

Propriétés de transport des gaz à pression modérée

par **Jean GOSSE**
*Professeur de Thermique en vue des applications à l'industrie
Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)*

1. Limite de validité des formules	K 425 - 2
2. Rappel des définitions des propriétés de transport	— 3
3. Cadre des développements théoriques	— 3
4. Intégrales doubles réduites de collision	— 6
4.1 Gaz non polaires.....	— 6
4.2 Gaz polaires.....	— 6
5. Détermination des propriétés des gaz purs non polaires	— 8
6. Détermination des propriétés des gaz purs polaires	— 10
6.1 Viscosité	— 10
6.2 Conductivité thermique.....	— 10
7. Mélanges de gaz	— 11
7.1 Coefficient de diffusion	— 11
7.2 Viscosité du mélange	— 12
7.3 Conductivité thermique du mélange	— 13
8. Effet de la pression sur la conductivité thermique.....	— 14
9. Conclusion	— 15
Références bibliographiques	— 15

Les trois propriétés particulières, **viscosité, conductivité thermique et coefficient de diffusion de masse**, sont désignées comme étant des **propriétés de transport** parce qu'elles sont liées au mouvement d'agitation des molécules. Les transports moléculaires de quantité de mouvement, d'énergie, d'espèce chimique sont les corollaires des forces de cohésion du fluide.

La théorie cinétique des gaz permet d'établir des formules dont l'application est valable non seulement aux faibles pressions, mais aussi jusqu'à des pressions de quelques bars, comme cela sera précisé plus loin.

En ce qui concerne la conductivité thermique, il a été nécessaire d'élaborer dans cette monographie des formules plus générales que celles actuellement disponibles de façon à représenter, pour une température quelconque, les données expérimentales d'un gaz ou d'un mélange gazeux.

Le présent texte doit être associé aux articles **Viscosité [K 480]** et **Effets des hautes et très hautes pressions [K 484]** de ce traité, qui dégagent l'influence de la pression sur les propriétés de transport des gaz.

Notations et Symboles		
Symbole	Unité	Définition
$A^* = \Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}$	rapport des intégrales réduites de collision
C_A	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration molaire du constituant A
C_p^0	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	capacité thermique molaire à pression constante
D_{AB}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion
f_{int}	facteur d'interaction énergétique interne
f_p	facteur correctif caractéristique des corps polaires
h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	constante de Planck
k	$1,380\,662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	constante de Boltzmann
M	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	masse molaire
N_A	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	densité de flux molaire de l'espèce A
p	Pa ou atm ou bar	pression
Pr	nombre de Prandtl
R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	constante molaire du gaz parfait
Sc	nombre de Schmidt
T	K	température absolue
u	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	composante de vitesse
δ	paramètre de polarité
ε	J	paramètre d'énergie dans le pontetiel d'interaction
η	$1 \text{ Pl} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$	viscosité dynamique
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	conductivité thermique du gaz ($\lambda = \lambda' + \lambda''$)
μ	$1\text{D} = 3,162\,3 \times 10^{-25} (\text{N} \cdot \text{m}^4)^{1/2}$	moment dipolaire
ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	masse volumique
σ	$\text{\AA} (= 0,1 \text{ nm})$	paramètre de longueur dans le potentiel d'interaction
τ	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	contrainte par déformation
φ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	densité de flux thermique
ϕ_{ij}^w et ϕ_{ij}^B	coefficient de couplage, respectivement selon Wilke et Brokaw
ω	facteur acentrique de Pitzer
$\Omega^{(1,1)*}, \Omega^{(2,2)*}$	intégrales doubles, réduites, de collision

Liste des Exposants	
*	forme réduite relative au système $m, \sigma, \varepsilon, k$
\sim	forme réduite relative au système m, p_c, T_c, k
+	forme réduite relative au point critique (p_c, T_c)
'	relatif au degré de liberté de translation (gaz monoatomique)
''	relatif aux degrés de liberté (rotation, vibration, etc.) autres que celui de translation (gaz polyatomique)

Liste des Indices	
c	au point critique
i (ou j)	relatif au composant i (ou j) dans un mélange

1. Limite de validité des formules

La théorie permet de traiter dans le même cadre de raisonnement ces propriétés de transport pour un gaz très dilué, c'est-à-dire tel que la pression n'a pas d'influence sensible sur la viscosité et la conductivité. On admet que les collisions ne se produisent qu'entre deux molécules (pas de collisions simultanées de trois molécules ou plus). Contrairement à ce que l'on pourrait croire, cette clause n'est pas très astreignante ; après réexamen d'une étude [1] trop optimiste dans ses conclusions, on est conduit à dire que ce qui suivra s'applique, à mieux que 1 % près, aux gaz dans un domaine pression-température délimité par :

$$p^+ \leq 0,061 T^+ - 0,003 \tag{1}$$

avec $p^+ = p/p_c$ pression réduite,
 $T^+ = T/T_c$ température réduite,
 p_c et T_c pression et température absolue au point critique.

Cette condition linéaire (1) n'est valable que si $0,5 < T^+ < 4,5$; elle montre que la pression permise croît avec la température.

La figure 1 illustre le cas de l'azote ($p_c = 33,9 \text{ bar}$; $T_c = 126,2 \text{ K}$), avec en abscisse T^+ et en ordonnée $\ln p^+$. La courbe (S) d'équilibre à la saturation s'arrête au point critique C. Le domaine de validité est sous la courbe (L). La cote $\ln p_{\text{atm}}^+$ repère la position relative de la pression atmosphérique. Pour l'azote à 0 °C, les formules données dans tout cet article sont applicables jusqu'à une pression atteignant 4 bar.

Pour compléter la condition (1) qui fixe la limite supérieure de pression, il faut préciser que le **domaine des gaz raréfiés, dit de Knudsen**, est exclu : la pression ne doit pas être trop faible, sinon le gaz ne peut plus être considéré comme un milieu continu. Le libre parcours moyen des molécules ℓ doit être petit en comparaison d'une longueur de référence L associée à la géométrie du solide balayé par le gaz (diamètre intérieur du tube dans lequel circule le gaz ou du cylindre attaqué frontalement). Cette condition est pratiquement remplie lorsque le **nombre de Knudsen** $Kn = \ell/L$ est inférieur à 0,01 environ.

3. Cadre des développements théoriques

L'approche théorique de Chapman-Enskog attaque le problème en résolvant l'équation intégrale-différentielle de Boltzmann pour la fonction de distribution moléculaire [2]. La solution de l'équation permet d'exprimer les coefficients de transport des gaz monoatomiques en fonction de deux intégrales doubles $\Omega^{(2,2)}$ pour la viscosité et $\Omega^{(1,1)}$ pour la diffusion, intégrales qui traduisent la dynamique de la collision binaire des molécules.

Les intégrales de collision ont des valeurs différentes selon le choix du modèle d'interaction (potentiel 12-6 de Lennard-Jones pour les gaz non polaires, potentiel 12-6-3 de Stockmayer pour les gaz polaires, cf. article *Banques et bases de données en thermodynamique* [K 530]) ; les tableaux 1 et 2 donnent leurs valeurs réduites $\Omega^{(1,1)*}$ et $\Omega^{(2,2)*}$ obtenues en rapportant $\Omega^{(1,1)}$ et $\Omega^{(2,2)}$ à leur valeur particulière correspondant à l'hypothèse des sphères rigides [2]. Ces intégrales réduites de collision sont fonction de la température réduite $T^* = kT/\varepsilon$ et, pour les gaz polaires, du moment dipolaire réduit, comme il sera précisé plus loin (§ 4).

Pratiquement, les mouvements internes des molécules polyatomiques (vibration, rotation, etc.) ont un effet négligeable sur les transferts de masse et de quantité de mouvement, si bien que la théorie relative à la viscosité et à la diffusion massique des gaz monoatomiques est applicable aux gaz polyatomiques. Mais ces mouvements internes interviennent de façon très sensible dans le cas de la conductivité thermique.

■ Formules établies pour les différentes propriétés de transport

• Viscosité dynamique

$$\eta = 2,669 \cdot 3 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (2)$$

avec M (g · mol⁻¹) masse molaire,
 T (K) température absolue,
 σ (Å) paramètre de longueur dans le potentiel d'interaction (1 Å = 0,1 nm),
 η (PI) viscosité dynamique (1 PI = 1 Pa · s = 1 kg · m⁻¹ · s⁻¹)

• Coefficient de diffusion

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-7} \frac{[T^3 (M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{\rho \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}^{(1,1)*}} \quad (3)$$

avec D_{AB} (m² · s⁻¹) coefficient de diffusion,
 M_A et M_B (g · mol⁻¹) masses molaires de A et B,
 T (K) température absolue,
 ρ (bar ou 10⁵ Pa) pression,
 σ_{AB} (Å) distance caractéristique $\left[\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \right]$,
 $\Omega_{AB}^{(1,1)*} = \Omega^{(1,1)*}$ pour $T^* = kT/\varepsilon_{AB}$
 et $\varepsilon_{AB}/k = [(\varepsilon_A/k)(\varepsilon_B/k)]^{1/2}$

On notera ici que dans le cas particulier de la *self diffusion* où les molécules A et B ont même masse molaire M et ne sont pas discernables par leurs paramètres d'interaction (c'est-à-dire $\sigma_A = \sigma_B$ et $\varepsilon_A = \varepsilon_B$), l'expression précédente devient :

$$D = 2,627 \cdot 6 \times 10^{-7} \frac{(T^3 M)^{1/2}}{\rho \sigma^2 \Omega^{(1,1)*}} \quad (4)$$

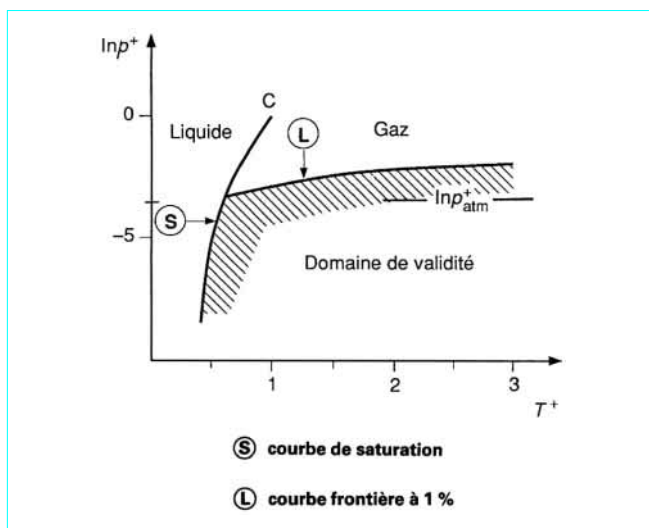


Figure 1 – Domaine d'application des formules dans le cas de l'azote

2. Rappel des définitions des propriétés de transport

On dit que chaque propriété de transport est définie par une **loi gradient** de proportionnalité entre un flux et un gradient.

