'énergie pour la vapeur d'eau	164
6.4	Énergie massique de la vapeur d'eau	165
6.5	Énergie et enthalpie massiques de la vapeur d'eau	166
6.6	Différentes formes de chaleur spécifique pour la vapeur d'eau	170
6.7	Chaleur spécifique c_p pour la vapeur d'eau	171
6.8	Chaleurs spécifiques c_p et c_v de la vapeur d'eau	171
6.9	Variation du ratio spécifique selon la température	173
6.10	Ratio spécifique de la vapeur d'eau	174
6.11	Vitesse du son pour la vapeur d'eau	176
6.12	Longueur d'écran de Debye	177
6.13	Influence des interactions coulombiennes sur la pression et l'énergie .	178
6.14	Paramètre d'impact	181
6.15	Conductivité électrique pour la vapeur d'eau	183
6.16	Deux particules et leur fonction d'onde	186
6.17	Volume spécifique de différents mélanges gazeux	188
6.18	Enthalpie interne de différents mélanges gazeux	189
6.19	Chaleur spécifique de différents mélanges gazeux	190
6.20	Chaleur spécifique de l'air pur et sec	190
6.21	Masse volumique d'un mélange $\text{SF}_6:\text{CF}_4$	191

6.22	Masse volumique d'un mélange $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_6$	191
6.23	Enthalpie interne d'un mélange $\text{SF}_6:\text{CF}_4$	192
6.24	Enthalpie interne d'un mélange $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_6$	192
6.25	Chaleur spécifique d'un mélange $\text{SF}_6:\text{CF}_4$	193
6.26	Chaleur spécifique d'un mélange $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_6$	194
6.27	Chaleur spécifique du SF_6 , CF_4 et C_2F_6	194
6.28	Vitesse du son dans le SF_6	195
6.29	Flux enthalpique dans le SF_6	195
6.30	Conductivité électrique du SF_6	195
6.31	Énergie interne et chaleur spécifique de l'air pur et sec	196
6.32	Compressibilité de l'air pur et sec	197
6.33	Ratio des chaleurs spécifiques de l'air pur et sec	198
6.34	Chaleur spécifique du C_2F_6 — Résultats avec et sans graphite	199
6.35	Composition chimique de l'hexafluorure de soufre SF_6	201
6.36	Propriétés thermodynamiques de l'hexafluorure de soufre SF_6	202
6.37	Composition chimique du polytetrafluoroéthylène C_2F_4	203
6.38	Propriétés thermodynamiques du polytetrafluoroéthylène C_2F_4	204
6.39	Composition chimique de l'air pur et sec	205
6.40	Propriétés thermodynamiques de l'air pur et sec	206
6.41	Composition chimique du méthane CH_4	207
6.42	Propriétés thermodynamiques du méthane CH_4	208
6.43	Composition chimique de la vapeur d'eau H_2O	209
6.44	Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau H_2O	210
6.45	Composition chimique du bifluorure de calcium CaF_2	211
6.46	Propriétés thermodynamiques du bifluorure de calcium CaF_2	212
6.47	Densité de photons et pression de radiation	213
7.1	Diagramme d'enthalpie pour le téflon	218
7.2	Dispositif expérimental de Ruchti	223
7.3	Maillage de résolution	224
7.4	Comparaison des résultats pour 3000 A, 4000 A et 5000 A	225

7.5	Température, pression et nombre de mach pour un courant de 3000 A	226
7.6	Température, pression et nombre de mach pour un courant de 4000 A	227
7.7	Température, pression et nombre de mach pour un courant de 5000 A	227
7.8	Température et pression suivant l'axe de symétrie	228
7.9	Nombre de Mach en sortie et flux radiatif incident en paroi	228
7.10	Masse volumique du SF_6 , C_2F_4 et Cu	231
7.11	Énergie interne du SF_6 , C_2F_4 et Cu	231
7.12	Conductivité électrique du SF_6 , C_2F_4 et Cu	231
7.13	Masse volumique de mélanges $\text{SF}_6\text{:C}_2\text{F}_4$	232
7.14	Énergie interne de mélanges $\text{SF}_6\text{:C}_2\text{F}_4$	232
7.15	Conductivité électrique de mélanges $\text{SF}_6\text{:C}_2\text{F}_4$	232
7.16	Masse volumique de mélanges $\text{SF}_6\text{:Cu}$	233
7.17	Énergie interne de mélanges $\text{SF}_6\text{:Cu}$	233
7.18	Conductivité électrique de mélanges $\text{SF}_6\text{:Cu}$	233
7.19	Masse volumique de mélanges $\text{C}_2\text{F}_4\text{:Cu}$	234
7.20	Énergie interne de mélanges $\text{C}_2\text{F}_4\text{:Cu}$	234
7.21	Conductivité électrique de mélanges $\text{C}_2\text{F}_4\text{:Cu}$	234
B.1	Exemples de données pour la fonction de partition astrophysique . . .	257
B.2	Exemples données thermochimiques de JANAF	258
D.1	Potentiel de Lennard-Jones	265

Liste des symboles

Constantes physiques

c	$= 2.99792 \times 10^8$ m/s	Célérité de la lumière
e	$= 1.60218 \times 10^{-19}$ C	Charge élémentaire
h	$= 6.62608 \times 10^{-34}$ J·s	Constante de Planck
k	$= 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K	Constante de Boltzmann
m_e	$= 9.10939 \times 10^{-31}$ kg	Masse de l'électron
N_a	$= 6.02214 \times 10^{23}$ mol ⁻¹	Nombre d'Avogadro
ϵ_0	$= 8.85419 \times 10^{-12}$ C/V·m	Permittivité du vide
σ	$= 5.67051 \times 10^{-8}$ W/m ² ·K ⁴	Constante de Stefan-Boltzmann

Caractères usuels

A°	Systeme isolé
A, A'	Systemes non-isolés
A, A°	Coefficients de conservation
A^b	Matrice de conservation de la base
b	Paramètre d'impact
b	Espèces de la base
b^*	Espèces hors-base
B	Matrice de composition de la base – Champ magnétique
B^*	Matrice de composition des espèces hors-base
c	Célérité de la lumière

c_p	Chaleur spécifique à pression constante
c_v	Chaleur spécifique à masse volumique constante
c_t	Chaleur spécifique de translation
c_{chim}	Chaleur spécifique chimique
c_{int}	Chaleur spécifique interne
C	Matrice de composition
d	Distance inter-particule
d_e	Distance inter-électron
e	Énergie massique – Charge élémentaire
e_i	Énergie massique interne
e_t	Énergie de translation
e_{chim}	Énergie chimique
e_{int}	Énergie interne
E	Énergie – Champ électrique
E_d	Énergie de dissociation
E_i	Énergie de d'ionisation
E_r	Énergie de réaction
E	Champ électrique
ΔE	Énergie inter-particulaire
ε	Élément chimique
f	Nombre de degrés de liberté – Fonction de distribution
F	Énergie libre de Helmholtz
F	Matrice des flux
g	Paramètre de dégénérescence d'une particule
g_0	Paramètre de dégénérescence du fondamental
G	Énergie libre de Gibbs
$\hbar$	Constante $h/2\pi$
h	Enthalpie massique – Constante de Planck
h_v	Enthalpie massique de vaporisation
H	Hamiltonien – Entalpie

I	Moment d'inertie
J	Nombre quantique de spin – Densité de courant
J	Matrice jacobienne de la méthode de Newton
k	Constante de Boltzmann
K	Constante d'équilibre
ℓ_m	Libre parcours moyen
L	Dimension typique d'une enceinte
L_e	Moment angulaire orbital de l'électron
m	Masse d'une particule
m_e	Masse de l'électron
$\dot{m}$	Taux d'ablation
M	Nombre d'éléments chimiques
n	Densité de particules – Niveau d'énergie – Pas de température
n^b	Densité de particules de la base
n_e	Densité électronique
n_{ph}	Densité de photons
n^*	Niveau d'énergie limite
N	Nombre de particules – Nombre d'espèces chimiques
N	Nombre d'Avogadro
p	Quantité de mouvement
$\mathbf{p}$	Vecteur d'impulsion
P	Pression
P_m	Pression de stagnation
ΔP	Pression inter-particulaire
P_{ph}	Pression de radiation
P_{ij}	Opérateur de permutation
$\mathcal{P}$	Densité de probabilité
q	Position spatiale – Flux radiatif incident
Q	Fonction de partition volumique – Coordonnée généralisée
δQ	Chaleur absorbée

r	Distance radiale
$\mathbf{r}$	Vecteur-position
r_0	Longueur de Landau
r_a	Distance effective de collision
r_d	Longueur d'écran de Debye
R	Constante du gaz
$\mathbf{R}$	Vecteur-résidu de la méthode de Newton
s	Entropie massique
S	Entropie – Moment angulaire de spin
$\mathbf{S}$	Vecteur des termes sources
S_e	Terme source d'énergie – Moment angulaire de spin de l'électron
S_m	Terme source de masse
S_n	Moment angulaire de spin nucléaire
t	Temps
T	Température
T_0	Température de départ
T_e	Température électronique
u_r	Vitesse radiale
u_z	Vitesse axiale
U	Variables conservatives
u_p	Énergie potentielle d'interaction massique
U_p	Énergie potentielle d'interaction
v	Vitesse scalaire – Volume spécifique
$\mathbf{v}$	Vecteur des vitesses
v_d	Vitesse de dérive
v_s	Vitesse du son
V	Volume – Potentiel électrostatique
δW	Travail mécanique
x	Concentration ou fraction molaire
x^b	Concentration ou fraction molaire de la base

x, y, z	Coordonnées spatiales
X	Espèce chimique
z	Fonction de partition astrophysique – Coordonnée axiale
Z	Fonction de partition d'un système – Nombre de charge
$\bar{Z}$	Nombre de charge moyen

Caractères grecs

α	Degré d'ionisation – Paramètre de connexion
β	Paramètre de connexion
γ	Ratio des chaleurs spécifiques
γ_e	Correction à la conductivité électrique
δ	Paramètre de contrôle de la base
ϵ	Critère de convergence de la méthode de Newton
ϵ_0	Permittivité du vide
ε	Énergie d'une particule
ε_t	Énergie de translation
ε_r	Énergie de rotation
ε_v	Énergie de vibration
ε_e	Énergie de électronique
ε_n	Énergie nucléaire
ε_0	Énergie du fondamental
ε_∞	Énergie à l'infini
ε_p	Énergie potentielle d'interaction
ζ	Fonction de partition d'une particule
ζ_t	Fonction de partition de translation
ζ_r	Fonction de partition de rotation
ζ_v	Fonction de partition de vibration
ζ_e	Fonction de partition électronique
ζ_n	Fonction de partition nucléaire

ζ_{int}	Fonction de partition interne
λ	Longueur d'onde de de Broglie
λ_e	Longueur d'onde de de Broglie pour un électron
$\ln \Lambda$	Logarithme coulombien
μ	Potentiel thermochimique
ν	Fréquence de vibration – Fréquence de collision
ν	Matrice de réaction
ρ	Masse volumique
σ	Conductivité électrique – Constante de Stefan-Boltzmann
σ_L	Conductivité électrique de Lorentz
χ	Potentiel d'ionisation
$\Delta\chi$	Abaissement du potentiel d'ionisation
ψ	Fonction d'onde
Ω	Nombre d'états d'énergie

Avant-propos

LE PRÉSENT MÉMOIRE traite de deux sujets distincts. Le premier de ces sujets concerne le développement d'un modèle d'ablation dans les disjoncteurs à haute tension. Il est traité aux chapitres 1 et 7. Le second sujet, auquel se rapportent les chapitres 2, 3, 4, 5 et 6, consiste en le développement d'une méthode de calcul de compositions chimiques et de propriétés thermodynamiques. Il est important de mentionner ici que les chapitres 2 et 5 sont à contenu fortement théorique si bien que leur lecture n'est pas strictement essentielle. Le lecteur désireux de mieux connaître les fondements théoriques de la matière présentée pourra éventuellement s'y référer.

Introduction

DÉPUIS DÉJÀ quelques années, l'évolution fulgurante que connaît le monde de l'informatique ouvre la porte à de nouvelles approches pour la résolution de problèmes à caractère complexe. Avec les moyens de calculs qui ne cessent de gagner en puissance, les secteurs de l'ingénierie et de la recherche assistent à l'émergence de nouvelles applications toutes plus prometteuses les unes que les autres. Ceci est particulièrement vrai en mécanique des fluides où la complexité des équations mises en jeu nécessite le développement de puissants outils de calcul numérique.

Les mécanique des fluides est aujourd'hui un secteur de pointe dont les apports à la modélisation numérique sont des plus considérables. Les applications technologiques qui en bénéficient sont en nombre grandissant et se comptent par dizaines, voire par centaines. Le domaine de l'appareillage électrique, que l'on se propose d'aborder dans ce mémoire, n'y échappe pas. Ainsi, un intérêt marqué émane de l'industrie pour la modélisation des écoulements complexes dans les disjoncteurs à haute tension.

Le disjoncteur industriel est un appareil de protection et de coupure électrique utilisé sur les grands réseaux de distribution. La manœuvre d'ouverture entraîne nécessairement la naissance d'un arc électrique qui est appelé à interagir avec un écoulement dirigé de fluide en vue de son extinction. Ce fluide est le plus souvent un gaz d'hexafluorure de soufre SF_6 en raison de ses excellentes propriétés d'isolation diélectrique et d'extinction thermique. Ces propriétés sont d'ailleurs à l'origine de l'usage très répandu du SF_6 dans l'appareillage électrique et sont mises efficacement à contribution lors du soufflage de l'arc. Ces dernières années ont vu les techniques de soufflage prendre un essor considérable, notamment en tirant profit de l'énergie d'arc et du phénomène d'ablation qui affecte les éléments en contact avec le plasma.

L'ablation dans les disjoncteurs entraîne, par suite des effets combinés de la chaleur et du rayonnement, la vaporisation des buses à matériaux plastique et, dans une moindre mesure, celle des électrodes métalliques. La matière ainsi vaporisée peut sérieusement affecter la composition chimique du milieu et, par voie de conséquence, les propriétés thermodynamiques qui en découlent. La connaissance de ces propriétés est essentielle car ces dernières interviennent de manière prépondérante dans la modélisation de l'interaction arc-écoulement. Il y a également une demande très forte qui émane du vaste éventail d'applications industrielles ou scientifiques en mécanique des fluides.

Dans l'objectif de rendre compte des différentes variables thermodynamiques qui prennent place au sein des mélanges gazeux, l'utilisation d'un modèle de chimie à l'équilibre s'avère nécessaire. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est toujours pleinement justifiée dans les plasmas d'arc du fait des températures élevées que l'on y rencontre. La grande majorité des propriétés thermodynamiques peuvent ainsi être déterminées sur la base de seulement deux paramètres indépendants, le plus souvent choisis pour être la pression P et la température T . Dans le cadre des applications de la mécanique des fluides, un intérêt particulier doit être accordé au calcul des variables conservatives, soit la masse volumique ρ et l'énergie massique e :

$$\begin{array}{l} \rho = \rho(P, T) \\ e = e(P, T) \end{array}$$

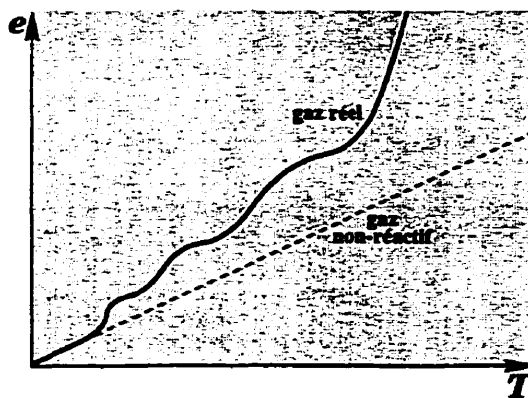
La contribution majeure de cette étude porte sur le développement d'une méthode de calcul de compositions chimiques pour la détermination des propriétés thermodynamiques à l'équilibre. Ces propriétés sont ensuite couplées à un modèle d'écoulement physique pour la prise en compte du phénomène d'ablation dans les disjoncteurs.

À priori, le calcul de compositions chimiques peut devenir rapidement complexe dans la mesure où un très grand nombre d'espèces chimiques peuvent être impliquées. Ainsi, il n'est pas rare de rencontrer des mélanges gazeux pour lesquels il y a cohabitation de plusieurs dizaines de composés chimiques. Une approche souvent préconisée dans la littérature pour résoudre ce type de problème est la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Bien qu'à l'apparence très simple, cette approche fait généralement

intervenir des systèmes non linéaires de très grande dimension, ce qui pose de sérieux problèmes quant à leur résolution. Pour cette raison, il est de loin préférable d'aborder le problème sous un angle légèrement différent, soit en utilisant la théorie de la mécanique statistique. Cette dernière met à notre disposition tous les outils nécessaires pour le développement d'une méthode de calcul qui soit fiable, robuste et rapide.

Le formalisme très puissant développé dans le cadre de ce mémoire repose sur une théorie bien éprouvée et qui a depuis longtemps laissé sa marque. Il a ceci d'original qu'il permet de faire usage d'une base chimique afin de réduire de manière significative le nombre de variables du problème. De cette manière, la dimension des systèmes à résoudre se réduit au nombre d'éléments chimiques présents dans le mélange et non plus au nombre d'espèces. Une gestion efficace de la base rend également possible le calcul de compositions chimiques sur de très larges intervalles de températures, et ce, sans aucune restriction quant au choix des espèces chimiques. La méthode ainsi développée est ce que l'on pourrait qualifier de générique puisque celle-ci est applicable à tous genres de mélanges gazeux et repose sur une automatisation complète du problème.

La validation du modèle d'équilibre chimique est accomplie au moyen de résultats recueillis dans la littérature scientifique. Elle vient confirmer le bien-fondé de notre formalisme au chapitre de la précision et de l'exactitude. À la lumière des résultats obtenus, nous observons que les effets de la température sur les propriétés thermodynamiques ne peuvent absolument pas être négligés. Ainsi, il est mis en évidence que les réactions chimiques apportent de profonds changements qui invalident complètement le modèle du gaz non réactif. Du fait des phénomènes de dissociation et d'ionisation, une quantité importante d'énergie est accumulée au niveau de la structure chimique.



Ce mémoire fait suite aux travaux entrepris par le groupe de recherche **GRMIAO** en vue de la modélisation physique des disjoncteurs à SF_6 . L'objectif visé au terme de ce travail est d'intégrer au logiciel **MC³** un modèle d'ablation ainsi qu'un modèle de

chimie à l'équilibre. MC³ est un logiciel modélisation de l'interaction arc-écoulement qui a déjà fait quelques percées dans le secteur de l'appareillage électrique et retenu notamment l'attention de certains industriels comme Alstom, S & C et Toshiba.

Structure du mémoire

Dans son essence, la structure du mémoire se décompose comme suit. Au premier chapitre est fait un survol approfondi du disjoncteur et des techniques de coupures les plus répandues. Une attention particulière est portée au principe d'auto-soufflage, lequel fait généralement intervenir le phénomène d'ablation. Le second chapitre fait un retour à la théorie de base en vue du développement éventuel d'une méthode de calcul de compositions chimiques. La théorie de la mécanique statistique y est abordée de manière détaillée et sous plusieurs aspects. Le chapitre trois constitue une étape transitoire essentielle pour le développement de notre méthode de calcul. La généralisation de la théorie de base aux milieux chimiquement réactifs y est présentée et servira de tremplin pour la présentation des chapitre quatre et six.

Le quatrième chapitre est la contribution majeure de ce mémoire, à savoir le développement et la présentation d'une méthode robuste, flexible et rapide pour le calcul de compositions chimiques. Tous les aspects du problème y sont abordés dans leur moindres détails et avec exemples à l'appui. Le chapitre cinq permet de mieux se familiariser avec la matière à l'état de plasma et les nombreux concepts qui s'y rattachent. De plus, le traitement des interactions coulombiennes vient permettre la généralisation du chapitre quatre au cas des milieux non parfaits.

Le sixième chapitre effectue, sur la base des développements antérieurs, un retour en force pour la détermination des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport. Des résultats concrets sont présentés puis validés au moyen de cas variés recueillis dans la littérature. Le septième et dernier chapitre est en quelque sorte la prolongation du chapitre un. Il vient compléter ce mémoire avec la développement d'un modèle de prédiction de l'ablation dans les disjoncteurs.

Chapitre 1

Le phénomène d'ablation dans les disjoncteurs à haute tension

LE PRÉSENT CHAPITRE introduit le disjoncteur en tant qu'appareil de coupure sur les réseaux à haute et moyenne tensions. On y présentera les principales raisons qui ont motivé le développement d'appareils toujours plus fiables et performants en matière de coupure électrique. Ensuite, une brève revue sera faite des plus récentes innovations qui ont marqué les techniques d'interruption de courant. Nous y décrirons les propriétés qui ont fait du SF_6 et du téflon les matériaux isolants les plus recherchés pour l'extinction et le confinement de l'arc électrique dans les chambres de coupure.

Seront également exposées les techniques développées pour mettre à profit l'énergie d'arc en vue du soufflage et de l'extinction de l'arc. Dans le même ordre d'idée, nous aborderons le disjoncteur à soufflage auto-pneumatique et puis le disjoncteur à auto-soufflage, un procédé dernier cri, presque révolutionnaire, permettant de tirer avantage du phénomène d'ablation qui affecte les disjoncteurs sous les forts courants.

1.1 Problématique du disjoncteur

Depuis l'avènement de l'électricité, les problèmes d'interruption de courant ont toujours été une source de préoccupation constante chez les exploitants de grands réseaux. C'est que l'interruption d'un circuit de fort ampérage, ou à haute tension, présente certaines difficultés particulières qui, encore aujourd'hui, ne sont pas complètement

résolues. Beaucoup d'attention et d'énergie ont donc dû être accordés au développement de dispositifs de coupure toujours plus fiables, performants et sécuritaires, et surtout mieux adaptés aux besoins grandissants des exploitants des réseaux électriques.

Le vingtième siècle, dont la croissance démographique, industrielle et technologique demeure sans précédent, a été celui de l'émergence et de l'essor des grands réseaux en alimentation électrique. L'augmentation des courants et tensions de fonctionnement dans les circuits complexes de distribution a été l'un des facteurs déterminants de l'évolution des appareillages de coupure et de protection. Ont fait progressivement leur apparition les interrupteurs, les fusibles puis finalement les disjoncteurs dont le pouvoir de coupure surpasse aujourd'hui de loin celui de toutes les autres techniques.

1.1.1 Fonction de coupure

Le disjoncteur est un appareil à multiples fonctions qui permet l'exploitation des réseaux électriques et la protection du matériel de distribution. Le rôle premier du disjoncteur repose avant tout sur une approche de sécurité préventive. Il consiste en la protection ou l'interruption des circuits à haute tension, en mode manuel ou automatique, et ce, aussi bien en situation normale qu'en situation d'urgence ou de défaut. De nos jours, la technique a suffisamment évolué pour que les disjoncteurs répondent, comme sont en droit de s'attendre les exploitants, aux critères suivants:

- ① En position fermée, supporter en permanence le courant pour lequel il est conçu et sans échauffement excessif des électrodes ou des autres parties conductrices.
- ② Être en mesure d'interrompre rapidement et sans défaillance le courant qui y circule dans les conditions normales d'utilisation, de surcharge ou de défaut.
- ③ En position ouverte, supporter la tension qui se manifeste entre ses bornes.
- ④ Être équipé d'un mécanisme de gestion automatique des manœuvres d'ouverture et de fermeture, et qui, préférablement, est fonctionnel sur une base répétitive.

En plus, cet appareil doit normalement être conçu de manière à pouvoir fonctionner efficacement dans toutes les situations envisageables: court-circuits, surcharges, etc.

1.1.2 Interruption du courant

Interrompre le courant sur un circuit électrique signifie, en fait, procéder à la disjonction des électrodes, c'est-à-dire les amener à se disjoindre, d'où le nom générique de disjoncteur pour la catégorie d'appareils destinés à cet emploi. Dans les situations de forts courants, l'ouverture du disjoncteur donne inévitablement, sous l'effet de la tension aux bornes, naissance à un arc électrique qui s'amorce et s'allonge entre les électrodes et dont l'énergie d'arc est fonction de l'intensité du courant qui y circule.

Nous pourrions penser qu'en ce qui concerne les circuits alternatifs, la coupure idéale consisterait à enclencher l'ouverture du disjoncteur à l'instant précis du passage du courant zéro, de telle sorte qu'il n'y aurait finalement aucune interaction avec le circuit coupé. Mais il n'en est rien puisqu'en pratique, les essais expérimentaux ont montré que la séparation des contacts *s'accompagne toujours* d'un arc électrique.

1.1.3 Arc électrique

L'arc électrique est généralement caractérisé par une très forte densité de courant dans une région de l'espace délimitée par ses points d'attachements aux contacts. Pour se mériter cette appellation d'arc électrique, la densité de courant doit être suffisamment élevée pour qu'il y ait présence de rayonnement en quantité non négligeable.

L'arc électrique est un milieu dans lequel le passage des électrons est forcé par les tensions élevées que l'on y retrouve entre ses bornes. Le fluide ambiant opposant, par suite des interactions collisionnelles, une certaine résistance naturelle au passage de ces électrons, il y a alors nécessairement génération et dissipation de chaleur par effet Joule. Cette libération soudaine d'énergie provoque une augmentation très rapide de la température qui peut dans certains cas facilement avoisiner les 20 000 K, voire plus encore. Sous l'effet de ces températures élevées, l'arc devient constitué presque exclusivement de gaz chauds dissociés et ionisés, ce que l'on appelle un plasma.

La formation d'un plasma amène la libération d'électrons dans le fluide, ce qui lui confère d'excellentes propriétés de conductivité électrique. L'arc électrique devenant alors lui-même un très bon conducteur, ce dernier prend, dans un régime transitoire,

de l'ampleur jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre les apports d'énergie thermique par effet Joule et les pertes encourues par émission de radiation. Lorsque les électrodes auront terminé leur course et l'arc atteint son régime d'équilibre, plus rien ne pourra venir entraver l'évolution libre du plasma... à moins bien sûr d'une action externe.

1.2 Principes de coupure

En plus de faire échec à la fonction première du disjoncteur, un scénario de coupure non-interventionniste amènerait à coup sûr une usure prématurée ainsi que des bris relativement importants au niveau de la chambre de coupure ou du disjoncteur lui-même. La problématique à laquelle sont confrontés les fabricants de disjoncteurs consiste donc à trouver un moyen fiable pour refroidir et éteindre l'arc de manière la plus rapide et efficace qui soit. Les techniques développées pour y arriver sont variées et essaient pour la plupart de mettre à profit le passage du courant par zéro.

Au cours des essais et développements qui ont marqué l'histoire du disjoncteur, les constructeurs se sont vite rendus compte que les caractéristiques de l'arc étaient fortement influencées par la géométrie même du disjoncteur, la course des électrodes ou bien encore, tout simplement par la nature du fluide de remplissage. Ainsi, le premier des moyens mis à l'essai pour résoudre le problème à consisté en l'immersion complète ou partielle de l'arc électrique dans un fluide présentant des qualités de matériau isolant ou, selon une terminologie plus adéquate, de matériau diélectrique.

1.2.1 Isolation du milieu

Lorsque soumis à des tensions élevées, les matériaux diélectriques montrent une distribution de charge qui est déformée du fait de la présence de dipôles induits. Il s'en suit une atténuation du champ électrique qui les traverse, et celle-ci sera d'autant plus significative que le matériau utilisé sera fortement diélectrique. L'emploi de matériaux d'isolation n'est pas une technique de coupure en soi et n'empêche donc pas la formation de l'arc électrique. Néanmoins, l'abaissement de la conductivité électrique qu'il s'en ressent permet de réduire substantiellement le flot d'électrons qui y circulent,

ce qui n'est déjà pas si mal en soi. Les isolants diélectriques ont ceci de particulier qu'ils possèdent des valeurs élevées de *rigidité diélectrique* ou de *tenue diélectrique*. La rigidité diélectrique est la valeur du champ électrique pour laquelle il y a claquage dans un gaz, c'est-à-dire passage subit de courant d'une électrode vers une autre.

Les premiers développements en matière d'isolation remontent au début du siècle et ont vu l'huile s'imposer rapidement comme fluide de coupure et milieu d'isolation. L'utilisation généralisée de l'huile a donné naissance à des appareils simples et économiques, bien que quelque peu volumineux et présentant des risques sérieux d'inflammabilité en cas de disfonction majeure. Par la suite, d'autres techniques, à air comprimé ou sous vide partiel, ont également vu le jour et se sont avérées efficaces. Néanmoins, c'est le gaz hexafluorure de soufre SF_6 qui a finalement été retenu par l'industrie des appareillages électriques, pour ses qualités de matériau diélectrique exemplaires ainsi que l'ensemble de ses autres propriétés physiques remarquables.

1.2.2 Soufflage de l'arc

L'isolation diélectrique ne peut à elle seule amener l'arc à s'éteindre de lui-même. C'est la raison pour laquelle les constructeurs ont petit à petit mis en œuvre des techniques nouvelles visant à souffler puis refroidir l'arc au moyen d'un écoulement dirigé de fluide d'extinction. Les fluides préconisés dans ce domaine ont évidemment été ceux qui favorisaient le mieux les échanges de chaleur et d'énergie, c'est-à-dire ceux pour lesquels les chaleur spécifique et conductivité thermique étaient les plus élevées. C'est là précisément une des autres propriétés avantageuses du gaz SF_6 , et qui d'ailleurs vient s'ajouter à celle déjà mentionnée de l'excellente tenue diélectrique.

Le but poursuivi par le soufflage de l'arc est très simple: rétablir les propriétés de tenue diélectrique du milieu inter-électrodes, c'est-à-dire le faire passer de l'état de conducteur électrique à celui d'isolant diélectrique. Et puisque la conductivité électrique croît avec la température, le seul moyen d'y arriver est donc de refroidir l'arc au moyen d'un fluide d'extinction, le SF_6 en occurrence. Les fluides affichant des valeurs élevées de chaleur spécifique sont les plus propices au refroidissement pour

la simple et bonne raison qu'ils ont la possibilité d'absorber beaucoup d'énergie sans pour autant subir une augmentation marquée de leur température, et donc de leur conductivité électrique. Quant à la conductivité thermique, ses effets ne sont pas prépondérants aux périodes de forts courants puisque le transport d'énergie s'y fait principalement par convection et rayonnement. Toutefois, la conductivité thermique est réellement mise à contribution lors du passage du courant zéro, là où son influence sur l'arc et son abilité à le refroidir par échanges thermiques vont déterminer si oui ou non il y aura continuation de l'arc au cycle suivant. Une bonne conductivité thermique va généralement de pair avec une valeur élevée de chaleur spécifique.

Au fil des ans, plusieurs techniques de soufflage, comme le soufflage magnétique ou par rotation d'arc, ont été mises au point et restent encore de nos jours d'utilité pratique. Mais c'est surtout le soufflage auto-pneumatique, développé au début des années quatre-vingt, qui a apporté les changements les plus significatifs au niveau des disjoncteurs et dont la technique a le plus progressé. Pour être plus précis, les développements pour ce type de soufflage, dont les propriétés du SF_6 ont entraîné l'extension rapide, n'ont jamais cessé leur avancement jusqu'à aujourd'hui.

La technique de soufflage auto-pneumatique consiste à générer une surpression au moyen du mouvement relatif d'un piston par rapport à une chambre de compression. L'écoulement ainsi produit est dirigé et concentré vers la région de l'arc par l'intermédiaire d'une buse isolante conçue spécialement pour rentabiliser l'interaction arc-écoulement. L'emplacement de coupure devient alors le siège d'une lutte entre la tension de rétablissement et la régénération des qualités diélectriques de l'espace inter-électrodes. Le déclenchement rapide et soudain du disjoncteur est provoqué par un puissant dispositif de traction mécanique qui peut être soit hydraulique, soit oléopneumatique ou, plus simplement, à ressort. Le travail qu'un tel dispositif est amené à fournir lors de l'ouverture est appelé énergie de manœuvre du disjoncteur.

Les efforts entrepris pour maximiser les effets bénéfiques du soufflage ont permis d'atteindre des pouvoirs de coupure qui étaient encore inégalés jusqu'auparavant. Également, la mise sous pression du SF_6 est venu améliorer l'ensemble de ses propriétés physiques avec pour résultat une réduction notable sur l'encombrement du disjoncteur.

1.2.3 Énergie d'arc et auto-soufflage

Afin de répondre à des critères de performance de plus en plus exigeants, la dernière décennie s'est démarquée par la réalisation de nouveaux appareils à faible énergie de manœuvre. Ainsi, une nouvelle génération de disjoncteurs a pris naissance dans l'espoir d'utiliser l'énergie d'arc pour la génération de la pression de soufflage. Ces nouveaux appareils de coupure très performants ont pris l'appellation de disjoncteur à expansion thermique ou à auto-expansion, ou à auto-soufflage (*self blast breaker*).

C'est la demande croissante pour des dispositifs toujours plus sûrs et plus puissants, conjuguée à l'expérience acquise sur les phénomènes de coupure dans les années antérieures, qui a permis cette transition importante qualifiée par certains milieux de révolutionnaire. Encore une fois, le principe est plutôt simple. Il consiste à tirer profit de la surpression générée par l'expansion des gaz chauds qui accompagnent l'allumage de l'arc. Pour les arcs de forts courants, cette surpression peut être considérable, au point où les concepteurs ont eu l'idée brillante de la canaliser, l'accumuler pour ensuite la rediriger en force vers l'arc en vue de son extinction totale et complète. Bien entendu, dans l'état actuel de la technique, cela ne signifie pas pour autant qu'il faille éliminer complètement le soufflage assisté par compression pneumatique, et ce, malgré qu'une telle avancée figure bel et bien parmi les objectifs poursuivis à long terme chez les constructeurs. Toutefois, le principe d'auto-soufflage permet d'ores et déjà d'améliorer le pouvoir de coupure et de diminuer considérablement l'énergie de manœuvre impliquée lors du processus d'ouverture. La preuve en est que certains postes de coupure peuvent aujourd'hui être manœuvrés par de simples commandes à ressorts, laissant ainsi derrière eux les importants auxiliaires électro-mécaniques, lourds, encombrants et peu pratiques, utilisés par les années passées.

De nombreuses autres raisons expliquent pourquoi le principe d'auto-soufflage est si attrayant de nos jours aux yeux des exploitants de réseaux. Notamment, en plus de simplifier le disjoncteur dans son ensemble en d'en alléger le poids global, celui-ci autorise une pression d'emploi plus basse puisque l'environnement sous haute pression nécessaire à l'extinction est cette fois-ci généré par l'arc lui-même. Évidemment, la

réduction de la pression d'emploi permet de diminuer les risques liés à la liquéfaction du SF_6 dans les environnements très froids mais aussi ceux, bien plus réels, concernant les fuites potentielles des réservoirs sous pression qui équipent les disjoncteurs.

1.2.4 Ablation de la buse

Le principe d'auto-soufflage est caractérisé par l'utilisation importante de l'énergie d'arc pour générer le soufflage essentiel à la coupure des forts courants. Pour arriver concrètement aux résultats escomptés, il faut faire emploi d'une buse qui confine et canalise le gaz de soufflage vers la région de l'arc. Une attention particulière doit être accordée à la conception de cette pièce afin qu'elle puisse optimiser l'effet d'auto-soufflage. Également, la buse doit impérativement être faite d'un matériau isolant puisque celle-ci est appelée à confiner l'arc, là où précisément le courant circule.

En raison de leur excellentes propriétés d'isolation diélectrique, les matériaux plastiques jouent un rôle important au niveau de la confection des buses de disjoncteur. Règle générale, toute partie du disjoncteur se trouvant être, à un moment ou un autre, suffisamment près de l'arc verra sa surface vaporisée sous l'effet des gaz chauds et de la radiation intense. Ce phénomène, assez bien connu et documenté, porte le nom d'ablation et affecte principalement les électrodes et les buses, qui, dans la majorité des cas, sont les seules pièces à délimiter le pourtour de l'arc. Or, en raison d'une faible enthalpie de vaporisation et de très bonnes propriétés d'isolant thermique, les matières plastiques sont beaucoup plus vulnérables à l'ablation que toute autre partie du disjoncteur. L'ablation des buses est donc inévitable, ce qui engendre une usure importante de leur surface et limite considérablement leur durée de vie.

Assez curieusement, les fabricants se sont fait à l'idée qu'il y ait ablation et ont même cherché à mieux exploiter ce phénomène afin d'en tirer un meilleur soufflage. Cette approche fait beaucoup de sens puisqu'elle permet de mettre à contribution la chaleur des gaz et le rayonnement de l'arc, deux formes d'énergie qui restaient inutilisées jusqu'ici, dans l'intention délibérée de provoquer la libération de gaz vaporisés et la génération d'une surpression supplémentaire destinée à un soufflage plus efficace.

1.3 Évolution des disjoncteurs

Le développement de nouvelles techniques de coupure a toujours trouvé sa motivation dans la nécessité de disposer de disjoncteurs adaptés aux courants et tensions de plus en plus élevés. L'émergence des réseaux à très haute tension et l'insertion de ces derniers à l'intérieur des agglomérations et des zones industrielles ont entraîné la conception de nouveaux types de postes à encombrement réduit. Ces années dernières, l'utilisation d'isolants diélectriques et le développement des techniques de soufflage ont été les grandes lignes directrices vis-à-vis de l'évolution des principes de coupure.

En fait, la mise en application des principes de soufflage est venu simplifier de manière significative la conception des appareils avec pour résultat une amélioration notable sur la fiabilité et le pouvoir de coupure. De plus, à la simplicité de conception et de réalisation et à l'aspect sécuritaire de fonctionnement est venu s'ajouter un gain important sur l'encombrement et une réduction des coûts de maintenance.

Dans [ARRIGHI, 1983] et [DUFURNET, 1994] est tracé le portrait évolutif de la technique de coupure depuis ses débuts jusqu'à nos jours. Les caractéristiques de l'arc et les mécanismes de coupure y sont traités dans leur globalité selon une approche qualitative, et avec vue sur les problèmes connexes d'enclenchement, de tension, etc.

Aujourd'hui, le pouvoir de coupure dont bénéficient les disjoncteurs à très haute tension peut atteindre les 50 000 A, et même plus à l'occasion. Les développements accumulés des deux dernières décennies se sont traduit par une division par cinq de l'énergie de manœuvre. Dans le même temps, les disjoncteurs sont parvenus à maturité et sont maintenant utilisés dans toutes les conditions de service.

Avec le temps, les préoccupations des constructeurs ont dû s'ajuster en fonction des besoins des exploitants mais également des nouvelles approches. Les fabricants de disjoncteurs ont donc mis à leur disposition des moyens sophistiqués, dont des laboratoires d'essais expérimentaux et la modélisation numérique, leur permettant ainsi de mieux comprendre les phénomènes d'arc et d'accomplir des progrès énormes en recherche. Néanmoins, les possibilités de développements des disjoncteurs à SF₆ sont si vastes qu'elles sont loin, à l'heure actuelle, d'avoir toutes été explorées.

1.4 Hexafluorure de soufre SF_6

Bien que l'existence et la synthèse du SF_6 soient connues depuis la fin du 19^e siècle, son utilisation dans les appareillages électriques remonte au début des années cinquante, avec le développement de l'industrie nucléaire qui en a permis la production de masse. Les disjoncteurs à SF_6 ont pris leur essor considérable dans les années soixante et soixante-dix après que l'on eu enfin prit connaissance de propriétés remarquables du gaz SF_6 en tant qu'agent d'isolation et d'extinction pour les arcs électriques.

Dans des conditions de température et de pression normales, l'hexafluorure de soufre se présente à la fois comme un gaz incolore, inodore, ininflammable, non corrosif et non toxique. Sa molécule SF_6 parfaitement symétrique et dont toutes les liaisons sont saturées (figure 1.1) possède une grande stabilité chimique ainsi qu'une énergie de formation parmi les plus élevées. Il s'est avéré très tôt qu'il était possible de faire plus simple, plus léger, plus fiable et moins dispendieux avec le SF_6 . Ses excellentes propriétés diélectriques, chimiques et thermiques se sont confirmées au fur et à mesure de son utilisation et lui ainsi ont permis de supplanter aisément l'huile et l'air à titre de milieu d'isolation et d'extinction dans les disjoncteurs:

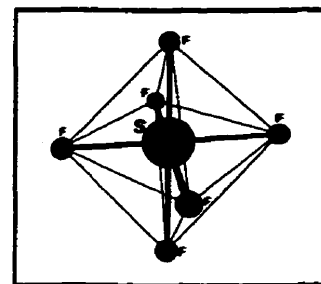


Figure 1.1: SF_6

- ❶ **Tenue diélectrique:** Le SF_6 possède une excellente rigidité diélectrique qui lui permet de supporter des tensions plus élevées que ne le font l'huile ou l'air. Cette propriété de rigidité électrique est due d'une part à sa très grande affinité pour fixer les électrons, seuls véritables responsables de la conductivité électrique dans un gaz, qui elle-même tire son origine du côté électronégatif de l'atome de fluor. D'autre part, la grande dimension de la molécule SF_6 lui permet de faire obstacle aux électrons libres et de les ralentir dans leur course effrénée. Elle vient également prêter assistance à leur capture par les atomes de fluor.

Même à l'état de gaz dissociés, le SF_6 conserve une très bonne rigidité électrique. De fait, des espèces chimiques secondaires comme le SF_4 , SF_2 et F se manifestent et prennent le relais pour assurer une tenue diélectrique équivalente

à celle du SF_6 . Un autre point important à prendre en considération est que le potentiel d'ionisation élevé de l'atome de fluor permet de retarder la présence d'électrons libres dans le mélange, d'où une conductivité électrique amoindrie.

- ② **Stabilité chimique:** Le SF_6 n'a pratiquement aucun pouvoir de corrosion pour des températures inférieures à 800 K. De plus, les phénomènes de dissociation qui y prennent place, à température élevée, sont presque entièrement réversibles lors du rétablissement de la température d'emploi. Les quelques rares produits de décomposition, principalement des fluorures métalliques, solides ou gazeux, qui résultent de la vaporisation des parois et des électrodes peuvent facilement être récupérés par de simples filtres à charbon ou des tamis à action moléculaire.
- ③ **Capacité d'extinction:** Le SF_6 possède des facultés d'extinction remarquables. Ainsi, les élévations très prononcées de chaleur spécifique et de conductivité thermique que l'on y retrouve aux environs des 2000 K (figures 1.2 et 1.3) permettent de refroidir efficacement les plasmas d'arc. La chaleur spécifique de l'hexafluorure de soufre tire surtout son origine de l'énergie de formation appréciable qui caractérise la molécule SF_6 due à sa grande structure chimique complexe. Cela rend possible l'absorption de grande quantité d'énergie pour des accroissements de température relativement faibles. La conduction thermique n'est qu'une conséquence des effets combinés de la chaleur spécifique élevée et de la faible viscosité qui caractérisent le SF_6 aux températures concernées.

Aux figures 1.2 et 1.3 sont présentées, pour une pression de 1 bar, les propriétés physiques les plus susceptibles de contribuer à l'extinction de l'arc. Ces propriétés ont été calculées numériquement par [CHERVY *et al.*, 1996] au moyen d'une approche basée sur la théorie de la mécanique statistique. Une comparaison est faite entre le SF_6 et les fluorocarbones CF_4 et C_2F_6 . Ces derniers talonnent de près le SF_6 au chapitre des meilleurs candidats en vue d'une utilisation éventuelle dans les disjoncteurs.

Les variations brusques que l'on observe sur les figures 1.2 et 1.3 correspondent aux endroits de dissociation moléculaire. Par exemple, le premier pic pour le gaz SF_6 est celui de la réaction $\text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_4 + 2\text{F}$ alors que le second est celui de $\text{SF}_4 \rightarrow \text{SF}_2 + 2\text{F}$.

Le fait que ces réactions se manifestent à des température aussi basses que 1800 K et 2100 K joue un rôle déterminant quant à l'emploi du SF_6 dans les disjoncteurs. Selon [CHERVY *et al.*, 1996], les échanges énergétiques au passage du courant zéro sont fortement influencés par le caractère turbulent de l'interaction entre l'arc électrique et le gaz froid environnant. Cette conduction thermique turbulente est contrôlée principalement par le produit ρc_p de la masse volumique par la chaleur spécifique.

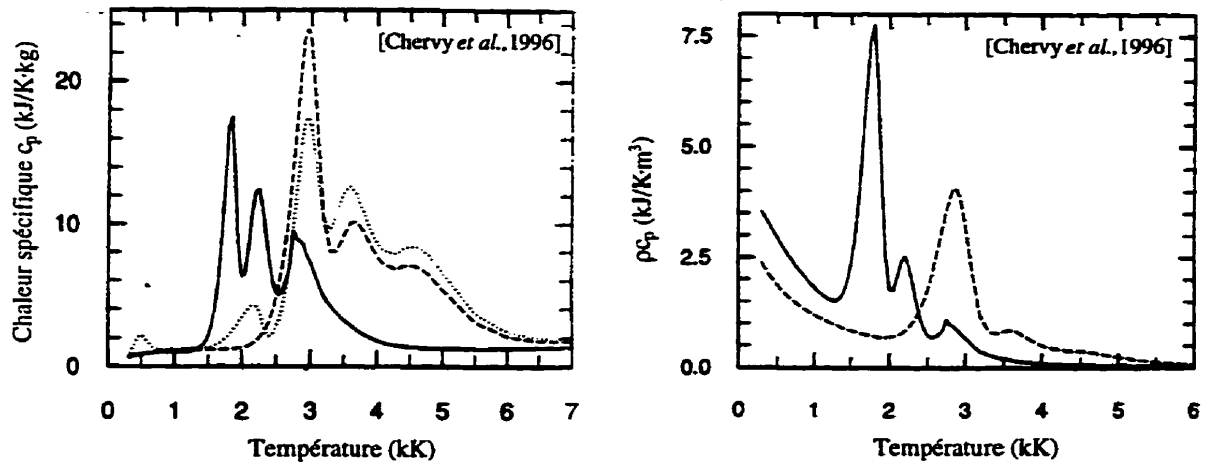


Figure 1.2: Chaleur spécifique c_p et produit ρc_p pour le SF_6 , CF_4 et C_2F_6 à une pression de 1 bar — Résultats de [Chervy *et al.*, 1996]
 SF_6 — ; CF_4 - - - ; C_2F_6 ····

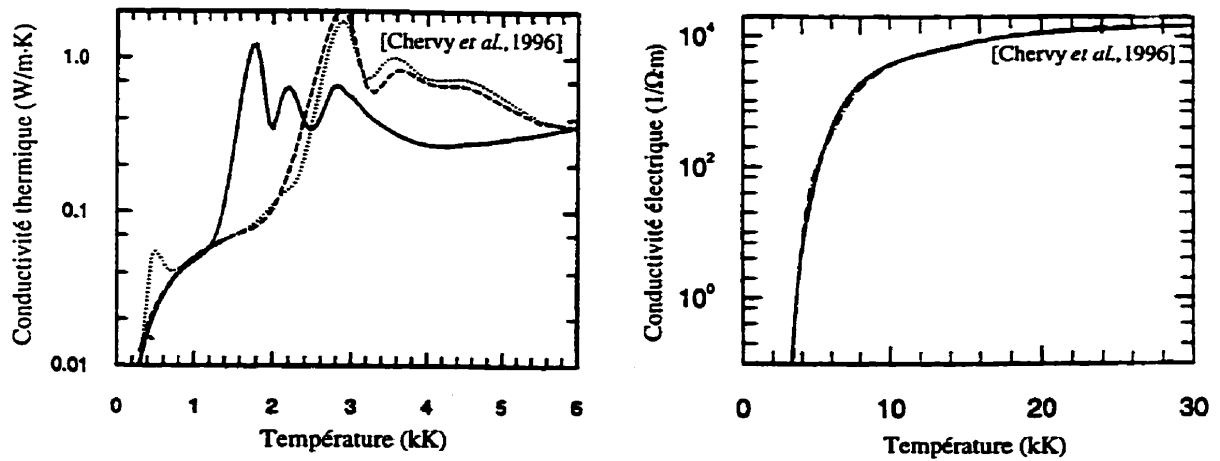


Figure 1.3: Conductivités thermique et électrique pour le SF_6 , CF_4 et C_2F_6 à une pression de 1 bar — Résultats de [Chervy *et al.*, 1996]
 SF_6 — ; CF_4 - - - ; C_2F_6 ····

L'observation importante qui est faite à lumière des figures 1.2 et 1.3 est que le SF_6 n'a vraiment rien à envier à ses concurrents, même les plus proches, en matière de capacité d'extinction. Les propriétés diélectriques des gaz CF_4 et C_2F_6 sont quant à elles pratiquement identiques à celles du SF_6 , ce qui n'a rien d'étonnant puisque toutes ces substances renferment des proportions élevées de fluor électronégatif.

D'autres gaz fluorés possèdent sans doute de meilleures propriétés thermiques ou diélectriques que le SF_6 mais c'est ce dernier qui allie le mieux les qualités d'extinction, de stabilité chimique et de tenue diélectrique. Par ailleurs, de nombreuses recherches conduisent à penser qu'il est fort peu probable de découvrir dans l'avenir d'autres gaz offrant un ensemble de propriétés aussi intéressant que l'hexafluorure de soufre.

Seul inconvénient, le SF_6 est un polluant atmosphérique dont l'action catalytique sur le O_3 est reconnu pour être particulièrement dommageable à la couche d'ozone. La manufacture et l'emploi du SF_6 sont par conséquent soumis à une réglementation très sévère qui exige des normes élevées pour l'étanchéité des caissons de disjoncteurs. Un autre point faible du SF_6 est sa température de liquéfaction qui est plutôt basse, ce qui limite sa pression d'emploi. Pour des environnements très froids ($\simeq -50^\circ\text{C}$), on peut même être amené à le mélanger à d'autres gaz plus difficilement liquéfiables. Ainsi, le développement du réseau canadien dans les années quatre-vingt a justifié la conception de disjoncteurs à pression réduite et à mélanges $\text{SF}_6\text{-N}_2$ et $\text{SF}_6\text{-CF}_4$.

1.5 Présentation du disjoncteur

Le disjoncteur à soufflage auto-pneumatique se compose généralement d'un ensemble d'électrodes, d'une chambre de compression, d'un dispositif de déclenchement et d'une buse faite d'un matériau plastique, le tout baignant dans un environnement gazeux de SF_6 et scellé sous une pression qui varie normalement entre 5 et 7 bar. La figure 1.4 nous donne un léger aperçu des différentes composantes que l'on peut y retrouver et des principales étapes qui caractérisent la manœuvre de déclenchement. La géométrie présentée y est à symétrie axiale, si bien que la plupart des composantes sont de forme cylindrique, exception faite de la buse dont le profil est spécialement dessiné

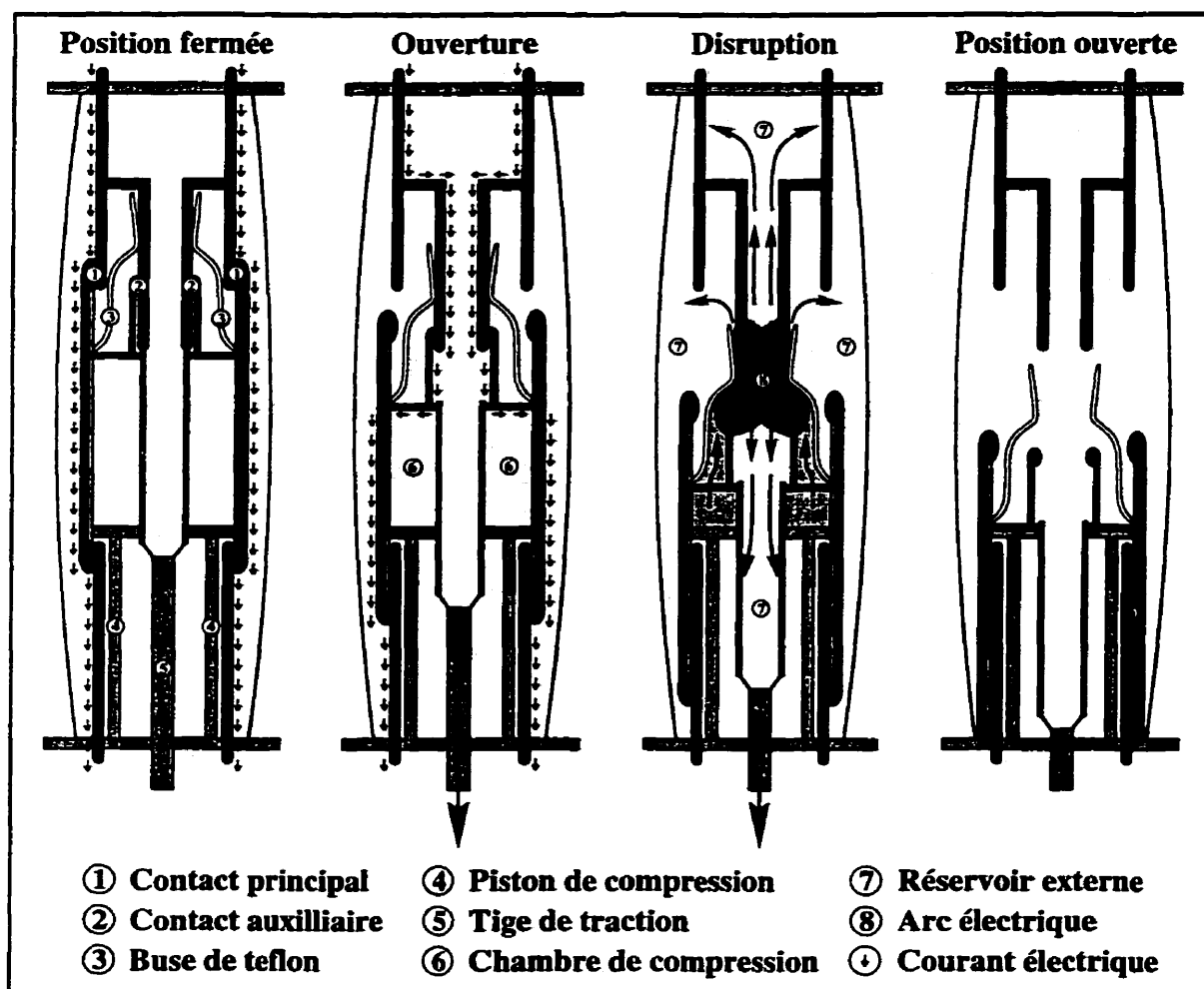


Figure 1.4: Phases de coupure dans un disjoncteur à soufflage auto-pneumatique

pour être celui d'une tuyère convergente-divergente. Nous distinguons deux électrodes de contacts, dont l'une est externe à la buse et l'autre située à l'intérieur même. Cette disposition pour le moins particulière vise surtout à assurer le confinement complet de l'arc électrique à l'intérieur de la buse. Quatre phases de coupure sont à retenir:

- ❶ **Position fermée:** La position fermée, ou enclenchée, correspond à celle de fonctionnement normal du disjoncteur. Le courant électrique circule principalement au niveau du contact principal, qui est celui offrant le moins de résistance.
- ❷ **Ouverture:** À la commande d'ouverture, un effort de traction est exercé sur la partie mobile du disjoncteur, lequel entraîne une accumulation de pression dans la chambre de compression. Il y a séparation des électrodes principales alors que

le contact auxilliaire demeure fermé, et puis redistribution du champ électrique au niveau de ce dernier. Cette manière de procéder permet ainsi d'empêcher la présence néfaste d'arcs électriques dans les régions externes du disjoncteur.

- ③ **Disruption:** La phase de disruption est celle où il y a formation d'un arc par suite de la séparation du contact auxilliaire. La pression accumulée en prévision du soufflage se détend puis assure l'arrivée des gaz de refroidissement jusqu'au voisinage de l'arc. La tuyère, qui est restée solidaire de la partie mobile, confine le plasma et participe à son extinction de par son design et la vapeur d'ablation.
- ④ **Position ouverte:** En position ouverte, ou déclenchée, l'arc électrique a été éteint et le courant électrique interrompu. Les gaz chauds ont été évacués de la chambre de coupure puis retournés au vaste réservoir de SF_6 dans lequel ils ont ensuite pu retrouver leur propriétés physiques d'origine. Un dimensionnement raisonnable des distances d'isolement ainsi qu'une répartition adéquate du potentiel électrique permet finalement de supporter la tension aux bornes.

1.6 Modélisation de l'ablation

Au cours de la dernière décennie, des essais en laboratoire ont permis de mettre clairement en évidence l'existence du phénomène d'ablation, ce que les observations sur le terrain laissaient en fait présager depuis longtemps. Ainsi, les arcs de fort courant se sont révélés particulièrement dommageables au niveau des buses et, dans une moindre mesure, au niveau des électrodes. Mis devant le fait accompli, les fabricants de disjoncteurs ont réagi promptement et n'ont eu d'autre choix que de mettre à profit la présence des vapeurs d'ablation. Des efforts ont donc été entrepris en ce sens pour sélectionner des matériaux de buse pour lesquels le phénomène d'ablation a le plus d'impact. Ainsi est né le disjoncteur à auto-soufflage de deuxième génération.

De nombreux matériaux d'isolation ont fait l'objet d'études poussées quant à leur composition chimique et leur propriétés physiques, et bien que certains comme les céramiques et les matériaux composites soient encore de nos jours d'usage courant, ce

sont en fait les matériaux plastiques qui se sont avérés être les plus performants. Au termes de ces études, dont celle notamment de [MÜLLER, 1995], il a été démontré que les matériaux plastiques étaient ceux qui généraient, sous les effets de la chaleur et de la radiation, les plus grands volumes d'ablation. Parmi ces derniers, le téflon est sans doute le matériau d'isolation qui s'est montré le plus approprié pour les disjoncteurs.

1.6.1 Modèle à deux zones

En date d'aujourd'hui, seulement quelques études ont été menées pour la prédiction et la modélisation de l'ablation des matériaux isolants. Des travaux expérimentaux ont malgré tout permis de confronter des modèles théoriques à certaines données physiques comme le taux d'ablation ou la pression de stagnation de l'écoulement.

Les premiers développements ont principalement porté sur l'établissement d'un modèle d'ablation à deux zones, tel qu'introduit dans [RUCHTI & NIEMEYER, 1986] et [MÜLLER, 1993b]. Dans l'essence, ce modèle comporte une zone chaude centrale constituée d'un plasma de SF_6 et qui représente le cœur de l'arc. Une seconde zone, plus froide et constituée de vapeurs d'ablation, vient se rajouter afin de prendre en compte les effets de la radiation sur le matériau de la buse. Les deux zones demeurent en contact et permettent ainsi la modélisation d'un arc laminé à parois ablatives. Un tel modèle est intéressant en soi mais ne tient pas vraiment compte de toute la complexité qui se rattache à ce genre de problème.

1.6.2 Approche générale

Pour traiter le phénomène d'ablation dans toute sa généralité et en respecter la physique sous-jacente, il est important d'adjoindre au modèle une autre zone qui est contiguë aux deux autres et où le gaz SF_6 n'est affecté ni par la présence de l'arc, ni par les vapeurs d'ablation. Pour être complète, cette approche doit inclure un modèle de prédiction du rayonnement en paroi, de telle sorte qu'il soit possible de quantifier le taux de matière ablatée en fonction des paramètres de l'arc électrique. La figure 1.5 permet d'illustrer les mécanisme particuliers responsables de l'ablation.

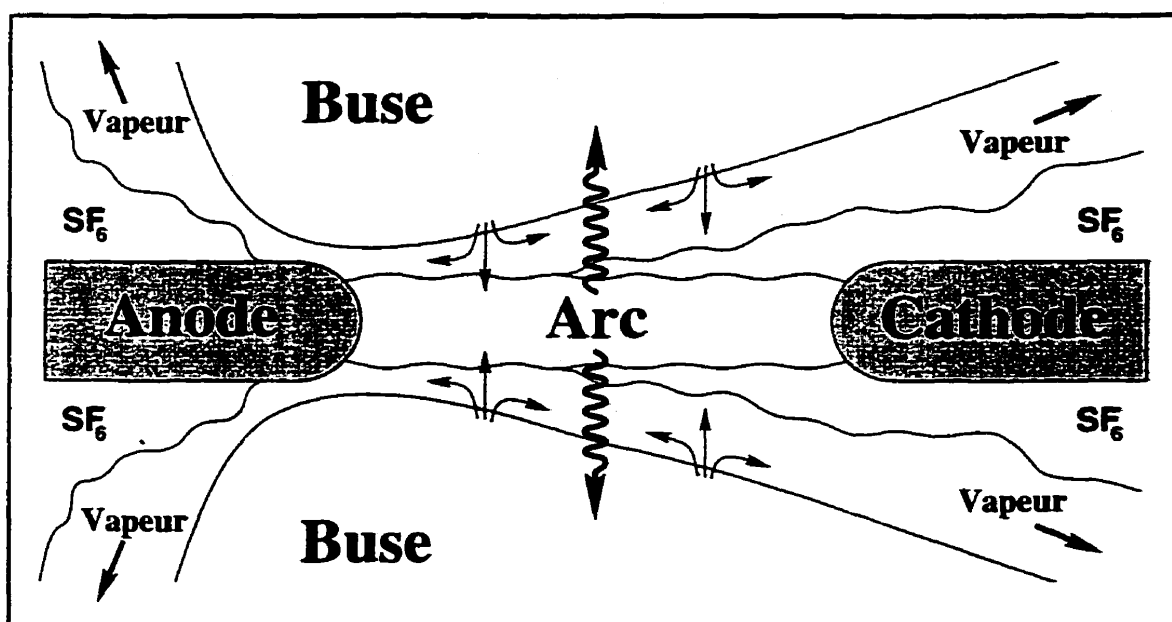


Figure 1.5: Mécanisme d'ablation dans un disjoncteur à auto-soufflage

Sur cette figure, nous sommes mieux à même de conceptualiser les trois différentes zones tout juste introduites précédemment. Le mode de propagation de l'énergie dans l'arc est essentiellement radiatif, quoique également convectif par suite du soufflage et de l'ablation. Malgré la très courte durée de la décharge, qui est habituellement de l'ordre de quelques millisecondes, le régime d'équilibre est rapidement atteint.

Une partie de la puissance qui est rayonnée par le plasma parvient alors aux parois de la buse. De cette partie, une certaine quantité seulement, soit environ 30 % contribuera, du fait de l'interaction rayonnement-matière, à l'ablation des parois, le reste étant soit absorbé, soit perdu dans les couches profondes du matériau isolant. La matière vaporisée est expulsée avec force de la buse et participe, au maintien d'une mince couche de gaz froid qui comprime et stabilise l'arc. En cas d'ablation vraiment très importante, l'arc devient un arc laminé contrôlé principalement par ablation et la surpression développée entraîne presque à elle seule son extinction. Quant aux quelques 70 % de la puissance qui demeurent au niveau de l'arc, ceux-ci se trouvent être absorbés par la vapeur d'ablation incidente, puis évacués par écoulement de fluide.

Le mécanisme de soufflage par ablation peut devenir prédominant pour les arcs de très fort courant. Une très forte ablation peut même conduire à un inversement de

l'écoulement dans la chambre de compression, ce qui contribuera d'autant plus à la surpression tant recherchée. Malgré cela, l'auxiliaire de compression mécanique doit demeurer disponible afin que l'on puisse conserver un pouvoir de coupure pour les arcs de faible courant. Le phénomène d'ablation repose avant tout sur trois facteurs:

- ❶ L'énergie de l'arc électrique
- ❷ Le matériau de la buse
- ❸ La géométrie du disjoncteur

Dans cette optique, l'industrie de l'appareillage électrique s'applique continuellement à développer de nouveaux designs qui permettront dans l'avenir une exploitation plus rationnelle du phénomène d'ablation pour des performances de coupure améliorées.

1.6.3 Téflon et matériaux plastiques

Dans l'intention d'optimiser le rendement des appareils de coupure, les chercheurs s'intéressent depuis quelques années au rôle que jouent les matériaux isolants sur les caractéristiques de l'arc [ABBAOUI *et al.*, 1993]. Dans ce vaste domaine, les paramètres recherchés sont nombreux. Entre autres, puisqu'ils sont appelés à contaminer ou même remplacer le SF_6 , les plasmas issus de la vaporisation de matériaux plastiques se doivent de posséder d'excellentes propriétés d'isolation diélectrique et de conductivité thermique. De plus, le choix d'un matériau isolant repose sur plusieurs autres critères qui doivent être pris en considération, dont la résistance mécanique, l'inflammabilité, la toxicité, la réactivité chimique, etc. Plusieurs études sont menées de front tant du côté expérimental que du côté théorique mais jusqu'à ce jour, seulement quelques isolants plastiques, tous des polymères, se sont réellement démarqués des autres.

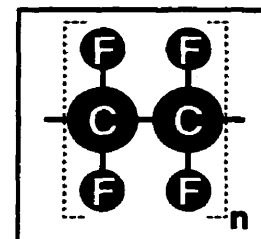
Le tableau 1.1 établit la liste des matériaux plastiques qui ont été le plus étudiés au cours des dernières années, notamment dans [ABBAOUI *et al.*, 1993] et [ANDRÉ, 1996]. Lors de divers essais effectués en laboratoire, le téflon s'est avéré l'un de ceux parmi les plus performants [MÜLLER, 1995]. Pour cette raison précise, il est actuellement l'isolant le plus largement répandu dans la confection des buses de disjoncteurs.

Tableau 1.1: Matériaux d'isolation plastiques dans les appareillages électriques

Nom complet	Nom déposé	Abbréviation	Formule
Polytetrafluoroéthylène	Téflon	PTFE	$(C_2F_4)_n$
Polyéthylène	Perch 1000	PE	$(C_2H_4)_n$
Polyfluorovinyle	Vinyle	PVDF	$(C_2F_2H_2)_n$
Polyméthacrylate de méthyle	Plexiglas	PMMA	$(C_5H_8O_2)_n$
Polyéthylène téréphtalate		PETP	$(C_{10}H_8O_4)_n$
Polyxyméthylène	Delrin	POM	$(CH_2O)_n$
Polyamide 6-6	Nylon 6-6	PA6-6	$(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$
Tricyanamide	Mélamine		$(C_3H_6N_6)_n$

Tout comme l'indique le tableau 1.1, le téflon est le nom commercial déposé pour le polytetrafluoroéthylène. De la même façon que n'importe quel matériau plastique, le téflon est une matière synthétique obtenue par polymérisation.

Sa macromolécule, dont le motif moléculaire est C_2F_4 , dérive de l'éthylène et du fluor (voir figure 1.6). Le téflon fait montre d'une très bonne résistance face aux agents chimiques et aux températures élevées. Étant constitué principalement de fluor et possédant une structure chimique à énergie de liaison élevée,

**Figure 1.6: Téflon**

le téflon présente des propriétés de transport plutôt intéressantes, à savoir une faible conductivité électrique conjuguée à une conductivité thermique relativement bonne [ABBAOUI *et al.*, 1992]. Les propriétés de la vapeur de téflon ne diffèrent pas de celles du SF_6 au point d'en altérer très gravement la capacité de coupure en cas de mélange.

Selon plusieurs études, l'opacité du matériau utilisé peut jouer un rôle relativement important au niveau de l'ablation. Le rayonnement incident aux parois peut même ne pas contribuer à une très forte ablation puisque celui-ci se réduit à trois composantes:

- ❶ Ablation de surface
- ❷ Absorption en profondeur
- ❸ Fuites dans la buse

L'absorption en profondeur et les fuites dans la buse réduisent de manière significative la quantité d'énergie disponible pour l'ablation. De plus, l'absorption de rayonnement à l'intérieur du matériau isolant entraîne nécessairement la formations de micro-lésions qui pourront éventuellement provoquer l'éjection de matière solide et la détérioration rapide de la buse. Pour remédier à cet inconvénient, il faut réduire la fraction d'énergie qui pénètre en profondeur dans la buse. On peut y arriver en augmentant l'opacité du matériau utilisé, notamment par l'ajout d'impuretés au niveau de sa composition.

L'expérience a montré que l'un des matériaux les plus susceptibles de générer de grands volumes d'ablation est le téflon opaque [MÜLLER, 1995], dont la translucidité d'origine a été préalablement altérée par l'ajout de particules de carbone-graphite [RUCHTI & NIEMEYER, 1986] ou d'autres impuretés aux propriétés très recherchées, comme, par exemple, le bifluorure de calcium CaF_2 [BELMADANI *et al.*, 1991]. Les résultat exposés dans [KIRCHESCH & NIEMEYER, 1985] montrent un écart de 30 % sur les taux d'ablation comparés du téflon blanc-translucide et du téflon noir-opaque.

1.6.4 Pyrolise et photo-ablation

Comme cela l'est si bien décrit dans [RUCHTI & NIEMEYER, 1986], deux mécanismes distincts d'ablation doivent être envisagés si l'on désire comprendre le phénomène dans son ensemble et bien en saisir les implications au niveau de la modélisation:

- ① **Pyrolise:** La pyrolise est le mécanisme par lequel les parois de l'isolant sont amenées progressivement à leur température d'ébullition par suite de l'absorption de radiation de faible énergie. L'absorption du flux radiatif se fait au niveau de la surface en ébullition et c'est l'agitation thermique qui est responsable du bris des liaisons chimiques et de la libération conséquente de la vapeur d'ablation.
- ② **Photo-ablation:** La photo-dissociation fait suite à l'absorption de radiation suffisamment énergétique pour qu'il y ait bris direct des liaisons moléculaires. Seuls les photons de très haute énergie, c'est-à-dire de longueur d'onde en deçà d'un-certain seuil, sont susceptibles de mener à ce mécanisme bien particulier.

1.6.5 Propriétés des mélanges

Les vapeurs issues de la vaporisation des buses et des électrodes agissent comme contaminants et viennent modifier les propriétés thermodynamiques du gaz SF_6 d'origine. Même si les modifications apportées n'enrayent pas nécessairement la capacité de coupure et d'extinction, celles-ci peuvent toutefois être suffisamment importantes pour nécessiter l'emploi de nouvelles propriétés thermodynamiques. Dans certaines régions, la vapeur de téflon aura complètement remplacé le gaz SF_6 alors que dans d'autres il y aura un mélange de ces deux constituants dans des proportions variées.

C'est précisément dans l'intention de modéliser des mélanges à plusieurs constituants et d'en connaître les propriétés thermodynamiques locales que nous allons entreprendre le développement d'une méthode de calcul de compositions chimiques. Pour optimiser cette méthode à son plein potentiel, il nous faudra recourir à la théorie de base de la mécanique statistique, ce que nous propose de faire le chapitre qui suit.

Chapitre 2

Théorie et résultats de base de la mécanique statistique

CET CHAPITRE constitue la partie théorique de base du mémoire. Les concepts qui y seront présentés nous apporteront une meilleure compréhension de la mécanique statistique et de la thermodynamique en générale. Cela nous permettra d'aborder plus efficacement, dans les chapitres subséquents, le calcul de compositions chimiques et de paramètres thermodynamiques, l'un de nos objectifs principaux.

Après une revue générale des idées qui reposent à la base des méthodes statistiques, la distribution statistique de Maxwell-Boltzmann sera développée pour un gaz parfait non dégénéré quantiquement. Par la suite sera introduit et expliqué en détail le concept important de fonction de partition, ce qui permettra d'élaborer un formalisme compact pour la connexion de la thermodynamique avec les propriétés microscopiques des plasmas et mélanges gazeux. La voie sera alors déjà toute tracée pour le développement d'une méthode de calcul numérique qui soit fiable et flexible.

2.1 Méthodes statistiques

Cette section présente une introduction aux méthodes statistiques. L'objectif qui y est poursuivi est de montrer en quoi et dans quelles situations l'usage de méthodes statistiques peut s'avérer utile et quelles en sont les limites d'applicabilité. Nous aborderons également la question du niveau de précision et d'exactitude auquel nous devrions normalement nous attendre suite à l'utilisation de ce genre de méthodes.

2.1.1 Problématique

Dans la nature, la plupart des systèmes physiques, chimiques et même biologiques sont constitués d'un très grand nombre de particules identiques. Dans la recherche de la description la plus complète et détaillée qui soit, l'approche idéale serait de prédire l'évolution du comportement de chacune des particules qui composent le système. Cependant, dans bien des cas, le nombre de particules impliquées peut facilement dépasser le nombre d'Avogadro ($N_a \simeq 6.02 \times 10^{23}$) de telle sorte que la quantité et la complexité des équations mises en jeu rendent cette approche difficilement réalisable, même avec les outils informatiques les plus puissants qu'ils soient.

Dans ces conditions, il devient préférable de renoncer à une description trop fine et de plutôt porter son attention au comportement global du système. En procédant ainsi, il est habituellement possible de faire des prédictions très générales pour la plupart des caractéristiques et grandeurs physiques d'intérêt (ex: température, pression, masse volumique, conductivité thermique, etc.). Historiquement, la thermodynamique, qui s'intéresse aux relations macroscopiques entre les phénomènes thermiques (chaleur) et les phénomènes mécaniques (travail), s'est révélée être l'une des premières sciences à s'engager sur cette voie. Cependant, pour rencontrer efficacement les objectifs du présent mémoire, il est plus approprié de recourir à une formulation dont la richesse et la flexibilité surpassent celles de la thermodynamique classique.

C'est exactement ce que nous proposent les méthodes statistiques. Puissantes et élégantes, celles-ci retiennent surtout notre attention pour la rigueur du cadre mathématique qu'elles nous offrent et la facilité avec laquelle certains de leurs aspects pratiques ou théoriques peuvent être exploités. Les méthodes statistiques se présentent à nous comme un compromis judicieux entre les difficultés du problème à N-corps et les limitations de la thermodynamique classique.

2.1.2 Intérêt d'une approche statistique

Les méthodes statistiques font appel à des arguments de nature statistique ainsi qu'à des calculs de probabilités. Elles sont utilisées en physique pour l'étude des systèmes

constitués d'un très grand nombre d'éléments identiques et aux mêmes propriétés. Un emploi judicieux de telles méthodes rend possible l'utilisation à moindre coût d'une description suffisamment fine pour la plupart des besoins en recherche. De plus, le fait que les méthodes statistiques permettent autant une meilleure compréhension théorique des sujets traités qu'une atteinte plus efficace des objectifs visés a grandement contribué à leur popularité au sein de la communauté scientifique. Les méthodes statistiques constituent aujourd'hui un secteur de recherche constamment en évolution dont les applications sont communes à de nombreuses disciplines scientifiques.

Le but principal d'une approche statistique est de développer, sur la base des lois de la physique moderne, de nouveaux concepts qui puissent apporter une meilleure compréhension des systèmes complexes. La grande force des méthodes statistiques réside dans leur champ d'application qui est très vaste. De nos jours, nombreux sont les systèmes qui se prêtent bien aux méthodes statistiques. C'est le cas notamment des solides, des liquides, des gaz, des ondes électromagnétiques (gaz de photons) ainsi que des électrons libres dans les métaux. Les prédictions statistiques pour ces systèmes sont d'autant plus précises et exactes que les particules qui les constituent sont nombreuses. Et lorsque le nombre de particules atteint ou dépasse le nombre d'Avogadro, la validité des arguments statistiques ne peut plus être mise en doute.

Malheureusement, les méthodes statistiques ne sont pas très appropriées pour l'étude d'un petit ensemble de particules. Par exemple, le nombre de nucléons qui composent les atomes n'est pas suffisamment élevé pour justifier l'analyse de la structure nucléaire de ces derniers par une approche statistique.

2.1.3 Niveaux de description thermodynamique

La nature des interactions entre les diverses composantes d'un système peut avoir une influence directe sur la complexité du problème auquel on doit faire face. Même dans les cas où les interactions entre les particules individuelles sont très simples, il reste que plusieurs de ces particules mises ensemble peuvent donner lieu à des phénomènes extrêmement complexes. Il ne faut également pas perdre de vue les conditions qui

prévalent au sein du système à l'étude. Par exemple, un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique et dont les paramètres varient en fonction du temps présente des difficultés supplémentaires au niveau de la modélisation.

Cependant, c'est le niveau de description que l'on désire obtenir qui a le plus d'impact sur la manière dont le problème doit être abordé et sur les difficultés qui s'y rattachent. Différentes approches descriptives existent et chacune d'entre elles correspond à des besoins spécifiques. Il est important de choisir celle qui adhère le mieux au but poursuivi. En allant du plus simple au plus complexe, les différents niveaux de description thermodynamique peuvent être décrits comme suit:

- ① **Thermodynamique classique:** La thermodynamique classique concerne les systèmes en équilibre. Elle permet de décrire, sur la base de quelques énoncés très généraux, les paramètres macroscopiques d'un système indépendamment de ses propriétés microscopiques. Malgré tout, les lois de la thermodynamique à elles seules ne permettent d'obtenir qu'un nombre limité de résultats et plusieurs propriétés intéressantes demeurent hors de leur portée. La thermodynamique classique ne fait pas, à proprement parler, partie des méthodes statistiques.
- ② **Mécanique statistique:** La mécanique statistique est en mesure d'offrir une très bonne description pour la plupart des situations à l'équilibre thermodynamique. Elle ne requiert aucune analyse détaillée des interactions entre les particules mais contrairement à la thermodynamique classique, elle fait usage d'énoncés généraux tant sur les propriétés microscopiques que sur les propriétés macroscopiques des systèmes. La simple connaissance des constituants chimiques d'un mélange permet d'obtenir tous les résultats de la thermodynamique classique plus un certain nombre de relations supplémentaires, notamment en ce qui concerne le calcul des propriétés thermodynamiques. La mécanique statistique constitue sans contredit une approche puissante et d'une grande beauté.
- ③ **Mécanique statistique des processus irréversibles:** En présence d'un système qui n'est pas à l'équilibre, il faut faire face à certaines difficultés supplémentaires. Il est toujours possible d'obtenir des résultats généraux en recourant

à ce que l'on appelle la thermodynamique ou la mécanique statistique des processus irréversibles. Dans son ensemble cependant, la généralité et la puissance de ces méthodes restent beaucoup en deçà de celles de la mécanique statistique.

- ④ **Théorie cinétique des gaz:** La théorie cinétique des gaz permet d'étudier en détail les interactions entre particules et les mécanismes collisionnels qui prennent place au sein d'un mélange. Elle fait souvent appel à des principes de physique quantique lorsque l'analyse des propriétés des particules s'avère nécessaire. La très grande généralité de la théorie cinétique des gaz lui permet d'être applicable à presque toutes les situations, qu'elles soient en équilibre thermodynamique ou non. Il s'agit en fait de la description la plus détaillée que l'on puisse disposer après bien entendu la résolution du problème à N-corps. La théorie cinétique des gaz est malheureusement une approche très dispendieuse en terme d'efforts de calcul et sa très grande finesse peut parfois être excessive au point d'obscurcir certains raisonnements et de nuire à la compréhension globale.

À ce point-ci, il devient important de formuler quelques remarques. Pour commencer, il est surtout important de mentionner que l'expression "thermodynamique classique" réfère à la thermodynamique en tant que science du monde macroscopique. Cependant, le terme "thermodynamique" employé seul peut quelquefois avoir un sens plus large lorsqu'il désigne l'ensemble de la discipline qui s'intéresse aux relations entre le travail et la chaleur. Ensuite, il faut savoir que les frontières entre les différents niveaux de description ne sont pas toujours bien définies. Ainsi, différentes approches peuvent se chevaucher entre elles de telle sorte que certains concepts ou définitions ne sont pas spécifiques à un seul niveau de description en particulier.

En terminant et sur un autre ordre d'idée, le fait que les gaz représentent les systèmes les plus simples à étudier n'empêche pas que chacun des niveaux de description décrit précédemment peut également servir à l'étude des liquides et des solides. Dans le cas des solides cependant, les méthodes statistiques font partie intégrante d'une autre discipline scientifique appelée "physique du solide".

2.1.4 Bref historique

La thermodynamique classique est une science qui s'est développée bien avant que la nature atomique de la matière soit pressentie. Elle a pris forme sur la base de l'idée que la chaleur est une forme d'énergie, telle que suggérée par les travaux des comtes Rumfort (1798) et Davy (1799). Bien que la même idée ait été reprise explicitement par le physicien allemand Mayer en 1842, ce n'est qu'à la suite des travaux expérimentaux menés par Joule (1843-1849) que celle-ci a acquis la reconnaissance qui lui est due. Les analyses de l'ingénieur français Carnot au sujet des transferts de chaleur ont également contribué pour une bonne part à son acceptation parmi les chercheurs. Le formalisme rigoureux de la thermodynamique tel que l'on le connaît aujourd'hui a d'abord été introduit par Clausius et Kelvin vers 1850 pour ensuite être intensément développé par Gibbs dans les années 1876-1878.

Un champ d'études plus général, la mécanique statistique, succéda à la thermodynamique grâce aux travaux de Boltzmann (1872) concernant les processus irréversibles, les systèmes hors d'équilibre et l'analyse microscopique. Gibbs poursuivit plus tard le développement de la mécanique statistique (1902) dans sa plus grande généralité et fit ressortir ses qualités principales que sont la puissance et l'élégance.

L'étude des systèmes macroscopiques du point de vue atomique a pris son essor avec Clausius, Maxwell et Boltzmann qui développèrent la théorie cinétique des gaz. Maxwell découvrit en 1859 la loi de distribution des vitesses moléculaires qui caractérise les gaz alors que Boltzmann proposa vers 1872 une formulation intégrodifférentielle pour leur étude. Par la suite, la théorie cinétique des gaz s'imposa sous sa forme actuelle grâce au formalisme méthodique développé par Chapman et Enskog (1916-1917) pour la résolution de l'équation qui porte désormais leurs noms.

Puis vint vers les années 1928-1930 Heisenberg, Schrödinger et Dirac dont les recherches en mécanique quantique bouleversèrent le monde de la physique. Cependant, bien que l'avènement de la mécanique quantique apporta quelques modifications à la théorie cinétique des gaz, les bases de la thermodynamique et de la mécanique statistique restèrent et demeurent encore aujourd'hui inchangées.

2.2 Formulation de la mécanique statistique

Dans le cadre de ce mémoire, l'accent est mis sur les situations à l'équilibre thermodynamique. Pour cette raison particulière et pour toutes celles énoncées précédemment, la mécanique statistique se présente à nous comme le meilleur des compromis.

Une approche de type "mécanique statistique" se traduit concrètement par l'application de principes statistiques au travers des lois de la physique. Pour y arriver, un formalisme mathématique rigoureux doit être développé. À la base de ce formalisme reposent des idées fort simples mais d'une importance capitale, qu'il s'agisse des postulats de base, ou des notions d'état d'un système et d'ensemble statistique.

2.2.1 Spécification de l'état d'un système

L'*état d'un système* est ce qui permet de caractériser un système physique de façon complète et unique. Il s'agit d'une notion absolument essentielle dans le cadre d'une approche statistique. Les discussions et développements à venir dans le présent chapitre permettront de mieux comprendre pourquoi il en est ainsi.

Par définition, un système est un ensemble d'éléments individuels libres d'interagir entre eux selon leurs propriétés intrinsèques (ex: masse atomique, charge électronique) et les contraintes externes qui leur sont imposées (ex: parois d'une enceinte, champ électrique externe). À chacun de ces éléments correspond certains paramètres internes (ex: énergie interne, variables de spin) libres de prendre différentes valeurs. Les éléments d'un système peuvent également être disposés et orientés dans l'espace selon de nombreuses configurations. De plus, ils sont sujets aux associations suite à l'action des forces (ex: liaisons nucléaires et moléculaires). La description complète d'un système doit donc tenir compte de ces différentes réalités.

Concrètement, la spécification de l'état d'un système est donnée par l'ensemble de $2f$ paramètres dont la seule connaissance est suffisante pour avoir une description complète du système. Ces paramètres sont souvent appelés "*coordonnées du système*" et la quantité f représente le nombre de *degrés de liberté*, c'est-à-dire le nombre de *coordonnées indépendantes* nécessaire pour décrire le système.