Si le gaz est soumis à un **gradient de vitesse** (du/dy), il en résulte un flux de quantité de mouvement qui se traduit par une **contrainte de cisaillement** τ :

$$\tau = \eta \frac{du}{dy}$$

La **viscosité dynamique** η (en PI ou Pa · s) est le coefficient de proportionnalité entre τ (en N · m⁻²) et du/dy (en s⁻¹).

La **conductivité thermique** λ (W · m⁻¹ · K⁻¹) est le coefficient liant la densité de flux thermique ψ (W · m⁻²) dans la direction x au gradient de température dT/dx (K · m⁻¹) :

$$\psi = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

De même, le **coefficient de diffusion** D_{AB} (m² · s⁻¹) exprime la proportionnalité entre la densité de flux dans la direction x et le gradient de concentration de l'espèce chimique A, diluée dans le gaz porteur dont l'espèce chimique est B :

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx}$$

avec N_A (mol · m⁻² · s⁻¹) densité de flux molaire de l'espèce A dans la direction x ,

C_A (mol · m⁻³) concentration molaire de l'espèce A diluée dans B.

On ne considère ici que la diffusion ordinaire de la masse sous l'effet d'un gradient de concentration. Il existe des phénomènes plus faibles : diffusion de masse liée à un gradient de température (**effet Soret**) et diffusion d'énergie liée à un gradient de concentration (**effet Dufour**).

Tableau 1 – Valeurs de $\Omega^{(1,1)*}$ en fonction de T^* et δ (d'après [9])

T^*	δ							
	0	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	4,007	4,002	4,655	5,521	6,454	8,214	9,824	11,31
0,2	3,130	3,164	3,355	3,721	4,198	5,230	6,225	7,160
0,3	2,649	2,657	2,770	3,002	3,319	4,054	4,785	5,483
0,4	2,314	2,320	2,402	2,572	2,812	3,386	3,972	4,539
0,5	2,066	2,073	2,140	2,278	2,472	2,946	3,437	3,918
0,6	1,876	1,885	1,944	2,060	2,225	2,628	3,054	3,474
0,7	1,729	1,738	1,791	1,893	2,036	2,388	2,763	3,137
0,8	1,612	1,622	1,670	1,760	1,886	2,198	2,535	2,872
0,9	1,517	1,527	1,572	1,653	1,765	2,044	2,349	2,657
1,0	1,439	1,450	1,490	1,564	1,665	1,917	2,196	2,478
1,2	1,320	1,330	1,364	1,425	1,509	1,720	1,956	2,199
1,4	1,233	1,242	1,272	1,324	1,394	1,573	1,777	1,990
1,6	1,167	1,176	1,202	1,246	1,306	1,461	1,639	1,827
1,8	1,116	1,124	1,146	1,185	1,237	1,372	1,530	1,698
2,0	1,075	1,082	1,102	1,135	1,181	1,300	1,441	1,592
2,5	1,000	1,005	1,020	1,046	1,080	1,170	1,278	1,397
3,0	0,950 0	0,953 8	0,965 6	0,985 2	1,012	1,082	1,168	1,265
3,5	0,913 1	0,916 2	0,925 6	0,941 3	0,962 6	1,019	1,090	1,170
4,0	0,884 5	0,887 1	0,894 8	0,907 6	0,925 2	0,972 1	1,031	1,098
5,0	0,842 7	0,844 6	0,850 1	0,859 2	0,871 6	0,905 3	0,948 3	0,998 4
6,0	0,812 8	0,814 2	0,818 3	0,825 1	0,834 4	0,859 8	0,892 7	0,931 6
7,0	0,789 7	0,790 8	0,794 0	0,799 3	0,806 6	0,826 5	0,852 6	0,883 6
8,0	0,771 1	0,772 0	0,774 5	0,778 8	0,784 6	0,800 7	0,821 9	0,847 4
9,0	0,755 5	0,756 2	0,758 4	0,761 9	0,766 7	0,780 0	0,797 6	0,818 9
10,0	0,742 2	0,742 8	0,744 6	0,747 5	0,751 5	0,762 7	0,777 6	0,795 7
12,0	0,720 2	0,720 6	0,722 0	0,724 1	0,727 1	0,735 4	0,746 4	0,760 0
14,0	0,702 5	0,702 9	0,703 9	0,705 5	0,707 8	0,714 2	0,722 8	0,733 4
16,0	0,687 7	0,688 0	0,688 8	0,690 1	0,691 9	0,697 0	0,704 0	0,712 5
18,0	0,675 1	0,675 3	0,676 0	0,677 0	0,678 5	0,682 7	0,688 4	0,695 5
20,0	0,664 0	0,664 2	0,664 8	0,665 7	0,666 9	0,670 4	0,675 2	0,681 1
25,0	0,641 3	0,641 5	0,641 8	0,642 5	0,643 3	0,645 7	0,649 0	0,653 1
30,0	0,623 5	0,623 6	0,623 9	0,624 3	0,624 9	0,626 7	0,629 1	0,632 1
35,0	0,608 8	0,608 9	0,609 1	0,609 4	0,609 9	0,611 2	0,613 1	0,615 4
40,0	0,596 4	0,596 4	0,596 6	0,596 9	0,597 2	0,598 3	0,599 8	0,601 7
50,0	0,576 2	0,576 3	0,576 4	0,576 6	0,576 8	0,577 5	0,578 5	0,579 8
75,0	0,541 4	0,541 5	0,541 6	0,541 6	0,541 8	0,542 1	0,542 4	0,542 9
100,0	0,518 0	0,518 1	0,518 2	0,518 4	0,518 4	0,518 5	0,518 6	0,518 7

Dans le domaine de pression considéré, il est permis d'écrire $p = \rho RT/M$, où p est la masse volumique et R la constante molaire des gaz. Les expressions (2) et (4) conduisent alors à la valeur du nombre de Schmidt du gaz pur, soit :

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} = \frac{5}{6} \frac{\Omega^{(1,1)*}}{\Omega^{(2,2)*}} \tag{5}$$

● Conductivité thermique : formules classiques

La conductivité thermique d'un gaz monoatomique, pour lequel n'intervient que l'énergie de translation, est donnée par :

$$\lambda' = \frac{15}{4} \frac{R}{M} \eta$$

Si η est en unités MKS (c'est-à-dire en $\text{Pa} \cdot \text{s}$), $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et M doit être compté en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; alors λ' est obtenu en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour un gaz polyatomique, Eucken a proposé une loi qui peut s'écrire :

$$\lambda = \frac{R}{M} \left[\frac{15}{4} + \left(\frac{C_p^0}{R} - \frac{5}{2} \right) \right] \eta \tag{6}$$

Le second terme à l'intérieur des crochets représente la contribution au transfert d'énergie par les degrés de liberté autres que de translation. La capacité thermique molaire à pression constante du gaz à l'état parfait C_p^0 y est comptée dans les mêmes unités que R (soit $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

L'expression (6) a été retouchée ensuite en :

$$\lambda = \frac{R}{M} \left[\frac{15}{4} + Sc^{-1} \left(\frac{C_p^0}{R} - \frac{5}{2} \right) \right] \eta \tag{7}$$

dite **formule d'Eucken modifiée**.

Tableau 2 – Valeurs de $\Omega^{(2,2)*}$ en fonction de T^* et δ (d'après [9])

T^*	δ							
	0	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5
0,1	4,100	4,266	4,833	5,742	6,729	8,624	10,34	11,89
0,2	3,262	3,305	3,516	3,914	4,433	5,570	6,637	7,618
0,3	2,839	2,836	2,936	3,168	3,511	4,329	5,126	5,874
0,4	2,531	2,522	2,586	2,749	3,004	3,640	4,282	4,895
0,5	2,283	2,277	2,329	2,460	2,665	3,187	3,727	4,249
0,6	2,083	2,081	2,130	2,243	2,417	2,862	3,329	3,786
0,7	1,922	1,924	1,970	2,072	2,225	2,614	3,028	3,435
0,8	1,790	1,795	1,840	1,934	2,070	2,417	2,788	3,156
0,9	1,682	1,689	1,733	1,820	1,944	2,258	2,596	2,933
1,0	1,592	1,601	1,644	1,725	1,838	2,124	2,435	2,746
1,2	1,455	1,465	1,504	1,574	1,670	1,913	2,181	2,451
1,4	1,355	1,365	1,400	1,461	1,544	1,754	1,989	2,228
1,6	1,280	1,289	1,321	1,374	1,447	1,630	1,838	2,053
1,8	1,221	1,231	1,259	1,306	1,370	1,532	1,718	1,912
2,0	1,175	1,184	1,209	1,251	1,307	1,451	1,618	1,795
2,5	1,093	1,100	1,119	1,150	1,193	1,304	1,435	1,578
3,0	1,038	1,044	1,059	1,083	1,117	1,204	1,310	1,428
3,5	0,999 6	1,004	1,016	1,035	1,062	1,133	1,220	1,319
4,0	0,969 8	0,973 2	0,983 0	0,999 1	1,021	1,079	1,153	1,236
5,0	0,926 7	0,929 1	0,936 0	0,947 3	0,962 8	1,005	1,058	1,121
6,0	0,896 1	0,897 9	0,903 0	0,911 4	0,923 0	0,954 5	0,995 5	1,044
7,0	0,872 7	0,874 1	0,878 0	0,884 5	0,893 5	0,918 1	0,950 5	0,989 3
8,0	0,853 7	0,854 9	0,858 0	0,863 2	0,870 3	0,890 1	0,916 4	0,948 2
9,0	0,837 9	0,838 8	0,841 4	0,845 6	0,851 5	0,867 8	0,889 5	0,916 0
10,0	0,824 3	0,825 1	0,827 3	0,830 8	0,835 6	0,849 3	0,867 6	0,890 1
12,0	0,801 8	0,802 4	0,803 9	0,806 5	0,810 1	0,820 1	0,833 7	0,850 4
14,0	0,783 6	0,784 0	0,785 2	0,787 2	0,789 9	0,797 6	0,808 1	0,821 2
16,0	0,768 3	0,768 7	0,769 6	0,771 2	0,773 3	0,779 4	0,787 8	0,798 3
18,0	0,755 1	0,755 4	0,756 2	0,757 5	0,759 2	0,764 2	0,771 1	0,779 7
20,0	0,743 6	0,743 8	0,744 5	0,745 5	0,747 0	0,751 2	0,756 9	0,764 2
25,0	0,719 8	0,720 0	0,720 4	0,721 1	0,722 1	0,725 0	0,728 9	0,733 9
30,0	0,700 9	0,701 1	0,701 4	0,701 9	0,702 6	0,704 7	0,707 6	0,711 2
35,0	0,685 4	0,685 5	0,685 8	0,686 1	0,686 7	0,688 3	0,690 5	0,693 2
40,0	0,672 3	0,672 4	0,672 6	0,672 8	0,673 3	0,674 5	0,676 2	0,678 4
50,0	0,650 9	0,651 0	0,651 2	0,651 3	0,651 6	0,652 4	0,653 4	0,654 6
75,0	0,613 9	0,614 1	0,614 3	0,614 5	0,614 7	0,614 8	0,614 8	0,614 7
100,0	0,588 7	0,588 9	0,589 4	0,590 0	0,590 3	0,590 1	0,589 5	0,588 5

Exemple : pour fixer les idées sur l'usage cohérent des unités dans les formules écrites plus haut, on considère le cas du **méthane** CH_4 à $T = 743 \text{ K}$.

On donne $M = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\sigma = 3,758 \text{ Å}$; $\epsilon/k = 148,6 \text{ K}$.

Les tables [3] fournissent :

— la valeur de $C_p^0/R = 7,217$ pour $T = 743 \text{ K}$;

— celles [2] de $\Omega^{(1,1)*} = 0,842 2$ et de $\Omega^{(2,2)*} = 0,926 9$ pour $T^* = T/(\epsilon/k) = 743/148,6 = 5$.

La **viscosité dynamique** est calculable par la formule (2) :

$$\eta = 2,669 3 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{16 \times 743}}{(3,758)^2 \times 0,926 9} = 2,22 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

D'après la formule (5), l'inverse du nombre de Schmidt est :

$$Sc^{-1} = \frac{6 \times 0,926 9}{5 \times 0,842 2} = 1,32$$

Si la **conductivité thermique** est calculée à l'aide de l'expression (7), en respectant l'homogénéité des unités (dans le système MKS, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $M = 16 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), on obtient :

$$\lambda = \frac{8,314}{16 \times 10^{-3}} \left[\frac{15}{4} + 1,32 \left(7,217 - \frac{5}{2} \right) \right] \times 2,22 \times 10^{-5} \\ = 0,115 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

La formule d'Eucken (6) donne $\lambda = 0,097 7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La valeur déduite des expériences [4] [5] est égale à $0,113 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec une incertitude de l'ordre de 4 %. L'expression (6) donne une valeur sensiblement trop faible.

Les calculs repris pour $T = 100 \text{ K}$, avec, cette fois, $C_p^0/R = 4$, conduisent à $0,011 6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ par la formule modifiée (7) et à $0,010 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ par la formule (6), alors que l'expérience fournit la valeur $0,010 6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [4] [5].

On constate sur cet exemple un fait général : **les résultats expérimentaux sont mieux approchés à basse température par la formule d'Eucken et, à température élevée, par la formule modifiée.** On reviendra sur ce point au paragraphe 5.

On notera que les résultats sont donnés avec seulement trois chiffres significatifs, pour tenir compte de l'imprécision avec laquelle sont connus les paramètres σ et (ε/k) , ainsi que les valeurs expérimentales.

4. Intégrales doubles réduites de collision

La viscosité et la diffusion font intervenir respectivement les intégrales $\Omega^{(2,2)*}$ et $\Omega^{(1,1)*}$. Pour les calculer, on fait une hypothèse sur le type de potentiel, 12-6 de Lennard-Jones (cf. article *Données thermodynamiques des fluides* [K 535]) pour les gaz non polaires et 12-6-3 de Stockmayer pour les gaz polaires.

4.1 Gaz non polaires

L'évaluation des intégrales pour le potentiel de Lennard-Jones a été faite par de nombreux chercheurs qui ont donné leurs résultats sous forme de tables. Pour introduire les valeurs dans un ordinateur, il est préférable de disposer d'une expression analytique. Neufeld et alii [6] ont proposé pour $0,3 \leq T^* \leq 100$:

$$\begin{aligned} \Omega^{(1,1)*} = & 1,060\,36\,(T^*)^{-0,156\,1} + 0,193\,00 \exp[-0,476\,35\,T^*] \\ & + 1,035\,87 \exp[-1,529\,96\,T^*] \\ & + 1,764\,74 \exp[-3,894\,11\,T^*] \end{aligned} \quad (8)$$

Il est possible, de la même façon, d'approcher l'autre intégrale de collision par :

$$\begin{aligned} \Omega^{(2,2)*} = & 1,161\,45\,(T^*)^{-0,148\,74} + 0,524\,87 \exp[-0,773\,20\,T^*] \\ & + 2,161\,78 \exp[-2,437\,87\,T^*] \end{aligned} \quad (9)$$

Exemple : dans l'illustration numérique considérée au paragraphe 3 ont été données les valeurs de $\Omega^{(1,1)*}$ et $\Omega^{(2,2)*}$ pour $T^* = 5$; on les calcule ici. Appliquons l'expression (8) :

$$\begin{aligned} \Omega^{(1,1)*} = & 1,060\,36\,(5)^{-0,156\,1} + 0,193 \exp(-0,476\,35 \times 5) \\ & + 1,035\,87 \exp(-1,529\,96 \times 5) \\ & + 1,764\,74 \exp(-3,894\,11 \times 5) = 0,843\,1 \end{aligned}$$

Il convient de ne garder que quatre chiffres significatifs au maximum pour rester dans le cadre de la précision raisonnable et on retiendra $\Omega^{(1,1)*} = 0,843$, soit la valeur donnée précédemment (§ 3) à un millièmme près.

L'autre intégrale est calculée à l'aide de (9) :

$$\begin{aligned} \Omega^{(2,2)*} = & 1,161\,45\,(5)^{-0,148\,74} + 0,524\,87 \exp(-0,773\,20 \times 5) \\ & + 2,161\,78 \exp(-2,437\,87 \times 5) = 0,925\,2 \end{aligned}$$

soit la valeur donnée dans l'exemple précédent (§ 3) à moins de 2 millièmes près.

En ce qui concerne les valeurs σ et (ε/k) à utiliser dans l'estimation des propriétés de transport, on exploitera les expressions données (cf. article *Données thermodynamiques des fluides* [K 535]) en fonction de ω , facteur acentrique de Pitzer :

$$\sigma^3 p_c / T_c = 13,56 + 9,60 \omega + 6,26 \omega^2 - 10,0 \omega^3 \quad (10)$$

$$(\varepsilon/k) / T_c = 0,753 - 0,468 \omega - 0,277 \omega^2 + 0,462 \omega^3 \quad (11)$$

avec p_c en atm,
 T_c et ε/k en K,
 σ en Å (0,1 nm).

p_c , T_c et ω sont donnés dans un ouvrage [7] pour plus de 600 corps. Il faut signaler la référence [8] qui donne des valeurs fiables de ω pour 138 corps.

Le rapport $\Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}$ est très peu variable en fonction de T^* et, dans l'intervalle de température utilisé, généralement $0,5 \leq T^* \leq 10$, ce rapport est égal à 1,1 à moins de 1 % près. Il en résulte pour le nombre de Schmidt, donné par l'équation (5), une valeur pratiquement constante et $Sc^{-1} = (6/5) \times 1,1 = 1,32$; c'est cette valeur, indépendante de la nature du gaz, qui est portée dans l'expression (7).

4.2 Gaz polaires

Pour les molécules polaires d'un gaz pur, l'interaction dépend de leur orientation relative en même temps que de leur distance et du moment dipolaire μ . Dans les intégrales d'interaction sont considérées toutes les orientations possibles et l'effet moyen fait apparaître, outre les paramètres σ et ε , le paramètre de polarité, sans dimension, lié au moment dipolaire $\delta = (1/2)(\mu^*)^2$ avec $\mu^* = \mu(\sigma^3 \varepsilon)^{-1/2}$.

Les tableaux 1 et 2, d'après Monchick et Mason [9], donnent les valeurs des intégrales de collision des gaz polaires en fonction de T^* et δ : la première colonne $\delta = 0$ correspond évidemment aux gaz non polaires (on notera en passant les valeurs des intégrales pour $T^* = 5$ et $\delta = 0$ et on comparera avec celles calculées à partir des relations (8) et (9) dans l'exemple précédent ; § 4.1).

Brokaw [10] propose les relations suivantes :

$$\Omega^{(1,1)*} = \Omega^{(1,1)*}(\delta = 0) + 0,19 \delta^2 / T^* \quad (12)$$

$$\Omega^{(2,2)*} = \Omega^{(2,2)*}(\delta = 0) + 0,20 \delta^2 / T^* \quad (13)$$

dans lesquelles $\Omega^{(1,1)*}(\delta = 0)$ et $\Omega^{(2,2)*}(\delta = 0)$ sont les valeurs données dans la première colonne des tableaux 1 et 2 et calculables à partir de (8) et (9). Les expressions (12) et (13) reproduisent de façon acceptable les valeurs des tableaux et elles ont l'avantage de la simplicité.

Pour évaluer δ , il faut connaître les paramètres σ et ε/k . Pratiquement :

$$\delta = 3,622 \times 10^3 \mu^2 / [\sigma^3 (\varepsilon/k)]$$

si μ est en Debye, σ en Å et (ε/k) en K.

Les valeurs de σ et (ε/k) sont obtenues à partir de [11] :

$$\sigma^3 p_c / T_c = (\sigma^3 p_c / T_c)_0 - 8 \tilde{\mu} (1 + 10 \omega) \quad (14)$$

$$(\varepsilon/k) / T_c = [(\varepsilon/k) / T_c]_0 + \tilde{\mu} (0,476 + 3,82 \omega) \quad (15)$$

avec $(\sigma^3 p_c / T_c)_0$ et $[(\varepsilon/k) / T_c]_0$ valeurs relatives aux gaz non polaires, calculées par (10) et (11),

$$\tilde{\mu} = 7,29 \mu \sqrt{p_c / T_c} \quad (16)$$

[avec μ (D), p_c (atm) et T_c (K)].