Considérons, par exemple, un système constitué de N particules libres de se mouvoir en 1-D. Dans le cas simple où ces particules ne possèdent pas de structure interne, les lois de la mécanique classique sont telles que chacune de ces particules peut être entièrement décrite par seulement deux coordonnées, soit q la position spatiale ainsi que p la quantité de mouvement. En effet, la connaissance de p et q à un temps donné, conjuguée à celle des lois de la physique qui opèrent, permet de prédire p et q pour tout autre instant ultérieur. Pour décrire complètement N particules en 1-D, la connaissance de $2N$ coordonnées indépendantes est donc nécessaire ($f = N$).¹

Les coordonnées p et q sont associées aux degrés de liberté qui sont externes aux particules. Mais ces derniers ne sont pas suffisants pour décrire de manière complète et unique une particule possédant une structure interne (ex: atomes, molécules). On peut en effet aisément imaginer deux atomes ou molécules de composition identique et possédant les mêmes coordonnées p et q mais qui diffèrent totalement au niveau de leur structure interne. Cela signifie que la quantité d'énergie interne emmagasinée à l'intérieur d'une particule et la manière dont celle-ci y est distribuée ou configurée sont deux choses dont l'état d'un système doit absolument tenir compte. Cela signifie également que les *états macroscopiques* globalement accessibles à un système sont intimement liés aux *états microscopiques* accessibles à chacune des particules. Par conséquent, il est facile de déduire que les degrés de liberté internes peuvent augmenter de beaucoup le nombre de coordonnées nécessaire à la description d'un système.

Précisons, en terminant, que le formalisme le mieux adapté pour la description de l'état d'un système est sans aucun doute celui de la *mécanique quantique*. Selon la *théorie des quanta*, les variables p et q sont des *quantités discrètes* et ne sont donc pas libres de prendre n'importe quelle valeur. La conséquence directe de cet état de fait est que les états d'un système peuvent être comptés puisqu'ils sont en nombre fini. Il faut toutefois savoir qu'en accord avec le fameux principe de Henseiberg, il demeurera toujours une incertitude sur les mesures physiques de p et q de telle sorte qu'il sera toujours impossible de décrire de manière parfaite l'état d'un système [KRANE, 1983].

¹Le même système en 3-D nécessiterait bien sûr la connaissance de $6N$ coordonnées ($f = 3N$).

2.2.2 Définition de l'ensemble statistique

Les résultats obtenus dans le cadre d'une approche statistique se présentent toujours en termes de probabilités. Et le concept de probabilité va de pair avec celui d'ensemble statistique. Il faut en effet garder à l'esprit qu'une probabilité demeure quelque chose d'abstrait qui ne possède de véritable sens concret que lorsque l'on la considère dans le cadre d'un très large ensemble statistique.

Un *ensemble statistique* est un ensemble théorique de plusieurs systèmes identiques tous soumis aux mêmes conditions d'expérimentation. Dans un tel ensemble, les systèmes peuvent se trouver dans différents états et être caractérisés par différents paramètres macroscopiques. Lorsque le nombre de systèmes tend vers l'infini, la probabilité d'occurrence d'un événement (ou d'une quelconque propriété thermodynamique) peut alors être définie comme la fraction des systèmes pour lesquels l'événement en question s'est produit. Par conséquent, le concept d'ensemble statistique fait partie de la démarche théorique qui va permettre le calcul de probabilités.

Selon les contraintes qui sont imposées au système (ex: conservation d'énergie ou conservation des particules), différents ensembles statistiques peuvent être utilisés. Voici ceux que l'on rencontre le plus fréquemment en mécanique statistique:

- ❶ **Ensemble microcanonique:** Imposition d'une contrainte sur l'énergie et sur le nombre de particules (l'énergie et le nombre de particules ne varient pas).
- ❷ **Ensemble canonique:** Imposition d'une contrainte sur le nombre de particules (l'énergie est libre de varier → seule l'énergie moyenne peut être connue).
- ❸ **Ensemble grand canonique:** Imposition d'aucune contrainte (seules l'énergie moyenne et le nombre de particules moyen peuvent être connus).

Le *principe d'équivalence des distributions* permet d'affirmer que chacun de ces différents ensembles statistiques est équivalent aux autres en ce qui concerne la description des propriétés thermodynamiques [REIF, 1965]. La raison fondamentale de ce fameux principe est que les quantités physiques moyennes (ex: énergie moyenne) ne dépendent

aucunement du fait que le système étudié soit isolé ou non, c'est-à-dire du fait qu'il puisse échanger ou non de l'énergie ou des particules avec un système extérieur.

Cependant, le développement de la mécanique statistique prend fortement appui sur la manière dont est défini l'ensemble statistique. D'un point de vue pratique, un ensemble statistique peut donc être plus facile d'usage qu'un autre. Le meilleur choix dépend de la situation du moment. Par exemple, les situations abordées dans ce mémoire sont telles que le nombre de particules est conservé, ce qui nécessiterait normalement l'emploi de l'ensemble canonique. Mais selon le problème qui se présentera, le principe d'équivalence nous permettra d'approximer avantageusement certaines situations au moyen des ensembles microcanonique ou grand canonique.

2.2.3 Postulats de base

En toutes occasions, les lois de conservation (ex: masse, énergie, quantité de mouvement, etc.) sont bien entendu les premiers postulats qui doivent être énoncés. Mais dans le but de poursuivre plus concrètement notre étude des systèmes macroscopiques, il est nécessaire d'introduire certains postulats de base concernant la probabilité de trouver un système dans l'un de ses états accessibles.

On entend par *état accessible* tout état qui respecte les contraintes auxquelles est assujetti un système. À titre d'exemple, un système dont l'énergie est imposée, et par conséquent conservée, doit nécessairement se trouver dans l'un des états qui correspondent à cette énergie. Mais quelle est la probabilité de trouver un système dans l'un de ses états accessibles? En d'autres mots, quelle est la distribution de probabilité sur les états d'un système? Pour étudier cette question, il est important d'introduire la notion d'*équilibre thermodynamique*.

Définition de base de l'Équilibre

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque la probabilité d'occurrence de chacun de ses états accessibles est indépendante du temps.

Suite à cette définition, rien dans les lois de la physique ne nous permet de croire qu'un système se trouvant dans des conditions d'équilibre pourrait être dans certains états plus fréquemment que dans d'autres. Bien sûr, un système est libre de changer d'état au gré des interactions résiduelles entre les particules (interactions qui ne sont pas prises en compte dû au principe de Heisenberg). Mais à priori, aucun état ne semble être privilégié par rapport à un autre. Par conséquent, il est certainement très raisonnable de faire l'hypothèse d'une distribution de probabilité uniforme sur les états accessibles d'un système. L'équiprobabilité des états accessibles constitue le postulat fondamental de la mécanique statistique et sa validité a pu être confirmée à maintes reprises par la théorie ou encore l'observation expérimentale.

Postulat fondamental

À l'équilibre thermodynamique, les états accessibles d'un système présentent tous la même probabilité d'occurrence (équiprobabilité des états).

Considérons maintenant un système isolé qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire dont les états ne sont pas équiprobables. Dans un tel cas, il peut être démontré (théorème de Liouville et théorème H) que l'évolution naturelle du système s'effectue toujours de manière à tendre vers l'équilibre thermodynamique. Cet énoncé est mieux connu sous le nom du principe de Le Châtelier [REIF, 1965].

Principe de Le Châtelier

L'évolution naturelle et spontanée d'un système isolé qui n'est pas en situation d'équilibre s'effectue toujours de manière à tendre vers cet équilibre.

Cela signifie qu'autant la fonction de distribution des états que les paramètres thermodynamiques du système, comme la température et la pression, doivent changer dans le temps, et ce, aussi longtemps que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.

2.3 Thermodynamique statistique

Parmi toutes les approches possibles, celle qui serait la moins souhaitable en serait une qui repose essentiellement sur notre connaissance des propriétés microscopiques. Il s'agirait d'une approche comportant d'énormes difficultés et il n'est pas certain que le calcul direct des probabilités et des valeurs moyennes pourrait nous apporter de l'information générale au sujet du comportement macroscopique d'un système.

Heureusement, la simple connaissance du postulat fondamental (équiprobabilité) permet de déduire des énoncés très généraux en ce qui concerne le comportement des systèmes à l'équilibre. Même les principes de base de la thermodynamique deviennent des conséquences directes du postulat d'équiprobabilité. Cette section se veut donc une brève revue des lois de thermodynamique du point de vue de la statistique.

2.3.1 États d'énergie

Le concept d'énergie occupe une place très importante en mécanique statistique. La classification des états d'un système se fait presque toujours selon leur énergie d'appartenance. Il en résulte que les états accessibles d'un système sont très souvent appelés "*états d'énergie*". Il est important de prendre note qu'à une valeur d'énergie donnée peut correspondre de nombreux états d'énergie (dégénérescence de l'énergie).

Dans la plupart des cas, le nombre d'états d'énergie, dénoté par Ω , dépend presque uniquement du nombre de particules N , du volume V et de l'énergie E du système. Par exemple, dans le cas d'un gaz parfait où les particules ne possèdent pas de structure interne (particules monoatomiques), il n'y a que des états d'énergie de translation et la mécanique statistique nous permet alors d'arriver à ce résultat important:²

$$\Omega \propto V^N E^{\frac{3}{2}N} \quad (2.1)$$

où E n'a pas d'autre choix, ici, que de représenter l'énergie cinétique interne de translation pour le système. Étant donné que le nombre de particules N peut très

²Pour obtenir plus de précision à ce sujet, il est fortement conseillé de consulter l'ouvrage [REIF, 1965] dans lequel la relation (2.1) y est développée entièrement et dans ses moindres détails.

facilement être supérieur au nombre d'Avogadro ($N_a \simeq 6.02 \times 10^{23}$), nous nous rendons compte que le nombre d'états d'énergie Ω est une quantité qui *croît extrêmement rapidement* en fonction du volume et de l'énergie du système thermodynamique.

La relation (2.1) traduit simplement le fait que les états d'énergie d'un système parfait et dépourvu de degrés de liberté internes peuvent être décrits uniquement en fonction de la position spatiale q et de la quantité de mouvement p (revoir la discussion à la section 2.2.1). Ainsi, si l'on double l'espace V disponible pour une particule, alors le nombre de positions spatiales qui deviennent accessibles à cette particule, et par le fait même le nombre d'états d'énergie du système, doublent également. Chaque particule contribue donc à une relation de proportionnalité entre Ω et V . Lorsque N particules sont impliquées, nous obtenons alors $\Omega \propto V \times V \times \dots \times V = V^N$.

Un raisonnement semblable peut être fait afin d'obtenir la dépendance de Ω sur l'énergie E . Pour y arriver, il nous faut cette fois-ci considérer la dépendance des états d'énergie non plus sur la position spatiale mais sur la quantité de mouvement. Il suffit de remarquer que plus l'impulsion P moyenne d'un système est élevée, alors plus le spectre des vitesses accessibles à chacune des particules est grand, ce qui accroît d'autant le nombre d'états d'énergie accessibles au système. L'impulsion $\mathbf{P}$ est une quantité vectorielle qui permet de tenir compte à la fois du *module* et de l'*orientation* de la vitesse des particules. En conséquence, chaque degré de liberté f de translation (et non plus chaque particule) doit contribuer à une relation de proportionnalité entre Ω et P , ce qui nous amène à l'expression $\Omega \propto P^f$. Sachant maintenant que $P \propto E^{\frac{1}{2}}$ et que $f = 3N$ (pour un gaz 3-D), alors nous obtenons finalement $\Omega \propto E^{\frac{3}{2}N}$.

2.3.2 Distribution des états d'énergie

L'équation (2.1) ainsi que le postulat d'équiprobabilité vont prochainement nous permettre d'obtenir certains principes très généraux de la thermodynamique classique. Pour y arriver, il nous faut considérer un *système non isolé* dont l'énergie est libre de prendre plusieurs valeurs. Il faut maintenant réaliser qu'à chacune de ces valeurs d'énergie correspond un nombre différent d'états accessibles. Dans le cas d'un système se trouvant à l'équilibre, le postulat d'équiprobabilité nous permet d'affirmer

que tous les états, peu importe l'énergie à laquelle ils correspondent, coexistent selon une distribution de probabilité qui est uniforme. Par conséquent, les énergies dont les nombres d'états accessibles sont les plus élevés sont celles qui présentent la plus grande probabilité d'occurrence. Il y a donc, selon les conditions que l'on impose aux systèmes, certaines valeurs d'énergie qui sont plus probables que d'autres.

Pour mettre les choses au clair, considérons un système isolé A° constitué de deux sous-systèmes A et A' thermiquement en contact (voir figure 2.1). Les énergies des

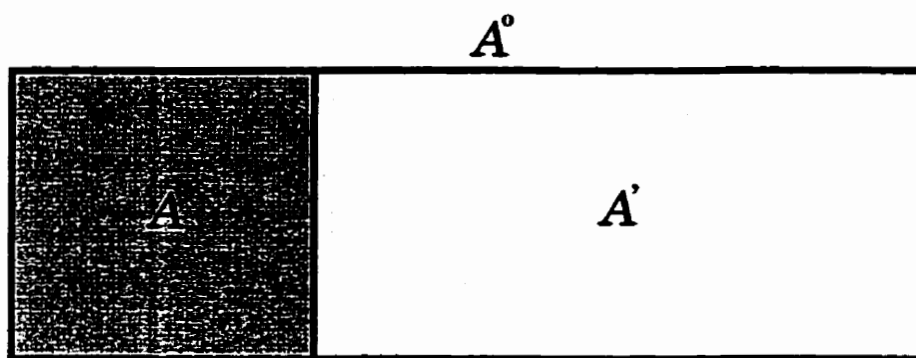


Figure 2.1: Schéma de deux systèmes non isolés thermiquement

deux sous-systèmes sont libres de varier mais en tout temps l'énergie totale du système A° doit être conservée et égale à E° . La conservation de l'énergie se traduit par:

$$E^\circ = E + E' \quad (2.2)$$

Maintenant, dénotons par $\mathcal{P}(E)$ la densité de probabilité de trouver le système A° dans une configuration où le sous-système A possède une énergie E , et par $\Omega^\circ(E)$ le nombre correspondant d'état accessibles au système A° . En prenant pour acquis le postulat d'équiprobabilité, il devient évident que $\mathcal{P}(E)$ est proportionnel à $\Omega^\circ(E)$:

$$\mathcal{P}(E) \propto \Omega^\circ(E) \quad (2.3)$$

Introduisons $\Omega(E)$ et $\Omega'(E')$ qui représentent respectivement les nombres d'états accessibles aux systèmes A et A' lorsque ceux-ci possèdent des énergies E et E' . Il est important de remarquer que chacun des états de A peut être combiné avec chacun des états de A' pour ainsi former les états globaux du système A° . Il s'ensuit que le

nombre total d'états accessibles à A° est donné par l'expression:

$$\Omega^\circ(E) = \Omega(E)\Omega'(E') \quad (2.4)$$

La combinaison des équations (2.2), (2.3) et (2.4) nous permet finalement d'obtenir:

$$\mathcal{P}(E) \propto \Omega(E)\Omega'(E^\circ - E) \quad (2.5)$$

L'équation (2.1) permet facilement de se rendre compte que les expressions $\Omega(E)$ et $\Omega'(E^\circ - E)$ présentent toutes les deux une variation extrêmement rapide en fonction de l'énergie E . Du produit de ces deux expressions, l'une étant croissante et l'autre décroissante, résulte une fonction $\mathcal{P}(E)$ qui possède un pic fort étroit. Le schéma

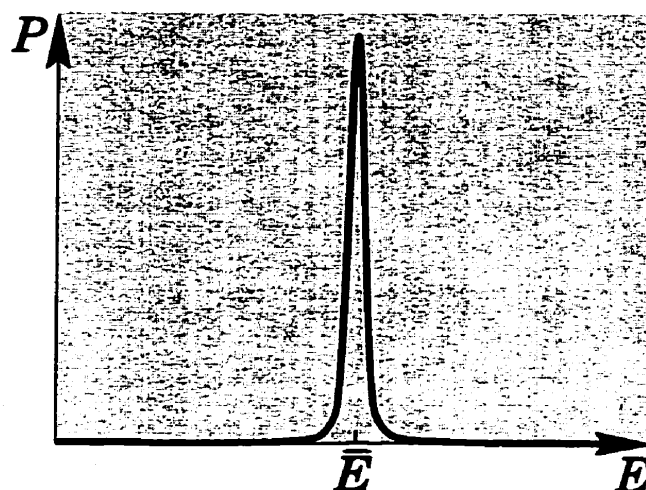


Figure 2.2: Densité de probabilité $\mathcal{P}$ en fonction de l'énergie E

de la figure 2.2 permet de voir à quoi peut ressembler la distribution de probabilité $\mathcal{P}(E)$. Il nous indique que l'emplacement du pic correspond à l'énergie moyenne $\bar{E}$.

Un résultat de la mécanique statistique stipule que la fraction relative qu'occupe la largeur du pic est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{f}}$, où f est le nombre de degrés de liberté du système. Ainsi, pour un système macroscopique ($f \gg 1$), la densité de probabilité $\mathcal{P}(E)$ est distribuée sur un intervalle d'énergie tellement étroit que les notions d'énergie et d'énergie moyenne en viennent à se confondre.

2.3.3 Température et entropie à l'équilibre

À l'équilibre thermodynamique, tous les paramètres macroscopiques ont au moins une caractéristique en commun: la distribution de probabilité exhibe un pic extrêmement prononcé. En réalité, il s'agit presque d'une distribution δ de Dirac. Dans le cas de l'énergie, cela signifie que seules quelques rares valeurs d'énergie présentent réellement une probabilité d'occurrence non négligeable. Et la probabilité qu'un système n'ait pas une énergie parmi les plus probables est fantastiquement infime.

D'un point de vue statistique, il semble alors très raisonnable que la description de l'équilibre thermodynamique soit faite à partir de l'emplacement du pic de probabilité. Trouver l'emplacement du maximum de $\mathcal{P}(E)$ est équivalent à trouver celui du maximum de son logarithme. En supposant que tous les paramètres externes demeurent inchangés (ex: volume), la condition d'extremum de $\mathcal{P}(E)$ peut donc s'écrire:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}(E)}{\partial E} = 0 \quad (2.6)$$

De l'équation (2.5) nous obtenons pour $\ln \mathcal{P}(E)$ cette expression:

$$\ln \mathcal{P}(E) = \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') + \text{const.} \quad (2.7)$$

Cela permet d'exprimer la condition d'extremum (2.6) sous la forme suivante:

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} = 0 \quad (2.8)$$

Maintenant, en introduisant le paramètre β défini par:

$$\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \quad (2.9)$$

la condition d'extremum (2.6) s'écrit simplement:

$$\beta(E) = \beta'(E') \quad (2.10)$$

Par définition, le paramètre β possède des unités d'énergie inverse. Pour les prochains développements, il s'avère utile d'introduire deux nouvelles quantités physiques, soit la température absolue T et l'entropie S définis par les relations suivantes:

$$T \equiv \frac{1}{k\beta} \quad (2.11)$$

$$S \equiv k \ln \Omega \quad (2.12)$$

Dans ces expressions, k est une quantité positive appelée constante de Boltzmann. Pour la grande majorité des situations physiques, le paramètre β et la température T sont également toutes deux des quantités positives. L'entropie S est une quantité abstraite qui, à priori, n'a pas de signification physique évidente, si ce n'est que de donner une idée générale de l'état de désordre d'un système.³ Les relations (2.9), (2.11) ainsi que (2.12) permettent de définir la température en fonction de l'entropie:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (2.13)$$

Il est maintenant possible, à partir des équations (2.1), (2.12) et (2.13), de trouver une relation simple entre la température et l'énergie d'un système à N particules:

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (2.14)$$

En réalité, la relation (2.14) ne représente que l'énergie de translation dans le cas d'un gaz parfait se trouvant à l'équilibre thermodynamique. Sachant que l'équilibre thermodynamique est décrit par une valeur de $\mathcal{P}(E)$ qui est maximale, deux autres résultats très importants peuvent être obtenus des équations (2.7) et (2.10) lorsque ces dernières sont conjuguées aux définitions (2.11) et (2.12). Ces résultats montrent que l'équilibre thermodynamique doit nécessairement satisfaire les conditions suivantes:

$$T = T' \quad (2.15)$$

$$S + S' = S_{\max}^{\circ} \quad (2.16)$$

où $S_{\max}^{\circ}$ représente la valeur maximale que l'entropie du système isolé A° peut atteindre. La relation (2.15) montre qu'une condition nécessaire pour que deux systèmes soient considérés en équilibre l'un avec l'autre est que leur température soit la même. Quant à la relation (2.16), elle signifie simplement que tout système isolé se trouvant à l'équilibre thermodynamique doit être caractérisé par une entropie maximale.

³On dit de l'entropie qu'elle est une mesure du désordre. Cela est assez compréhensible puisqu'à une entropie élevée correspond un très grand nombre d'états accessibles, augmentant ainsi les chances pour que la probabilité d'occurrence soit uniformément distribuée sur chacun de ces états.

2.3.4 Lois de thermodynamique

Les expressions obtenues à la section précédente constituent le point de départ en mécanique statistique mais également le fondement théorique de la thermodynamique. En conséquence, leur développement est à la base de certains principes fondamentaux de la thermodynamique. Le but de la présente section est de mettre en évidence l'origine statistique des différentes lois de la thermodynamique. Pour des raisons de simplicité et de concision, on évitera de recourir à une démarche trop rigoureuse.

D'après l'équation (2.15), pour qu'il y ait équilibre thermodynamique entre deux systèmes, ceux-ci doivent nécessairement posséder la même température. À partir de cette évidence, il devient possible de déduire la loi zéro de la thermodynamique:

Loi zéro de la thermodynamique

Si deux systèmes physiques sont en équilibre thermique avec un troisième, alors ceux-ci doivent nécessairement être en équilibre l'un avec l'autre.

La première loi de la thermodynamique introduit le concept d'énergie. Elle permet de traduire la conservation de l'énergie en des termes plus "thermodynamiques":

Première loi de thermodynamique

Il est possible de caractériser un système thermodynamique par une quantité E appelée *énergie interne*. Celle-ci doit, en toute occasion, satisfaire l'équation de conservation suivante:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W$$

où ΔQ est l'énergie absorbée par le système sous forme de chaleur alors que ΔW est le travail mécanique effectué sur le système. Dans le cas d'un *système isolé*, on remarque que l'énergie E doit demeurer constante.

La deuxième loi de la thermodynamique introduit le concept d'entropie. De plus, un traitement rigoureux et approfondi des équations (2.13) et (2.16) permet de déduire les deux propriétés les plus importantes de l'entropie:

Deuxième loi de thermodynamique

Il est possible de caractériser un système thermodynamique par une quantité S appelée entropie et définie par $S = k \ln \Omega$. L'évolution naturelle d'un *système isolé* se fait toujours de telle sorte que l'entropie tende à augmenter:

$$\Delta S \geq 0$$

Si un *système non isolé* est sous l'influence d'un processus quasi-statique (c.-à-d. à l'équilibre) dans lequel une quantité infinitésimale de chaleur δQ (différentielle non exacte) est absorbée, alors le changement d'entropie dS peut être exprimé en fonction de δQ et de la température absolue T :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

La troisième loi de la thermodynamique concerne le comportement de l'entropie à la limite des très basses températures. Cette loi est une conséquence des équations (2.1), (2.12) et (2.14). Elle reflète également le fait qu'il existe pour tout système un niveau d'énergie fondamental E_0 au-dessous duquel l'énergie ne peut descendre:

Troisième loi de thermodynamique

L'entropie S d'un système thermodynamique possède la propriété suivante:

$$S \rightarrow S_0 \text{ lorsque } T \rightarrow 0$$

où $S_0 \geq 0$ est une constante indépendante des tous les paramètres du système.

Bien que ces différentes lois aient un contenu macroscopique et constituent la base de la thermodynamique, il faut se rappeler que leur origine prend racine dans la théorie de la mécanique statistique. La thermodynamique classique peut en conséquence être considérée comme faisant partie intégrante de la mécanique statistique.

2.4 Statistiques d'un gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz pour lequel les forces intermoléculaires sont complètement négligeables devant l'agitation thermique des particules. En d'autres mots, l'énergie d'interaction entre les particules est très petite en comparaison de l'énergie cinétique de translation. Les forces intermoléculaires se répartissent selon deux groupes:

- ❶ **Les forces d'interaction coulombienne:** Ce sont des forces à *longue portée*, répulsives ou attractives selon $1/r^2$. Elles se manifestent dans les gaz ionisés.
- ❷ **Les forces de van der Waals:** Ce sont des forces à très *courte portée*, répulsives selon $1/r^{13}$ ou attractives selon $1/r^7$. Elles ne peuvent être négligées aux basses températures, notamment près des points de liquéfaction.

L'approximation du gaz parfait consiste à ne pas tenir compte des forces d'interaction moléculaire, qu'elles soient coulombiennes ou de van der Waals. Elle nous permettra de développer les outils théoriques nécessaires au calcul de compositions chimiques.

Dans cette section, nous introduirons le concept de distribution statistique et nous nous intéresserons particulièrement au cas d'un gaz parfait. La mécanique quantique ayant des implications très importantes sur la statistique d'un système, un traitement strictement classique risquerait de s'écarter de la réalité au point d'induire de mauvais résultats. En conséquence, pour ce qui concerne les distributions statistiques, la mécanique quantique demeure de toutes les approches celle qui convient le mieux.

2.4.1 La mécanique quantique

Les lois de la physique qui régissent le comportement des systèmes qui nous intéressent sont généralement bien connues. Il s'agit, en presque toutes occasions, des lois de la mécanique et de l'électromagnétisme classiques, dont la validité reste limitée aux échelles macroscopiques. Cependant, lorsqu'on s'intéresse aux particules elles-mêmes et à leurs interactions avec le milieu physique d'intérêt, il devient alors nécessaire de recourir aux lois de la mécanique quantique. Ces dernières sont les seules à fournir une description exacte de la réalité indépendamment des échelles de grandeur.

Le développement vers 1928-1930 de la théorie quantique a révolutionné plusieurs champs de la physique déjà existants, notamment l'électromagnétisme, l'optique et la physique du solide. Et bien entendu est venu avec l'avènement de la mécanique quantique celui de la physique nucléaire. Contestée à ses tout débuts, la mécanique quantique s'est rapidement imposée parmi les chercheurs. Aujourd'hui, elle a fait ses preuves et continue de le faire dans de nombreux secteurs de recherche puisqu'elle est à l'origine de la plupart des progrès technologiques fulgurants qui ont marqué notre époque: électronique, transistors, semi-conducteurs, lasers, énergie nucléaire, etc...

Les nouvelles lois de physique introduites par la mécanique quantique requièrent un formalisme compliqué, échappent facilement à l'intuition humaine et n'ont pas toujours un impact évident sur le monde dans lequel nous vivons. De par leur nature paradoxale, elles semblent même défier la logique et le bon sens. Pour plusieurs, cela peut donc paraître un sujet futile et rébarbatif et c'est parfaitement compréhensible. Pour ceux qui voudrait toutefois en savoir un peu plus, certains ouvrages de vulgarisation existent. On retrouve parmi les plus populaires "Le monde quantique" écrit par [DELIGEORGES, 1984] et dont l'extrait suivant en résume très bien la teneur:

"À très petite échelle, les choses ne se comportent en rien comme ce dont vous avez une expérience directe. Elles ne se comportent pas comme des ondes, elles ne se comportent pas comme des particules, elles ne se comportent pas comme des nuages, ni comme des boules de billard, ni comme des poids sur une corde, ni comme rien que vous ayez jamais vu."

2.4.2 Fonction d'onde

Considérons un système constitué de N particules identiques. En mécanique quantique, l'état d'énergie d'un tel système est spécifié par une fonction d'onde totale:

$$\psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)$$

où Q_i représente les coordonnées (position, vitesse, variables de spin, etc.) relatives à la particule i du système. La fonction d'onde ψ ainsi que l'énergie totale E du système peuvent être obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (2.17)$$

où H est un opérateur quantique qui représente l'hamiltonien total du système. L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres qui n'admet qu'un spectre discret d'énergie. Cela signifie que seulement certaines valeurs discrètes d'énergie sont accessibles au système. On parle alors d'énergie quantifiée.

Lorsque les interactions entre les particules d'un système sont complètement négligeables (hypothèse du gaz parfait), il ne peut pas y avoir de corrélations entre les fonctions d'onde ou les hamiltoniens des particules individuelles. Dans ses conditions, on peut exprimer la fonction d'onde totale comme le produit des fonctions d'onde individuelles et l'hamiltonien total comme la somme des hamiltoniens individuels:

$$\psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(Q_i) \quad (2.18)$$

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (2.19)$$

où $\psi_i(Q_i)$ et H_i représentent respectivement la fonction d'onde et l'hamiltonien de la particule i . La substitution des équations (2.18) et (2.19) dans l'équation de Schrödinger (2.17) permet de déduire la *propriété d'additivité de l'énergie*:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.20)$$

où ε_i est tout simplement l'énergie de la particule i . L'énergie totale d'un système est donc égale à la somme des énergies de ses particules individuelles. Il faut se rappeler que ce résultat ne reste valable que dans l'approximation du gaz parfait.

Un autre résultat important de la mécanique quantique est que la fonction d'onde d'un système possède nécessairement des propriétés de symétrie ou d'antisymétrie par rapport à l'échange de deux particules. En effet, considérons un opérateur P_{ij} dont l'application sur ψ engendre la permutation des particules i et j :

$$P_{ij}\psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) = \psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) \quad (2.21)$$

Suite à une double application de P_{ij} sur ψ , nous devons nécessairement retrouver la fonction d'onde ψ que nous avons originellement:

$$P_{ij}P_{ij}\psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) = \psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) \quad (2.22)$$

Pour que les équations (2.21) et (2.22) soient compatibles, nous devons avoir:

$$\psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) = \pm \psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) \quad (2.23)$$

La fonction d'onde est donc soit symétrique, soit antisymétrique selon que le signe de l'équation (2.23) soit positif ou négatif. Dans chacun des cas, la permutation de deux ou plusieurs particules ne conduit pas à un nouvel état du système puisque la quantité d'intérêt en mécanique quantique est $\|\psi\|^2$ et non la fonction ψ elle-même.

Cela nous amène au fameux postulat de la mécanique quantique qui stipule que deux particules identiques doivent être considérées comme étant *indiscernables*. Une approche classique, où *toutes* les particules sont considérées comme discernables, nous aurait donc ici complètement induit en erreur. Ce qui compte en réalité, ce n'est pas de savoir *quelles particules* ont une énergie ε , mais plutôt *combien il y en a*.

2.4.3 Propriétés de symétrie: bosons et fermions

Un des postulats fondamentaux de la mécanique quantique nous affirme que toutes les particules peuvent être classées dans les deux grandes catégories que voici:

- ❶ Les particules ayant un *spin entier* ($S=0, 1, 2, \dots$) et qui possèdent une fonction d'onde symétrique. Ces particules sont appelées *bosons* et obéissent à la statistique de *Bose-Einstein*.
- ❷ Les particules ayant un *spin demi-entier* ($S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) et qui possèdent une fonction d'onde antisymétrique. Ces particules sont appelées *fermions* et obéissent à la statistique de *Fermi-Dirac*.

De façon générale, quel que soit le nombre de bosons élémentaires dans une particule, cette dernière est un boson si le nombre de fermions élémentaires est pair et un fermion s'il est impair (voir le tableau 2.1). Dans le cas des bosons, la condition de symétrie de la fonction d'onde s'exprime tout simplement sous la forme suivante:

$$\psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) = \psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) \quad (2.24)$$

Tableau 2.1: Exemples de bosons et de fermions

Particules élémentaires			Particules composées		
Particule	Spin	Statistique	Particule	Composition	Statistique
électron (e)	$\frac{1}{2}$	fermion	H	1e + 1p	boson
proton (p)	$\frac{1}{2}$	fermion	H ₂	2e + 2p	boson
neutron (n)	$\frac{1}{2}$	fermion	He	2e + 2p + 2n	boson
photon	1	boson	He ⁺	1e + 2p + 2n	fermion

La propriété de symétrie d'un système de bosons n'entraîne pas de restriction sur leur répartition dans les différents états d'énergie. Si l'on dénote par n le nombre de bosons se trouvant dans un état d'énergie donné, les valeurs possibles deviennent:

$$n \in \{0, 1, 2, \dots, N\} \quad (\text{bosons}) \quad (2.25)$$

Ainsi, il est théoriquement possible que tous les bosons d'un système se retrouvent dans le même état d'énergie. Dans le cas des fermions, la situation est passablement différente. Ici, la condition d'antisymétrie s'exprime sous la forme:

$$\psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) = -\psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) \quad (2.26)$$

Maintenant, il suffit de supposer que deux particules soient dans le même état d'énergie pour se rendre compte que leur permutation n'entraîne aucun changement dans la fonction d'onde du système. Par conséquent, nous pouvons écrire:

$$\psi(\dots, Q_j, \dots, Q_i, \dots) = \psi(\dots, Q_i, \dots, Q_j, \dots) \quad (2.27)$$

$(i, j : \text{même état})$

La seule manière de respecter la compatibilité des équations (2.26) et (2.27) est d'imposer que ψ soit nulle. On en déduit ainsi qu'il ne peut pas exister un état de système macroscopique pour lequel deux fermions sont dans le même état d'énergie. La condition d'antisymétrie a donc un impact très important sur la quantité n :

$$n \in \{0, 1\} \quad (\text{fermions}) \quad (2.28)$$

Le nombre n d'occupation des fermions dans un état d'énergie est donc soit zéro, soit un. La condition (2.28) à laquelle sont assujettis les fermions est tout simplement

l'énoncé du fameux *principe d'exclusion de Pauli* qui dit que deux particules obéissant à la statistique de Fermi-Dirac ne peuvent pas se trouver dans le même état d'énergie.

Exemple

Pour bien comprendre les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, considérons un système très simple constitué de 2 particules identiques (A et B) de coordonnées Q_A et Q_B . Supposons que chacune de ces particules ait accès à 2 états quantiques donnés par les fonctions ψ_1 et ψ_2 . Il y a donc 4 possibilités de combinaisons:

particule A: $\psi_1(Q_A), \psi_2(Q_A)$

particule B: $\psi_1(Q_B), \psi_2(Q_B)$

Comme nous l'avons vu précédemment à l'équation (2.18), la fonction d'onde totale du système doit faire intervenir le produit (ou une combinaison linéaire de produits) des fonctions d'onde des particules A et B. Nous devons considérer trois cas:

- ① Le premier cas est celui de la mécanique classique où les 2 particules sont considérées comme discernables (cas non physique). Le système n'ayant pas de propriétés de symétrie particulière, cela nous permet d'obtenir 4 fonctions d'onde totales indépendantes correspondant chacune à un état différent du système:

$$\psi_1(Q_A)\psi_1(Q_B)$$

$$\psi_1(Q_A)\psi_2(Q_B)$$

$$\psi_2(Q_A)\psi_1(Q_B)$$

$$\psi_2(Q_A)\psi_2(Q_B)$$

- ② Dans le cas d'un système de bosons, les fonctions d'onde totales doivent être symétriques, ce qui ne laisse que 3 possibilités de combinaisons indépendantes:

$$\psi_1(Q_A)\psi_1(Q_B)$$

$$\psi_2(Q_A)\psi_2(Q_B)$$

$$\psi_1(Q_A)\psi_2(Q_B) + \psi_2(Q_A)\psi_1(Q_B)$$

- ③ Finalement, dans le cas d'un système de fermions, les fonctions d'onde totales doivent être antisymétriques. Ici, nous constatons qu'il n'y en a qu'une seule:

$$\psi_1(Q_A)\psi_2(Q_B) - \psi_2(Q_A)\psi_1(Q_B)$$

Tel que prédit par le principe d'exclusion de Pauli, les particules A et B ne peuvent pas être dans le même état sans que la fonction d'onde ne soit nulle.

De façon générale, s'il existe N particules ayant chacune accès à g états microscopiques, les propriétés de symétrie permettent de démontrer que le nombre total d'états macroscopiques accessibles au système est donné par les expressions suivantes:

g^N	(classique)	
$\frac{(N+g-1)!}{N!(g-1)!}$	(bosons)	(2.29)
$\frac{g!}{N!(g-N)!}$	(fermions)	

2.4.4 Distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac

La section 2.3 nous avait permis d'exprimer la notion d'équilibre thermodynamique en terme d'énoncés et de résultats très généraux. Nous allons maintenant aller plus en profondeur dans le formalisme de la mécanique statistique afin d'obtenir une description mathématique de l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, pour des raisons de concision, la démarche que nous emploierons ne sera pas celle la plus rigoureuse.

Pour commencer, intéressons nous à un système macroscopique d'énergie totale E et constitué de N particules identiques. Dénotons par Ω le nombre total d'états d'énergie accessibles au système puis introduisons ces quelques définitions utiles:

ε_i : Énergie d'une particule individuelle

N_i : Nombre de particules du système ayant une énergie ε_i

g_i : Nombre d'états d'énergie accessibles à une particule d'énergie ε_i

Ω_i : Nombre d'états d'énergie accessibles aux N_i particules d'énergie ε_i

Dans ces définitions, l'indice i ne réfère pas aux particules elles-mêmes mais aux *différentes valeurs d'énergie* qu'elles peuvent prendre. Il faut savoir que les particules étant identiques, chacune d'entre elles doit avoir accès aux mêmes valeurs d'énergie. Quant à g_i , que l'on appelle *paramètre de dégénérescence*, il s'agit d'un poids statistique de valeur entière qui permet de tenir compte de la multiplicité des états d'énergie. Dans le cas d'un *système isolé et non réactif*, il doit nécessairement y avoir conservation de l'énergie et du nombre de particules (ensemble microcanonique):

$$N = \sum_i^{\text{énergies}} N_i \quad (2.30)$$

$$E = \sum_i^{\text{énergies}} N_i \varepsilon_i \quad (2.31)$$

Rappelons que la propriété d'additivité de l'énergie sur laquelle l'équation (2.31) repose n'est valide qu'en présence d'un gaz parfait. L'étape suivante consiste à trouver une expression pour le *nombre total Ω d'états accessibles au système, toute valeur d'énergie confondue*. C'est l'idée qui repose à la base de l'équation (2.4) qui nous permet d'y arriver en prenant le produit des Ω_i sur toutes les énergies possibles:

$$\Omega = \prod_i^{\text{énergies}} \Omega_i \quad (2.32)$$

Maintenant, il faut remarquer que les nombres Ω_i peuvent être obtenus directement des expressions de (2.29). Par exemple, nous avons $\Omega_i = g_i^{N_i}$ dans le cas classique et des expressions équivalentes dans le cas des bosons et des fermions. La substitution des expressions de (2.29) dans l'équation (2.32) nous permet finalement d'obtenir:

$$\Omega = \begin{cases} \prod_i^{\text{énergies}} g_i^{N_i} & \text{(classique)} \\ \prod_i^{\text{énergies}} \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} & \text{(bosons)} \\ \prod_i^{\text{énergies}} \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} & \text{(fermions)} \end{cases} \quad (2.33)$$

On se souviendra ici que le postulat d'équiprobabilité, valide pour les situations à l'équilibre thermodynamique seulement, indique clairement que la configuration la

plus probable est celle qui présente le plus grand nombre d'états d'énergie. Et comme en font foi les résultats de la section 2.3, le nombre d'états accessibles pour un système macroscopique exhibe un pic fort prononcé (voir figure 2.2). Encore une fois, il semble donc très raisonnable de définir la notion d'équilibre thermodynamique en fonction de la configuration qui permet au plus grand nombre d'états possible de coexister.

Nous appelons *distribution statistique* tout ensemble $\{N_i\}$ qui indique la façon dont sont distribuées l'ensemble des N particules sur les énergies ε_i . Il faut savoir que la fonction Ω présente un maximum très étroit dans l'espace des N_i . Le but poursuivi est donc de trouver, parmi toutes les distributions qui satisfont les contraintes (2.30) et (2.31), celle qui maximise la fonction Ω . Étant donné que l'emplacement du maximum de $\ln \Omega$ est le même que celui de Ω , la condition d'extremum peut s'écrire:

$$d(\ln \Omega) = \sum_i^{\text{énergies}} \frac{\partial(\ln \Omega)}{\partial N_i} dN_i = 0 \quad (2.34)$$

Prenons, par exemple, le cas des bosons. L'équation (2.33) permet alors d'obtenir:

$$\ln \Omega = \sum_i^{\text{énergies}} \left[\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln(g_i - 1)! - \ln N_i! \right] \quad (2.35)$$

À ce point-ci, il faut savoir que les niveaux d'énergie qui se rapportent aux particules font intervenir des paramètres de dégénérescence très élevés ($g_i \gg 1$). Ainsi, pour un système macroscopique ($N_i \gg 1$), les approximations suivantes peuvent être faites:

$$\begin{aligned} N_i + g_i - 1 &\simeq N_i + g_i \\ g_i - 1 &\simeq g_i \end{aligned} \quad (2.36)$$

De plus, pour les très grands nombres, il est possible de s'affranchir des factorielles embarrassantes par l'utilisation de la très bonne *approximation de Stirling*:

$$\begin{aligned} \ln \theta! &\simeq \theta \ln \theta - \theta \\ (\theta &\gg 1) \end{aligned} \quad (2.37)$$

En substituant les approximations (2.36) et (2.37) dans l'équation (2.35) et après un peu d'algèbre, nous parvenons finalement à l'expression suivante pour $\ln \Omega$:

$$\ln \Omega = \sum_i^{\text{énergies}} \left[N_i \left(1 + \frac{g_i}{N_i} \right) + g_i \ln \left(1 + \frac{N_i}{g_i} \right) \right] \quad (2.38)$$

À partir de cette expression, la condition d'extremum (2.34) prend la forme:

$$\sum_i^{\text{énergies}} \left[\ln \left(1 + \frac{g_i}{N_i} \right) \right] dN_i = 0 \quad (2.39)$$

Ici, les variables N_i ne sont pas toutes indépendantes puisqu'elles sont assujetties aux contraintes (2.30) et (2.31). Sachant que N et E sont des quantités constantes, les deux contraintes peuvent être réécrites sous les formes différentielles que voici:

$$\sum_i^{\text{énergies}} dN_i = 0 \quad (2.40)$$

$$\sum_i^{\text{énergies}} \varepsilon_i dN_i = 0 \quad (2.41)$$

L'équation (2.39) ainsi que les contraintes (2.40) et (2.41) doivent être résolues conjointement. Cela peut être réalisé de manière assez élégante grâce à la méthode des multiplicateurs de Lagrange décrite en annexe A. Soit α et β deux multiplicateurs de Lagrange (α pour les particules et β pour l'énergie), alors nous pouvons écrire:

$$\sum_i^{\text{énergies}} \left[\ln \left(1 + \frac{g_i}{N_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right] = 0 \quad (2.42)$$

Chacun des termes de la sommation devant donc maintenant être nulle, nous avons:

$$\ln \left(1 + \frac{g_i}{N_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (2.43)$$

Dans le cas des fermions, un traitement analogue nous aurait permis d'obtenir:

$$\ln \left(1 - \frac{g_i}{N_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (2.44)$$

En isolant N_i des équations (2.43) et (2.44), nous obtenons les distributions respectives de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac. Sous forme compacte, celles-ci deviennent:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \pm 1} \quad \left(\begin{array}{l} - : \text{bosons} \\ + : \text{fermions} \end{array} \right) \quad (2.45)$$

Nous remarquons que ces deux distributions ne sont pas très bien définies puisqu'elles font intervenir α et β , deux multiplicateurs de Lagrange qui nous sont encore inconnus.

2.4.5 Distribution de Maxwell-Boltzmann

Pour la grande majorité des situations physiques que l'on rencontre, les états d'énergie sont très faiblement peuplés. Cela signifie que pour une valeur d'énergie ε_i donnée, le paramètre de dégénérescence g_i est beaucoup plus élevé que le nombre de particules N_i possédant cette énergie. Sachant maintenant que $g_i \gg N_i$, les distributions de l'équation (2.45) nous permettent alors de procéder à l'approximation suivante:

$$e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \gg 1 \simeq e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \quad (2.46)$$

Cette approximation, qui est celle de la *limite classique*, fait disparaître les propriétés de symétrie quantique qui nous étaient imposées par le biais du terme ± 1 contenu dans l'équation (2.45). Cela nous amène à la *distribution de Maxwell-Boltzmann*:

$$N_i = g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} \quad (2.47)$$

Donc, à la limite classique, la distinction entre les systèmes de bosons et ceux de fermions est si faible que les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac se réduisent toutes les deux à celle de Maxwell-Boltzmann. Mentionnons qu'un milieu pour lequel la limite classique ne s'applique pas est dit *dégénéré quantiquement*.

Une question mérite d'être posée: est-ce que l'expression classique $\Omega_i = g_i^{N_i}$ aurait pu être utilisée afin d'obtenir plus facilement la distribution classique de Maxwell-Boltzmann? Étonnamment, la réponse est non. L'expression qui permet d'obtenir directement l'équation (2.47) n'est pas $\Omega_i = g_i^{N_i}$ mais plutôt celle-ci:

$$\Omega_i = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (2.48)$$

Pourquoi en est-il ainsi? Ce sont les effets pervers d'une approche strictement classique qui commencent à se faire sentir. En fait, l'inclusion du terme $N_i!$ au dénominateur de (2.48) permet de tenir compte correctement du fait que les particules identiques sont indiscernables (pour N_i particules, il existe $N_i!$ façon de les ordonner). La poursuite de notre étude avec l'expression $\Omega_i = g_i^{N_i}$, qui est complètement fautive, nous aurait conduit au fameux *paradoxe de Gibbs* [REIF, 1965]. Les effets quantiques ne peuvent donc pas être complètement négligés, même dans le cadre d'une approche classique.

Maintenant que nous avons fait l'approximation de Maxwell-Boltzmann, nous pouvons nous débarrasser de α en substituant l'équation de (2.47) dans celle de (2.30):

$$N = \sum_i^{\text{énergies}} g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_i^{\text{énergies}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2.49)$$

Le paramètre α peut donc être déterminé par l'entremise de l'expression suivante:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i^{\text{énergies}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (2.50)$$

Le paramètre β , quant à lui, permet de faire la connexion avec la thermodynamique. La correspondance s'obtient de par la mécanique statistique en posant:

$$\boxed{\beta \equiv \frac{1}{kT}} \quad (2.51)$$

où la quantité k représente la constante de Boltzmann et T la température absolue. La substitution de (2.50) et de (2.51) dans l'équation (2.47) nous permet d'obtenir la distribution de Maxwell-Boltzmann sous sa forme finale:

$$\boxed{N_i = N \left(\frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i^{\text{énergies}} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} \right)} \quad (2.52)$$

Il s'agit là d'un résultat très important en mécanique statistique. Nous nous apercevons en effet que la simple connaissance des ε_i et des g_i est suffisante pour déterminer de façon exacte la distribution statistique qui caractérise un système non dégénéré.

Pour la plupart des gaz, l'énergie des particules se retrouve essentiellement sous forme d'énergie cinétique de translation. L'énergie d'une particule de masse m et de vitesse scalaire v peut donc s'écrire $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, ce qui nous permet d'obtenir, par une analyse détaillée de (2.52), la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann:

$$\boxed{\begin{aligned} f(v) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \\ \text{où } \int_0^\infty f(v) dv &= 1 \end{aligned}} \quad (2.53)$$

La distribution $f(v)$ représente la densité de probabilité pour la *vitesse scalaire* des particules ($v = ||\mathbf{v}||$). Un gaz classique se trouvant dans des conditions d'équilibre thermodynamique doit nécessairement avoir une distribution de vitesse moléculaire qui est celle de Maxwell-Boltzmann. Pour fin d'exemple, les courbes de la figure 2.3 montrent la dépendance de $f(v)$ en fonction de v pour le cas d'un gaz d'hydrogène diatomique H_2 maintenu à des températures de 100 K, 300 K et 1000 K.

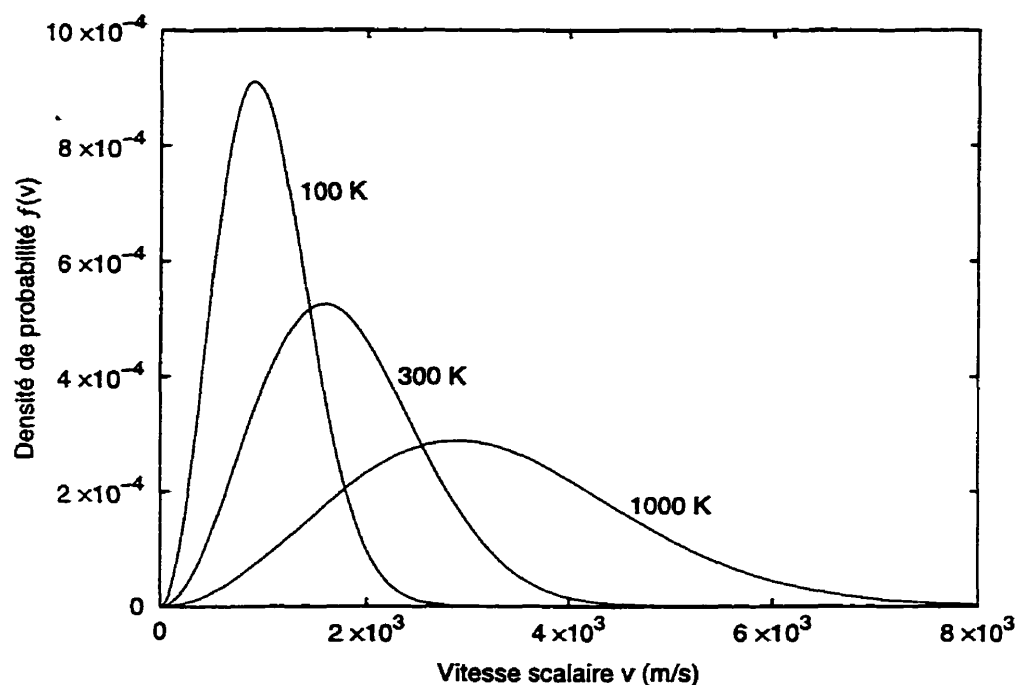


Figure 2.3: Distribution de vitesse moléculaire pour un gaz de H_2

N'oublions pas que seules les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac sont rigoureusement exactes. La distribution de Maxwell-Boltzmann ne demeure en fait qu'une approximation qui n'est valide que lorsque le nombre d'états accessibles est très supérieur au nombre de particules. Les équations (2.1) et (2.14) montrent que cela doit se traduire concrètement par de *faibles concentrations volumiques* ou bien encore de relativement *hautes températures* (du moins supérieures à 10 degrés Kelvin). Dès que l'approximation (2.46) ne tient plus, les propriétés de symétrie quantique reprennent leurs droits sur le comportement des systèmes de bosons ou de fermions.

En terminant, nous pouvons obtenir de l'expression (2.52) un autre résultat assez important, à savoir la *formule de Boltzmann*. Celle-ci nous permet de connaître les populations relatives des particules dans les deux états d'énergie d'excitation i et j :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)} \quad (2.54)$$

Formule de Boltzmann

2.5 Fonction de partition

En mécanique statistique, la *fonction de partition* est ce qui permet d'établir une correspondance entre la thermodynamique classique et les propriétés microscopiques d'un système. Nous verrons que le concept de fonction de partition s'avérera d'une très grande utilité dans la poursuite de notre étude. Soit les quantités suivantes:

ε_i : Énergie d'une particule individuelle

g_i : Paramètre de dégénérescence de ε_i

E_i : Énergie totale du système entier

où l'indice i réfère, selon les situations, soit aux états ou bien soit aux valeurs d'énergie. Ces variables occuperont une place cruciale au cours des prochains développements.

2.5.1 Fonction de partition d'une particule matérielle

Dans le cas d'une *particule individuelle*, la fonction de partition ζ est définie par:

$$\zeta \equiv \sum_i^{\text{états}} e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (2.55)$$

où la sommation est faite sur *tous les états d'énergie* accessibles à la particule. En tenant compte de la multiplicité g_i des états d'énergie, cette expression peut être réécrite comme une sommation sur l'ensemble des niveaux d'énergie:

$$\zeta = \sum_i^{\text{énergies}} g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (2.56)$$

L'évaluation de ζ constitue un problème majeur en mécanique statistique. Les difficultés rencontrées varient surtout en fonction du type de particule (atome, molécule).

Dans le cas théorique d'une particule matérielle qui est dépourvue de structure interne, le calcul de ζ est relativement aisé car il n'y a que des degrés de liberté associés à la translation. Mais comme on peut le voir sur la figure 2.4, la réalité est autrement plus complexe puisqu'il faut également tenir compte des degrés de liberté internes correspondant aux états d'énergie de rotation, de vibration ainsi que d'excitation électronique et nucléaire à l'intérieur des atomes.⁴

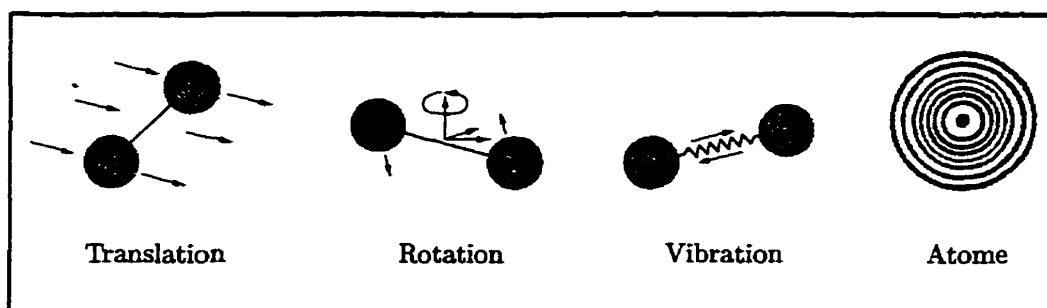


Figure 2.4: Différents degrés de liberté pour une particule matérielle

De façon générale, s'il n'y a pas d'interaction entre les différents degrés de liberté représentés à la figure 2.4, on peut montrer (revoir section 2.4.2) que l'énergie ε d'une particule est égale à la somme des énergies de ses différentes composantes:

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n \quad (2.57)$$

$$(\varepsilon_n \gg \varepsilon_e \gg \varepsilon_v \gg \varepsilon_r)$$

où nous avons définis les formes d'énergie suivantes:

ε_t : énergie de translation

ε_r : énergie de rotation

ε_v : énergie de vibration

ε_e : énergie électronique

ε_n : énergie nucléaire

⁴Les milieux radiatifs, les plasmas par exemple, ont aussi la possibilité d'emmagasiner de l'énergie sous forme de rayonnement. Nous aurons l'occasion de discuter de ce cas particulier au chapitre 6.

Évidemment, seules les particules polyatomiques (c.-à-d. les molécules) ont la possibilité d'emmagasiner de l'énergie sous forme de rotation et de vibration. Étant donné que chacune des formes d'énergie de (2.57) est indépendante des autres, la fonction de partition (2.55) pour une particule individuelle peut s'écrire de nouveau comme:

$$\begin{aligned}
 \zeta &= \sum_{i_t, i_r, i_v, i_e, i_n}^{\text{états}} e^{-\beta(\epsilon_{i_t} + \epsilon_{i_r} + \epsilon_{i_v} + \epsilon_{i_e} + \epsilon_{i_n})} \\
 &= \underbrace{\left(\sum_{i_t}^{\text{états}} e^{-\beta \epsilon_{i_t}} \right)}_{\zeta_t} \underbrace{\left(\sum_{i_r}^{\text{états}} e^{-\beta \epsilon_{i_r}} \right)}_{\zeta_r} \underbrace{\left(\sum_{i_v}^{\text{états}} e^{-\beta \epsilon_{i_v}} \right)}_{\zeta_v} \\
 &\times \underbrace{\left(\sum_{i_e}^{\text{états}} e^{-\beta \epsilon_{i_e}} \right)}_{\zeta_e} \underbrace{\left(\sum_{i_n}^{\text{états}} e^{-\beta \epsilon_{i_n}} \right)}_{\zeta_n}
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

où les indices i_t , i_r , i_v , i_e et i_n font référence aux états d'énergie de translation, de rotation, de vibration, électronique et nucléaire. Les fonctions de partition ζ_t , ζ_r , ζ_v , ζ_e et ζ_n nouvellement introduites dans (2.58) sont celles qui correspondent aux différents types d'énergie. Ainsi, nous obtenons le résultat très important suivant:

$$\boxed{\zeta = \zeta_t \zeta_r \zeta_v \zeta_e \zeta_n} \tag{2.59}$$

Ce résultat facilite énormément le calcul de ζ puisqu'il permet de découpler les différents types d'énergie. Il faut toutefois se rappeler que l'équation (2.59) repose sur l'hypothèse que l'hamiltonien du système est additif ($H = H_t + H_r + H_v + H_e + H_n$). Dans la plupart des cas, il s'agit d'une hypothèse qui est très bien vérifiée. Par exemple, l'une des conséquences importantes qui découlent de l'hypothèse du gaz parfait est que le terme de translation peut être séparé de façon exacte du reste de l'hamiltonien.

En vertu de la théorie de la mécanique quantique, tous les termes d'énergie de l'équation (2.57) doivent être quantifiés, c'est-à-dire prendre des valeurs discrètes. La difficulté majeure qui se présente alors à ceux qui veulent évaluer la fonction de partition ζ consiste à déterminer les niveaux d'énergie quantiques correspondant à chacun des différents types d'énergie. Dans les sections qui vont suivre, nous allons traiter séparément chacune des fonctions de partition qui figurent à l'équation (2.59).

2.5.2 Fonction de partition de translation

Nous voulons évaluer la fonction de partition de translation pour une particule de masse m libre de se déplacer dans une enceinte de volume V . Il nous faut donc trouver les états d'énergie quantiques accessibles à une telle particule. La forme du volume n'a aucune incidence sur le résultat final, de telle sorte que la démarche la plus simple consiste à prendre une enceinte cubique de dimension L où $V=L^3$.

En mécanique quantique, les états d'énergie d'une particule peuvent être trouvés en résolvant l'équation de Schrödinger (revoir section 2.4.2). Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation de Schrödinger pour l'énergie de translation devient très simple:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 \psi = \varepsilon_t \psi \quad (2.60)$$

où ε_t représente l'énergie de translation pour une particule individuelle et où nous avons introduit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h : constante de Planck). Nous avons également supposé que les mouvements de translation sont non relativistes, c'est-à-dire que l'énergie cinétique de la particule est complètement négligeable devant son énergie au repos $e=mc^2$, où c représente la célérité de la lumière. Étant donné que la particule est confinée à l'intérieur de l'enceinte, les conditions appropriées aux frontières peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned} \psi(0, y, z) &= \psi(L, y, z) = 0 \\ \psi(x, 0, z) &= \psi(x, L, z) = 0 \\ \psi(x, y, 0) &= \psi(x, y, L) = 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

L'équation différentielle (2.60) et les conditions (2.61) constituent un problème aux valeurs propres dont la solution s'obtient par la méthode de séparation des variables:

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ n_x, n_y, n_z &\in \{1, 2, 3, \dots\} \end{aligned}$$

(2.62)

Étant donné que chaque ensemble $\{n_x, n_y, n_z\}$ correspond à un état d'énergie différent,

le résultat (2.62) nous permet d'évaluer la fonction de partition de translation:

$$\begin{aligned}
 \zeta_t &= \sum_{i_t}^{\text{états}} e^{-\beta \varepsilon_{i_t}} = \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} \\
 &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_x^2} \right) \left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_y^2} \right) \left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_z^2} \right) \quad (2.63) \\
 &= \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \right)^3
 \end{aligned}$$

Soit λ la longueur d'onde de de Broglie, une quantité qui permet de décrire la nature ondulatoire (ou la dimension quantique) d'une particule et que l'on définit par:

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}} \quad (2.64)$$

Lorsque la longueur d'onde de de Broglie est beaucoup plus petite qu'une dimension typique de l'enceinte ($\lambda \ll L$), les propriétés ondulatoires de la particule s'atténuent au point de devenir complètement négligeables. On peut alors démontrer que les termes de sommation dans l'équation (2.63) varient de façon presque continue, ce qui permet de remplacer avantageusement la sommation par une intégrale:

$$\zeta_t \simeq \left(\int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} x^2} dx \right)^3 = L^3 \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.65)$$

En tenant compte du fait que $\beta = \frac{1}{kT}$ et que $L^3 = V$, nous obtenons finalement:

$$\boxed{\zeta_t = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda^3}} \quad (2.66)$$

Cette expression demeure valide à condition bien sûr que l'on puisse négliger la présence de forces intermoléculaires entre les particules (hypothèse du gaz parfait). La fonction de partition de translation est la seule qui peut être déterminée de façon analytique tout en restant exacte dans le cadre de l'approximation du gaz parfait.

2.5.3 Fonction de partition de rotation

Étant donné la structure extrêmement complexe que peuvent présenter certaines molécules, l'évaluation de la fonction de partition de rotation pose parfois des difficultés de taille. Dans un but purement instructif, nous allons considérer le cas le plus simple qui est celui d'une molécule diatomique à liaison rigide (sans vibrations).

Soit à la figure 2.5 une molécule diatomique dont les deux noyaux atomiques, de masses respectives m_1 et m_2 , possèdent une distance inter-atomique R constante. Un des résultats importants de la physique quantique est que le moment angulaire de rotation peut s'écrire $\hbar J(J+1)$ où $J \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}$ est le nombre quantique de spin. Dès lors, un traitement semi-classique permet de montrer que les énergies ε_r ainsi que les paramètres de dégénérescence g_r sont donnés par:

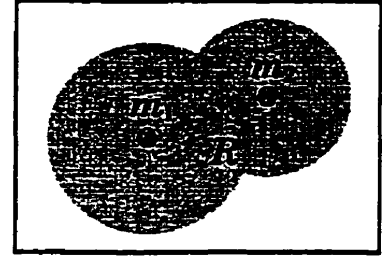


Figure 2.5: Molécule

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \\ g_r &= 2J+1 \end{aligned} \right\} \quad \text{où } J \in \{0, 1, 2, 3, \dots\} \quad (2.67)$$

où la variable I représente le moment d'inertie de la molécule. En première approximation, nous pouvons utiliser un résultat issu de la mécanique classique, soit:

$$I = \frac{1}{2} \mu R^2 \quad \text{où} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.68)$$

La fonction de partition de rotation peut être calculée avec (2.67), ce qui nous donne:

$$\zeta_r = \sum_{i_r}^{\text{énergies}} g_{i_r} e^{-\beta \varepsilon_{i_r}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)} \quad (2.69)$$

Supposons maintenant que le moment d'inertie I ne soit pas trop petit et que la température T soit assez élevée. Dans ce cas, l'espacement entre chacun des termes de la sommation devient suffisamment faible pour que l'on puisse passer à la limite

du continu. En posant le changement de variable $x = J(J+1)$, nous obtenons:⁵

$$\zeta_r \simeq \int_0^\infty e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} x} dx = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \quad (2.70)$$

Notre approche semi-classique ne permet pas de tenir compte du caractère indiscernable de deux atomes identiques (ex: H_2 , O_2 , F_2). C'est pourquoi nous devons apporter une correction explicite à l'équation (2.70) afin que celle-ci devienne:

$$\zeta_r = \frac{2IkT}{\sigma \hbar^2} \quad \text{où} \quad \sigma = \begin{cases} 1 & \text{si atomes différents} \\ 2 & \text{si atomes identiques} \end{cases} \quad (2.71)$$

La situation peut devenir très compliquée dans le cas des molécules polyatomiques. Bien souvent d'ailleurs, un traitement semi-classique ne convient plus. Pour évaluer correctement la fonction de partition ζ_r , il nous faut faire alors des hypothèses limitatives puis recourir à des expressions approchées ou à des méthodes numériques.

2.5.4 Fonction de partition de vibration

Il existe deux composantes à l'énergie de vibration: l'énergie cinétique de mouvement de vibration des atomes et l'énergie potentielle correspondant aux forces intramoléculaires. Pour calculer la fonction de partition de vibration, il nous faut connaître la fréquence naturelle de vibration qui caractérise une particule. Cela ne représente pas toujours une tâche très facile, même dans le cas d'une molécule diatomique.

Soit une molécule diatomique (voir figure 2.5) où, cette fois-ci, la liaison interatomique est élastique. Il est possible de décrire ce type de molécule par le modèle de l'oscillateur harmonique 1-D. La quantification des énergies nous donne alors:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_v = \hbar \nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ g_v = 1 \end{array} \right\} \quad \text{où} \quad n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\} \quad (2.72)$$

⁵Il est à remarquer que ce passage à l'intégrale n'est pas approprié pour les molécules possédant un très petit moment d'inertie I , spécialement dans le cas de la molécule d'hydrogène H_2 .

où ν représente la fréquence naturelle de vibration de la molécule. Les expressions (2.72) permettent maintenant de calculer ζ_v de la façon suivante:

$$\begin{aligned}\zeta_r &= \sum_{i_v}^{\text{énergies}} g_{i_v} e^{-\beta \varepsilon_{i_v}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \nu (n + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \nu} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\beta \hbar \nu)^n}\end{aligned}\quad (2.73)$$

Puisque $e^{-\beta \hbar \nu}$ est une quantité inférieure à l'unité, la dernière sommation devient une série géométrique que l'on peut facilement évaluer. Nous obtenons finalement:

$$\boxed{\zeta_v = \frac{e^{-\frac{\hbar \nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \nu}{kT}}}} \quad (2.74)$$

Dans le cas des molécules polyatomiques, la présence et le couplage de nombreux modes de vibration anharmoniques rendent le calcul de la fonction de partition ζ_v vraiment trop complexe pour que l'on puisse envisager une expression analytique.

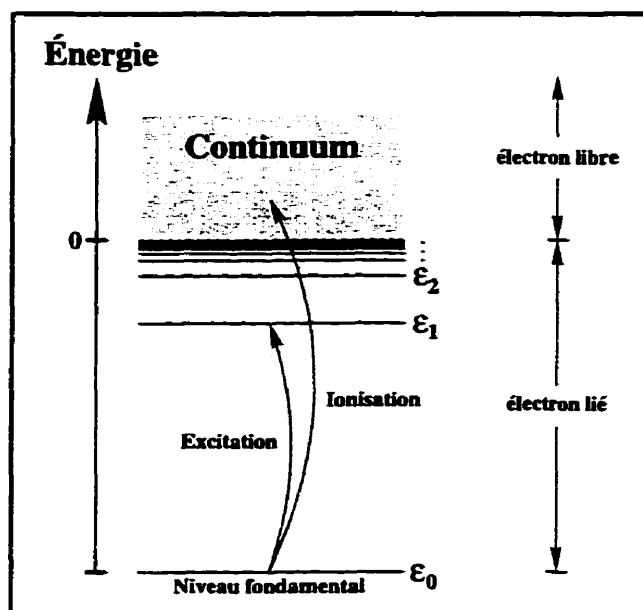
2.5.5 Fonction de partition électronique

La fonction de partition électronique correspond aux états d'énergie quantiques des électrons à l'intérieur d'un atome ou d'une molécule. On parle alors des états liés des électrons. L'énergie de liaison d'un électron possède trois origines: 1-l'énergie cinétique de déplacement 2-l'énergie électromagnétique associée à la charge nucléaire 3-l'énergie électromagnétique induite par la structure électronique environnante.

On devine facilement qu'au contraire des énergies de translation, il n'existe pas de solution générale en ce qui concerne les niveaux d'énergie électronique. Et pour cause, non seulement l'équation de Schrödinger présente-t-elle des difficultés de résolution extrêmes mais elle diffère également d'une particule à l'autre. Les structures électroniques des différents atomes présentent néanmoins certaines propriétés communes. Par exemple, les états d'énergie forment un spectre discret avec d'importants intervalles

entre chacun des niveaux d'énergie. La figure 2.6 illustre assez bien de quelle manière se répartissent les niveaux d'énergie à l'intérieur d'un atome ou d'une molécule.

Figure 2.6: Niveaux d'énergie quantiques accessibles à un électron. Les énergie de liaison prennent des valeurs négatives alors que celles se rapportant aux électrons libres sont positives. La transition d'un électron vers un niveau plus énergétique se nomme **excitation électronique** et son passage dans le continuum d'énergie est appelé **ionisation**.



Le calcul des niveaux d'énergie de liaison passe par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. En physique, cela constitue un problème majeur dont la complexité croît rapidement en fonction du nombre d'électrons. C'est pourquoi seul l'atome d'hydrogène, à la rigueur celui de l'hélium, admet une solution analytique:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_n &= -\frac{13.6 \text{ eV}}{(n+1)^2} \\ g_n &= 2n^2 \end{aligned} \right\} \text{ où } n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}$$

Atome d'hydrogène

où n est le nombre quantique principal et où l'électron-volt (eV) est une unité d'énergie employée fréquemment en mécanique statistique. Dans les atomes à plusieurs électrons, la dépendance de ε_n et g_n sur le nombre n peut devenir très complexe. Pour les très gros atomes (ex: tungstène), il vaut mieux s'armer de patience et de rigueur!

Le niveau d'énergie fondamental ε_0 représente, tel que montré à la figure 2.6, le plus bas niveau d'énergie accessible à un électron. On emploie souvent la notation $\varepsilon_{i \rightarrow j}$ pour désigner l'énergie d'excitation qui permet le passage du niveau i au niveau j .

Selon cette même notation, l'énergie d'ionisation, qui est l'énergie tout juste nécessaire pour amener un électron de son niveau fondamental jusqu'à l'infini, s'écrit $\varepsilon_{o \rightarrow \infty}$.

Lors du processus d'ionisation, l'électron qui est arraché devient libre et n'appartient plus à l'atome de telle sorte que son énergie prend la forme d'une énergie de translation. On a vu précédemment que le spectre des niveaux d'énergie devient alors si dense qu'il est pratiquement continu (on parle de continuum d'énergie), ce qui justifie le passage à l'intégrale pour le calcul de la fonction de partition de translation.

En ce qui concerne le calcul de la fonction de partition électronique, l'espacement important entre les valeurs d'énergie nous contraint à retenir une sommation discrète:

$$\zeta_e = \sum_{i_e}^{\text{énergies}} g_{i_e} e^{-\beta \varepsilon_{i_e}} = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (2.75)$$

où les ε_n et g_n désignent respectivement les énergies électroniques et les paramètres de dégénérescence correspondants. Nous pouvons maintenant introduire une nouvelle quantité, soit la *fonction de partition astrophysique* z définit par:

$$z \equiv \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta (\varepsilon_n - \varepsilon_o)} \quad (2.76)$$

La fonction de partition astrophysique consiste en une sommation sur les différentes énergies d'excitation $\varepsilon_{o \rightarrow n}$ accessibles à un électron. Dans le cas d'un gaz parfait, il s'agit d'une quantité qui ne dépend que de la température. Lorsque z est connu, les équations (2.75) et (2.76) nous permettent d'obtenir directement ζ_e par la relation:

$$\zeta_e = e^{-\beta \varepsilon_o} z \quad (2.77)$$

Il n'existe pas de corrélations entre les énergies d'excitation $\varepsilon_{o \rightarrow n}$ et le niveau d'énergie fondamental ε_o . Le niveau fondamental à lui seul n'est en fait qu'un point de référence arbitraire qui ne fournit aucune information quant à la structure électronique d'une particule.⁶ Tout ce dont nous devons savoir est par conséquent contenu dans z .

⁶Nous aurons l'occasion de voir au chapitre 3 que la connaissance du niveau d'énergie fondamental devient essentiel lorsqu'il s'agit de modéliser les réactions chimiques dans un milieu réactif.

Étant donné que l'énergie du niveau fondamental est habituellement très éloignée des niveaux subséquents, il est possible en première approximation de ne considérer que le premier terme de sommation dans l'équation (2.76). Nous obtenons ainsi:

$$z \simeq g_0 \quad (2.78)$$

(approximation)

où g_0 n'est nul autre que le nombre d'états de spin électronique correspondant au niveau d'énergie fondamental. Remarquons que cette approximation est d'autant meilleure que la température est faible (voir la figure 2.7 pour s'en convaincre). Dans certaines situations, l'expression $z = g_0$ devient même rigoureusement exacte. C'est le cas notamment pour les électrons libres et les atomes complètement ionisés:

- ❶ **Électrons libres:** La structure interne des électrons libres se réduit aux deux états de spin possible ($g_0 = 2S_e + 1$ où $S_e = \frac{1}{2}$).⁷ Dans ce cas, nous avons $z = 2$.
- ❷ **Atomes complètement ionisés:** Ces atomes, appelés atomes hydrogénoïdes, ne possèdent pas de structure électronique, ce qui nous permet de poser $z = 1$.

Afin que l'évaluation de z reste valide même pour des conditions de températures élevées, il nous faut nécessairement avoir recours à l'équation (2.76). Malheureusement, il s'agit la plupart du temps d'une série divergente. De fait, plus la température est élevée, plus la série diverge rapidement. Mais la situation n'est pas aussi désespérée qu'il ne le paraît puisqu'en pratique les interactions collisionnelles viennent perturber le champ coulombien dans lequel baignent les électrons. Il en résulte que le seuil d'ionisation d'un atome est franchi avant même que la limite de la série (2.76) ne soit atteinte. L'une des conséquences importantes est que la fonction de partition astrophysique elle-même s'en trouve affectée. Soit le nombre n^* tel que $n > n^*$ pour tous les électrons qui n'appartiennent plus à l'atome, nous pouvons alors écrire:

$$z = g_0 + \sum_{n=1}^{n^*} g_n e^{-\beta(\epsilon_n - \epsilon_0)} \quad (2.79)$$

⁷Dans le cas d'une liaison, nous avons $g = (2L_e + 1)(2S_e + 1)$ où L_e et S_e sont deux nombres quantiques qui représentent respectivement les moments angulaires orbital et de spin de l'électron.

Cette expression présente maintenant un avantage indéniable, soit celui de nécessiter le calcul de seulement les n^* premiers niveaux d'énergie. Différentes théories, toutes plus complexes les unes que les autres, ont été élaborées afin de trouver le nombre n^* qui correspond le mieux à la réalité. Ces théories se regroupent sous le nom de *la théorie de limitation*. Le lecteur désireux d'en apprendre plus à ce sujet pourra consulter [DRAWIN & FELENBOK, 1965] qui, parmi tous les ouvrages spécialisés, est sans doute l'un des plus complets. Sans entrer trop dans les détails, mentionnons tout de même que n^* est susceptible de prendre des valeurs très grandes dans le cas des gaz froids... mais peut également devenir aussi petit que 2 ou 3 dans le cas des plasmas non parfaits. Nous reviendrons sur ce sujet au chapitre 5 consacré aux plasmas.

Nous retrouvons dans l'ouvrage de [DRAWIN & FELENBOK, 1965] une base de données complète où la fonction de partition astrophysique y est calculée pour un grand nombre d'espèces monoatomiques neutres, ionisés ou multi-ionisés. À titre d'exemple, la figure 2.7 contient les courbes de $z(T)$ et les valeurs du paramètre g_0 pour différents éléments atomiques se trouvant dans des conditions de gaz parfait.

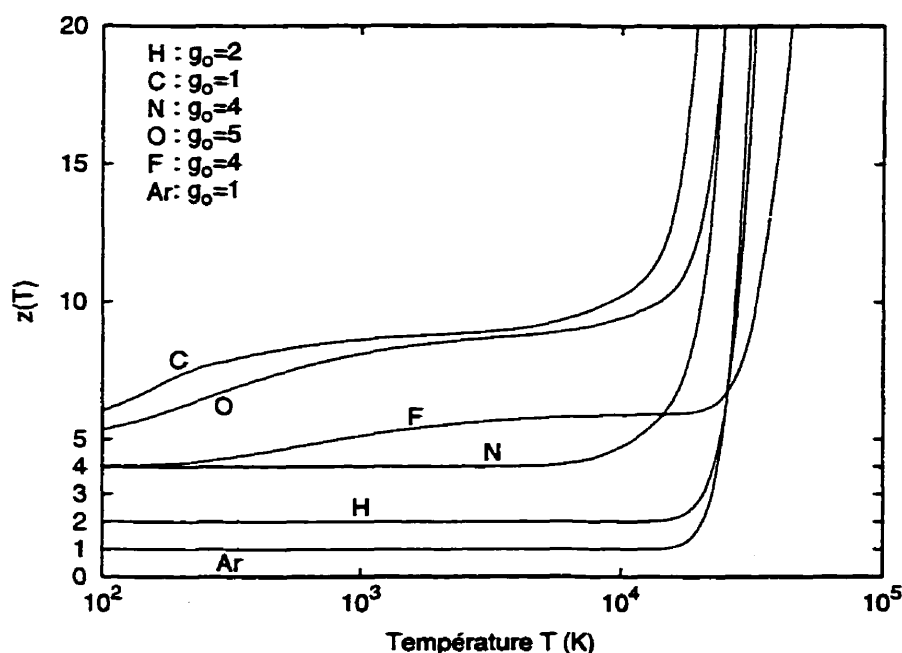


Figure 2.7: Fonction de partition astrophysique pour H, C, N, O, F et Ar

2.5.6 Fonction de partition nucléaire

La fonction de partition nucléaire ζ_n est la dernière dont il nous faut discuter. Pour les situations que l'on va rencontrer dans ce mémoire, les noyaux atomiques pourront être considérés comme étant toujours dans leur état fondamental (dont la multiplicité de spin nucléaire est $2S_n + 1$). La raison est que les énergies d'excitation typiques des nucléons impliquent des températures beaucoup trop élevées (de l'ordre de 10^{10} K) pour les applications qui nous intéressent. Par conséquent, la structure nucléaire des particules pourra être complètement négligée de telle sorte que l'on obtiendra:

$$\boxed{\zeta_n = 2S_n + 1} \quad (2.80)$$

En principe, cette expression permettrait maintenant de modéliser des milieux au sein desquels prennent place des réactions nucléaires. Cependant, la modélisation des réactions nucléaires (où interviennent généralement des températures largement supérieures à 10^6 K) n'étant pas absolument essentielle à l'atteinte de nos objectifs, l'influence de ζ_n dans l'équation (2.59) ne sera tout simplement pas prise en compte.

2.5.7 Interactions de couplages

On se souviendra que le développement qui nous avait conduit à l'équation (2.59) reposait sur l'hypothèse que l'hamiltonien d'un système est additif. En pratique cependant, il peut arriver que certaines formes d'énergie interagissent avec d'autres. C'est le cas notamment des structures électronique et nucléaire entre lesquelles il peut parfois y avoir un faible couplage. Une autre situation courante est celle où les modes de vibration d'une molécule deviennent affectés par sa vitesse de rotation. Si l'on voulait absolument tenir compte de ces faibles interactions, une démarche possible serait de raffiner la fonction de partition ζ en multipliant l'expression (2.59) par certains termes de correction appropriés, par exemple par ζ_{e-n} et ζ_{r-v} .

2.5.8 Fonction de partition d'un système

Maintenant que la fonction de partition ζ nous est assez familière, la prochaine étape consiste à définir une fonction de partition Z (à ne pas confondre avec z) qui va rendre

possible la description d'un *système macroscopique* dans son ensemble:

$$Z \equiv \sum_i^{\text{états}} e^{-\beta E_i} \quad (2.81)$$

où, cette fois-ci, la sommation est prise sur tous les états d'énergie E_i accessibles au système de particules entier. La fonction de partition Z a ceci de particulier qu'elle contient à elle seule presque toute l'information de nature microscopique que nous puissions avoir d'un système. Si l'on fait l'hypothèse du gaz parfait, la propriété (2.20) d'*additivité de l'énergie* permet alors d'exprimer Z de la façon suivante:

$$Z = \sum_i^{\text{états}} e^{-\beta \sum_{k=1}^N \varepsilon_{ik}} \quad (2.82)$$

Dans cette équation, la sommation sur l'indice k est réalisée sur les N particules identiques du système. L'ensemble $\{\varepsilon_{ik}\}_{k=1}^N$ représente un ensemble de N énergies tel que le système soit dans l'état global " i ". Si l'on suppose tout d'abord que les particules sont discernables, la somme sur tous les états du système est équivalente à la somme sur *tous les états d'énergie* d'une particule, et ce, pour *toutes les particules*:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i_1}^{\text{états}} \sum_{i_2}^{\text{états}} \dots \sum_{i_N}^{\text{états}} e^{-\beta(\varepsilon_{i_1 1} + \varepsilon_{i_2 2} + \dots + \varepsilon_{i_N N})} \\ &= \left(\sum_{i_1}^{\text{états}} e^{-\beta \varepsilon_{i_1 1}} \right) \left(\sum_{i_2}^{\text{états}} e^{-\beta \varepsilon_{i_2 2}} \right) \dots \left(\sum_{i_N}^{\text{états}} e^{-\beta \varepsilon_{i_N N}} \right) \end{aligned} \quad (2.83)$$

Par exemple, $\varepsilon_{i_2 2}$ est l'énergie de la particule 2 dans son état d'énergie " i_2 " et la sommation $\sum_{i_2}$ représente la somme sur tous les états d'énergie de la particule 2. Puisque chaque particule a accès aux mêmes valeurs d'énergie, les sommations de la dernière équation doivent toutes être identiques, ce qui entraîne par (2.55) que:

$$Z = \left(\sum_i^{\text{états}} e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^N = \zeta^N \quad (2.84)$$

Pour un système de particules identiques, la fonction de partition Z peut donc s'exprimer très simplement à partir de la fonction de partition ζ d'une particule individuelle. L'équation (2.84) ne tient malheureusement pas compte du caractère

indiscernable des particules identiques. Par conséquent, pour les mêmes raisons qui ont mené à l'équation (2.48), un facteur de correction $N!$ doit être introduit:

$$\boxed{Z = \frac{\zeta^N}{N!}} \quad (2.85)$$

Cette expression n'est appropriée que dans le cas d'un gaz parfait se trouvant à limite classique et où N est très grand. Dans le cas d'un gaz dégénéré (c.-à-d. non classique), il est nous impossible d'écrire Z en termes de ζ . La raison est que même si l'on néglige l'énergie potentielle d'interaction entre les particules (approximation du gaz parfait), les contraintes de symétrie qui couplent les bosons ou les fermions entre eux sont si fortes qu'il en résulte une interaction de nature statistique, mieux connue sous les noms d'attraction statistique des bosons et de répulsion statistique des fermions.⁸

Bien que la nature des problèmes (N constant et E variable) auquel nous allons prochainement nous intéresser nous suggérerait l'emploi de l'ensemble canonique, il nous a semblé préférable (et surtout plus simple) de présenter dans ce mémoire un traitement basé uniquement sur l'ensemble microcanonique. Ce genre de traitement manque toutefois de rigueur. En vérité, une démarche vraiment rigoureuse aurait été celle de l'ensemble grand canonique qui nous aurait permis d'obtenir directement l'équation (2.85) sans l'ajout explicite d'une correction (à savoir $N!$ lorsque $N \gg 1$).

2.6 Connexion avec la thermodynamique

Dans cette section et les suivantes, nous verrons que la simple connaissance de la fonction de partition Z rends possible le calcul de toutes les propriétés thermodynamiques d'un système. Pour débiter, remarquons que la distribution de Maxwell-Boltzmann peut, en vertu de (2.52) et de (2.56), s'écrire en termes de la fonction ζ :

$$N_i = \frac{N}{\zeta} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (2.86)$$

⁸À très basse température, les interactions de nature statistique sont à l'origine de certains phénomènes quantiques extraordinaires comme la superfluidité et la supraconductivité [KRANE, 1983].