Le rapport $A^* = \Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}$ est légèrement variable avec δ et T^* comme le montre le tableau 3, en restant proche de 1,1 (la colonne $\delta = 0$ correspond aux gaz non polaires). Il en résulte que $Sc^{-1} = 1,2 A^*$ varie de façon complexe tout en restant proche de 1,32.

Tableau 3 – Valeurs de $A^* = \Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}$ en fonction de T^* et δ (d'après [9])

T^*	δ							
	0	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5
0	1,006 5	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084	1,084
0,1	1,023 1	1,066	1,038	1,040	1,043	1,050	1,052	1,051
0,2	1,042 4	1,045	1,048	1,052	1,056	1,065	1,066	1,064
0,3	1,071 9	1,067	1,060	1,055	1,058	1,068	1,071	1,071
0,4	1,093 6	1,087	1,077	1,069	1,068	1,075	1,078	1,078
0,5	1,105 3	1,098	1,088	1,080	1,078	1,082	1,084	1,084
0,6	1,110 4	1,104	1,096	1,089	1,086	1,089	1,090	1,090
0,7	1,111 4	1,107	1,100	1,095	1,093	1,095	1,096	1,095
0,8	1,110 4	1,107	1,102	1,099	1,098	1,100	1,100	1,099
0,9	1,108 6	1,106	1,102	1,101	1,101	1,105	1,105	1,104
1,0	1,106 3	1,104	1,103	1,103	1,104	1,108	1,109	1,108
1,2	1,102 0	1,102	1,103	1,105	1,107	1,112	1,115	1,115
1,4	1,098 5	1,099	1,101	1,104	1,108	1,115	1,119	1,120
1,6	1,096 0	1,096	1,099	1,103	1,108	1,116	1,121	1,124
1,8	1,094 3	1,095	1,099	1,102	1,108	1,117	1,123	1,126
2,0	1,093 4	1,094	1,097	1,102	1,107	1,116	1,123	1,128
2,5	1,092 6	1,094	1,097	1,099	1,105	1,115	1,123	1,130
3,0	1,093 4	1,095	1,097	1,099	1,104	1,113	1,122	1,129
3,5	1,094 8	1,096	1,098	1,100	1,103	1,112	1,119	1,127
4,0	1,096 5	1,097	1,099	1,101	1,104	1,110	1,118	1,126
5,0	1,099 7	1,100	1,101	1,102	1,105	1,110	1,116	1,123
6,0	1,102 5	1,103	1,104	1,105	1,106	1,110	1,115	1,121
7,0	1,105 0	1,105	1,106	1,107	1,108	1,111	1,115	1,120
8,0	1,107 2	1,107	1,108	1,108	1,109	1,112	1,115	1,119
9,0	1,109 1	1,109	1,109	1,110	1,111	1,113	1,115	1,119
10,0	1,110 7	1,111	1,111	1,111	1,112	1,114	1,116	1,119
12,0	1,113 3	1,114	1,113	1,114	1,114	1,115	1,117	1,119
14,0	1,115 4	1,115	1,116	1,116	1,116	1,117	1,118	1,120
16,0	1,117 2	1,117	1,117	1,118	1,118	1,118	1,119	1,120
18,0	1,118 6	1,119	1,119	1,119	1,119	1,119	1,120	1,121
20,0	1,119 9	1,120	1,120	1,120	1,120	1,121	1,121	1,122
25,0	1,122 3	1,122	1,122	1,122	1,122	1,123	1,123	1,124
30,0	1,124 3	1,124	1,124	1,124	1,124	1,124	1,125	1,125
35,0	1,125 9	1,126	1,126	1,126	1,126	1,126	1,126	1,126
40,0	1,127 3	1,127	1,127	1,127	1,127	1,127	1,127	1,128
50,0	1,129 7	1,130	1,130	1,130	1,130	1,130	1,130	1,129
75,0	1,133 9	1,134	1,134	1,135	1,135	1,134	1,134	1,132
100,0	1,136 4	1,137	1,137	1,138	1,139	1,138	1,137	1,135
∞	1,141 87	1,141 87	1,141 87	1,141 87	1,141 87	1,141 87	1,141 87	1,141 87

5. Détermination des propriétés des gaz purs non polaires

Récapitulons les procédures de calcul des propriétés de transport des gaz non polaires. La première préoccupation est la connaissance des paramètres de Lennard-Jones. Quelques couples de valeurs de

σ et ϵ/k sont reproduits dans le tableau 4 qui contient aussi des couples calculés à partir des relations (10) et (11). Il est primordial de ne pas choisir chacun des paramètres σ et ϵ/k d'un même gaz dans des sources différentes car on obtiendrait des résultats erronés.

Tableau 4 – Valeurs des paramètres de Lennard-Jones pour quelques gaz non polaires ou à polarité négligeable				
Formule	Nom	M (g · mol ⁻¹)	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	Argon	39,95	3,451 (1)	119,5 (1)
He	Hélium	4,003	2,569 (1)	10,22 (1)
Kr	Krypton	83,8	3,717 (1)	166,7 (1)
Ne	Néon	20,18	2,799 (1)	33,74 (1)
Xe	Xénon	131,3	4,061 (1)	225,3 (1)
BCl ₃	Bore (trichlorure de -)	117,19	5,127	337,7
BF ₃	Bore (trifluorure de -)	67,80	4,198	186,3
Br ₂	Brome	159,8	4,296	507,9
CCl ₄	Carbone (tétrachlorure de -)	153,8	4,498	169,7
CF ₄	Carbone (tétrafluorure de -)	88,0	5,947	322,7
CH ₄	Méthane	16,04	3,780	142,7
CO	Carbone (monoxyde de -) (2)	28,01	3,690	91,7
CO ₂	Carbone (dioxyde de -)	44,01	3,703	266,1
CS ₂	Carbone (disulfure de -)	76,13	4,483	467
C ₂ H ₂	Acétylène	26,04	4,033	231,3
C ₂ H ₄	Éthylène	28,05	4,163	224,7
C ₂ H ₆	Éthane	30,07	4,443	215,7
C ₂ N ₂	Cyanogène (2)	52,03	4,361	348,6
CH ₂ CHCH ₃	Propylène (2)	42,08	4,678	298,9
C ₃ H ₆	Cyclopropane	42,08	4,807	248,9
C ₃ H ₈	Propane	44,09	5,118	237,1
n-C ₄ H ₁₀	Butane	58,12	4,687	531,4
iso-C ₄ H ₁₀	Isobutane (2)	58,12	5,278	330,1
n-C ₅ H ₁₂	Pentane	72,15	5,784	341,1
iso-C ₅ H ₁₂	2-Méthylbutane (2)	72,15	6,033	293,3
C(CH ₃) ₄	2,2-Diméthylpropane	72,15	6,464	193,4
C ₆ H ₆	Benzène	78,11	5,349	412,3
C ₆ H ₁₂	Cyclohexane	84,16	6,182	297,1
n-C ₆ H ₁₄	Hexane	86,18	5,949	399,3
Cl ₂	Chlore	70,91	4,217	316,0
F ₂	Fluor	38	3,357	112,6
HI	Hydrogène (iodure d'-)	127,9	4,211	288,7
H ₂	Hydrogène	2,016	2,827	59,7
Hg	Mercure	200,6	2,969	750
I ₂	Iode	253,8	5,160	474,2
NO	Azote (monoxyde d'-) (2)	30,0	3,492	116,7
N ₂	Azote	28,0	3,568	113,0
N ₂ O	Diazote (monoxyde de -)	44,0	3,828	232,4
O ₂	Oxygène	32	3,323	137,0
SF ₆	Soufre (hexafluorure de -)	146,0	5,160	225,3
SiF ₄	Silicium (tétrafluorure de -)	104,1	4,880	171,9
UF ₆	Uranium (hexafluorure d'-)	352,0	5,967	236,8

(1) Cf. référence bibliographique [14]

(2) Polarité négligeable.

Exemple : la viscosité dynamique du méthane à $T = 743$ K, calculée précédemment (§ 3) en utilisant les données $\sigma = 3,758$ Å et $\varepsilon/k = 148,6$ K, a été évaluée à $2,22 \times 10^{-5}$ Pl.

Nous allons exploiter les relations (10) et (11) en prenant dans la littérature [7] les données $p_c = 46$ bar, $T_c = 190,4$ K et dans la formule (7) : $\omega = 7,7 \times 10^{-3}$.

La valeur de ω portée dans la relation (10) conduit à :

$$\sigma^3 p_c / T_c = 13,56 + 9,60 \times (7,7 \times 10^{-3}) + 6,26 \times (7,7 \times 10^{-3})^2 - 10 \times (7,7 \times 10^{-3})^3 = 13,634$$

et dans (11), à :

$$(\varepsilon/k)/T_c = 0,753 - 0,468 \times (7,7 \times 10^{-3}) - 0,277 \times (7,7 \times 10^{-3})^2 + 0,462 \times (7,7 \times 10^{-3})^3 = 0,7494$$

On en tire les valeurs des paramètres de Lennard-Jones et :

$$\sigma^2 = 14,2893 \text{ Å}^2 \quad \varepsilon/k = 142,685 \text{ K}$$

On calcule ensuite la température réduite $T^* = 743/142,685 = 5,207$ qui, portée dans la relation (9), conduit à :

$$\Omega^{(2,2)*} = 0,91805$$

On peut comparer ce résultat à la valeur interpolée dans le tableau 2 ($\delta = 0$) : $0,9267 - 0,207(0,9267 - 0,8961) = 0,9203$: l'écart de 0,25 % est négligeable compte tenu des imprécisions inévitables dans les données expérimentales. La **viscosité dynamique** est obtenue à partir de la relation (2) :

$$\eta = 2,6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{16 \times 743}}{14,2893 \times 0,91805} = 2,22 \times 10^{-5} \text{ Pl}$$

en ne gardant que 3 chiffres significatifs.

On retrouve donc la valeur calculée dans l'exemple précédent. Mais alors, puisque les couples de paramètres de Lennard-Jones sont différents dans les deux cas, il faut s'attendre à une divergence aux basses températures. Reprenons le calcul à 100 K.