Par l'équation de conservation (2.31), il est possible d'exprimer l'énergie E comme:

$$E = \frac{N}{\zeta} \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (2.87)$$

Maintenant, intéressons nous à la dérivée de ζ par rapport à T . Nous obtenons:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (2.88)$$

Les sommations qui apparaissent dans les équations (2.87) et (2.88) étant exactement les mêmes, il est facile de parvenir au résultat suivant:

$$E = \frac{N}{\zeta} kT^2 \frac{\partial \zeta}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln \zeta}{\partial T} \quad (2.89)$$

Nous voyons que la simple connaissance de ζ permet facilement de calculer l'énergie d'un système. Très souvent, il s'avère préférable d'exprimer E en fonction de Z , la fonction de partition du gaz. Pour y arriver, il suffit de se rendre compte que l'approximation de Stirling (2.37) peut être utile afin de réécrire (2.85) sous la forme:⁹

$$\ln Z = N(\ln \zeta - \ln N + 1) \quad (2.90)$$

Grâce à cette relation, la différentiation de $\ln \zeta$ sur la température T que l'on retrouve dans l'équation (2.89) peut être remplacée par une dérivée sur $\ln Z$, ce qui nous donne:

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (2.91)$$

Cette équation est l'une des premières à établir une correspondance explicite entre la thermodynamique d'un système et les propriétés microscopiques de ses constituants. En employant une méthode semblable, d'autres expressions similaires pourraient être obtenues pour presque toutes les quantités thermodynamiques existantes. Cependant, une telle approche risquerait d'être plutôt longue et fastidieuse.

Il serait donc souhaitable, autant pour la compréhension que pour la mise en application, d'avoir en notre possession un formalisme plus compact. Dans cet objectif,

⁹À la limite classique, un traitement rigoureux permettrait de démontrer que l'expression (2.90) est bien celle qui relie ζ et Z correctement, quelle que soit la valeur de N . Cependant, lorsque N devient très grand, l'approximation de (2.90) par (2.85) peut être considérée comme excellente.

la première loi de la thermodynamique, qui permet de traduire la conservation de l'énergie E , peut être considérée comme le point de départ de notre étude:

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (2.92)$$

où δQ et δW représentent respectivement l'énergie absorbée sous forme de chaleur et le travail mécanique effectué sur le système (N est supposé constant). Mentionnons que le travail δW fait sur un système maintenu à une pression P et soumis à une variation de volume dV est donné par $\delta W = -P dV$, et qu'en vertu de la deuxième loi de la thermodynamique, δQ est relié à la variation d'entropie dS par l'expression $\delta Q = T dS$: Nous obtenons ainsi une relation fondamentale de la thermodynamique:

$$\boxed{dE = T dS - P dV} \quad (2.93)$$

L'une des conséquences importantes qui découlent de cette relation est que l'état thermodynamique de tout système peut être spécifié par seulement *deux paramètres indépendants*. Soient maintenant l'enthalpie H , l'énergie libre de Helmholtz F et l'énergie libre de Gibbs G , de nouvelles propriétés thermodynamiques définies par:

$$\begin{aligned} H &\equiv E + PV \\ F &\equiv E - TS \\ G &\equiv E - TS + PV \end{aligned} \quad (2.94)$$

Les formes différentielles obtenues pour les quantités E , H , F et G nous indiquent quelles sont les *variables naturelles* qui correspondent à chacune d'entre elles:

$$\begin{aligned} dE &= T dS - P dV &\implies E &= E(S, V) \\ dH &= T dS + V dP &\implies H &= H(S, P) \\ dF &= -S dT - P dV &\implies F &= F(T, V) \\ dG &= -S dT + V dP &\implies G &= G(T, P) \end{aligned} \quad (2.95)$$

La connaissance d'une seule quantité parmi E , H , F et G en fonction de ses deux variables naturelles permet de retrouver toutes les autres propriétés thermodynamiques. Par exemple, si l'on connaît $F = F(T, V)$ alors il est possible de déterminer P et S avec la 3^e relation de (2.95), et ensuite E , H et G grâce aux équations de (2.94).

Les systèmes qui vont nous intéresser se caractérisent généralement par un nombre total de N particules contenues dans une enceinte de volume V et maintenues à une température T . Le choix de ces variables est surtout motivé par le fait que celles-ci apparaissent naturellement dans la plupart des développements en mécanique statistique.¹⁰ C'est pourquoi N , V et T seront les variables de base (ou naturelles) des systèmes que nous étudieront. C'est aussi pourquoi l'énergie libre de Helmholtz F (qui présente une dépendance naturelle sur N , V et T) est sans contredit la quantité qui convient le mieux pour le développement de la mécanique statistique. Il existe une relation fondamentale permettant de relier F à la fonction Z d'un système:

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z(N, V, T) \quad (2.96)$$

Cette équation est l'expression centrale de la mécanique statistique.¹¹ Elle fait le lien entre la physique microscopique contenue dans Z et la physique macroscopique contenue dans F . La fonction de partition Z contient à elle seule toute l'information nécessaire pour l'étude d'un système thermodynamique. En effet, si $Z(N, V, T)$ est connue pour N , V et T donnés, alors *toutes les autres propriétés thermodynamiques* peuvent être obtenues de l'équation (2.96) et des expressions suivantes:¹²

$\textcircled{1} \quad P = - \left. \frac{\partial F(N, V, T)}{\partial V} \right _{N, T}$	$\textcircled{4} \quad E = F + TS$	(2.97)
$\textcircled{2} \quad S = - \left. \frac{\partial F(N, V, T)}{\partial T} \right _{N, V}$	$\textcircled{5} \quad H = E + PV$	
$\textcircled{3} \quad \mu = \left. \frac{\partial F(N, V, T)}{\partial N} \right _{V, T}$	$\textcircled{6} \quad G = E - TS + PV$	

où le *potentiel chimique* μ est une propriété thermodynamique qui deviendra très utile lorsque l'on s'intéressera aux propriétés thermodynamiques d'un milieu réactif. En terminant, remarquons que l'équation (2.91) pour l'énergie E peut être obtenue très facilement par l'application des relations $\textcircled{2}$ et $\textcircled{4}$ sur l'équation $F = -kT \ln Z$.

¹⁰Les variables N , V et T correspondent en réalité à la *description de l'ensemble canonique*

¹¹La relation (2.96) est le résultat d'une analyse détaillée pour l'équation $S = k \ln \Omega$.

¹²Les dérivées de (2.97) entraînent que F est souvent appelé "potentiel thermodynamique"

Chapitre 3

Généralisation aux milieux réactifs

UN MILIEU THERMODYNAMIQUE est dit réactif lorsque les diverses espèces chimiques qui le composent sont susceptibles de réagir entre elles pour ainsi en former de nouvelles. Dans pareil cas, il devient très utile d'introduire la notion de *composition chimique* qui permet d'exprimer les proportions dans lesquelles se retrouve chacune des espèces en présence. La composition chimique, qui varie au gré des différentes réactions chimiques, constitue un élément d'information absolument essentiel pour la détermination des propriétés thermodynamiques. Dans ce chapitre, la généralisation aux milieux réactifs nous permettra d'introduire les outils nécessaires en vue du développement d'une méthode de calcul de compositions chimiques.

3.1 Systèmes à plusieurs composantes

Jusqu'à présent, nous n'avons traité que des systèmes à une seule composante. Mais l'étude des milieux réactifs nécessite au préalable que la théorie de base développée au chapitre précédent soit généralisée au cas d'un mélange à plusieurs composantes. Considérons donc un système thermodynamique où cohabitent différentes espèces chimiques X_i et où à chacune d'entre elles correspond N_i particules. Les arguments de la section 2.5.8 permettent alors la généralisation directe de l'équation (2.85):

$$Z = \prod_i^{\text{espèces}} \frac{\zeta_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3.1)$$

Remarquons que les factorielles figurant au dénominateur de cette équation tiennent correctement compte du fait que seules les particules identiques sont indiscernables.

La *composition chimique* d'un système est définie par l'ensemble $\{X_i, N_i\}$ des espèces chimiques et de leur proportions ou quantités respectives dans le mélange. Dans un milieu réactif, les propriétés thermodynamiques deviennent dépendantes de la composition chimique et ne sont plus uniquement fonction que de deux paramètres:

$$\begin{aligned} S &= S(E, V, \{N_i\}) \\ F &= F(T, V, \{N_i\}) \\ G &= G(T, P, \{N_i\}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Les quantités S , F et G revêtent une certaine importance car elles rendent possible une description détaillée de l'équilibre thermodynamique et aussi parce que les variables naturelles E , V , T ou P en fonction desquelles elles s'expriment nous sont familières.

3.2 Conditions générales d'équilibre

L'évolution naturelle de tout *système isolé* s'effectue systématiquement de façon à ce que l'entropie augmente. L'équilibre thermodynamique est donc caractérisé par:

$$S = S_{\max} \quad (3.3)$$

La figure 3.1 correspond à une situation où l'entropie exhibe plus d'un extremum. Dans ce cas particulier, l'emplacement du maximum absolu est celui de l'équilibre thermodynamique (point 2) alors que les maxima relatifs correspondent à des situations d'équilibre métastable (points 1 et 3). L'équilibre métastable est un phénomène complexe et rarement observé que nous n'aborderons pas dans le cadre de ce mémoire.

Le développement de l'entropie S sous sa forme différentielle nous permet de généraliser la deuxième loi de thermodynamique (2.93) au cas des milieux réactifs:

$$dE = T dS - P dV + \sum_i^{\text{espèces}} \mu_i dN_i \quad (3.4)$$

où μ_i représente le *potentiel chimique* des particules d'espèce X_i qui est défini par:

$$\mu_i \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E, V, \{N_i\}} \quad (3.5)$$

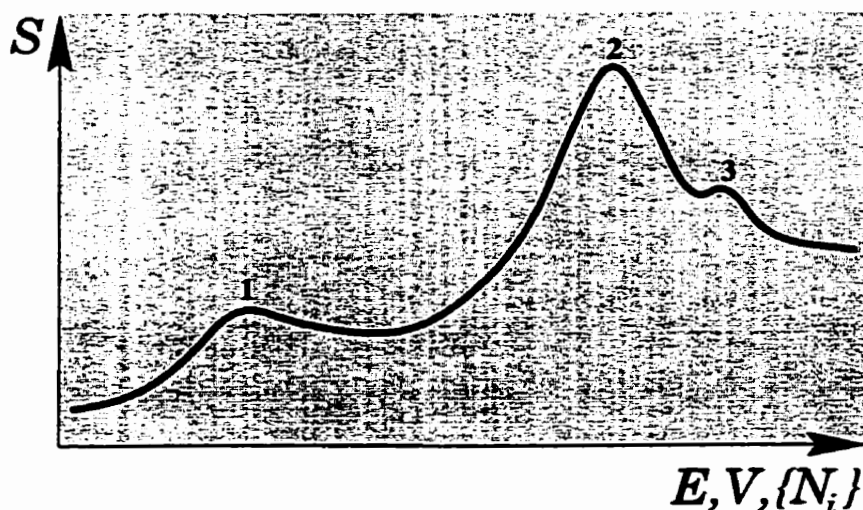


Figure 3.1: Courbe d'entropie en fonction de ses variables naturelles

Remarquons qu'il y a autant de potentiels chimiques qu'il y a d'espèces de particules. Le potentiel chimique peut également être exprimé en fonction de F ou bien G :

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, \{N_i\}} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, \{N_i\}}\end{aligned}\tag{3.6}$$

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressé qu'aux systèmes isolés, lesquels font intervenir généralement les variables naturelles E et V ainsi que la condition d'équilibre $dS=0$. Mais qu'advient-il des situations où E et V ne sont pas constants? En fait, la condition d'équilibre $dS=0$ n'est plus respectée. Néanmoins, selon que les variables naturelles soient (E, V) , (T, V) ou (T, P) il est possible de démontrer les résultats suivants:

(E, V)	$\Rightarrow$	$S = S_{\max}$
(T, V)	$\Rightarrow$	$F = F_{\min}$
(T, P)	$\Rightarrow$	$G = G_{\min}$

(3.7)

Par exemple, un système maintenu à température T et volume V constants aura pour condition d'équilibre $dF=0$ alors que pour T et P constants, nous aurons $dG=0$.

3.3 Équilibre chimique

Lorsque l'on parle d'équilibre thermodynamique, cela sous-entend que l'on est en présence à la fois d'*équilibre thermique* et d'*équilibre chimique*. Pour la suite du mémoire, il est important de faire une distinction entre ces deux types d'équilibre.

L'équilibre thermique correspond à la distribution la plus probable de l'énergie sous forme de translation, de rotation, de vibration et d'excitation électronique. Il s'agit d'un équilibre qui s'établit très rapidement sans affecter la composition chimique du milieu. Il permet également de donner un sens à certaines grandeurs physiques comme la température ou la pression, et il est un préalable à l'équilibre chimique. L'équilibre chimique concerne plutôt la manière dont les particules doivent s'agencer et former des liaisons entre elles pour que la condition d'extremum en vigueur soit satisfaite. C'est un équilibre relativement lent à s'établir car il dépend principalement des taux de réaction de chacun des processus chimiques. Un système peut alors très bien se trouver à l'équilibre thermique sans pour autant être à l'équilibre chimique.

Prenons note que chacune des conditions de l'encadré (3.7) demeure équivalente aux autres. Les variables naturelles du problème étant fixées, par exemple E et V , la condition d'équilibre, ici $dS=0$, pourra toujours s'écrire sous la forme générale:

$$\sum_i^{\text{espèces}} \mu_i dN_i = 0 \quad (3.8)$$

Considérons maintenant un système homogène dans lequel se retrouvent différentes espèces chimiques et dénotons par X_i leur symbole chimique respectif. De façon générale, toute réaction ou processus chimique peut alors être symbolisé par l'équation:

$$\sum_i^{\text{espèces}} \nu_i X_i = 0 \quad (3.9)$$

où les nombres ν_i représentent de petits chiffres entiers ou rationnels qui satisfont la stœchiométrie de la réaction. Par exemple, la réaction $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ donne:

$$X_i = \{ \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \}$$

$$\nu_i = \{ 2, 1, -2 \}$$

À priori, les nombres de particules N_i sont libres de varier en fonction des réactions chimiques qui caractérisent le milieu. Cela signifie que puisqu'ils sont assujettis à des contraintes du type (3.9), les N_i ne sont pas complètement indépendants et ne peuvent donc pas changer de façon arbitraire. En fait, pour une réaction donnée, les variations dN_i doivent être proportionnelles aux coefficients ν_i de la réaction:

$$dN_i \propto \nu_i \quad (3.10)$$

Nous pouvons introduire cette relation dans l'équation (3.8) de manière à obtenir:

$$\sum_i^{\text{espèces}} \mu_i \nu_i = 0 \quad (3.11)$$

Ce résultat est très important et résume de façon tout à fait générale la *condition d'équilibre chimique*. Par exemple, il ne requiert pas l'approximation du gaz parfait ni celle d'une distribution à la limite classique. Soulignons qu'il y a toujours autant d'équations (3.11) qu'il y a de *réactions chimiques indépendantes*, chacune d'entre elles conduisant ainsi à une contrainte sur les concentrations des espèces en présence.

3.4 Loi d'action de la masse

Afin que le calcul de compositions chimiques devienne chose possible, il nous faut exprimer chacun des potentiels chimiques μ_i en termes des nombres de particules N_i . Pour y arriver bien, il est assez courant de faire emploi du potentiel de Helmholtz F . La substitution de (3.1) et de l'approximation de Stirling dans (2.96) nous donne:

$$F = -kT \sum_i^{\text{espèces}} N_i \left[\ln \left(\frac{\zeta_i}{N_i} \right) + 1 \right] \quad (3.12)$$

Le potentiel chimique μ_i pour les particules d'espèce X_i s'exprime alors sous la forme:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, \{N_i\}} = -kT \ln \left(\frac{\zeta_i}{N_i} \right) \quad (3.13)$$

Les nombres de particules N_i sur lesquelles repose la formulation actuelle sont ce que l'on appelle des *variables extensives*, c'est-à-dire des variables pour lesquelles il y

a dépendance sur la taille physique du système (volume et/ou masse de l'enceinte). Mais puisque l'état thermodynamique de tout système est indépendant de la taille qu'il occupe, il est préférable de recourir aux *variables intensives* n_i et Q_i définies par:

$$n_i = \frac{N_i}{V} \quad : \quad \text{densité numérique de particules}$$

$$Q_i = \frac{\zeta_i}{V} \quad : \quad \text{fonction de partition volumique}$$

Le potentiel chimique peut s'écrire de nouveau en fonction de ces nouvelles variables:

$$\mu_i = -kT \ln \left(\frac{Q_i}{n_i} \right) \quad (3.14)$$

En substituant cette expression pour μ_i dans (3.11) et après un peu d'algèbre, nous obtenons l'équation centrale de ce mémoire, à savoir **la loi d'action de la masse**:

$$\prod_i^{\text{espèces}} n_i^{\nu_i} = \prod_i^{\text{espèces}} Q_i^{\nu_i}$$

Loi d'action de la masse

(3.15)

La loi d'action de la masse permet de générer autant d'équations qu'il y a de *processus chimiques indépendants*. Nous obtenons ainsi un semi-système non linéaire dont les inconnues sont les densités numériques n_i . Le terme de droite de l'équation (3.15) est une quantité indépendante des n_i qui, dans des conditions de gaz parfait, n'est fonction que de la température seulement. Nous l'appelons la *constante d'équilibre* K :

$$K \equiv \prod_i^{\text{espèces}} Q_i^{\nu_i} \quad (3.16)$$

Pour mettre les idées au clair, retournons à notre exemple précédent de la réaction $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$. Connaissant les coefficients ν_i , la condition d'équilibre devient:

$$\frac{n_{\text{H}_2}^2 n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{Q_{\text{H}_2}^2 Q_{\text{O}_2}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3.17)$$

Lors d'une évolution thermodynamique quasi-statique, ce rapport d'équilibre entre les densités numériques n_{H_2} , n_{O_2} et $n_{\text{H}_2\text{O}}$ est amené à se réajuster en fonction de la température du milieu. Chaque fois que la réaction ci-haut se produit, dans un sens comme dans l'autre, la contrainte d'équilibre (3.17) doit demeurer satisfaite, et ce, peu importe la présence ou non d'autres processus impliquant les mêmes espèces.

3.5 Fonctions de partition

À partir des expressions obtenues pour ζ_t et ζ_e au chapitre précédent, la fonction de partition totale ζ pour une particule individuelle peut être développée comme suit:

$$\zeta(T, V) = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) \zeta_r \zeta_v \left(e^{-\beta \varepsilon_0} z \right) \zeta_n \quad (3.18)$$

Il est parfois préférable de regrouper dans une seule expression tous les termes qui concernent la structure interne de la particule. On définit alors une fonction de partition interne ζ_{int} (ne pas confondre avec ζ_i) dans laquelle se retrouvent les structures de rotation et de vibration ainsi que les structures d'excitation électronique et nucléaire:

$$\zeta_{\text{int}} \equiv \zeta_r \zeta_v z \zeta_n \quad (3.19)$$

Sous l'hypothèse du gaz parfait, ζ_{int} ne dépend que de la température T . Finalement, les fonctions de partition ζ et Q peuvent s'écrire sous les formes explicites suivantes:

$$\begin{aligned} \zeta(T, V) &= V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\text{int}} \left(e^{-\beta \varepsilon_0} \right) \\ Q(T) &= \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\text{int}} \left(e^{-\beta \varepsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

La forme de ces équations devient particulièrement intéressante car elle met en relief chacune des contributions aux fonctions de partitions individuelles ζ et Q , à savoir le terme de translation, le terme de structure interne et puis le terme d'énergie chimique.

Avant de terminer, il serait intéressant de savoir pourquoi exactement, d'un point de vue mathématique, il n'est pas nécessaire de prendre en compte la fonction de partition nucléaire ζ_n . La raison est que nous avons déjà supposé qu'il n'y a pas de réactions nucléaires et que par conséquent les noyaux atomiques des différentes espèces n'interagissent pas entre eux. Cela implique, par exemple, que les fonctions de partition nucléaire des molécules de H_2 , O_2 et H_2O nous sont données respectivement avec $(\zeta_n)_{\text{H}_2} = (\zeta_n)_{\text{H}}(\zeta_n)_{\text{H}}$, $(\zeta_n)_{\text{O}_2} = (\zeta_n)_{\text{O}}(\zeta_n)_{\text{O}}$ et $(\zeta_n)_{\text{H}_2\text{O}} = (\zeta_n)_{\text{H}}(\zeta_n)_{\text{H}}(\zeta_n)_{\text{O}}$. Par le truchement de (3.19) et de (3.20), nous pouvons maintenant substituer ces expressions dans la loi d'action de la masse (3.17) pour le cas de la réaction $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$. Nous nous rendons finalement compte que l'influence de ζ_n y disparaît complètement.

3.6 Équations de Guldberg et de Saha

En mécanique statistique, on distingue généralement deux types de réaction chimique élémentaire: les réactions de dissociation moléculaire et les réactions d'ionisation:



L'équation (3.20) permet de développer explicitement la loi d'action de la masse (3.15) pour chacun de ces deux types de réactions. Nous obtenons *l'équation de Guldberg* pour les réactions de dissociation et *l'équation de Saha* pour les réactions d'ionisation:¹

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \frac{n_X n_Y}{n_{XY}} &= \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \frac{m_X m_Y}{m_{XY}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\zeta_X^{\text{int}} \zeta_Y^{\text{int}}}{\zeta_{XY}^{\text{int}}} \right) \left(e^{-\frac{E_d}{kT}} \right) \\ \textcircled{2} \quad \frac{n_e n_X^+}{n_X} &= \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 \frac{z_X^+}{z_X} \right) \left(e^{-\frac{E_i}{kT}} \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Physiquement, les quantités E_d et E_i correspondent aux énergies de dissociation et d'ionisation de la réaction. Elles sont exprimées en fonction des énergies des niveaux fondamentaux électroniques ε_o (appelées également énergies de référence):

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad E_d &= (\varepsilon_{o_X} + \varepsilon_{o_Y}) - \varepsilon_{o_{XY}} \\ \textcircled{2} \quad E_i &= \varepsilon_{o_{X^+}} - \varepsilon_{o_X} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Par exemple, l'énergie $\varepsilon_{o_{XY}}$ représente l'énergie de référence dans le cas de l'espèce chimique XY (voir section 2.5.5 pour plus de détails). Ces expressions pour les énergies E_d et E_i s'obtiennent directement par substitution de (3.20) dans (3.15).

Les équations de Guldberg et de Saha permettent de connaître les taux de dissociation ou d'ionisation pour une réaction chimique quelconque. Elles traduisent, entre autres faits, que le taux de particules dissociées ou ionisées dans un gaz croît de *manière exponentielle* en fonction de la température et est d'autant plus élevé que les énergies de dissociation E_d ou d'ionisation E_i sont faibles (*exponentiellement*).

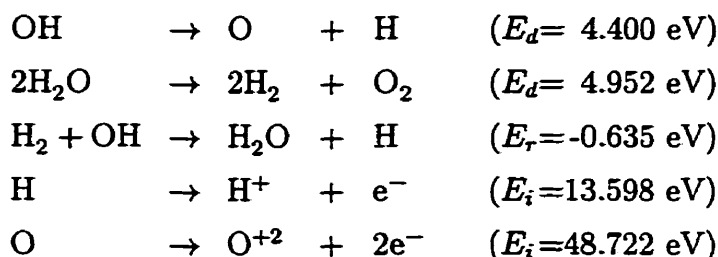
¹L'équation de Saha a été obtenue en sachant que $z_e = 2$ et en prenant l'approximation $m_e \ll m_X$.

3.7 Énergie de réaction

De façon générale, on appelle énergie de réaction et l'on symbolise par E_r la quantité d'énergie qui intervient dans un processus chimique. Par convention, on choisit habituellement de faire intervenir E_r du côté des réactifs. Ainsi, l'énergie de réaction est toujours égale à la somme des énergies de référence ε_o des produits moins celle des réactifs. Nous obtenons de cette manière l'équation (3.22) sous sa forme généralisée:

$$E_r = \sum_i^{\text{espèces}} \nu_i \varepsilon_{o_i} \quad (3.23)$$

où les coefficients ν_i sont ceux d'une réaction chimique écrite à la manière de (3.9). Selon qu'elle soit accompagnée d'un dégagement ou d'une absorption d'énergie, une réaction chimique est appelée exothermique ($E_r < 0$) ou endothermique ($E_r > 0$). Nous retrouvons en annexe C les énergies de référence pour plus de 250 espèces chimiques, ce qui rend possible le calcul de l'énergie de réaction pour un nombre impressionnant de processus chimiques. Nous trouvons à titre d'exemple:



Soulignons, en terminant, que ce sont les énergies des niveaux fondamentaux ε_o qui permettent de tenir compte de l'aspect chimique dans un gaz réactif. Sans celles-ci, la modélisation d'un milieu réactif ne serait tout simplement pas possible.

3.8 Équation d'état

Nous ne pourrions terminer ce chapitre sans discuter de l'équation d'état. L'équation d'état permet d'exprimer la pression en fonction de deux autres grandeurs thermodynamiques de base, soit le plus souvent la température et la masse volumique. Nous

avons vu au chapitre précédent que la pression P peut être calculée à partir de la dérivée de l'énergie libre de Helmholtz F par rapport au volume V du système:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}} \quad (3.24)$$

En utilisant les expressions (3.12) pour F et (3.20) pour ζ_i , nous trouvons que:

$$\begin{aligned} P &= \sum_i^{\text{espèces}} \frac{N_i kT}{\zeta_i} \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}} \\ &= \sum_i^{\text{espèces}} \frac{N_i kT}{V} \end{aligned} \quad (3.25)$$

où la deuxième égalité s'obtient sachant que $\zeta_{\text{int}} = \zeta_{\text{int}}(T)$ et que, par conséquent, aucun terme dans les ζ_i , hormis V lui-même, ne dépend explicitement de V . Cela signifie que la pression d'un gaz ne dépend que des degrés de liberté associés à la translation et aucunement des degrés de liberté internes. Rien de plus normal puisque la pression n'est en fait qu'une simple manifestation des interactions collisionnelles qui prennent place au sein du milieu. En termes des densités n_i , nous avons alors:

$$P = \left(\sum_i^{\text{espèces}} n_i \right) kT \quad (3.26)$$

La pression est donc proportionnelle à la densité totale de particules n ainsi qu'à la température T . Il faut toutefois se rappeler qu'il s'agit là d'une expression dont la validité reste limitée au cas des *gaz parfaits*.² De *manière générale*, l'équation d'état peut être écrite sous une forme macroscopique qui nous est un peu plus familière:

$$P = \rho RT \quad (3.27)$$

où ρ désigne la masse volumique alors que R un facteur de proportionnalité que l'on nomme *constante spécifique du gaz*. Le calcul de R , auquel le chapitre 5 se consacrera, est l'un des objectifs principaux de ce mémoire et l'intérêt que nous portons aux compositions chimiques n'est en réalité qu'un simple prétexte pour mieux y arriver.

²Dans l'éventualité où une ou plusieurs espèces se trouveraient à l'état liquide ou solide, il faudrait en *première approximation* modifier (3.26) afin que la sommation ne soit faite que sur les espèces gazeuses seulement. Un modèle plus raffiné pourrait être proposé par l'équation de van der Waals.

Chapitre 4

Calcul de compositions chimiques à l'équilibre thermodynamique

APRIORI, le calcul de compositions chimiques ne semble pas être une chose de très aisée. La complexité des interactions collisionnelles dans un milieu réactif laisse à croire qu'il n'y a pas d'issue simple et économique tant sur le plan de la physique et des équations mises en jeu que sur celui des mathématiques et des méthodes numériques impliquées, ou encore des ressources informatiques mises à contribution. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des situations hors d'équilibre chimique et certainement encore plus pour celles se trouvant en dehors de l'équilibre thermique.

Heureusement, il y a l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Pour un système se trouvant à l'équilibre thermodynamique et qui a donc cessé toute évolution dirigée ou préférentielle, on se rend à l'évidence qu'il n'est plus nécessaire de tenir compte des processus collisionnels et de leur taux de réaction embêtants, d'ailleurs souvent mal connus. Les collisions n'ont une influence que sur la façon dont un système évolue vers le régime d'équilibre et n'affectent en rien la composition chimique qui caractérise ledit équilibre. La conséquence majeure: il n'est pas essentiel de connaître de manière très approfondie les propriétés microscopiques du système que l'on désire étudier.

Autre conséquence assez importante dans ces conditions: la mécanique statistique permet de développer un formalisme très avantageux pour le calcul de compositions chimiques, et c'est précisément ce que nous allons nous efforcer de démontrer et de mettre en application tout au long de ce chapitre et des suivants. De par la

solide théorie de base présentée précédemment, nous disposons maintenant de tous les outils nécessaires, et même plus, pour atteindre efficacement notre objectif de développement d'une interface de calcul qui soit fiable, flexible et facile d'utilisation. Cette interface devra également rencontrer des critères de rapidité et de robustesse acceptables en matière de calcul de compositions et de propriétés thermodynamiques.

4.1 Interface de calcul

L'effort de modélisation qui sera déployé dans ce chapitre est en grande partie motivé par la demande croissante pour des données précises concernant les propriétés thermodynamiques de systèmes gazeux à l'équilibre. Cette demande émane du très vaste éventail d'applications industrielles ou scientifiques que l'on rencontre dans les domaines de la combustion, de la dynamique des fluides, des arcs électriques et de la chimie en générale. Préférentiellement, le développement d'une interface de calcul pour les compositions chimiques devrait au moins tenir compte des critères suivants:

- ❶ **Fiabilité:** Avant tout chose, il est essentiel que les données thermodynamiques calculées soient exactes et cadrent bien avec les hypothèses du modèle utilisé.
- ❷ **Robustesse:** Une interface robuste permet des conditions d'utilisation très variées et ne fait pas défaut, ou rarement, aux différentes requêtes de l'utilisateur.
- ❸ **Flexibilité:** Une interface est dite flexible si elle est de la plus grande généralité possible et qu'elle n'est pas spécifique à un domaine d'application en particulier.
- ❹ **Convivialité:** L'interface est-elle facile d'utilisation? Peut-on l'utiliser sans avoir des connaissances approfondies... ou une intuition peu commune en chimie?
- ❺ **Rapidité:** Quoique la rapidité ne soit pas toujours un facteur déterminant dans le choix d'une interface, celle-ci est grandement appréciée lorsque l'on y a accès.

Nos efforts de recherches se solderont par le développement d'une interface de calcul appelée **IAPETUS**. Celle-ci devra satisfaire adéquatement les critères de performance énumérés ci-haut et constituera l'aboutissement final de la théorie présentée jusqu'ici.

4.2 Problématique

Supposons un système thermodynamique dans lequel prennent place différents types de composés chimiques, que l'on dénote par X_i . La composition chimique de ce milieu est alors déterminée en spécifiant en quelle quantité ou proportion se trouve chacun des composés présents. Bien qu'il y ait plusieurs façons de spécifier une composition chimique, nous ne nous limiterons pour les besoins du mémoire qu'à seulement deux d'entre elles, soit la densité numérique et la concentration (ou fraction) molaire:

n_i : densité de particules
 x_i : concentration molaire

La *densité numérique* n_i est le nombre de particules d'espèce X_i par unité de volume alors que la *concentration molaire* x_i est la proportion de particules correspondante.

Par exemple, le tableau 4.1 nous indique quels sont les principaux composés chimiques, ainsi que leur concentrations molaires respectives, que nous devrions retrouver dans de l'air pur et sec maintenu à une température ambiante d'environ 300 K.

Tableau 4.1: Composition chimique de l'air pur et sec

Espèce Chimique	Concentration Molaire
N ₂	78.084 %
O ₂	20.946 %
Ar	0.934 %
CO ₂	0.035 %
Ne	20 ppm
He	5 ppm
CH ₄	2 ppm
Kr	1 ppm
H ₂ , NO ₂ , Xe, CO, O ₃	traces (< 1 ppm)

ppm: partie par million

Si l'on fournit suffisamment d'énergie au milieu pour que la température augmente, il est fort possible que nous assistions alors à une modification de la composition chimique. Évidemment, de nouvelles espèces pourront être créées et d'autres détruites, rendant ainsi compte des réactions de dissociation et d'ionisation qui se produisent.

C'est précisément dans l'intention d'obtenir le genre de résultats présentés au tableau 4.1 que nous désirons développer une méthode de calcul. Cette méthode pourra s'appliquer à tout genre de mélange gazeux et sera conçue de manière à ce que même un très grand nombre d'espèces chimiques ne nous désavantage pas au niveau de la modélisation numérique et de l'utilisation de ressources informatiques.

L'une des conséquences importantes des premier et second principes de thermodynamique est que la spécification d'au moins deux paramètres est nécessaire pour entreprendre un calcul de compositions chimiques à l'équilibre. Un choix pratique consiste à considérer des paramètres ayant un certain sens physique et étant facilement observables au niveau de l'expérimentation. C'est la raison pour laquelle notre problème sera formulé en spécifiant au départ la pression P et la température T . La température étant, rappelons-le, une variable naturelle en mécanique statistique, notre méthode de calcul s'en trouvera grandement simplifiée et avantageée. Un autre choix pourrait être de prendre la masse volumique ρ en lieu et place de la pression.

4.3 Éléments et espèces chimiques

Pour la suite du chapitre, il est important de bien faire la distinction entre le concept d'élément et celui d'espèce chimique. Cela nous sera plus tard d'une grande utilité.

Les *éléments chimiques* constituent les composantes de base de la matière et sont définis de manière à ce qu'il y en ait conservation pour le type de problème étudié. Par exemple, dans les cas qui nous intéressent, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de réactions nucléaires, si bien que les éléments doivent être pris comme étant les atomes qui composent le milieu. On parle alors d'éléments chimiques *atomiques*. Il faut également savoir qu'en ce qui concerne les gaz ionisés ou les plasmas, il se présente le cas particulier de la charge électrique. La charge électrique ne pouvant

ni être créée ni être détruite, celle-ci doit nécessairement être considérée, elle aussi, comme un constituant de base de la matière et un élément chimique en tant que tel.

Les *espèces chimiques*, quant à elles, correspondent à des entités qui se composent de un ou plusieurs éléments. Elles permettent de déterminer la composition chimique d'un mélange. Chacune d'entre elles est libre d'interagir et de former des liaisons avec les autres espèces de telle sorte qu'il n'y en a pas nécessairement conservation.

De façon à ce que notre méthode de calcul demeure d'intérêt général, nous ne nous fixerons pas de limites quant aux nombres d'éléments ou d'espèces chimiques. Ainsi, ces quantités seront prises comme des variables que l'on pourra éventuellement spécifier en fonction du problème. Définissons donc les nombres M et N tels que:

M : nombre d'éléments chimiques
 N : nombre d'espèces chimiques

Bien entendu, le nombre d'éléments M doit toujours rester inférieur ou égal au nombre d'espèces N . Nous pouvons à ce point-ci introduire la notation que nous utiliserons afin d'établir une meilleure distinction entre les éléments et les espèces chimiques:

$\mathcal{E}_i$: éléments chimiques $\rightarrow i \in \{1, M\}$
 X_j : espèces chimiques $\rightarrow j \in \{1, N\}$

Le tableau 4.2 nous montre quelques exemples concrets d'espèces chimiques obtenues à partir des atomes d'hydrogène H et d'oxygène O ainsi que de la charge électrique.¹

Tableau 4.2: Exemples d'éléments et d'espèces chimiques

éléments chimiques		
1	H	2 O
3	charge	
espèces chimiques		
1	H	3 H ₂
2	H ⁺	4 H ₂ O
5	O	6 O ⁺
7	OH	8 OH ⁻
9	O ₂	10 e ⁻

¹Ne pas confondre les espèces monoatomiques comme H ou O avec les éléments de même symbole.

4.4 Matrice de composition

Les espèces chimiques peuvent être exprimées en fonction des différents éléments qui les constituent. Pour faciliter cette tâche, il est préférable et très pratique de définir une *matrice de composition chimique* de dimension $N \times M$ et que l'on dénote par C :

C : matrice de composition

Celle-ci est construite de manière à ce que $C_{j,i}$ indique le nombre de représentants de l'élément $\mathcal{E}_i$ contenus dans l'espèce chimique X_j . De cette façon, nous obtenons pour les éléments et les espèces du tableau 4.2 la matrice de composition suivante:

$$C = \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{éléments} \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{charge} \end{array} \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}^+ \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{O} \\ \text{O}^+ \\ \text{OH} \\ \text{OH}^- \\ \text{O}_2 \\ \text{e}^- \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{espèces chimiques} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \quad (4.1)$$

Ainsi, la matrice de composition C permet de relier chacune des espèces chimiques aux différents éléments présents dans un mélange. Nous remarquons que les chiffres qui figurent dans la colonne de la charge électrique correspondent simplement au nombre de charge Z . Une unité de charge étant positive par convention, ces chiffres doivent donc prendre des valeurs négatives dans le cas de l'électron et des ions négatifs.

Dans le calcul d'une composition chimique, il faut savoir que le choix des éléments est fait arbitrairement selon la substance que l'on cherche à modéliser. Le choix des espèces chimiques, celles qui ne sont pas des traces (> 1 ppm), est beaucoup

moins évident et dépend complètement de la situation du moment, par exemple des proportions dans lesquelles les éléments se trouvent ou encore de l'intervalle de température auquel nous sommes intéressés. En fait, cela constituera toujours un véritable casse-tête si l'on tient absolument à se limiter quant au nombre d'espèces.

L'exemple du tableau 4.2 et de l'équation (4.1) est un cas concret que nous avons retenu pour son aspect simple mais certainement non trivial ($N=10$). Celui-ci nous sera d'une très grande utilité dans les prochaines sections afin de mieux illustrer notre méthode de calcul et de rendre son développement plus compréhensible.

4.5 Base chimique

L'introduction du concept de base chimique est un bon point de départ pour le développement d'une méthode de calcul robuste et rapide. Une *base chimique* est un sous-ensemble d'espèces chimiques à partir desquels il est possible de régénérer par combinaison (ou processus chimique) toutes les autres espèces n'y appartenant pas. Introduisons donc les vecteurs $\mathbf{b}$ et $\mathbf{b}^*$ de dimensions respectives M et $N-M$:

$\mathbf{b}$: espèces de la base
 $\mathbf{b}^*$: espèces hors-base

Le nombre d'espèces nécessaires pour définir une base est toujours égal au nombre d'éléments M présents dans le mélange. Plusieurs choix de sous-ensembles sont possibles mais tous ne conduisent pas forcément à une base. Par exemple, si l'on revient avec les espèces du tableau 4.2, on se rend compte que le sous-ensemble $\{\text{O}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ ne constitue pas une base car il ne permet pas de régénérer les espèces chargées.

Nous verrons bientôt quelles sont les caractéristiques que l'on recherche d'une base et qui font d'elle un outil précieux pour le calcul de compositions chimiques. D'ici là, poursuivons avec notre exemple en choisissant arbitrairement la base que voici:

$$\begin{aligned}\mathbf{b} &= \{ \text{H}_2\text{O}, \text{O}^+, \text{OH}^- \} \\ \mathbf{b}^* &= \{ \text{H}, \text{H}^+, \text{H}_2, \text{O}, \text{OH}, \text{O}_2, \text{e}^- \}\end{aligned}\tag{4.2}$$

À chacun des vecteurs $\mathbf{b}$ et $\mathbf{b}^*$ doit correspondre une sous-matrice de composition:

$\mathbf{B}$: matrice de composition de la base
 $\mathbf{B}^*$: matrice de composition des espèces
 n'appartenant pas à la base

Maintenant, remarquons que ces sous-matrices de composition $\mathbf{B}$ et $\mathbf{B}^*$ peuvent être définies en fonction de la grande matrice de composition $\mathbf{C}$ de la manière suivante:

$$\left. \begin{array}{l} B_{k,i} = C_{b_k,i} \\ B_{j,i}^* = C_{b_j^*,i} \end{array} \right\} \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} i, k \in \{1, M\} \\ j \in \{1, N-M\} \end{array} \right. \quad (4.3)$$

Les matrices $\mathbf{B}$ et $\mathbf{B}^*$ doivent être de dimensions $M \times M$ et $(N-M) \times M$ respectivement. La condition nécessaire et suffisante pour que les espèces chimiques de $\mathbf{B}$ constituent une base peut alors s'énoncer comme $|\mathbf{B}| \neq 0$ (déterminant non nul), ce qui signifie que chacune de ces espèces doit nécessairement être indépendante des autres.

Cela permet d'expliquer pourquoi le sous-ensemble $\{\text{O}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ ne représente pas une base. En effet, H_2O n'est pas indépendant de H_2 et O_2 puisque nous pouvons l'obtenir par $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Néanmoins, les espèces choisies dans l'exemple (4.2) constituent bel et bien une base et les matrices $\mathbf{B}$ et $\mathbf{B}^*$ deviennent dans ce cas:

$$\mathbf{B} = \begin{array}{ccc} & \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{O} & \text{charge} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} & \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{O}^+ \\ \text{OH}^- \end{array} \end{array} \quad \mathbf{B}^* = \begin{array}{ccc} & \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{O} & \text{charge} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H}^+ \\ \text{H}_2 \\ \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{O}_2 \\ \text{e}^- \end{array} \end{array} \quad (4.4)$$

En terminant, nous réaliserons que le choix de base qui a été fait pour notre exemple n'est pas très judicieux. Cela nous permettra toutefois d'évoquer les problèmes qui surviennent dans un tel cas et de proposer les solutions adéquates pour y remédier.

4.6 Coefficients de réaction

Il est possible d'exprimer les espèces chimiques n'appartenant pas à la base en fonction de celles qui s'y trouvent. Mais pour y arriver, il faut trouver les bonnes combinaisons stoechiométriques, ce qui n'est pas toujours très évident. Et procéder par tâtonnement et erreurs n'est pas d'un grand secours.² Une façon élégante de résoudre ce problème est d'introduire une matrice de réaction dénotée ν et de dimension $(N-M) \times M$:

ν : matrice de réaction

La matrice de réaction ν est définie de telle sorte que l'on puisse générer les espèces de b^* si on l'applique (produit matriciel par la gauche) aux espèces de la base b :

$$b_j^* \rightleftharpoons \sum_{k=1}^M \nu_{j,k} b_k \iff b^* \rightleftharpoons \nu b \quad (4.5)$$

où l'indice $j \in \{1, N-M\}$. La quantité $\nu_{j,k}$ n'est donc que le coefficient qui prends place devant l'espèce b_k dans le processus chimique permettant de générer l'espèce b_j^* . Si l'on retourne à notre exemple, le problème se résume alors à trouver ν tel que:

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{H}^+ \\ \text{H}_2 \\ \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{O}_2 \\ \text{e}^- \end{pmatrix} \rightleftharpoons \nu \begin{pmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{O}^+ \\ \text{OH}^- \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

L'étape importante, à ce point-ci, consiste à réaliser que la matrice de réaction ν est aussi celle qui permet d'établir un lien entre les matrices de composition B et B^* :

$$B_{j,i}^* = \sum_{k=1}^M \nu_{j,k} B_{k,i} \iff B^* = \nu B \quad (4.7)$$

²Pour vous en convaincre, essayez, par exemple, de trouver les coefficients stoechiométriques qui permettent de générer le O_2 à partir de la base $b = \{\text{H}_2\text{O}, \text{O}^+, \text{OH}^-\}$. Bonne chance... et patience!

Remarquons tout de suite que puisque ν ne représente pas un vecteur, une méthode de Gauss ou l'équivalent ne serait d'aucune utilité pour la résolution de $B^* = \nu B$. Nous n'avons donc pas d'autres choix que d'isoler directement ν afin d'obtenir:

$$\boxed{\nu = B^* B^{-1}} \quad (4.8)$$

Cette expression demeure, somme toute, d'usage simple et pratique. Elle ne fait intervenir que l'inversion d'une matrice de faible dimension ($M \times M$). Retournons maintenant à notre exemple (4.2) où les matrices de composition (4.4) entraînent:

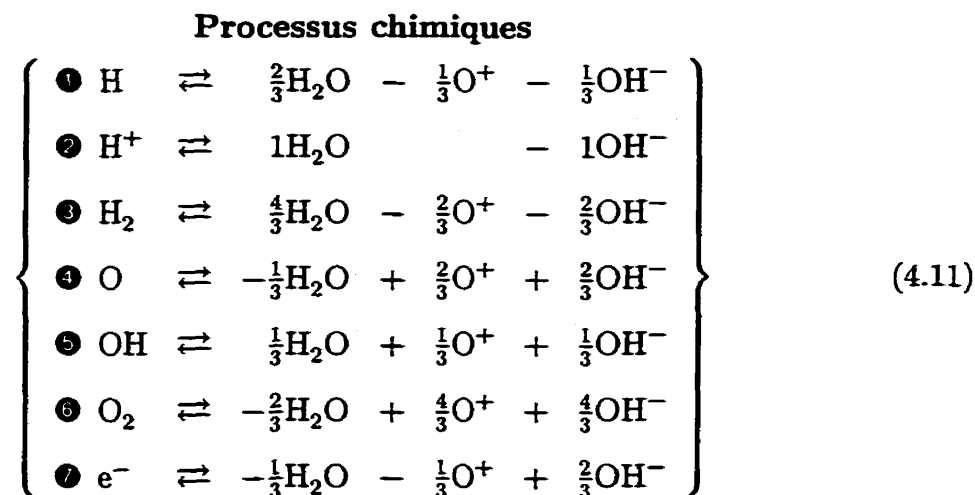
$$\nu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 3 & 0 & -3 \\ 4 & -2 & -2 \\ -1 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \\ -2 & 4 & 4 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Nous avons donc développé un petit formalisme simple et compact permettant d'automatiser, sans tâtonnement et perte de temps, le calcul de matrices de réaction. Finalement, les processus chimiques de (4.6) peuvent être réécrits de nouveau comme:

$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{H}^+ \\ \text{H}_2 \\ \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{O}_2 \\ \text{e}^- \end{pmatrix} \rightleftharpoons \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 3 & 0 & -3 \\ 4 & -2 & -2 \\ -1 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \\ -2 & 4 & 4 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{O}^+ \\ \text{OH}^- \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Si nous développons explicitement cette expression, nous retrouvons l'ensemble des processus chimiques qui rendent possible la génération des espèces hors-base à partir

des espèces constituant la base. Nous avons ainsi $N - M$ processus indépendants:



Chaque espèce hors-base ne peut être exprimée que de *façon unique* en fonction des espèces de la base. Il y a donc $N - M$ réactions chimiques indépendantes qui contiennent à elles seules toute l'information dont nous avons besoin en ce qui concerne la chimie du problème. En conséquence, toute réaction chimique autre que celles figurant en (4.11) ne serait en fait qu'une combinaison linéaire de ces dernières et n'apporterait ainsi aucune information supplémentaire quant à la nature du mélange. Par exemple, la réaction $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ peut se réécrire simplement $2\textcircled{3} + \textcircled{6}$.

Ce qui est surtout important de réaliser à la lumière des derniers développements, c'est que l'établissement des processus chimiques dans un mélange ne requiert pas du tout une connaissance précise et approfondie des phénomènes à l'échelle microscopique, ni des conditions de température ou de pression qui prévalent, ni de rien d'autre qui ne nous soit pas connus directement de la stœchiométrie du problème. Comme nous avons vu, il suffit simplement de connaître de quels éléments, et en quelles proportions, est constituée chacune des espèces chimiques du mélange.

En terminant, l'exemple présenté pour le calcul de ν en était un assez simple, bien que non trivial. Les nombres d'éléments ($M=3$) et d'espèces chimiques ($N=10$) considérés n'étaient effectivement pas très grands et, autre point important, la matrice de composition C ne contenait pas de chiffres élevés correspondant à de grosses molécules (ex: SF_6 , S_2F_{10}) ou à des atomes fortement multi-ionisés (ex: S^{+16} , F^{+9}).

4.7 Coefficients de conservation

L'hypothèse de conservation des éléments chimiques doit être prise avec beaucoup de considération. Bien entendu, il doit absolument y avoir M équations de conservation, c'est-à-dire autant qu'il y a d'éléments présents. La toute première étape dans un calcul de compositions chimiques consiste à définir dans quelles proportions se trouve exactement chacun des éléments. Les ratios des éléments se mettent sous la forme:

$$\mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \dots : \mathcal{E}_M \quad (4.12)$$

Afin de mettre les choses au clair et pour donner suite à notre exemple introduit précédemment, définissons les ratios appropriés dans le cas de la vapeur d'eau H_2O :

$$\text{H} : \text{O} : \text{charge} = 2 : 1 : 0 \quad (4.13)$$

Ici, nous avons employé une nouvelle notation où figurent non pas les espèces mais les éléments chimiques. Ce notation indique simplement que l'eau est un milieu électriquement neutre où l'on retrouve 2 atomes d'hydrogène H pour chaque atome d'oxygène O. Il faut garder à l'esprit que les ratios de (4.13) resteront toujours valide, peu importe les conditions du milieu, que ce soit aux températures très élevées, où il y a dissociation et ionisation, ou bien encore aux basses températures, pour lesquelles il y a liquéfaction. En conséquence, il devient possible d'obtenir ce genre d'équation:

$$\text{H} = 2\text{O} \quad (4.14)$$

Encore une fois, il ne s'agit pas d'une réaction chimique mais bien d'un symbolisme permettant de traduire dans quelles proportions se trouvent les différents éléments. Prenons note que les chiffres 2 et 1 ont été intervertis lors du passage (4.13) à (4.14).

Afin de poursuivre plus efficacement le développement de notre formalisme, il est important d'être bien informé au sujet des équations qui vont assurer la conservation des éléments chimiques lors d'un calcul de compositions chimiques. Les M équations de conservation pourront toujours être mises sous la forme générale suivante:

$$\left\{ \sum_{i=1}^N A_{\ell,i} n_i = A_{\ell}^{\circ} \right\}_{\ell=1}^M \quad (4.15)$$

Les quantités $A_{\ell,i}$ et A° représentent les coefficients des équations de conservation et l'indice ℓ permet de référer à l'une de ces équations en particulier. Les équations de conservation peuvent être classifiées essentiellement selon quatre grandes catégories:

① Conservation des noyaux atomiques

La conservation des noyaux atomiques peut être écrite très simplement en terme des proportions atomiques $\mathcal{E}$ et des coefficients de la matrice de composition C :

$$\mathcal{E}_j \sum_{i=1}^N n_i C_{i,k} = \mathcal{E}_k \sum_{i=1}^N n_i C_{i,j} \quad (4.16)$$

où $j, k \begin{cases} \in \{1, M\} \\ \neq \text{charge} \end{cases}$

Remarquons que pour M éléments, il y a nécessairement $M - 2$ équations de conservation atomique *indépendantes* ($M - 1$ si l'on ne considère pas la charge). Pour éviter de générer des équations linéairement dépendantes, en aucun cas les indices j et k ne doivent correspondre à la charge électrique car celle-ci est prise comme nulle. Dans notre exemple, nous avons une seule équation de conservation atomique, soit $H = 2O$. Selon la notation tout juste introduite, nous avons alors $\mathcal{E}_H = 2$ et $\mathcal{E}_O = 1$, ce qui nous permet d'écrire cette expression semi-développée:

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{i,H} = 2 \sum_{i=1}^N n_i C_{i,O} \quad (4.17)$$

② Neutralité de la charge électrique

L'équation de neutralité électrique est un cas particulier de (4.16) pour lequel l'un des indices j ou k correspond à la charge électrique. Un mélange gazeux étant globalement neutre, nous avons $\mathcal{E}_{\text{charge}} = 0$. Ainsi, nous trouvons de prime abord:

$$\sum_{i=1}^N Z_i n_i = 0 \quad (4.18)$$

où les Z_i représentent les nombres de charge pour chacune des espèces chimiques. Ceux-ci sont contenus dans C et peuvent être exprimés directement par $C_{i,\text{charge}}$.

③ Conservation de la densité de particules

L'équation d'état est utilisé lorsque l'on désire imposer la température T ainsi que la pression P . Indirectement, cela signifie imposer la densité totale de particules. En considérant l'approximation du *gaz parfait*, nous nous retrouvons avec:

$$P = \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i n_i \right) kT \quad (4.19)$$

où $\alpha_i = \begin{cases} 1 & \text{si gazeux} \\ 0 & \text{si non gazeux} \end{cases}$

L'équation d'état a été modifiée afin de pouvoir tenir compte des espèces de phase condensée (liquide ou solide). Pour ces espèces, les termes de translation peuvent être négligés avec pour principale conséquence que la contribution à la pression est très faible ou complètement absente. Évidemment, une espèce au moins doit se trouver à l'état de vapeur (gaz) de sorte que l'équation (4.19) demeure satisfaite. Ce modèle reste valide en première approximation seulement et en ce qui concerne les liquides, l'équation de van der Waals serait certainement mieux appropriée.

④ Conservation de la masse volumique

L'équation de la masse volumique s'emploie dans les situations pour lesquelles la température T et la masse volumique ρ nous sont imposées. Celle-ci s'écrit:

$$\rho = \sum_{i=1}^N m_i n_i \quad (4.20)$$

où les m_i correspondent aux masses de chacune des particules. Cette équation n'est pas conditionnelle à des hypothèses limitatives et demeurera toujours valide.

Les coefficients de conservation $A_{t,i}$ et A_t^0 qui figurent à l'équation (4.15) peuvent maintenant être déduits assez aisément par la simple lecture de chacune des équations de conservation (4.16), (4.18), (4.19) et (4.20). Le tableau 4.3 nous trace un portrait rapide de l'ensemble des résultats obtenus. Ceux-ci, écrits sous leur forme actuelle, vont grandement faciliter le processus d'automatisation de notre méthode de calcul.

Tableau 4.3: Coefficients des équations de conservation

TYPE DE CONSERVATION	$A_{\ell,i}$	A_{ℓ}°	quantité
❶ noyaux atomiques	$\mathcal{E}_j C_{i,k} - \mathcal{E}_k C_{i,j}$	0	$M-2$
❷ neutralité électrique	$C_{i,\text{charge}}$	0	1
❸ densité de particules	α_i	$\frac{P}{kT}$	1
❹ masse volumique	m_i	ρ	1

Règle générale, le problème de calcul de compositions chimiques se pose en spécifiant au départ les variables (P, T) ou (ρ, T) . C'est pourquoi seulement l'une ou l'autre des équations ❸ et ❹ doit être intégrée au problème. Les valeurs que l'on retrouve en dernière colonne du tableau 4.3 indiquent le nombre d'équations relativement à chacun des types de conservation. Ainsi, si nous faisons correctement le compte, nous arrivons tel qu'attendu à un nombre de M équations de conservation.

Soulignons que les équations de conservation atomique ❶ ainsi que de neutralité électrique ❷ ne sont pas toujours requises. Par exemple, un mélange ne possédant qu'un seul élément atomique (ex: du H) ne requiert pas d'équation de conservation atomique (cette dernière étant implicite puisqu'il n'y qu'un seul élément atomique). Dans ce cas particulier, seules les équations d'état ou de masse volumique, ainsi que neutralité électrique si l'on prend en compte les *espèces chargées*, demeurent effectives.

Les coefficients $A_{\ell,i}$ et A_{ℓ}° du tableau 4.3 peuvent être mis sous forme matricielle avec $\mathbf{A}$ et $\mathbf{A}^{\circ}$ dont les dimensions respectives sont $M \times N$ et M . Poursuivons notre exemple de la vapeur d'eau H_2O et choisissons (P, T) pour les variables du problème. Connaissant la matrice de composition $\mathbf{C}$ ainsi que les proportions $\mathcal{E}$, nous trouvons:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} n_{\text{H}} & n_{\text{H}^+} & n_{\text{H}_2} & n_{\text{H}_2\text{O}} & n_{\text{O}} & n_{\text{O}^+} & n_{\text{OH}} & n_{\text{OH}^-} & n_{\text{O}_2} & n_{\text{e}^-} \\ 1 & 1 & 2 & 0 & -2 & -2 & -1 & -1 & -4 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{❶} \\ \text{❷} \\ \text{❸} \end{matrix} \quad \mathbf{A}^{\circ} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{P}{kT} \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{❶} \\ \text{❷} \\ \text{❸} \end{matrix} \quad (4.21)$$

où l'équation ❶ a été obtenue directement de (4.17) alors que l'équation d'état ❸ a été considérée sachant que toutes les espèces se trouvent à l'état de vapeur ($\alpha_i=1$).

4.8 Système d'équations

Nous avons jusqu'à présent développé tout les outils nécessaires pour introduire les équations qui régissent l'établissement de la composition chimique dans un mélange. Sachant que nous sommes en présence d'un problème à N variables, en occurrence les densités numériques n_i de chacune des espèces chimiques, il nous faut alors obtenir un nombre équivalent d'équations indépendantes pour la fermeture du système.

Ainsi, aux M équations de conservation déjà abordées précédemment viendront s'ajouter $N - M$ autres équations concernant, cette fois-ci, plus spécifiquement la chimie du problème. La méthodologie que nous développerons dans cette section et les suivantes fera référence à plusieurs indices se rapportant pour la plupart à des entités différentes. Pour ne pas perdre le fil des idées qui seront progressivement introduites, nous nous limiterons aux indices i , j , k et ℓ dont les significations se rapporteront, à moins bien sûr d'indication contraire, à celles indiquées ci-bas:

$$\begin{cases} \text{Espèces appartenant à } \mathbf{b} : & i, k \in \{1, M\} \\ \text{Espèces appartenant à } \mathbf{b}^* : & j \in \{1, N - M\} \\ \text{Équations de conservation :} & \ell \in \{1, M\} \end{cases}$$

4.8.1 Équations de conservation

Rappelons à nouveau que le nombre d'équations de conservation qui interviennent doit toujours être égal au nombre d'éléments chimiques, y incluant la charge électrique. Concernant notre exemple, ces équations peuvent être développées avec $\mathbf{A}$ et $\mathbf{A}^\circ$:

Équations de conservation

Conservation des noyaux atomiques ($\mathbf{H}=2\mathbf{O}$)

$$\textcircled{1} \quad n_{\mathbf{H}} + n_{\mathbf{H}^+} + 2n_{\mathbf{H}_2} - 2n_{\mathbf{O}} - 2n_{\mathbf{O}^+} - n_{\mathbf{OH}} - n_{\mathbf{OH}^-} - 4n_{\mathbf{O}_2} = 0$$

Neutralité de la charge électrique

$$\textcircled{2} \quad n_{\mathbf{H}^+} + n_{\mathbf{O}^+} - n_{\mathbf{OH}^-} - n_{\mathbf{e}^-} = 0$$

Équation d'état: imposition de (P, T)

$$\textcircled{3} \quad n_{\mathbf{H}} + n_{\mathbf{H}^+} + n_{\mathbf{H}_2} + n_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}} + n_{\mathbf{O}} + n_{\mathbf{O}^+} + n_{\mathbf{OH}} + n_{\mathbf{OH}^-} + n_{\mathbf{O}_2} + n_{\mathbf{e}^-} = \frac{P}{kT}$$

Ces $M = 3$ équations correspondent au cas de la vapeur d'eau H_2O avec la pression et la température (P, T) choisis comme paramètres indépendants du problème.

Dans un autre ordre d'idées, nous verrons dans les sections à venir à quel point il peut être avantageux d'exprimer les équations de conservation (4.15) en mettant l'accent sur quelles espèces ou non appartiennent à la base chimique:

$$\left\{ \sum_{i \in \text{base}}^{\text{espèces}} A_{\ell,i} n_i + \sum_{j \notin \text{base}}^{\text{espèces}} A_{\ell,j} n_j = A_{\ell}^o \right\}_{\ell=1}^M \quad (4.22)$$

4.8.2 Équations de réaction

Les $N - M$ équations manquantes et qui permettront la fermeture du système devront nécessairement émaner de la chimie du problème. Or justement, nous avons vu à la section 4.6 que la composition chimique de N espèces chimiques à M éléments doit être gouvernée par $N - M$ processus chimiques indépendants. De manière générale, chacun de ces processus chimiques peut être représenté sous la forme suivante:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i X_i = 0 \quad (4.23)$$

où les X_i symbolisent les différentes espèces chimiques et les ν_i correspondent aux coefficients de la réaction. La même notation nous a été utile pour le développement de la *loi d'action de la masse* à la section 3.4 du chapitre précédent. Nous avons:

$$\prod_{i=1}^N n_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N Q_i^{\nu_i}$$

Loi d'action de la masse

(4.24)

où les Q_i sont les fonctions de partition par unité de volume de chacune des espèces. La loi d'action de la masse s'applique pour chacun des processus chimiques, ce qui permet de générer $N - M$ équations indépendantes. La notation introduite dans le présent chapitre convenant beaucoup mieux au calcul de compositions chimiques, il est préférable de symboliser les $N - M$ processus chimiques de (4.23) sous la forme:

$$\left\{ b_j^* \rightleftharpoons \sum_{k=1}^M \nu_{j,k} b_k \right\}_{j=1}^{N-M} \quad (4.25)$$

Il s'agit en fait de l'équation (4.5) que nous avons réécrite tel quel avec l'emploi de la même notation. Elle relie les espèces hors-base b^* en termes des espèces de la base b . La loi d'action de la masse de l'équation (4.24) prends alors une forme nouvelle:

$$\left\{ n_{b_j^*} = Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{\nu_{j,i}} \right\}_{j=1}^{N-M} \quad (4.26)$$

Ces équations expriment les conditions qui prévalent à l'équilibre chimique. Elles nous indiquent en quelles proportions doivent se trouver à tout instant les différentes espèces chimiques impliquées dans chacun des processus chimiques.

Les relations de (4.26) peuvent maintenant être considérées dans le cadre de notre fameux exemple pour lequel les processus chimiques sont ceux de (4.11). En utilisant les valeurs des coefficients de réaction ν trouvés en (4.9), nous obtenons finalement:

Équations de réaction chimique

$\textcircled{1} \quad n_{\text{H}} = \frac{Q_{\text{H}} Q_{\text{O}^+}^{1/3} Q_{\text{OH}^-}^{1/3}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}^{2/3}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{2/3}}{n_{\text{O}^+}^{1/3} n_{\text{OH}^-}^{1/3}}$	$\textcircled{4} \quad n_{\text{O}} = \frac{Q_{\text{O}} Q_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}}{Q_{\text{O}^+}^{2/3} Q_{\text{OH}^-}^{2/3}} \frac{n_{\text{O}^+}^{2/3} n_{\text{OH}^-}^{2/3}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}}$
$\textcircled{2} \quad n_{\text{H}^+} = \frac{Q_{\text{H}^+} Q_{\text{OH}^-}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{OH}^-}}$	$\textcircled{5} \quad n_{\text{OH}} = \frac{Q_{\text{OH}}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} Q_{\text{O}^+}^{1/3} Q_{\text{OH}^-}^{1/3}} n_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} n_{\text{O}^+}^{1/3} n_{\text{OH}^-}^{1/3}$
$\textcircled{3} \quad n_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2} Q_{\text{O}^+}^{2/3} Q_{\text{OH}^-}^{2/3}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}^{4/3}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{4/3}}{n_{\text{O}^+}^{2/3} n_{\text{OH}^-}^{2/3}}$	$\textcircled{6} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{Q_{\text{O}_2} Q_{\text{H}_2\text{O}}^{2/3}}{Q_{\text{O}^+}^{4/3} Q_{\text{OH}^-}^{4/3}} \frac{n_{\text{O}^+}^{4/3} n_{\text{OH}^-}^{4/3}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{2/3}}$
	$\textcircled{7} \quad n_{e^-} = \frac{Q_{e^-} Q_{\text{OH}^-}^{2/3}}{Q_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} Q_{\text{O}^+}^{1/3}} \frac{n_{\text{OH}^-}^{2/3}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} n_{\text{O}^+}^{1/3}}$

Ces $N - M = 7$ équations viennent compléter les $M = 3$ équations de conservation déjà obtenues précédemment. Nous nous retrouvons ainsi avec un système fermé de 10 équations qui a pour inconnues les densités numériques n_i des $N = 10$ espèces chimiques. Il s'agit là d'un système qui peut devenir très fortement non linéaire et où les constantes d'équilibre K_1 à K_7 de chacun des processus restent à déterminer.

4.9 Méthode de calcul

Dans cette section sera présentée de manière concrète et détaillée la méthodologie qu'il convient de suivre afin de procéder au calcul précis de compositions chimiques. Certains aspects que nous aborderons dans ce qui va suivre ne manqueront pas de rassurer le lecteur quant à la pertinence du concept de base chimique et de son choix.

4.9.1 Réduction du système d'équations

Le nombre de variables qui interviennent dans un calcul de compositions chimiques peut facilement devenir très grand et même dépasser la centaine dans certains cas. Par exemple, nous retrouvons rien que dans l'air pur et sec plus de 50 composés chimiques susceptibles de se manifester à une température ambiante d'environ 300 K.

Mais bien que la plupart de ces composés se trouvent à l'état de trace et soient par conséquent complètement négligeables, il nous est pratiquement impossible de savoir lesquels précisément le sont puisqu'à priori nous ne connaissons pas la composition chimique du mélange. En réalité, rien ne nous permet de prédire quelles espèces seront dominantes et quelles seront des traces, pas même les proportions $\mathcal{E}$ dans lesquelles se trouvent les éléments chimiques du problème. Il faut, pour y arriver, procéder à un calcul complet de composition chimique en considérant le plus grand nombre d'espèces possible. Et il est de loin préférable de prendre en compte *toutes les espèces chimiques* dont nous soupçonnons l'existence. Cette approche fait généralement intervenir un assez grand nombre de variables mais garantie en retour l'exactitude de la solution.

Fort heureusement, il existe une petite astuce permettant de réduire de manière vraiment significative le nombre de variables mises en jeu dans ce genre de problème. Plus précisément, le calcul de compositions chimiques peut être formulé de façon à ne faire intervenir que M variables, soit le nombre d'éléments chimiques, au lieu des N variables requises en temps normal. ***Pour ce faire, il suffit de substituer les équations de réaction chimique dans les équations de conservation.***

Si l'on se reporte au cas précédent de la vapeur d'eau H_2O , par exemple, l'astuce consiste à insérer les sept équations de la page 103 dans les trois équations qui figurent

au bas de la page 101 de ce mémoire. Le système à résoudre s'en trouve ainsi abaissé de dix à trois équations et les variables du problème deviennent alors uniquement les densités numériques $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{O^+} et n_{OH^-} des trois espèces chimiques choisies pour appartenir à la base. On peut s'imaginer sans grande peine à quel point il en résulte en bout de ligne une économie importante au niveau du temps de calcul.

Cette idée de réduire le système d'équations à son minimum peut être traduite très aisément dans le formalisme généralisé qui a déjà été mis en place. Pour commencer, réécrivons les équations de conservation (4.22) sous la forme compacte suivante:

$$\left\{ -A_\ell^\circ + \sum_{i=1}^M A_{\ell,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^*} n_{b_j^*} = 0 \right\}_{\ell=1}^M \quad (4.27)$$

Cette écriture établie une distinction entre les M espèces qui font partie de la base et les $N-M$ qui ne le font pas. Il devient possible par la loi d'action de la masse (4.26) d'écrire les densités $n_{b_j^*}$ des espèces hors-base en termes des densités n_{b_i} de la base:

$$\left\{ -A_\ell^\circ + \sum_{i=1}^M A_{\ell,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^*} \left[Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{\nu_{j,i}} \right] = 0 \right\}_{\ell=1}^M \quad (4.28)$$

Comme nous pouvons le constater, nous venons maintenant d'obtenir un système fermé de M équations où ne figurent que les densités n_{b_i} des espèces de la base.

Pour tout reprendre en bref, nous étions initialement en présence d'un problème de minimisation à N variables, soit les densités numériques de chacune des espèces chimiques qui, elles, se devaient d'être assujetties aux M contraintes que constituent les équations de conservation. Une approche générale reposant sur les multiplicateurs de Lagrange (voir annexe A) et ne tenant pas compte de la spécificité du problème nous aurait mené à un système de $N+M$ équation. Nous avons cependant préféré aller plus loin du point vue analytique afin de considérer les difficultés particulières que pose le calcul de compositions chimiques. Nous en sommes finalement arrivé à la loi d'action de la masse avec pour résultat un système de prime abord à N équations. La dernière étape a consisté à manipuler ces N équations de manière à ce que l'on puisse procéder à la substitution des $N-M$ équations de réactions chimiques dans les M équations de conservation. Le résultat final est un système fermé de M équations.

4.9.2 Méthode de Newton

Le système d'équation (4.28) étant posé, il nous faut maintenant choisir la méthode de résolution qui convient le mieux. Avant tout, il faut savoir que les équations que nous devons résoudre présentent habituellement une très, mais très forte non-linéarité. Nous devons donc envisager un algorithme de linéarisation par itérations.

Les méthodes de descente progressives comme celle du gradient conjugué sont robustes et convergent assez bien mais restent cependant très limitées au niveau de la rapidité [GOURDIN & BOUMAH RAT, 1989]. Ce que nous recherchons en particulier, c'est un algorithme de linéarisation qui soit rapide et robuste et qui permette de générer la composition chimique d'un mélange pour une série de points consécutifs en température, la pression (ou le cas échéant la masse volumique) demeurant constante.

Dans ces conditions, la méthode de Newton décrite en annexe A semble très bien convenir puisque celle-ci est de convergence quadratique. Ainsi, l'on peut s'attendre dans le meilleur des cas à ce que le nombre de décimales exactes double lors de chaque itération. La méthode de Newton fait intervenir la résolution du système linéaire:

$$\sum_{i=1}^M J_{\ell,i} \delta n_{b_i} = -R_{\ell} \iff \mathbf{J} \cdot \delta \mathbf{n} = -\mathbf{R} \quad (4.29)$$

où $\mathbf{R}$ et $\mathbf{J}$ sont le vecteur-résidu et la matrice jacobienne et où $\delta \mathbf{n}$ est le vecteur de correction qu'il faut appliquer lors de chaque itération aux densités n_{b_i} de la base:

$$n_{b_i} = n_{b_i} + \delta n_{b_i} \quad \text{où } i \in \{1, M\} \quad (4.30)$$

Concernant le système d'équations (4.28) que nous désirons résoudre, nous trouvons que $\mathbf{R}$ et $\mathbf{J}$ (voir annexe A) nous sont donnés par les expressions suivantes:

$$\begin{aligned} R_{\ell} &= -A_{\ell}^{\circ} + \sum_{i=1}^M A_{\ell,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^*} \left[Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{\nu_{j,i}} \right] \\ J_{\ell,k} &= A_{\ell,b_k} - \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^*} \left[Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{\nu_{j,i}} \right] \left(\frac{\nu_{j,k}}{n_{b_k}} \right) \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\text{où } \ell, k \in \{1, M\} \quad \text{et} \quad J_{\ell,k} = \frac{\partial R_{\ell}}{\partial n_{b_k}}$$

L'utilisation de la loi d'action de la masse (4.26) permet de réécrire ces expressions sous une forme très simple où n'interviennent que les coefficients de conservation A , les coefficients de réaction ν ainsi que les densités n_{b_i} et n_{b_j} des espèces chimiques:

$$\begin{aligned}
 R_\ell &= -A_\ell^\circ + \sum_{i=1}^M A_{\ell,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^\circ} n_{b_j^\circ} \\
 J_{\ell,i} &= A_{\ell,b_i} - \frac{1}{n_{b_i}} \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^\circ} n_{b_j^\circ} \nu_{j,i}
 \end{aligned}
 \tag{4.32}$$

où $\ell, i \in \{1, M\}$

Présenté sous cette forme, l'algorithme de Newton se prête maintenant sans aucune difficulté à la programmation informatique. Lorsque la solution numérique sur les densités n_{b_i} est enfin convergée, les densités $n_{b_j^\circ}$ des espèces hors-base s'obtiennent ensuite directement par simple application de la loi d'action de la masse (4.26).

La méthode itérative de Newton est sans contredit une méthode qui converge très rapidement. Cependant, étant donné que l'intervalle de convergence quadratique est considérablement réduit par la très forte non-linéarité du système, il demeure important de s'assurer que l'on dispose d'un très bon estimé initial de la solution.

4.9.3 Critère de convergence

Pour la plupart des mélanges complexes, il n'est pas rare de voir les différentes espèces chimiques prendre des valeurs de densités numériques n_i qui varient sur plusieurs ordres de grandeur, allant même d'un extrême à un autre ($10^{-10} \text{ m}^{-3} \lesssim n_i \lesssim 10^{30} \text{ m}^{-3}$) selon que la température du mélange soit faible ou élevée. Ceci est particulièrement bien vérifié pour tout milieu gazeux où il y a présence de traces chimiques très infimes.

Dans ces conditions, le critère de convergence doit être choisi avec la plus grande des précautions. Celui se trouvant être le mieux adapté à la situation prend la forme:

$$\left\{ \frac{|R_\ell|}{\text{Max} \{A_{\ell,i} n_i\}_{i=1}^N} \leq \epsilon \right\}_{\ell=1}^M \tag{4.33}$$

Il s'agit là d'un critère qui va permettre de déterminer quelle est, pour chacune des équations de conservation, la *grandeur relative* du résidu R_t par rapport à la norme $\text{Max} \{A_{t,i} \dot{n}_i\}_{i=1}^N$ correspondante. La quantité ϵ représente le seuil de convergence pour lequel on choisi d'arrêter le calcul de composition.³

Le choix du critère (4.33) s'impose si l'on veut s'assurer d'une convergence qui soit aussi rapide que performante tout en disposant d'une précision suffisamment bonne sur les traces chimiques pour se permettre une gestion souple et robuste de la base. Il faut savoir que le calcul de traces peut parfois être rendu nécessaire afin d'éviter que le système d'équations à résoudre ne devienne singulier, ce qui tend surtout à se produire aux environs des faibles températures. Nous en reparlerons plus loin.

4.9.4 Choix de la base

Nous avons vu que l'emploi d'une base chimique permet de diminuer de manière substantielle le nombre d'équations mises en jeu, ce qui représente une économie importante au niveau du calcul numérique. Pour tirer avantage de cette approche, la base ne devrait en aucun cas contenir d'espèces à l'état de trace. Si une telle situation devait se présenter, la matrice jacobienne J du système risquerait de devenir singulière au point d'affecter sérieusement la robustesse de notre algorithme de calcul. Il faudrait alors parler de *dégénérescence de la base* puisque celle-ci ne serait plus en mesure d'assurer convenablement la régénération de toutes les espèces du mélange.

La raison de cet état de fait est que la dépendance des équations de conservation sur une espèce quelconque est d'autant plus faible que la concentration de cette espèce est petite. En cas de trace, cette dépendance devient pratiquement nulle, entraînant ainsi $|J| = 0$. Remarquons que pareil inconvénient existait déjà en ce qui concerne la méthode de résolution conventionnelle et n'autorisait dans ce cas que la prise en compte des espèces dominantes. Il fallait donc déjà être en possession de certaines informations nous indiquant quelles espèces étaient les plus susceptibles ou non de se présenter. Avec la formulation actuelle, le choix des espèces dominantes ne constitue

³Les exemples et les validations que l'on aura présenté dans ce mémoire auront été faits avec un seuil de convergence de $\epsilon = 10^{-10}$, ce qui représente une précision de dix ordres de grandeurs.

plus une limitation puisque l'utilisation de la base chimique permet le calcul de traces, pour autant que ces traces ne figurent pas parmi les espèces de la base. Et il est important de réaliser que les moyens et temps de calcul impliqués ne dépendent plus du nombre d'espèces chimiques mais bien du nombre d'éléments considérés.

Concrètement, la base doit être choisie de manière à ne contenir que les espèces présentant la plus grande abondance possible. Tel que mentionné précédemment, nous nous intéressons au calcul de compositions chimiques sur de larges intervalles de température. Cela laisse donc entrevoir une modification de la base au fur et à mesure que la température varie, puisque des changements très importants au niveau de la composition chimique sont à prévoir. Ainsi, il nous faudra appeler, pour chacun des pas de température, une procédure de vérification des concentrations molaires permettant l'optimisation du choix de la base lorsque la situation le requiert.

4.9.5 Solution de départ

Le choix d'une base qui ne soit pas dégénérée pose un sérieux problème. Ce choix dépend en effet de la composition chimique, ce que nous ne connaissons pas *a priori*.

Prenons par exemple le cas d'un mélange 1 pour 4 de carbone C et d'hydrogène H, ce que l'on appelle communément un gaz de méthane. Et bien pour une température donnée, il nous est impossible de savoir quelles sont, parmi la multitude d'espèces chimiques présentes, celles qui prédominent au point d'être les plus susceptibles d'appartenir à la base. À une température de 1000 K, y-a-t-il seulement du CH_4 pur ou bien également quelques autres composés secondaires comme le H_2 ou le graphite? Nul ne pourrait en fait le dire sans au préalable avoir fait un calcul de composition ou encore avoir procédé à une minutieuse analyse chimique du mélange concerné.

Nous nous trouvons à présent devant la problème suivant: le calcul d'une composition chimique repose presque entièrement sur le choix de la base, mais d'un autre côté, la connaissance de la composition chimique est requise pour que ce choix soit fait judicieusement. Une telle impasse semble ainsi, à tort, mettre un terme définitif aux espoirs jusqu'ici entretenus dans le développement de notre méthode de calcul.

Il n'existe en fait qu'une seule et unique façon de contourner cette situation plutôt malencontreuse. Il faut se rendre compte que pour de très hautes températures, tout mélange gazeux devient complètement dissocié en ses constituants chimiques élémentaires que sont les noyaux atomiques et les électrons libres.⁴ Dans un tel cas, la composition chimique s'obtient directement sans qu'il y ait aucune équivoque. Le gaz de méthane, par exemple, lorsque porté à des températures avoisinant le million de Kelvin, n'est plus constitué que d'ions H^+ et C^{+6} ainsi que d'électrons e^- .

Notre méthode de calcul consistera donc à prendre pour solution de départ la composition chimique correspondant au mélange complètement dissocié. Par la suite, une descente progressive en température, par pas successifs et selon la discrétisation voulue, permettra de rejoindre puis de balayer du haut vers le bas tout l'intervalle de température auquel nous sommes intéressés. Pour chaque nouvelle température, la procédure de Newton sera amorcée avec la solution obtenue au pas de température précédent. La taille de chacun des pas de température devra évidemment être ajustée de manière à ce qu'il y ait toujours convergence. Entre-temps, on aura pris soin de constamment vérifier l'état de la base afin de s'assurer de sa non-dégénérescence ainsi que de sa bonne gestion en général. L'algorithme de calcul prendra finalement fin lorsque le spectre de température désiré aura été complètement couvert.

Nous allons maintenant poursuivre avec notre exemple de la vapeur d'eau H_2O et calculer explicitement la solution initiale que nous devons prendre afin d'amorcer le calcul de composition chimique. Introduisons pour commencer la base qui doit nécessairement prévaloir dans le cas la vapeur d'eau complètement dissociée:

$$b = \{ H^+, O^+, e^- \} \quad (4.34)$$

Ces espèces correspondent à celles qui se trouvent être les plus dissociées parmi le choix restreint de dix espèces qui a été fait en début d'exemple. En réalité, si nous avons considéré l'ensemble des espèces ionisées qui se rapportent à l'atome d'oxygène,

⁴L'expérience montre qu'une température de 10 millions de Kelvin est largement suffisante pour que la plupart des éléments chimiques, du moins ceux n'ayant pas plus de trois couches atomiques (ce qui inclut tout les éléments allant de l'hydrogène H à l'argon Ar), soient complètement ionisés.

il nous aurait fallu dans ce cas prendre O^{+8} à la place de O^+ . Une dernière chose sur laquelle il faut porter notre attention est qu'une base chimique correspondant à un mélange complètement dissocié ne pourra jamais être connue qu'à la seule condition qu'il y ait au moins une espèce monoatomique pour chacun des éléments chimiques présents. Ceci est dû au fait que la priorité de dissociation chez les molécules ne peut absolument pas être déterminée sur la base de considérations générales.⁵ Ceci dit, définissons à présent les quantités $\mathbf{n}^b$ et $\mathbf{A}^b$ de dimensions respectives M et $M \times M$:

$\mathbf{n}^b$: densités numériques n_i de $\mathbf{b}$ $\mathbf{A}^b$: matrice de conservation de $\mathbf{b}$
--

La sous-matrice $\mathbf{A}^b$ et le vecteur $\mathbf{n}^b$ s'obtiennent simplement par l'entremise de la matrice de conservation totale $\mathbf{A}$ ainsi que des densités numériques n_i de la base:

$$\left. \begin{array}{l} A_{k,i}^b = A_{b_k,i} \\ n_i^b = n_{b_i} \end{array} \right\} \text{ avec } \begin{cases} i \in \{1, N\} \\ k \in \{1, M\} \end{cases} \quad (4.35)$$

La solution initiale peut s'obtenir analytiquement en posant $R_\ell = 0$ dans le système des équations de conservation (4.32). Nous devons également poser $n_{b_j}^* = 0$ puisqu'il doit toujours y avoir absence complète d'espèces hors-base dans un mélange dissocié. Nous nous retrouvons ainsi avec un simple *système linéaire* de dimension $M \times M$:

$$\sum_{i=1}^M A_{\ell, b_i} n_{b_i} = A_\ell^o \iff \mathbf{A}^b \cdot \mathbf{n}^b = \mathbf{A}^o \quad (4.36)$$

Concrètement, les éléments de $\mathbf{A}^b$ et $\mathbf{A}^o$ sont ceux de la matrice de conservation (4.21) pour la base $\mathbf{b} = \{H^+, O^+, e^-\}$. Le système (4.36) prend maintenant la forme:

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{H^+} \\ n_{O^+} \\ n_{e^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{P}{kT} \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

⁵Par exemple, on sait que dans l'échelle des températures, le O^{+2} vient après le O^+ ... mais qui saurait dire quelle espèce de H_2O ou HO_2 a préséance sur l'autre. En fait cela dépendra surtout des conditions du mélange, à savoir de la quantité d'hydrogène H par rapport à l'oxygène O .

Il est plus aisé de travailler avec les concentrations molaires x_i que l'on définit par:

$$\begin{aligned} x_i &= n_i / \sum_{k=1}^N n_k \\ &= n_i / \frac{P}{kT} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Profitions de l'occasion pour remplacer les densités n_{H^+} , n_{O^+} et n_{e^-} de l'équation (4.37) par les concentrations molaires x_{H^+} , x_{O^+} et x_{e^-} correspondantes. Le résultat s'écrit:

$$\begin{matrix} \mathbf{A}^b & \mathbf{x}^b & \mathbf{A}^o \\ \begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} x_{H^+} \\ x_{O^+} \\ x_{e^-} \end{pmatrix} & = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (4.39)$$

Ce système linéaire se résout directement pour finalement nous donner la solution:

$$\mathbf{x}^b = \begin{pmatrix} x_{H^+} \\ x_{O^+} \\ x_{e^-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.3\bar{3} \\ 0.1\bar{6} \\ 0.50 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

Un tel résultat nous indique qu'il y a deux fois plus de H que de O, comme nous pouvions nous y attendre dans le cas de la vapeur d'eau H_2O . Il montre également que chaque atome de H ou de O a la possibilité de générer au plus un électron à l'état d'ionisation complète (rappel: absence d'ions O^{+2} à O^{+8}). Cela explique pourquoi la densité électronique est deux fois supérieure au reste de l'ensemble des particules.

La solution (4.40) constitue désormais la solution analytique de départ que nous utiliserons pour le calcul de composition chimique. Cette dernière ne demeure toutefois valide que dans les limites de la complète dissociation, ce qui doit correspondre à une température très élevée. Par simple mesure de précaution dans ce mémoire, la température T_0 des solutions initiales ne devra jamais être inférieure à 10^7 K.

4.9.6 Gestion de la base

Il ne nous reste plus qu'à parler de quelques subtilités au sujet de la base chimique. Afin qu'elle ne soit pas dégénérée, la base est mise à jour régulièrement au fur et à

mesure que la descente en température progresse. Cela nous permet de calculer d'un seul trait une composition chimique sur un très large intervalle de température.

Voici la manière dont nous procédons. Pour chaque pas en température, il faut s'assurer que chacune des *concentrations molaires* x_i de la base soit supérieure à un certain paramètre critique δ . Lorsqu'une ou plusieurs concentrations x_i cessent de satisfaire cette condition, les espèces chimiques sont triées en ordre décroissant de densité afin de déterminer celles qui sont les plus populeuses. Un changement de base est alors effectué afin de remplacer les espèces prises en défaut par d'autres qui conviennent mieux. Ensuite, le calcul se poursuit normalement avec la solution numérique courante sans aucune autre modification. Typiquement, on choisit $\delta = 10^{-10}$ pour donner ainsi plus de souplesse et de robustesse à la procédure de calcul.

Il existe cependant deux situations où la dégénérescence de la base est forcée par la chimie même du problème. La première de ces situations est occasionnée par la disparition de toute espèce chargée aux environs des basses températures. Il s'agit du passage du plasma au gaz neutre. Il faut comprendre que la charge électrique est un élément chimique qui se comporte différemment des autres en ce sens qu'elle peut prendre des valeurs négatives aussi bien que positives. C'est ce qui lui confère le comportement évanescent que l'on lui connaît aux basses températures. En conséquence, il vient un moment lors de la descente en température où l'unique espèce chargée de la base ne peut plus satisfaire la condition $x_i > \delta$. Il y a alors dégénérescence forcée. La façon de contourner ce problème consiste à éliminer du calcul toutes les espèces chargées puis de diminuer de un le rang du système à résoudre. Un fois cette étape franchie, le calcul se poursuit de plus belle avec la même solution.

La seconde de ces situations est vraiment plus embêtante mais demeure reliée encore une fois aux basses températures. Elle se présente lorsqu'une espèce chimique s'accapare à elle seule de plus d'un élément chimique. Par exemple, la molécule de H_2O devient, aux basses températures, à ce point dominante que tous les atomes H et O du mélange s'y retrouvent, ne laissant ainsi que "des miettes" pour les autres espèces. Nous sommes donc inévitablement confrontés dans pareil cas à une situation de dégénérescence forcée dont la solution, s'il y a, consiste encore une fois à éliminer

certaines espèces afin de diminuer le rang du système d'équations. Une telle procédure n'a pas été implantée dans le cadre de ce mémoire puisqu'heureusement, ce type de dégénérescence n'affecte qu'assez rarement la robustesse du calcul de composition.

4.9.7 Méthodologie en dix points

Cette section est une récapitulation générale de la méthodologie que nous avons développée au travers du présent chapitre pour le calcul de compositions chimiques. Chacune des différentes étapes que nous devons suivre y est décrite succinctement.

❶ Paramètres de contrôle

Les paramètres de contrôle restent presque les mêmes quelque soit le type de calcul:

- 1- Seuil de convergence : $\epsilon = 10^{-10}$
- 2- Contrôle de la base : $\delta = 10^{-10}$
- 3- Température de départ : $T_o = 10^7 \text{ K}$

❷ Préliminaires de calcul

Les préliminaires doivent être faits et refaits au début de chaque nouveau calcul:

- 1- Éléments et espèces chimiques du mélange
- 2- Proportions ou ratios des éléments chimiques
- 3- Matrices de composition et de conservation
- 4- Pression ou masse volumique du mélange
- 5- Intervalle de température pour le calcul

❸ Détermination de la base de départ

La base de départ doit correspondre au cas d'un mélange complètement dissocié. Une fois celle-ci connue, on procède alors au calcul de la matrice ν de réaction.

❹ Calcul de la solution initiale

La solution de départ est déterminée par la résolution du système linéaire suivant:

$$\sum_{i=1}^M A_{\ell, b_i} n_{b_i} = A_{\ell}^{\circ} \iff \mathbf{A}^b \cdot \mathbf{n}^b = \mathbf{A}^{\circ}$$

5 Descente progressive en température

La température est initialisée avec T_0 puis décroît par la suite progressivement selon une loi logarithmique. La température au pas $n+1$ nous est donnée par:

$$T_{n+1} = T_n - \delta T_n$$

où le pas de températures δT_n est choisi de manière à ce qu'il y ait convergence.

6 Calcul des fonctions de partition

Les fonctions de partition doivent être évaluées pour chacun des pas de température. Pour chaque espèce, il nous faut absolument connaître les trois quantités suivantes:

- 1- La masse d'une particule : m
- 2- L'énergie de référence : ε_0
- 3- La fonction de partition interne : ζ_{int}

L'annexe C contient les énergies de référence ε_0 d'environ 250 composés chimiques. Les fonctions de partition ζ_{int} concernent les structures d'excitation internes des molécules et des atomes (voir section 3.5). Ces fonctions peuvent être déterminées grâce aux données recueillies dans les ouvrages de référence de [CHASE *et al.*, 1985] et [DRAWIN & FELENBOK, 1965]. Il est suggéré de consulter l'annexe B pour de plus amples détails. Les fonctions de partition totales Q s'obtiennent ensuite avec:

$$Q(T) = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\text{int}} \left(e^{-\beta \varepsilon_0} \right)$$

7 Calcul des densités hors-base

Lors de la procédure de Newton, les densités numériques des espèces hors-base sont calculées pour chacune des itérations avec la loi d'action de la masse (4.26):

$$n_{b_j} = Q_{b_j} \times \exp \left(\sum_{i=1}^M \nu_{j,i} \left[\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i}) \right] \right)$$

La loi d'action de la masse a été remaniée légèrement pour des raisons d'ordre numérique. Les valeurs prises par le produit $\prod$ dans l'équation (4.26) risquaient en effet d'être suffisamment élevées pour atteindre *l'infini de la machine*.

⑧ Résolution du système de Newton

La procédure de Newton consiste à résoudre de façon itérative un système linéaire.

La solution du système donne les corrections δn_{b_i} sur les densités n_{b_i} de la base:

$$\sum_{i=1}^M J_{\ell,i} \delta n_{b_i} = -R_{\ell} \iff J \cdot \delta n = -R$$

Les densités numériques sont corrigées avec $n_{b_i} = n_{b_i} + \delta n_{b_i}$ alors que nous avons:

$$\begin{aligned} R_{\ell} &= -A_{\ell}^{\circ} + \sum_{i=1}^M A_{\ell,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^*} n_{b_j^*} \\ J_{\ell,i} &= A_{\ell,b_i} - \frac{1}{n_{b_i}} \sum_{j=1}^{N-M} A_{\ell,b_j^*} n_{b_j^*} \nu_{j,i} \end{aligned}$$

Si chacun des résidus R_{ℓ} est inférieur au seuil de convergence ϵ , alors nous poursuivons avec le point de température suivant. Dans le cas contraire, la solution n'est pas suffisamment convergée et il faut retourner à l'étape ⑦ précédente.

⑨ Propriétés matérielles

La connaissance de la composition chimique permet enfin d'établir quelles sont les propriétés thermodynamiques ainsi que les coefficients de transport qui caractérisent le mélange d'intérêt. Ce sujet sera traité de manière détaillée au chapitre 6.

⑩ Gestion de la base

Avant de poursuivre avec un nouveau point en température, nous effectuons une vérification des concentrations molaires x_{b_i} de la base. En cas de dégénérescence ($x_{b_i} < \delta$), nous procédons à la modification de la base. La matrice ν de réaction est alors recalculée immédiatement. Nous retournons ensuite à l'étape ⑧ afin d'entamer le calcul de composition chimique au nouveau point de température.

FIN DE LA PROCÉDURE DE CALCUL

4.10 Présentation des résultats

La méthode de calcul décrite dans les sections précédentes a été implantée avec succès. Dès lors, nous nous sommes intéressé à la composition chimique de la vapeur d'eau.

À la figure 4.1 sont présentées les diverses courbes de composition obtenues dans le cadre de l'exemple introduit au tableau 4.2 de ce chapitre. Cet exemple nous avait été très utile afin de rendre plus compréhensible la présentation de notre méthodologie. On se rappellera que pour des motifs de clarté et de concision, seulement dix espèces y avaient été considérées. Les résultats de la figure 4.1 sont ceux des concentrations molaires comprises entre 1 et 10^{-2} pour des températures variant de 1000 K à 100 000 K et une pression de 1 bar. Les concentrations et températures sont mises sur échelle logarithmique afin de représenter dans son ensemble le comportement de la solution.

Nous pouvons distinguer très clairement deux zones de température où la vapeur d'eau subit une modification importante de sa composition chimique. Il y a de toute évidence dissociation moléculaire du H_2O en atomes H et O près de 4000 K puis ionisation des ces atomes en ions H^+ et O^+ aux environs de 15 000 K. Il est intéressant de constater que l'hydroxyde OH^- ne se retrouve qu'à l'état de trace puisque sa concentration n'excède pas 10^{-9} , ce qui est infime. Nous pouvons donc maintenant réaliser sans difficulté aucune à quel point la base $\{\text{H}_2\text{O}, \text{O}^+, \text{OH}^-\}$ précédemment introduite en (4.2) fait piètre figure vis-à-vis le calcul de compositions chimiques.

Il faut maintenant savoir que les résultats de la figure 4.1 pourraient très bien se révéler être incorrects dans la mesure où nous n'avons pas pris en considération l'ensemble des espèces chimiques susceptibles d'intervenir. C'est la raison pour laquelle nous avons tenu à refaire un calcul de composition chimique en tenant compte cette fois-ci de toutes les espèces répertoriées, soit 29 au total, pour les éléments H et O ainsi que la charge électrique. Lorsqu'il s'agit de températures supérieures à 15 000 K, les nouveaux résultats, que l'on présente à la figure 4.2, contrastent assez nettement avec ceux de la figure 4.1 pour lesquels les espèces multi-ionisées avaient été intentionnellement omises. À plus basse température, les résultats demeurent les mêmes, ce qui vient valider le choix d'espèces qui avait été fait en cours d'exemple.

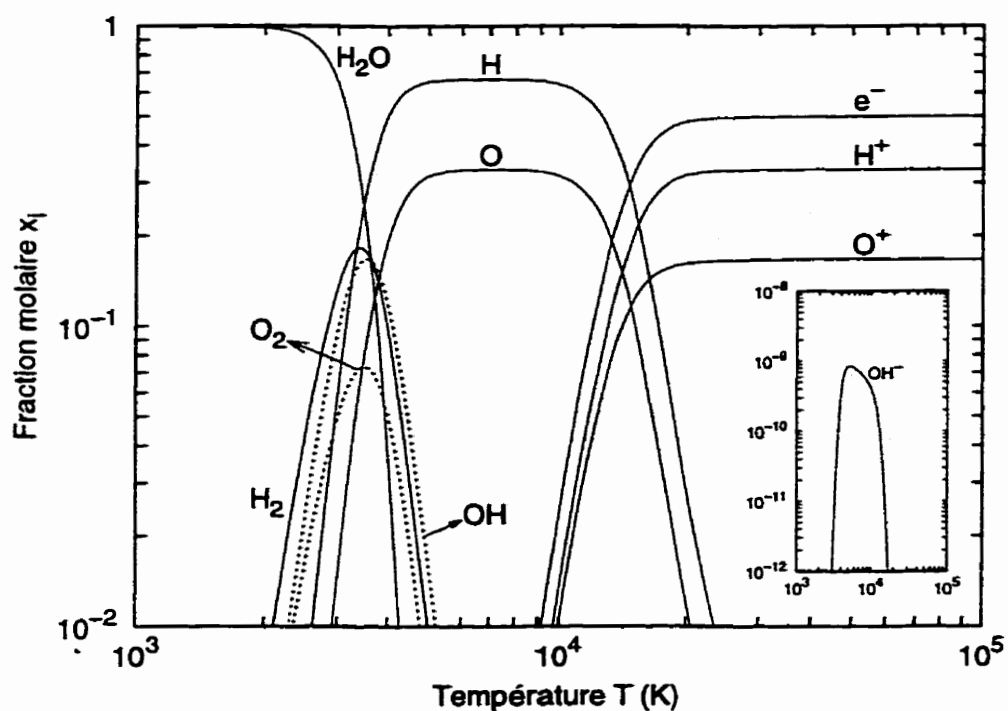


Figure 4.1: Composition chimique de l'eau à une pression de 1 bar (10 espèces)

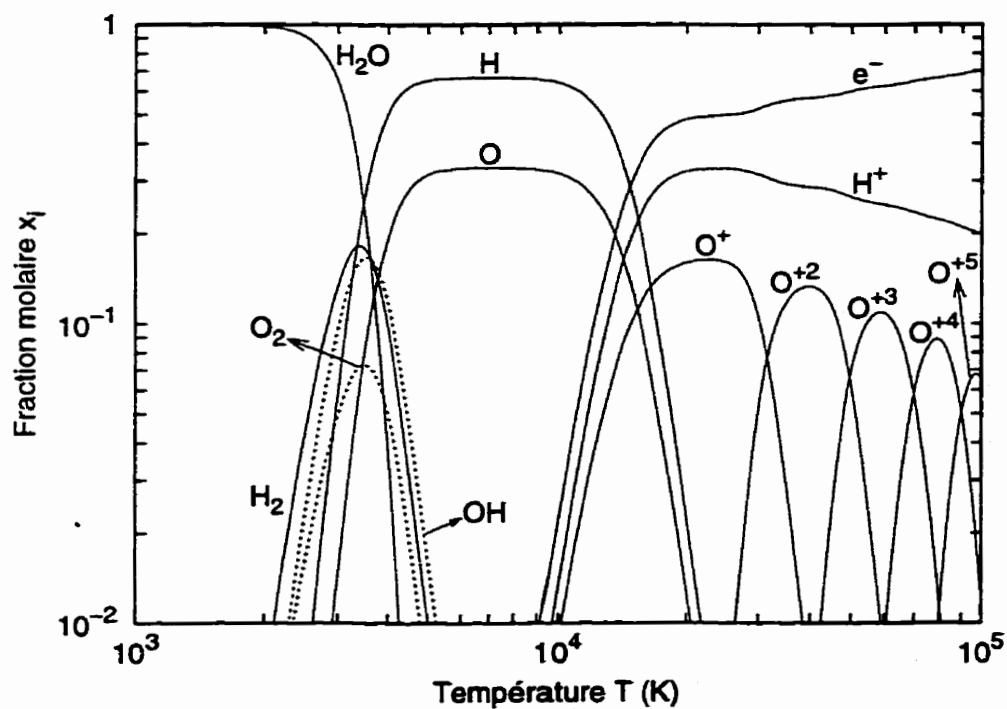


Figure 4.2: Composition chimique de l'eau à une pression de 1 bar (29 espèces)

Les courbes de concentration molaire montrées à la figure 4.2 ont été calculées pour 1000 points de température répartis uniformément entre 100 K et 100 000 K sur une échelle logarithmique. Le temps CPU de calcul sur une machine RISC/6000 (166 MHz) a été d'environ 0.8 seconde pour ce calcul qui comportait 29 espèces chimiques.

Le tableau 4.4 indique de quelle manière la base chimique a dû être gérée et modifiée afin d'assurer, du commencement jusqu'à la fin, le bon fonctionnement de la procédure. Prennent également place dans ce tableau les étapes importantes du calcul que sont la dégénérescence forcée du système, la transition du plasma au gaz neutre ainsi que la condensation de la vapeur en eau. Neuf pas de descente seulement ont suffi pour atteindre rapidement l'intervalle de température d'intérêt. Au cours

Tableau 4.4: *Modification de la base en fonction du pas de descente*

Pas de descente	Température (K)	Base chimique
1	10 000 000	H^+, O^{+8}, e^-
9	166 810	H^+, O^{+6}, e^-
Début de l'intervalle de température		
10	100 000	H^+, O^{+6}, e^-
80	62 057	H^+, O^{+3}, e^-
223	23 087	H^+, O^+, e^-
489	3 669	H^+, OH, e^-
492	3 594	H, OH, e^-
660	1 125	H_2O, OH, e^-
704	830	H_2O, H_2, e^-
Dégénérescence forcée de la base		
727	708	H_2O, H_2, e^-
Transition du plasma au gaz neutre		
728	703	H_2O, H_2
Condensation de la vapeur en eau		
$\simeq 810$	$\simeq 400$	H_2O, H_2
927	178	Eau, H_2
1009	100	Eau, H_2
Fin de l'intervalle de température		

du calcul, nous avons également dénoté pas moins de neuf changements de base entre la première et la dernière itération. Cela demeure somme toute assez modeste si l'on considère la largeur de l'intervalle de température. Il est à noter que le calcul a pu être poursuivi sans problème malgré que le système soit devenu dégénéré vers 700 K.

Les courbes calculées aux figures 4.1 et 4.2 l'on été pour une pression de 1 bar. Mais quels auraient été les résultats pour des pressions plus élevées... ou plus faibles. En fait, disons-le tout de suite, la dépendance d'une composition chimique sur la pression est quelque chose qui demeurera toujours très faible. Il serait néanmoins très intéressant de savoir pour quelles raisons et de quelle façon une variation assez importante de pression peut en arriver à affecter la composition d'un mélange. Dans cet optique, nous avons établi de nouvelles solutions pour de la vapeur d'eau maintenue à des valeurs extrêmes de pression: 10^{-6} , 10^{-3} , 1, 10^3 et 10^6 bar. La raison qui a motivé une telle démarche est qu'il nous fallait de grands écarts de pression si nous voulions être en mesure de percevoir des modifications au niveau de la composition chimique.

La figure 4.3 fait étalage des nouveaux résultats obtenus sur un intervalle étendu de température qui va de 100 K à 1 000 000 K. En plus de nous renseigner sur le comportement numérique des équations du problème, ces résultats nous apportent de l'information quant à l'établissement de la composition chimique. Nous observons tout d'abord que les phénomènes de dissociation, ainsi que d'ionisation, perdent de leur effet suite à une augmentation de pression. La situation inverse est également vraie puisqu'un mélange aura tendance à se dissocier d'autant plus facilement que la pression est faible. Un autre élément qui capte notre attention est qu'une pression élevée favorise la coexistence d'un nombre accru d'espèces chimiques, même celles qui ordinairement se trouveraient à l'état de trace si ce n'était de cette pression élevée.

Mais qu'est-ce qui provoque cette dépendance en pression? On pourrait croire que celle-ci provient de l'équation d'état puisqu'il s'agit du seul endroit où l'on retrouve explicitement la pression. En réalité, il n'en est rien. La véritable dépendance en pression est contenue à même les équations de réaction chimique ou, si l'on préfère, la loi d'action de la masse. Cette dépendance est une réponse chimique qui vise à contrebalancer tout changement de pression par la création ou la destruction de particules.

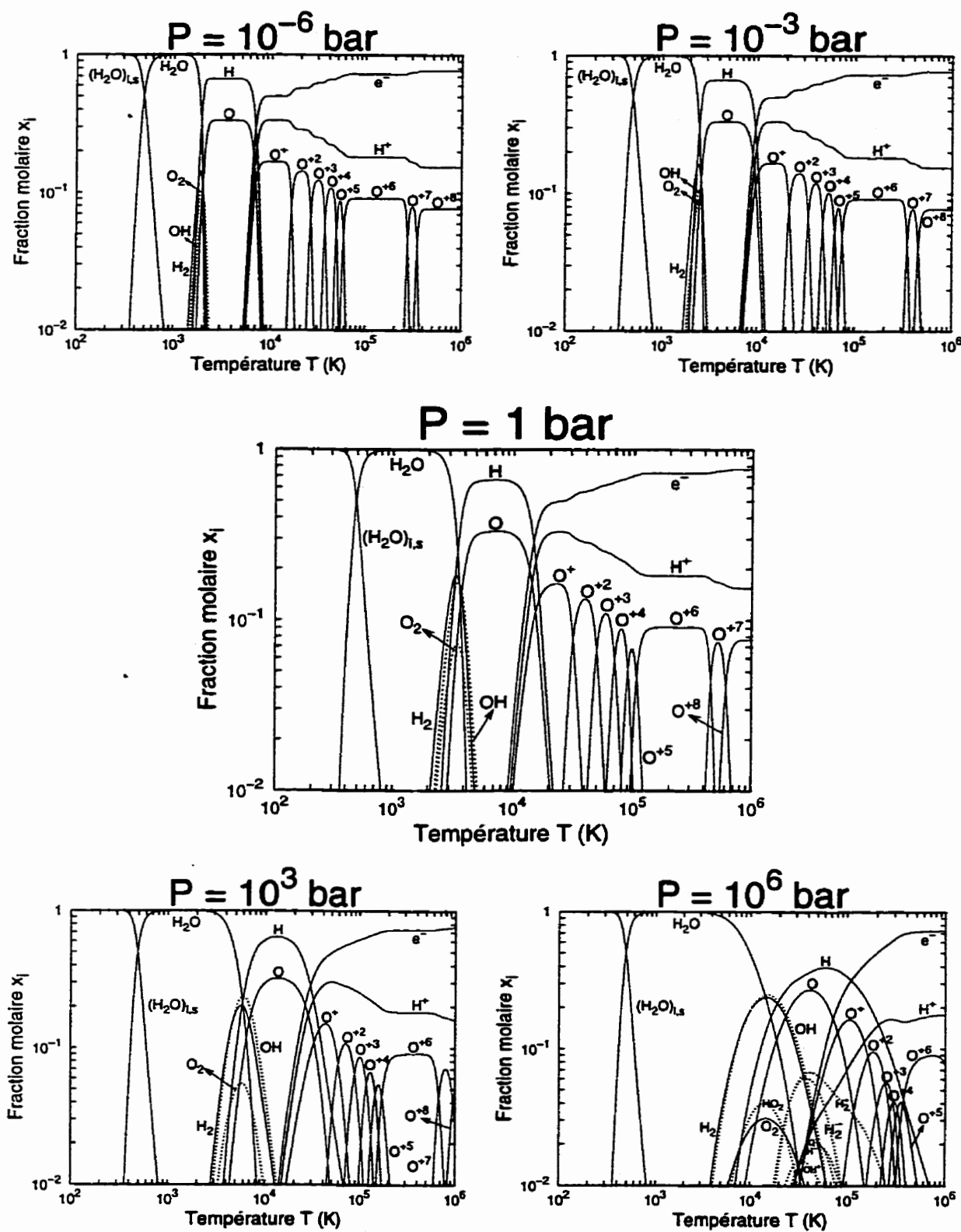


Figure 4.3: Influence de la pression sur la composition chimique de l'eau

4.11 Validation et discussion

Le principal objectif visé dans cette section est de démontrer, sur la base des critères présentés en début de chapitre, la pertinence de la méthode de résolution qui a été développée pour le calcul de compositions chimiques. De nombreux résultats seront obtenus pour des mélanges aussi variés que d'intérêt, et ce, afin que l'on puisse les confronter à ceux qui, croyons-nous, ont le plus marqué la littérature au cours des dernières années. Cette exercice de validation viendra confirmer le bien-fondé de notre méthode au chapitre de l'exactitude et de la précision. En second lieu, une analyse de rapidité viendra rencontrer nos attentes en termes de temps de résolution.

4.11.1 Historique

Le sujet du calcul de compositions chimiques n'est pas nouveau. Les tout débuts remontent aux années vingt avec le développement en 1920 de la loi d'action de la masse par l'astrophysicien Saha. À cette époque cependant, le calcul de compositions chimiques relevait surtout de la théorie étant donné l'absence complète de ressources en calcul numérique. Les travaux de Saha ne suscitèrent donc pas toute l'attention et l'intérêt qui leur eurent été dues et finirent par sombrer dans l'oubli.

Bien qu'encore très rudimentaires, le traitement et la modélisation numérique de l'équilibre chimique ne prirent leur véritable essor qu'à l'après-guerre, dans les années 1946-1948. Il fallut toutefois attendre jusqu'à la fin des années cinquante, lors de l'avènement des ères informatique et aérospatiale, pour enfin regagner un intérêt marqué en les vastes possibilités qu'offrait le calcul de compositions chimiques. L'armée américaine ainsi que la NASA furent sans conteste à l'origine de nombreux développements dans ce domaine car il leur fallait rentabiliser l'aérodynamisme et la propulsion de leurs nouveaux avions et véhicules spatiaux. Des efforts de modélisation remarquables furent déployés. Notamment, les réputées tables thermochimiques du JANAF (Joint Army-Navy-Air Force) furent créées en 1958 à la requête des services de l'armée américaine avec pour objectifs le développement de méthodes performantes de calcul et la maintenance de données thermodynamiques.

4.11.2 Publications

Au fil des ans, nombreuses sont les publications qui, dans la littérature scientifique, ont emboîté le pas aux premières démarches entreprises par la NASA. Les domaines d'application sont devenus très variés, les méthodes numériques se sont beaucoup raffinées et l'informatique a donné le pas en prenant une expansion fulgurante.

Parmi les toutes premières publications dignes d'intérêt, celles les plus largement citées sont sans nul doute [WHITE *et al.*, 1958], [HANSEN, 1959] et [CRUISE, 1964] qui ont jeté les bases du calcul numérique en matière de compositions chimiques. Figurent également parmi les publications célèbres les tables de JANAF qui ont fait l'objet de plusieurs éditions [CHASE *et al.*, 1985]. Par la suite, d'autres publications sont venues s'ajouter au fur et à mesure que de nouvelles applications voyaient le jour.

Dans le domaine des appareillages de coupure électrique et des isolants électriques, le choix d'articles publiés à ce jour reste plutôt limité. Nous pouvons toutefois citer les publications [FROST & LIEBERMANN, 1971], [DIENEMANN, 1983] et [KOVITYA, 1984]. Ensuite viennent [RUCHTI, 1985], [ABBAOUI *et al.*, 1992], [ABBAOUI *et al.*, 1993], [CHERVY *et al.*, 1994], [ANDRÉ, 1996] ainsi que [CHERVY *et al.*, 1996]. Bien d'autres ouvrages, notamment des livres, ont fait l'objet de publication mais seulement ceux cités ci-haut ont réellement retenu notre attention dans le cadre de ce mémoire.

4.11.3 Calculs de validation

La validation de la méthode sera faite sur la base des références [BOULOS *et al.*, 1994], [RUCHTI, 1985] et [CHERVY *et al.*, 1996] qui réunissent à eux trois des résultats variés. Par souci de clarté pour la présentation et l'analyse de nos résultats, la digitalisation est le procédé de validation qui nous a semblé le mieux convenir dans ce mémoire.

Les figures 4.4 et 4.5 nous montrent des résultats de compositions chimiques obtenues pour divers mélanges. Ainsi, dans la colonne de gauche figurent les graphes digitalisés de [BOULOS *et al.*, 1994] alors que dans celle de droite sont présentés les nôtres, à savoir les densités volumiques de particules n_i en fonction de la température. La concordance de nos résultats est excellente et les quelques petites différences

doivent être attribuées aux choix limités d'espèces que font [BOULOS *et al.*, 1994]. Quant à notre méthode, il est important de rappeler que nous n'avons pas lésiné sur les espèces chimiques puisqu'elles ont toutes été prises en considération.

La seconde série de validations a ensuite été menée avec [RUCHTI, 1985] et concerne des mélanges d'hexafluorure de soufre SF_6 et de polytetrafluoroéthylène C_2F_4 que l'on peut retrouver à l'intérieur de certains appareils de coupure électrique. Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 introduisent les résultats de nos calculs comparés à ceux de [RUCHTI, 1985]. Encore une fois, nous pouvons affirmer que la concordance n'est pas trop mauvaise. Il s'est cependant glissé quelques erreurs dans les calculs de l'auteur, notamment en ce qui concerne l'évaluation du SF_5 . C'est du moins ce qu'il ressort des figures 4.6 et 4.8 ainsi que de plusieurs autres résultats publiés dans la littérature. Aussi, la figure 4.7 nous permet de réaliser que le C_2F_4 n'est pas stable chimiquement. Ce dernier réagit en fait exothermiquement pour donner dans des proportions égales du CH_4 ainsi que du *graphite solide*, une phase allotrophe du carbone. Elle nous fait également prendre conscience de l'importance de considérer dûment les espèces de phase condensée. En terminant, un manque de données au sujet du C_2F nous a contraint à ne pas considérer cette espèce, ce qui nous pensons explique la présence d'inexactitudes à la figure 4.7.

Les derniers exemples de validations se rapportent aux travaux récents menés par [CHERVY *et al.*, 1996]. Les figures 4.9 et 4.10 nous montrent les compositions chimiques obtenues pour des mélanges SF_6 - CF_4 et SF_6 - C_2F_6 à une pression de 1 bar. Les comparaisons sont pour la plupart très encourageantes, même si les calculs de [CHERVY *et al.*, 1996] ne tiennent pas du tout compte des espèces CS et CS_2 , ce qui vient introduire des disparités relativement importantes au niveau des graphes. Dans ces derniers exemples, nous avons expressément négligé le graphite, une espèce condensée, afin de mieux nous rapprocher des résultats de [CHERVY *et al.*, 1996] où de toute évidence le graphite n'a pas été considéré. Nous avons donc procédé au calcul de compositions chimiques pour le C_2F_6 *avec* et *sans graphite*. Les résultats présentés à la figure 4.11 indiquent une très forte dissemblance. Cela montre bien l'importance qu'il faut accorder aux espèces condensées, en particulier au graphite qui de par nature a tendance à se manifester dans grand nombre de mélanges contenant du carbone.

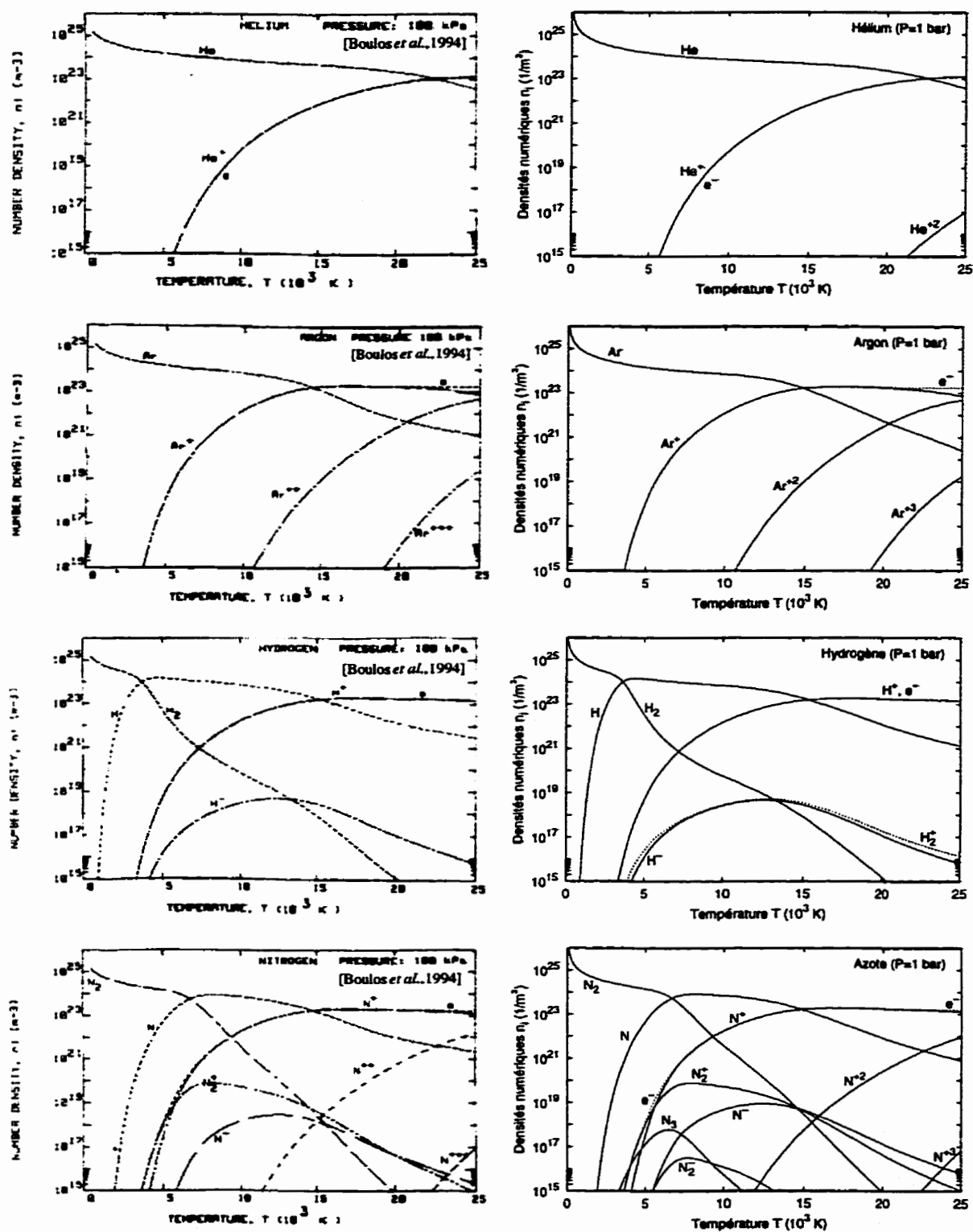


Figure 4.4: Composition chimique de différents mélanges gazeux — Partie 1 —
— Comparaison de nos résultats avec ceux de [Boulos et al., 1994]

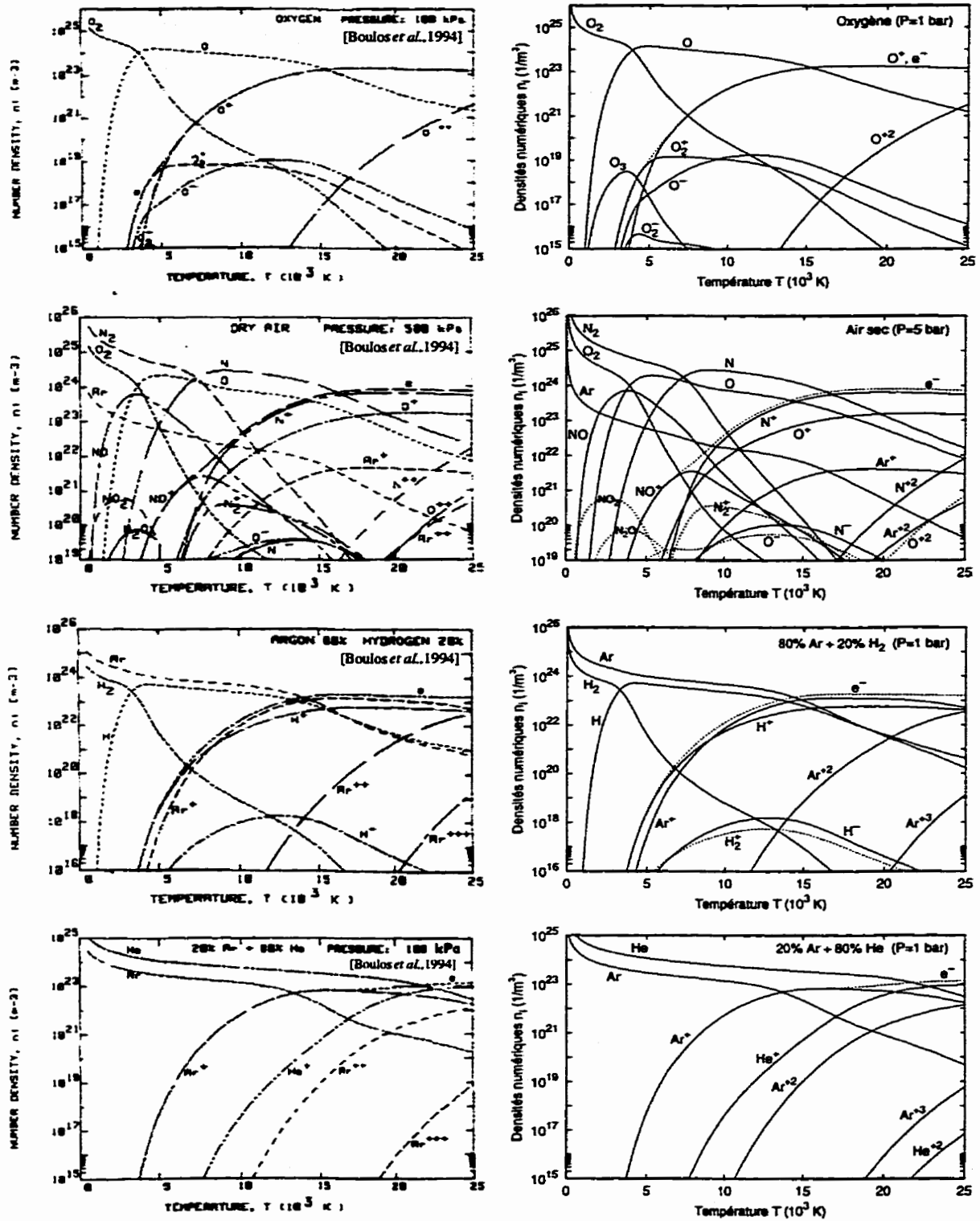


Figure 4.5: Composition chimique de différents mélanges gazeux — Partie 2 —
— Comparaison de nos résultats avec ceux de [Boulos et al., 1994]

Hexafluorure de soufre SF_6 (10 bar)

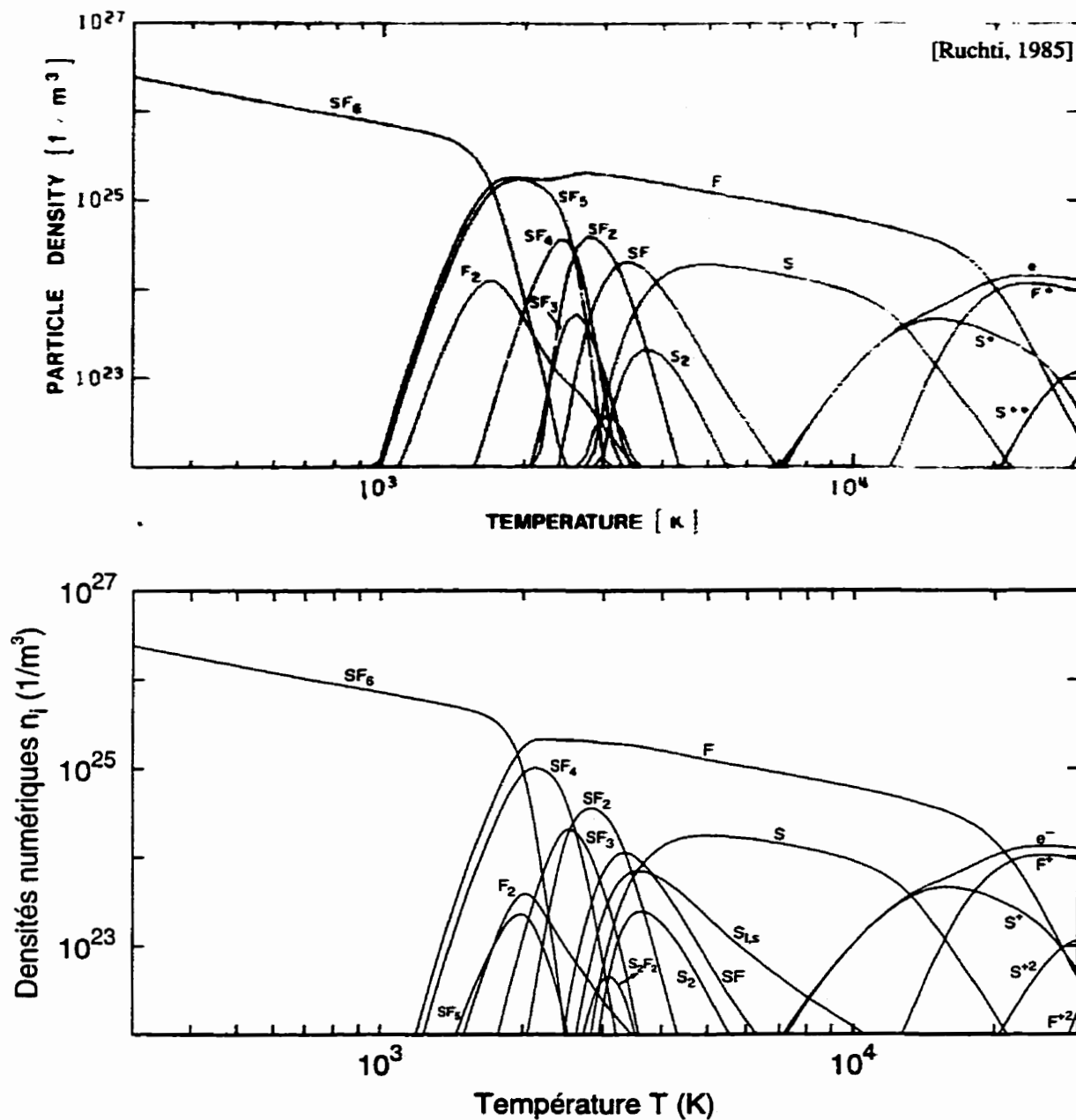


Figure 4.6: Composition chimique de l'hexafluorure de soufre SF_6 à une pression de 10 bar — Comparaison de nos résultats avec ceux de [Ruchti, 1985]

Polytetrafluoroéthylène C_2F_4 (10 bar)

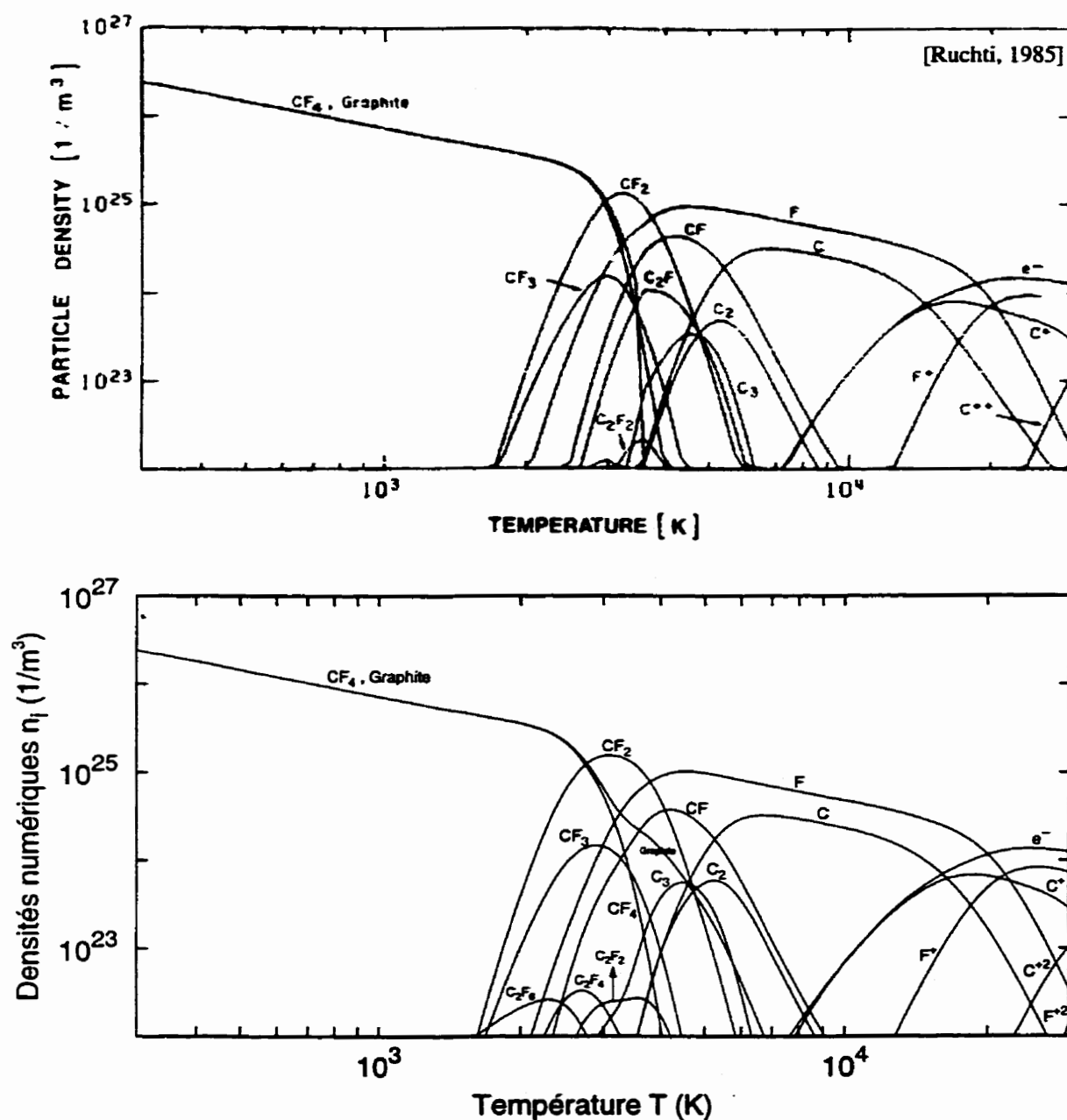


Figure 4.7: Composition chimique du polytetrafluoroéthylène C_2F_4 à une pression de 10 bar — Comparaison de nos résultats avec ceux de [Ruchti, 1985]

Mélange 1:1 de SF_6 et C_2F_4 (10 bar)

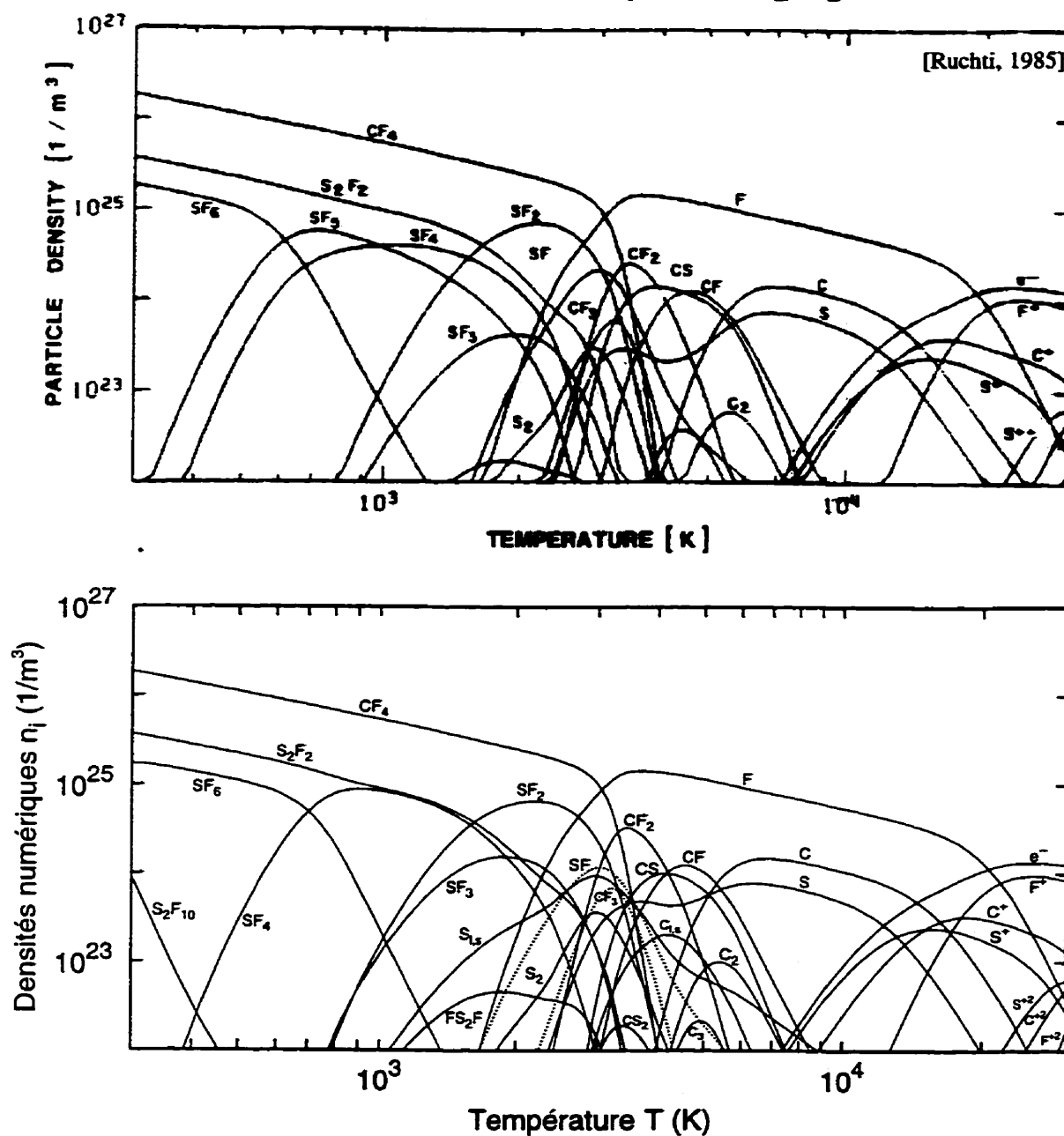


Figure 4:8: Composition chimique d'un mélange 1:1 de SF_6 et C_2F_4 à une pression de 10 bar — Comparaison de nos résultats avec ceux de [Ruchti, 1985]

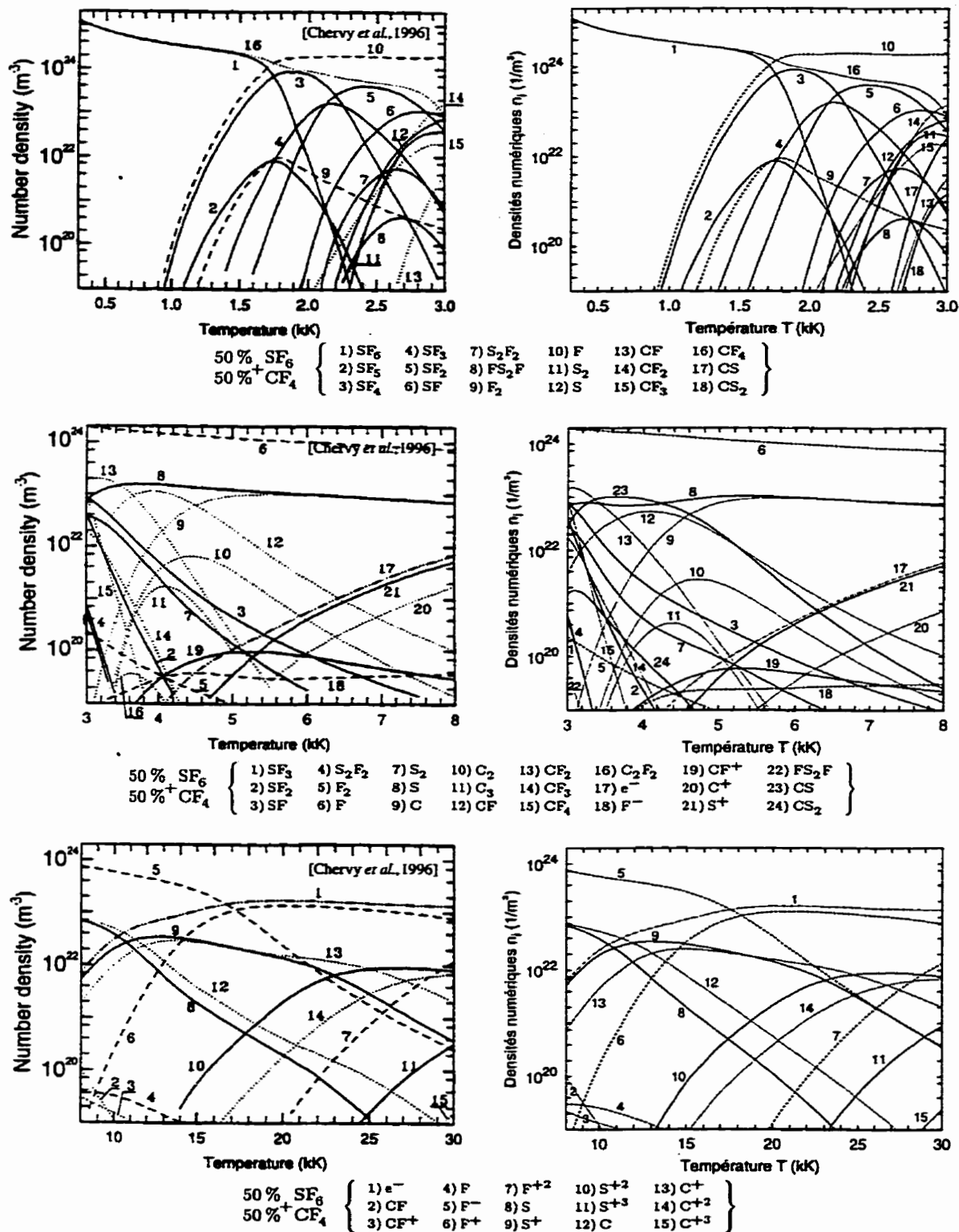


Figure 4.9: Composition chimique d'un mélange 1:1 de SF_6 et CF_4 à une pression de 1 bar — Comparaison des résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]

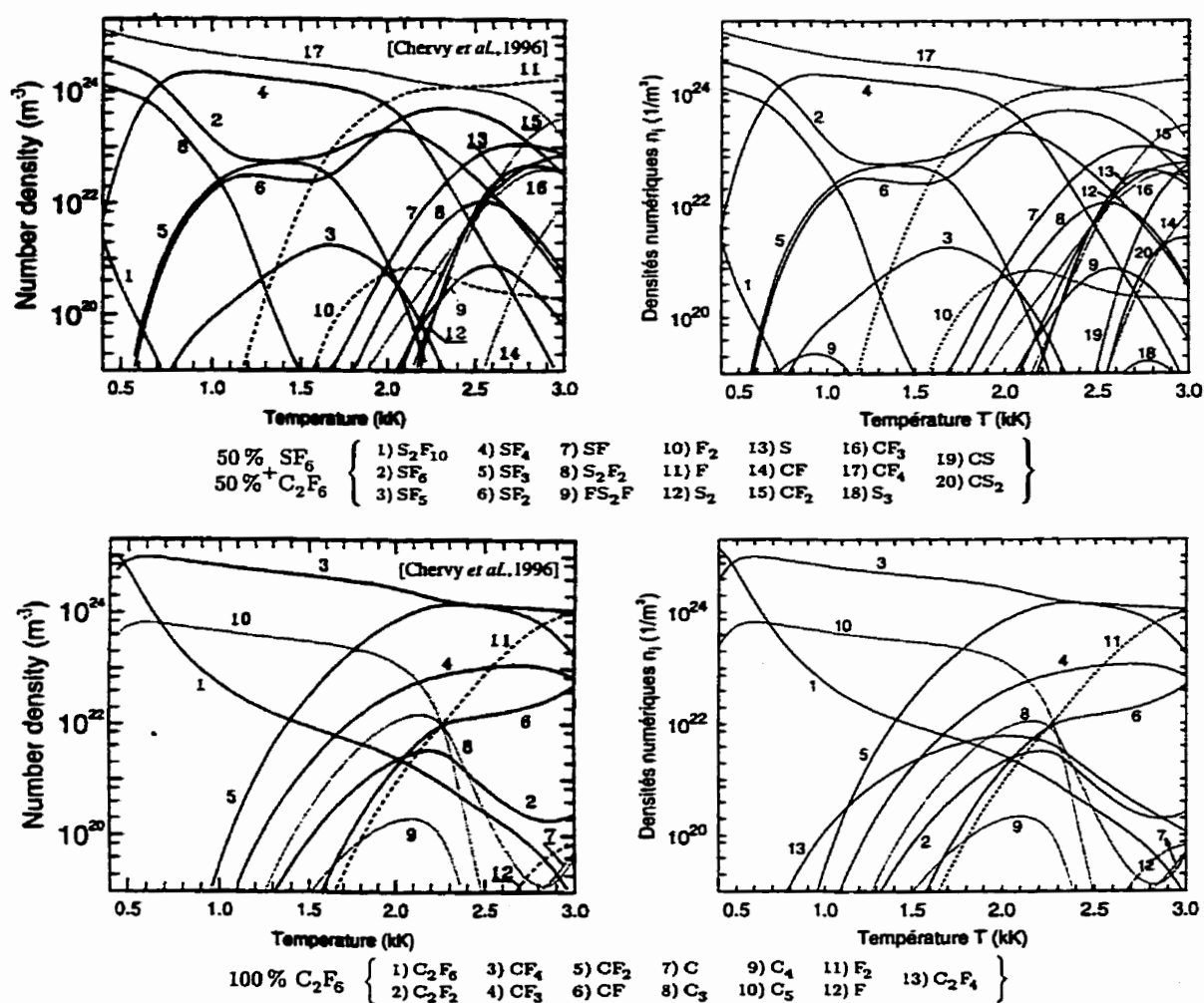


Figure 4.10: Compositions chimiques d'un mélange 1:1 de SF_6 et C_2F_6 et du C_2F_6 pur à une pression de 1 bar — Comparaison avec [Chervy et al., 1996]

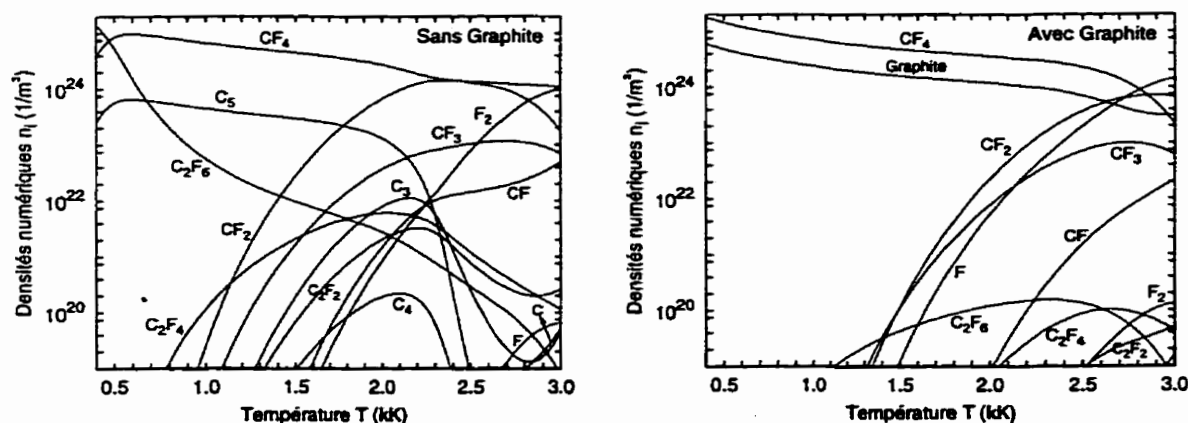


Figure 4.11: Composition chimique du C_2F_6 pur à une pression de 1 bar — Résultats obtenus sans graphite et avec graphite

4.11.4 Temps de calcul

Nous avons procédé à une analyse de rapidité pour la procédure de calcul que nous avons implantée. Le tableau 4.5 affiche les temps CPU pour des mélanges présentant différents nombres d'éléments (charge incluse) ou d'espèces chimiques. Les calculs ont été réalisés pour 1000 points en température répartis entre 100 K et 10 000 000 K.

Tableau 4.5: Temps CPU pour différents mélanges gazeux (1000 points)

Mélange gazeux	# Éléments	# Espèces	Temps CPU
He	2	4	0.10 s
H ₂	2	7	0.15 s
N ₂	2	14	0.30 s
O ₂	2	15	0.30 s
Ar	2	20	0.30 s
H ₂ O	3	29	0.80 s
CO ₂	3	34	0.85 s
C ₂ F ₄	3	37	0.90 s
SF ₆	3	59	1.35 s
50 % SF ₆ + 50 % N ₂	4	79	1.85 s
50 % SF ₆ + 50 % C ₂ F ₄	4	86	2.20 s
50 % SF ₆ + 50 % CaF ₂	4	87	2.20 s
50 % SF ₆ + 50 % CuW	5	77	2.35 s
Air pur et sec	5	87	2.45 s
50 % Air + 50 % CH ₄	6	124	4.40 s

En se rapportant aux valeurs du tableau, il semblerait que le temps de calcul présente une dépendance qui est linéairement proportionnelle au nombre d'éléments du mélange.

Malgré que les temps affichés soient des plus courts et satisfassent de la sorte nos attentes, nous avons observé que quelque 40 % au moins n'est utilisé que pour l'évaluation de la fonction logarithme seulement et 30 % que pour l'interpolation des fonctions de partition. La procédure d'évaluation des fonctions de partition n'ayant pas vraiment été optimisée dans ce mémoire, et compte tenu du temps plutôt important qui y est consacré, nous croyons qu'il serait tout à notre avantage d'y voir.

4.11.5 . Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons introduit une méthodologie qui nous a conduit au développement d'une méthode de calcul de compositions chimiques... une méthode qui allie fiabilité, robustesse et rapidité. Nous avons également tenu à ce que notre méthode soit de la plus grande flexibilité et convivialité possible. Dans cet objectif précis, l'implantation numérique a été faite de façon à réduire à son strict minimum la quantité d'information ou données thermodynamiques qu'il nous faut spécifier.

Ce qu'il est important de retenir, c'est que l'introduction d'une base chimique permet vraiment d'optimiser à son plein potentiel le calcul de compositions chimiques. Ainsi, le système d'équations à résoudre s'en trouve réduit de manière significative et il n'y a plus de limitation quant au nombre d'espèces chimiques devant être prises en compte, ce qui rend possible le calcul de traces. L'emploi et la bonne gestion de la base nous permet également de bénéficier de plusieurs autres avantages majeurs:

- ① Réduction significative du temps alloué au calcul numérique.
- ② Aucune limitation concernant le nombre d'espèces chimiques.
- ③ Génération de compositions sur larges intervalles de température.
- ④ Possibilité de procéder au calcul précis de traces chimiques.
- ⑤ Complète automatisation du choix et de la gestion de la base.

Tout bien considéré, les résultats de compositions chimiques que nous avons obtenus montrent une assez bonne concordance vis-à-vis de ceux recueillis dans la littérature. Ce genre de calcul est cependant très sensible aux valeurs que prennent les fonctions de partition. De plus, l'omission d'une seule espèce peut avoir de fâcheuses conséquences.

En terminant, les exemples de validations précédents nous convainquent assez bien de l'attention toute particulière qu'il faut porter aux espèces condensées, notamment en ce qui a trait au graphite. Nous avons vu en effet que certains composés chimiquement instables tels le C_2F_4 ou le C_2F_6 réagissaient pour donner du graphite.

Chapitre 5

La matière à l'état de plasma

MAINTEANT que le calcul de compositions chimiques nous est assez familier, il serait normal de s'attendre à ce que l'on procède à l'évaluation des propriétés thermodynamiques. Mais ce sujet sera traité au chapitre suivant. Dans celui-ci, il sera surtout question des modifications qui doivent être apportées à notre formalisme afin qu'il puisse être généralisé aux cas des gaz non parfaits... comme les plasmas.

Ce chapitre vient donc en quelque sorte interrompre la bonne marche logique des choses. Mais il est important de le présenter car cela nous permettra d'obtenir une méthode de calcul complètement générale, et aussi de mieux comprendre ce qu'est un plasma. Après tout, l'arc électrique que l'on retrouve dans les disjoncteurs, pendant la phase de disruption, est essentiellement composé de matière à l'état de plasma.

5.1 Introduction aux plasmas

De nos jours, les plasmas couvrent un domaine d'application si vaste qu'il est presque impossible d'en fournir une description détaillée en seulement quelques pages. Cette section se veut donc une introduction à la fois brève et très modeste aux plasmas en général. Nous verrons de quoi ils sont faits, quels critères servent à leur classification, comment ils sont obtenus et quelles en sont les applications courantes.

Quoique cette section ne soit pas strictement essentielle à l'atteinte des objectifs poursuivis dans ce mémoire, elle permettra au lecteur de se faire une bien meilleure

idée de ce qu'est un plasma et de ce que cela implique comme effort de modélisation dans le cadre d'une approche numérique. Elle mettra également en perspective la place qu'occupent les arcs électriques dans la grande famille des plasmas.

5.1.1 Définition d'un plasma

Le terme "*plasma*" signifie en grec "matière informe". Il a été introduit pour la première fois en 1929 par le physicien américain Langmuir afin de désigner, dans les gaz ionisés, certaines régions équipotentielles électriquement neutres. Par la suite, le mot "plasma" s'est progressivement implanté, surtout en astrophysique, pour désigner un état dilué de la matière analogue à un gaz mais constitué de particules chargées.

Encore aujourd'hui, on entend par plasma toute substance gazeuse qui possède suffisamment d'énergie thermique pour qu'il y ait présence de particules chargées en quantité non négligeable. Définis de cette façon, les plasmas peuvent être interprétés comme le quatrième état de la matière, faisant suite dans l'échelle des températures aux trois autres états classiques que sont les solides, les liquides et les gaz.

Les plasmas constituent un système thermodynamique complexe qui comprend, outre les particules chargées, des atomes neutres ainsi que des photons, ces derniers étant continuellement émis et réabsorbés par le milieu environnant. On est amené à introduire le degré d'ionisation α d'un gaz. Ce dernier est défini comme le rapport des particules chargées sur le nombre total de particules du système. Selon les situations, α peut varier depuis des valeurs extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-10} par exemple, jusqu'à l'unité, dans quel cas nous avons un plasma complètement ionisé.

Par convention, le seuil d'ionisation nécessaire pour que l'on soit en présence d'un plasma est établi à $\alpha = 10^{-3}$. Pour des degrés d'ionisation plus petits, il est préférable de parler de gaz faiblement ionisé car les interactions prédominantes ne se font plus entre particules chargées mais entre particules neutres. Il en résulte que les propriétés mécaniques du milieu (ondes acoustiques, propriétés thermodynamiques, coefficients de transports, écoulements, etc.) deviennent similaires à celles des gaz neutres.¹

¹Ce qui n'est absolument pas le cas des propriétés électromagnétiques (ex: indice de réfraction).

5.1.2 Propriétés des plasmas

Les plasmas se distinguent des gaz neutres classiques principalement par la nature des interactions qui se manifestent entre les particules chargées. Le comportement particulier des plasmas résulte en effet du long rayon d'action de la force coulombienne. Par conséquent, il en découle certaines propriétés très intéressantes:

❶ **Le plasma est un milieu à comportement collectif**

De façon générale, la force d'interaction dans un gaz neutre est à courte portée et varie approximativement en $1/r^7$. Mais dans le cas des particules chargées, la situation est à l'opposée car la force d'interaction varie selon $1/r^2$, ce qui est considéré comme étant de longue portée. Cela signifie que chaque particule chargée a la possibilité d'interagir simultanément avec un très grand nombre d'autres particules. Le plasma est donc un milieu à comportement collectif.

❷ **Le plasma est un milieu macroscopiquement neutre**

Dans un plasma, les particules chargées se meuvent de façon aléatoire. Malgré cela, elles ne peuvent se déplacer trop loin les unes par rapport aux autres du fait des forces coulombiennes. Il en résulte qu'il existe une distance maximale r_d , appelée longueur d'écran de Debye, au-delà de laquelle le potentiel de Coulomb n'agit plus, ou encore, au-delà de laquelle il ne peut y avoir de déséquilibre entre les charges positives et les charges négatives. Tout volume de plasma de dimension supérieur à r_d peut donc être considéré comme globalement neutre.

❸ **Le plasma est un milieu électriquement conducteur**

La présence d'électrons libres dans un plasma peut rendre le passage du courant électrique aussi aisé que cela l'est dans le cas des métaux. Cependant, dans d'autres situations, les plasmas présentent un comportement complètement opposé à celui des conducteurs métalliques. Par exemple, le plasma peut devenir, sous certaines conditions, un milieu très fortement diélectrique (c.-à-d. mauvais conducteur) en ce qui concerne le propagation des ondes électromagnétiques.

Le plasma est également un milieu complexe où les propriétés ondulatoires font place à un riche éventail de phénomènes physiques. De plus, les valeurs de température

élevées que l'on y retrouve amènent des situations peu communes. À titre d'exemple, un plasma d'argon maintenu à une température de 8000 K et une pression de 1 bar possède la conductivité thermique du granit, la viscosité de l'eau et une conductivité électrique proche de celle du cuivre métallique. De par leur faible densité, les plasmas conservent cependant certaines propriétés typiques des gaz... par exemple, ils ont une compressibilité et une chaleur spécifique très élevées.

5.1.3 Longueurs fondamentales

Dans un plasma, l'étude des phénomènes collisionnels fait généralement intervenir certaines longueurs fondamentales. On peut s'en donner une idée générale en consultant l'ouvrage [DELCROIX & BERS, 1994]. Pour ce mémoire, il est surtout important de définir les quantités d_e et τ_d , soit la distance inter-électron et la longueur de Debye:

Distance inter-électron : $d_e = n_e^{-\frac{1}{3}}$ Longueur d'écran de Debye : $\tau_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{e^2 \sum_i^N Z_i^2 n_i}}$	(5.1)
---	-------

où la somme sur l'indice i est une somme sur les N espèces chimiques que contient le plasma. Quant à n_i et Z_i , ils correspondent au nombre de particules par unité de volume et au nombre de charge de l'espèce i (par exemple, $Z = -1$ pour l'électron).

Dans les plasmas, les ions présentent tous dans leur voisinage un excès d'électrons. Il s'en suit que le champ coulombien d'un ion se trouve écranté par le nuage d'électrons qui lui sont corrélés. Le même mécanisme est responsable de la quasi-neutralité que l'on observe pour tout volume de plasma d'une certaine dimension ($\approx \tau_d$). La longueur de Debye représente en fait la longueur d'écran au-delà de laquelle les corrélations entre les particules chargées atténuent exponentiellement le potentiel de Coulomb.

L'expression obtenue en (5.1) pour la longueur d'écran de Debye dérive d'une analyse de l'équation de Poisson pour la distribution de la charge d'espace. Nous nous rendons compte que le phénomène d'écran croît avec la densité de particules

chargées mais qu'il décroît avec l'énergie thermique du plasma. Les mécanismes d'écrantage dans les plasmas revêtent une importance capitale car ils permettent, en mécanique statistique, une étude approfondie des coefficients de transports (conductivité électrique, conductivité thermique, coefficients de diffusion, viscosité, etc.).²

5.1.4 Paramètres de base

De par leur agitation thermique très élevée, les électrons d'un plasma sont des particules qui interviennent de façon prépondérante dans presque tout processus physique (rayonnement, distribution d'énergie) ou chimique (formation ou bris de structures moléculaires). Pour cette raison, les deux paramètres les plus importants pour la caractérisation des plasmas sont la température électronique T_e (ou l'énergie électronique moyenne dans le cas des plasmas hors d'équilibre) et la densité d'électrons n_e .

5.1.5 Classification des plasmas

La grande diversité des plasmas fait en sorte que leur classification est loin d'être triviale. En fait, il existe plusieurs critères de classification, que ce soit le type d'application pour lequel le plasma est destiné, ou les moyens par lesquels il a été créé, ou les propriétés ondulatoires qui le caractérisent, ou bien encore certains de ses paramètres physiques. La classification des plasmas n'est donc pas unique.

Classification générale des gaz ionisés: trois grandes familles

- ❶ **Les gaz faiblement ionisés ($\alpha < 10^{-3}$):** ce sont des milieux dans lesquels les électrons et les ions se déplacent dans une mer de particules neutres. On observe par conséquent que la dynamique des particules chargées est essentiellement déterminée par les collisions binaires avec les particules neutres.
- ❷ **Les gaz fortement ionisés sans interactions:** ce sont des gaz dilués (ex: vent solaire, accélérateurs de particules) dans lesquels la trajectoire des particules est déterminée le plus souvent par des champs électromagnétiques externes.

²Ils permettent également de mieux comprendre pourquoi on observe autour de toute électrode introduite dans un plasma la formation d'une petite gaine de charge opposée (de dimension $\approx r_d$).

- ③ **Les gaz fortement ionisés avec interactions:** ce sont des milieux pour lesquels les interactions coulombiennes, dites collectives, déterminent essentiellement la dynamique des particules. La figure 5.1 montre que pour ce genre de

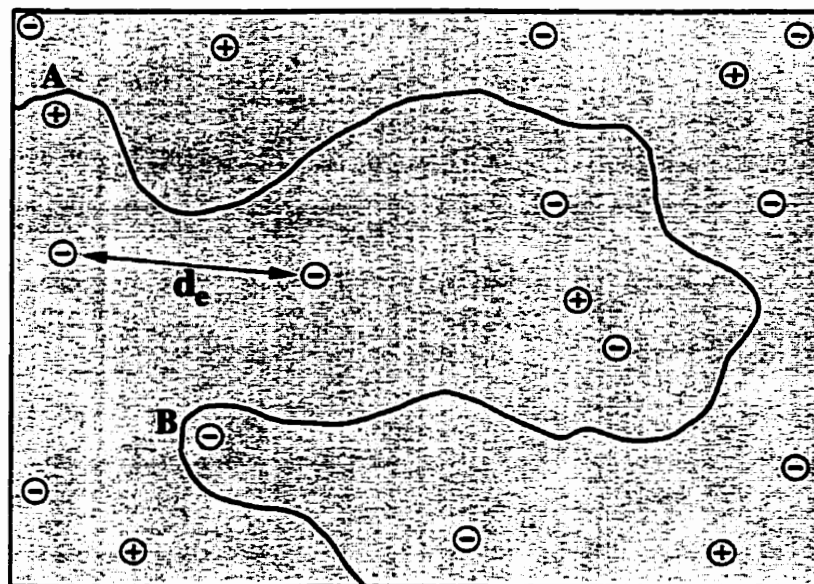


Figure 5.1: *Interactions collectives dans un plasma*

plasma, les collisions proches (points A et B) sont des phénomènes relativement rares. Elles jouent un rôle certainement moins important que la somme des interactions lointaines et multiples dont l'action sur la trajectoire est représentée par de petites déviations aléatoires (mouvement brownien).

Nous pouvons maintenant introduire deux autres longueurs fondamentales, soit le libre parcours moyen ℓ_m et la longueur r_o de Landau. La longueur de Landau représente la distance critique au-dessous de laquelle toute interaction binaire entre particules chargées est considérée comme une véritable collision.

Classification générale des plasmas selon T_e et n_e

Il est intéressant de classer les plasmas selon les valeurs que prennent les deux paramètres de bases, soit la température électronique T_e et la densité d'électron n_e . À titre d'exemple, nous retrouvons au tableau 5.1 les valeurs typiques de T_e et n_e pour certains plasmas que l'on rencontre dans les divers domaines de la physique.

Tableau 5.1: Classification des plasmas en fonction de T_e et n_e

PLASMAS TYPIQUES	T_e (K)	n_e (1/m ³)
Gaz faiblement ionisés		
① Ionosphère (altitude: 70 km)	$10^{2.5}$	10^9
② Ionosphère (altitude: 250 km)	10^3	$10^{11.5}$
③ Flamme de combustion	10^3	10^{15}
④ Gaz interstellaire	$10^{3.5}$	10^6
Plasmas cinétiques classiques		
⑤ Arc électrique à faible courant	10^4	10^{17}
⑥ Arc électrique à fort courant	10^5	10^{21}
⑦ Vent solaire	10^5	$10^{6.5}$
⑧ Explosion nucléaire	10^6	10^{26}
⑨ Couronne solaire ($r \approx 1.6 R_\odot$)	$10^{6.5}$	10^{13}
⑩ Plasma de tokamak	10^7	10^{20}
Plasmas denses (corrélés ou dégénérés)		
① Électrons dans les métaux	$10^{2.5}$	10^{29}
② Convertisseur M.H.D.	10^3	10^{22}
③ Plasma produit par laser	10^5	10^{25}
④ Intérieur des naines blanches	10^7	10^{38}
⑤ Intérieur des étoiles	$10^{7.5}$	10^{33}
Plasmas relativistes		
⑥ Supernovæ	10^{11}	10^{37}
⑦ Accélérateur synchrotron	10^{13}	10^6
⑧ Magnétosphère de pulsar	10^{16}	10^{18}

Les valeurs de T_e et n_e couvrent un domaine si grand qu'il nous faut recourir à une représentation logarithmique. À la figure 5.2 est présenté un diagramme de classification des plasmas. On y retrouve chacun des plasmas du tableau précédent.

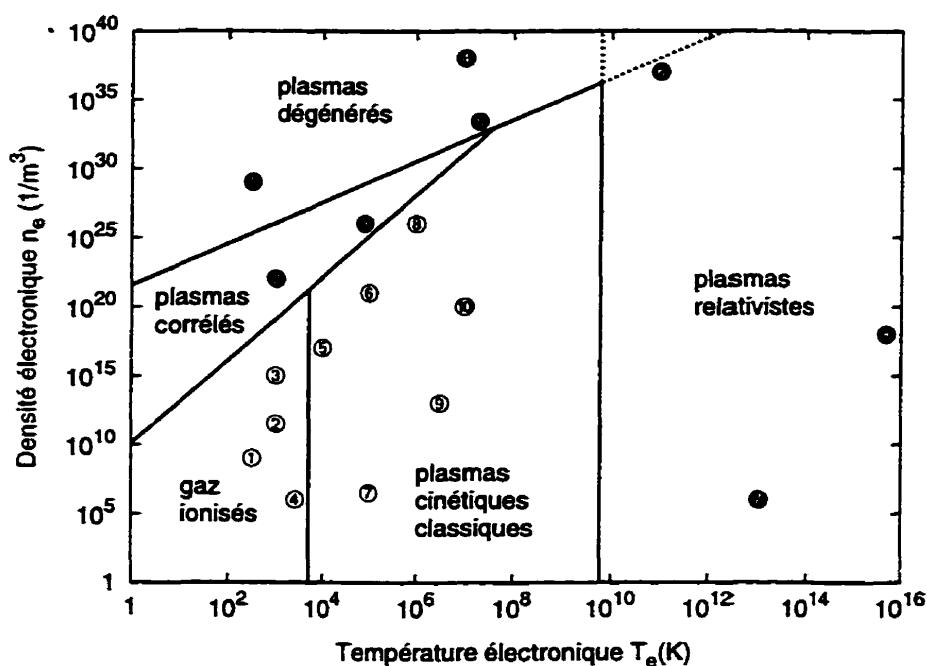


Figure 5.2: Diagramme de classification des plasmas

- ❶ **Plasmas cinétiques classiques:** Il s'agit de plasmas à faibles corrélations et non relativistes. Nous les rencontrons dans de nombreuses situations pratiques et ce sont ceux pour lesquels l'essentiel de ce mémoire est consacré. Ces plasmas obéissent habituellement à la triple inégalité forte $r_e \ll d_e \ll r_d \ll \ell_m$.
- ❷ **Plasmas corrélés classiques:** Ces plasmas, dits à fort couplage, sont suffisamment corrélés pour que leur énergie de liaison ne soit plus négligeable devant l'énergie d'agitation thermique. Toutefois, les corrélations n'étant pas de nature quantique, un traitement classique demeure envisageable.
- ❸ **Plasmas dégénérés:** Ces plasmas sont constitués de matière tellement dense qu'ils sont dégénérés quantiquement. Cela signifie que les propriétés ondulatoires des particules prédominent sur leurs propriétés corpusculaires. Les plasmas denses ne sont pas très bien connus, car ils sont assez difficiles à reproduire.

- ④ **Plasmas relativistes:** Les plasmas relativistes ont une énergie au repos non négligeable devant leur énergie d'agitation thermique. En d'autres mots, les particules de ces plasmas possèdent une énergie d'agitation thermique extrêmement élevée, ce qui leur confère une vitesse proche de celle de la lumière.

5.1.6 Applications des plasmas

De nos jours, l'étude des plasmas joue un rôle très important dans de nombreuses branches de la physique. D'ailleurs, les astrophysiciens ne se plaisent-ils pas à répéter que plus de 99 % de l'Univers connu est constitué de matière à l'état de plasma?

Bien que la physique fondamentale continue d'y faire l'objet de contributions importantes, une grande partie des recherches faites en physique des plasmas est motivée par des applications de tout genre. Parmi celles-ci, nous retrouvons:

- ① **Fusion thermonucléaire contrôlée:** L'objectif poursuivi paraît futuriste: la domestication des réactions de fusion nucléaires afin d'en obtenir une source d'énergie de remplacement à la fois fiable, rentable et renouvelable. Encore au stade de la recherche et de l'expérimentation, l'approche qui recueille le plus d'attention est celle du confinement magnétique (le Tokamak).
- ② **Physique de l'environnement spatial:** Étude des étoiles et du vent solaire, deux formes distinctes de plasmas. Étude de la haute atmosphère, de ses propriétés diélectriques et applications au domaine des télécommunications. Explosions nucléaires et frottement atmosphérique versus télécommunications.
- ③ **Pompage laser:** Dans les lasers à gaz, il est possible d'utiliser un plasma pour provoquer l'excitation et la transition des niveaux d'énergie atomiques.
- ④ **Chimie analytique:** Analyse d'espèces chimiques ou de composition chimiques. La composition chimique d'une substance peut être déterminée par utilisation de la spectroscopie optique ou de masse sur un échantillon à l'état de plasma excité. C'est une méthode très sensible dont la grande précision convient plutôt bien pour l'étude des traces ou des ultra-traces.

- ⑤ **Chimie de synthèse:** Les électrons interviennent de façon prépondérante dans les réactions chimiques. Dans un plasma, l'agitation électronique très élevée permet ainsi d'obtenir un rendement énergétique supérieur à celui de la chimie conventionnelle. Certains produits peuvent être synthétisés directement, sans avoir recours à des filières complexe comme celle du pétrole et de ses dérivés.
- ⑥ **Incinérateurs à plasmas:** Pour les mêmes raisons que la chimie de synthèse, les incinérateurs à plasma sont voués à un avenir prometteur. Dans certains cas, la destruction de produits nocifs ou polluants peut atteindre une efficacité supérieure à 99.99 %, de quoi laisser les environmentalistes rêveurs...
- ⑦ **Traitement de surface:** Les plasmas permettent de modifier la surface des matériaux soit par ablation, par réaction chimique (oxydation, nitruration) ou par dépôt de couches minces (diamant). Le marché du traitement des surfaces est en forte croissance et chaque année, de nouvelles applications voient le jour.
- ⑧ **Éclairage au plasma:** L'éclairage représente un marché important où les avancées se font encore hésitantes. Malgré tout, les plasmas permettent déjà de développer des lampes à incandescence dont le rendement énergétique et la durée de vie sont très supérieures à celles d'aujourd'hui.
- ⑨ **Sources ioniques:** Les sources d'ions sont utilisées principalement en physique nucléaire, en microélectronique ainsi qu'en médecine nucléaire. Les sources d'ions à haute vitesse font également l'objet de recherches intensives pour le développement de systèmes de propulsion ionique. Ces systèmes sont utilisés comme petits moteurs d'appoint sur les véhicules spatiaux ou les satellites.
- ⑩ **Soudure et découpe de matériaux:** Le marché de la soudure et de la découpe de matériaux par torche à plasmas est en pleine expansion.

Les plasmas se retrouvent ainsi à la croisée de nombreux domaines de recherche et d'applications prometteuses. Dans ce contexte, on comprend maintenant un peu mieux pourquoi les recherches en physique du plasma ont le vent dans les voiles.

Les applications pour lesquelles ce mémoire est surtout destiné consistent en des appareillages électriques commerciaux ou industriels comme les disjoncteurs et fusibles à haute tension, les torches à plasma, etc. Dans la plupart des cas, les plasmas que l'on y retrouve se situent très près de l'équilibre thermodynamique local (ETL) et possèdent une température caractéristique de l'ordre de 10 000 K. On réfère souvent à ces derniers par l'expression "*plasmas thermiques*". Généralement, on distingue parmi les plasmas thermiques les plasmas d'arc ainsi que les plasmas inductifs:³

- ❶ **Les plasmas d'arc** sont obtenus suite à une décharge électrique en courant continu ou alternatif. Le plasma se forme alors, dans une étape transitoire, par un processus dit d'avalanche électronique que l'on appelle phase de disruption. Les électrodes entre lesquelles se manifeste le champ électrique sont forcément en contact avec le plasma, d'où une usure prématurée par ablation.
- ❷ **Les plasmas inductifs** sont obtenus par l'application d'une champ électrique alternatif à haute fréquence. Le plasma ainsi créé peut être entretenu dans un régime stationnaire aussi longtemps que l'on le désire. La bobine d'induction qui génère le champ d'activation peut être maintenu à l'écart de l'arc, ce qui permet de la protéger de l'environnement hostile que constitue le plasma.