La température réduite étant $T^* = 100/142,685 = 0,700$, on obtient dans le tableau 2 (avec $\delta = 0$) : $\Omega^{(2,2)*} = 1,922$

$$\text{et } \eta = 2,6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{16 \times 100}}{14,2893 \times 1,922} = 3,89 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

valeur qui conduit à $\lambda = 0,0106 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, en appliquant (6), soit exactement ce que donne l'expérimentation [4] [5] ; par contre, on a vu que dans l'exemple précédent (§ 3) la conductivité calculée était $0,0105 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, soit légèrement inférieure.

En conclusion, les valeurs des paramètres σ et (ε/k) estimées ici pour le méthane sont un peu meilleures que celles de la référence [3], mais il ne faudrait en aucun cas choisir σ dans une référence et ε/k dans une autre.

Comme on l'a vu au paragraphe 3, la **conductivité thermique est comprise entre les deux limites que constituent la formule d'Eucken, à basse température, et la formule modifiée, à haute température**. La formule d'Eucken (6) suppose qu'il n'y ait pas d'interaction entre les degrés de liberté internes tandis que la forme modifiée (7) admet l'interaction avec un ajustement instantané des degrés de liberté. Les expériences conduisent à penser que l'échange des énergies internes se fait avec relaxation. Des calculs théoriques effectués dans cette idée ne peuvent être exploités parce que la connaissance du temps caractéristique de relaxation n'est pas maîtrisée.

On pose ici que la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{R}{M} \left[\frac{15}{4} + f_{\text{int}} \left(\frac{C_p^0}{R} - \frac{5}{2} \right) \right] \eta \quad (17)$$

avec :

$$f_{\text{int}} = 1 + (Sc^{-1} - 1) \exp \left[- \frac{10 h^*}{\sqrt{T^*}} \right] \quad (18)$$

avec h^* groupement adimensionnel caractéristique de l'état quantique de la molécule (cf. article *Données thermodynamiques des fluides* [K 535]) ; pratiquement :

$$h^* = \frac{43,764}{\sigma \sqrt{M(\varepsilon/k)}} \quad (19)$$

avec σ en Å, (ε/k) en K et M en g · mol⁻¹.

La relation (18) exprime une progressivité depuis l'état figé ($f_{\text{int}} = 1$) [relation (6)] jusqu'à un état de transfert aisé des énergies internes ($f_{\text{int}} = Sc^{-1}$) lorsque la température augmente [relation (7)].

Exemples

■ On considère le cas du propane à 500 K pour calculer sa **conductivité thermique** à partir de (17) et (18) en prenant les valeurs suivantes (tableau 4) :

$$\sigma = 5,118 \text{ Å} \quad \varepsilon/k = 237,1 \text{ K}$$

$$M = 44,09 \quad C_p^0/R = 13,5$$

et en s'appuyant sur la valeur de la viscosité calculée, soit : $\eta = 1,309 \times 10^{-5}$ Pl.

Le paramètre quantique adimensionné est (19) :

$$h^* = \frac{43,764}{5,118 \sqrt{44,09 \times 237,1}} = 0,08363$$

La température réduite est : $T^* = 2,109$.

On obtient (18) en prenant $Sc^{-1} = 1,32$:

$$f_{\text{int}} = 1 + 0,32 \exp \left[- \frac{10 \times 0,08363}{\sqrt{2,109}} \right] = 1,1799$$

et la **conductivité thermique** est obtenue par application de (17) :

$$\lambda = \frac{8,314}{44,09 \times 10^{-3}} [3,75 + 1,1799 \times (13,5 - 2,5)] \times 1,309 \times 10^{-5}$$

$$= 4,13 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

soit la valeur expérimentale à 0,9 % par défaut [5].

■ Un cas est traité dans un ouvrage [7], celui du 2-méthylbutane (dit isopentane C₅H₁₂) à 1 bar et 373 K. Alors que la **conductivité thermique** mesurée est égale à $0,022 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, la formule d'Eucken (6) et la formule modifiée (7) conduisent à une erreur relative respectivement de - 14 % et de + 7,2 %, en considérant les valeurs [7] suivantes :

$$C_p = 144,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ soit } C_p/R = 17,344 ;$$

$$\eta = 8,77 \times 10^{-6} \text{ Pl} ;$$

$$M = 72,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$T_c = 460,5 \text{ K} ;$$

$$p_c = 33,9 \text{ bar} ;$$

$$\mu = 0,1 \text{ D} ;$$

et $\omega = 0,229$ [8].

On constate tout d'abord que ce gaz est faiblement polaire ; le calcul de $\tilde{\mu}$ par la relation (16) donne la valeur $9,16 \times 10^{-3}$, ce qui autorise à négliger ce caractère. Les paramètres de Lennard-Jones déterminés à l'aide des relations (10) et (11) et des valeurs p_c , T_c et ω sont :

$$\sigma = 6,033 \text{ Å} \text{ et } \varepsilon/k = 293,3 \text{ K}$$

Avec le paramètre quantique (19) :

$$h^* = \frac{43,764}{6,033 \sqrt{72,15 \times 293,3}} = 0,049\,87$$

et la température réduite :

$$T^* = \frac{373}{293,3} = 1,271\,7$$

on obtient par (18) la valeur du coefficient :

$$f_{\text{int}} = 1 + 0,32 \exp \left[- \frac{10 \times (0,049\,87)}{\sqrt{1,271\,7}} \right] = 1,205\,6$$

La conductivité thermique est (17) :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8,314}{72,15 \times 10^{-3}} [3,75 + 1,205\,6 (17,344 - 2,5)] \times 8,77 \times 10^{-6} \\ &= 21,9 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

soit la valeur expérimentale à moins de 0,6 % près par défaut.

On obtient une meilleure précision que par la méthode de Ely et Hanley [7] qui dérive, elle aussi, de l'approche de la théorie cinétique des gaz mais par des voies plus artificielles qu'ici.

Le **nombre de Prandtl** qui intervient dans les problèmes de convection thermique est défini par $Pr = c_p \eta / \lambda$ où c_p , capacité thermique massique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est égale à C_p/M , (cf. article *Données thermodynamiques des fluides* [K 535]). Compte tenu des relations (17) et (18) :

$$Pr = \frac{C_p^0 / R}{(15/4) + f_{\text{int}} [(C_p^0 / R) - (5/2)]}$$

Le nombre de Prandtl dépend de la nature du gaz, de la température, tout en étant pratiquement indépendant des intégrales de collision.

Il doit être noté que Svehla [3] donne des tables de conductivité thermique qui s'appuient sur la formule d'Eucken modifiée (7). Compte tenu de ce qui précède, elles ne peuvent être retenues que si la température du gaz non polaire est suffisamment élevée.

6. Détermination des propriétés des gaz purs polaires

6.1 Viscosité

La méthodologie suivie pour le calcul de la viscosité est la même que pour les gaz non polaires, le seul point d'adaptation étant lié au paramètre de polarité δ . Le tableau 5 donne les paramètres σ et (ε/k) évalués pour quelques corps polaires. Les relations (14) et (15) permettent de les évaluer dans le cas général.

Présentons un exemple de calcul de viscosité dynamique à partir de la formule (2).

Exemple : on considère le cas de l'acétate d'éthyle ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) à 457 K, sous une pression de 1 bar et pour lequel on sait que la viscosité dynamique obtenue expérimentalement est égale à $11,6 \times 10^{-6}$ PI.

Le tableau 5 donne $\sigma = 5,24 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 499 \text{ K}$ et $\delta = 0,16$. D'autre part, $M = 88,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $C_p^0/R = 18,08$.

La température réduite est $T^* = 457/499 = 0,915\,8$.

La formule (9) donne la valeur :

$$\Omega^{(2,2)*}(\delta = 0) = 1,667$$

et la formule (13) :

$$\Omega^{(2,2)*} = 1,667 + 0,2 (0,16)^2 / 0,915\,8 = 1\,672$$

Une interpolation décrite dans l'article *Données thermodynamiques des fluides* [K 535], appliquée au tableau 2 pour $T^* = 0,915\,8$ et $\delta = 0,16$ conduit à la même valeur.

Par application de la formule (2), la viscosité dynamique est égale à :

$$\eta = \frac{2,669\,3 \times 10^{-6} \sqrt{88,1 \times 457}}{(5,24)^2 \times 1,672} = 11,6 \times 10^{-6} \text{ PI}$$

soit exactement la valeur déterminée par expérimentation.

Pour beaucoup de gaz polaires, le terme correctif en $\tilde{\mu}$ dans chacune des équations (14) et (15) est négligeable vis-à-vis de celui qui le précède et, en conséquence, ces gaz sont assimilables à des gaz non polaires. Corrélativement, le paramètre δ est très faible. On constate que la seule donnée du moment dipolaire μ ne suffit pas pour décider de l'assimilation : par exemple, dans le tableau 5, le chlorure d'hydrogène et le chloroforme ont des moments dipolaires qui ne diffèrent que de 7 % alors que les valeurs respectives de $\tilde{\mu}$ sont 0,22 et 0,10 et celles de δ sont 0,34 et 0,07. Le caractère polaire du chloroforme est négligeable mais cela ne peut être affirmé sans une analyse relative à la conductivité thermique, comme il sera fait plus loin.