5.1.7 Niveaux de modélisation

De par leur nature fort complexe, les plasmas sont des milieux dans lesquels on retrouve une physique à la fois très variée et très riche. La physique des plasmas est en effet une discipline exigeante qui fait appel à l'électromagnétisme, l'hydrodynamique, la mécanique statistique ainsi que la physique atomique. De plus, bien que les forces entre les particules nous soient connues de manière exacte, une analyse théorique demeure compliquée et ne rend pas toujours compte des divers phénomènes qui prennent place au sein d'un plasma. Il faut alors recourir à la modélisation numérique. Nous pouvons distinguer trois niveaux de modélisation. En partant du plus simple:

³En laboratoire, il existe une autre façon de créer un plasma. Il s'agit de l'excitation par rayonnement laser, ce qui permet d'obtenir des plasmas très fortement ionisés ou même multi-ionisés.

- ❶ **Les trajectoires individuelles:** Dans cette description, les trajectoires des particules obéissent uniquement aux champs électrique et magnétique $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ du plasma, généralement imposés de l'extérieur. Les collisions, y compris les interactions coulombiennes, sont complètement négligées de telle sorte que l'on ne tient pas compte de façon auto-consistante ni de l'agitation thermique, ni des micro-champs engendrés par le mouvement individuel des particules chargées.
- ❷ **Le modèle hydrodynamique:** Ce modèle repose sur l'hypothèse du milieu continu. Dans une telle description, les paramètres descriptifs consistent en des valeurs macroscopiques moyennes. Les collisions entre particules sont prises en considération mais l'attention est en majeure partie portée sur le comportement du fluide à l'échelle de petits volumes de contrôle. On suppose, d'une part, que ces volumes de contrôle sont suffisamment petits pour permettre le passage au milieu continu. D'une autre part, il faut que de tels volumes contiennent des particules en assez grand nombre pour que les fluctuations statistiques y soient négligeables, conduisant ainsi à des valeurs moyennes bien centrées.

Le plasma est constitué d'un ou plusieurs fluides que l'on caractérise par une vitesse moyenne locale. Le mouvement de ces fluides engendre des champs moyens $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ que l'on prend en compte de façon auto-consistante dans les équations du mouvement. Les particules chargées en mouvement font apparaître une densité de courant qui introduit un couplage de ces champs. Les équations de Maxwell, la loi d'Ohm ainsi que les modèles de chimie et de rayonnement appropriés sont donc incorporés directement dans le modèle hydrodynamique pour être résolus conjointement avec les équations de la dynamique des fluides.

- ❸ **La théorie cinétique:** Il s'agit d'entre toutes les descriptions celle la plus fine. On recourt dans ce modèle aux fonctions de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ données par l'équation de Boltzmann. Le modèle cinétique permet de déterminer, à l'aide de procédés statistiques, la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ en tenant compte de façon auto-consistante des interactions collisionnelles ainsi que, cette fois-ci, des micro-champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ (et non plus des champs moyennés dans l'espace).

La modélisation d'un plasma n'est certes pas chose aisée. En plus d'être assujettie à la mécanique des fluides compressibles, celle-ci doit en effet pouvoir tenir compte d'une multitude de phénomènes physiques que l'on ne rencontre pas normalement dans les gaz ordinaires non réactifs. Ainsi, le rayonnement, les réactions chimiques, les processus collisionnels, la propagation d'ondes et les interactions électromagnétiques représentent autant de phénomènes complexes qui ont chacun leurs propres difficultés de modélisation. La description d'un plasma devient encore moins évidente du fait que les particules soient chargées et qu'elles se comportent ainsi collectivement.

Lorsque possible, il est préférable de porter son attention sur un aspect à la fois du plasma. Par exemple, les réactions chimiques peuvent, sous certaines conditions, être considérées comme complètement indépendantes du rayonnement et de la dynamique du fluide, c'est-à-dire libres de toute influence externe. La chimie est donc un aspect des plasmas que l'on peut traiter séparément, ce qui en facilite grandement son étude. Dans le cas où il y aurait présence de couplage entre certains phénomènes physiques, il deviendrait nécessaire de recourir à une approche auto-consistante, par exemple la théorie cinétique des gaz, dans laquelle chacune des influences serait prise en compte.

5.2 Rayonnement dans les plasmas

Fondamentalement, le rayonnement électromagnétique, quel qu'il soit, possède une seule et même origine: il s'agit de la manifestation directe observée lors de *toute accélération ou décélération* d'une ou plusieurs *particules chargées*. En dépit de cet état de fait, la nature ambivalente du rayonnement, à savoir tantôt corpusculaire tantôt ondulatoire, amène très souvent des lacunes importantes au niveau de sa conceptualisation. En conséquence, la quantification de l'électromagnétique aussi bien que la notion de quanta (photons) peuvent s'avérer nécessaires à son étude détaillée.

Concrètement, le rayonnement se rapporte aux états excités des atomes et des ions ainsi qu'aux interactions de nature coulombienne qui prennent place entre les particules chargées d'un plasma. C'est que les plasmas, à la limite certains gaz ionisés, possèdent suffisamment d'énergie pour exciter les atomes de leur état fondamental vers

des états d'excitation radiatifs. De surcroît, on assiste à des réactions d'ionisation qui viennent expliquer la présence des particules chargées que sont les ions et les électrons libres. On retrouve essentiellement trois mécanismes distincts de rayonnement:

- ① **Transition lié→lié:** Transition d'un électron de liaison d'un niveau d'excitation radiatif vers un niveau de moindre excitation, ou vers le niveau fondamental.
- ② **Transition libre→lié:** Capture d'un électron libre sur un niveau de liaison.
- ③ **Transition libre→libre:** Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) suite à une collision impliquant un électron libre et une autre particule, chargée ou non.

Remarquons que dans quelques rares exceptions, il est possible qu'un milieu émette des photons sans qu'il ne s'agisse nécessairement d'un plasma ou d'un gaz ionisé, puisqu'il suffit que les particules se trouvent dans un état d'excitation non ionisé.

Interaction rayonnement-matière

La matière crée, annihile et diffuse le rayonnement par interactions microscopiques avec les constituants atomiques du milieu. Cependant, la condition de gaz parfait nécessite que l'interaction entre la matière et la radiation demeure faible. La matière est également à l'origine d'un indice de réfraction, éventuellement variable dans le temps comme dans l'espace. Ce sont les effets de réfraction, essentiellement macroscopiques, qui gouvernent les phénomènes de propagation des ondes dans les plasmas.

Épaisseur optique et corps noir

L'évaluation quantitative du rayonnement émis par un plasma nécessite la prise en compte de son *épaisseur optique*. Un plasma est dit *optiquement épais* lorsqu'il présente une distribution spectrale qui est celle du *corps noir*. Le plasma absorbe et émet alors du rayonnement sur l'ensemble du domaine spectral, d'où l'appellation d'absorbeur parfait. Les plasmas *optiquement minces* présentent quant à eux des raies d'absorption et d'émission bien définies le long du domaine spectral. Ces raies sont issues des *règles de sélection quantiques* qui déterminent les transitions permises entre les niveaux d'énergies de rotation, de vibration et électroniques des particules.

5.3 Équilibre dans les plasmas

La théorie et les développements présentés dans ce mémoire reposent essentiellement sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Au chapitre 3 précédent, nous avons vu brièvement que la notion même d'équilibre thermodynamique réfère à la fois à celles d'équilibre thermique et d'équilibre chimique. Nous savons par conséquent que la condition d'équilibre chimique se traduit par la loi d'action de la masse. Mais qu'en est-il au juste de l'équilibre thermique? Comment doit-il être interprété?

À la limite classique des milieux non dégénérés, l'équilibre thermique doit reposer sur une distribution des états d'énergie qui est maxwellienne. En d'autres mots, il faut que nous soyons en présence d'une distribution statistique de Maxwell-Boltzmann (se référer à la section 2.4.5). L'équilibre thermique est ce qui permet de définir de façon précise la notion de température d'un système. Autrement, on ne pourrait parler que de la valeur moyenne de l'énergie, et encore faudrait-il en préciser la distribution.

Équilibre Thermodynamique Complet (ETC)

Les milieux gazeux, ou de façon plus générale les plasmas, peuvent être considérés comme un ensemble thermodynamique complexe comprenant plusieurs types de particules (atomes ou molécules... neutres, excités ou ionisés) ainsi que du rayonnement électromagnétique (photons). Il y aura *équilibre thermodynamique complet* s'il y a suffisamment d'interactions entre les diverses composantes du système de telle sorte que *chaque type de processus* de transfert d'énergie verra son action rigoureusement compensée dans la direction inverse. Cette exigence porte communément le nom de *réversibilité microscopique* ou, plus simplement, de *micro-réversibilité*.

Équilibre Thermodynamique Local (ETL)

De toute évidence, les systèmes non isolés, pour lesquels il peut y avoir perte ou gain d'énergie, ou de matière, ne sont guère favorables à l'établissement d'un équilibre qui soit constant et uniforme. Dans ce cas, nous devons recourir au concept d'*équilibre thermodynamique local*. Dans un plasma inhomogène, par suite d'un gradient de densité de particules (diffusion) ou d'un gradient de température (flux thermique),

ou encore dans un milieu homogène mais optiquement mince (flux radiatif), nous nous retrouvons avec un flux net d'énergie à travers le système, un mécanisme irréversible du point de vue de la thermodynamique. En contrepartie, si le transfert local d'énergie est faible par rapport à l'énergie totale en ce point ou, de façon équivalente, si la différence d'énergie entre points voisins du système est faible, alors on pourra assumer qu'il y a équilibre thermodynamique de façon locale seulement (ETL).

D'un point de vue microscopique, l'état thermodynamique d'un plasma est déterminé par une variété de processus élémentaires (collision, excitation, dissociation, ionisation, absorption-émission de photons) à partir desquels les diverses composantes interagissent entre elles. Un grand nombre de ces processus ne sont non seulement irréversibles (diffusion, viscosité, conduction thermique, réactions chimiques, etc.) mais se manifestent également de façon simultanée dans les plasmas. Dans les cas les plus extrêmes, il pourra même y avoir dépeuplement de certains intervalles d'énergies.

Rayonnement et équilibre

La linéarité des équations de l'électromagnétisme (principe de superposition) exprime le fait que les photons ne peuvent pas interagir entre eux. Un gaz de photons constitue donc un gaz parfait. En fait, trop parfait, puisque l'absence complète d'interactions n'y permet l'établissement d'aucune forme d'équilibre thermodynamique. Ainsi, le seul mécanisme par lequel l'équilibre peut être possiblement atteint, au niveau de la radiation, consiste en l'absorption et l'émission de photons par la matière.

Dans les plasmas, c'est sur la base des interactions entre les particules et les photons que s'établit la répartition d'énergie entre les divers constituants. Dans le cas du corps noir, l'absence complète de raies d'absorption ou d'émission rend possible l'étude du rayonnement au moyen de l'équilibre thermodynamique. La situation est cependant plus complexe pour les milieux optiquement minces, où il y a émission de radiation dans un domaine spectral donné. Du point de vue de l'équilibre, la micro-réservibilité n'est pas parfaite mais la situation n'est pas pour autant désespérée puisque des mécanismes de *compensation impropre* vont se développer afin de relayer et suppléer les processus qui nécessiteraient normalement l'absorption de photons.

5.4 Plasmas non parfaits

Sous des conditions de forte ionisation et de pression élevée, les plasmas ne satisfont plus l'approximation du gaz parfait. L'énergie potentielle d'interaction des plasmas est suffisamment élevée pour que les propriétés du gaz soient légèrement modifiées. Par exemple, il se manifeste dans les plasmas une pression inter-particulaire qui vient se superposer à la pression cinétique classique. Si l'on tient absolument à modéliser un gaz non parfait, il nous faut donc apporter quelques corrections à notre formalisme.

5.4.1 Théorie de limitation

La plupart des corrections dont nous tiendrons compte dans ce mémoire reposent sur la théorie de limitation. La théorie de limitation est cette démarche que nous avons brièvement abordée à la section 2.5.5 et qui consiste à déterminer, pour une particule donnée, quel est le dernier niveau d'énergie n^* sur lequel un électron peut encore se trouver dans un état de liaison. Nous avons vu que cela permettait d'éviter les problèmes de divergence lors de l'évaluation de la fonction de partition astrophysique:

$$z = g_0 + \sum_{n=1}^{n^*} g_n e^{-\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_0)} \quad (5.2)$$

Dans le cas hypothétique où une particule se trouverait isolée dans l'espace, à l'abri de toute perturbation électrostatique, le niveau d'énergie limite serait $n^* = \infty$.

En pratique cependant, une particule se trouvant dans un gaz, et à plus forte raison dans un plasma, n'est jamais complètement seule mais constamment sous l'influence des autres particules. Les interactions collisionnelles induisent alors des perturbations sur le champ coulombien dans lequel évoluent les électrons liés. La sommation de l'équation (5.2) doit donc être tronquée ($n^* < \infty$), ce qui affecte la valeur réelle de z .

5.4.2 Abaissement du potentiel d'ionisation

Dans le cas particulier des plasmas, les perturbations de potentiel ressenties dans le voisinage d'une particule proviennent essentiellement des micro-champs induits par les

électrons libres et les ions. Mais les électrons, très légers, ont une agitation thermique au moins 40 fois supérieure à celle des ions, beaucoup plus massifs. Le micro-champ que produisent les électrons est donc un champ à haute fréquence que l'on peut complètement négliger devant le champ ionique qui lui, est à basse fréquence.

En conséquence, puisque le potentiel coulombien ne subit que l'influence des ions (chargés positivement), les électrons liés peuvent alors être beaucoup plus facilement arrachés à la force centrale du noyau. Le résultat final est un *abaissement du potentiel d'ionisation*, c'est-à-dire de l'énergie nécessaire pour ioniser une particule.

Considérons une réaction d'ionisation où χ est le potentiel d'ionisation pour des conditions de gaz parfait et $\Delta\chi$ son abaissement induit par le champ ionique du plasma. Nous pouvons alors définir un potentiel d'ionisation réel χ^* de telle sorte que l'équation de Saha-Eggert (voir section 3.6) se réécrit de nouveau comme ceci:

$$\boxed{\frac{n_e n_X^+}{n_X} = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 \frac{z_X^+}{z_X} \right) \left(e^{-\frac{\chi^*}{kT}} \right)} \quad (5.3)$$

où $\chi^* = \chi - \Delta\chi$

Selon cette équation, le degré d'ionisation augmente exponentiellement en fonction de la température T et aussi en fonction de l'abaissement du potentiel d'ionisation $\Delta\chi$. L'abaissement du potentiel d'ionisation est donc une donnée relativement importante car c'est ce qui va permettre de connaître le degré d'ionisation réel d'un plasma.

Le calcul exact de l'abaissement du potentiel d'ionisation demeure quelque chose de très difficile. Il résulte d'une interaction complexe entre la force centrale du noyau, la structure électronique environnante et le micro-champ ionique. La démarche la plus simple consiste à approximer $\Delta\chi$ au moyen du potentiel qui est réellement perçu par les électrons liés. Considérons ainsi un électron appartenant à la dernière couche électronique et juste sur le point d'être arraché à son atome. En absence de micro-champs externes, le potentiel effectif ressenti par cet électron serait donné par:

$$V(r) = \epsilon_\infty - \frac{(Z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (5.4)$$

où r est la distance de l'électron au noyau et Z le nombre de charge pour l'atome pris dans son entier ($Z = 0$ pour les atomes neutres). La quantité ε_∞ représente le niveau d'énergie asymptotique correspondant à une distance r infini. Dans le cas d'un plasma, l'expression (5.4) doit être modifiée afin qu'elle puisse tenir compte de l'attraction électrostatique qu'exercent les ions sur les électrons liés et qui, par conséquent, abaissent le potentiel dans lequel ces derniers baignent.

La figure 5.3 schématise la façon dont varie le potentiel en fonction de la distance au noyau. La ligne pointillée ne tient pas compte de la correction due au champ ionique alors que celle qui est pleine indique le vrai potentiel coulombien tel que perçu par l'électron dans un environnement fortement ionisé. L'emplacement où les

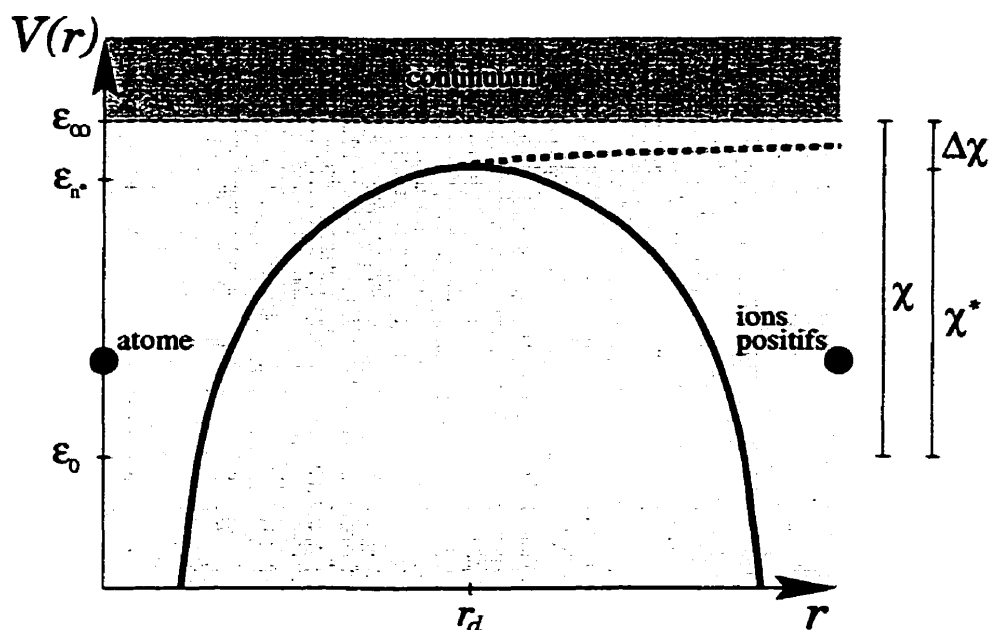


Figure 5.3: Potentiel de Coulomb pour un électron de couche externe

deux courbes se séparent correspond approximativement au dernier niveau d'énergie de liaison, là où l'influence de l'atome cesse d'avoir préséance sur celle du champ ionique. L'électron devient alors complètement libre et n'appartient plus à l'atome. Il devient une entité à part entière appartenant désormais au continuum d'énergie et contribuant, par le fait même, à la pression cinétique dans le plasma. La grande difficulté consiste maintenant à déterminer le plus précisément possible la distance r

à laquelle se produit l'ionisation ou, de manière équivalente, le niveau n^* d'énergie limite. Dans ce domaine, plusieurs théories se côtoient et donnent des résultats plus ou moins semblables [DRAWIN & FELENBOK, 1965]. Malgré cela, aucune n'est vraiment exacte car le nombre de paramètres en jeu est très élevé pour ce genre de problème. Il faut alors faire certaines approximations. Si l'on tenait absolument à une grande précision, il serait certainement préférable d'utiliser une approche auto-consistante.

Une approche à la fois simple et intéressante est la théorie de Debye-Hückel ou encore de Ecker-Weizel. Elle consiste à approximer la distance d'ionisation par la longueur r_d d'écran de Debye, une longueur caractéristique des plasmas que nous avons définis à l'équation (5.1). Physiquement, la théorie de Debye-Hückel est une approche qui fait beaucoup de sens car r_d représente justement la distance à laquelle l'influence d'une particule chargée cesse de se faire sentir. En se référant maintenant à la figure 5.3, nous trouvons que l'abaissement du potentiel s'exprime avec:

$$\Delta\chi = \varepsilon_\infty - \varepsilon_{n^*} \quad (5.5)$$

où ε_{n^*} nous est donné par la valeur du potentiel $V(r)$ évalué à $r = r_d$:

$$\varepsilon_{n^*} = \varepsilon_\infty - \frac{(Z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_d} \quad (5.6)$$

Nous arrivons ainsi à une forme relativement simple pour l'abaissement $\Delta\chi$:

$$\boxed{\Delta\chi = \frac{(Z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_d}} \quad (5.7)$$

Dans la littérature, par exemple dans [DIENEMANN, 1983], [ABBAOUI *et al.*, 1992] ou [ANDRÉ, 1996], l'expression (5.7) est très répandue pour l'approximation de $\Delta\chi$. Parmi les différentes théories portant sur ce champ d'étude, d'autres plus sophistiquées et mieux développées, comme dans [ECKER & KRÖLL, 1963], demeurent intéressantes, mais aucune n'est aussi simple d'utilisation que celle de Debye-Hückel.

5.4.3 Fonction de partition astrophysique

Nous avons vu que les perturbations sur le champ coulombien modifiaient le calcul de la fonction de partition astrophysique. Maintenant que l'équation (5.6) nous permet

de connaître le dernier niveau d'énergie de liaison, il devient possible de procéder par l'intermédiaire de (5.2) à l'évaluation de z . Pour fin d'exemple, la figure 5.4 nous montre la fonction z pour différentes valeurs d'abaissement du potentiel d'ionisation de l'atome d'argon. Les données présentées sont tirées de [DRAWIN & FELENBOK, 1965].

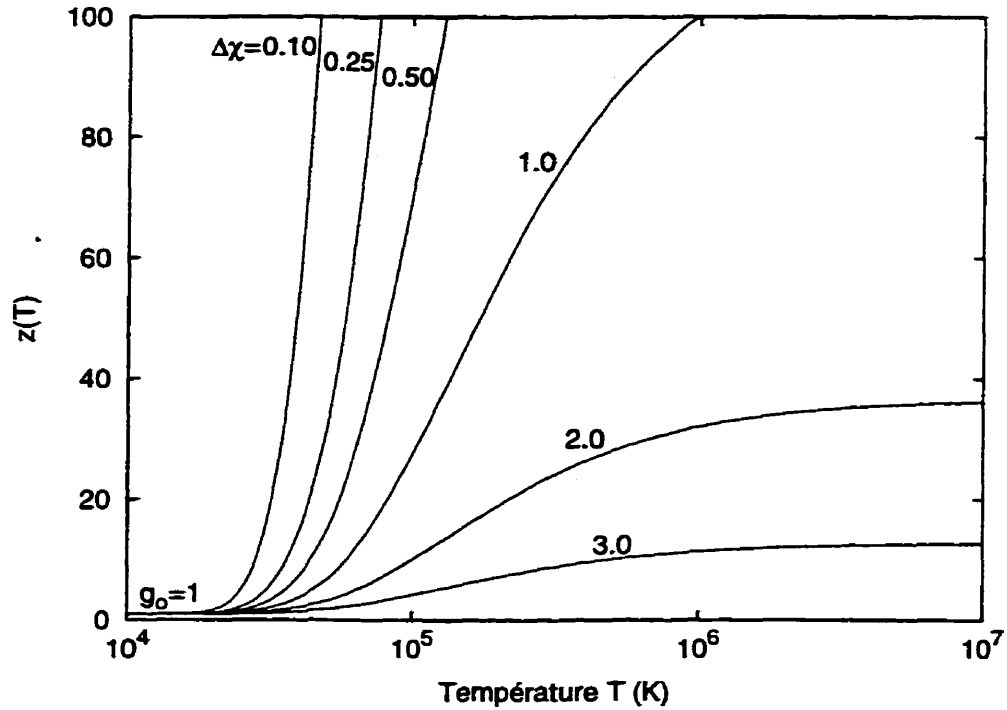


Figure 5.4: Fonction de partition astrophysique de l'atome d'argon Ar pour des abaissments de potentiel d'ionisation de 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 et 3 eV

Les valeurs de z que l'on retrouve dans [DRAWIN & FELENBOK, 1965] reposent sur la théorie de Unsöld. Celle-ci suppose que seul le dernier niveau d'énergie est réellement affecté par les perturbations du champ coulombien. Ainsi, il n'est pas nécessaire de recalculer tous les niveaux d'énergie ε_i en fonction de l'abaissement du potentiel d'ionisation.⁴ La résolution longue et fastidieuse de l'équation de Schrödinger n'a donc pas à être menée de manière répétitive. Bien qu'imparfaite et limitée, la théorie de Unsöld présente au moins l'avantage de la simplicité et de la rapidité.

⁴La réalité est autrement plus complexe puisque lors de très fortes perturbations électrostatiques, dans les gaz non parfaits, la structure électronique des particules peut être complètement chambardée, entraînant ainsi des modifications importantes sur la répartition des niveaux d'énergie.

5.5 Théorie statistique des gaz non parfaits

La théorie de limitation de Debye-Hückel n'est pas complète en soi dans la mesure où celle-ci ne nous apporte aucune information précise quant au calcul des propriétés thermodynamiques qui, rappelons-le, est l'objectif final de ce mémoire. Dans cette section, nous allons montrer que le formalisme développé au chapitre 3 peut être facilement modifié pour la prise en compte des interactions de nature coulombienne dans les gaz non parfaits. Nous développerons ainsi des expressions pour la pression inter-particulaire et l'énergie potentielle d'interaction dans les plasmas non parfaits.

5.5.1 Correction de Debye-Hückel

La véritable théorie de Debye-Hückel prend racine dans le formalisme de la mécanique statistique. En se reportant aux travaux de [EBELING *et al.*, 1976], cette dernière peut se traduire concrètement par une correction ΔF sur l'énergie libre de Helmholtz:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z + \Delta F \\ \Delta F &= \frac{kTV}{12\pi r_d^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{3}{3+n} \left(-\frac{r_a}{r_d} \right)^n \end{aligned} \quad (5.8)$$

où r_d et r_a sont respectivement la longueur d'écran de Debye et la distance effective de corrélation. Prenons note que le traitement de [EBELING *et al.*, 1976] ne demeure valide qu'à la condition que $r_a < r_d$, ce qui est toujours parfaitement bien vérifié à la limite du gaz classique. Dans l'approximation de Debye-Hückel, la distance r_a peut être exprimée en termes de la longueur d'onde de de Broglie λ_e pour un électron:

$$r_a \simeq \frac{\lambda_e}{8} = \frac{h}{8\sqrt{2\pi m_e kT}} \quad (5.9)$$

Quant à l'expression introduite en (5.1) pour la longueur d'écran de Debye, il est préférable ici de la réécrire en fonction des nombres de particules N_i et du volume V :

$$r_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kTV}{e^2 \sum_i^N Z_i^2 N_i}} \quad (5.10)$$

La correction ΔF pour l'énergie libre de Helmholtz va maintenant nous permettre de développer, sur la base des expressions de (2.97), les corrections appropriées pour la pression P , les énergies ε_0 des fondamentaux ainsi que l'énergie totale E du système.

5.5.2 Pression inter-particulaire

La correction sur la pression s'obtient simplement de la relation dérivative suivante:

$$\Delta P = - \left. \frac{\partial (\Delta F)}{\partial V} \right|_{T, \{N_i\}} \quad (5.11)$$

La substitution de l'équation (5.10) dans celle pour la correction ΔF nous permet d'obtenir une expression où ne figurent plus que les variables naturelles T , V , et N_i . En procédant ensuite avec l'équation (5.11), nous obtenons finalement une expression générale pour la pression inter-particulaire ΔP qui se manifeste dans un plasma:

$$\begin{aligned} P &= \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i n_i \right) kT + \Delta P \\ \Delta P &= - \frac{kT}{24\pi r_d^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{3(n+1)}{3+n} \left(-\frac{r_a}{r_d} \right)^n \end{aligned} \quad (5.12)$$

Nous observons que les interactions coulombiennes dans un milieu chargé induisent une pression inter-particulaire qui est négative. Ce résultat indique simplement que les interactions qui prédominent dans un plasma, soit celles du champ ionique moyen avec les couches électroniques supérieures, sont des interactions de nature attractive. L'abaissement en pression et, conséquemment, l'écart par rapport au modèle du gaz parfait seront d'autant plus important que le milieu sera fortement corrélé.

5.5.3 Abaissement des énergies de références

Tout comme la dépendance de ΔF sur V nous a donné l'abaissement en pression, celle sur les N_i va nous permettre de déterminer les corrections sur les énergies des niveaux fondamentaux ε_0 de chacune des espèces chimiques du milieu. Commençons

par considérer les corrections $\Delta\mu_i$ pour les différents potentiels thermochimiques:

$$\Delta\mu_i = \left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial N_i} \right|_{T,V,\{N_i\}} \quad (5.13)$$

Comment manipuler cette relation de manière à ce que les corrections ne se répercutent que sur les énergies de référence? Il faut tout d'abord développer $\Delta\mu_i$ sur la base des équations (3.14) et (3.20). Après simplifications, nous obtenons le résultat très simple:

$$\Delta\mu_i = \Delta\epsilon_{oi} \quad (5.14)$$

Le terme de droite de (5.13) peut également être développé à partir des relations (5.8) et (5.10). Après quelques subtilités algébriques, nous parvenons à l'expression:

$$\Delta\mu_i = -\frac{Z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{r_d} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{r_a}{r_d} \right)^n \quad (5.15)$$

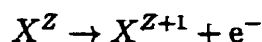
Nous sommes en présence d'une série géométrique alternée qui ne converge que si la condition $r_a < r_d$ est satisfaite. Cela nous amène finalement au résultat suivant:

$$\Delta\mu_i = -\frac{Z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{r_d + r_a} \right) \quad (5.16)$$

La combinaison de cette équation avec (5.14) donne l'abaissement des énergies ϵ_o :

$$\boxed{\Delta\epsilon_o(Z) = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{r_d + r_a} \right)} \quad (5.17)$$

Il serait à ce point-ci intéressant de voir comment se compare ce résultat vis-à-vis de la théorie présentée à la section 5.4. Considérons alors une quelconque réaction d'ionisation puis intéressons-nous à son potentiel d'ionisation. Soit la réaction:



Le potentiel χ d'ionisation est égal à la somme des énergies de référence des produits moins celle des réactifs (revoir section 3.7). Nous avons par conséquent:

$$\begin{aligned} \chi &= \epsilon_o|_{-1} + \epsilon_o|_{Z+1} - \epsilon_o|_Z \\ \Delta\chi &= \Delta\epsilon_o|_{-1} + \Delta\epsilon_o|_{Z+1} - \Delta\epsilon_o|_Z \end{aligned} \quad (5.18)$$

L'abaissement du potentiel d'ionisation s'obtient alors par substitution de (5.17):

$$\Delta\chi = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[(-1)^2 + (Z+1)^2 - Z^2 \right] \left(\frac{1}{r_d + r_a} \right) \quad (5.19)$$

Nous arrivons finalement à une expression qui n'est que légèrement plus raffinée que celle qui avait été obtenue en (5.7) sur la base d'une interprétation géométrique:

$$\boxed{\Delta\chi = -\frac{(Z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_d + r_a} \right)} \quad (5.20)$$

5.5.4 Énergie potentielle d'interaction

Une démarche semblable à celle qui a été faite pour la pression permet de déterminer l'abaissement sur l'énergie totale E du système. Il nous faut utiliser la relation:

$$\Delta E = \Delta F - T \left. \frac{\partial (\Delta F)}{\partial T} \right|_{V, \{N_i\}} \quad (5.21)$$

L'expression mathématique pour ΔE prend une forme assez complexe étant donné que r_a présente une dépendance sur la température. Néanmoins, puisqu'à la limite classique, les propriétés corpusculaires du plasma l'emportent complètement sur sa nature ondulatoire, il devient alors possible de formuler l'hypothèse $r_a \ll r_d$. De cette hypothèse s'obtient une forme simplifiée pour la correction de l'énergie du système:

$$\boxed{\Delta E = -\frac{kTV}{8\pi r_d^3}} \quad (5.22)$$

Il y a donc dans un plasma, par opposition à un milieu non ionisé, abaissement de l'énergie du système pour la simple et unique raison que les interactions coulombiennes facilitent d'ordinaire l'ionisation des différentes espèces en présence.

L'expression (5.22) permet maintenant d'introduire le concept d'énergie potentielle d'interaction d'un plasma, parfois également appelée énergie de liaison. L'énergie potentielle U_p qui caractérise un plasma correspond à son abaissement ΔE en énergie:

$$U_p = \frac{kTV}{8\pi r_d^3} \quad (5.23)$$

La condition de gaz parfait se traduit par le fait que l'énergie de liaison d'un plasma est négligeable devant son énergie d'agitation thermique ou, ce qui revient au même, que la pression inter-particulaire est négligeable devant la pression cinétique.

Chapitre 6

Propriétés thermodynamiques et coefficients de transports

SUITE AU DÉVELOPPEMENT de notre méthode de calcul, il n'y a maintenant plus qu'un pas à faire pour établir les propriétés thermodynamiques d'un mélange. Ce chapitre se propose donc d'exposer en détail la méthodologie qu'il convient de respecter. Afin d'appuyer notre démarche, des résultats tangibles seront présentés pour l'exemple de la vapeur H_2O , lequel a été précédemment introduit au chapitre 4.

Les propriétés thermodynamiques seront calculées en fonction des deux paramètres indépendants que sont la pression P et la température T . Nous supposons que la composition chimique est préalablement connue en termes de ces deux paramètres. De nombreux résultats, pour des mélanges d'intérêt variés, seront présentés puis validés au moyen de ceux recueillis dans la littérature. Le problème épineux des coefficients de transports sera également abordé. Toutefois, les difficultés rencontrées à ce sujet ainsi que nos besoins relativement limités pour ce genre de données ne nous permettront que de nous attarder à la conductivité électrique seulement.

6.1 Propriétés de base

Les propriétés thermodynamiques de base sont celles qu'il nous est possible d'obtenir directement à partir des équations développées dans ce mémoire. Il s'agit de la masse volumique ρ , la constante spécifique R du gaz ainsi que l'énergie e et l'enthalpie h .

6.1.1 Masse volumique

Ayant en notre possession les densités numériques n_i ainsi que les masses m_i de chacune des particules du mélange, la masse volumique ρ s'obtient simplement par:

$$\rho = \sum_{i=1}^N m_i n_i \quad (6.1)$$

La sommation est faite sur toutes les espèces du mélange, y compris celles de phase condensée. La figure 6.1 présente les résultats obtenus dans le cas de la vapeur d'eau. La remontée brutale de la masse volumique aux environs de 400 K nous indique que la vapeur d'eau se liquéfie à cet endroit. La ligne pointillée sur cette figure fait d'ailleurs office de repère pour la température de liquéfaction.

6.1.2 Constante spécifique

La constante spécifique du gaz est le facteur de proportionnalité qui permet de relier la masse volumique ρ à la pression P . De l'équation (3.27) nous obtenons ainsi:

$$R = \frac{P}{\rho T} \quad (6.2)$$

où P est la pression effective qui tient compte de la présence d'espèces condensées ainsi que de la correction inter-particulaire issue des interactions coulombiennes. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 6.2. Nous y constatons que la dépendance en pression est bel est bien présente dans les régions de forte dissociation et ionisation.

En revanche, cette dépendance devient complètement nulle dans les régions de grande stabilité chimique. La loi d'action de la masse permet de démontrer que la dépendance de R sur la température est une condition nécessaire et suffisante à une dépendance en pression. Un autre point intéressant est la chute vers zéro de R à l'emplacement précis du point de liquéfaction, ce qui est simplement la conséquence du fait que la pression de vapeur est extrêmement faible dans les liquides.

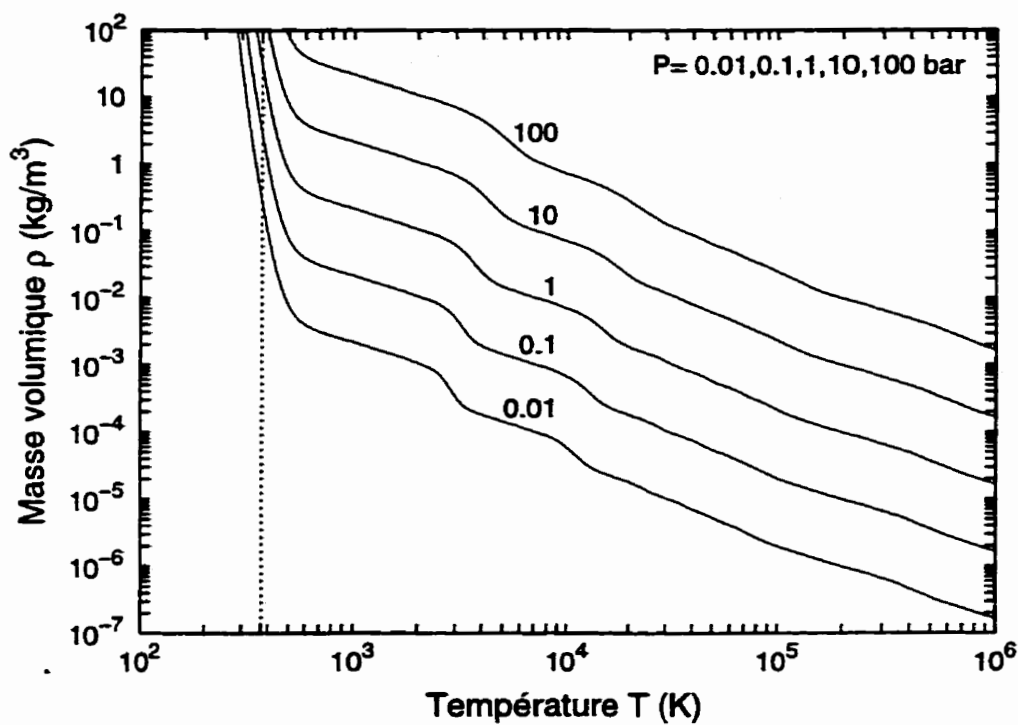


Figure 6.1: Masse volumique de la vapeur d'eau

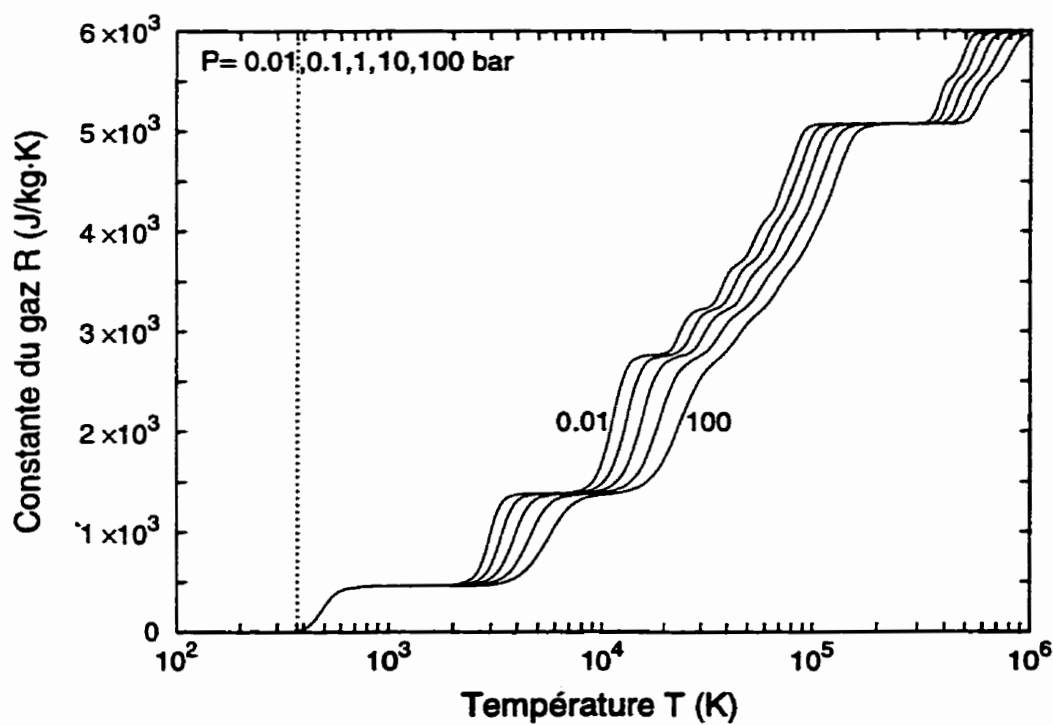


Figure 6.2: Constante spécifique de la vapeur d'eau

6.1.3 Énergie massique

L'énergie total E du système peut être déterminée sur la base du formalisme développé aux chapitres 2 et 3. Sachant ainsi que $E = F + TS$ et en recourant à l'équation (3.12), nous arrivons à l'expression suivante pour l'énergie E :

$$E = kT \sum_{i=1}^N N_i \frac{\partial \ln \zeta_i}{\partial T} \quad (6.3)$$

où, si nous nous rappelons bien, les N_i représentent les nombres de particules dans une enceinte de volume V . L'énergie E est une variable *extensive*, c'est-à-dire dont la valeur dépend de la taille du système auquel elle correspond. On entend par taille du système le volume V ou bien la masse M . À l'opposé, les variables *intensives* sont indépendantes de toute grandeur caractéristique du système. Évidemment, le quotient de deux variables extensives sera toujours une quantité intensive.

Pour la description des systèmes thermodynamiques, il est généralement préférable de travailler avec des variables intensives. Puisque nous sommes intéressés à l'énergie massique e , celle-ci peut alors être obtenue par la division de E par $M = \rho V$, soit la masse du système. Le développement de l'équation (6.3) avec les fonctions ζ_i de (3.20) et la prise en compte de la correction inter-particulaire (5.22) nous amènent à:

$$E = \sum_{i=1}^N N_i \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon_{oi} + kT \frac{\partial \ln \zeta_i^{\text{int}}}{\partial T} \right) - \frac{kTV}{8\pi r_d^3} \quad (6.4)$$

où r_d est la longueur d'écran de Debye. L'énergie massique e est obtenue avec $E/\rho V$:

$$e = \underbrace{\left(\frac{3}{2} \frac{kT}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \right)}_{e_t} + \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_{oi} - \frac{kT}{8\pi \rho r_d^3} \right)}_{e_{\text{chim}}} + \underbrace{\left(\frac{kT}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \ln \zeta_i^{\text{int}}}{\partial T} \right)}_{e_{\text{int}}} \quad (6.5)$$

L'énergie massique e du système peut ainsi être décomposée en trois parties distinctes, à savoir l'énergie e_t de translation, l'énergie chimique e_{chim} ainsi que l'énergie e_{int} qui est emmagasinée dans la structure interne des particules sous forme d'énergie de rotation, de vibration et d'excitation électronique. Nous observons que la correction

pour la prise en compte des interactions coulombiennes ne vient modifier que l'énergie chimique seulement. Ceci est parfaitement compréhensible dans la mesure où ce type d'interaction a pour effet d'abaisser le potentiel d'ionisation des particules et par le fait même l'énergie de liaison du système. D'ailleurs la correction sur l'énergie chimique correspond identiquement à l'énergie potentielle d'interaction u_p .

Un second point qu'il semble important de souligner est que l'énergie chimique, telle que présentée sous sa forme actuelle à l'équation (6.5), ne devient pas forcément égale à zéro pour $T=0$. Cet état de fait découle des différentes énergies de formation qui caractérisent les particules en présence. Le zéro de l'énergie est donné par:

$$e_o = \left(\frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_{o_i} \right)_{T=0} \quad (6.6)$$

Pour la présentation et l'analyse de résultats, il est souvent plus pratique d'utiliser:

$$e = \underbrace{\left(\frac{3}{2} \frac{kT}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \right)}_{e_t} + \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_{o_i} - \frac{kT}{8\pi\rho r_d^3} - e_o \right)}_{e_{chim}} + \underbrace{\left(\frac{kT}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \ln \zeta_i^{int}}{\partial T} \right)}_{e_{int}} \quad (6.7)$$

Une telle expression assure ainsi le passage par zéro de l'énergie massique e à $T=0$.

La figure 6.3 présente les différentes formes d'énergie qui sont accessibles à un mélange de H_2O à une pression de 1 bar. Y est incluse également l'énergie potentielle u_p par unité de masse. Les échelles utilisées sont logarithmiques de telle sorte que les variations de température et d'énergie sont très importantes. À faible température, nous observons qu'il y a prédominance de l'énergie interne e_{int} et que l'énergie cinétique de translation e_t est pratiquement nulle. Ce constat n'a rien de suprenant puisque si nous nous référons, selon les résultats du chapitre 4, à la composition chimique de la vapeur d'eau, nous nous rendons compte qu'il y a condensation vers 400 K. L'énergie se retrouve donc entièrement dans la structure interne de la molécule H_2O .

Dans les régions de forte dissociation et ionisation, c'est surtout l'énergie chimique e_{chim} qui prédomine. Bien entendu, celle-ci cesse de croître dès que le mélange devient complètement ionisé, ce qui se produit vers les environs de 1 000 000 K dans le cas

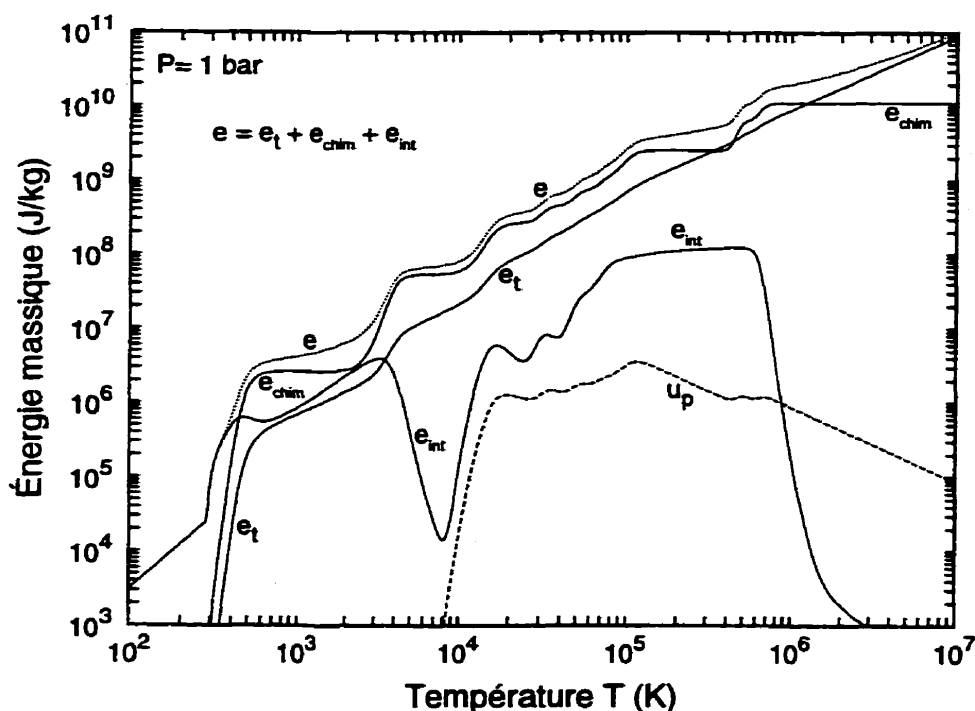


Figure 6.3: Différentes formes d'énergie pour la vapeur d'eau

de la vapeur d'eau. Un autre constat assez important est que l'énergie d'interaction potentielle u_p demeure complètement négligeable à une pression de 1 bar.

À la figure 6.4 sont montrées les courbes d'énergie massique pour des pressions variant de 0.01 bar à 100 bar. La dépendance en pression que l'on y observe est due à la présence de réactions de dissociation et d'ionisation. Ainsi, l'énergie est d'autant plus élevée que la pression est faible. Pourquoi un tel résultat? Il s'agit en fait d'une conséquence indirecte de la loi d'action de la masse. Qualitativement, celle-ci affirme que dans un système où toutes les espèces sont gazeuses, le désordre thermodynamique est toujours plus grand du côté où le nombre de particules est le plus élevé. Cela revient à dire qu'un système gazeux montre une tendance préférentielle pour les réactions de dissociation, c'est-à-dire pour les réactions qui entraînent la génération de particules. Ainsi, si l'on abaisse la pression d'un mélange, et donc sa densité de particules, il y aura une réponse chimique du système visant à favoriser les processus de dissociation, et ce, afin de contrebalancer l'abaissement en pression. Les systèmes à basse pression présentent alors un état de décomposition chimique qui

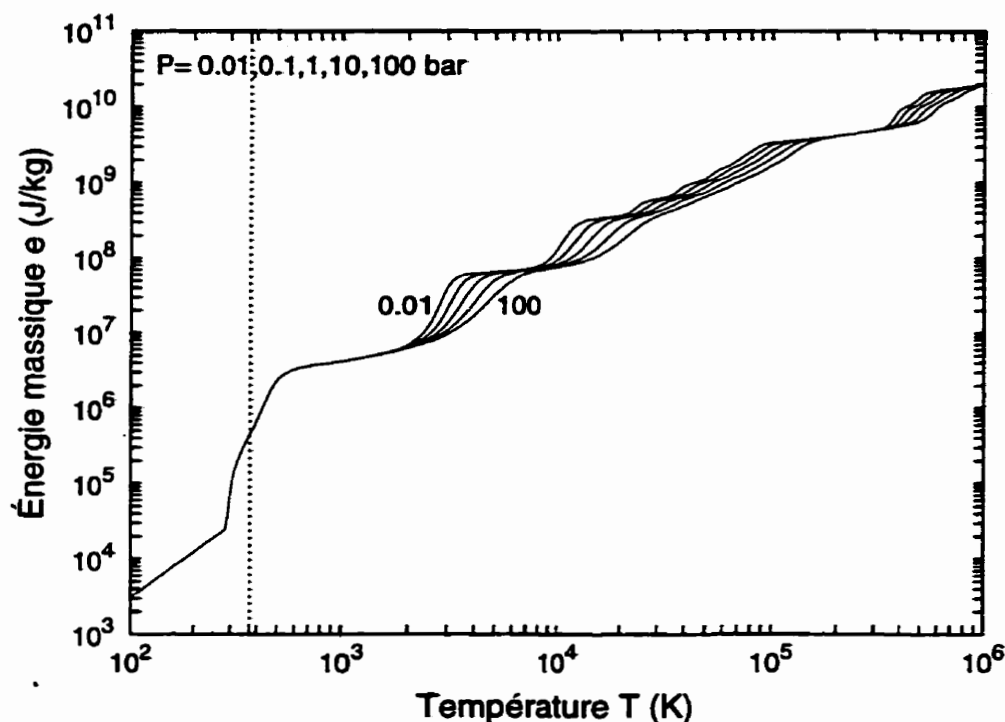


Figure 6.4: Énergie massique de la vapeur d'eau

est plus avancé que ceux à pression élevée. Évidemment, l'énergie impliquée dans le mécanisme d'équilibre sera puisée à même le système. En bout de ligne, cela signifie que l'énergie requise pour amener un gaz à une température donnée sera plus élevée si la pression ambiante est plus faible, d'où bien sûr les résultats de la figure 6.4.

6.1.4 Enthalpie massique

L'enthalpie massique h est une quantité abstraite que l'on préfère parfois utiliser à la place de e dans certaines situations. Celle-ci est définie au moyen de l'équation:

$$h = e + \frac{P}{\rho} \quad (6.8)$$

Les résultats calculés dans le cadre de notre exemple sont présentés à la figure 6.5. Dans cette figure, l'enthalpie h et l'énergie e sont mises sur le même graphe afin de mieux distinguer ce qui les différencie. La pression du mélange est de 1 bar.

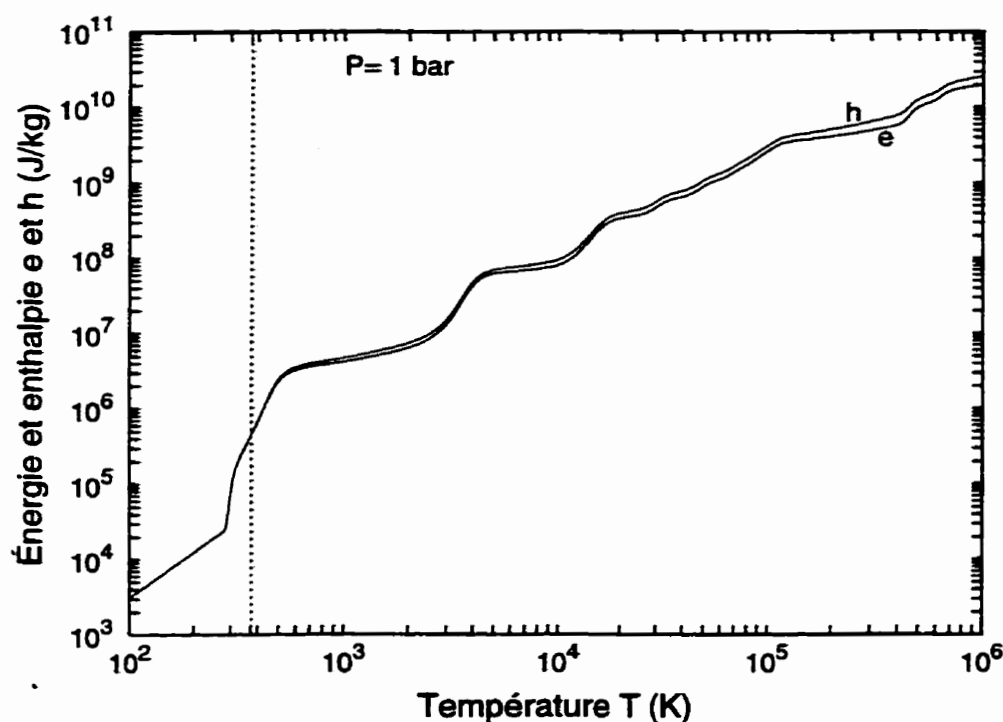


Figure 6.5: Énergie et enthalpie massiques de la vapeur d'eau

6.2 Propriétés dérivatives

Les propriétés dérivatives sont des propriétés thermodynamiques où interviennent des dérivées sur la composition chimique, c'est-à-dire sur les densités n_i de particules. Parmi ces propriétés, on retrouve entre autres les chaleurs spécifiques c_p et c_v , leur ratio spécifique γ ainsi que la vitesse sonore v_s , qui en découle.

Il faut savoir qu'il n'existe pas de forme analytique simple pour la détermination des propriétés dérivatives. Ainsi, en plus de nécessiter une connaissance précise de la composition chimique, il faut être en possession de certaines informations quant à la manière dont celle-ci varie en fonction de la pression et de la température. Ces informations sont contenues dans les dérivées numériques des propriétés de base, notamment dans celles de la masse volumique ρ et de l'énergie massique e :

$$\boxed{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \quad \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial e}{\partial P}\right)_T} \quad (6.9)$$

Le principe consiste alors à évaluer les propriétés ρ et e sur un champ de pression et de température données. La finesse de ce champ détermine ainsi la précision avec laquelle les dérivées y sont calculées. Règle générale, la dépendance des propriétés thermodynamiques sur la pression est suffisamment faible et suffisamment linéaire pour que l'on ne soit pas obligé de recourir à une discrétisation qui soit très fine. Bien souvent, seulement quelques points en pression suffisent. Néanmoins, la figure 6.1 nous convainc que ce n'est malheureusement pas le cas pour la masse volumique, dont la dépendance en pression est appréciable en raison de l'équation d'état.

On se rend à l'évidence que la dérivée de ρ sur P ne pourra pas garantir toute la précision à laquelle nous nous attendons. Pour remédier à ce problème, nous pouvons recourir à la constante spécifique R dans le but de réduire au minimum les erreurs de discrétisation sur les dérivées. Ainsi, l'équation d'état $P = \rho RT$ nous permet d'écrire:

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P &= -\frac{\rho}{T} \left[1 + \frac{T}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_P\right] \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T &= \frac{\rho}{P} \left[1 - \frac{P}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_T\right] \end{aligned}} \quad (6.10)$$

L'emploi de ces expressions présente des avantages à tous les points de vue. Pourquoi les dérivées sur R sont-elles préférables à celles sur la masse volumique? Parce que ces dérivées ne dépendent uniquement que de la chimie du problème et non pas de l'équation d'état $P = \rho RT$ comme cela peut être le cas avec la masse volumique.

En d'autres mots, les dérivées de R sur la pression ou la température ne seront différentes de zéro que si et seulement si il y a présence de réactions chimiques, résultat que la figure 6.2 illustre d'ailleurs assez bien. Ainsi, pour un système non réactif, nous retrouvons les solutions analytiques sans jamais avoir eu à procéder à la discrétisation et au calcul des dérivées, d'où un gain relativement important sur la précision:

$$\text{Milieu non réactif: } \begin{cases} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_P = 0 \implies \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{\rho}{T} \\ \left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_T = 0 \implies \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{\rho}{P} \end{cases} \quad (6.11)$$

Les termes supplémentaires dans (6.10) ne représentent que de simples corrections pour la prise en compte de la réactivité chimique du système. Quatre dérivées seront donc impliquées dans le calcul des propriétés dérivatives, à savoir les dérivées de l'énergie e et de la constante spécifique R sur la pression P et la température T :

$$\boxed{\left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_T \quad \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial e}{\partial P}\right)_T} \quad (6.12)$$

6.2.1 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est une mesure de la capacité d'un système à emmagasiner de l'énergie sous forme de chaleur. Les chaleurs spécifiques à pression ou à masse volumique constante sont dénotées par c_p et c_v respectivement, où $v = 1/\rho$ est la désignation employée pour le volume spécifique. Soit maintenant δq la variation infinitésimale de chaleur sur le système, alors c_p et c_v pourront être définis avec:

$$\boxed{\begin{aligned} c_p &\equiv \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P \\ c_v &\equiv \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_\rho \end{aligned}} \quad (6.13)$$

La première loi de la thermodynamique permet d'exprimer δq au moyen des autres quantités impliquées dans le bilan d'énergie. En termes de de et de $d\rho$, nous avons:

$$\delta q = de - \left(\frac{P}{\rho^2} \right) d\rho \quad (6.14)$$

Les différentielles de et de $d\rho$ peuvent maintenant être écrites au moyen de dP et dT :

$$\begin{aligned} d\rho &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P dT \\ de &= \left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P dT \end{aligned} \quad (6.15)$$

La substitution de ces expressions dans la première loi de la thermodynamique nous permet finalement d'exprimer δq en fonction uniquement de dP et dT :

$$\delta q = \left[\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right] dT \quad (6.16)$$

Selon la définition qu'il en est donnée à l'équation (6.13), la chaleur c_p devient:

$$c_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (6.17)$$

L'utilisation de (6.10) pour la dérivée de ρ sur T nous permet de parvenir à la forme:

$$c_p = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P + R \left[1 + \frac{T}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_P \right] \quad (6.18)$$

Cette relation convient très bien pour la discrétisation et la calcul numérique de c_p . En l'absence de réactions chimiques, la dépendance de R sur T devient nulle et nous retrouvons ainsi l'expression usuelle pour un milieu non réactif.

Un développement similaire peut être entrepris pour la détermination de la chaleur spécifique c_v . Il suffit pour cela d'exprimer la différentielle δq en termes de $d\rho$ et dT . Ceci peut être accompli au moyen des expressions (6.14) et (6.15) de manière à obtenir:

$$\delta q = \left[\frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} - \frac{P}{\rho^2} \right] d\rho + \left[\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P - \frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \right] dT \quad (6.19)$$

La définition de c_v introduite en (6.13) se traduit finalement par la relation:

$$c_v = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_\rho = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P - \frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \quad (6.20)$$

La sensibilité de la dérivée $\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T$ aux erreurs d'arrondi et l'emplacement particulier que celle-ci occupe dans l'équation (6.20) peut entraîner des erreurs de discrétisation importantes au niveau de c_v . Fort heureusement, la seconde loi de thermodynamique ainsi que les relations de Maxwell permettent de réécrire cette dérivée comme:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T = \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P + \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (6.21)$$

En remplaçant ce résultat dans l'équation (6.20), puis en utilisant les relations (6.10) et (6.17), nous trouvons une expression similaire à celle d'un milieu non réactif:

$$c_v = c_p - R \frac{\left[1 + \frac{T}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_P \right]^2}{\left[1 - \frac{P}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_T \right]} \quad (6.22)$$

L'influence reliée au terme de correction dans cette expression demeure faible et en l'absence de réactivité chimique, cette correction tend nécessairement vers l'unité.

Les résultats obtenus dans le cadre de notre exemple, soit celui de la vapeur d'eau, sont présentés aux figures 6.6, 6.7 et 6.8. À la figure 6.6 sont montrées les différentes formes de chaleurs spécifiques c_t , c_{chim} , c_{int} correspondant aux énergies e_t , e_{chim} , e_{int} . Quant aux figures 6.7 et 6.8, celles-ci révèlent les courbes des chaleurs spécifiques c_p et c_v à pression constante. La superposition de variables c_p et c_v sur le même graphe permet de distinguer clairement ce qui les différencie, et à quels endroits précis.

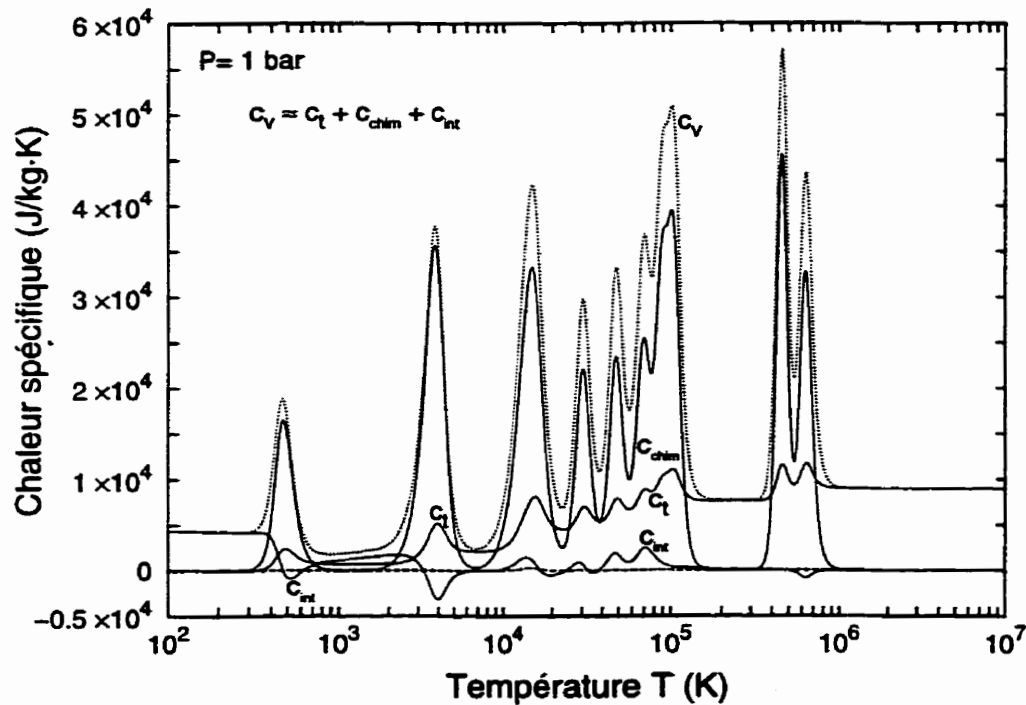


Figure 6.6: Différentes formes de chaleur spécifique pour la vapeur d'eau

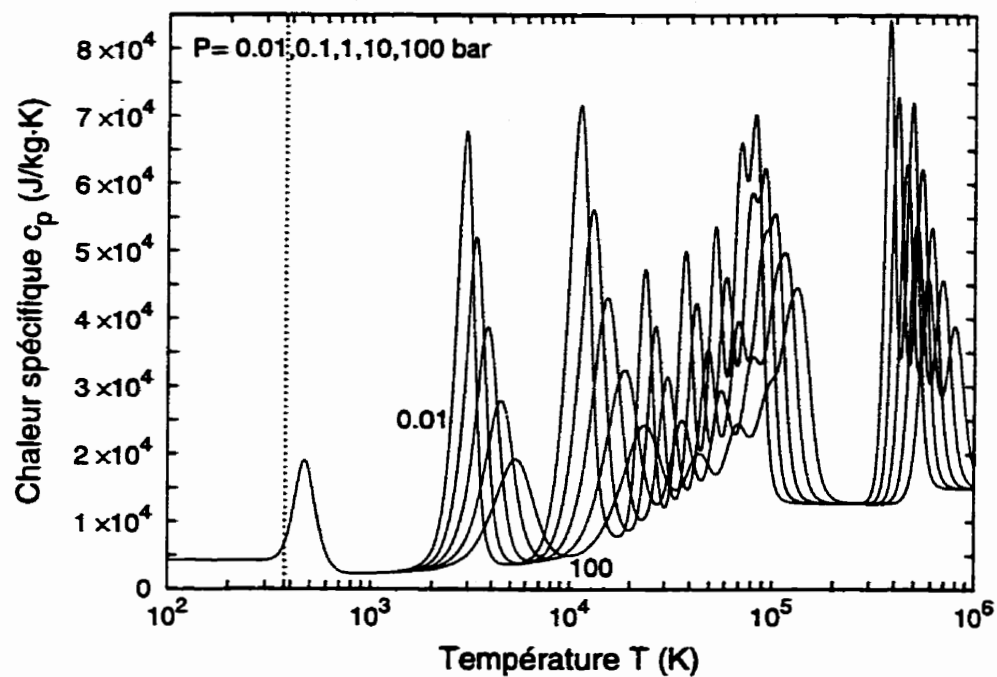


Figure 6.7: Chaleur spécifique c_p pour la vapeur d'eau

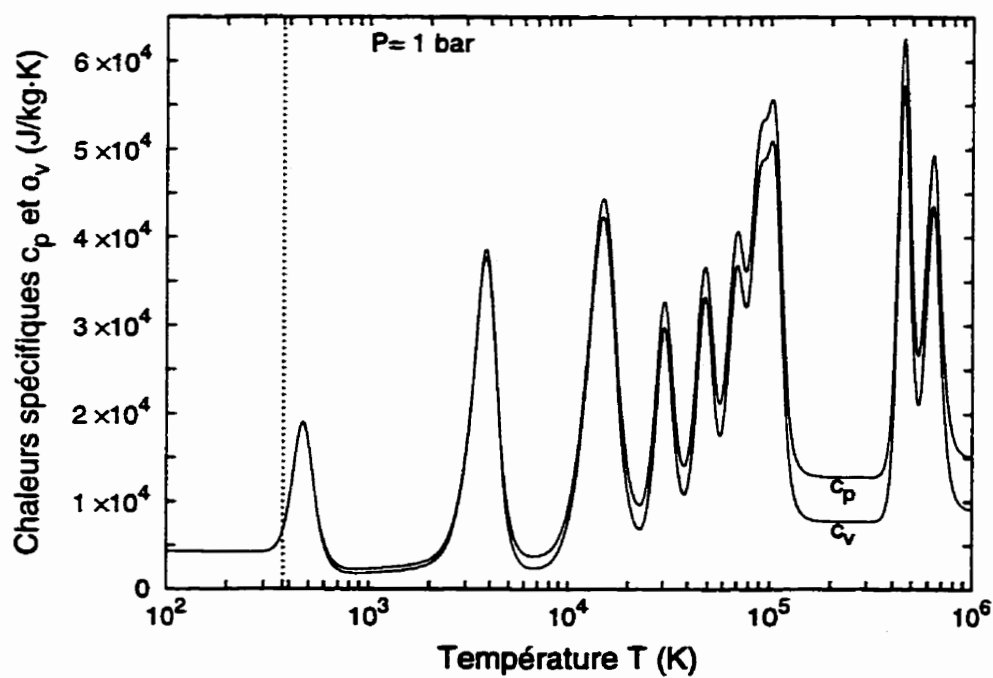


Figure 6.8: Chaleurs spécifiques c_p et c_v de la vapeur d'eau

On voit que le comportement de la chaleur spécifique est très différent dans un gaz réactif que dans un pour lequel le nombre de particules ne varie pas. Non seulement la génération de nouvelles particules y requiert-elle une quantité appréciable d'énergie, mais le nombre accru de ces particules vient augmenter l'énergie emmagasinée sous forme de translation. Il est également intéressant de remarquer à quel point les variations qui affectent la chaleur spécifique peuvent être importantes en cas de faible pression. Ainsi, nous observons que la composition chimique des systèmes gazeux est d'autant plus sensible à la température que la pression est faible. Ceci est dû au fait qu'en raison de l'aspect moins contraignant de leur faible densité de particules, les mélanges à basse pression peuvent laisser plus facilement libre cours aux divers processus de dissociation qui les caractérisent, ce qui leur confère finalement une très grande liberté d'action au niveau de leur réactivité chimique.

La dépendance de la chaleur spécifique sur la pression indique la présence de réactions chimiques. Le milieu est alors un *gaz parfait ou réel* selon que l'on néglige ou non les interactions de nature coulombienne. Cependant, en l'absence de réactions chimiques et de forces intermoléculaires, le système devient un *gaz thermiquement parfait* où la chaleur spécifique ne dépend plus que de la température seulement. Les faibles variations de c_p ou c_v proviennent dans ce cas de la petite capacité du gaz à emmagasiner de l'énergie sous forme de vibration ou d'excitation électronique. Une dernière appellation, soit celle du *gaz caloriquement parfait*, est réservée pour les systèmes dont la chaleur spécifique est constante ou, de manière équivalente, pour ceux dont l'énergie ne se trouve que sous forme de translation ou de rotation.

6.2.2 Ratio spécifique

Le ratio des chaleurs spécifiques γ est simplement défini par le rapport de c_p sur c_v :

$$\boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}} \quad (6.23)$$

Les valeurs que peut prendre γ sont comprises entre l'unité et 5/3. Le ratio spécifique est un bon indicateur de la façon qu'est emmagasinée l'énergie dans un système. La

figure 6.9 schématise la manière dont varie γ selon le ou les modes d'énergie activés. Dans l'échelle des températures, les premiers niveaux d'énergie à devenir excités sont ceux de translation. Viennent ensuite les niveaux de rotation, de vibration et puis finalement ceux d'excitation électronique. Le schéma de la figure 6.9 est celui d'un gaz parfait non réactif pour lequel il y a une certaine progression dans l'excitation des

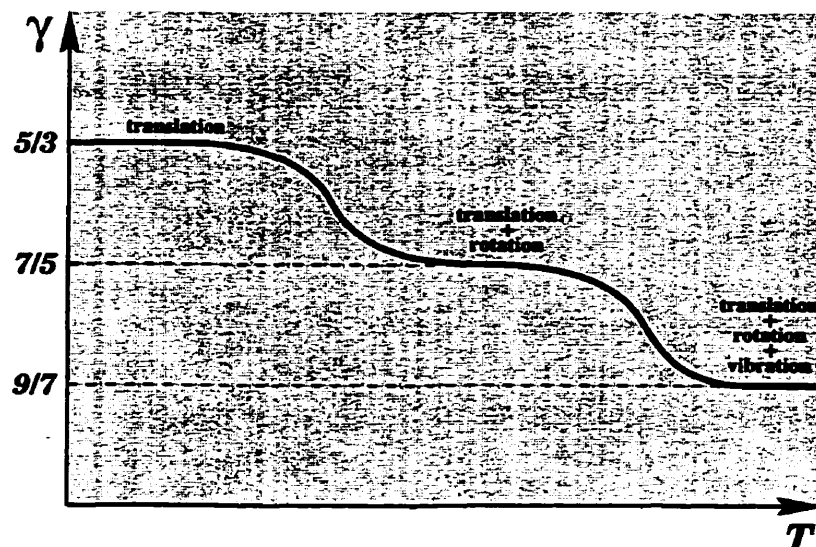


Figure 6.9: Variation du ratio spécifique selon la température

différents niveaux d'énergie. Lorsque seuls les niveaux de translation sont excités, γ prend la valeur limite de $5/3$. Cette valeur décroît progressivement au fur et à mesure que la proportion d'énergie accumulée sous forme de translation diminue. Un exemple bien connu est celui de l'air avec $\gamma = 7/5$ et pour lequel l'énergie est essentiellement sous forme de translation et de rotation. À température plus élevée, les niveaux de vibration et d'excitation électronique viennent abaisser encore plus la valeur de γ .

Dans un milieu réactif, la dépendance de γ sur la température peut devenir très complexe. Aux endroits de forte dissociation, il n'est pas impossible même que le ratio spécifique approche de très près l'unité. D'ailleurs, la valeur limite de l'unité est réellement atteinte dans le cas des mélanges condensés, pour lesquels l'énergie cinétique de translation est totalement absente. La figure 6.10 expose les courbes de γ obtenues pour la vapeur d'eau à différentes pressions variant de 0.01 bar à 100 bar.

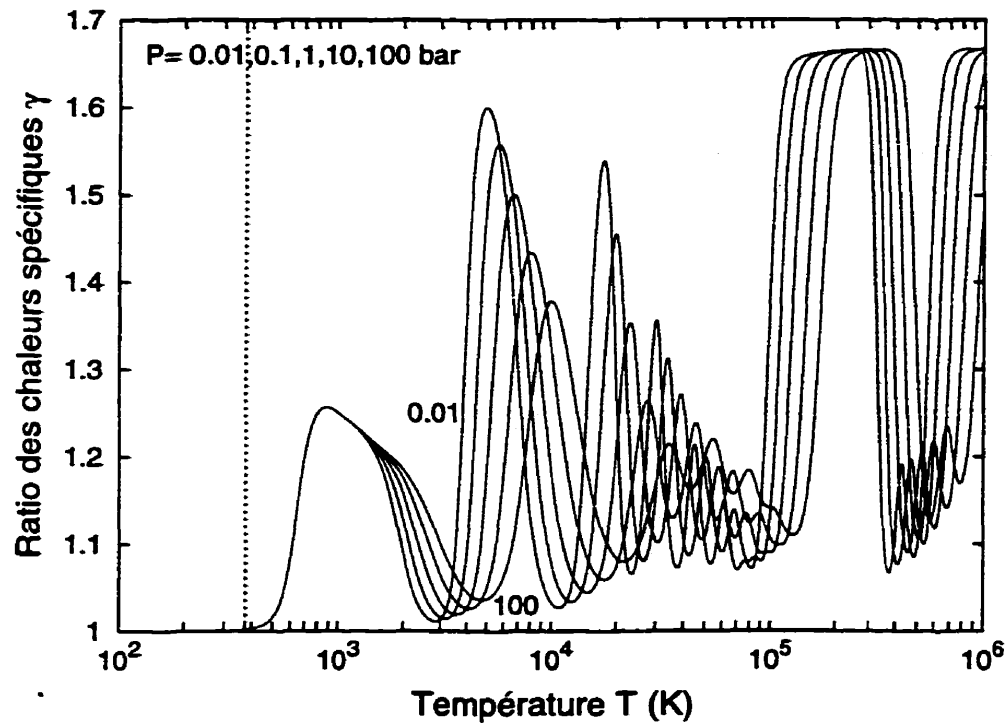


Figure 6.10: *Ratio spécifique de la vapeur d'eau*

6.2.3 Vitesse du son

La vitesse sonore est la dernière propriété à laquelle nous allons nous intéresser. Par définition, la vitesse du son correspond à la vitesse de propagation d'une onde de pression dans un milieu. Les gradients de vitesse et de température rattachés à ce type d'onde sont si faibles que les contraintes de cisaillement et le transfert de chaleur deviennent des quantités négligeables. En conséquence, le mouvement du fluide lié à une onde acoustique est isentropique et la vitesse du son peut donc être définie par:

$$v_s^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \quad (6.24)$$

Cette expression exprime un fait physique que rien, pas même la présence de réactions chimiques, ne peut venir changer. Pour un gaz thermiquement parfait, celle-ci peut être développée pour donner $v_s = \sqrt{\gamma RT}$. Afin de déterminer la correction sur cette relation, il nous faut exprimer la différentielle dP en termes de $d\rho$ et ds . Une telle

démarche peut être accomplie au moyen de la deuxième loi de la thermodynamique:

$$T ds = de - \left(\frac{P}{\rho^2} \right) d\rho \quad (6.25)$$

Nous pouvons substituer dans cette relation les deux équations de (6.15) et éliminer les différentielles dT et de . Après un peu d'algèbre, dP peut être isolé pour donner:

$$dP = \frac{\left[\frac{\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \right] d\rho - \left[T \frac{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \right] ds}{\left[\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P - \frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \right]} \quad (6.26)$$

D'après la définition qui est donnée en (6.24), la vitesse sonore prend la forme:

$$v_s^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = \frac{\frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \quad (6.27)$$

Il s'agit d'une expression complexe que l'on peut simplifier considérablement au moyen des équations (6.17) et (6.20) ainsi que de (6.10). Nous parvenons finalement à:

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\left[1 - \frac{P}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_T \right]}} \quad (6.28)$$

Nous nous apercevons que la vitesse du son dans un milieu réactif n'est plus uniquement fonction de la température comme cela pouvait être le cas pour un gaz thermiquement parfait. La correction sur v_s demeure très faible tant qu'il n'y pas de très forte réactivité chimique. Nous pouvons jeter un coup d'œil à la figure 6.11 pour se donner une idée de l'allure générale de la vitesse du son dans un gaz. Les courbes présentées sont celles de la vapeur d'eau à différentes pressions. Un élément qu'il est important de remarquer est que la vitesse du son chute brutalement vers zéro dans la région de liquéfaction du mélange. Ici, il faut préciser que cette valeur nulle ne

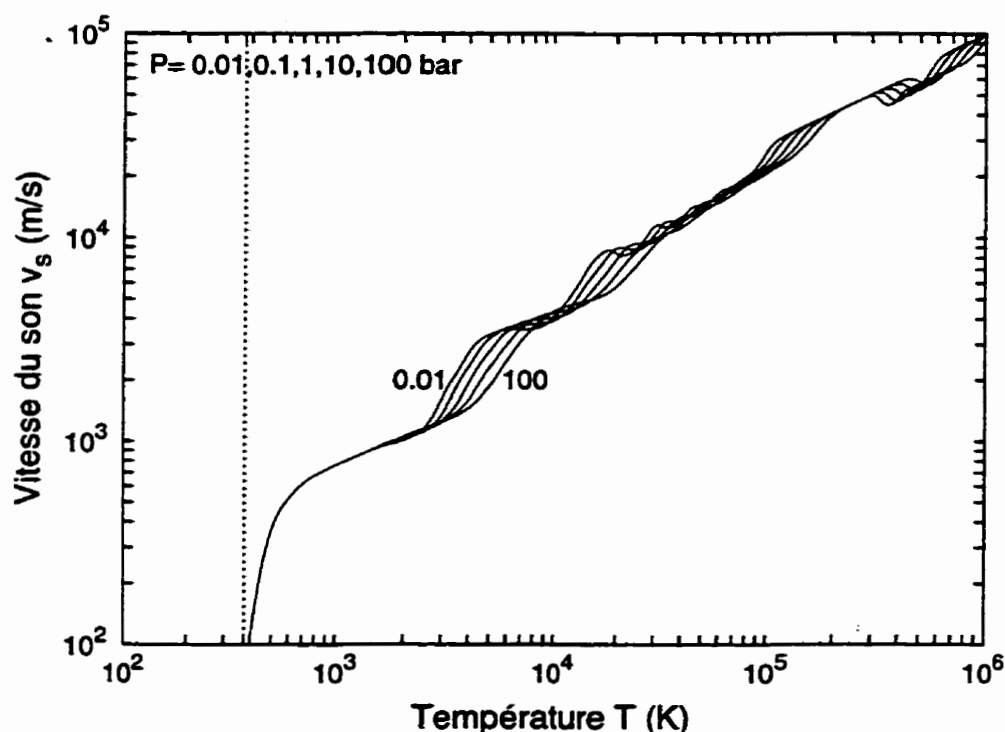


Figure 6.11: *Vitesse du son pour la vapeur d'eau*

caractérise pas la vitesse du son dans l'eau à proprement parler, mais plutôt celle de la vapeur résiduelle, extrêmement ténue, qui permet d'assurer la pression du mélange.

Mentionnons en terminant que les expressions qui ont été développées dans la présente section requièrent au préalable la connaissance de la masse volumique ρ et de l'énergie massique e en fonction de la pression P et de la température T . Cependant, dans l'éventualité où les paramètres initiaux seraient ρ et T , et non plus P et T , des expressions similaires pourraient également être développées en employant une démarche semblable à celle présentée au cours de cette section.

6.3 Influence des interactions coulombiennes

Comme nous avons pu nous en rendre compte au chapitre 5, les forces d'interaction coulombienne induisent dans les plasmas des abaissements de pression et d'énergie. Ils confèrent également aux fonctions de partition astrophysiques z une légère dépendance

sur la pression. Il serait intéressant de se donner une idée concrète de l'importance des corrections introduites par le modèle du gaz réel. Dans cette optique, nous avons établi quelles étaient les contributions respectives de la pression et de l'énergie inter-particulaire (voir équations 5.12 et 5.22) dans un mélange de vapeur d'eau H_2O .

Essentiellement, les corrections sur la pression et l'énergie reposent sur la longueur d'écran de Debye, qui est la distance au-delà de laquelle les perturbations électrostatiques cessent leur influence (section 5.1.3). Ainsi, nous retrouvons à la figure 6.12 la longueur d'écran de Debye r_d pour des pressions allant de 1 bar à 10 000 bar. Quant à la figure 6.13, elle illustre les contributions relatives des interactions coulombiennes à la pression et à l'énergie, à savoir la pression inter-particulaire ΔP sur la pression total P ainsi que l'énergie potentielle d'interaction u_p sur l'énergie totale e .

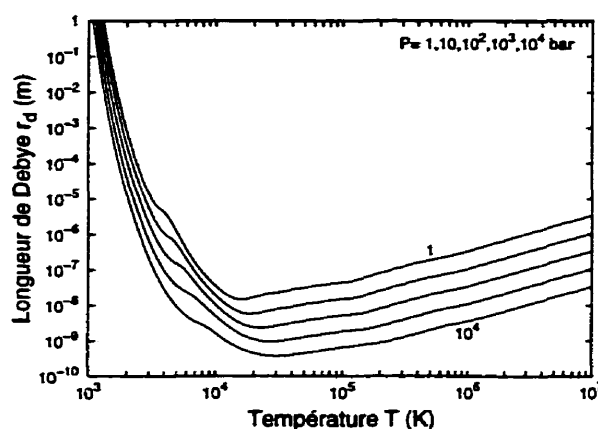


Figure 6.12: Longueur d'écran de Debye

Ce que nous constatons à partir de ces résultats, c'est que même pour des pressions très élevées, la contribution des interactions coulombiennes à la pression et à l'énergie demeure faible. Ainsi, pour une pression ambiante de 1 bar, les corrections apportées par le modèle du gaz réel ne sont que de 1 % environ alors que dans le pire des cas, soit pour une pression de 10 000 bar, celles-ci n'atteignent que 10 %. Si l'on se reporte aux figures 6.12 et 6.13, nous observons que l'emplacement où les corrections sont les plus importantes varie en fonction de la pression et se situe entre 10 000 K et 30 000 K.

Les résultats obtenus sont pour le moins suprenants puisque dans la littérature, nombreuses sont les publications qui font mention de l'importance à être accordée aux

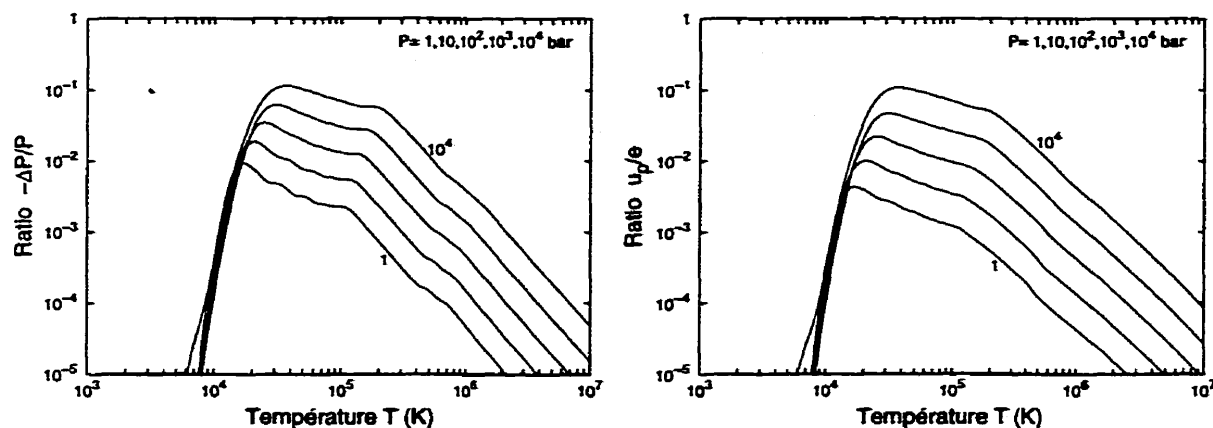


Figure 6.13: Influence des interactions coulombiennes sur la pression et l'énergie

forces intermoléculaires dans le calcul des compositions chimiques et des paramètres thermodynamiques. Or, une simple correction de 1 % ne nous a pas semblé être très significative et c'est pour cette raison que les résultats présentés dans ce chapitre, à la partie de validation, reposent sur l'approximation du gaz parfait, tout comme ceux du chapitre 4 d'ailleurs. Le fait que nos résultats se comparent très bien à ceux des autres auteurs viendra plus tard nous donner raison à ce sujet.