6.2 Conductivité thermique

Si le calcul de la viscosité des gaz polaires ne pose pas de problème nouveau, il n'en est pas de même pour la conductivité thermique. On remarque que, pour les gaz très polaires, celle-ci peut être très inférieure à la valeur calculée par application de la formule simple d'Eucken (6) qui, on l'a vu, donne une valeur *plancher* pour les gaz non polaires. Plus précisément, l'expression (17) conviendrait pour les gaz très polaires à condition de prendre un coefficient f_{int} plus faible que celui donné par (18). Tout se passe comme si l'échange des énergies internes était moins efficace. Une analyse des données expérimentales conduit à écrire pour la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{R}{M} \left[\frac{15}{4} + f_p f_{\text{int}} \left(\frac{C_p^0}{R} - \frac{5}{2} \right) \right] \eta \quad (20)$$

avec f_{int} calculé à partir de l'équation (18), et :

$$f_p = \exp(-11 h^* \delta / T^*) \quad (21)$$

On peut dire que la formule (21), établie empiriquement, constitue un critère supplémentaire pour décider de l'assimilation d'un corps polaire à un corps non polaire. Ainsi, pour le chloroforme, dont les constantes sont données dans le tableau 5, h^* calculé par l'équation (19) est égal à 0,04 ; et à 200 K ($T^* = 200/340 = 0,588$), la formule (21) conduit à :

$$f_p = \exp[-11 \times (0,04)^2 \times 0,07 / 0,588] = 1 \quad \text{à } 2 \times 10^{-3} \text{ près par défaut.}$$

Tableau 5 – Valeurs des paramètres du potentiel 12-6-3 pour quelques gaz polaires

Formule	Nom	Synonyme	M (g · mol ⁻¹)	μ (Debye)	δ	σ (Å)	ϵ/k (K)
H ₂ O (1)	Eau	18,1	1,85	1,0	2,52	775
NH ₃	Ammoniac	17,03	1,47	0,69	2,90	464
HCl (1)	Hydrogène (chlorure d'-)	36,46	1,08	0,34	3,36	328
HBr (1)	Hydrogène (bromure d'-)	80,91	0,80	0,14	3,41	417
HI (1)	Hydrogène (iodure d'-)	127,91	0,42	0,029	4,13	313
SO ₂ (1)	Soufre (dioxyde de -)	64,06	1,63	0,42	4,04	347
H ₂ S (1)	Hydrogène (sulfure d'-)	34,08	0,92	0,21	3,49	343
NOCl (1)	Nitrosyle (chlorure de -)	65,46	1,83	0,4	3,53	690
CHCl ₃	Chloroforme	Trichlorométhane	119,38	1,013	0,07	5,36	340
CH ₂ Cl ₂ (1)	Méthylène (chlorure de -)	Dichlorométhane	84,93	1,57	0,2	4,52	483
CH ₃ Cl	Méthyle (chlorure de -)	Chlorométhane	50,49	1,87	0,5	4,14	320
CH ₃ Br (1)	Méthyle (bromure de -)	Bromométhane	94,94	1,80	0,4	4,25	382
C ₂ H ₅ Cl (1)	Éthyle (chlorure d'-)	Chloroéthane	64,51	2,03	0,4	4,45	423
CH ₃ OH	Méthyle (alcool de -)	Méthanol	32,04	1,70	0,51	3,67	417
C ₂ H ₅ OH	Éthyle (alcool d'-)	Éthanol	46,07	1,69	0,32	4,45	365
n-C ₃ H ₇ OH (1)	1 – Propanol	n-Propanol	60,09	1,69	0,2	4,71	495
i-C ₃ H ₇ OH (1)	2 – Propanol	Isopropanol	60,09	1,69	0,2	4,64	518
(CH ₃) ₂ O (1)	Diméthyle (éther de -)	Éther diméthylque	47,07	1,30	0,19	4,21	432
(C ₂ H ₅) ₂ O (1)	Diéthyle (éther de -)	Éther diéthylque	74,12	1,15	0,08	5,49	362
(CH ₃) ₂ CO	Acétone	58,08	2,88	0,67	4,42	520
CH ₃ COOCH ₃ (1)	Méthyle (acétate de -)	74,08	1,72	0,2	5,04	418
CH ₃ COOC ₂ H ₅ (1)	Éthyle (acétate d'-)	88,11	1,78	0,16	5,24	499

 (1) Valeurs de σ et ϵ/k extraites de la référence bibliographique [9].

Le chloroforme est vraiment assimilable à un gaz non polaire. De même pour l'acétate d'éthyle à 457 K qui a été considéré dans le calcul de la viscosité, $h^* = 0,039$ 8 et f_p est égal à l'unité à 3×10^{-3} près.

Aussi, pour illustrer la méthode de calcul de la conductivité thermique, on prendra le cas d'un corps très polaire.

Exemple : quelle est la **conductivité thermique de l'ammoniac** à 716 K sous 1 bar sachant que la viscosité calculée η (§ 3) est égale à $25,3 \times 10^{-6}$ Pa·s ? Les constantes utiles sont dans le tableau 5 et $C_p/R = 5,79$.

On obtient par l'équation (19) :

$$h^* = 43,764 / 2,9 \sqrt{17 \times 464} = 0,169 \text{ 9}$$

Comme $T^* = 716/464 = 1,543$, l'application de (21) conduit à :

$$f_p = \exp[-11 \times (0,169 \text{ 9})^2 \times 0,69/1,543] = 0,867$$

Par ailleurs (§ 4.2), avec $Sc^{-1} = 1,2$ $A^* = 1,2 \times 1,10 = 1,32$, la relation (18) donne :

$$f_{\text{int}} = 1 + 0,32 \exp\left[-\frac{10 \times 0,169 \text{ 9}}{\sqrt{1,543}}\right] = 1,081 \text{ 5}$$

L'application de (20) fournit la valeur de la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{8,314}{17 \times 10^{-3}} [3,75 + 0,867 \times 1,081 \text{ 5} (5,79 - 2,5)] \times 25,3 \times 10^{-6} \\ = 84,6 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

soit, à 1 % près par défaut, la valeur mesurée.

7. Mélanges de gaz

7.1 Coefficient de diffusion

Nous considérons tout d'abord le coefficient de diffusion de masse D_{AB} dont le calcul s'appuie sur (3) avec les constantes croisées σ_{AB} et ϵ_{AB} fixées par les règles classiques de composition indiquées au paragraphe 3 auxquelles on ajoute $\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2}$ dans le cas des corps polaires ; il résulte de cette dernière règle que δ_{AB} est nul si un seul gaz est polaire ($\delta_{AB} = 0$ si $\delta_A \neq 0$ et $\delta_B = 0$). On donne une illustration du calcul de D_{AB} sur un mélange de deux gaz polaires.

Exemple : soit à déterminer le coefficient D_{AB} pour un **mélange de chlorure de méthyle (indice A) et de dioxyde de soufre (indice B)** à 323 K et 1 atm (= 1,013 bar).

On tire du tableau 5 :

$$\sigma_A = 4,14 \text{ Å}, \quad \epsilon_A/k = 320 \text{ K}, \quad \delta_A = 0,5, \quad M_A = 50,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sigma_B = 4,04 \text{ Å}, \quad \epsilon_B/k = 347 \text{ K}, \quad \delta_B = 0,42, \quad M_B = 64,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Appliquons les règles de composition :

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2 = (4,14 + 4,04)/2 = 4,09 \text{ Å}$$

$$\epsilon_{AB}/k = [(\epsilon_A/k)(\epsilon_B/k)]^{1/2} = (320 \times 347)^{1/2} = 333,2 \text{ K}$$

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2} = 0,458$$

$$T_{AB}^* = 323/333,2 = 0,973$$

Par la relation (8), on obtient $\Omega^{(1,1)*} (\delta = 0) = 1,462 \text{ 97}$ et la relation (12) conduit à :

$$\Omega^{(1,1)*} = 1,462 \text{ 97} + 0,19 (0,458)^2/0,973 = 1,504$$

L'application de la formule (3) donne :

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-7} \frac{[(323)^3(50,5 + 64,1)/50,5 \times 64,1]^{1/2}}{1,013 \times (4,09)^2 \times 1,504} = 7,96 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

soit à 3,5 % près, la valeur expérimentale ($7,69 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Il faut signaler sans entrer dans les détails que les règles de composition de σ_{AB} et ε_{AB} sont actuellement mises en question, même pour les fluides non polaires.

Cet accord assez satisfaisant entre calcul et expérience doit être imputé au fait que les deux gaz ont des constantes assez proches.

En général, on constate des écarts sensibles qui conduisent à penser que les règles de composition des constantes croisées ne sont pas optimales. Brokaw [10] préconise $\sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2}$ [à la place de $\sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)/2$]. Toutefois on peut, pour la pratique industrielle, se contenter de l'approche présentée ici.

7.2 Viscosité du mélange

De nombreuses formulations ont été proposées ; on se bornera ici à deux d'entre elles dont l'application est aisée à partir de la connaissance des viscosités des composants et qui restent dans le cadre de la théorie cinétique des gaz.

Pour un mélange de n composants (Sutherland, 1885), la viscosité :

$$\eta_m = \sum_{i=1}^n \left[y_i \eta_i / \left(y_i + \sum_{j=1, (j \neq i)}^n y_j \Phi_{ij} \right) \right] \quad (22)$$

avec y_i fraction molaire du composant i ($\sum_{i=1}^n y_i = 1$).

Wilke [12] propose pour Φ_{ij} :

$$\Phi_{ij}^w = \left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (23)$$

Φ_{ji}^w s'obtient par (23) en interchangeant les indices ou en écrivant :

$$\Phi_{ji}^w = \frac{M_i}{M_j} \frac{\eta_j}{\eta_i} \Phi_{ij}^w \quad (24)$$

L'application de la formule (22) à des mélanges binaires est assez satisfaisante même pour des mélanges de gaz polaires, mais **des réserves doivent être faites dans les cas où $M_i \gg M_j$ ou $\eta_i \gg \eta_j$** [7].

Brokaw [10] a retouché l'approche de Wilke. Il part de l'expression (22) dans laquelle Φ_{ij} est exprimé différemment, désigné par Φ_{ij}^B :

$$\Phi_{ij}^B = S_{ij} A_{ij} (\eta_i / \eta_j)^{1/2} \quad (25)$$

avec :

$$A_{ij} = C_{ij} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{(M_i / M_j) - (M_i / M_j)^{0,45}}{2[1 + (M_i / M_j)] + \frac{1 + (M_i / M_j)^{0,45}}{1 + C_{ij}^{-1}}} \right]$$

$$C_{ij} = C_{ji} = [4 M_i M_j / (M_i + M_j)^2]^{1/4} \quad (26)$$

A_{ij} n'est fonction que de (M_i / M_j) et Brokaw donne une échelle graphique de correspondance entre A_{ij} (et $A_{ji} \neq A_{ij}$) et M_i / M_j ; cette échelle occupe beaucoup de surface pour être lisible. Il est aujourd'hui aisé, pour des calculs répétitifs, d'utiliser la voie informatique.

On propose ici un mode de calcul par :

$$A_{ij} = C_{ij} (M_j / M_i)^{1/2} (1 + a) \quad (27)$$

$$A_{ji} = C_{ji} (M_i / M_j)^{1/2} (1 + b) \quad (28)$$

avec a et b valeurs obtenues par simple interpolation dans le tableau 6 car elles varient faiblement lorsque M_i / M_j croît de zéro à l'infini.

Par ailleurs, en ce qui concerne S_{ij} qui intervient dans l'équation (25), Brokaw conseille ce qui suit :

— s'il s'agit d'un mélange de gaz non polaires, on prend $S_{ij} = S_{ji} = 1$;

— si des gaz polaires sont présents dans le mélange, S_{ij} est inférieur à l'unité :

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* T_j^*)^{1/2} + (\delta_i \delta_j / 4)}{[1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4)]^{1/2} [1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4)]} \quad (29)$$

cette équation est utilisée si δ_i ou δ_j est supérieur ou égal à 0,1. Si δ_i et δ_j sont tous deux inférieurs à 0,1, on prend S_{ij} égal à l'unité.

Tableau 6 – Valeurs de a et b utiles pour le calcul de A_{ij} et A_{ji} (1)

M_i/M_j	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,1	0,2	0,3
a	0	-0,037 8	-0,049 0	-0,062 2	-0,070 5	-0,076 4	-0,080 7	-0,091 5	-0,092 2	-0,083 9
b	0,5	0,470	0,455	0,432	0,412	0,396	0,380	0,318	0,232	0,172
M_i/M_j	0,4	0,5	0,6	0,8	1	1,5	2	3	4	5
a	-0,072 6	-0,060 2	-0,047 6	-0,023 0	0	0,032 8	0,086 0	0,147	0,188	0,219
b	0,127	0,092 8	0,065 8	0,026 5	0	-0,037 4	-0,050 7	-0,068 6	-0,071 7	-0,071 4
M_i/M_j	10	20	30	40	50	100	200	300	∞	
a	0,304	0,368	0,396	0,412	0,423	0,450	0,467	0,474	0,5	
b	-0,061 2	-0,046 1	-0,037 7	-0,032 2	-0,028 4	-0,018 7	-0,011 9	-0,009 07	0	

(1) Les valeurs de a et b sont données avec une précision très supérieure aux besoins car chaque valeur est additionnée à l'unité dans le calcul de A_{ij} ou A_{ji} [équations (27) et (28)].

Pour illustrer les deux approches, on considère un cas que l'on sait particulièrement défavorable à la méthode de Wilke.

Exemple : déterminer la **viscosité dynamique d'un mélange $\text{NH}_3 + \text{H}_2$** à $T = 306 \text{ K}$. Les données sont les suivantes :

- NH_3 (indice 1) :
 $M_1 = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\sigma_1 = 2,9 \text{ \AA}$; $\varepsilon_1/k = 464 \text{ K}$
 $\delta_1 = 0,69$; $\eta_1 = 10,5 \times 10^{-6} \text{ Pl}$
- H_2 (indice 2) :
 $M_2 = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\sigma_2 = 2,827 \text{ \AA}$; $\varepsilon_2/k = 59,7 \text{ K}$; $\delta_2 = 0$
 $\eta_2 = 9,03 \times 10^{-6} \text{ Pl}$.

La composition molaire est $y_1 = 0,399$, $y_2 = 0,601$.

■ Méthode de Wilke

On dispose les résultats des calculs intermédiaires :

i	$j \neq i$	M_i/M_j	η_i/η_j	Φ_{ij}^W (23)	y_j	$y_j \Phi_{ij}^W$
1	2	8,5	1,163	0,305 3	0,601	0,183 5
2	1	0,117 6	0,860	2,232 1	0,399	0,890 6

La viscosité du mélange est obtenue à partir de (22) :

$$\eta_m = \frac{0,399 \times (10,5 \times 10^{-6})}{0,399 + 0,183 5} + \frac{0,601 \times (9,03 \times 10^{-6})}{0,601 + 0,890 6}$$

$$= 10,8 \times 10^{-6} \text{ Pl}$$

soit la valeur expérimentale à environ 14 % près par défaut.

■ Méthode de Brokaw

On calcule les températures réduites :

$$T_1^* = 306/464 = 0,659 5$$

$$T_2^* = 306/59,7 = 5,125 6$$

La formule (29) doit être appliquée puisque un constituant est polaire avec $\delta > 0,1$:

$$S_{12} = S_{21} = \frac{1 + (0,659 5 \times 5,125 6)^{1/2}}{[1 + 0,659 5 + (0,69)^2/4]^{1/2} [1 + 5,125 6]^{1/2}} = 0,745 3$$

Une interpolation linéaire donne a et b (tableau 6) pour $M_1/M_2 = 17/2 = 8,5$:

$$a = 0,278 \quad \text{et} \quad b = -0,064 3$$

L'application des formules (26) et (27) conduit à :

$$A_{12} = \left[4 \times \frac{17 \times 2}{(17 + 2)^2} \right]^{1/4} (8,5)^{-1/2} (1 + 0,278) = 0,343 4$$

et par (28), on obtient :

$$A_{21} = \left[4 \times \frac{17 \times 2}{(17 + 2)^2} \right]^{1/4} (8,5)^{1/2} (1 - 0,064 3) = 2,137$$

Par suite, en appliquant la formule (25) :

$$\Phi_{12}^B = 0,745 3 \times 0,343 4 \times (1,163)^{1/2} = 0,276$$

et $\Phi_{21}^B = 0,745 3 \times 2,137 \times (0,860)^{1/2} = 1,477$

La viscosité dynamique du mélange est, d'après (22) :

$$\eta_m = \frac{0,399 \times (10,5 \times 10^{-6})}{0,399 + 0,601 \times 0,276} + \frac{0,601 \times (9,03 \times 10^{-6})}{0,601 + 0,399 \times 1,477}$$

$$\approx 12 \times 10^{-6} \text{ Pl}$$

soit la valeur expérimentale à 2,5 % près par défaut.

L'exemple donné permet de dire que l'approche de Brokaw est très satisfaisante ; en effet, l'erreur relative commise est généralement, en valeur absolue, inférieure à 2 % dans un cas quelconque.

7.3 Conductivité thermique du mélange

La détermination de la conductivité thermique d'un mélange suit une voie parallèle à celle relative à la viscosité mais avec des particularités liées à la nature physique.

■ La conductivité thermique d'un mélange de gaz monoatomiques à pression modérée peut être calculée à partir d'une formule de même type que (22), selon Wassiljewa (1904) :

$$\lambda'_m = \sum_{i=1}^n \left[y_i \lambda'_i / \left(y_i + \sum_{j=1, (j \neq i)}^n y_j \psi_{ij} \right) \right] \quad (30)$$

sachant que $\lambda'_i = (15/4) R \eta_i / M_i$ (31)

Une analyse [7] montre que l'on peut prendre, en première approximation $\psi_{ij} = \Phi_{ij}^W$, c'est-à-dire utiliser, avec la formule (30), la relation (23) dans laquelle $(\eta_i/\eta_j) = (\lambda'_i/\lambda'_j)$. On peut ainsi obtenir une valeur approchée, mais comme pour la méthode de Wilke, il faut exclure les cas où $M_i \gg M_j$ ou $\eta_i \gg \eta_j$ (ou $\lambda'_i \gg \lambda'_j$).

On peut obtenir un meilleur résultat en prenant $\psi_{ij} = \phi_{ij}^B$ mais Brokaw [10] a jugé nécessaire de recourir à une approche spécifique. Il pose :

$$\psi_{ij} = S_{ij} B_{ij} (\lambda'_i / \lambda'_j)^{1/2} \quad (32)$$

avec S_{ij} donné par (29).

$$B_{ij} = C_{ij} F_{ij} \left[1 + \frac{F_{ij}^{-1} - (M_i/M_j)^{0,45} (F_{ij} F_{ji})^{-1/2}}{\frac{64}{43} C_{ij}^{-4} + \frac{(M_i/M_j)^{0,45} + (F_{ij}/F_{ji})^{1/2}}{1 + C_{ij} (F_{ij} F_{ji})^{1/2}} C_{ij}} \right] \quad (33)$$

avec

$$F_{ij} = 1 + \frac{\frac{M_i}{M_j} - 1}{\left(\frac{M_i}{M_j} + 1 \right)^2} \left(\frac{19}{8} \frac{M_i}{M_j} - \frac{5}{16} \right)$$

Une illustration de la méthode sera donnée ci-contre dans l'exemple de l'ammoniac et de l'argon.

■ La conductivité thermique d'un mélange de gaz quelconques à pression modérée s'obtient en remarquant que pour un composant i de conductivité λ_i , on peut écrire :

$$\lambda_i = \lambda'_i + \lambda''_i \quad (34)$$

avec λ'_i part de l'énergie de translation dans la conductivité (31),
 λ''_i part de l'énergie interne ;

en tenant compte de (20) :

$$\lambda''_i = f_{i,p} f_{i,int} \frac{R}{M} \left(\frac{C_p^0}{R} - \frac{5}{2} \right) \eta \quad (35)$$

les facteurs $f_{i,p}$ et $f_{i,int}$ étant respectivement donnés par (21) et (18).

Le mode de séparation ci-dessus est étendu au mélange en suivant Hirschfelder [13]. Pour calculer la conductivité du mélange :

— on compose tous les λ'_i à partir de (30) pour obtenir la part translationnelle de la conductivité thermique du mélange λ'_m ;

— de façon distincte, on compose tous les λ_i'' selon :

$$\lambda_m'' = \sum_{i=1}^n \left[\nu_i \lambda_i'' / \left(\nu_i + \sum_{j=1, (j \neq i)}^n \theta_{ij} \nu_j \right) \right] \quad (36)$$

mais, en tenant compte ici du caractère inédit de (35), on écrit :

$$\theta_{ij} = S_{ij} C_{ij} \left(\frac{\lambda_i'}{\lambda_j'} \right)^{1/2} \frac{f_{i,p} f_{i,int}}{f_{j,p} f_{j,int}} \quad (37)$$

Pour le calcul de $f_{ij,p}$ et $f_{ij,int}$, on applique la règle $h_{ij}^* = (h_i^* h_j^*)^{1/2}$, en plus de $\delta_{ij}^* = (\delta_i \delta_j)^{1/2}$ déjà énoncée, et on prend $Sc_{ij}^{-1} = Sc_i^{-1} = Sc_j^{-1} = 1,32$ ainsi que $T_{ij}^* = (T_i^* T_j^*)^{1/2}$;

— on applique enfin une recombinaison globale :

$$\lambda_m = \lambda_m' + \lambda_m'' \quad (38)$$

pour obtenir la conductivité thermique du mélange.

Exemple : à 300 K, la conductivité thermique de l'ammoniac est de $25,1 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et celle de l'argon est égale à $17,75 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Calculer la conductivité thermique du mélange pour lequel $y_1 = 0,515$ et $y_2 = 0,485$ (indice 1 pour NH_3 et 2 pour Ar).