6.4 Coefficients de transports

Les coefficients de transport sont des propriétés permettant de prédire l'influence des interactions collisionnelles sur le transport de certaines quantités physiques comme la charge électrique, l'énergie ou bien encore les particules elles-mêmes. À titre d'exemple, nous retrouvons parmi les propriétés de transport les conductivités électrique et thermique, les différents coefficients de diffusion, la viscosité laminaire, etc.

L'étude théorique des coefficients de transports est basée sur la fameuse équation de Boltzmann, qui elle-même repose sur une formulation intégral-différentielle de la théorie du transport [REIF, 1965]. De nos jours, l'approche la plus largement répandue pour la résolution de cette équation est celle de l'approximation de Chapman-Enskog. Selon cette formulation, les propriétés de transport sont données comme des fonctions dépendantes de la température, des densités des différentes espèces ainsi que des

intégrales de collision obtenues soit à partir de la littérature, soit en les estimant à partir d'un potentiel d'interaction qui leur est spécifique [ABBAOUI *et al.*, 1992].

Même dans les situations de parfait équilibre, la détermination des coefficients de transport est loin d'être triviale puisque non seulement fait-elle intervenir une connaissance approfondie des interactions collisionnelles mais également un formalisme mathématique des plus avancés. Ainsi, de par son aspect très complexe, la théorie des coefficients de transports sort des limites de cet ouvrage. Néanmoins, les applications privilégiées dans le cadre de ce mémoire, à savoir la modélisation de l'interaction arc-écoulement dans les appareillages électriques, requièrent une connaissance précise de la conductivité électrique, notamment dans la région inter-électrodes. Il nous faut donc développer une approche qui, idéalement, va nous permettre le calcul de la conductivité électrique moyennant des effort relativement peu importants.

6.4.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique est reliée au transport de charges électriques dans un milieu, la plupart du temps sous l'effet d'un champ électrique externe. En régime stationnaire, cette propriété de transport peut être déterminée sur la base de l'équilibre établie entre le champ électrique et les phénomènes collisionnels. Concrètement, la conductivité électrique σ réfère à la loi d'Ohm et exprime ainsi la relation de proportionnalité entre la densité de courant J qui est induite sous l'effet d'un champ électrique E :

$$J = \sigma E \quad (6.29)$$

En raison de leur très faible masse, les seuls véritables responsables de la conductivité électrique, dans un gaz, sont les électrons, sur lesquels l'effet du champ électrique est quelque 1800 fois plus prononcé que pour les ions. Lorsque les électrons se déplacent, ceux-ci subissent de nombreuses rencontres successives et aléatoires qui résultent pour la plupart en de petites déflexions. Bien que la description de ces petites déflexions soit mathématiquement très compliquée, il faut prendre conscience que ce sont ces dernières qui limitent la conductivité électrique à une valeur finie. Cela nous amène donc à définir une vitesse de dérive v_d qui est la vitesse de déplacement moyenne des

électrons dans le plasma.¹ La densité de courant J peut donc être écrite comme:

$$J = n_e e v_d \quad (6.30)$$

où n_e est la densité d'électrons et e la charge élémentaire. D'un autre côté, l'équation du mouvement d'un électron peut être approximée au moyen de:

$$m_e \frac{dv_d}{dt} = eE \quad (6.31)$$

où m_e est la masse de l'électron. Si l'on fait l'hypothèse que la vitesse de l'électron est restaurée à zéro lors de chaque collision, alors l'équation du mouvement devient:

$$v_d = \frac{eE}{m} \tau \quad (6.32)$$

où τ est le temps moyen entre deux collisions. Ce temps est traité comme étant constant parce que nous supposons que le champ électrique E est suffisamment faible pour ne pas augmenter de manière significative la vitesse de déplacement de l'électron entre les collisions successives. En manipulant les équations (6.29), (6.30) et (6.32) puis en éliminant les quantités v_d et E , nous parvenons finalement à la forme suivante:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m \nu} \quad (6.33)$$

où $\nu = \tau^{-1}$ est défini comme la fréquence de collision des électrons. La démarche qui a été exposée ici n'est vraiment pas très rigoureuse et présente des lacunes à plusieurs niveaux. Néanmoins, elle a l'avantage d'illustrer clairement les fondements à l'origine du calcul de la conductivité électrique. Fait rassurant, le résultat de l'équation (6.33) est identique à ceux obtenus sur la base de développements plus sophistiqués.

Le problème qui se présente alors est de déterminer correctement la fréquence de collision ν qui caractérise les électrons, ce qui est généralement très complexe. Le terme collision dans un plasma va au-delà de l'acceptation habituelle qui désigne un choc, un contact physique, entre deux sphères plus ou moins rigides. En effet, les interactions à longue portée nous amènent à dire de manière générale qu'il y

¹La vitesse de dérive peut parfois atteindre des valeurs aussi faibles que 10^{-4} m/s.

a collision si le parcours ou l'état interne d'une particule se trouve modifié par la présence d'une ou plusieurs autres particules dans son voisinage. Dans la pratique, il est impossible de déterminer les paramètres cinématiques de chaque collision puisqu'il y a trop de particules mises en jeu et que leur mouvement avant collision est aléatoire, d'où l'intérêt d'une description statistique.

L'approche statistique est introduite au moyen de la notion de section efficace qui permet ainsi de déterminer l'aire effective de collision pour une particule cible. Il faut également introduire le paramètre d'impact (voir à la figure 6.14) afin de déterminer le

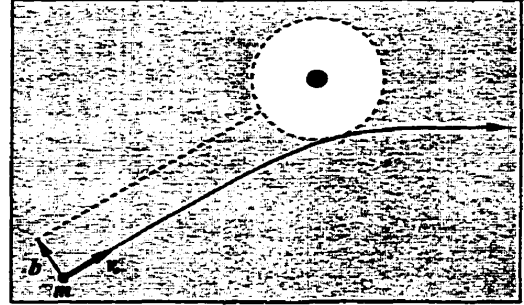


Figure 6.14: Paramètre d'impact b changement d'impulsion qui résulte d'une interaction donnée. Le paramètre d'impact représente la distance d'approche à une particule cible lors d'une collision. Il occupe une place importante en ce qui a trait au calcul des fréquences de collision.

Un cas relativement simple est celui du gaz de Lorentz, un gaz hypothétique et complètement ionisé, dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux et où tous les ions se trouvent au repos. On y retient l'influence des ions à la manière d'un fond stationnaire et continu, et ce, afin d'assurer la neutralité macroscopique et les termes d'interactions collisionnelles. La conductivité électrique peut être obtenue avec précision si le champ électrique appliqué n'est pas trop élevé. Ainsi, il est démontré dans [SPITZER, 1962] que la fréquence de collision d'un électron peut s'écrire:

$$\nu = \frac{2^{1/2} e^4 n_e \bar{Z}}{16 \pi \epsilon_0^2 m_e^{1/2} (kT)^{3/2}} \ln \Lambda \quad (6.34)$$

où $\ln \Lambda$ est le logarithme coulombien relié au paramètre d'impact. Nous avons:

$$\Lambda = \frac{8 \pi (\epsilon_0 kT)^{3/2}}{n_e^{1/2} \bar{Z} e^3} \quad (6.35)$$

Dans ces expressions, la quantité $\bar{Z}$ représente la charge ionique moyenne. La conductivité σ_L de Lorentz peut maintenant être déterminée par le biais des équations

(6.33), (6.34) et (6.35). Il est important de se rappeler que la conductivité de Lorentz ne repose que sur les collisions entre électrons et ions stationnaires. Toutefois, si l'on désire se donner une idée plus exacte de la conductivité électrique, nous devons tenir compte des rencontres entre électrons. Ceci est fait dans [DELCROIX & BERS, 1994]:

$$\sigma = \gamma_e \sigma_L \quad (6.36)$$

où les valeurs de γ_e sont fonction de la charge ionique $\bar{Z}$ et doivent être interpolées à partir du tableau 6.1. Le lecteur se reportera aux articles de [COHEN *et al.*, 1950] et [SPITZER & HÄRM, 1953] pour de plus amples détails. Finalement, les effets reliés aux

Tableau 6.1: Correction à la conductivité de Lorentz

Charge ionique $\bar{Z}$	1	2	4	16	∞
γ_e	0.582	0.683	0.785	0.923	1.000

gaz non parfait peuvent être pris en considération moyennant quelques corrections de la théorie de [KAKLYUGIN & NORMAN, 1973]. La conductivité de Lorentz s'en trouve alors d'autant plus réduite que les mécanismes d'écrantage dans le gaz sont présents.

Les résultats de la figure 6.15 sont ceux obtenus dans le cas de la vapeur d'eau. Nous remarquons que la conductivité électrique croît en fonction de la température et de la pression. Toutefois, la correction de [KAKLYUGIN & NORMAN, 1973] pour la prise en compte des effets d'écrantage peut parfois conduire à un inversement de la dépendance en pression. Ce phénomène se manifeste lorsque les effets d'écrantage ne sont plus négligeables devant l'agitation thermique, ce qui se traduit en pratique par une pression très élevée ainsi qu'une température dans la région de forte corrélation, à savoir entre 10 000 K et 30 000 K. Un inversement peut être observé à la figure 6.15 où les courbes de 10 bar et 100 bar s'intersectent à une température d'environ 30 000 K.

En terminant, le modèle de Lorentz utilisé dans ce mémoire est relativement simple mais ne convient que pour des températures supérieures à 10 000 K, là où le mélange est complètement ionisé. La facilité relative avec laquelle la conductivité électrique est déterminée vient du fait que le potentiel de Coulomb permet une description générale

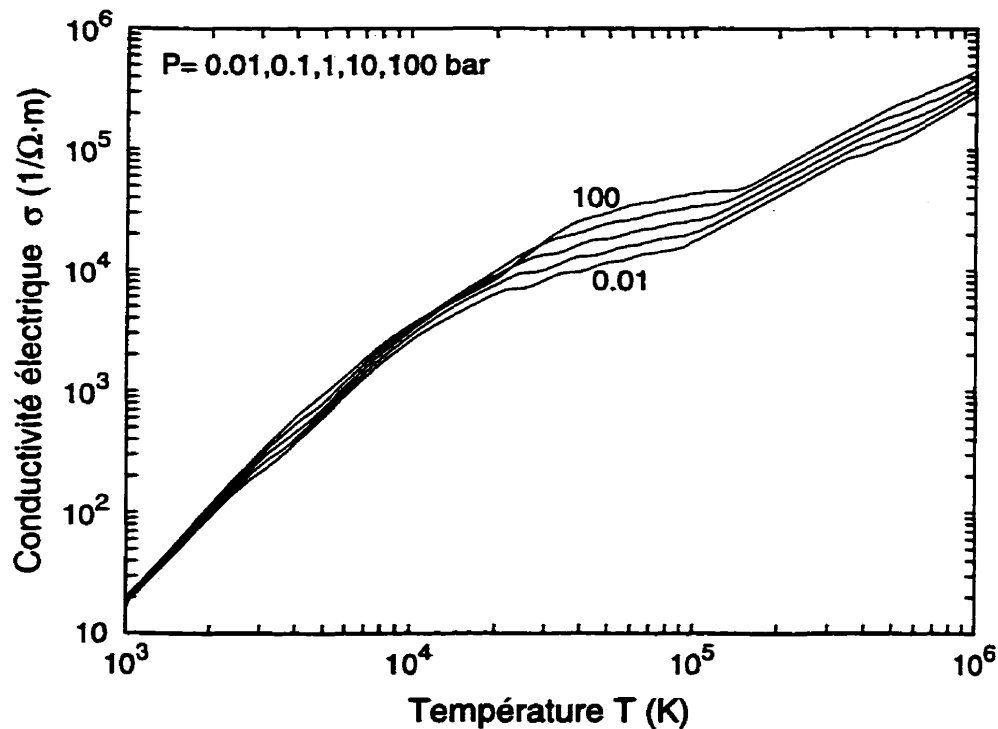


Figure 6.15: Conductivité électrique pour la vapeur d'eau

de l'ensemble des interactions collisionnelles. À température plus faible cependant, la présence de particules neutres donne lieu à des interactions de nature très complexe où il n'y a pas d'autre issue que celle de la théorie des coefficients de transport. La description des interactions devient alors spécifique à chacune d'entre elles. De plus, les collisions entre électrons et particules neutres entraînent une décroissance rapide de la conductivité électrique, et ce, bien en deçà de celle qui est prédite par le modèle du gaz de Lorentz, lequel d'ailleurs n'est plus valide.

D'autres situations plus compliquées peuvent également survenir. Par exemple, en cas de champ électrique très élevé, la conductivité électrique peut devenir dépendante de ce champ lui-même, ce qui rend son évaluation précise pratiquement impossible à moins bien sûr d'avoir recours à une théorie cinétique auto-consistante. Une autre situation envisageable est celle de la conductivité thermique où de la diffusivité de particules auxquelles peuvent être associés des déplacements d'électrons, et donc une conductivité électrique. L'équation de transport de la charge électrique devient dans ces cas couplée à celles des autres quantités transportées et mises en jeu.

6.5 Validité des hypothèses

Avant de présenter nos résultats et de procéder à leur validation, il est important de déterminer sous quelles conditions physiques les approximations que nous avons faites sont valides. En fait, notre étude repose essentiellement sur trois hypothèses.

6.5.1 Approximation du gaz parfait

Comme mentionné précédemment, un gaz parfait est un gaz pour lequel les forces intermoléculaires sont absentes ou négligeables. Il en résulte que l'énergie potentielle d'interaction ε_p doit être beaucoup plus petite que l'énergie cinétique de translation ε_t :

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} \ll 1 \quad (6.37)$$

Considérons un système de particules identiques et dénotons par n sa densité de particules ($1/\text{m}^3$). Dans le cas qui nous intéresse, soit celui des plasmas et des gaz faiblement ionisés, l'interaction dominante est l'interaction électrostatique de Coulomb. Soit deux particules de charge électrique Ze et dont la distance moyenne est $d \simeq n^{-\frac{1}{3}}$. L'énergie potentielle d'interaction entre ces deux particules s'écrit alors comme:

$$\varepsilon_p \simeq \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 d} = n^{\frac{1}{3}} \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (6.38)$$

L'énergie cinétique moyenne de translation nous est quant à elle donnée par:

$$\varepsilon_t = \frac{2}{3}kT \quad (6.39)$$

En utilisant l'équation d'état $P = nkT$ et en remplaçant les constantes k , e et ϵ_0 par leur valeur numérique, le critère (6.37) pour l'approximation du gaz parfait devient:

$$P \ll (9.987 \times 10^{-9}) \frac{T^4}{Z^6} \quad [\text{SI}] \quad (6.40)$$

Par exemple, un gaz d'hydrogène à 10 000 K devra être maintenu à une pression très inférieure à 1000 bar pour que l'on puisse le considérer comme étant parfait.

Pour arriver au résultat précédent, nous avons dû supposer un plasma entièrement ionisé, ce qui implique des températures assez élevées. Règle générale, étant donné

que Z est fonction de la température T , nous observons empiriquement que 10 000 K correspond à la température où le critère (6.40) est le plus restrictif, c'est-à-dire là où l'approximation du gaz parfait est la moins bien vérifiée. Néanmoins, il est préférable de ne pas s'aventurer trop près des températures qui avoisinent le point de liquéfaction car les forces intermoléculaires de van der Waals viendraient invalider toute notre discussion. Ce qui est surtout important de retenir en fin de compte, c'est que pour des pressions qui ne sont pas trop élevées et des températures suffisamment grandes, l'approximation du gaz parfait peut être considérée comme vraiment excellente.

6.5.2 Approximation non relativiste

Bien entendu, les situations traitées dans ce mémoire seront des situations non relativistes. Cela signifie que l'énergie cinétique de translation ε_t pour une particule est complètement négligeable en comparaison de son énergie au repos mc^2 :

$$\frac{\varepsilon_t}{mc^2} \ll 1 \quad (6.41)$$

Avec l'équation (6.39) et les valeurs pour k et c , nous obtenons la condition suivante:

$$T \ll (4.346 \times 10^{39})m \quad [\text{SI}] \quad (6.42)$$

Par exemple, la température limite est d'environ 4×10^9 K pour les électrons. Cette limite est encore plus élevée dans le cas de particules plus massives de telle sorte que l'approximation non relativiste est toujours justifiable pour les gaz ordinaires. Cependant, lorsque l'on veut aborder en détail l'aspect du rayonnement dans un plasma, il faut savoir que les photons sont des particules nécessairement relativistes.

6.5.3 Approximation classique

Nombreux sont dans ce mémoire les développements qui reposent sur l'hypothèse du gaz non dégénéré. Nous avons vu que la condition générale de validité est que le nombre d'occupation moyen N_i soit très inférieur à l'unité, et ce, pour tous les états:

$$N_i = \frac{N}{\zeta} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \ll 1 \quad (6.43)$$

La condition $N_i \ll 1$ pour tous les états, incluant $\varepsilon_i = 0$, implique donc que:

$$\frac{N}{\zeta} \ll 1 \quad (6.44)$$

Pour les gaz monoatomiques, une condition encore plus restrictive est celle-ci:

$$\frac{N}{\zeta_t} \ll 1 \quad (6.45)$$

Soit λ la longueur d'onde de de Broglie et n la nombre de particules par unité de volume. Sachant maintenant que la fonction de partition de translation est donnée par $\zeta_t = \frac{V}{\lambda^3}$ et que la distance moyenne entre deux particules est $d \simeq n^{-\frac{1}{3}}$, nous obtenons:

$$\boxed{\lambda \ll d} \quad (6.46)$$

La longueur d'onde de de Broglie est une longueur caractéristique qui permet de mieux interpréter la nature ondulatoire des particules matérielles. Elle est donnée par:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}} \quad (6.47)$$

Nous remarquons que les propriétés ondulatoires sont d'autant plus importantes que la température est basse et la masse de la particule est petite. Un gaz est dit non dégénéré lorsque les particules sont bien localisées dans l'espace et n'interagissent pas quantiquement entre elles. Tel qu'indiqué par l'équation (6.46), la condition de gaz non dégénéré est satisfaite seulement si les paquets d'onde sont de dimension beaucoup inférieure à la distance moyenne entre les particules (voir figure 6.16).

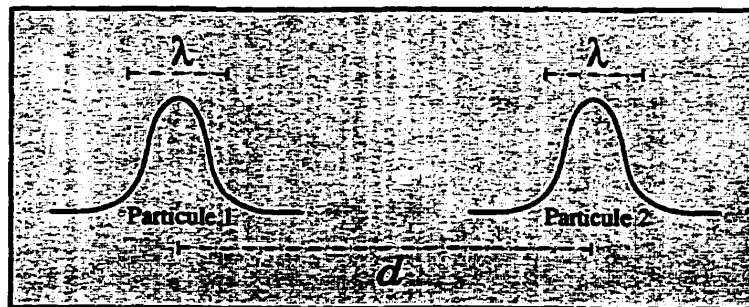


Figure 6.16: Deux particules et leur fonction d'onde

Les expressions (6.46) et (6.47) peuvent être utilisées conjointement avec l'équation d'état $P=nkT$ ainsi que les valeurs des constantes. Nous obtenons finalement:

$$P \ll (3.834 \times 10^{43}) m^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \quad [\text{SI}] \quad (6.48)$$

Par exemple, un gaz d'hydrogène diatomique maintenu à une température aussi basse que 100 K peut encore être traité par la mécanique classique à condition que la pression soit beaucoup plus petite que 7000 bar. Dans ces circonstances, on comprend maintenant pourquoi seul certains types de plasmas très denses, comme l'intérieur des étoiles, ne satisfont pas l'approximation du gaz classique non dégénéré.

6.6 Validations

Notre méthode de calcul a pu être validée par l'intermédiaire des quelques rares cas que nous avons trouvé dans la littérature. Dans le processus de validation, l'accent a été mis sur les mélanges qui présentent à nos yeux le plus d'intérêt, à savoir l'air pur et sec ainsi que les mélanges de SF_6 et des matériaux plastiques CF_4 , C_2F_4 et C_2F_6 .

À l'instar du chapitre 4, nous avons choisi un procédé de validation qui repose sur la digitalisation des graphes sélectionnés dans la littérature. Une telle manière de faire présente, à notre avis, quelques avantages indéniables, dont celui notamment de permettre la présentation et la comparaison de plusieurs propriétés thermodynamiques simultanément. Quatre références ont été retenues pour la qualité de leur résultats... et de leur graphes. Celles-ci sont dans l'ordre [BOULOS *et al.*, 1994], [CHERVY *et al.*, 1996], [FROST & LIEBERMANN, 1971] et [HANSEN, 1959].

Les figures 6.17 à 6.33 font étalage des résultats obtenus et comparés avec ceux de la littérature. Nous y retrouvons plusieurs propriétés, dont la chaleur spécifique, celle-ci étant l'une des plus difficiles à prédire en raison de sa très grande sensibilité.

Nous n'élaborerons pas sur la signification de chacun des graphes et de leurs courbes respectives puisque nous risquerions alors de nous perdre en des raisonnements spéculatifs. Nous nous limiterons simplement à dire que dans la grande majorité des cas, les résultats sont convaincants et concordent très bien avec ceux des autres auteurs.

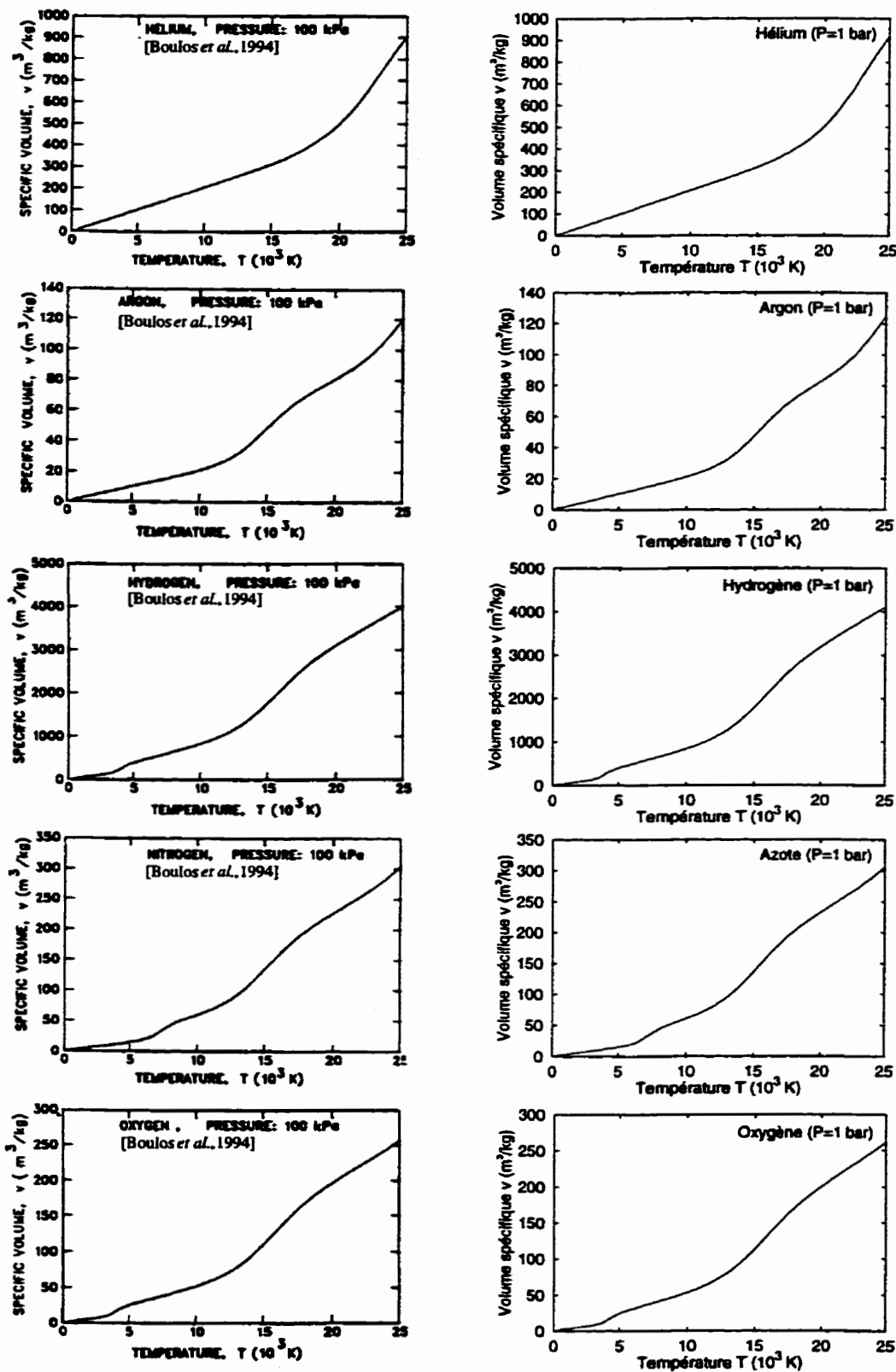


Figure 6.17: Volume spécifique v pour différents mélanges gazeux à une pression de 1 bar — Comparaison de nos résultats avec [Boulos et al., 1994]

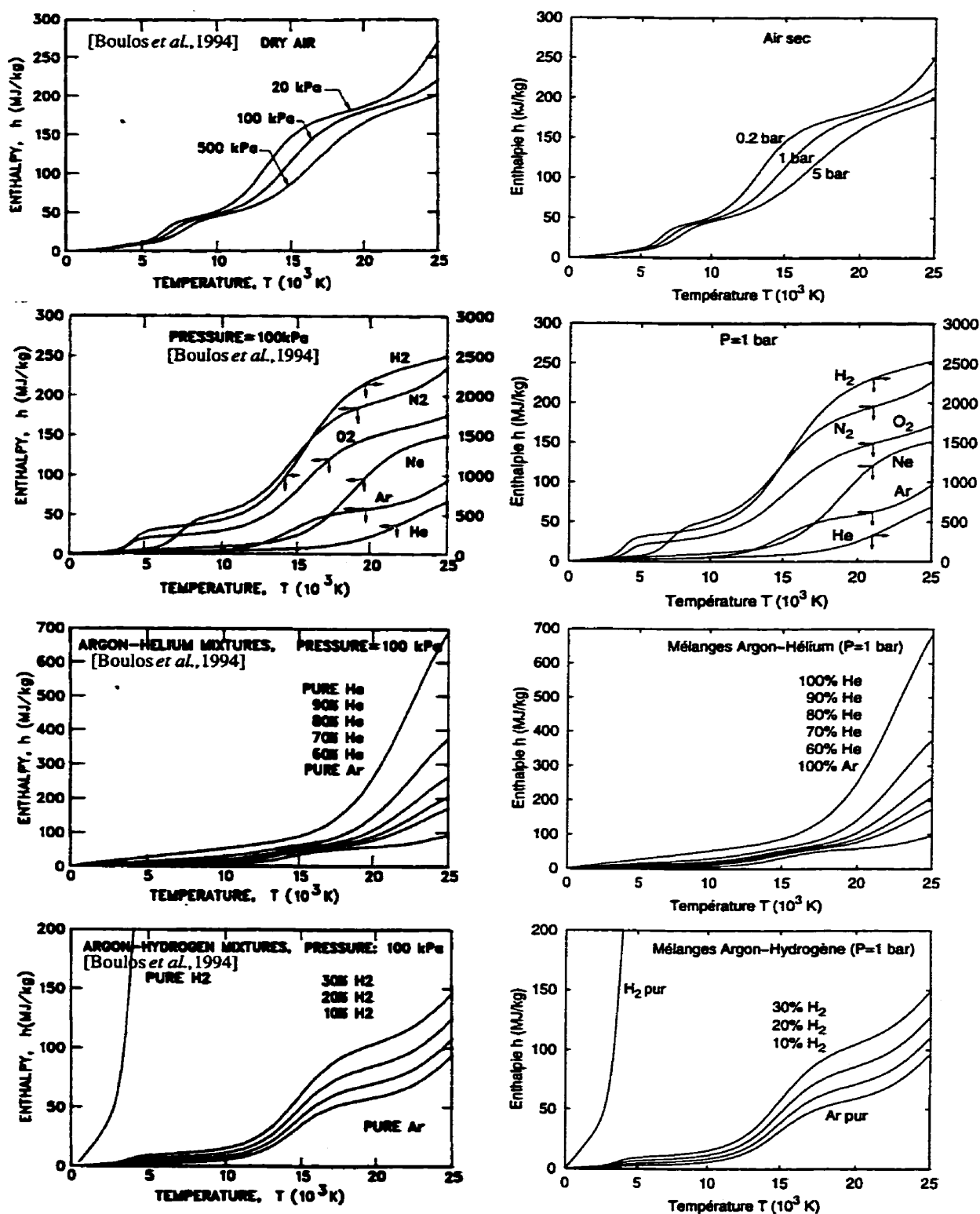


Figure 6:18: Enthalpie interne de différents mélanges gazeux — Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par [Boulos et al., 1994]

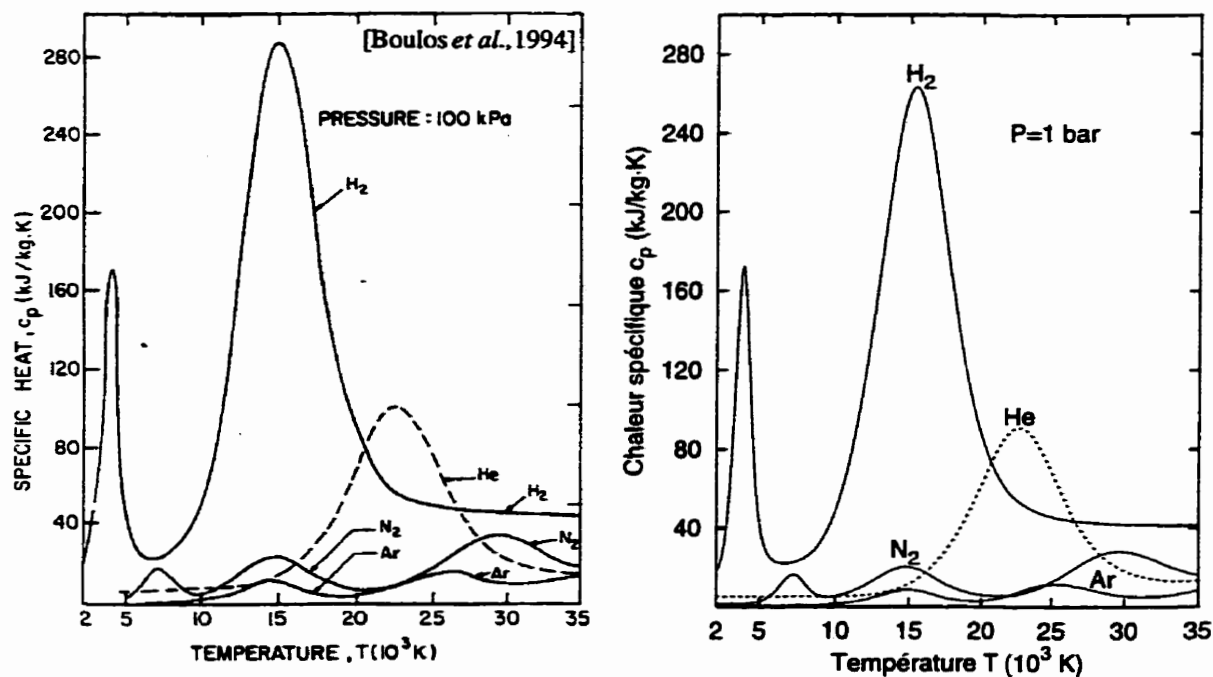


Figure 6.19: Chaleur spécifique c_p de différents mélanges gazeux à une pression de 1 bar — Comparaison de nos résultats avec [Boulos et al., 1994]

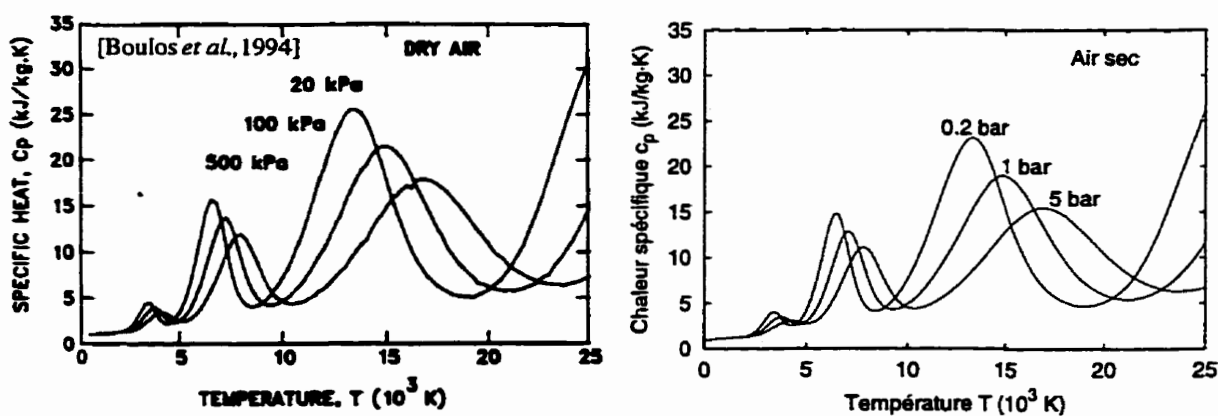


Figure 6.20: Chaleur spécifique c_p de l'air pur et sec à différentes pressions — Comparaison de nos résultats avec ceux de [Boulos et al., 1994]

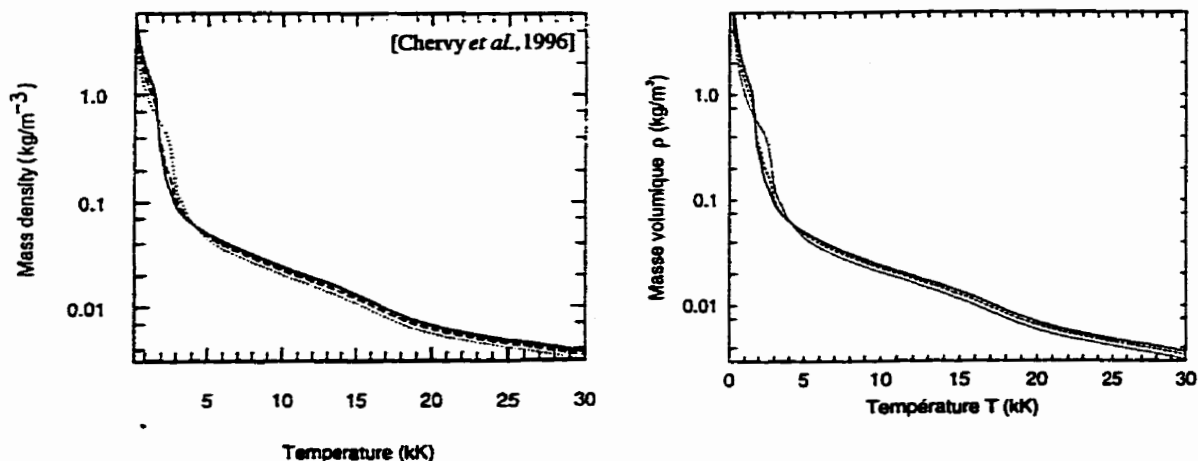


Figure 6.21: Masse volumique d'un mélange $SF_6:CF_4$ à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; 50 % SF_6 + 50 % CF_4 - - - - ; CF_4 ·····

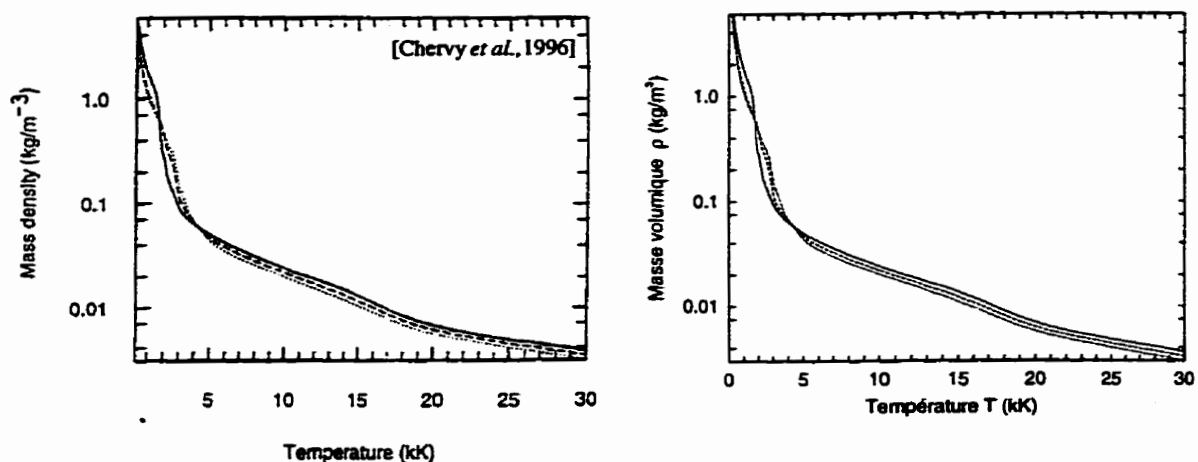


Figure 6.22: Masse volumique d'un mélange $SF_6:C_2F_6$ à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; 50 % SF_6 + 50 % C_2F_6 - - - - ; C_2F_6 ·····

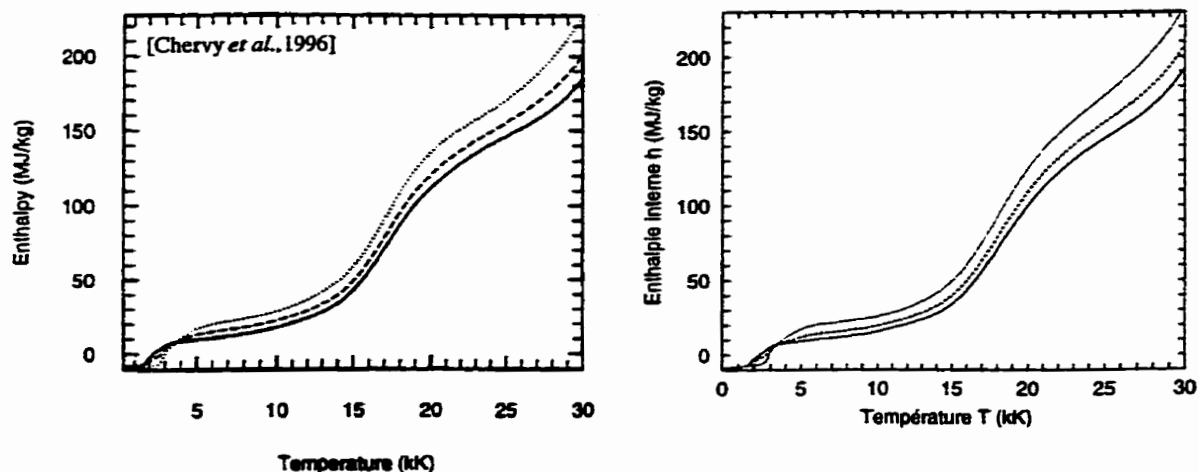


Figure 6.23: Enthalpie interne d'un mélange $SF_6:CF_4$ à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; 50 % SF_6 + 50 % CF_4 - - - - ; CF_4 ·····

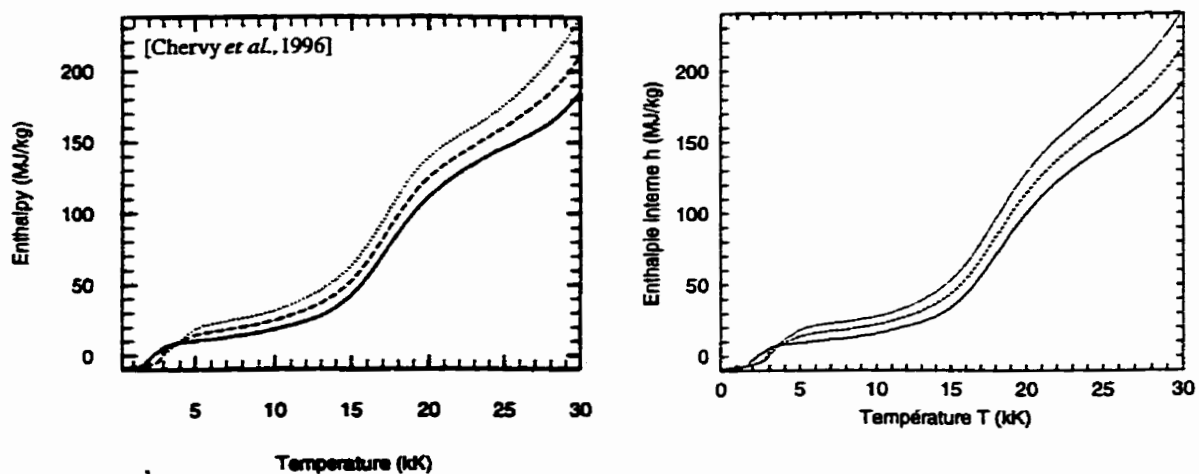


Figure 6.24: Enthalpie interne d'un mélange $SF_6:C_2F_6$ à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; 50 % SF_6 + 50 % C_2F_6 - - - - ; C_2F_6 ·····

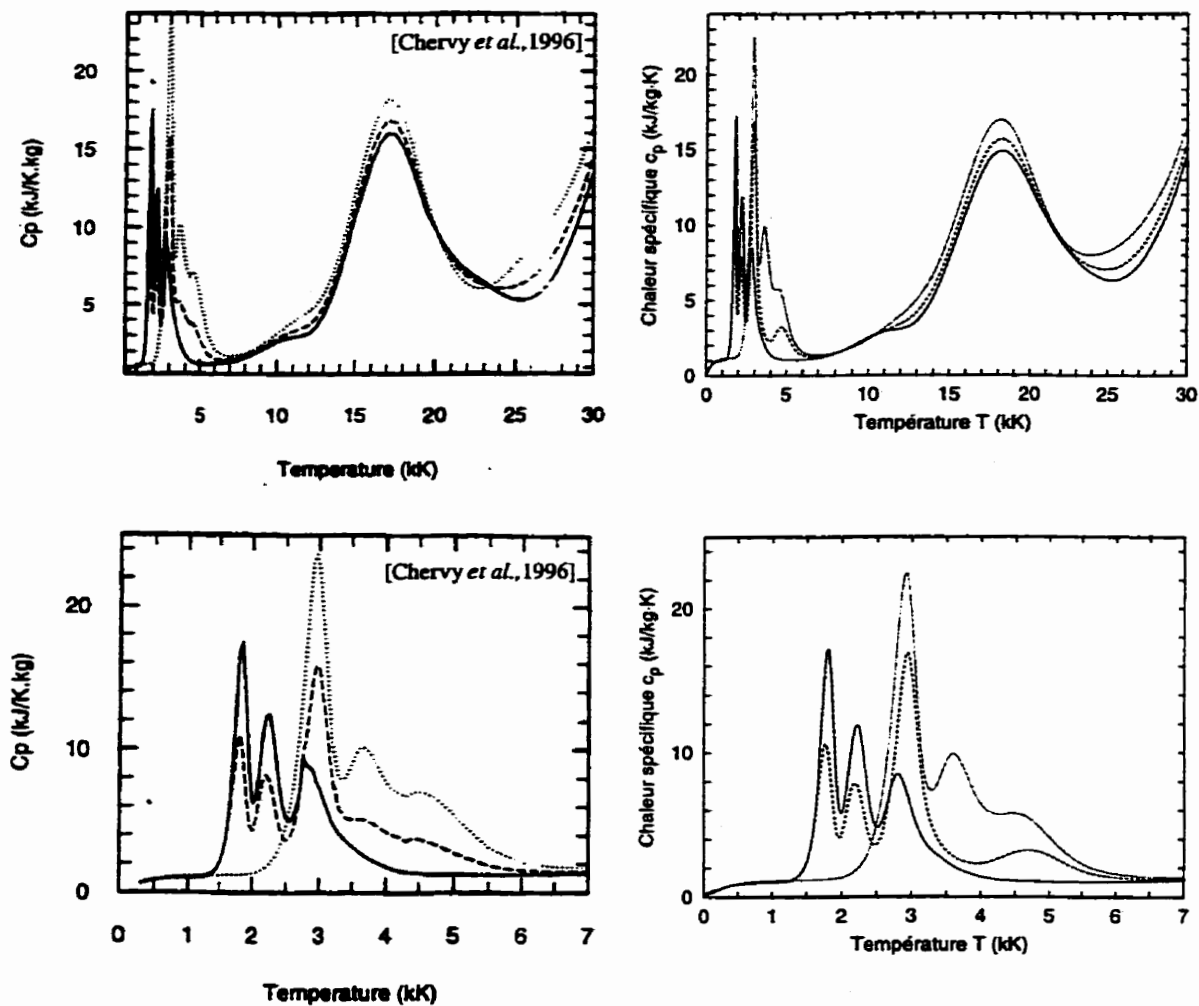


Figure 6.25: Chaleur spécifique d'un mélange $SF_6:CF_4$ à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; 50 % SF_6 + 50 % CF_4 - - - ; CF_4

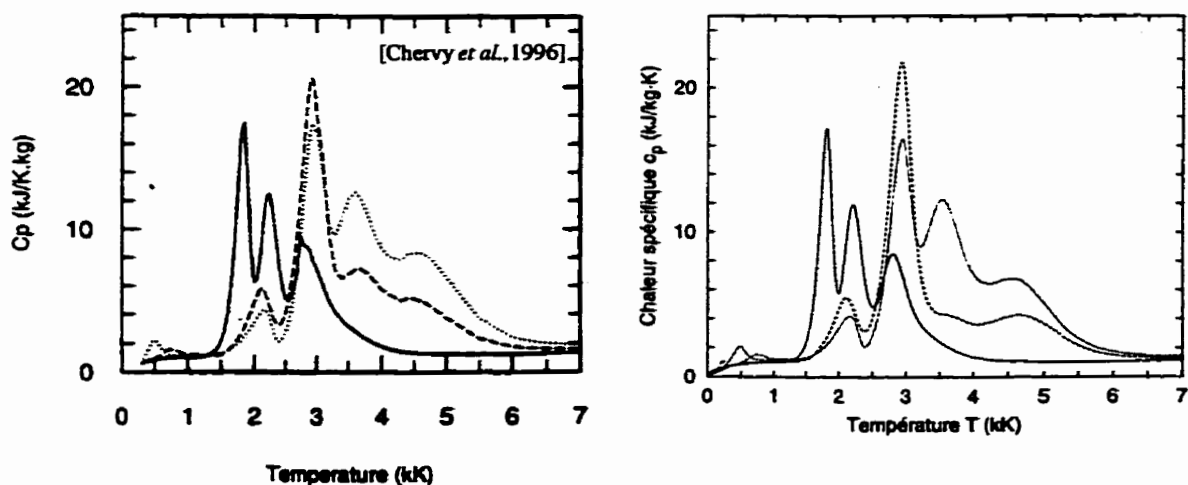


Figure 6.26: Chaleur spécifique d'un mélange $SF_6:C_2F_6$ à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; 50 % SF_6 + 50 % C_2F_6 - - - - ; C_2F_6 ·····

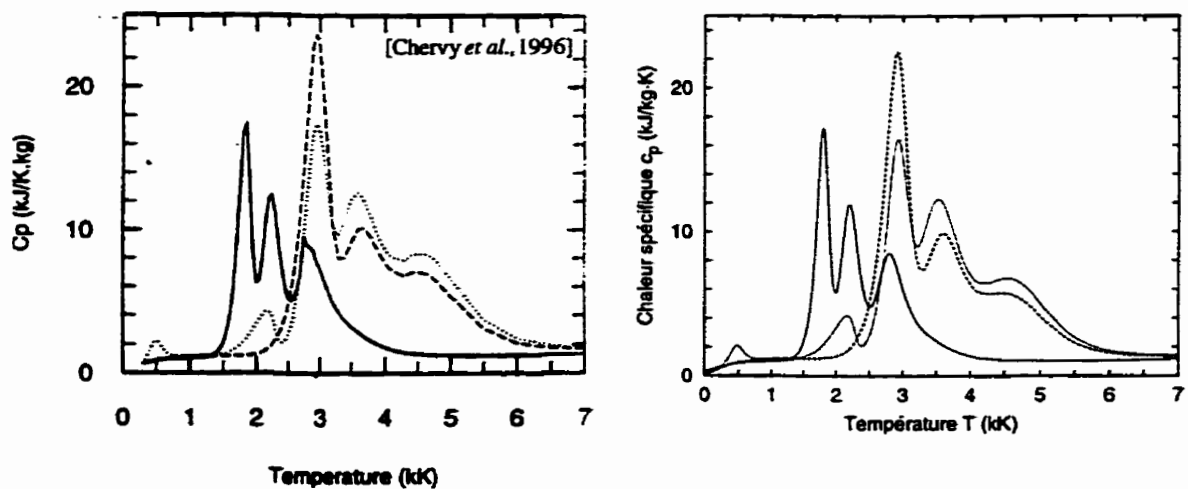


Figure 6.27: Chaleur spécifique du SF_6 , CF_4 et C_2F_6 à une pression de 1 bar et comparaison de nos résultats avec ceux de [Chervy et al., 1996]
 SF_6 — ; CF_4 - - - - ; C_2F_6 ·····

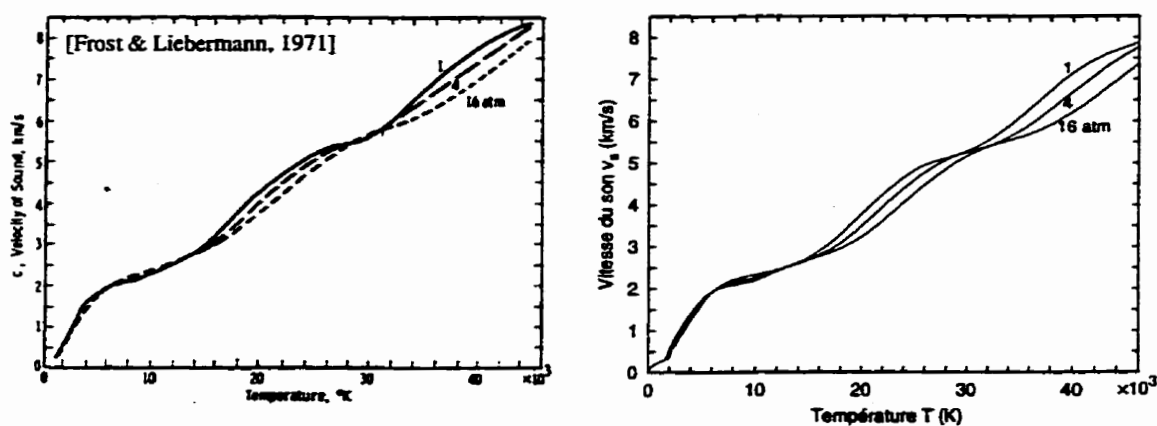


Figure 6.28: Vitesse du son v_s dans le SF_6 pour différentes pressions —
— Comparaison de nos résultats avec [Frost & Liebermann, 1971]

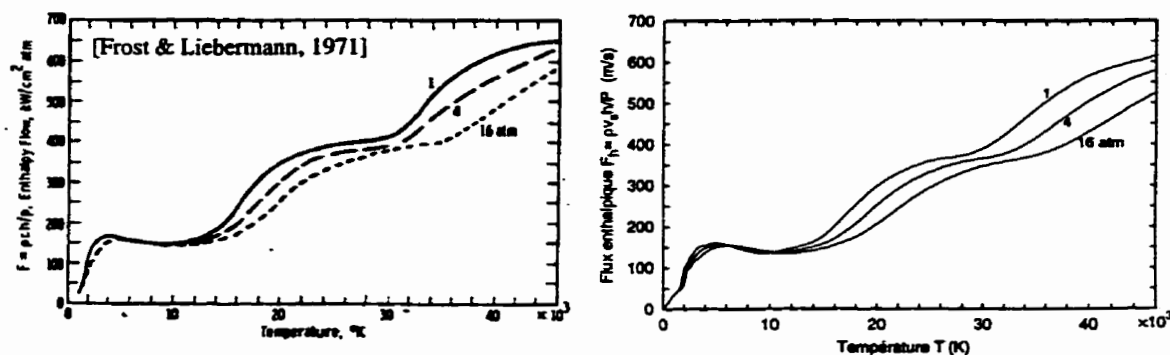


Figure 6.29: Flux enthalpique F_h dans le SF_6 pour différentes pressions —
— Comparaison de nos résultats avec [Frost & Liebermann, 1971]

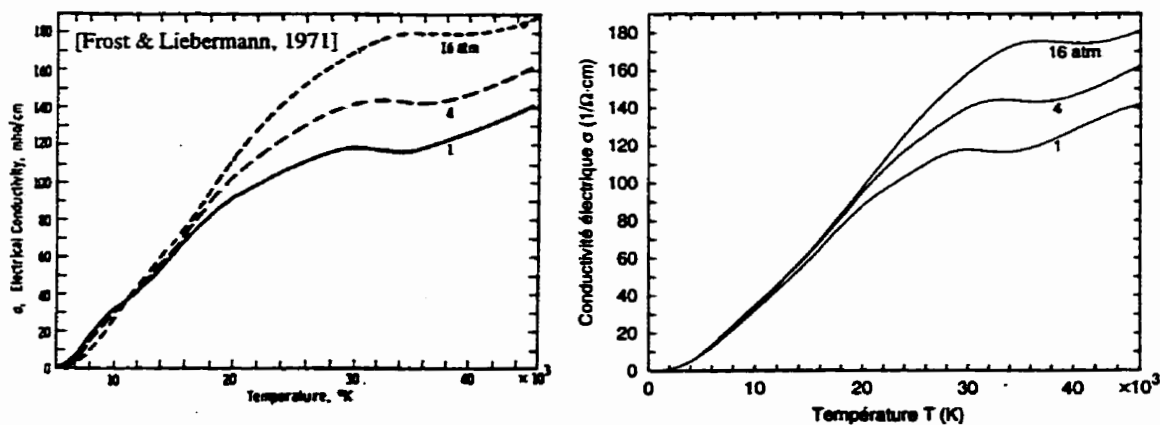


Figure 6.30: Conductivité électrique σ du SF_6 pour différentes pressions —
— Comparaison de nos résultats avec [Frost & Liebermann, 1971]

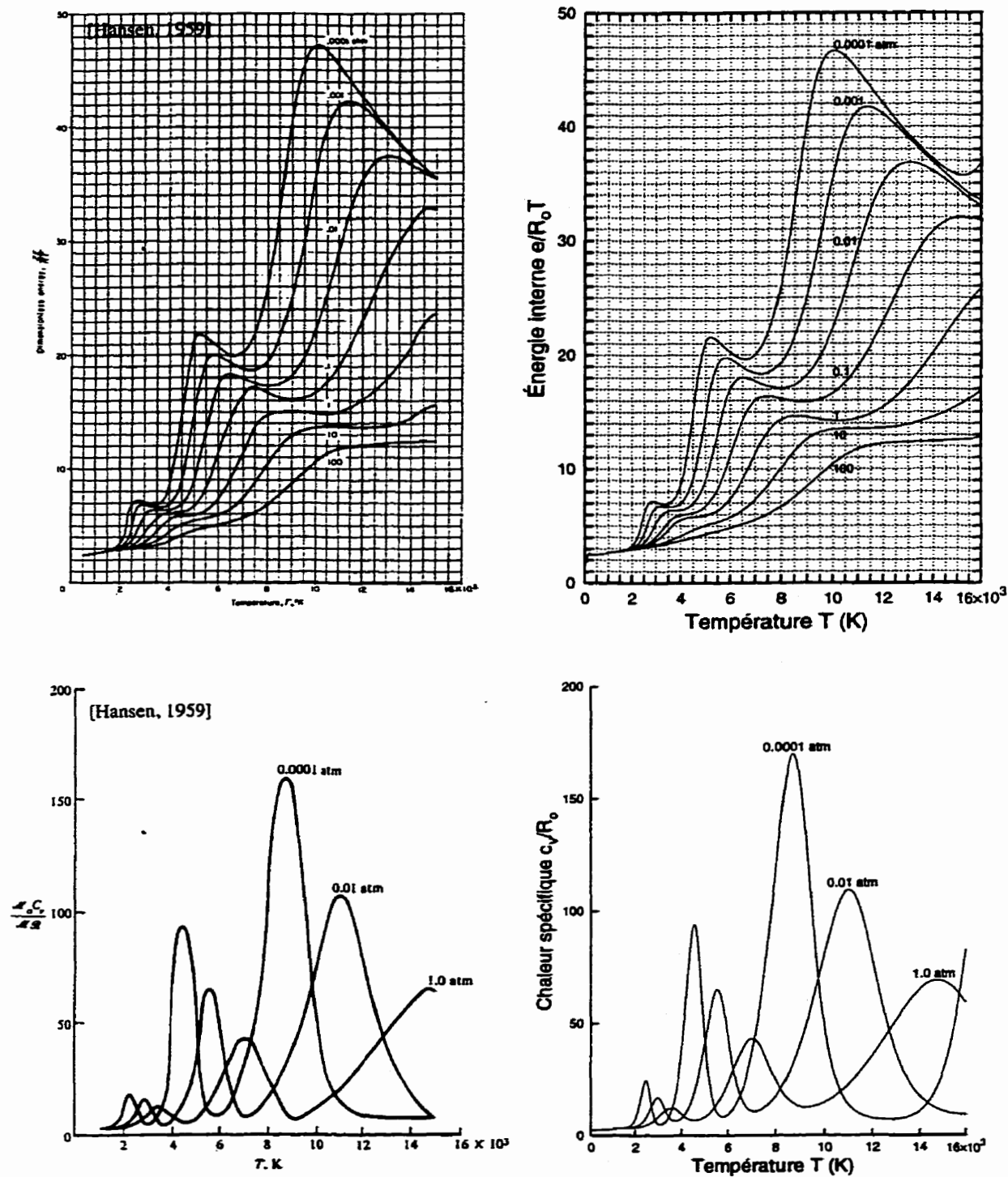


Figure 6.31: Énergie interne et chaleur spécifique c_p de l'air pur et sec —
— Comparaison de nos résultats avec ceux de [Hansen, 1959]

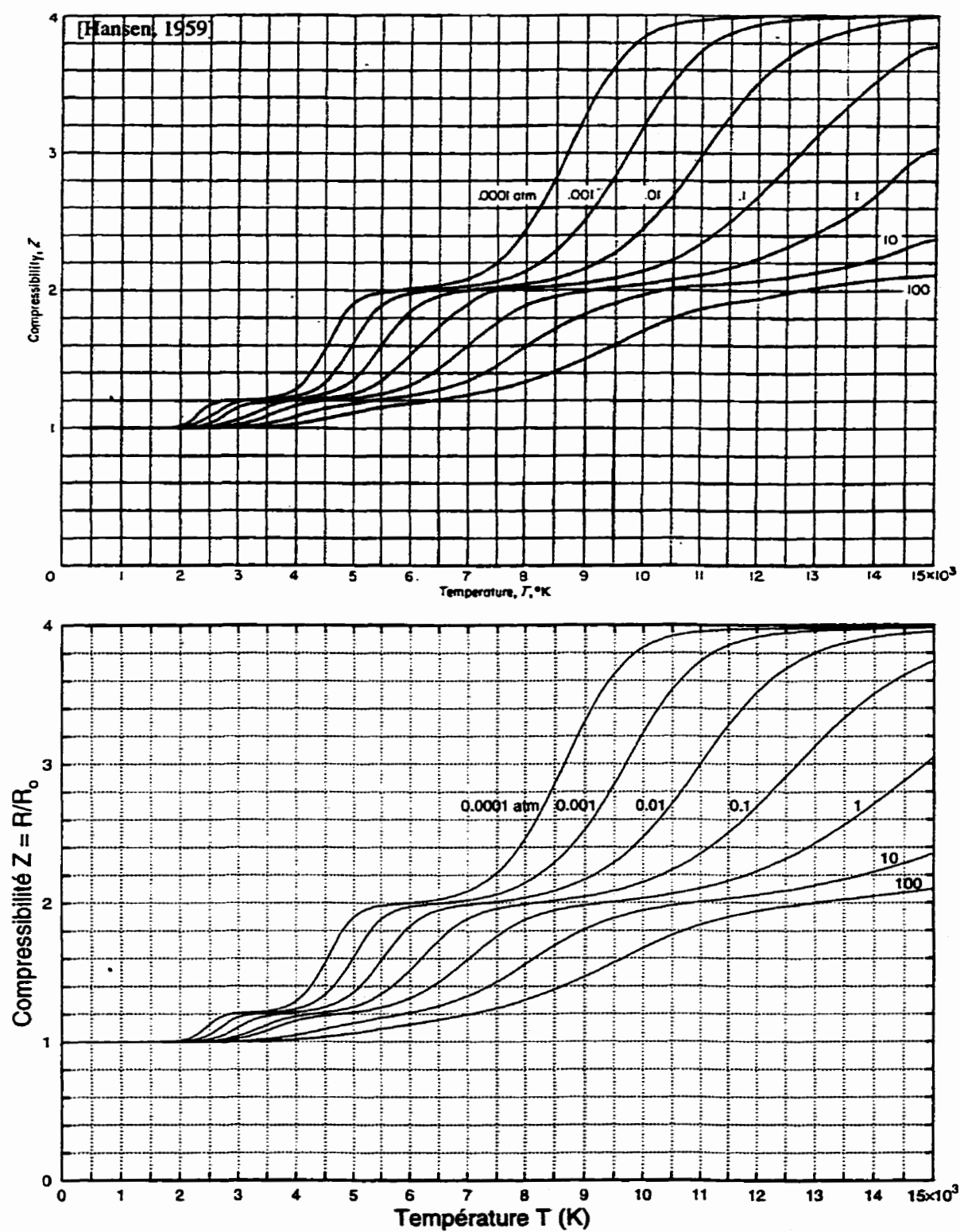


Figure 6.32: Compressibilité Z de l'air pur et sec — Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par [Hansen, 1959]

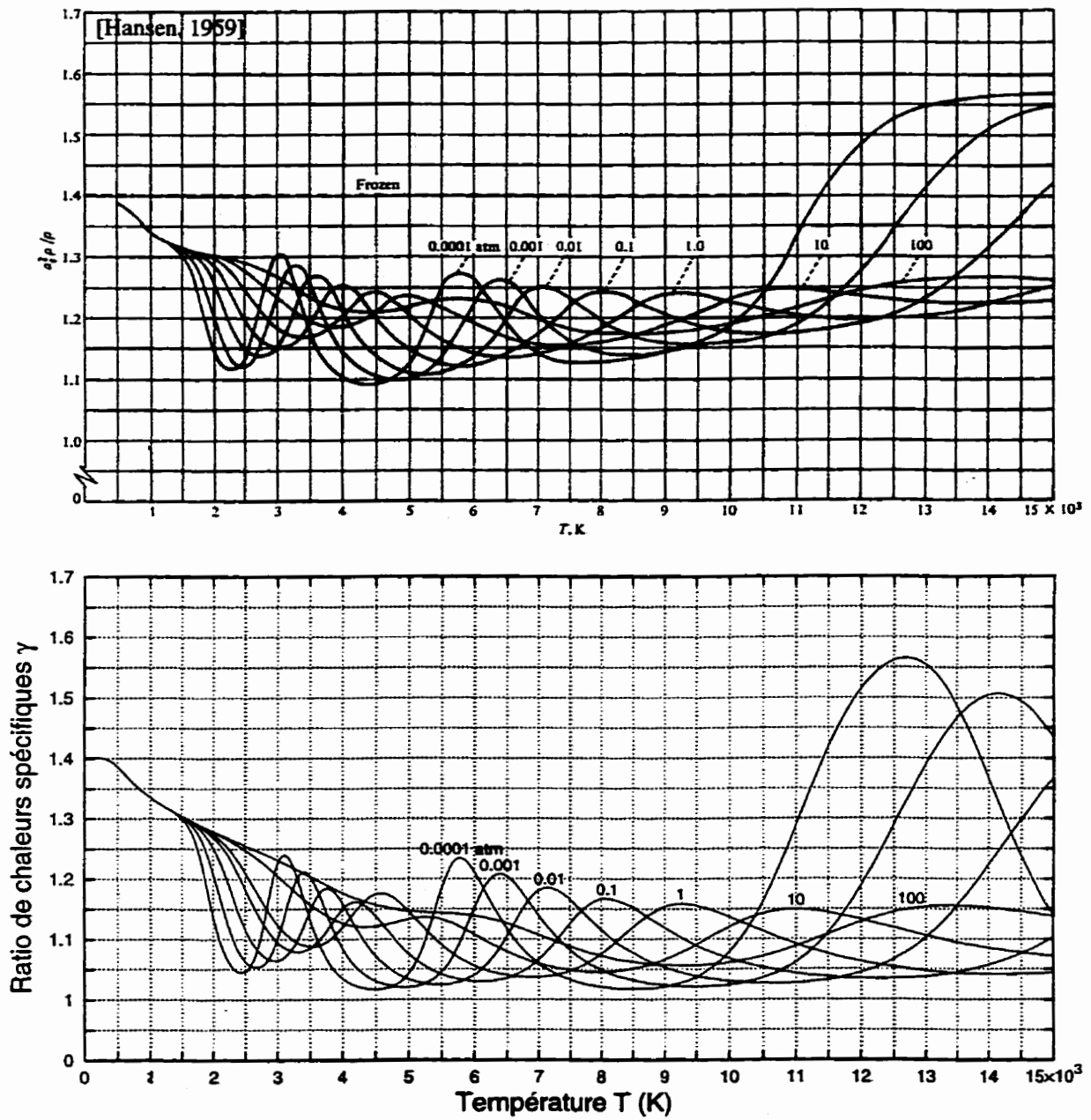


Figure 6.33: Ratio des chaleurs spécifiques γ de l'air pur et sec — Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par [Hansen, 1959]

6.7 Résultats et discussion

Dans cette section, nous présentons d'autres résultats susceptibles de représenter un certain intérêt. Pour commencer, montrons concrètement l'importance qu'il faut accorder aux espèces condensées, particulièrement à l'une des phases allotropiques du carbone, soit le graphite. Par exemple le C_2F_6 est un mélange chimiquement instable pour lequel les résultats de la figure 6.27 ont été calculés sans tenir compte de la présence possible du graphite. L'omission du graphite avait été faite délibérément dans l'intention d'avoir une correspondance avec les résultats de [CHERVY *et al.*, 1996].

Néanmoins, nous avons refait le calcul des propriétés thermodynamiques en tenant compte cette fois-ci du graphite. Pour fin de comparaisons, la chaleur spécifique du C_2F_6 est présentée à la figure 6.34 ci-bas, avec et sans graphite. Les différences qui apparaissent entre les deux courbes superposées ne sont pas vraiment négligeables.

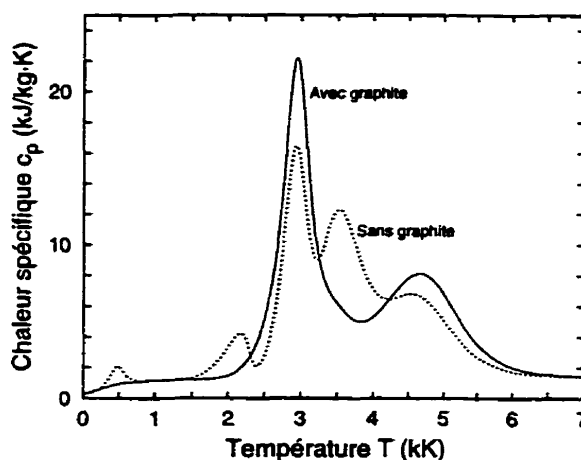


Figure 6.34: Chaleur spécifique du C_2F_6 pur à une pression de 1 bar —
— Résultats obtenus *sans* graphite et *avec* graphite

On peut se reporter à la figure 4.11 du chapitre 4 pour se rendre compte que le graphite est bel et bien présent dans un mélange de C_2F_6 , et ce, jusqu'à une température d'au moins 3000 K. Cela témoigne donc de l'importance à être accordée au graphite.

Sur un autre ordre d'idée, des résultats variés ont été obtenus pour un intervalle de température complet compris entre 100 K et 10 000 000 K. Ces résultats sont présentés aux figures 6.35 à 6.46. Six différents mélanges sont considérés, à savoir, à pression

constante, l'hexafluorure de soufre SF_6 , le polytetrafluoroéthylène C_2F_4 , l'air pur et sec de même que le méthane CH_4 . Sont également présents, à masse volumique constante, la vapeur d'eau H_2O ainsi que le bifluorure de calcium CaF_2 .

Ces mélanges représentent un intérêt particulier pour les applications reliées aux domaines de l'appareillage électrique et de la combustion en général. Par exemple, des plasmas d'eau sont couramment utilisés dans certains dispositifs comme les torches à plasma. Aussi, le méthane et l'air font probablement partie des substances les plus étudiées dans le domaine de la combustion. Il y a également le CaF_2 qui est un additif que l'on ajoute parfois au téflon pour la confection des buses de disjoncteur. Quant aux SF_6 et au C_2F_4 , nul besoin est de rappeler que la finalité de ce mémoire est le développement d'un modèle d'ablation des buses de téflon dans les disjoncteurs à SF_6 .

6.8 Influence du rayonnement

Les températures que l'on retrouve aux figures 6.35 à 6.46 atteignent les 10 millions de degrés kelvin, ce qui correspond en gros aux températures qui prévalent dans les explosions nucléaires ou bien encore à l'intérieur des étoiles. Il est évident ici que de telles températures sortent complètement du cadre des applications de ce mémoire. Cependant, il est d'un autre côté assez intéressant de constater que notre méthode de calcul soit en mesure de prédire ce genre de résultats,² lesquels, de surcroît, nous semblent parfaitement bien correspondre à la physique du problème.

Nous n'avons pas à nous interroger sur la pertinence de la solution numérique mais plutôt sur la validité de tels résultats à des températures aussi élevées. Pourquoi? Principalement à cause de l'intensité du rayonnement qui y est probablement loin d'être négligeable. Mais nous n'en savons rien et c'est précisément ça le problème.

En fait, le couplage du rayonnement avec la matière devrait être pris en compte, ce que nous n'avons pas fait dans ce mémoire. La présence de grandes quantités de rayonnement dans un plasma a une influence certaine sur l'état de la composition

²Cela va naturellement de soi puisque notre méthode repose sur une descente en température.

Hexafluorure de soufre SF_6 (1 bar)

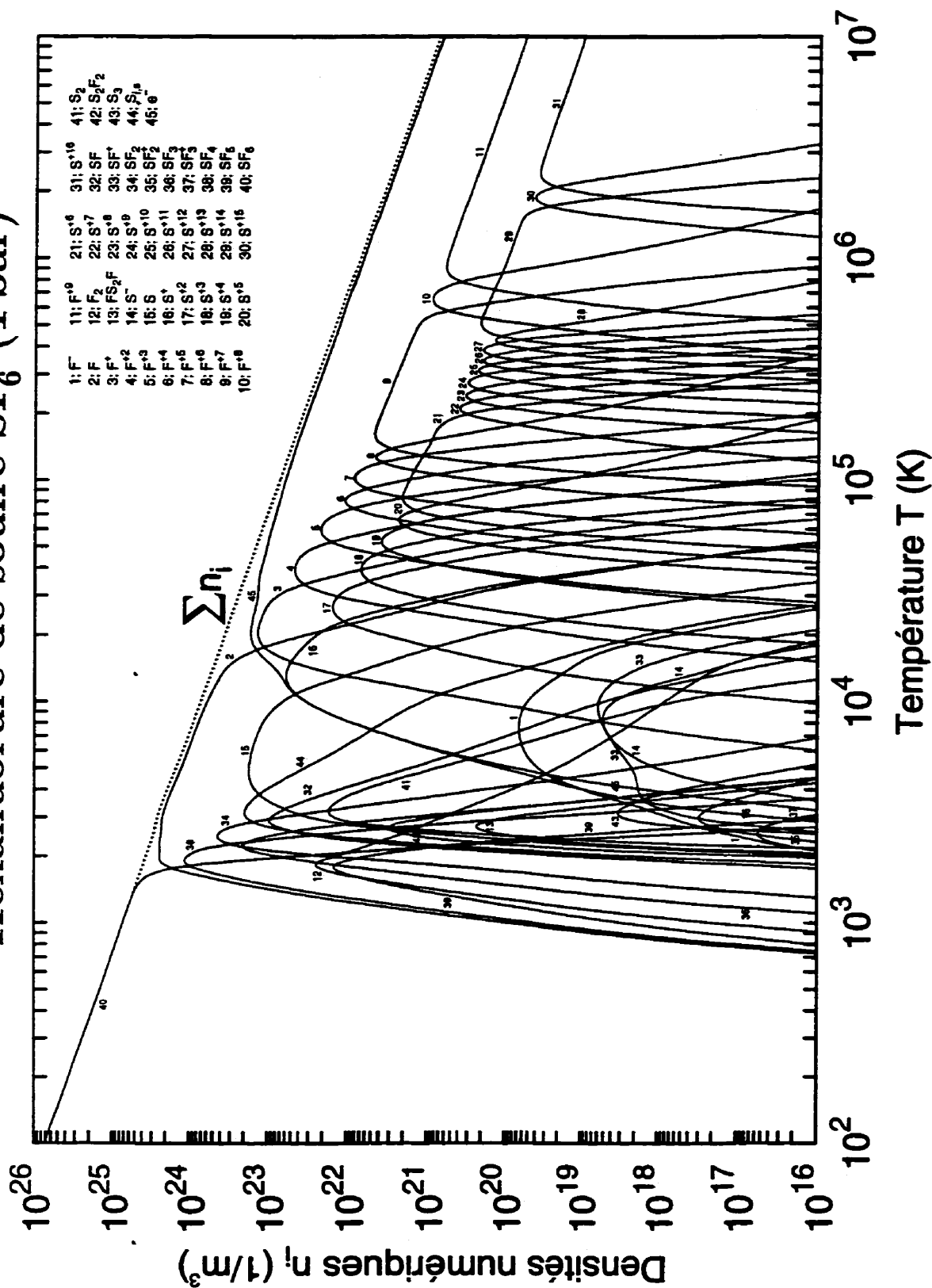


Figure 6.35: Composition chimique de l'hexafluorure de soufre SF_6 pour une pression de 1 bar

Hexafluorure de soufre SF_6

($P = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$ bar)

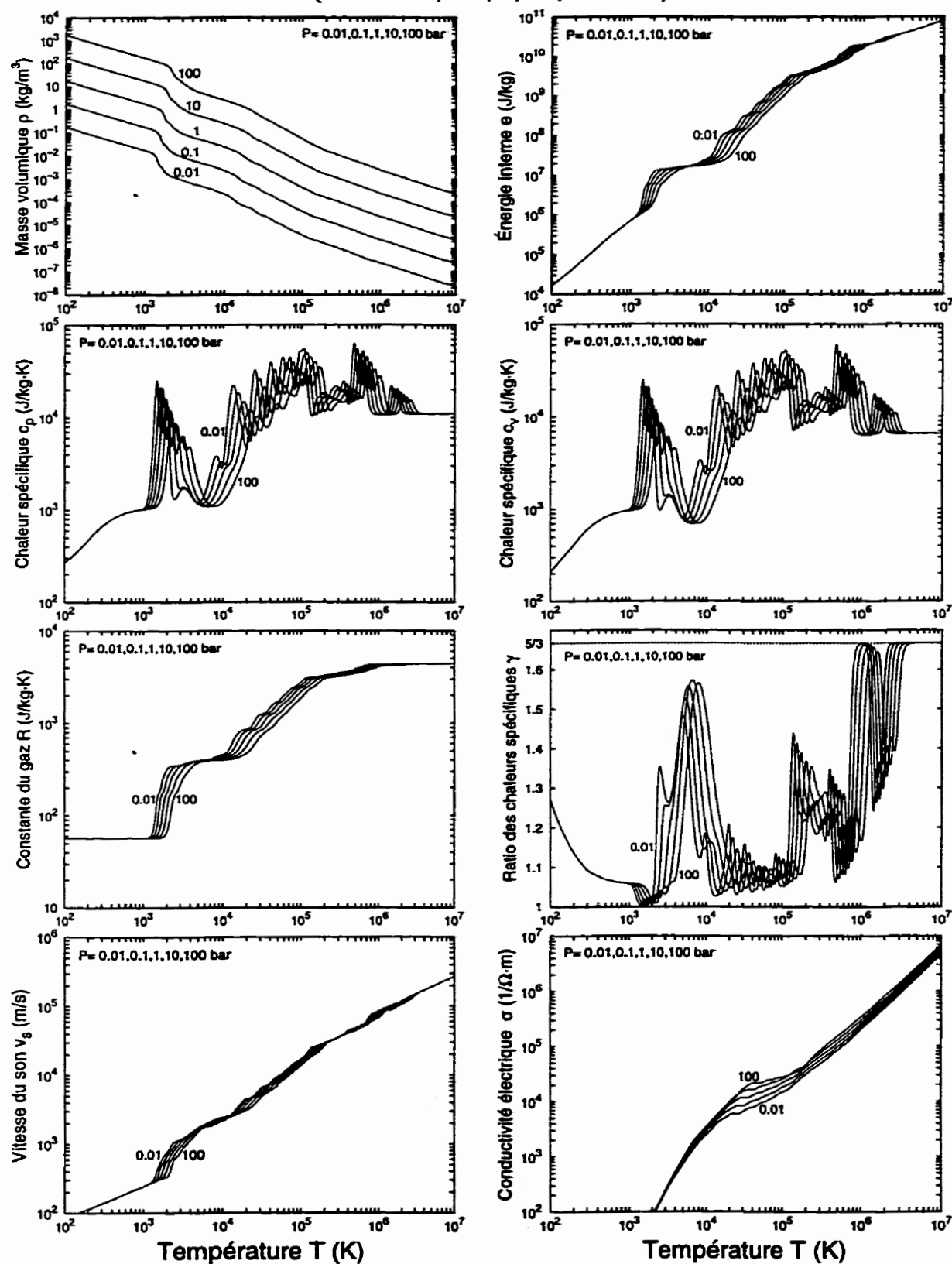


Figure 6.36: Propriétés thermodynamiques de l'hexafluorure de soufre SF_6

Polytetrafluoroéthylène C_2F_4 (1 bar)

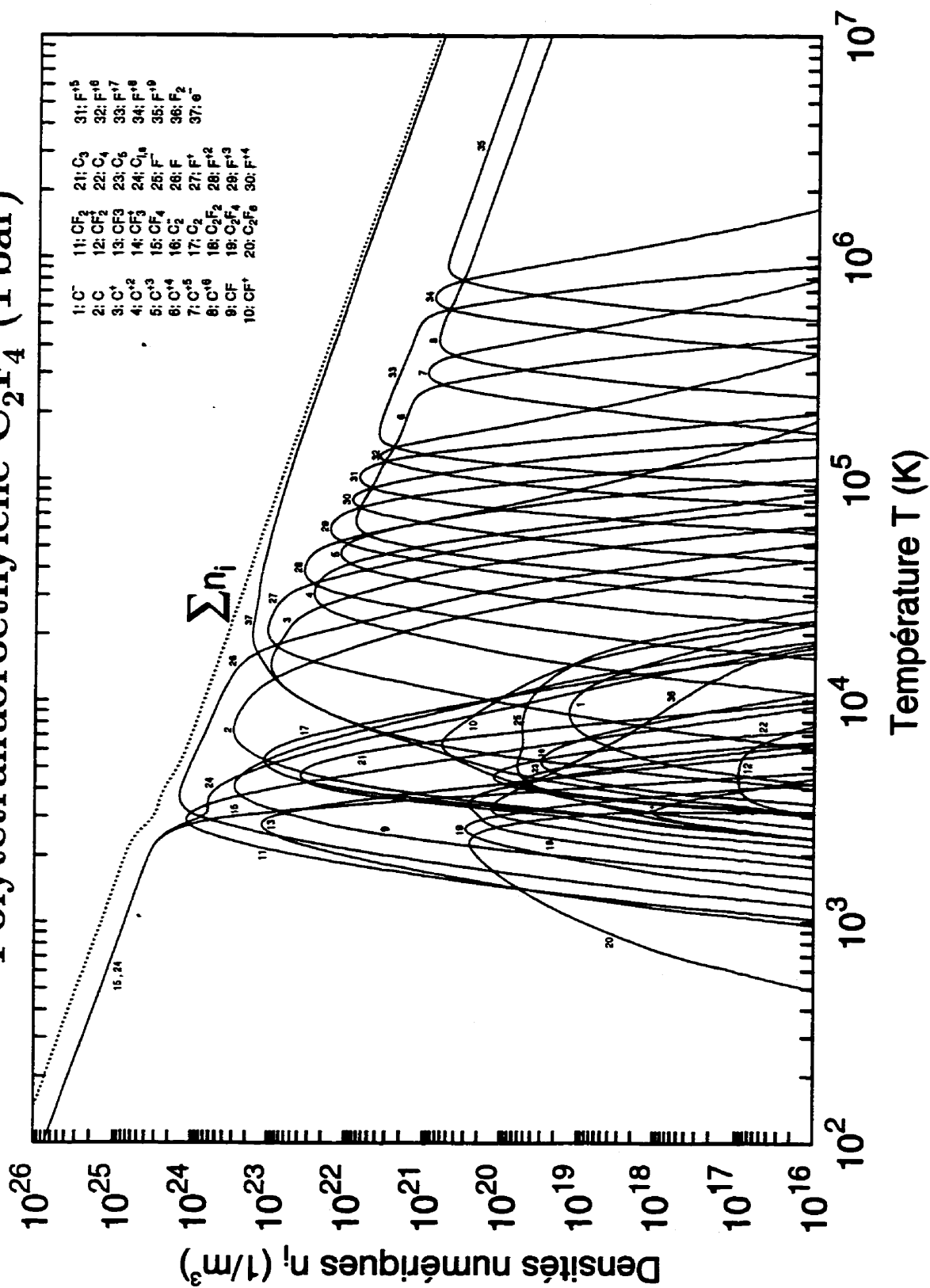


Figure 6.37: Composition chimique du polytetrafluoroéthylène C_2F_4 pour une pression de 1 bar

Polytetrafluoroéthylène C_2F_4

($P = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$ bar)