Les données sont :

- $M_1 = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\sigma_1 = 2,9 \text{ \AA}$; $\varepsilon_1/k = 464 \text{ K}$; $\delta_1 = 0,69$;
 $\eta_1 = 10,15 \times 10^{-6} \text{ Pl}$; $(C_p^0/R)_1 = 4,276$;
- $M_2 = 39,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\sigma_2 = 3,54 \text{ \AA}$; $\varepsilon_2/k = 93,3 \text{ K}$; $\delta_2 = 0$.

Les températures réduites sont :

$$T_1^* = 300/464 = 0,6466 ; \quad T_2^* = 300/93,3 = 3,2154$$

En appliquant (29) :

$$S_{12} = S_{21} = \frac{1 + (0,6466 \times 3,2154)^{1/2}}{(1 + 0,6466 + 0,1190)^{1/2} (1 + 3,2154)^{1/2}} = 0,895$$

La part translationnelle de λ_1 est, selon (31) :

$$\lambda_1' = \frac{15}{4} \times \frac{8,314}{(17 \times 10^{-3})} \times (10,15 \times 10^{-6}) = 18,6 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{12} = \left[\frac{4 \times 17 \times 39,9}{(17 + 39,9)^2} \right]^{1/4} = 0,957, \text{ selon (26)}$$

Puisque $M_1/M_2 = 17/39,9 = 0,426$:

$$B_{12} = 0,975 \quad \text{et} \quad B_{21} = 1,224, \text{ selon (33)}$$

Par suite, l'équation (32) donne ($\lambda_2' = \lambda_2$) :

$$\psi_{12} = 0,895 \times 0,957 \left(\frac{18,6 \times 10^{-3}}{17,75 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} = 0,8768$$

$$\text{et} \quad \psi_{21} = 0,895 \times 1,244 \left(\frac{17,75 \times 10^{-3}}{18,6 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} = 1,070$$

La part translationnelle dans la conductivité du mélange est (30) :

$$\lambda_m' = \frac{0,515 \times (18,6 \times 10^{-3})}{0,515 + 0,485 \times 0,8768} + \frac{0,485 \times (17,75 \times 10^{-3})}{0,485 + 0,515 \times 1,070} \approx 18,5 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Dans l'exemple du paragraphe 6, on a obtenu $h_1^* = 0,1699$. L'application des formules (18) et (21) conduit à :

$$f_{1,int} = 1,0387 \quad f_{1,p} = 0,7126$$

On calcule de la même façon $h_2^* = 0,2025$; puis ($Sc^{-1} = 1,32$) :

$$f_{2,int} = 1,1034 \quad f_{2,p} = 1$$

Il en résulte $h_{12}^* = (0,1699 \times 0,2025)^{1/2} = 0,18548$ et $\delta_{12} = 0$; d'où :

$$f_{12,int} = 1,0683 \quad f_{12,p} = 1$$

Par ailleurs, la part non translationnelle $\lambda_1'' = 25,1 \times 10^{-3} - 18,6 \times 10^{-3} = 6,5 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et l'application de (37) donne :

$$\theta_{12} = 0,895 \times 0,957 \left(\frac{18,6 \times 10^{-3}}{17,75 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \frac{0,7126 \times 1,0387}{1 \times 1,0683} = 0,6075$$

Par l'équation (36) :

$$\lambda_m'' = \frac{0,515 \times (6,5 \times 10^{-3})}{0,515 + 0,6075 \times 0,485} \approx 4,1 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Enfin, par la recombinaison (38) :

$$\lambda_m = 18,5 \times 10^{-3} + 4,1 \times 10^{-3} = 22,5 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

résultat qui s'approche à 1 % près de la valeur expérimentale $22,8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

8. Effet de la pression sur la conductivité thermique

Dans le domaine de validité de la théorie cinétique des gaz (§ 1), la viscosité est calculable par la formule (2). En ce qui concerne la conductivité thermique, les formules écrites plus haut contiennent C_p^0 ; cela signifie qu'elles sont rigoureusement valables aux pressions faibles, en général à la pression atmosphérique (0,1 MPa).

Si la pression est plus élevée tout en restant dans le domaine limité par (1), la conductivité thermique croît, du seul fait de l'accroissement de la capacité thermique à volume constant C_v et alors on peut écrire :

$$\lambda = \lambda^0 + \Delta\lambda$$

avec

$$\Delta\lambda = (\eta/M) f_p f_{int} (C_v - C_v^0) \quad (39)$$

expressions où : λ^0 est la conductivité à faible pression [équations (17) (18) (20) et (21)],

$(C_v - C_v^0)$ est l'accroissement de capacité thermique, calculable à partir des tableaux de l'article [K 535] *Données thermodynamiques des fluides*.

On constate que lorsque la température augmente, le domaine autorisé de pression s'agrandit, mais le gaz se rapproche des conditions du gaz parfait. Les variations simultanées de η et de $(C_v - C_v^0)$ dans (39) limitent $\Delta\lambda$ à des valeurs très faibles. Pour donner un ordre de grandeur, la conductivité thermique varie entre 0,5 et 2 % par bar selon la nature chimique du gaz et la température, cet accroissement relatif s'affaiblissant quand la température augmente. Les imprécisions des mesures noient très souvent l'effet de la pression.

En pratique, pour les calculs d'ingénieur, on peut négliger l'effet de la pression sur λ dans le domaine des pressions modérées défini par l'équation (1).

Exemple : les données utiles concernant le thiophène (C_4H_4S) sont les suivantes [7] :

$$\begin{aligned} M &= 84,14 \\ T_c &= 579,4 \text{ K} \\ p_c &= 56,9 \text{ bar} \\ \omega &= 0,196 \\ \mu &= 0,5 \text{ D} \end{aligned}$$

On considérera successivement les propriétés à 383 et 1 200 K.

On calcule :

$$\begin{aligned} \text{— tout d'abord par la formule (16) : } \tilde{\mu} &= 0,047 \text{ 15 ;} \\ \text{— par (14) et (15) : } \sigma &= 5,307 \text{ \AA et } \varepsilon/k = 397 \text{ K ;} \\ \text{— par (19) : } h^* &= 0,045 \text{ 12 ;} \\ \text{— et enfin : } \delta &= 3,622 \times 10^3 \mu^2/[\sigma^2 (\varepsilon/k)] \\ &= 0,221. \end{aligned}$$

■ À la température 383 K, $T^* = 0,965$, $C_p^0/R = 11,1$.

L'application de l'équation (13) conduit à $\Omega^{(2,2)*} = 1,666 \text{ 4}$ et la viscosité (2) est $\eta = 1,02 \times 10^{-5} \text{ PI}$.

Par (18) et (21), on obtient $f_{\text{int}} = 1,202$ et $f_p = 0,995$ et par (20), la conductivité thermique $\lambda = 1,42 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

On peut vérifier que ces valeurs de η et λ sont **valables jusqu'à 2,1 bar**.

■ À la température de 1 200 K, $T^* = 3,023$, $C_p^0/R = 20,59$.

La même démarche fournit les valeurs :

$$\Omega^{(2,2)*} = 1,040 \text{ 5} \quad \eta = 2,89 \times 10^{-5} \text{ PI ;}$$

$$f_{\text{int}} = 1,247, \quad f_p = 0,998, \quad \lambda = 7,51 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Ces valeurs de η et λ sont **valables jusqu'à 7 bar**.

9. Conclusion

Il est possible de calculer les propriétés de transport des gaz à pression modérée et à température quelconque sans sortir du cadre de la théorie cinétique des gaz. Il a été toutefois nécessaire d'introduire, en exploitant la loi des états correspondants, des formulations nouvelles [(17) (18) (20) (21) et (37)] concernant la conductivité thermique des gaz purs et des mélanges.

Les exemples traités ne concernent que des mélanges binaires pour éviter de longs développements, mais il n'y a aucune limitation au nombre des constituants du mélange.

Les résultats sont obtenus avec une précision qui atteint celle des meilleures expérimentations que l'on sait être très délicates dans le cas de la conductivité thermique.

Références bibliographiques

- [1] CHILDS (G.E.) et HANLEY (H.J.M.). – *Applicability of dilute gas transport property tables to real gases*. Cryogenics 8, p. 94-97 (1968).
- [2] HIRSCHFELDER (J.O.), CURTIS (C.F.) et BIRD (R.B.). – *Molecular theory of gases and liquids*. New York, 2^e éd., John Wiley (1965).
- [3] SVEHLA (R.A.). – *Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperature*. NASA Technical Report R-132 (1962).
- [4] TOULOUKIAN (Y.S.), SAXENA (S.C.) et HESTERMANS (P.). – *Thermophysical properties of matter : Viscosity*. IFI/PLENUM, vol. 11 (1975).
- [5] TOULOUKIAN (Y.S.), LILEY (P.E.) et SAXENA (S.C.). – *Thermophysical properties of matter : Thermal conductivity*. IFI/PLENUM, vol. 3 (1970).
- [6] NEUFELD (P.D.), JANSEN (A.R.) et AZIZ (R.A.). – *Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals for the (12-6) potential*. J.Chem. Phys. 57, p. 1100-1102 (1972).
- [7] REID (R.C.), PRAUSNITZ (J.M.) et POLING (B.E.). – *The properties of gases and liquids*. 4^e éd., Mc Graw Hill (cas de l'isopentane : p. 507) (1987).
- [8] GOMEZ-NIETO (M.) et THODOS (G.). – *Generalized vapor pressure behavior of substances between their triple points and critical points*. AIChE Journal 23, p. 904-913 (1977).
- [9] MONCHICK (L.) et MASON (E.A.). – *Transport properties of polar gases*. J. Chem. Phys. 35, p. 1676-1697 (1961).
- [10] BROKAW (R.S.). – *Predicting transport properties of dilute gases*. Ind. Eng. Chem. Process Design Devel. 8, p. 240-253 (1969).
- [11] GOSSE (J.). – *Sur l'évaluation des paramètres σ et ε du potentiel (12-6-3)*. C.R. Acad. Sc. Paris, 306 II, p. 403-405 (1988).
- [12] WILKE (C.R.). – *A viscosity equation for gas mixtures*. J. Chem. Phys. 18, p. 517-519 (1950).
- [13] HIRSCHFELDER (J.O.). – *Proceedings of Joint Conference on thermodynamic and transport properties of fluids*. Institution of Mechanical Engineers, London, p. 133-141 (1958).
- [14] TRAPPENIERS (N.J.), BOTZEN (A.), TEN SELDAM (C.A.), VAN DEN BERG (H.R.) et VAN OOSTEN (J.). – *Corresponding states for the viscosity of noble gases up to high densities* ; Physica 31, p. 1681-1691 (1965).