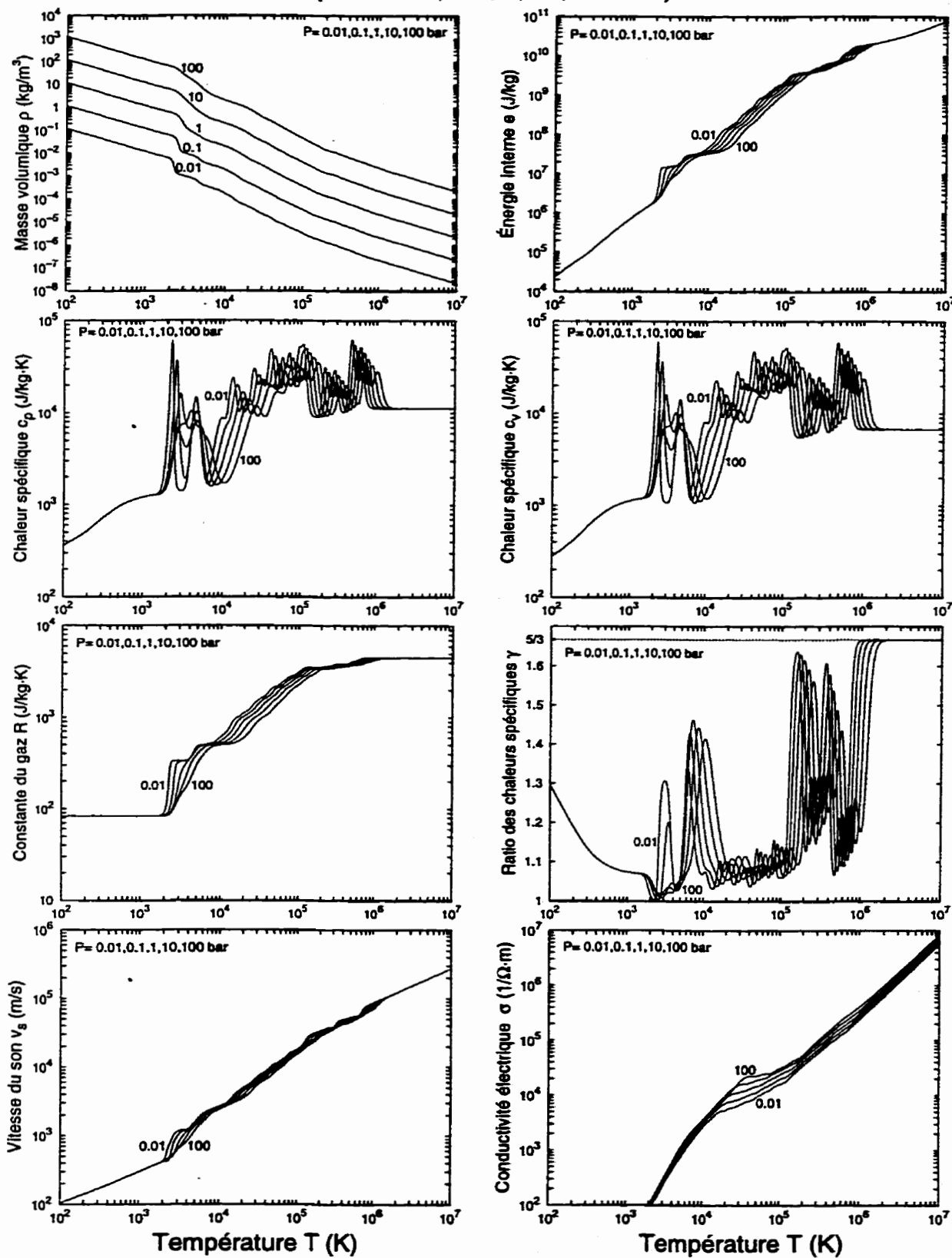


Figure 6.38: Propriétés thermodynamiques du polytetrafluoroéthylène C_2F_4

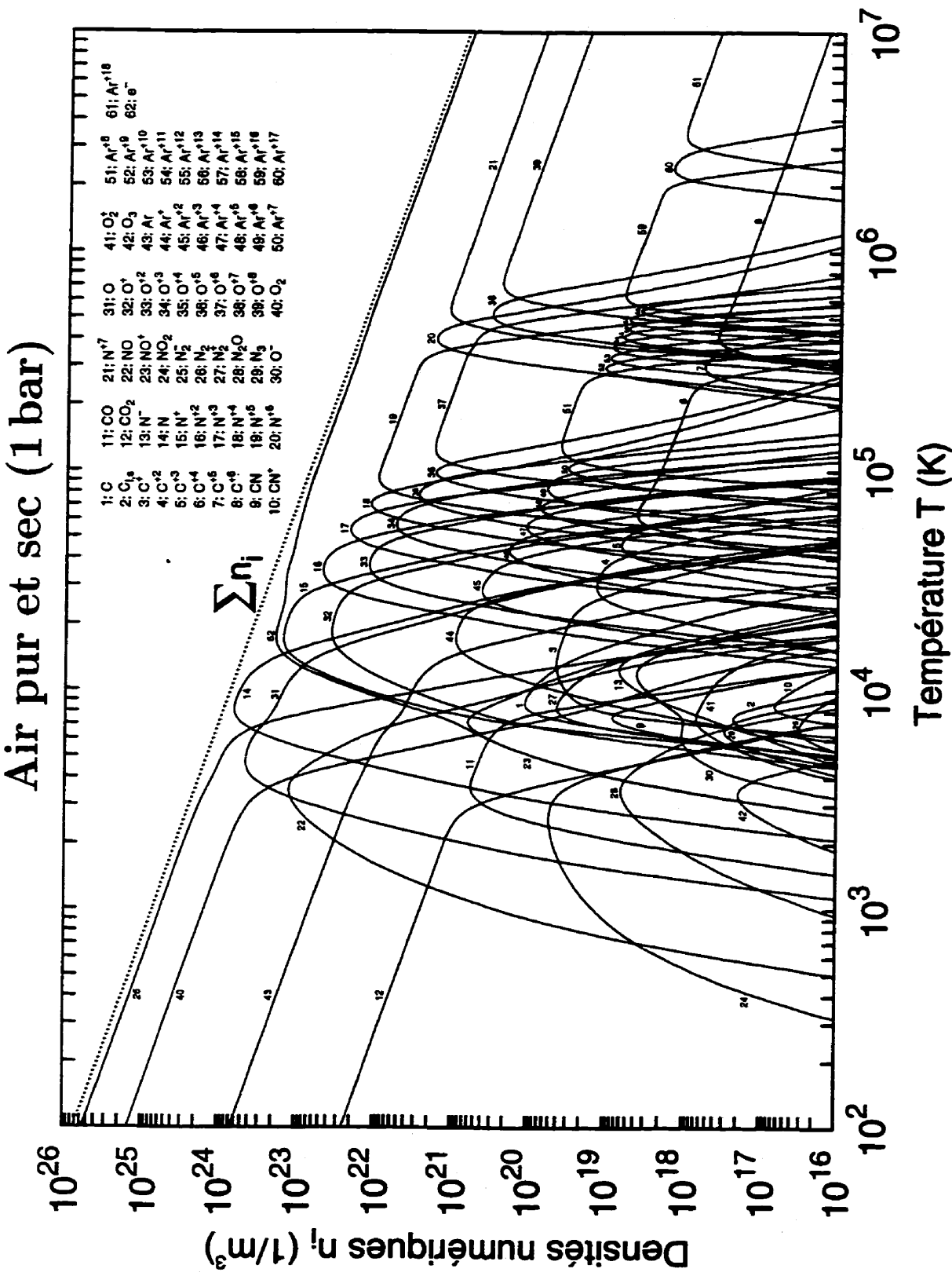


Figure 6.39: Composition chimique de l'air pur et sec pour une pression de 1 bar

Air pur et sec

($P = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$ bar)

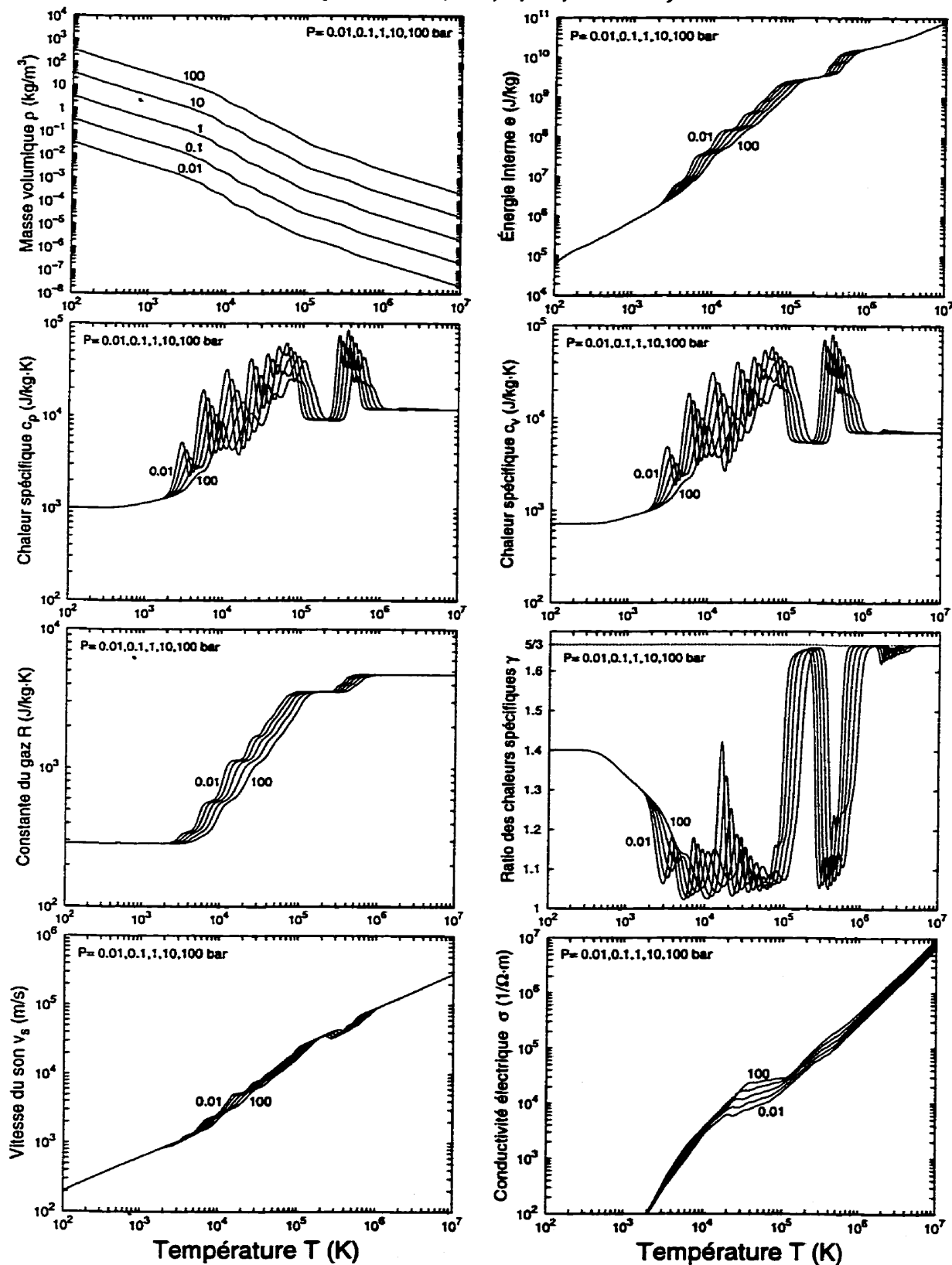


Figure 6.40: Propriétés thermodynamiques de l'air pur et sec

Méthane CH_4 (1 bar)

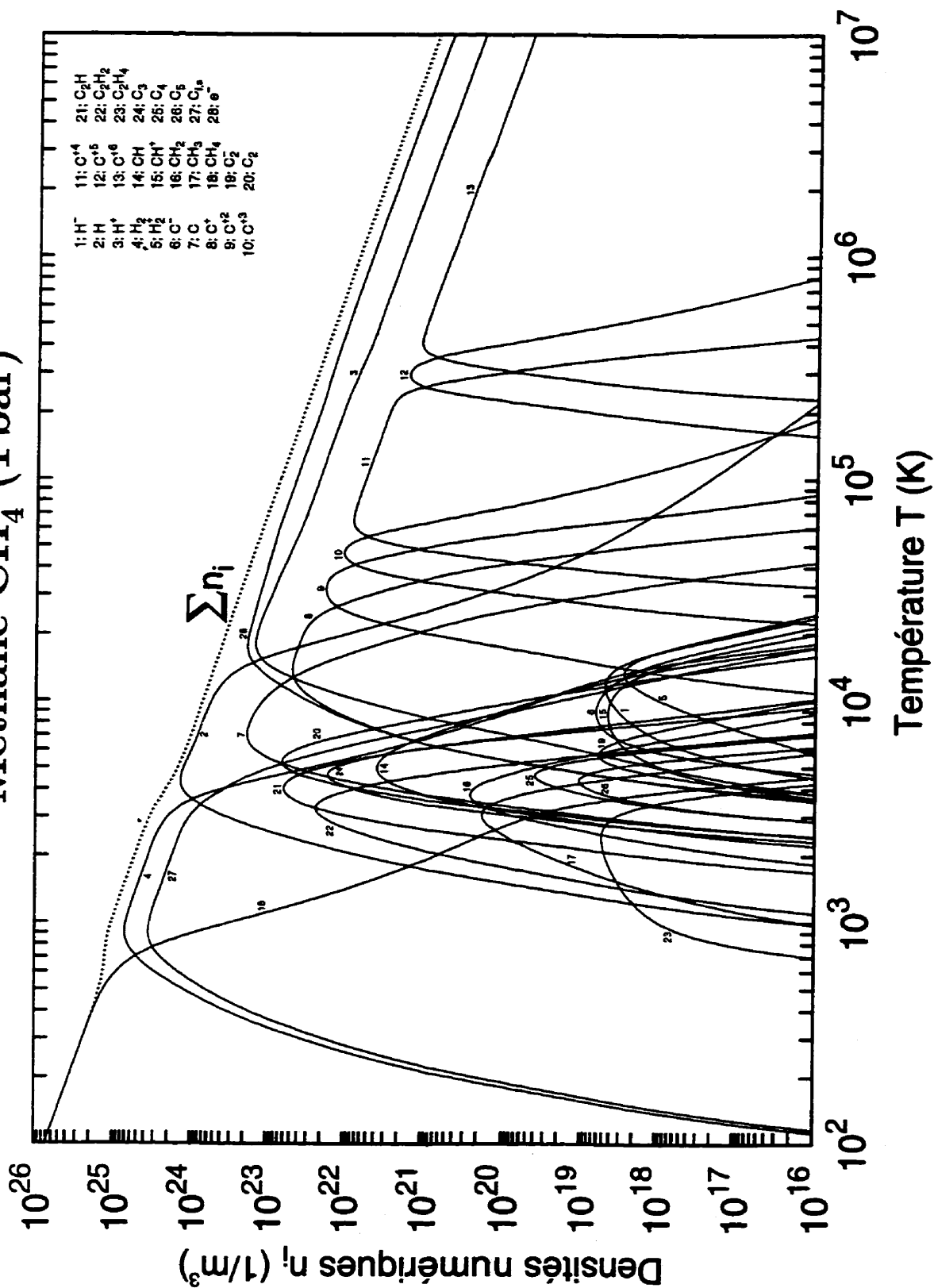


Figure 6.41: Composition chimique du méthane CH_4 pour une pression de 1 bar

Méthane CH_4

($P = 0.01, 0.1, 1, 10, 100 \text{ bar}$)

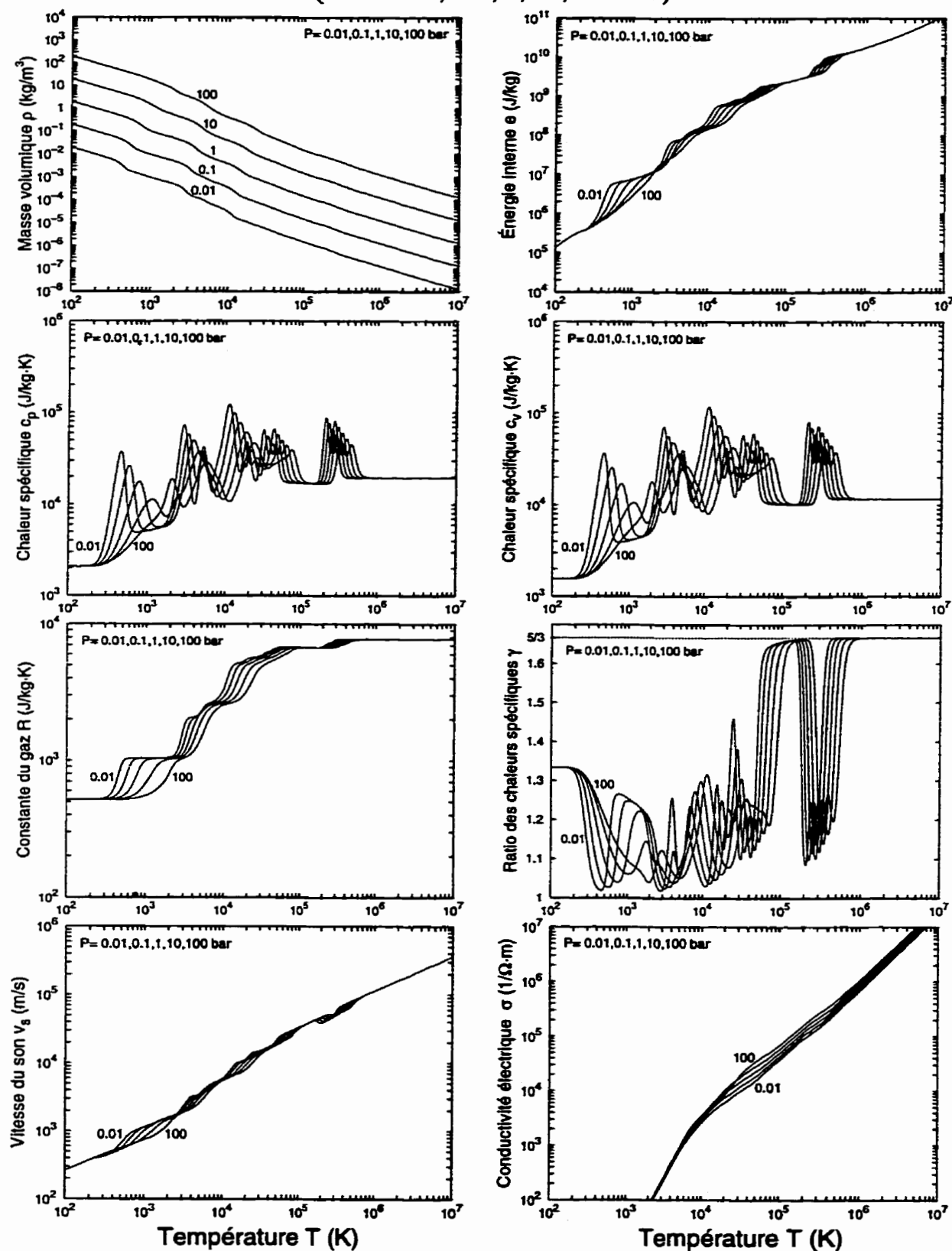


Figure 6.42: Propriétés thermodynamiques du méthane CH_4

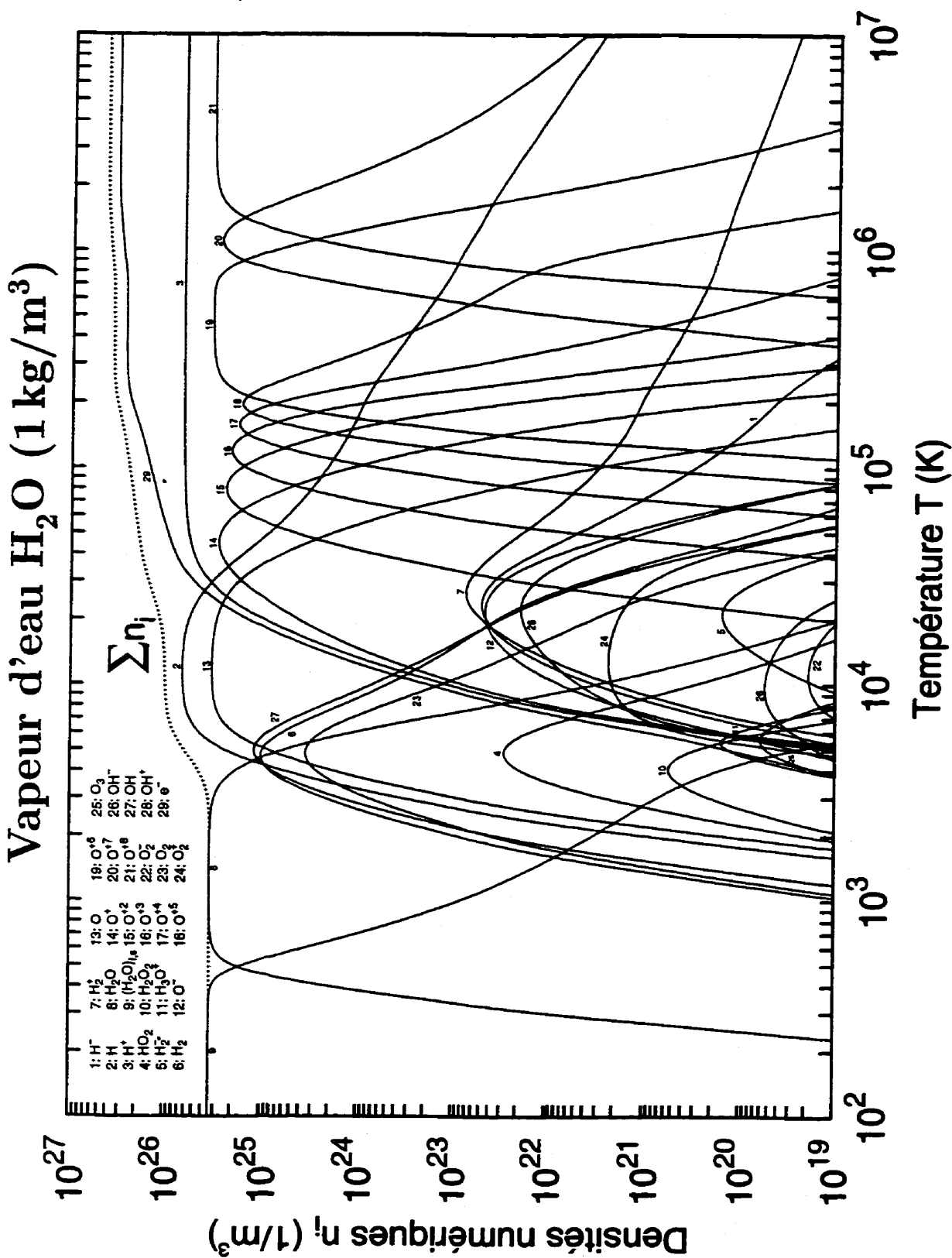


Figure 6.43: Composition chimique de la vapeur d'eau H_2O pour une masse volumique de 1 kg/m^3

Vapeur d'eau H_2O

$(\rho = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ kg/m}^3)$

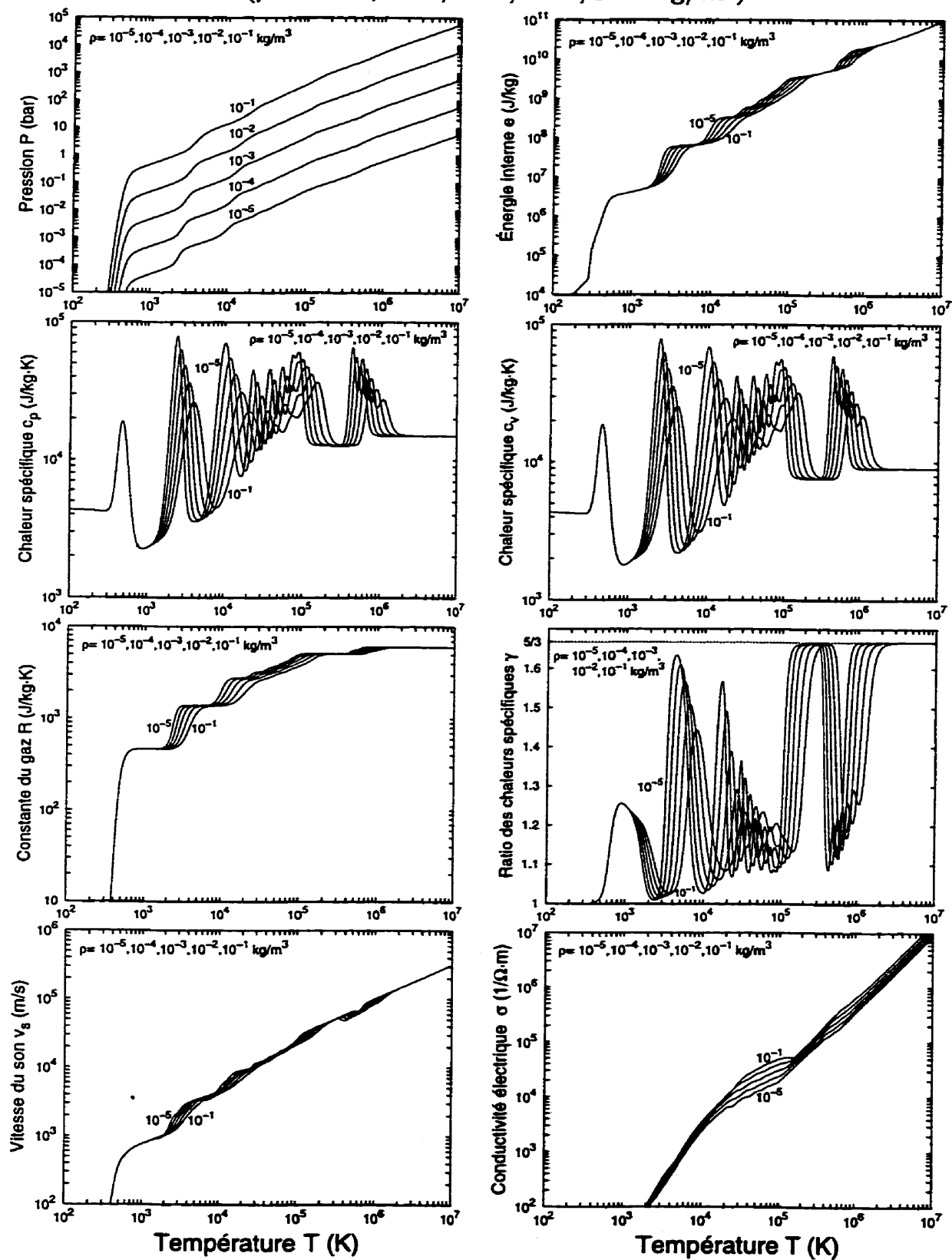


Figure 6.44: Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau H_2O

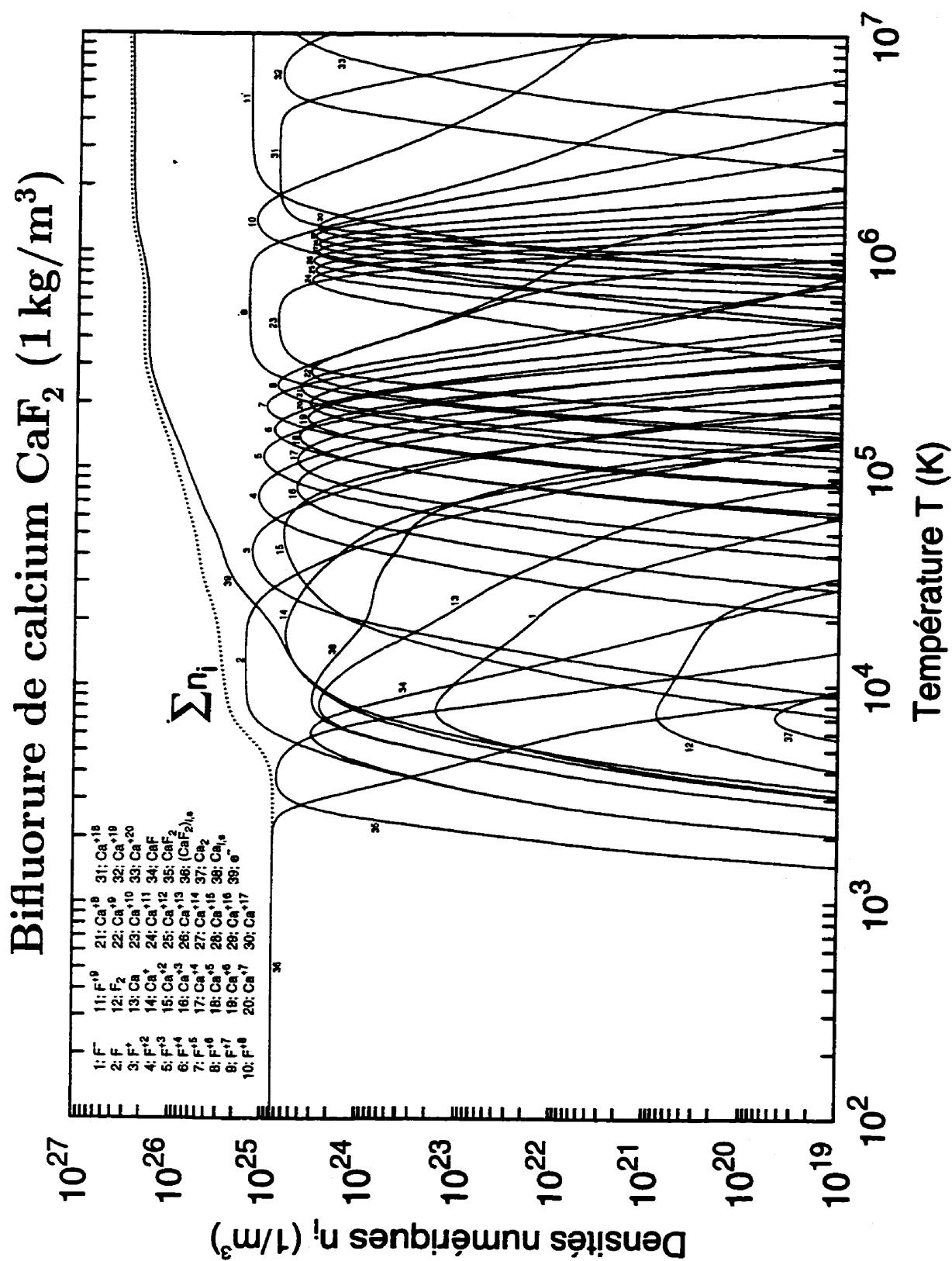


Figure 6.45: Composition chimique du bifluorure de calcium CaF_2 pour une masse volumique de 1 kg/m^3

Bifluorure de calcium CaF_2

($\rho = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ kg/m}^3$)

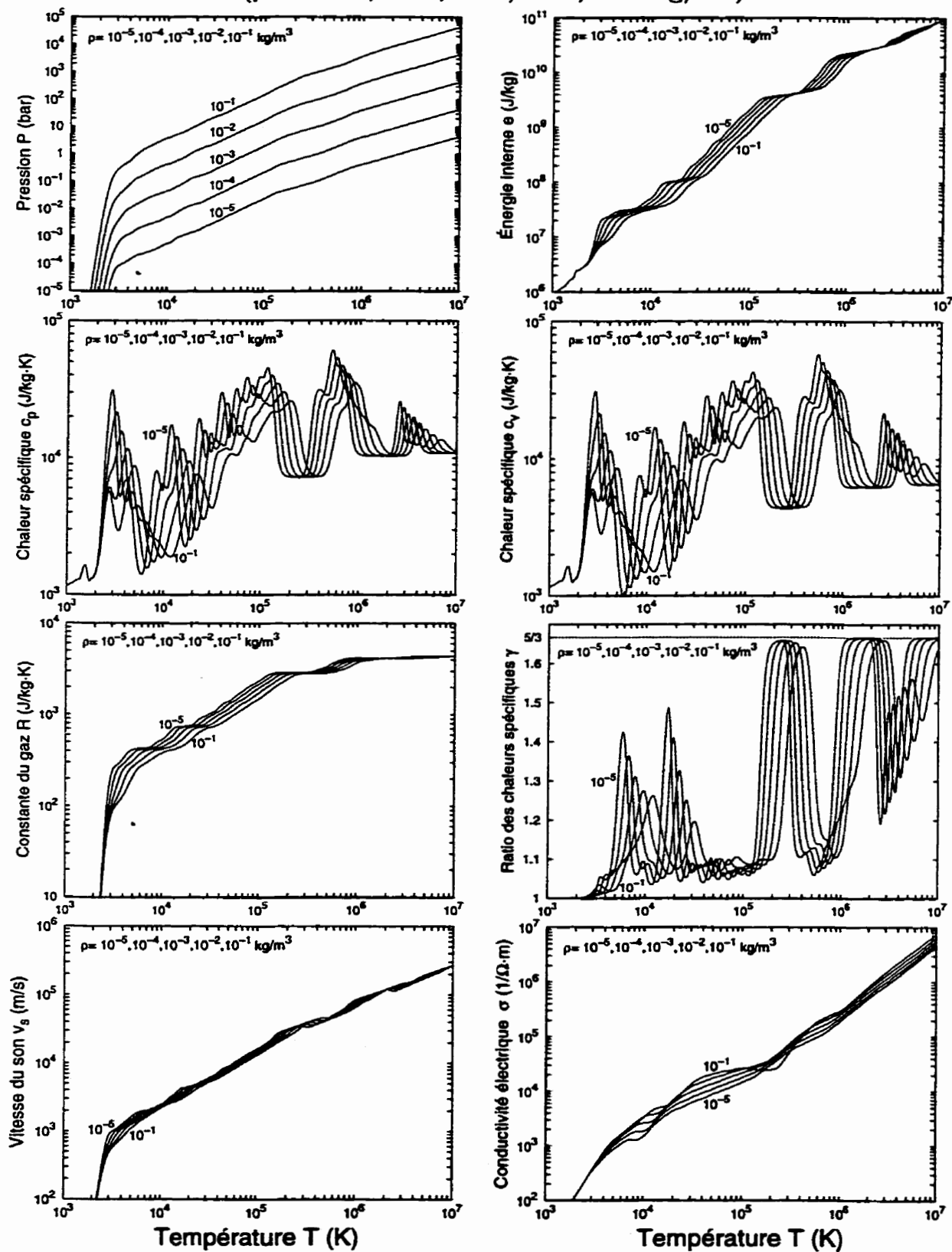


Figure 6.46: Propriétés thermodynamiques du bifluorure de calcium CaF_2

chimique, c'est à dire sur les populations des différentes espèces présentes dans le plasma. Le fait qu'à une température donnée une certaine quantité d'énergie soit répartie sous forme de radiation vient abaisser l'énergie emmagasinée au niveau de la structure chimique et, par conséquent, l'état d'ionisation qui caractérise le plasma. Le problème de l'étude de l'interaction de la radiation avec la matière est connu sous le nom générique du transfert radiatif et dépasse actuellement les objectifs de ce mémoire. Ce problème est abordé avec force et détails dans [MODEST, 1993].

Il est possible de mesurer les effets du rayonnement par le biais de la densité de photons et la pression de radiation dans un plasma. Un développement statistique semblable à celui fait au chapitre 2 et appliqué à un gaz de photons permet d'arriver à certaines expressions pour la densité photonique n_{ph} et la pression de radiation P_{ph} :

$$n_{ph} = \frac{8\pi k^3}{c^3 h^3} \underbrace{\left(\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \right)}_{\simeq 2.408} T^3 \quad (6.49)$$

$$P_{ph} = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann définie comme $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}$. Ces résultats sont ceux correspondant au rayonnement du corps noir. Une démonstration en est donnée dans [REIF, 1965]. On remarque qu'il n'y a pas de dépendance en pression, ni d'ailleurs sur la composition chimique du mélange. Cependant, n_{ph} varie en T^3 alors que P_{ph} en T^4 . Les quantités n_{ph} et P_{ph} sont toutes les deux illustrées à la figure 6.47.

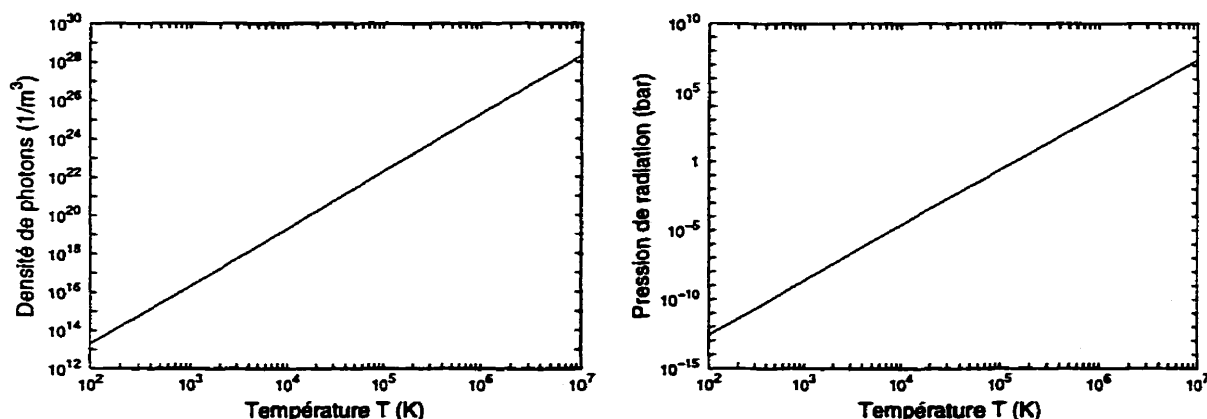


Figure 6.47: Densité de photons et pression de radiation

À partir de ces graphes, nous nous rendons compte de la très forte croissance que présentent n_{ph} et P_{ph} en fonction de la température. Ainsi, de 10 000 K à 100 000 K, la pression de radiation passe de quelque chose d'insignifiant à une valeur près de 1 bar.

Un plasma dont la pression thermique est de 1 bar et la température de 100 000 K voit sa quantité de photons devenir non négligeable au point même de surpasser le nombre de particules matérielles, ions et électrons. On peut alors s'interroger sur la validité de la composition physico-chimique d'un tel plasma et, par conséquent, de celle de ses propriétés thermodynamiques. Cela ne veut pas nécessairement dire que les résultats obtenus sont complètement erronés mais nous incite à mettre un bémol au chapitre de leur précision. Nous savons par contre que ces résultats seront d'autant plus exacts que la pression thermique du mélange sera élevée.³

Il faut savoir que les appareillages électriques auxquels nous sommes intéressés n'atteignent que très rarement des températures excédant 30 000 K. Or, à 30 000 K, il n'y a environ qu'un seul photon pour mille particules et la pression de radiation n'y est approximativement que d'un millième d'atmosphère. Les effets de la radiation sur la composition chimique et les propriétés thermodynamiques peuvent donc être complètement négligés. Toutefois, cela ne signifie pas pour autant qu'il faille négliger les autres aspects du rayonnement, dont le transport d'énergie par radiation.

6.9 Interface de calcul IAPETUS

Dans le cadre du projet de maîtrise, la programmation d'une interface de calcul a été la consécration de la théorie présentée et du formalisme développé au cours de ce travail. Cette interface, appelée **IAPETUS** (Interface pour l'Approximation des Propriétés à l'Équilibre Thermodynamique Utilisées dans les Simulations), a été mise à l'essai et s'est révélé être très performant. Il permet aujourd'hui la détermination de compositions chimiques variées, de même que les propriétés thermodynamiques.

³Il y a cet exemple de l'intérieur du Soleil dont la température avoisine les 15 millions de degrés mais où la radiation demeure encore négligeable en raison d'une pression thermique d'environ 400 milliards d'atmosphères. En fait, la pression de radiation n'y a une contribution que de 0.03 %.

Chapitre 7

Modélisation du phénomène d'ablation dans un disjoncteur

DANS CE CHAPITRE, nous nous proposons de développer un modèle de prédiction de l'ablation dans les disjoncteurs à SF_6 . L'ablation dans les disjoncteurs joue un rôle déterminant dans la capacité de l'écoulement à confiner, souffler puis éteindre l'arc électrique. Ainsi, l'influence de l'ablation sur les propriétés thermodynamiques sera prise en compte, de même que celle plus spécifiquement reliée à la suppression de soufflage. Une attention particulière sera portée à l'ablation des buses de téflon.

Cette étude s'inscrit dans la poursuite des travaux déjà entrepris depuis quelques années par le groupe **GRMIAO** en vue de la modélisation de l'interaction arc-écoulement. Au fil des ans, plusieurs développements successifs sont venus donner une valeur ajoutée au logiciel de simulation **MC³**. Assez récemment, par exemple, un nouveau modèle de rayonnement, plus précis et plus performant, a été développé puis intégré dans **MC³** pour la prédiction du flux radiatif incident en paroi. Le pouvoir de prédiction de ce flux jumelé à notre modèle d'équilibre chimique va maintenant permettre la modélisation du phénomène d'ablation dans les disjoncteurs.

7.1 Modélisation numérique

Les moyens de calculs s'étant considérablement développés au cours des années récentes, nous faisons face aujourd'hui à une demande très forte pour les logiciels de modélisation

d'écoulements. Plus particulièrement, dans le domaine de l'appareillage électrique, les industriels se sont vite rendu compte des avantages que présentaient la modélisation numérique. Celle-ci a permis de remplacer avantageusement les essais en laboratoires, et ce, dans des conditions très proches de celles rencontrées en exploitation normale. Il en a résulté une réduction notable des coûts reliés à la recherche et au développement.

L'utilisation de nouveaux logiciels toujours plus performants permet à présent de mieux exploiter l'énergie d'arc disponible pour le soufflage et l'extinction de l'arc. À cet égard, les simulations numériques rendent possible l'optimisation des formes et des dimensions de la région inter-électrodes. Bien qu'elle ne puisse remplacer complètement l'approche expérimentale, la modélisation numérique permet du moins une sélection des meilleurs designs, lesquels feront par la suite l'objet d'épreuves de qualification impliquant une expérimentation plus poussée, et donc plus coûteuse.

7.1.1 Logiciel MC³

Initialement un modeste logiciel d'écoulement, MC³ est aujourd'hui parvenu à un haut niveau de prédiction de l'interaction arc-écoulement. Le cœur du programme est celui de la partie écoulement, dont la modélisation est faite au moyen des équations d'Euler compressibles et instationnaires. Les termes visqueux ne sont donc pas pris en considération, ce qui demeure une relativement bonne approximation vis-à-vis des conditions d'opération des disjoncteurs. Les équations d'Euler sont discrétisées dans le temps puis dans l'espace selon une formulation de volumes finis axisymétrique. La discrétisation spatiale du domaine de résolution, c'est-à-dire de la géométrie du disjoncteur, est faite sur un maillage non structuré de triangles. Les équations d'Euler sont ensuite résolues explicitement dans le temps au moyen du schéma de Roe.

Viennent se greffer à MC³ certaines fonctions de modélisation bien particulières à l'arc électrique du disjoncteur. Ainsi, la modélisation de l'écoulement est couplée au calcul du champ électrique dans la région de l'arc, de même que dans le matériau plastique de la buse. Parallèlement à cela, un nouveau modèle de rayonnement, basé sur l'approximation P-1, permet de prédire plus efficacement le comportement de l'arc

ainsi que le transfert radiatif qui prend place au niveau du plasma [EBY, 1997]. Le champ magnétique auto-induit est également pris en considération afin de modéliser la constriction de l'arc que l'on observe à très fort courant [PELLEGRIN, 1995].

Jusqu'à tout récemment, l'utilisation de **MC³** était restreinte aux gaz N_2 et SF_6 , du fait du peu de données thermodynamiques disponibles ou accessibles. Peu à peu, il s'est fait sentir un besoin pressant pour le développement de notre propre interface permettant le calcul de nos propres paramètres thermodynamiques. C'est dans cette intention précise que **IAPETUS** a été développé, mais également dans celle d'éventuellement intégrer à **MC³** un modèle de chimie à l'équilibre pour la prise en compte des écoulements réactifs et à multi-composantes. Cette dernière étape n'a pas encore été franchie mais est actuellement en instance de l'être au sein du groupe **GRMIAO**. La nécessité de disposer d'un tel outil de calcul déborde bien sûr du cadre de ce mémoire puisque son utilisation ne sera pas exclusivement réservée aux disjoncteurs, mais trouvera également preneur dans nombre d'applications auxquelles le groupe pourra éventuellement s'intéresser: fusibles, torches à plasma, etc.

7.2 Ablation du téflon

Nous avons vu au chapitre 1 que deux mécanismes distincts permettaient de décrire l'ablation des matériaux plastiques dans les disjoncteurs. Bien que ces mécanismes, à savoir la pyrolyse et la photo-ablation, nous soient généralement bien connus, leur description précise et détaillée diffère d'un matériau à l'autre. Le téflon est un cas parmi les plus complexes en raison de l'instabilité chimique de la molécule de C_2F_4 . Dans ce qui suit, nous présentons les mécanismes d'ablation qui ont été proposés par [RUCHTI & NIEMEYER, 1986] pour le téflon. Un schéma en est donnée à la figure 7.1.

Pyrolyse

- ❶ Le chauffage progressif par absorption de radiation de faible énergie amène éventuellement les liaisons chimiques du téflon à se briser pour alors libérer du C_2F_4 gazeux à environ 1000 K, soit la température d'ébullition du téflon.

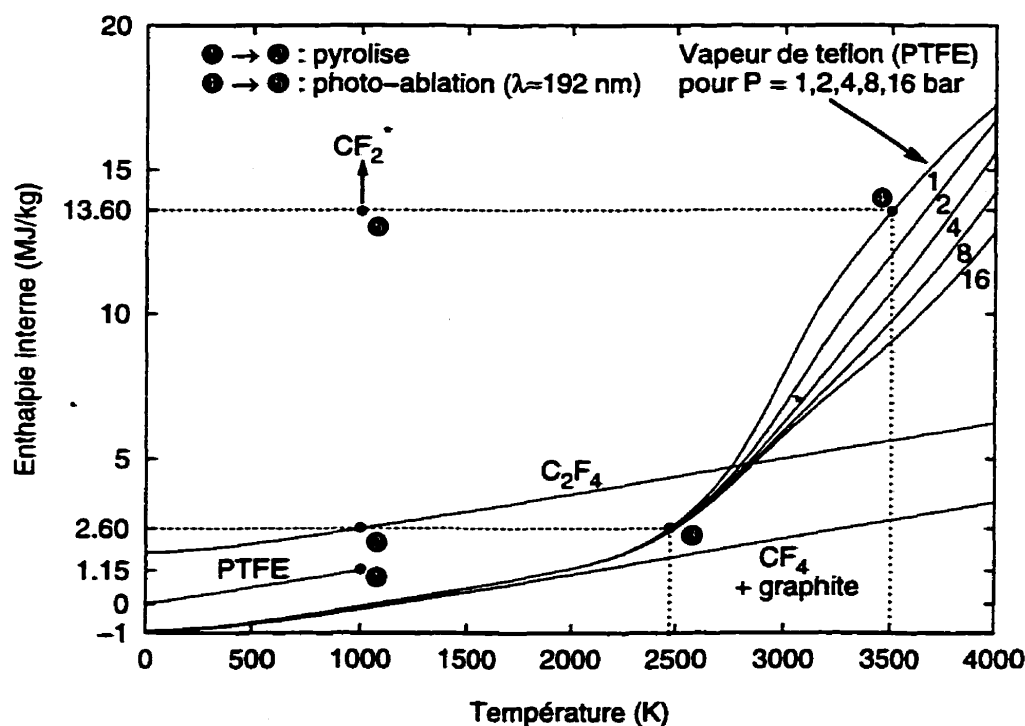


Figure 7.1: Diagramme d'enthalpie pour le téflon C_2F_4

- ② Le C_2F_4 étant chimiquement instable, celui-ci réagit exothermiquement pour donner en des proportions égales du CF_4 et du graphite solide à environ 2500 K.
- ③ En raison de la présence de grains de graphite, la couche de vapeur présente un coefficient d'absorption élevé. Ainsi, il y aura absorption de radiation par la poussière de carbone puis une augmentation conséquente de la température.
- ④ Entre-temps, plusieurs autres produits de décomposition se manifestent, et ce, en raison de l'augmentation importante en température (CF_2 , CF , F , C , etc.).
- ⑤ Par suite de la destruction du graphite, la vapeur de téflon devient complètement transparente vers environ 3500 K et cesse ainsi sa progression en température.

Photo-ablation

- ① La photo-dissociation brise directement les liaisons du téflon, solide ou liquide, et libère violemment des radicaux excités CF_2^* dans le système.
- ② La désexcitation de ces radicaux amène le mélange à une température de 3500 K.

Mentionnons qu'il y aura photo-ablation que pour les photons les plus énergétiques seulement, c'est-à-dire pour ceux dont la longueur d'onde λ est en deçà d'un certain seuil. Ce seuil est fixé dans [RUCHTI & NIEMEYER, 1986] à environ 200 nm en raison de l'énergie de 4.2 eV qui caractérise la liaison carbone C-C.

La figure 7.1 illustre très bien les mécanismes d'ablation que nous venons de décrire. Nous y retrouvons un diagramme d'enthalpie sur lequel figurent les courbes du téflon solide (PTFE), du C_2F_4 gazeux, du mélange CF_2 + graphite ainsi que de la vapeur de téflon pour différentes pression de mélange. Nous remarquons que l'énergie nécessaire pour amener un échantillon de téflon à l'état de vapeur est de 2.6 MJ/kg.

7.2.1 Modèle d'ablation

Une connaissance approfondie des mécanismes d'ablation n'est pas essentielle si l'on suppose un régime d'ablation stationnaire pour lequel la vapeur de téflon est en équilibre thermodynamique. En pratique, ces conditions sont très bien vérifiées dans les disjoncteurs puisque les temps d'atteinte du régime stationnaire et de l'équilibre thermodynamique sont de l'ordre de quelques microsecondes, ce qui est très petit en comparaison du temps d'arc, qui lui est habituellement de quelques millisecondes, soit trois ordres de grandeurs plus élevé.

Il a été observé expérimentalement que la vapeur de téflon atteignait et demeurait à une température d'environ 3500 K pendant presque tout le temps d'arc. Puisque nous supposons un équilibre à cette température, alors l'enthalpie du téflon à 3500 K est la même quelque soit le ou les mécanismes d'ablation. Par exemple, à une pression de 1 bar, la figure 7.1 nous indique que 13.6 MJ/kg sont nécessaires pour amener le téflon de sa température ambiante à un état de vaporisation de 3500 K.

Ainsi, une façon de prédire la quantité de téflon ablaté sera de déterminer le flux radiatif incident q , où plus exactement la partie qui contribue directement à l'ablation. Une fois cette donnée connue, le taux d'ablation $\dot{m}$ par unité de surface pourra être obtenu simplement par la division de q sur l'enthalpie de vaporisation h_v à 3500 K.

7.3 Équations d'Euler

Les équations qui permettent la description des fluides dans leur plus grande généralité sont certainement celles de Navier-Stokes. Ces équations sont très difficiles à résoudre sous leur forme complète. Cependant, il est couramment admis que l'on peut négliger les termes de viscosité au niveau de l'interaction arc-écoulement, du moins dans la période de fort courant. C'est ainsi que nous obtenons après simplifications les équations d'Euler. Celles-ci peuvent être écrites selon la forme compacte suivante:

$$\boxed{\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{F} = \mathbf{S}} \quad (7.1)$$

$$\text{où } \begin{cases} \mathbf{U}: \text{variables conservatives} \\ \mathbf{S}: \text{vecteur des termes sources} \\ \mathbf{F}: \text{matrice des flux} \end{cases}$$

Les équations d'Euler traduisent la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Lorsqu'écrites à la manière de (7.1), on dit de ces équations qu'elles sont sous leur forme conservative. Les termes $\mathbf{U}$, $\mathbf{S}$ et $\mathbf{F}$ s'explicitent selon:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u_r \\ \rho u_z \\ \rho e \end{pmatrix} \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_m \\ P/r \\ 0 \\ S_e \end{pmatrix} \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \rho u_r & \rho u_z \\ \rho u_r u_r + P & \rho u_r u_z \\ \rho u_r u_z & \rho u_z u_z + P \\ \rho u_r e + P u_r & \rho u_z e + P u_z \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

Ces expressions correspondent à la formulation axisymétrique où les coordonnées z et r représentent les directions axiale et radiale respectivement. Les vitesses axiale et radiale sont données par u_z et u_r . La masse volumique ρ et l'énergie massique e du fluide sont les variables conservatives du problème, c'est-à-dire celles pour lesquelles un bilan de conservation est établi. Prenons note ici que l'énergie e tient compte de l'énergie e_i interne au fluide de même que de celle associée à son déplacement:

$$\text{où } e = e_i + \frac{u_z^2 + u_r^2}{2} \quad (7.3)$$

Les variables conservatives ρ et e sont nécessairement couplées à la température T et la pression P du fluide. Le problème de base de la mécanique des fluides consiste

donc à déterminer les six inconnues u_z, u_r, ρ, e, P, T en fonction des positions z et r , du temps t et des conditions initiales du problème. Pour y arriver, nous disposons déjà des quatre équations d'Euler. Les deux autres équations manquantes sont reliées à la nature même du fluide et permettent donc de tenir compte de la chimie du problème:

$$\boxed{\begin{aligned} P &= P(\rho, e_i) \\ T &= T(\rho, e_i) \end{aligned}} \quad (7.4)$$

Ces deux expressions peuvent être déterminées suivant la méthode de calcul que nous avons développée au cours des chapitres précédents. Ainsi, nous nous retrouvons maintenant en présence d'un système d'équations fermé. Étant donné les géométries complexes auxquelles nous devons faire face, il n'existe pas de solution analytique à ces équations. Il faut donc recourir à un schéma de discrétisation numérique.

7.3.1 Discrétisation

La forme conservative des équations d'Euler devient très pratique lorsqu'il s'agit, selon une approche de volumes finis, d'en obtenir une forme intégrale. Ainsi, l'intégration des équations d'Euler (7.1) sur l'espace nous amène à:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V U dV + \oint_{\partial V} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = \int_V S dV \quad (7.5)$$

où le second terme est obtenu du théorème de Gauss. Nous arrivons au schéma suivant, où les propriétés conservatives sont corrigées explicitement dans le de temps:

$$U_p^{n+1} = U_p^n - \left(\frac{\Delta t}{V_p} \sum_{k=1}^{sides} \mathbf{F}_{p,k}^n L_{p,k} \right) + \Delta t S_p^n \quad (7.6)$$

$$\text{où } \begin{cases} n: \text{ indice de temps} & \Delta t: \text{ pas de temps} \\ p: \text{ élément} & V_p: \text{ volume de contrôle} \\ k: \text{ côté} & L_{p,k}: \text{ longueur du côté} \end{cases}$$

Dans cette dernière expression, les éléments de discrétisation p correspondent à de petits volumes de contrôle pour lesquels un calcul de bilan des flux est effectué à chacune des itérations. Se référer à [ZHANG *et al.*, 1994] pour plus de détails.

7.3.2 Termes sources

Les termes sources S_m et S_e sont ajoutés aux équations d'Euler afin de prendre en compte les effets de l'arc électrique sur l'écoulement. Ces derniers tiennent compte du chauffage ohmique, du transfert radiatif et de l'ablation. Le terme source de masse S_m fait intervenir l'enthalpie de vaporisation h_v ainsi que le flux radiatif en paroi q_k :

$$S_m = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^{\text{côtés}} \dot{m}_k L_k \quad (7.7)$$

$$\dot{m}_k = \begin{cases} \frac{q_k}{h_v} & \text{si côté ablaté} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

où

$$\begin{cases} V : \text{volume de contrôle} & L_k : \text{longueur du côté} \\ k : \text{côté} & q_k : \text{flux radiatif incident} \\ \dot{m}_k : \text{taux d'ablation} & h_v : \text{enthalpie de vaporisation} \\ \text{par unité de surface} & \text{par unité de masse} \end{cases}$$

L'enthalpie de vaporisation est, pour un matériau donné, supposée connue. Il ne reste donc plus qu'à déterminer le flux d'énergie incident aux parois, ce que le modèle de rayonnement P-1 est à même de faire. Le terme source d'énergie S_e a quant à lui des contributions variées. Il fait intervenir le chauffage ohmique, le transfert radiatif de même que l'injection dans l'écoulement de vapeur d'ablation:

$$S_e = S_{\text{ohm}} - S_{\text{rad}} + e_g S_m \quad (7.8)$$

où

$$\begin{cases} S_{\text{ohm}} : \text{source d'énergie} \\ S_{\text{rad}} : \text{source de radiation} \\ S_m : \text{source de masse} \end{cases}$$

Ainsi, la source d'énergie en provenance de la vapeur d'ablation est déterminée au moyen de S_m et de son énergie interne e_g , laquelle énergie est connue en fonction de la température. Les apports par effet Joule sont également pris en compte avec:

$$S_{\text{ohm}} = \sigma E^2 \quad (7.9)$$

où $\left\{ \begin{array}{l} \sigma: \text{conductivité électrique} \\ \mathbf{E}: \text{champ électrique} \end{array} \right.$

En terminant, la contribution du rayonnement à la source d'énergie est donnée par:

$$S_{\text{rad}} = \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (7.10)$$

où $\nabla \cdot \mathbf{q}$ représente la divergence totale du flux radiatif. Celle-ci est obtenue au moyen de l'approximation du modèle P-1 tel que décrit dans [EBY, 1997].

7.4 Cas test de Ruchti

Dans l'objectif de valider notre modèle d'ablation, nous avons considéré le cas test de [RUCHTI & NIEMEYER, 1986]. Ces auteurs ont mené une série d'expériences et de mesures pour différents tubes de téflon. Le dispositif expérimental utilisé dans ces expériences est schématisé à la figure 7.2. Un arc électrique de quelques milliers d'ampères prend place à l'intérieur du tube et provoque l'ablation des parois. Cette

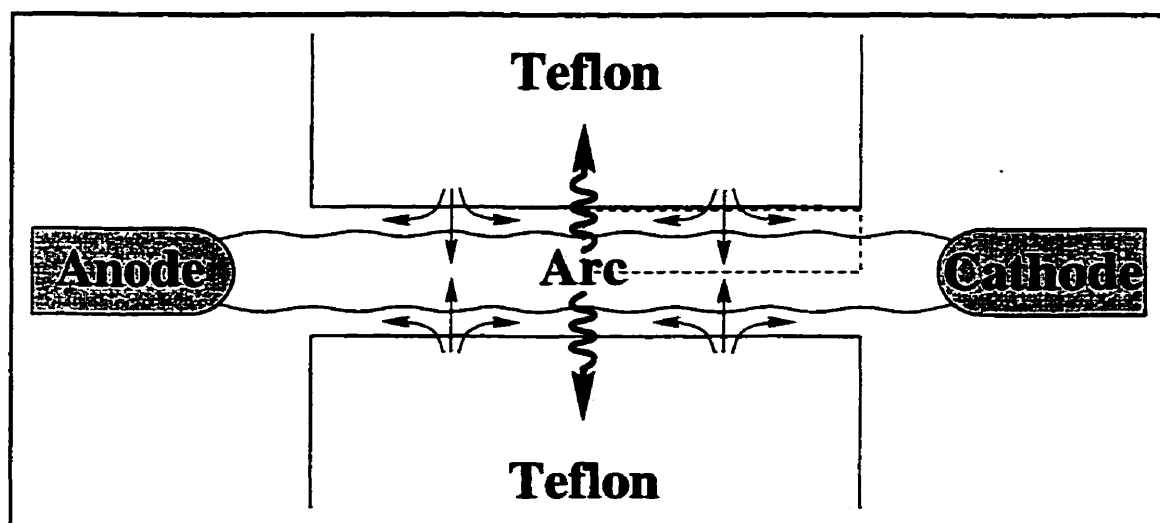


Figure 7.2: Dispositif expérimental de Ruchti

ablation génère un écoulement de vapeur qui vient confiner, stabiliser et refroidir l'arc. Une surpression de stagnation est créée au centre du tube et force l'écoulement à s'échapper à une vitesse sonique aux deux sorties. Le tube de Ruchti présente un

plan de symétrie vertical en son centre de même qu'une symétrie de révolution axiale. Ainsi, les équations d'Euler pourront être résolues sur le quart du domaine seulement.

Le maillage de résolution est présenté à la figure 7.3. Il s'agit de la partie supérieure droite du tube, laquelle est d'ailleurs indiquée en pointillé à la figure 7.2. Ainsi, sur ce maillage, les côtés gauche et droit représentent les plans de symétrie et de

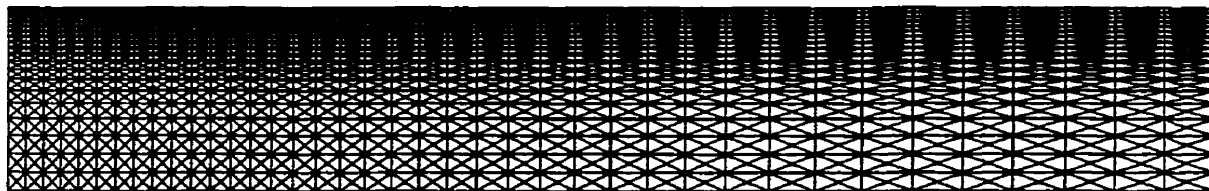


Figure 7.3: Maillage de résolution (2964 éléments)

sortie respectivement. La frontière inférieure constitue l'axe de symétrie alors que la frontière supérieure est celle du matériau plastique, en occurrence celle du téflon. Dans le présent dispositif, les dimensions sont respectivement de 6 mm et 37.5 mm pour le rayon R et la demi-longueur L du tube. La pression initiale P_0 est de 1 bar.

Actuellement, bien que les électrodes subissent également les effets de la chaleur et de la radiation, seule l'ablation des buses est prise en considération. En fait, le mécanisme d'ablation des électrodes est un peu plus complexe que celui des matériaux plastique en ce sens qu'il fait intervenir la conductivité thermique au niveau du métal de l'électrode, qui le plus souvent est fait de cuivre dans une matrice de tungstène. D'un autre côté, la quantité d'énergie qui participe directement à l'ablation du téflon doit être ajustée en fonction des mesures expérimentales. Des mesures sur l'ablation de différents matériaux ont été effectuées par [MÜLLER, 1995] et sont venu démontrer les qualités du téflon noir-opaque pour la confection des buses de disjoncteur.

7.4.1 Validations

Certaines études expérimentales menées sur le téflon noir-opaque, dont entre autres celle de [KIRCHESCH & NIEMEYER, 1985], ont permis de démontrer que près de 30 % du la radiation incidente participait au phénomène d'ablation. Il est préférable cependant d'ajuster cette fraction selon le matériau de la buse, et même parfois en fonction du rayonnement incident.

Dans [RUCHTI & NIEMEYER, 1986] des mesures de la pression de stagnation P_m , du champ électrique E ainsi que du taux d'ablation $\dot{m}$ ont été prises pour le tube de Ruchti. Ces données sont présentées à la figure 7.4 en termes du rayon R , de la demi-longueur L et de l'intensité I du courant électrique. On retrouve sur cette figure les résultats prédits par le modèle quasi 1-D de [RUCHTI & NIEMEYER, 1986].

Nous avons procédé à des simulations pour trois différents courants de 3000 A, 4000 A et 5000 A et avec une température d'injection de 3500 K. La calibration a été faite pour la pression de stagnation et nous a donné un facteur d'ablation d'environ 50 %. Les résultats sont représentés par des points à la figure 7.4. Nous observons une assez bonne concordance des quantités P_m , E et $\dot{m}$ avec l'expérience.

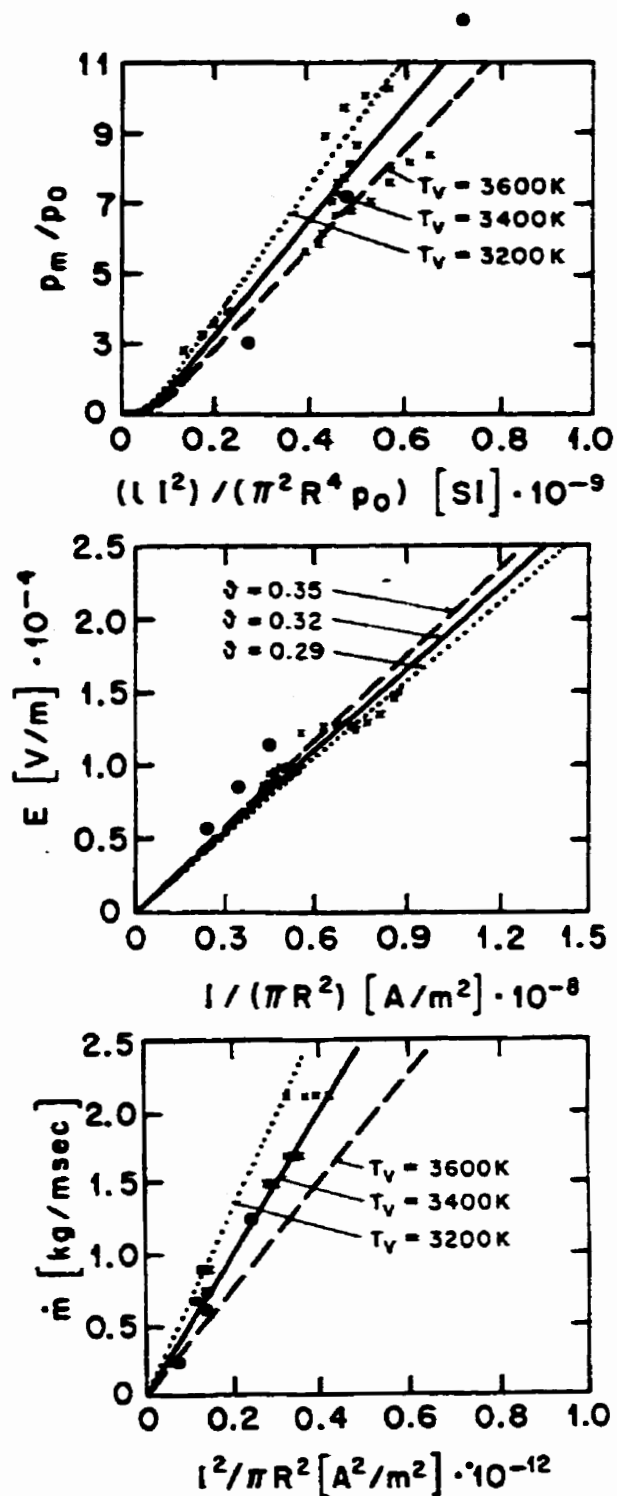


Figure 7.4: Comparaison des résultats pour 3000 A, 4000 A et 5000 A (•) avec l'expérience (x) et le modèle quasi-1D (—)

7.4.2 Résultats

Les figures 7.5, 7.6 et 7.7 montrent les résultats obtenus pour des courants de 3000 A, 4000 A et 5000 A. Sur ces figures sont présentées les isolignes de la température T , de la pression P et du nombre de Mach M . Tel qu'attendu, nous observons en fonction du courant une augmentation de la température d'arc, de la pression de stagnation et du nombre de Mach en sortie. L'ablation est le mécanisme qui permet de contrôler et de stabiliser l'arc. Ainsi, à très fort courant, nous remarquons une diminution marquée du rayon de l'arc, celui-ci étant comprimé sous l'effet des vapeurs d'ablation.

À un courant de 5000 A, la température de l'arc avoisine les 20 000 K et la pression, initialement à 1 bar, grimpe jusqu'à environ 13 bar. Le différentiel de pression entraîne un écoulement qui devient supersonique en sortie. Ces observations nous font réaliser à quel point l'ablation peut être forte et dominer la dynamique de l'écoulement.

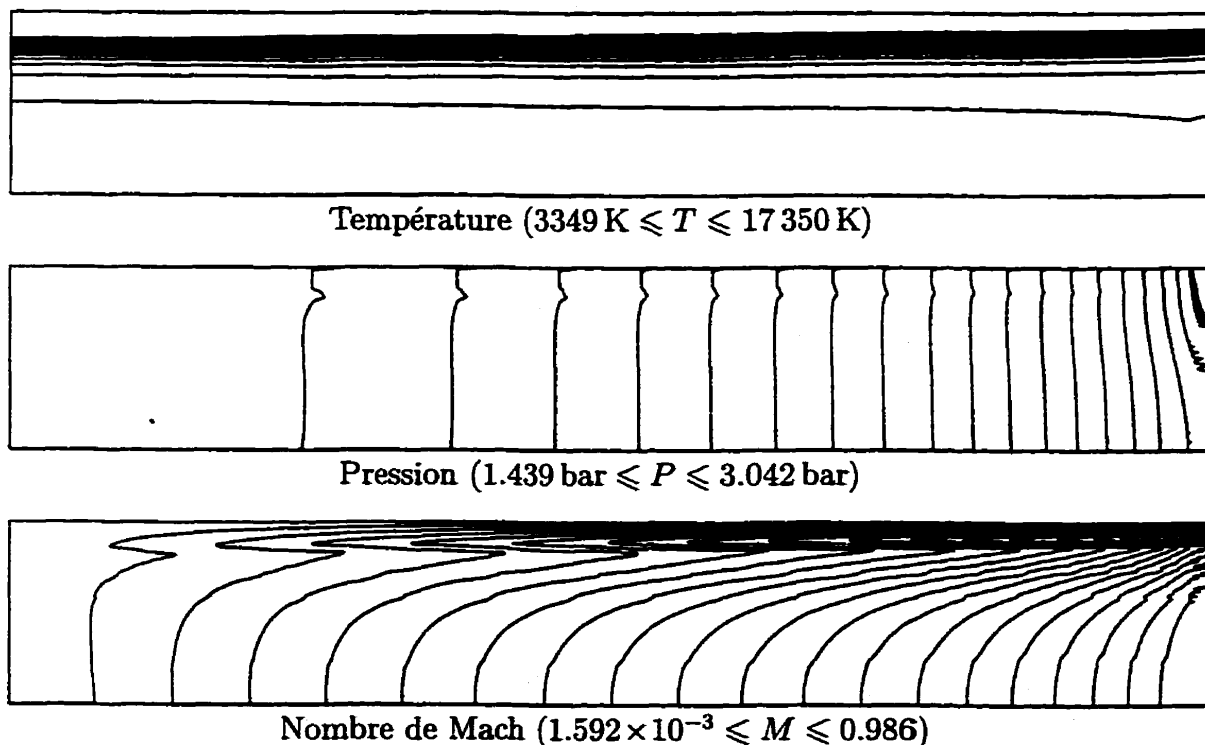


Figure 7.5: Température, pression et nombre de mach pour un courant de 3000 A

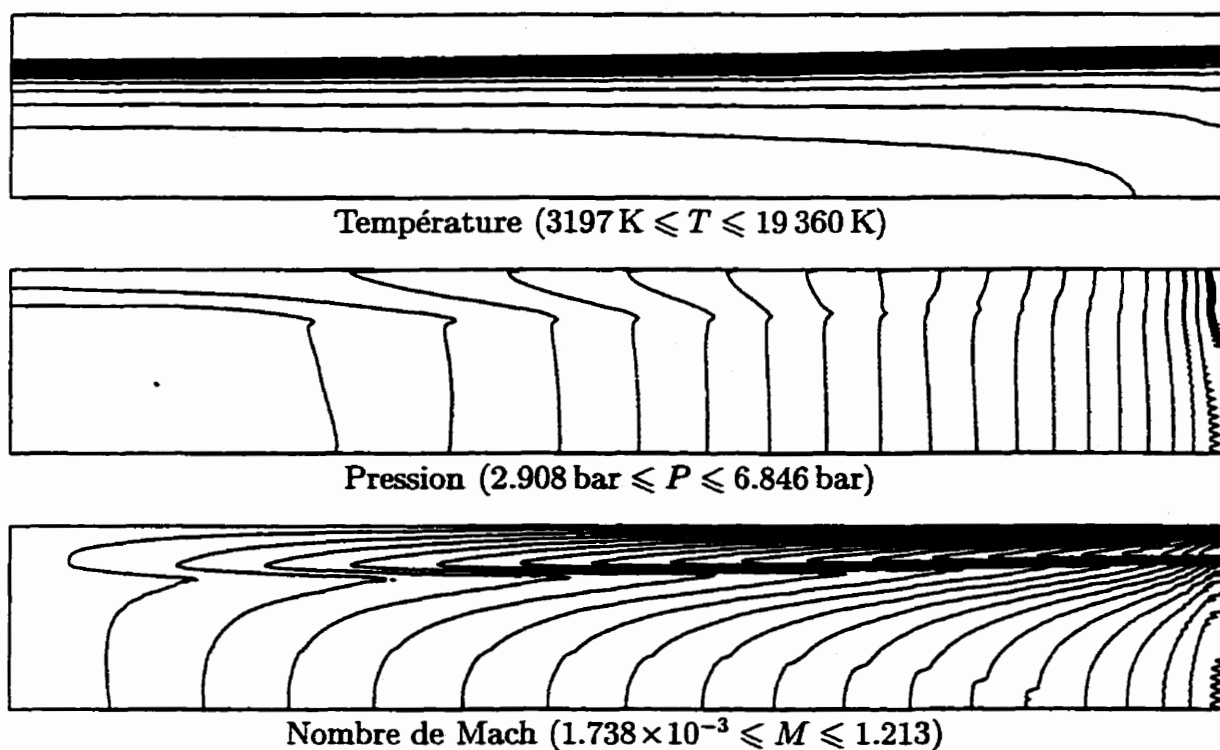


Figure 7.6: Température, pression et nombre de mach pour un courant de 4000 A

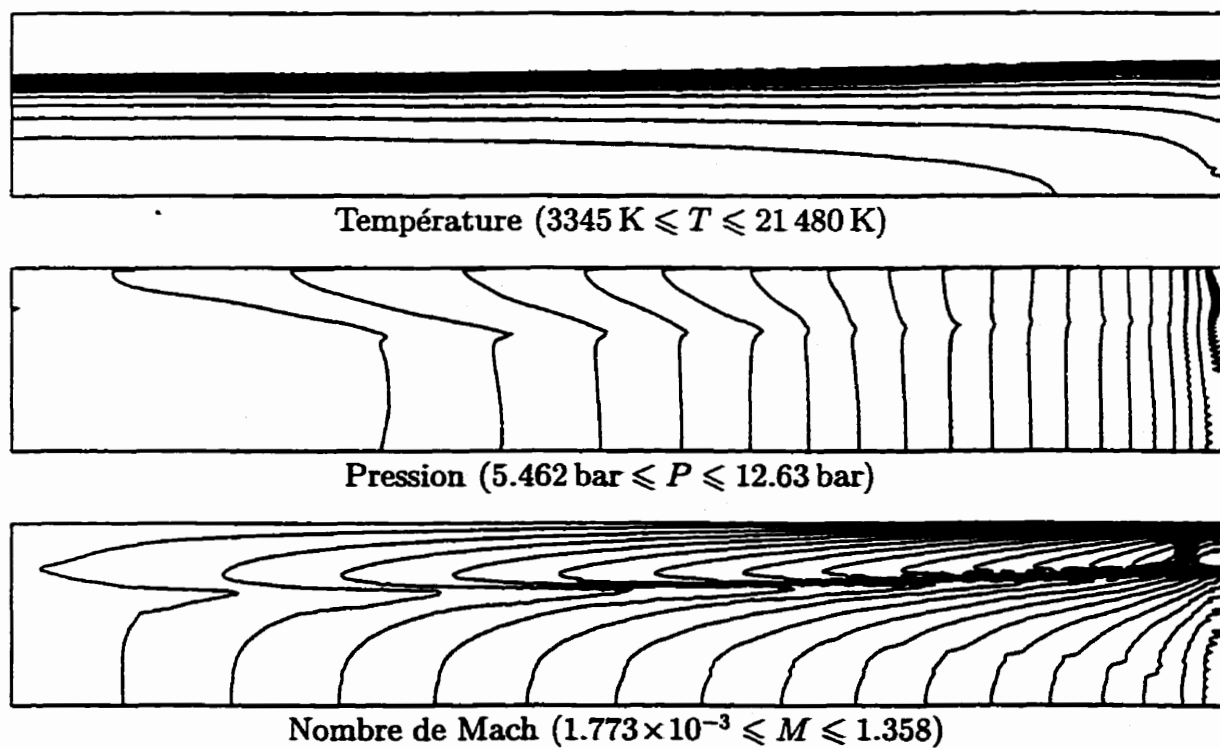


Figure 7.7: Température, pression et nombre de mach pour un courant de 5000 A

Les derniers résultats concernant le cas test de Ruchti sont présentés aux figures 7.8 et 7.9. La figure 7.8 indique la dépendance de la température et de la pression en fonction de la distance z sur l'axe de symétrie, du son centre vers la sortie. Une légère décroissance de la température et de la pression est observée sur les graphes.

La figure 7.9 montre deux graphes, dont l'un est celui du nombre de Mach en sortie en fonction de la distance radiale, et l'autre celui du flux radiatif incident à la paroi de téflon en fonction de la distance axiale. Il est intéressant de constater que le flux de radiation en paroi croît très rapidement avec l'intensité du courant.

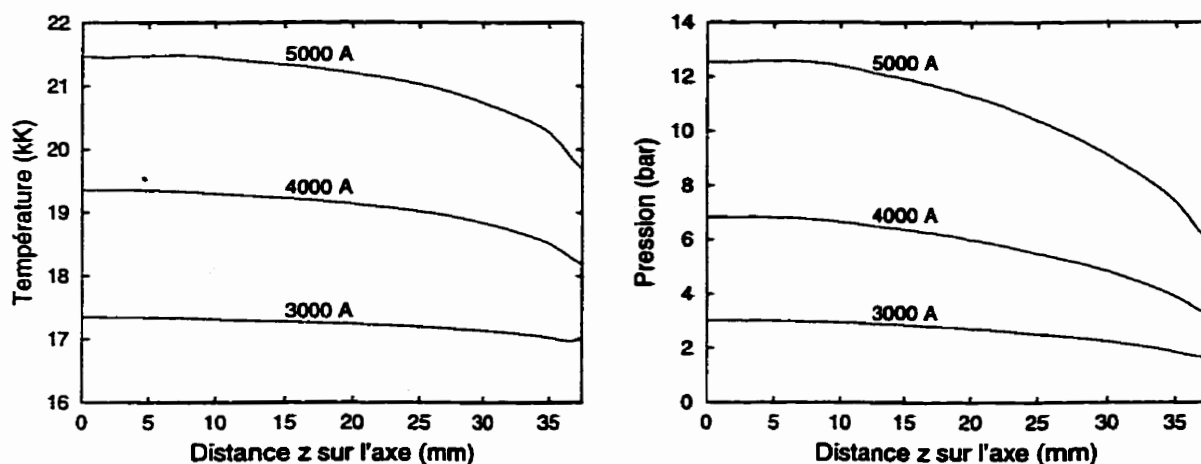


Figure 7.8: Température et pression suivant l'axe de symétrie

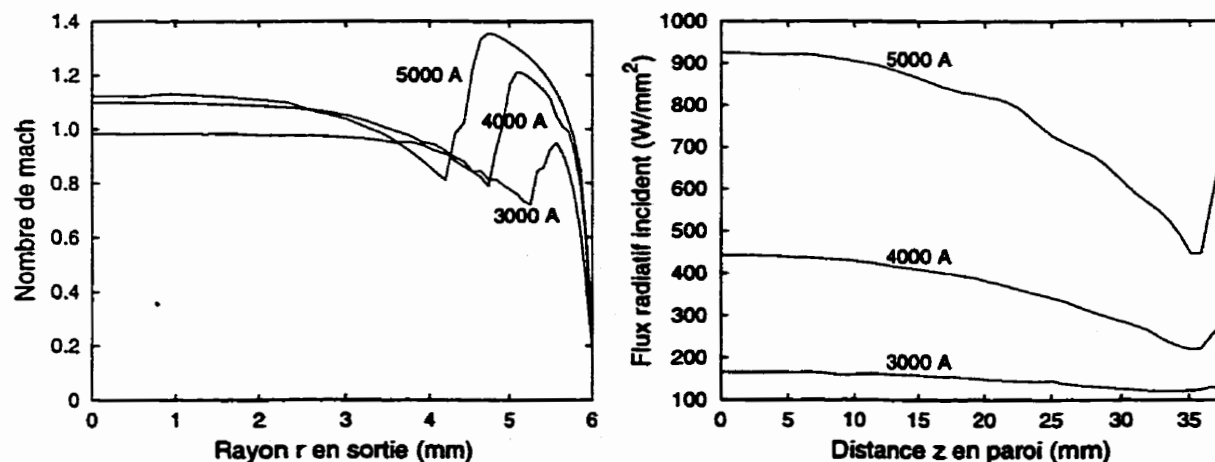


Figure 7.9: Nombre de Mach en sortie et flux radiatif incident en paroi

7.4.3 Étude de maillage

Une étude de maillage a été menée sur le tube de Ruchti avec trois différents maillages allant de grossier à très fin. Au tableau 7.1 sont affichées les valeurs numériques de P_m , E et $\dot{m}$ correspondant à chacun des maillages et courants qui ont été considérés. Nous voyons que la convergence en maillage n'est pas parfaitement atteinte. Cela montre la nécessité d'utiliser des maillages suffisamment fin en mécanique des fluides.

Tableau 7.1: Valeurs de P_m , E et $\dot{m}$ pour différents maillages et courants

Courant	Maillage	Donnée		
		P_m (bar)	E (V/m)	$\dot{m}$ (kg/m·s)
3000 A	Grossier	3.67	5973	0.288
	Moyen	3.46	5893	0.269
	Fin	3.04	5707	0.237
4000 A	Grossier	7.28	8720	0.646
	Moyen	7.13	8640	0.625
	Fin	7.10	8373	0.589
5000 A	Grossier	13.40	12 240	1.322
	Moyen	12.67	11 840	1.262
	Fin	12.63	11 760	1.254

Grossier: 684 éléments **Moyen:** 2964 éléments **Fin:** 12 324 éléments

Puisque l'on devrait normalement s'attendre à un gain de précision avec le raffinement du maillage, tous les résultats présentés précédemment dans cette section ont été ceux obtenus sur le maillage le plus fin. Finalement, il a été observé lors de nos simulations que l'utilisation de maillages fins dans les cas de forts courants, tel 5000 A, générait de petites oscillations susceptibles de donner des solutions numériques instationnaires.

7.5 Propriétés des mélanges

De façon générale, dans un disjoncteur, les éléments soumis au rayonnement intense sont sujets à l'ablation. Typiquement, il y a vaporisation des buses de téflon et des électrodes de cuivre. Les vapeurs de téflon et de cuivre sont transportées par l'écoulement et susceptibles de se mélanger au gaz environnant, en occurrence le SF_6 .

Les figures 7.10 à 7.21 permettent de se donner une idée générale des modifications que peuvent entraîner des mélanges de SF_6 , C_2F_4 et Cu au niveau des propriétés thermodynamiques. Les propriétés d'intérêt sont pour nous celles dont nous avons directement besoin dans notre modèle d'ablation, soit la masse volumique ρ , l'énergie massique interne e ainsi que la conductivité électrique σ . Ces trois paramètres sont présentés aux figures 7.10 à 7.21 pour deux différentes échelles de températures.

Nous retrouvons tout d'abord aux figures 7.10, 7.11 et 7.12 les propriétés ρ , e et σ pour le SF_6 , le C_2F_4 et le Cu. Sur ces figures, des différences importantes sont observées pour les propriétés de chacune des substances. Pour des températures inférieures à 3000 K, le SF_6 supplante le C_2F_4 et le Cu par son énergie élevée et sa faible conductivité électrique. À ce propos, nous remarquons que la conductivité électrique du cuivre est assez élevée dans cette région de température, principalement à cause de son potentiel d'ionisation qui demeure faible en comparaison de celui de l'atome de fluor. Ceci amène à penser que la présence de cuivre vaporisé dans la région inter-électrode pourrait être nuisible aux propriétés diélectriques du mélange.

Les figures subséquentes présentent les mêmes propriétés mais pour des mélanges variés de SF_6 , C_2F_4 et Cu. Le pas en composition sur ces figures est de 25 %. Il est important de prendre note que les propriétés ne varient pas de façon linéaire en fonction de l'état de la composition, qui est de 0 %, 25 %, 50 %, 75 % ou 100 %. Nous observons en fait une dépendance très complexe qui amène certaines courbes à s'intersecter à une ou plusieurs reprises. Dans l'éventualité où l'on voudrait interpoler les propriétés en fonction de la composition, il serait important de prendre un pas de composition suffisamment petit, minimalement 10 %, afin d'obtenir la dépendance correcte. L'interpolation en composition est l'approche qui a été retenue dans MC³.

SF_6 ; C_2F_4 ; Cu

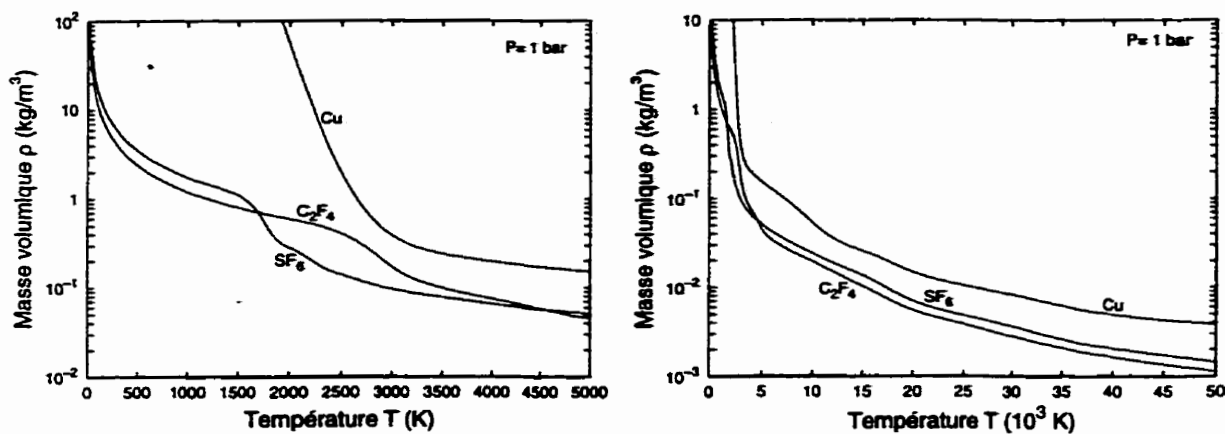


Figure 7.10: Masse volumique du SF_6 , C_2F_4 et Cu à une pression de 1 bar

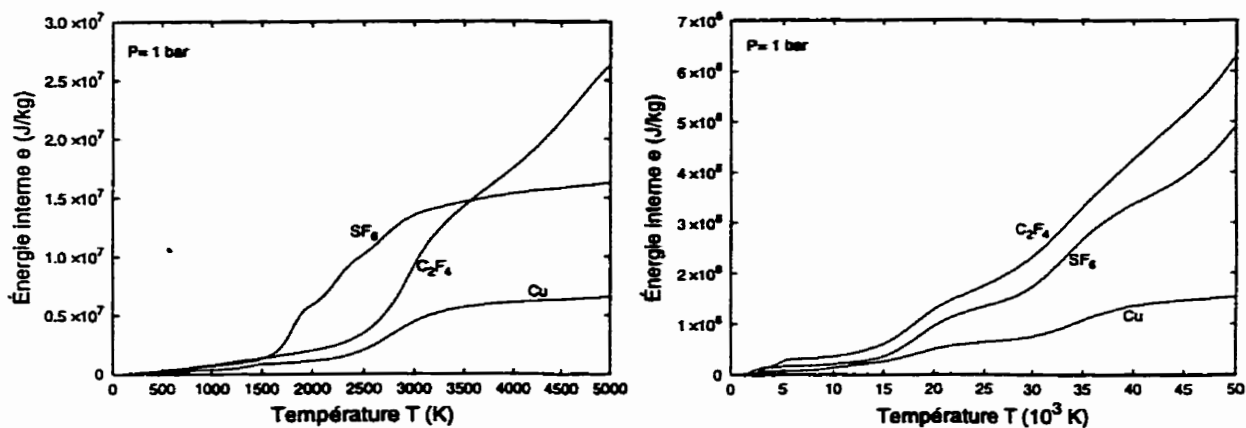


Figure 7.11: Énergie interne du SF_6 , C_2F_4 et Cu à une pression de 1 bar

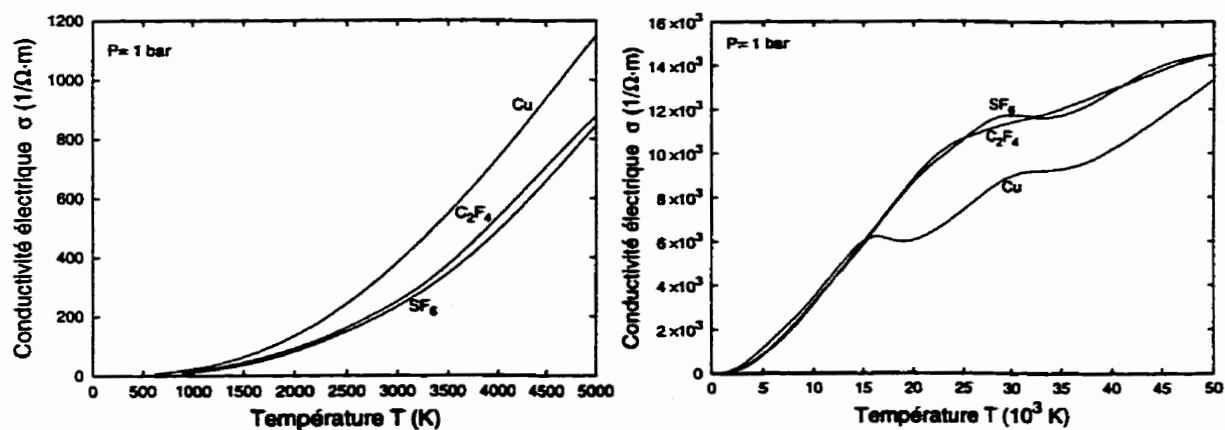


Figure 7.12: Conductivité électrique du SF_6 , C_2F_4 et Cu à une pression de 1 bar

Mélanges $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_4$

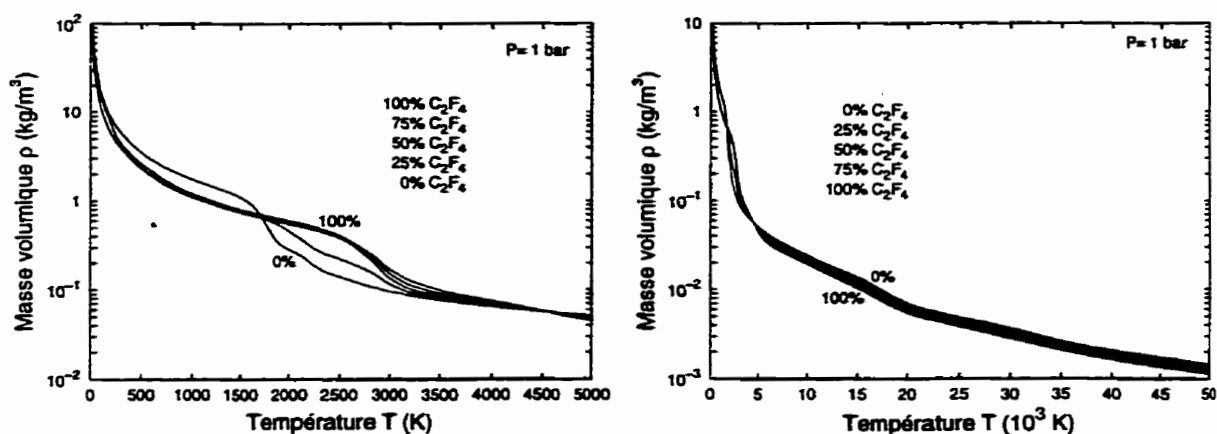


Figure 7.13: Masse volumique de mélanges $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_4$ à une pression de 1 bar

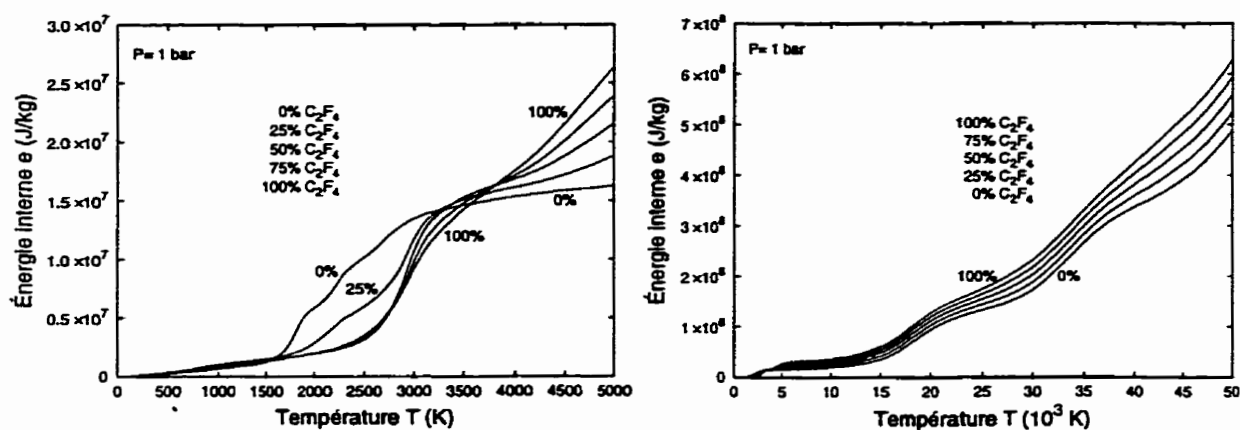


Figure 7.14: Énergie interne de mélanges $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_4$ à une pression de 1 bar

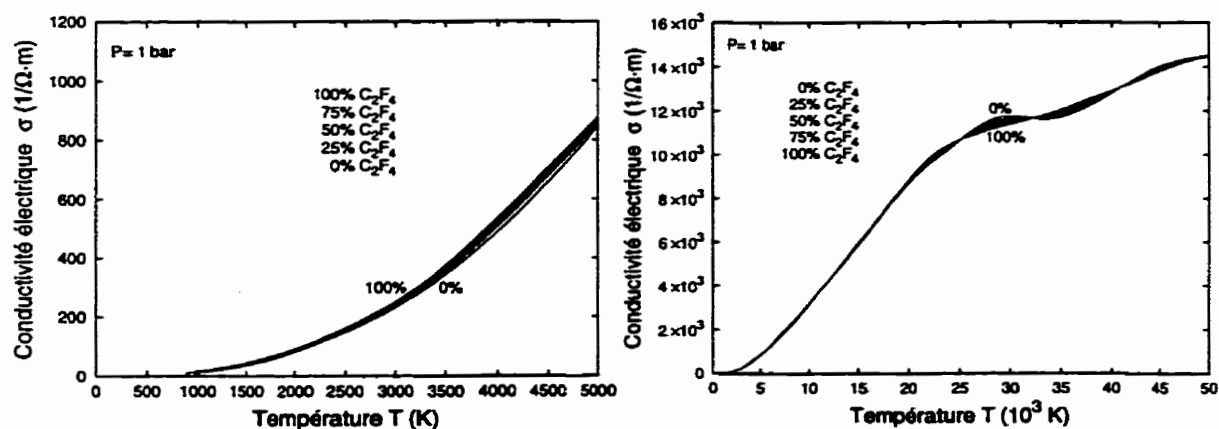


Figure 7.15: Conductivité électrique de mélanges $\text{SF}_6:\text{C}_2\text{F}_4$ à une pression de 1 bar

Mélanges SF_6 :Cu

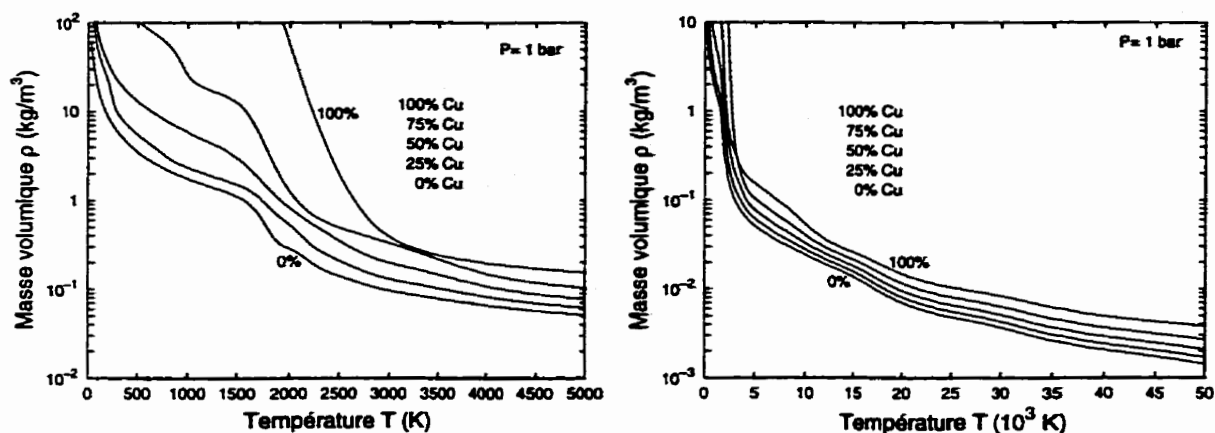


Figure 7.16: Masse volumique de mélanges SF_6 :Cu à une pression de 1 bar

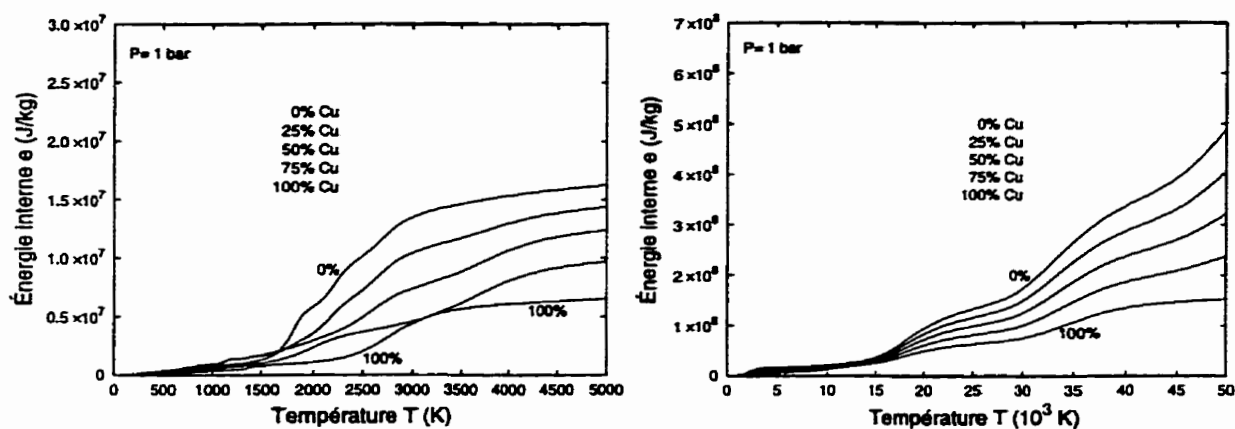


Figure 7.17: Énergie interne de mélanges SF_6 :Cu à une pression de 1 bar

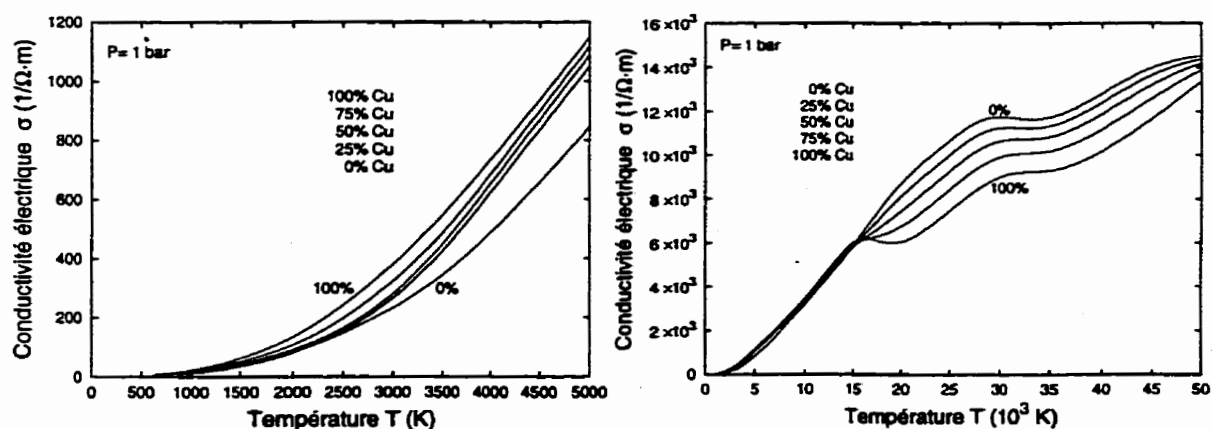


Figure 7.18: Conductivité électrique de mélanges SF_6 :Cu à une pression de 1 bar

Mélanges $C_2F_4:Cu$

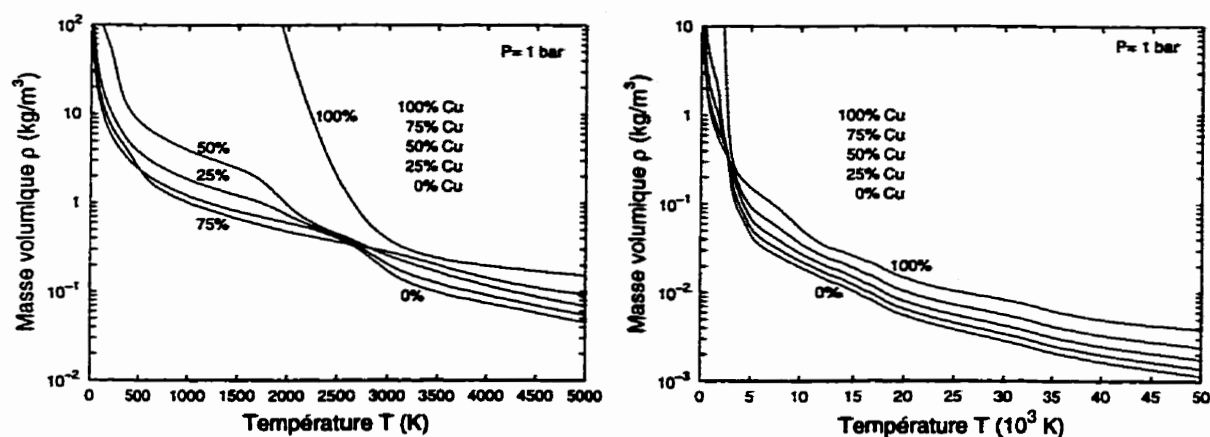


Figure 7.19: Masse volumique de mélanges $C_2F_4:Cu$ à une pression de 1 bar

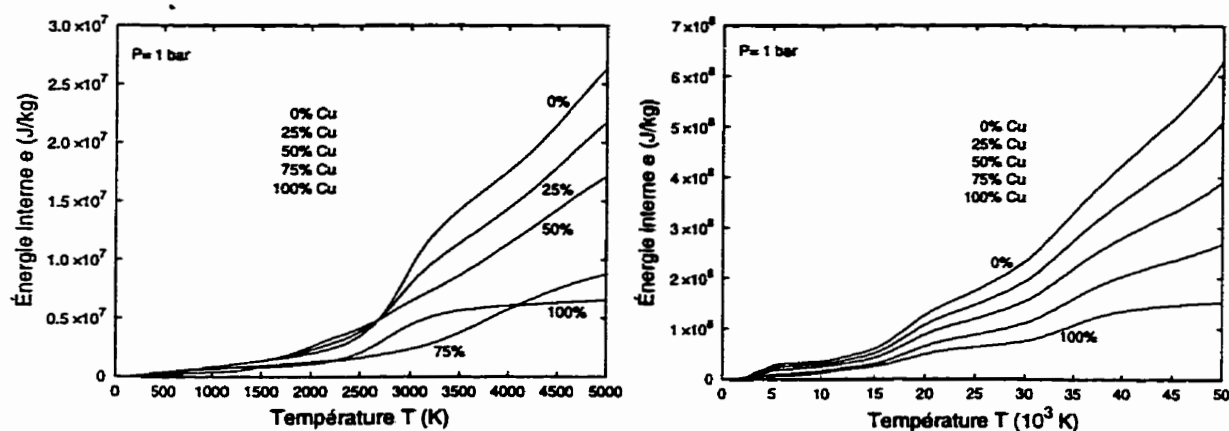


Figure 7.20: Énergie interne de mélanges $C_2F_4:Cu$ à une pression de 1 bar

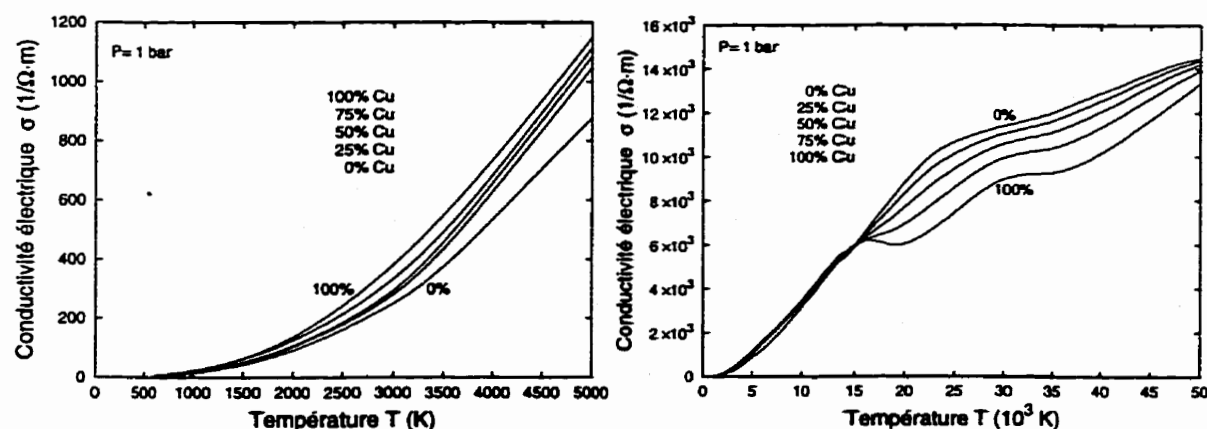


Figure 7.21: Conductivité électrique de mélanges $C_2F_4:Cu$ à une pression de 1 bar

7.6 Fichier de données et écoulement réactifs

L'une des opportunités qu'offre **IAPETUS**, mise à part le calcul de compositions chimiques et de propriétés thermodynamiques, est de pouvoir générer des fichiers de données qui pourront par la suite être utilisés dans le logiciel **MC³**. Ces fichiers contiennent les propriétés thermodynamiques P , T et σ tabulées en fonction de la composition chimique, de la masse volumique ρ et de l'énergie interne e . Actuellement, en raison de nos besoins particuliers, l'interface est conçue pour ne prendre en compte que des mélanges de trois substances, à savoir le gaz isolateur, le matériau de la buse et le métal des électrodes. Les propriétés sont déterminées par interpolation linéaire et permettent ainsi la modélisation des écoulements réactifs dans les disjoncteurs.

7.7 Développements futurs

Plusieurs voies de recherche peuvent être identifiées dans un avenir plus ou moins rapproché. La première de celles-ci consiste à étendre le schéma de Roe à celui d'un code mutli-composantes [ROSTAND & MAC CORMACK, 1990]. Un tel schéma permettrait de suivre à la trace chacun des différents mélanges qui caractérisent le milieu. Par exemple, l'on pourrait déterminer où vont les vapeurs de téflon et de cuivre dans le disjoncteur, et dans quelles proportions. Il est également question prochainement de prendre en compte l'ablation des électrodes, ce qui implique nécessairement le transfert de chaleur au niveau du métal. Les autres éventualités seraient d'introduire les échanges visqueux et thermiques dans la région de l'arc, ce qui rendrait possible la modélisation de son extinction au passage du courant zéro. Également, il faudrait considérer un plasma à deux températures dans les régions des électrodes afin de reproduire les effets de gaine et de diffusion ambipolaire qui y prennent place.

Du côté des propriétés thermodynamiques, l'extension de l'équation d'état à celle de van der Waals (voire annexe D) est à prévoir si l'on veut modéliser les mélanges en voie de liquéfaction. Il serait également intéressant de développer notre propre expertise en matière de coefficients de transports et de coefficients d'absorption.

Conclusion

AU COURS DE CE TRAVAIL, nous avons développé un formalisme spécifiquement adapté au calcul de compositions chimiques et de propriétés thermodynamiques à l'équilibre. Dans un deuxième temps, un modèle de prédiction de l'ablation dans les disjoncteurs a été introduit, calibré puis validé sur le cas test de Ruchti.

La nécessité de disposer de propriétés thermodynamiques était surtout motivé par la présence de contaminants gazeux dans les disjoncteurs à SF_6 . Nous avons observé que ces contaminants, généralement de la vapeur de téflon et de cuivre, modifiaient considérablement la nature du fluide inter-électrodes, à un point tel que l'interaction arc-écoulement pouvait même s'en ressentir. C'était donc dire de l'importance à être accordée aux modifications des propriétés thermodynamiques.

D'entrée de jeu, le calcul de propriétés thermodynamique était un sujet nouveau pour nous. Cependant, un retour au formalisme puissant et élégant de la mécanique statistique nous a permis d'introduire tous les outils nécessaire au développement d'une méthode de calcul qui soit robuste, précise et rapide. La condition d'équilibre chimique a ainsi pu être traduite au moyen de la loi d'action de la masse, laquelle est venu s'ajouter aux équations de conservation des atomes et de la charge électrique.

Les aspects numériques du problème que pose le calcul de compositions chimiques ont été abordés de manière détaillée et un algorithme de résolution complet et très performant a été clairement présenté. Dans cette partie, nous avons surtout insisté sur les difficultés susceptibles d'être rencontrées et puis nous avons montré de quelle façon il convenait d'y remédier. Ainsi, suite à l'introduction du concept de base chimique, le système d'équations à résoudre a vu sa taille réduite de manière significative. La très forte non-linéarité des équations a conduit à une méthode de résolution numérique

qui, en raison de sa convergence quadratique, a été retenue pour être l'algorithme itératif de Newton. Nous étions cependant confrontés à deux problèmes majeurs, à savoir comment déterminer la composition chimique initiale et comment éviter la dégénérescence de la base. Pour contourner ces difficultés particulières, un processus de descente en température et une procédure de gestion efficace de la base ont permis de donner toute la souplesse et la puissance auxquelles nous nous attendions.

Disposant alors d'une méthode éprouvée pour le calcul de compositions chimiques, la détermination des propriétés thermodynamiques a été simple et rapide. De nombreux résultats ont été obtenus pour des mélanges d'intérêt variés et sur de très larges plages de températures et de pressions. La très bonne concordance de ces résultats avec ceux recueillis dans la littérature est venu confirmer le bien-fondé de la méthodologie utilisée. Le thème des coefficients de transports a également été abordé mais de manière très succincte. Une approche simplificatrice a toutefois permis de dériver une expression pour la conductivité électrique de Lorentz, qui est valide dans les régions de fortes ionisation seulement. Au terme de ce travail, la réalisation d'une interface de calcul appelée **IAPETUS** est venu consacrer nos efforts de modélisation et constituer la contribution majeure du présent mémoire. De plus, une base étendue de données thermochimiques a vu progressivement le jour pour plus de 250 espèces.

Nous nous sommes intéressé aux plasmas non parfaits et avons de ce fait tenu compte de la correction de Debye-Hückel dans notre formalisme. Contre toute attente, l'influence des interactions coulombiennes ne s'est pas révélée être aussi importante que certains auteurs auraient pu l'affirmer ou le croire. Dans les faits, parmi toutes les publications consultées, aucune n'est réellement venu démontrer la nécessité de tenir compte des interactions de nature électrostatique. Nos résultats ont mis en évidence que pour des conditions de pression normale, la pression inter-particulaire n'atteignait que 1 % tout au plus de la pression cinétique. Le même constat a pu être fait du côté de l'énergie inter-particulaire versus l'énergie cinétique. Un autre élément qui a beaucoup retenu notre attention concernait la présence d'espèces de phase condensée. Plus précisément, il a été observé que le graphite solide était une espèce à prendre absolument en considération dans les mélanges à teneur de carbone.

Comme nous avons pu le remarquer, ce mémoire a largement dépassé le cadre de ses applications, et ce, à plusieurs points de vue. Pour cette raison, son contenu n'était pas axé exclusivement sur des applications immédiates au domaine de l'appareillage électrique. Ainsi, les considérations sur certains aspects théoriques l'ont quelques fois emporté sur d'autres d'intérêt plus pratique et reliés à des applications.

L'un des objectifs visé à travers ce travail était de fournir une vision éclairée de ce que représente la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs. Néanmoins, la modélisation des disjoncteurs ne représentait pas une finalité en soi et c'est dans le cadre d'une approche globale que nous avons pu développer une méthodologie complètement générique pour la détermination des compositions chimiques et des propriétés thermodynamiques. D'un autre côté, bien que la lecture du présent mémoire laissait entrevoir à quel point les applications de la mécanique statistique sont prometteuses, nous avons laissé aux ouvrages spécialisés le souci du détail et le soin de procéder à l'évaluation précise et exacte des fonctions de partitions.

Le deuxième volet de ce mémoire a consisté à développer un modèle d'ablation dans les disjoncteurs en vue de son implantation dans le logiciel MC³. Ainsi, le dernier chapitre a permis de poursuivre ce mémoire sur le thème de l'ablation et d'énoncer les fondements à la base du logiciel de simulation MC³. Ce travail est donc venu s'inscrire dans la lignée des autres travaux qui ont permis à MC³ de devenir un code performant et de haut calibre pour la modélisation de l'interaction arc-écoulement.

La discrétisation et la résolution numérique des équations d'Euler ont été menées dans le cadre d'une approche de volumes finis basée sur le schéma explicite de Roe. Une méthodologie adaptative sur maillages non structurés a été utilisée pour des géométries 2-D axisymétriques. Dans le contexte des volumes finis, les effets de l'arc et de l'ablation sur l'écoulement ont pu être modélisés au moyen de termes sources rajoutés dans les équations d'Euler. Le taux d'ablation des buses de téflon a quant à lui pu être déterminé sur la base du rayonnement incident en paroi. Dans cet optique, le modèle de rayonnement P-1 pour la modélisation du transfert radiatif a été mis à l'essai et est venu répondre à nos attentes en matière de précision et de robustesse.

Notre modèle de chimie à l'équilibre a été utilisé conjointement avec MC³ et permettrait à ce point-ci de modéliser des écoulements réactifs à multi-composantes s'il était implanté correctement, ce qui ne saurait tarder. À la lumière des résultats obtenus, nous nous sommes rendu compte des effets non négligeables, voire prédominants, de l'ablation sur la pression de soufflage. De tels effets ne pouvaient évidemment pas être pris en compte avant l'intégration du modèle d'ablation. En conséquence, un autre apport important de ce travail réside dans l'amélioration notable de notre capacité de prédiction de la pression de soufflage dans les disjoncteurs à haute tension.

Le modèle d'ablation a été validé sur plusieurs cas tests, dont notamment celui de Ruchti. Les résultats obtenus se comparent très bien avec les données expérimentales disponibles dans la littérature. D'autres simulations, dont nous n'avons pas parlé dans ce travail, ont par la suite été menées sur des géométries réelles de disjoncteurs.

Parmi les futurs objectifs que nous nous sommes assignés figurent l'extension du schéma de Roe aux écoulements réactifs à multi-composantes ainsi que la prise en compte de l'ablation et de la conduction thermique au niveau des électrodes. De même, la prise en compte du transfert de chaleur et des effets de la viscosité turbulente au niveau de l'arc représente également une avenue de recherche réaliste dans le cadre de futurs développements. De récents travaux au sein du groupe GRMIAO laissent d'ailleurs présager dans un avenir relativement proche la réalisation de ces objectifs.

Bibliographie

- ABBAOUI M., KOALAGA Z. et LEFORT A. (1992). Propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas issus de la vaporisation des isolants PTFE et PE. *Journal Phys. III France*, vol. 2, pp. 455–472.
- ABBAOUI M., KOALAGA Z. et LEFORT A. (1993). Composition et coefficients de transport des plasmas de matériaux plastiques (polymères). *Canadian J. Phys.*, vol. 71, pp. 1291–1308.
- ALI S.M.G., RYAN H.M., LIGHTLE D. *et al.* (1985). High Power Short Circuit Studies on a Commercial 420 kV 60 kA Puffer Circuit Breaker. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. 104(2), pp. 459–467.
- ANDERSON J.D. (1990). *Modern Compressible Flow: With Historical Perspective*. McGraw-Hill, New York, 2^e édition.
- ANDRÉ P. (1996). Composition and Thermodynamic Properties of Ablated Vapours of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 1963–1972.
- ARRIGHI R. (1983). *Évolution des disjoncteurs à haute et moyenne tensions*. Éditions Eyrolles, Paris.
- BELMADANI B., CASANOVAS J., CASANOVAS A.M. *et al.* (1991). SF₆ Decomposition under Power Arcs. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 26(6), pp. 1163–1182.

- BENTAMY A. et GODIN D. (1998). *Manuel d'utilisation de IAPETUS*. École polytechnique, Département de Génie Mécanique.
- BOULOS M.I., FAUCHAIS P. et PFENDER E. (1994). *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, vol. 1. Plenum Press, New York.
- BRAND K.P. et KOPAINSKY J. (1978). Particle Densities in a Decaying SF_6 Plasma. *Appl. Phys.*, vol. 16, pp. 425–432.
- BU W.H., FANG M.T.C. et GUO Z.Y. (1990). The Behaviour of Ablation-Dominated DC Nozzle Arcs. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 23, pp. 175–183.
- CAMBIER J. (juin 1990). Numerical Methods for TVD Transport and Coupled Relaxing Processes in Gases and Plasmas. Dans: *21st Fluids Dynamics, Plasma Dynamics and Lasers Conference*, no. 90-1574 dans AIAA, pp. 1–22. Seattle.
- CHASE M.W., DAVIES C.A. et DOWNEY J.R. (1985). JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3^e édition, vol. 14.
- CHEMINAT B. (1989). Influence de l'ablation des parois sur les caractéristiques d'un arc électrique laminé. *Phys. Appl.*, vol. 24, pp. 277–284.
- CHERVY B., DUPONT O., GLEIZES A. *et al.* (1995). The Influence of the Cross Section of the Electron-Copper Atom Collision on the Electrical Conductivity of Ar-Cu and SF_6 -Cu Plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 2060–2066.
- CHERVY B., GLEIZES A. *et al.* (1994). Thermodynamic Properties and Transport Coefficients in SF_6 -Cu Mixtures at Temperatures of 300–30 000 K and Pressures of 0.1–1 MPa. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 27, pp. 1193–1206.
- CHERVY B., RIAD H. et GLEIZES A. (1996). Calculation of the Interruption Capability of SF_6 - CF_4 and SF_6 - C_2F_6 Mixtures — Part I: Plasma Properties. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 24(1), pp. 198–209.
- CHU B. (1967). *Molecular Forces*. Interscience publishers, New York.

- CLAESSENS M., MÖLLER K. et THIEL H.G. (1997). A Computational Fluid Dynamics Simulation of High-and Low-Current Arcs in Self-Blast Circuit Breakers. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **30**, pp. 1899–1907.
- CLAESSENS M., MÖLLER K., THIEL H.G. *et al.* (août-sept. 1994a). Progress in Modelling of Circuit-Breaker Arcs Considering Gas Flow Interaction. Dans: *Proc. of the 35th Session: Inter. Conf. on Large High Voltage Electric Systems*, no. 13-108 dans Cigré, pp. 1–8. Paris.
- CLAESSENS M., MÜLLER L., KNOBLOCH H. *et al.* (août-sept. 1994b). Progress in Circuit-Breaker Modelling With Respect to Ablation Controlled Arcs, Pressure Build-up and Performance Limits. Dans: *Proc. of the 35th Session: Inter. Conf. on Large High Voltage Electric Systems*, no. 13-112 dans Cigré, pp. 1–7. Paris.
- COHEN R.S., SPITZER L. et ROUTLY P.M. (1950). The Electrical Conductivity of an Ionized Gas. *Physical Review*, vol. **80**(2), pp. 230–238.
- COHEN-TANNOUDJI C., DIU B. et LALOË F. (1977). *Mécanique Quantique*, vol. 1 et 2. Éditions Hermann, Paris.
- COOKS R.G. (1973). *Metastable Ions*. Elsevier Science Publishers, New York.
- COTTON F.A. (1968). *Applications de la théorie des groupes à la chimie*. Éditions Dunod, Paris.
- CRUISE D.R. (1964). Notes on the Rapid Computation of Chemical Equilibria. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. **68**(12), pp. 3797–3802.
- CUNTO W. et MENDOZA C. (1996). *TOPbase (0.6) User's Guide*. IBM Venezuela Scientific Center. Report CSC-01-92.
- DELCROIX J.L. et BERS A. (1994). *Physiques des plasmas*, vol. 1 et 2. Inter-Éditions/Éditions CNRS, Paris.
- DELIGEORGES S. (1984). *Le monde quantique*. Éditions du Seuil, Sciences et Avenir.

- DIENEMANN H. (1983). Material Functions of Sulphur Hexafluoride. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 16, pp. 1651–1671.
- DRAWIN H.W. et FELENBOK P. (1965). *Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium*. Éditions Gauthier-Villars, Paris.
- DUFOURNET D. (1994). *Disjoncteur SF₆: évolution de 1959 à 1994*. Rapport technique, GEC Alsthom T & D.
- EBELING W., FORTOV V.E., KLIMONTOVICH Y.L. et al. (1984). *Transport Properties of Dense Plasmas*, vol. 47 de *Experientia Supplementum*. Verlag, Basel.
- EBELING W., KRAEFT W.D. et KREMP D. (1976). *Ergebnisse der Plasmaphysik und der Gaselektronik*, vol. 5 de *Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids*. Akademie-Verlag, Berlin.
- EBY S.D. (mars 1997). *Simulation numérique du transfert radiatif dans les arcs de disjoncteurs à SF₆*. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal.
- ECKER G. et KRÖLL W. (1963). Lowering of the Ionization Energy for a Plasma in Thermodynamic Equilibrium. *The Physics of Fluids*, vol. 6(1), pp. 62–69.
- FALKENHAGEN H., EBELING W. et HERTZ H.G. (1971). *Theorie der Elektrolyte*. Leipzig (Allemagne).
- FANG M.T.C. et NEWLAND D.B. (1983). DC Nozzle Arcs With Mild Wall Ablation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 16, pp. 793–810.
- FRIE W. (1967). Berechnung der Gaszusammensetzung und der Materialfunktionen von SF₆. *Zeitschrift für Physik*, vol. 201, pp. 269–294.
- FROST L.S. et LIEBERMANN R.W. (1971). Composition and Transport Properties of SF₆ and their Use in a Simplified Enthalpy Flow Arc Model. *Proceeding of the IEEE*, vol. 59(4), pp. 474–485.

- GILLIGAN J.G. et MOHANTI R.B. (1990). Time-Dependent Numerical Simulation of Ablation-Controlled Arcs. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 18(2), pp. 190–197.
- GLEIZES A., BOUAZIZ M., PRADAYROL C. *et al.* (sept. 1995). Absorption of SF₆ Arc Plasma Radiation By Cold SF₆ Gas. Dans: *Proc. of the 11th Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications*, vol. 1, pp. 38–41. Tokyo.
- GLEIZES A., RAHMANI B., GONZALEZ J.J. *et al.* (1991). Calculation of Net Emission Coefficient in N₂, SF₆ and SF₆-N₂ Arc Plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 24, pp. 1300–1309.
- GODIN D., TRÉPANIER J.Y., EBY S.D. *et al.* (juin 1998). A Numerical Simulation of Ablation Controlled Arcs. Dans: *The Sixth Annual Conference of the Computational Fluid Dynamics Society of Canada*, pp. V1–V6. Québec.
- GOLDSTEIN H. (1980). *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, Londre, 2^e édition.
- GORDON S. et MCBRIDE B.J. (1971). *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium composition, rocket performance, incidence and reflected shock and Chapman-Jouguet detonations*. Rapport technique, NASA.
- GOURDIN A. et BOUMAH RAT M. (1989). *Méthodes numériques appliquées*. Technique et Documentation – Lavoisier, Paris, 2^e édition.
- GREENWOOD A.N. et STOKES A.D. (1991). Electrical Power Switches. *IEEE Transactions on Plasma Science*.
- GROSS B., GRYCZ B. et MIKLÓSSY K. (1968). *Plasma Technology*. Iliffe Books, Londre.
- GYARMATI I. (1970). *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Springer-Verlag, Berlin.
- HANSEN C.F. (1959). *Approximation for the Thermodynamic and Transport Properties of High-Temperature Air*. Rapport technique NASA TR R-50, National Aeronautics and Space Administration.

- JONES G.R., SHAMMAS N.Y. et PRASAD A.N. (1986). Radiatively Induced Nozzle Ablation in High-Power Circuit Interrupters. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 14(4), pp. 413-422.
- KAKLYUGIN A.S. et NORMAN G.É. (1973). Electrical Conductivity of a Non-Debye Plasma. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, vol. 11, pp. 238-244.
- KIRCHESCH P. et NIEMEYER L. (sept. 1985). Arc Behaviour in an Ablating Nozzle. Dans: *5th Int. Symp. Switching Arc Phenomena*, pp. 39-43. Lodz (Pologne).
- KLIMONTOVICH Y.L. (1967). *The statistical Theory of Non-Equilibrium Processes in a Plasma*. M.I.T. Press, Cambridge.
- KOVITYA P. (1984). Thermodynamic and Transport Properties of Ablated Vapors of PTFE, Alumina, Perpex, and PVC in the Temperatures Range 500-30 000 K. *IEEE Trans. on Plasma Science*, vol. 12(1), pp. 38-42.
- KOVITYA P. (1987). Ablation-Stabilized Arcs in Nylon and Borics Acid Tubes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 15(3), pp. 294-301.
- KOVITYA P. et LOWKE J.J. (1984). Theoretical Predictions of Ablation-Stabilised Arcs Confined in Cylindrical Tubes. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 17.
- KRANE K. (1983). *Modern Physics*. Wiley & Sons, New York.
- LAIDLER K.J. (1969). *Theories of Chemical Reaction Rates*. McGraw-Hill, New York, 1^{ère} édition.
- LELEVKIN V.M., OTORBAEV D.K. et SCHRAM D.C. (1992). *Physics of Non-Equilibrium Plasmas*. Éditions North-Holland, Amsterdam.
- LEWIS G. et RANDALL M. (1961). *Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York.
- LIEBERMANN R.W. et LOWKE J.J. (1976). Radiation Emission Coefficients for Sulfur Hexafluoride Arc Plasmas. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 16, pp. 253-264.

- MEIER R., KNEUBÜHL F.K., COCCIONI R. *et al.* (1986). Investigations of Nozzle Materials in SF₆ Circuit Breakers. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 14(4), pp. 390–394.
- MEIER R., KNEUBÜHL F.K. et SCHÖTZAU H.J. (1989). Masse-Spectroscopic Study of the Influence of Nozzle Material on High-Pressure SF₆ Arcs. *Appl. Phys. B*, vol. 48, pp. 187–211.
- MILOS F. et CHEN Y.K. (Janvier 1997). Comprehensive Model for Multicomponent Ablation Thermochemistry. Dans: *35th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*, no. 97-0141 dans AIAA, pp. 1–9. Reno (États-Unis).
- MODEST M.F. (1993). *Radiative Heat Transfer*. McGraw-Hill, New York.
- MOTSCHMANN H. (1968). Prüfung der Plasmaentmischung und Bestimmung einiger Materialfunktionen von Schwefelhexafluorid mittels Temperaturmessungen am 100 A Kaskadenbogen. *Zeitschrift für Physik*, vol. 214, pp. 42–56.
- MÜLLER L. (sept.-oct. 1993a). Ablation Controlled Arcs in Nozzles of Polymeric. Dans: *7th Int. Conf. on Switching Arc Phenomena*, pp. 126–130. Lodz (Pologne).
- MÜLLER L. (1993b). Modelling of an Ablation Controlled Arc. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 26, pp. 1253–1259.
- MÜLLER L. (sept. 1995). Pressure Build-Up and Ablation of Insulating Nozzles by Arcs. Dans: *Proc. of the 11th Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications*, vol. 1, pp. 366–369. Tokyo.
- NAGAMATSU H.T. et WHANG H.C. (1986). Theoretical and Experimental Investigations of the Flow Field for Asymmetric Dual-Flow Interrupter Nozzles. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 14(4), pp. 402–412.
- NEWLAND D.B., TAYLOR S., FANG M.T.C. *et al.* (sept. 1982). Arc Behaviour With Mild Nozzle Ablation. Dans: *Proceedings of the 7th Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications*, pp. 17–19. Londres.

- NIEMEYER L. (1978). Evaporation Dominated High Current Arcs in Narrow Channels. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. **97**(3).
- NOESKE H.O. (1977). Investigation of Dynamic Nozzle Parameters for Various Nozzle Geometries and Test Conditions of an Experimental Half-Size SF₆ Puffer Breaker. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, vol. **96**(3), pp. 896–906.
- PAUL K.C., TAKASHIMA T. et SAKUTA T. (sept. 1995). Effect of Electrode and Nozzle Vapors Contamination on Dynamics Behavior of SF₆ Interrupting Arcs. Dans: *Proc. of the 11th Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications*, vol. 1, pp. 70–73. Tokyo.
- PELLEGRIN H. (oct. 1995). *Simulation numérique de la compression magnétique dans les arcs électriques à fort courant appliquée aux disjoncteurs haute tension*. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal.
- PHILIPP H.R., COLE H.S., LIU Y.S. *et al.* (1985). Optical Absorption of Some Polymers in the Region 240–170 nm. *Appl. Phys. Lett.*, vol. **48**(2), pp. 192–194.
- PITZER K. (1953). *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, New York.
- RAMAKRISHNAN S., DANG T.P., CHADWIK D. *et al.* (1982). An Experimental Study of Circuit-Breaker Arcs in Nozzles Under Clogged Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. **10**(4), pp. 331–338.
- REIF F. (1965). *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, New York.
- ROE P.L. (1981). Approximate Riemann Solvers, Parameter Vectors and Difference Schemes. *Journal of Computational Physics*, vol. **43**, pp. 357–372.
- ROE P.L. (1986). Characteristic-Based Schemes for the Euler Equations. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, vol. **18**, pp. 337–365.

- ROSTAND P. et MAC CORMACK R.W. (juin 1990). CFD Modeling of an Arc-Heated Jet. Dans: *21st Fluids Dynamics, Plasma Dynamics and Lasers Conference*, no. 90-1475 dans AIAA, pp. 1-13. Seattle.
- RUCHTI C.B. (sept. 1985). Material Functions for the Vapor System SF_6 -PTFE. Dans: *5th Int. Symp. Switching Arc Phenomena*, pp. 34-36. Lodz (Pologne).
- RUCHTI C.B. (1988). Cylindricity of Ablation-Controlled Arcs. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. **16**(1), pp. 47-49.
- RUCHTI C.B. et NIEMEYER L. (1986). Ablation Controlled Arcs. *IEEE Trans. on Plasma Science*, vol. **14**(4), pp. 423-434.
- SHOHET J.L. (1971). *The Plasma State*. Academic Press, New York.
- SIEGLE J.C., MUUS L.T., LIN T.P. *et al.* (1964). The Molecular Structure of Perfluorocarbon Polymers. II. Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science: Part A*, vol. **2**, pp. 391-404.
- SOLOUKHIN R.I. (1986). *Handbook of Radiative Heat Transfer in High Temperature Gases*. Springer-Verlag, Berlin.
- SPITZER L. (1962). *Physics of Fully Ionized Gases*. Interscience Publishers, New York, 2^e édition.
- SPITZER L. et HÄRM R. (1953). Transport Phenomena in a Completely Ionized Gas. *Physical Review*, vol. **89**(5), pp. 977-981.
- STOKES A.D. et CAO L.J. (1989). Ablation arc I: arcs in ice. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **22**, pp. 1697-1701.
- STOKES A.D., SIBILSKI H. et KOVITYA P. (1989). Ablation arcs II: arcs in plastic materials and in boric acid. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **22**, pp. 1702-1707.
- STRACHAN D.C., LIDGATE D. et JONES G.R. (1977). Radiative Energy Losses From a High-Current Air-Blast Arc. *Journal of Applied Physics*, vol. **48**(6), pp. 2324-2330.

- TOULOUKIAN Y.S. et MAKITA T. (1970). *Specific Heat: Non-Metallic Liquids and Gases*, vol.6 de *Thermophysical Properties of Matter*. Plenum Press, New York.
- TRÉPANIÉ J.Y., GODIN D., ILINCA C. *et al.* (sept. 1998). Validation and Verification of Computational Fluid Dynamics Solutions With Applications to Circuit-Breaker Flow Simulations. Dans: *13th Symposium on Physics of Switching Arc*, vol. 2, pp. 271–280. Brno (République Tchèque).
- TRÉPANIÉ J.Y., REGGIO M. et CAMARERO R. (1991). LTE Computation of Axisymmetric Arc-Flow Interaction in Circuit-Breakers. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19(4), pp. 580–589.
- TRÉPANIÉ J.Y., REGGIO M., PARASCHIVOIU M. *et al.* (1992). Unsteady Euler Solutions for Arbitrarily Moving Bodies and Boundaries. Dans: *30th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*, no. 92-0051 dans AIAA, pp. 1–11. Reno (État-Unis).
- WESTLEY F. (1980). *Table of Recommended Rate Constants for Chemical Reactions Occurring in Combustion*. Reference data NSRDS-NBS 67, U.S. Departement of Commerce.
- WHITE W.B., JOHNSON S.M. et DANTZIG G.B. (1958). Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28(5), pp. 751–755.
- YOS J.M. (1967). *Revised Transport Properties for High Temperature Air and its Components*. Space System Division Report Z220, AVCO Corporation.
- ZHANG X.D., TRÉPANIÉ J.Y. et CAMARERO R. (1993). Computation of High-Current Arc-Flow Interaction in Complex Internal Configurations. Dans: *31th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit*, no. 93-0819 dans AIAA, pp. 1–11. Reno.
- ZHANG X.D., TRÉPANIÉ J.Y. et CAMARERO R. (1994). Modelling and Computation of Arc-Flow Interaction in Circuit-Breakers. *Comp. Fluid Dyn.*, vol. 2, pp. 41–64.

Annexe A

Complément en méthodes numériques

A.1 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

La méthode des multiplicateurs de Lagrange est une méthode à la fois efficace et élégante pour la recherche des extremums (minima ou maxima) de fonctions sous contraintes. Dans un espace à n variables, intéressons nous au problème suivant:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{minimiser la fonction :} & f(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \text{sous la contrainte} & : g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{array} \right\}$$

Notre problème consiste à trouver les valeurs de chacune des variables x_i de telle sorte que la fonction f se trouve à un extremum et que $g=0$ soit satisfait. Nous savons que pour un extremum, la différentielle totale d'une fonction doit être nulle:

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0$$

En l'absence de contraintes, les variables x_i seraient indépendantes les unes des autres de telle sorte que l'on obtiendrait le système d'équations différentielles suivant:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0 \quad \text{pour } i \in \{1, 2, \dots, n\}$$

Considérons maintenant la situation générale où les n variables sont assujetties à m contraintes. Dans ce cas, ce ne sont plus les n variables qui sont indépendantes

mais seulement $n-m$. Les conditions d'extremum ne sont donc plus les mêmes. En particulier, nous ne pouvons plus évaluer à zéro chacune des dérivées de la fonction que nous voulons minimiser. Revenons à notre problème initial où nous n'avons qu'une seule contrainte. Celle-ci peut certainement être écrite sous une forme différentielle:

$$dg = \sum_{i=1}^n \frac{\partial g}{\partial x_i} dx_i = 0$$

Une méthode pour solutionner notre problème est d'isoler dans cette dernière équation l'un des dx_i , par exemple dx_n , et de le substituer dans l'expression pour la différentielle totale df . Le résultat est une série de $n-1$ équations du type suivant:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial f}{\partial x_n} \left(\frac{\frac{\partial g}{\partial x_i}}{\frac{\partial g}{\partial x_n}} \right) = 0 \quad \text{pour } i \in \{1, 2, \dots, n-1\}$$

Avec la contrainte $g=0$, nous obtenons finalement un système global de n équations. Cette méthode est généralement très fastidieuse et peut faire intervenir beaucoup d'algèbre. De plus, elle ne se généralise que très difficilement pour m contraintes.

La méthode élégante pour solutionner notre problème nous vient de Lagrange. Elle repose sur le symétrie du problème. Elle consiste à introduire un paramètre λ non défini, appelé multiplicateur de Lagrange, avec lequel on multiplie la différentielle dg . Ensuite, le résultat est additionné à la différentielle df , ce qui nous permet d'obtenir:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i = 0$$

Évidemment, seulement $n-1$ des dx_i sont indépendants. Ici, l'astuce mathématique consiste à choisir λ tel que, par exemple, le coefficient de dx_n soit égale à zéro:

$$\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_n} = 0$$

Dans ce cas, les $n-1$ dx_i restants deviennent tous indépendants, ce qui nous permet d'annuler individuellement chacun des termes de la sommation qui vont de i à $n-1$. Le résultat final est que la condition d'extremum est donnée par:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \quad \text{pour } i \in \{1, 2, \dots, n\}$$

Donc, l'introduction du multiplicateur de Lagrange λ permet de traiter tous les dx_i comme s'ils étaient indépendants. Cependant, la contrainte $g=0$ n'est pas disparue. Elle est tout simplement contenue dans le paramètre λ encore non défini. Ce dernier est désormais une variable au même titre que les x_i et on le détermine en imposant que les valeurs $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ satisfassent la contrainte imposée, l'équation de fermeture. Nous nous retrouvons ainsi avec un système global de $n+1$ équations:

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} &= 0 && \text{pour } i \in \{1, 2, \dots, n\} \\ g(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 && \text{équation de fermeture} \end{aligned}}$$

Les avantages de cette méthode sont indéniables. Il s'agit d'une méthode directe et facile à appliquer et pour autant que nous prenions la peine d'introduire m multiplicateurs de Lagrange, celle-ci peut être généralisée sans aucune difficulté aux situations à m contraintes, nous conduisant ainsi à un système global de $n+m$ équations.

A.2 Méthode de Newton

La méthode de Newton est un procédé itératif que l'on emploie très souvent pour la résolution de systèmes d'équations non linéaires. Soit un ensemble de n fonctions f_i continues et continûment différentiables, et formant un système d'équations fermé:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

Nous sommes donc intéressés à trouver les valeurs des variables x_i telles que les équations ci-haut soient satisfaites. Un développement en série de Taylor d'ordre deux dans le voisinage de la solution $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ permet de linéariser le système. Nous obtenons ainsi une méthode itérative où les corrections successives $\delta \mathbf{x}$ pour la solution approchée $\mathbf{x}$ nous sont données par la résolution du système linéaire suivant:

$$\boxed{J \cdot \delta \mathbf{x} = -R}$$

où les quantités qui figurent dans cette notation compacte sont le vecteur-résidu $\mathbf{R}$, le vecteur de solution estimée $\mathbf{x}$, le vecteur de correction $\delta\mathbf{x}$ ainsi que la matrice des dérivées partielles $\mathbf{J}$ (appelée matrice jacobienne) de notre système d'équations:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad \delta\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \delta x_1 \\ \delta x_2 \\ \vdots \\ \delta x_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

Le problème de la résolution d'un système d'équations non linéaires a ainsi été ramené à celui de la résolution itérative d'un système d'équations linéarisées. En désignant par ϵ le critère de convergence sur le résidu R et par $\mathbf{x}^0$ l'estimé initial de la solution, l'algorithme de Newton en fonction des itérations k peut s'écrire comme suit:

Procédure itérative de Newton

$\textcircled{1} \quad \left\{ \begin{array}{l} k = 0 \\ \epsilon = \text{critère de convergence} \\ \mathbf{x}^0 = \text{estimé initial} \end{array} \right\}$ $\textcircled{2} \quad \mathbf{J}^k \cdot \delta\mathbf{x}^k = -\mathbf{R}^k$ $\textcircled{3} \quad \mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \delta\mathbf{x}^k$ $\textcircled{4} \quad k = k + 1$ $\textcircled{5} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Retour à l'étape } \textcircled{2} \text{ si } R \geq \epsilon \\ \text{Fin de la procédure si } R < \epsilon \end{array} \right\}$
--

La méthode de Newton converge généralement assez bien pourvu que l'on ait un très bon estimé initial de la solution recherchée. Mais lorsqu'il y a convergence, celle-ci devient quadratique, ce qui en fait l'une parmi les plus rapides. Pour les problèmes à plusieurs variables, le domaine de convergence s'en trouve cependant très réduit.

Annexe B

Évaluation des fonctions de partition internes

DANS LE CADRE DE CE MÉMOIRE, les sources de données utilisées pour le calcul des fonctions de partition ont été [DRAWIN & FELENBOK, 1965] ainsi que les tables thermochimiques de JANAF [CHASE *et al.*, 1985]. On se rappellera, d'après la section 3.5, que les fonctions de partition volumiques Q nous sont données par:

$$Q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta_{\text{int}} \left(e^{-\beta \varepsilon_0} \right)$$

où le premier terme correspond à la fonction de partition Q_t de translation¹ et où la quantité ζ_{int} est la fonction de partition interne, ce qui comprend les niveaux d'énergie de rotation, de vibration et d'excitation électronique. La masse m , la température T ainsi que l'énergie ε_0 (voir annexe C) nous sont connus pour chacune des particules, de sorte qu'il ne nous manque plus que ζ_{int} pour le calcul des fonctions de partition.

En ce qui concerne l'évaluation des fonctions de partition, l'interface de calcul doit établir une distinction importante entre les quatre types de particules suivants:

- ❶ Électron
- ❷ Atomes hydrogéoïdes
- ❸ Espèces monoatomiques
- ❹ Espèces polyatomiques

¹Le terme Q_t doit être absent de l'équation lorsqu'il s'agit d'une espèce de phase condensée

L'électron fait classe à part pour diverses raisons, notamment parce qu'il est un élément constitutif des autres espèces chimiques mais aussi parce que sa présence permet de déterminer les propriétés diélectriques du milieu. Les espèces hydrogénoïdes [COHEN *et al.*, 1950] ne sont quant à elles que des atomes à l'état d'ionisation complète.

B.1 Espèces monoatomiques

Lorsqu'il y a absence de structure de rotation et de vibration, comme c'est le cas pour l'électron et les espèces monoatomiques, la fonction ζ_{int} se réduit simplement à la fonction de partition astrophysique z (voir section 3.5). La figure B.1 nous montre alors sous quel aspect se présente les données dans [DRAWIN & FELENBOK, 1965]. L'exemple considéré est l'atome d'hydrogène H. Les valeurs de z y sont tabulées en fonction de la température et de différents abaisséments de potentiel d'ionisation $\Delta\chi$. Les électrons et les atomes hydrogénoïdes n'ayant que pour seule structure celle de leur moment angulaire de spin, la fonction z prendra les valeurs 2 et 1 respectivement.

B.2 Espèces moléculaires

Le cas des espèces polyatomiques est plus complexe puisqu'il est cette fois-ci nécessaire de tenir compte des structures de rotation et de vibration. Dans les cas de très grosses molécules, le calcul des niveaux d'énergie ne suffit plus et il faut alors se rabattre, faute de mieux, sur des données mesurées au moyen d'outils spectroscopiques.

Les données compilées dans les tables de JANAF couvrent un très large éventail d'espèces moléculaires avec un intervalle de température compris entre 0 K et 6000 K. Un exemple est présenté à la figure B.2 dans le cas de la molécule H₂O. Les données dont nous avons besoin pour le calcul de compositions chimiques sont les suivantes:

- ① $[\Delta_f H(0)]_{\text{Janaf}}$
- ② $[H(0) - H(T_r)]_{\text{Janaf}}$
- ③ $\left[\frac{G - H(T_r)}{T} \right]_{\text{Janaf}}$

Dans ces expressions, $T_r = 298.15$ K et représente la température de référence dans les tables de JANAF. Les quantités $\Delta_f H$ et $H - H(T_r)$ sont celles évaluées à zéro kelvin alors que $[G - H(T_r)]/T$ doit être connu pour toutes les valeurs de température T .

L'enthalpie de formation $\Delta_f H$ évaluée au zéro absolu nous donne directement l'énergie de référence ε_o par mole. Toutefois, les autres données, à savoir $H - H(T_r)$ au zéro absolu et $[G - H(T_r)]/T$, doivent être remaniées quelque peu dans l'intention d'obtenir ζ_{int} . En manipulant certaines expressions, il est possible de montrer que:

$$\ln \zeta_{\text{int}} + \ln Q_t + \ln \left(\frac{kT}{P_r} \right) = \frac{1}{N_a k} \left\{ \frac{[H(0) - H(T_r)]_{\text{Janaf}}}{T} - \left[\frac{G - H(T_r)}{T} \right]_{\text{Janaf}} \right\}$$

Sachant maintenant que la fonction de partition de translation Q_t est donnée par:

$$Q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

alors la fonction de partition interne ζ_{int} s'évalue finalement avec l'expression:

$$\zeta_{\text{int}} = \frac{P_r}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[\frac{1}{N_a k} \left\{ \frac{[H(0) - H(T_r)]_{\text{Janaf}}}{T} - \left[\frac{G - H(T_r)}{T} \right]_{\text{Janaf}} \right\} \right]$$

où T_r et P_r sont la température et la pression de référence dans les tables de JANAF.

La méthode de calcul qui a été développée au cours de ce travail autorise la prise en compte d'un très grand nombre d'espèces. Ainsi, plus de 250 espèces ont pu être sélectionnées pour la modélisation des appareillages électriques (voir annexe C). Tous les types de particules ont été considérés: atomes neutres, molécules neutres, ions négatifs, ions positifs, ions moléculaires. Il ne faut pas non plus oublier les espèces condensées, liquides ou solides, ainsi que les formes cristalline et amorphe correspondant aux espèces allotropiques que sont le carbone et le soufre. Nous avons également tenu compte des espèces isomères, par exemple le FS_2F et le S_2F_2 , dont les seules distinctions se retrouvent au niveau de leur structures chimiques. Cependant, il n'a pas été jugé nécessaire de considérer les différents isotopes de chacune des espèces puisque ceux-ci ne diffèrent entre eux qu'au niveau de leur structure nucléaire.

H I

I.P. = 13,595 eV

T [°K]	$\Delta E = 0.10$	$\Delta E = 0.25$	$\Delta E = 0.50$	$\Delta E = 1.0$	$\Delta E = 2.0$	$\Delta E = 3.0$
3250.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
6500.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
6824.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
7166.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
7524.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
7900.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
8295.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
8710.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
9146.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
9603.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
10083.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
10587.	2.001	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
11117.	2.001	2.001	2.000	2.000	2.000	2.000
11673.	2.003	2.001	2.001	2.001	2.001	2.000
12256.	2.005	2.002	2.001	2.001	2.001	2.001
12869.	2.008	2.004	2.002	2.002	2.001	2.001
13513.	2.015	2.006	2.004	2.003	2.002	2.002
14188.	2.025	2.010	2.006	2.005	2.004	2.003
14898.	2.042	2.017	2.010	2.008	2.006	2.004
15643.	2.068	2.027	2.016	2.012	2.009	2.006
16425.	2.108	2.043	2.025	2.016	2.013	2.009
17246.	2.168	2.065	2.037	2.027	2.020	2.014
18108.	2.256	2.098	2.055	2.040	2.028	2.019
19014.	2.384	2.145	2.080	2.058	2.040	2.027
19964.	2.564	2.211	2.115	2.082	2.057	2.037
20963.	2.814	2.301	2.162	2.114	2.078	2.051
22011.	3.154	2.422	2.225	2.157	2.106	2.068
23111.	3.610	2.584	2.308	2.213	2.142	2.089
24267.	4.211	2.795	2.415	2.286	2.188	2.116
25480.	4.991	3.066	2.551	2.377	2.246	2.150
26754.	5.990	3.412	2.724	2.491	2.318	2.191

Figure B.1: Fonction de partition astrophysique pour l'atome d'hydrogène H
— [Drawin & Felenbok, 1965]

Water (H₂O)H₂O₁(g)

Enthalpy Reference Temperature = T _r = 298.15 K				Standard State Pressure = p° = 0.1 MPa			
T/K	C _p	S°	-[G°-H°(T _r)]/T	H°-H°(T _r)	Δ _f H°	Δ _f G°	Log K _f
0	0.	0.	INFINITE	-8.904	-238.921	-238.921	INFINITE
100	33.299	152.388	218.534	-8.615	-240.083	-236.584	123.579
200	33.349	175.465	191.896	-3.282	-240.800	-232.766	60.792
298.15	33.590	188.834	188.834	0.	-241.826	-228.582	40.047
300	33.596	189.042	188.835	0.062	-241.844	-228.500	39.785
400	34.262	198.788	190.159	3.452	-242.846	-223.901	29.238
500	35.226	206.534	192.685	6.925	-243.828	-219.051	22.884
600	36.325	213.052	195.550	10.601	-244.758	-214.007	18.631
700	37.485	218.739	198.485	14.192	-245.632	-208.812	15.582
800	38.721	223.825	201.322	18.002	-246.443	-203.496	13.267
900	39.987	228.459	204.084	21.938	-247.185	-198.083	11.496
1000	41.268	232.738	206.738	26.000	-247.857	-192.590	10.060
1100	42.536	236.731	209.285	30.191	-248.460	-187.033	8.881
1200	43.788	240.485	211.730	34.506	-248.997	-181.425	7.897
1300	44.945	244.035	214.080	38.942	-249.473	-175.774	7.063
1400	46.054	247.407	216.341	43.493	-249.894	-170.089	6.346
1500	47.090	250.620	218.520	48.151	-250.265	-164.378	5.724
1600	48.050	253.690	220.623	52.908	-250.592	-158.639	5.179
1700	48.935	256.630	222.655	57.758	-250.881	-152.883	4.698
1800	49.749	259.451	224.621	62.693	-251.138	-147.111	4.269
1900	50.496	262.161	226.526	67.706	-251.368	-141.325	3.885
2000	51.180	264.769	228.374	72.790	-251.575	-135.528	3.540
2100	51.823	267.282	230.167	77.941	-251.762	-129.721	3.227
2200	52.408	269.706	231.909	83.153	-251.934	-123.905	2.942
2300	52.947	272.048	233.604	88.421	-252.082	-118.082	2.682
2400	53.444	274.312	235.253	93.741	-252.239	-112.252	2.443
2500	53.904	276.503	236.860	99.108	-252.379	-106.416	2.223
2600	54.329	278.625	238.425	104.520	-252.513	-100.575	2.021
2700	54.723	280.683	239.952	109.973	-252.643	-94.729	1.833
2800	55.089	282.680	241.443	115.464	-252.771	-88.878	1.658
2900	55.430	284.619	242.899	120.990	-252.897	-83.023	1.495
3000	55.748	286.504	244.321	126.549	-253.024	-77.163	1.344
3100	56.044	288.337	245.711	132.139	-253.152	-71.298	1.201
3200	56.323	290.120	247.071	137.757	-253.282	-65.430	1.068
3300	56.583	291.858	248.402	143.403	-253.416	-59.558	0.943
3400	56.828	293.550	249.705	149.073	-253.553	-53.681	0.825
3500	57.058	295.201	250.982	154.768	-253.696	-47.801	0.713
3600	57.278	296.812	252.233	160.485	-253.844	-41.916	0.608
3700	57.480	298.384	253.459	166.222	-253.997	-36.027	0.509
3800	57.675	299.919	254.661	171.980	-254.158	-30.133	0.414
3900	57.859	301.420	255.841	177.757	-254.326	-24.236	0.325
4000	58.033	302.887	256.999	183.552	-254.501	-18.334	0.239
4100	58.199	304.322	258.138	189.363	-254.684	-12.427	0.158
4200	58.357	305.726	259.252	195.191	-254.876	-6.516	0.081
4300	58.507	307.101	260.349	201.034	-255.078	-0.600	0.007
4400	58.650	308.448	261.427	206.892	-255.288	5.320	-0.063
4500	58.787	309.767	262.486	212.764	-255.508	11.245	-0.131
4600	58.918	311.061	263.528	218.650	-255.738	17.175	-0.195
4700	59.044	312.329	264.553	224.548	-255.978	23.111	-0.257
4800	59.164	313.574	265.562	230.458	-256.229	29.052	-0.316
4900	59.275	314.795	266.554	236.380	-256.491	34.998	-0.373
5000	59.380	315.993	267.531	242.313	-256.763	40.949	-0.428
5100	59.509	317.171	268.493	248.258	-257.046	46.906	-0.480
5200	59.628	318.327	269.440	254.215	-257.338	52.869	-0.531
5300	59.746	319.464	270.373	260.184	-257.639	58.838	-0.580
5400	59.864	320.582	271.293	266.164	-257.950	64.811	-0.627
5500	59.982	321.682	272.199	272.157	-258.268	70.791	-0.672
5600	60.100	322.764	273.092	278.161	-258.595	76.777	-0.716
5700	60.218	323.828	273.973	284.177	-258.930	82.769	-0.758
5800	60.335	324.877	274.841	290.204	-259.272	88.767	-0.799
5900	60.453	325.909	275.698	296.244	-259.621	94.770	-0.839
6000	60.571	326.928	276.544	302.295	-259.977	100.780	-0.877

PREVIOUS: March 1961 (1 atm)

CURRENT: March 1979 (1 bar)

Figure B.2: Données thermochimiques de JANAF pour la molécule de H₂O
— [Chase et al., 1985]

Annexe C

Liste complète des éléments et espèces chimiques disponibles

NOUS RETROUVONS dans cet annexe une liste exhaustive de tous les éléments et espèces chimiques pour lesquels des données thermo-physiques ont été recueillies. Les principales sources de données ont été [DRAWIN & FELENBOK, 1965] ainsi que les tables thermochimiques de JANAF [CHASE *et al.*, 1985]. La base de données *TOPbase* de [CUNTO & MENDOZA, 1996] a également été consultée à l'occasion, principalement en ce qui a trait aux atomes présentant un très haut degré d'ionisation.

Les informations obtenues à partir de ces quelques références, à savoir les fonctions de partition internes ζ_{int} ainsi que les énergies et paramètres de dégénérescence ε_0 et g_0 correspondant aux niveaux fondamentaux, ont ainsi pu être compilées dans une banque de données informatique, laquelle est présentement destinée au calcul de composition chimique pour des mélanges à l'équilibre thermodynamique.

En tout, douze éléments chimiques, dont la charge électrique, ont été pris en considération avec pour principal objectif la modélisation de la plupart des mélanges susceptibles d'être retrouvés dans l'air, ou encore dans les appareillages de coupure électrique à haute tension. Toutefois, certains éléments comme le l'hélium He et l'argon Ar n'ont été considérés qu'à des fins de validation. Le tableau C.1 établit une classification de ces éléments selon leur masse en *unité de masse atomique (uma)*.¹ La masse m des particules est une quantité dont il nous faut absolument tenir compte

¹Une unité de masse atomique correspond au douzième de la masse d'un atome de carbone¹².

Tableau C.1: Éléments chimiques

Élément	m (uma)	Élément	m (uma)	Élément	m (uma)
H	1.008	O	16.000	Ca	40.079
He	4.003	F	18.998	Cu	63.545
C	12.011	S	32.063	W	183.904
N	14.006	Ar	39.948	charge	N.a.

dans le calcul des fonctions de partitions. En principe il n'y a pas vraiment de masse associée à la charge électrique. Nous devons malgré tout connaître celle de l'électron.

Les éléments du tableau C.1 permettent de générer une quantité considérable d'espèces chimiques. Ainsi, nous avons repertorié pas moins de 254 espèces contenant l'un ou l'autre de ces éléments. Les espèces contenues dans la présente banque de données sont classées dans les tableaux C.2 et C.3 à la manière des tables de JANAF. Y sont présentées également, en électron-volts, les énergies ε_0 des fondamentaux.

Les énergies des fondamentaux sont utilisées comme valeurs de référence dans la modélisation des réactions chimiques (sections 2.5.5 et 3.7). Elle sont déterminées à partir des énergies de réaction que l'on observe, le plus souvent expérimentalement, pour différents processus chimiques. Pour ce faire, certaines espèces à raison d'une par élément doivent nécessairement être choisies à titre de référence avec $\varepsilon_0 = 0$, et ce, afin que l'on puisse calibrer correctement les autres énergies ε_0 sur ces dernières.

Tableau C.2: Espèces chimiques de phase condensée

Espèce	ε_0 (eV)	Espèce	ε_0 (eV)	Espèce	ε_0 (eV)
C (ref.)	0.000	Ca (ref.)	0.000	CuF	-2.905
H ₂ O	-2.968	CaF ₂	-12.676	CuF ₂	-5.567
N ₂ H ₄	0.507	CaS	-4.893	W (ref.)	0.000
N ₂ O ₄	-0.315	Cu (ref.)	0.000	WF ₆	-18.121
S (ref.)	0.000	CuCN	0.967		

Tableau C.3: *Espèces chimiques à l'état gazeux*

Espèce	ε_0 (eV)	Espèce	ε_0 (eV)	Espèce	ε_0 (eV)
e^- (ref.)	0.000	He (ref.)	0.000	CO	-1.180
H^-	1.485	He^+	24.580	CO_2^-	-4.515
H	2.239	He^{+2}	78.980	CO_2	-4.075
H^+	15.837	C^-	6.108	CF	2.608
HCN	1.405	C	7.371	CF^+	11.815
HCO	0.447	C^+	18.627	CF_2	-1.891
HCO^+	8.573	C^{+2}	43.003	CF_2^+	9.692
$HNCO$	-1.023	C^{+3}	90.867	CF_3	-4.845
HNO	1.062	C^{+4}	155.343	CF_3^+	4.328
$HNO_2^{(cis)}$	-0.731	C^{+5}	547.329	CF_3CN	-5.095
$HNO_2^{(trans)}$	-0.753	C^{+6}	1037.169	CF_3SF_5	-17.623
HNO_3	-1.290	CH	6.122	CF_4	-9.610
HO_2	0.052	CH^+	16.825	CS	2.872
H_2^-	2.502	CH_2	4.000	CS_2	1.204
H_2 (ref.)	0.000	CH_3	1.545	C_2^-	4.593
H_2^+	15.426	CH_4	-0.693	C_2	8.595
H_2CO	-1.161	CN^-	0.659	C_2H	4.912
H_2O	-2.476	CN	4.528	C_2H_2	2.443
H_2O_2	-1.345	CN^+	18.586	C_2H_4	0.632
H_3O^+	6.032	CN_2	6.051	C_2H_4O	-0.416

Espèce	ϵ_0 (eV)
C ₂ N	5.719
C ₂ N ₂	3.184
C ₂ O	2.929
C ₂ F ₂	0.202
C ₂ F ₄	-6.790
C ₂ F ₆	-13.842
C ₃	8.410
C ₃ O ₂	-1.003
C ₄	9.992
C ₄ N ₂	5.479
C ₅	10.079
N ⁻	4.950
N	4.880
N ⁺	19.420
N ⁺²	49.025
N ⁺³	96.451
N ⁺⁴	173.901
N ⁺⁵	271.764
N ⁺⁶	823.689
N ⁺⁷	1490.519

Espèce	ϵ_0 (eV)
NH	3.902
NH ₂	2.003
NH ₃	-0.403
NCN	4.895
NCO	1.647
NO	0.930
NO ⁺	10.198
NO ₂ ⁻	-2.008
NO ₂	0.372
NO ₃	0.804
NF	2.580
NF ₂	0.465
NF ₃	-1.310
NS	2.725
N ₂ ⁻	1.604
N ₂ (ref.)	0.000
N ₂ ⁺	15.581
N ₂ H ₂	2.280
N ₂ H ₄	1.134
N ₂ O	0.886

Espèce	ϵ_0 (eV)
N ₂ O ⁺	13.780
N ₂ O ₃	0.929
N ₂ O ₄	0.194
N ₂ O ₅	0.132
N ₂ F ₂ ^(cis)	0.774
N ₂ F ₂ ^(cis)	0.896
N ₂ F ₄	0.025
N ₃	4.322
O ⁻	1.097
O	2.558
O ⁺	16.172
O ⁺²	51.280
O ⁺³	106.166
O ⁺⁴	183.560
O ⁺⁵	297.433
O ⁺⁶	435.513
O ⁺⁷	1174.627
O ⁺⁸	2044.707
O ₂ ⁻	-0.440
O ₂ (ref.)	0.000

Espèce	ϵ_0 (eV)
O_2^+	12.071
O_3	1.506
OH^-	-1.424
OH	0.398
OH^+	13.536
F^-	-2.598
F	0.801
F^+	18.221
F^{+2}	53.201
F^{+3}	115.847
F^{+4}	203.077
F^{+5}	317.291
F^{+6}	474.408
F^{+7}	659.547
F^{+8}	1611.757
F^{+9}	2713.228
FCN	0.368
F_2 (ref.)	0.000
FS_2F	-3.455
S^-	0.770

Espèce	ϵ_0 (eV)
S	2.847
S^+	13.204
S^{+2}	36.604
S^{+3}	71.604
S^{+4}	118.894
S^{+5}	191.394
S^{+6}	279.423
S^{+7}	560.413
S^{+8}	888.731
S^{+9}	1267.206
S^{+10}	1715.830
S^{+11}	2219.710
S^{+12}	2781.775
S^{+13}	3431.287
S^{+14}	4135.283
S^{+15}	7348.221
S^{+16}	10829.414
SF^-	-1.872
SF	0.128
SF^+	10.216

Espèce	ϵ_0 (eV)
SF_2^-	-4.054
SF_2	-3.054
SF_2^+	7.236
SF_3^-	-7.941
SF_3	-5.172
SF_3^+	4.069
SF_4^-	-9.097
SF_4	-7.845
SF_4^+	4.305
SF_5^-	-13.009
SF_5	-9.310
SF_5^+	1.830
SF_6^-	-13.704
SF_6	-12.504
S_2	1.330
S_2F_2	-4.120
S_2F_{10}	-21.151
S_3	1.466
S_4	1.511
S_5	1.134

Espèce	ε_0 (eV)
S ₆	1.056
S ₇	1.178
S ₈	1.082
Ar (ref.)	0.000
Ar ⁺	15.755
Ar ⁺²	43.375
Ar ⁺³	84.275
Ar ⁺⁴	144.065
Ar ⁺⁵	219.065
Ar ⁺⁶	310.365
Ar ⁺⁷	434.365
Ar ⁺⁸	576.967
Ar ⁺⁹	1000.587
Ar ⁺¹⁰	1479.468
Ar ⁺¹¹	2017.541
Ar ⁺¹²	2637.491
Ar ⁺¹³	3321.624
Ar ⁺¹⁴	4072.821
Ar ⁺¹⁵	4924.099
Ar ⁺¹⁶	5837.391

Espèce	ε_0 (eV)
Ar ⁺¹⁷	9939.981
Ar ⁺¹⁸	14344.761
Ca	1.838
Ca ⁺	7.949
Ca ⁺²	19.819
Ca ⁺³	71.029
Ca ⁺⁴	138.029
Ca ⁺⁵	222.419
Ca ⁺⁶	331.419
Ca ⁺⁷	459.419
Ca ⁺⁸	606.450
Ca ⁺⁹	793.683
Ca ⁺¹⁰	1003.687
Ca ⁺¹¹	1596.382
Ca ⁺¹²	2253.368
Ca ⁺¹³	2978.491
Ca ⁺¹⁴	3797.288
Ca ⁺¹⁵	4689.227
Ca ⁺¹⁶	5657.146
Ca ⁺¹⁷	6737.820

Espèce	ε_0 (eV)
Ca ⁺¹⁸	7888.064
Ca ⁺¹⁹	12991.167
Ca ⁺²⁰	18430.532
CaF	-2.808
CaF ₂	-8.111
CaS	1.289
Ca ₂	3.544
Cu ⁻	2.259
Cu	3.487
Cu ⁺	11.211
Cu ⁺²	31.501
Cu ⁺³	68.331
CuF	-0.127
CuF ₂	-2.748
Cu ₂	5.031
W ⁻	7.992
W	8.807
W ⁺	16.792
WF	4.006
WF ₆	-17.754

Annexe D

Forces de van der Waals

LES FORCES DE VAN DER WAALS se manifestent principalement dans les milieux de faible agitation thermique. Elles sont en partie responsables de l'attraction mutuelle que s'exercent les unes sur les autres les particules neutres.¹ Cette attraction se particularise par le fait qu'elle résulte de l'existence de dipôles électriques, permanents ou induits. De tels dipôles sont généralement issus de la répartition non uniforme de la charge électronique à la surface des atomes ou molécules.

L'attraction de van der Waals est une liaison de très faible énergie se trouvant être à l'origine du phénomène de liquéfaction qui affecte presque tous les milieux gazeux.

La prise en compte des forces de van der Waals permet de décrire de manière correcte le comportement de certains milieux en voie de liquéfaction ou à l'état de liquide, là même où l'approximation du gaz parfait en est tout à fait incapable. Le potentiel de liaison qui décrit le mieux l'interaction entre particules non polaires est sans conteste celui de Lennard-Jones [CHU, 1967] dont l'allure générale est

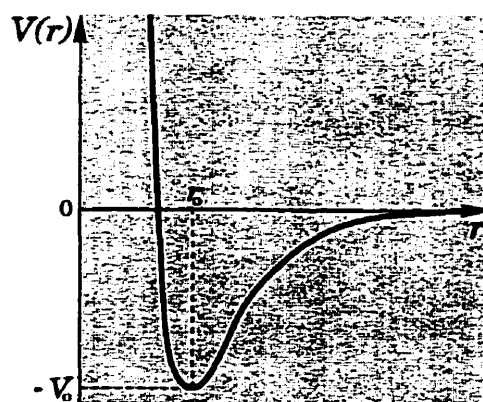


Figure D.1: Potentiel de L.-J.

représentée à la figure D.1. Le potentiel de Lennard-Jones devient très fortement répulsif à de très faibles distances et ceci afin de tenir compte de la dimension ou

¹Les forces de van der Waals sont aussi responsables des forces de cohésion dans les matériaux solides et de certains phénomènes physiques tels la tension superficielle et la friction [KRANE, 1983].

résistance physique qu'opposent les structures électroniques des particules. La forme semi-empirique suivante est souvent d'usage très pratique en mécanique statistique:

$$V(r) = V_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Dans cette expression, le potentiel $V(r)$ est exprimé en termes des paramètres V_0 et r_0 dont les valeurs sont appelées à changer selon le type d'atome ou de molécule. En première approximation, r_0 peut être pris comme le rayon atomique ou moléculaire de la particule concernée. On retrouve dans [REIF, 1965] une discussion à ce sujet. C'est sur la base du potentiel $V(r)$ que l'équation de van der Waals peut être obtenue:

$$(P + a\rho^2)(1/\rho - b) = RT$$

Il s'agit de l'équation d'état qui vient remplacer avantageusement $P = \rho RT$ pour la modélisation d'un milieu à faible agitation thermique, et donc de faible température.

Le coefficient $a > 0$ tient compte de l'attraction de van der Waals. Il introduit ainsi dans l'équation d'état l'effet d'une légère compression sur le milieu gazeux. Le coefficient $b > 0$ représente quant à lui le volume spécifique v occupé par les particules elles-mêmes. Son action dans l'équation d'état est liée à la dimension physique des particules et permet de prévenir leur condensation dans un volume zéro. L'équation d'état $P = \rho RT$ standard est retrouvée lorsque a et b deviennent nuls ou négligeables.

En pratique, les coefficients a et b sont exprimés en termes des paramètres qui décrivent le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones. Malheureusement, il n'est pas si simple d'en connaître les valeurs exactes. Par exemple, la taille physique d'une molécule n'est pas triviale, ce qui entrave notre connaissance du coefficient b . Aussi, le coefficient a n'est pas constant et présente ainsi des variations assez brusques selon la température et la pression, particulièrement près des points de liquéfaction.

Remarquons en terminant que même si les forces de van der Waals sont d'origine électrostatique au même titre que les autres types de liaison, l'attraction qui en résulte est non seulement très faible mais également à très courte portée si bien qu'elle perd rapidement de ses effets dès que la moindre agitation thermique se fait sentir.