

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Dans les gaz rejetés dans l'atmosphère par les industries et les véhicules automobiles, les oxydes d'azote et de soufre (NO_x et SO_x) bien que minoritaires devant les molécules dominantes du gaz (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2) réagissant avec elles et se transforment en acide (nitrique, sulfurique ou autre) hautement nocifs. L'un des procédés permettant la réduction de ces oxydes est l'utilisation des plasmas. En effet, le canal ionisé généré en amont du passage des streamers successifs est un milieu chimiquement très réactif, dans lequel les électrons libres énergétiques, ionisent, excitent et dissocient les molécules majoritaires du gaz. L'efficacité de cette méthode découle du fait que les radicaux actifs formés ont une durée de vie suffisamment longue pour pouvoir décomposer les espèces polluantes.

En plus de l'ensemble des processus chimiques initiés par la décharge, les collisions élastiques particules chargées – particules neutres ainsi que la relaxation des états excités (électroniques et vibrationnels) en énergie thermique, accroissent la température du gaz et génèrent une dynamique des neutres. Cette augmentation de température modifie totalement les taux de production et de création de certaines espèces chimiques, dans la mesure où les coefficients de réaction chimique qui mettent en jeu ces espèces, peuvent varier exponentiellement avec la température du gaz. Dans ces conditions, toute variation de température se répercute sur l'ensemble de la cinétique chimique de réduction des oxydes à cause de la forte interconnexion des équations cinétiques.

Nous analysons la composition suivante :

77% de N_2 , 5% de H_2O , 10% CO_2 et 08% de O_2 .

Ensuite nous la comparons à la composition :

74% de N₂, 6% de H₂O, 14% CO₂ et 06% de O₂.

Le modèle cinétique prend en compte 11 espèces dont les électrons et les particules neutres, réagissent entre elles suivant plusieurs réactions. Dans ce modèle, les coefficients de réactions associés à chaque processus chimique sont une donnée de base indispensable pour résoudre le problème posé. Une majorité de ces coefficients, notés K_α sont issus de la littérature ([23], [24], [25]) où ils sont donnés sous la forme d'Arrhenius, c'est-à-dire en fonction d'une température T et de trois paramètres K, η , θ , ils s'écrivent :

$$K_\alpha (T) = K T^\eta \exp \left(-\frac{\theta}{T} \right) \quad (\text{IV-1})$$

Dans cette formulation, T est la température de l'espèce la plus « chaude » intervenant à gauche de la réaction. Dans le cas d'une réaction entre électrons et une espèce lourde (ion ou neutre), c'est la température électronique qui gouverne le processus. Dans le cas de réactions entre espèces lourdes (neutres, ions négatifs et positifs) T est la température du gaz dans l'hypothèse où $T_{ions} \cong T_{neutres} \cong T$

L'ensemble des réactions constituant le modèle cinétique est donnée dans l'annexe A du manuscrit. Le modèle de cinétique chimique se compose de 11 espèces chimiquement réactives. Ces différentes espèces sont les électrons (e), les atomes (N, O, C, H) et les molécules à l'état fondamental (N₂, O₂, O₃, CO, H₂O, CO₂). Dans ces conditions, l'évolution temporelle de la concentration de chaque espèce, est donnée par la résolution d'un système de 11 équations différentielles du premier ordre. Ce système s'écrit d'une manière condensée sous la forme :

$$\frac{dN(t)}{dt} = F(t, N) \quad (\text{IV-2})$$

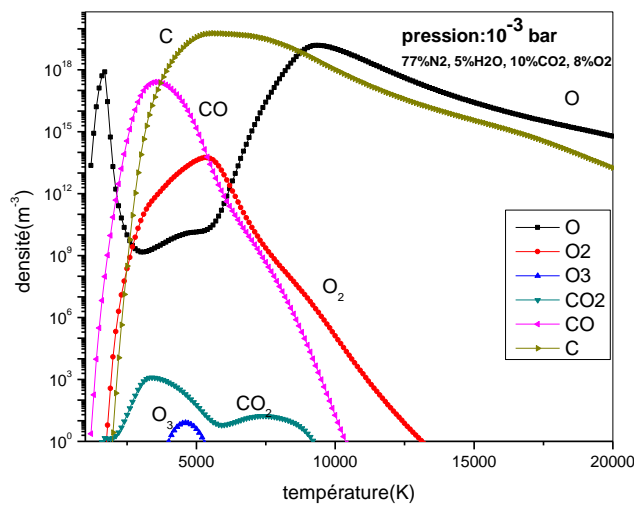
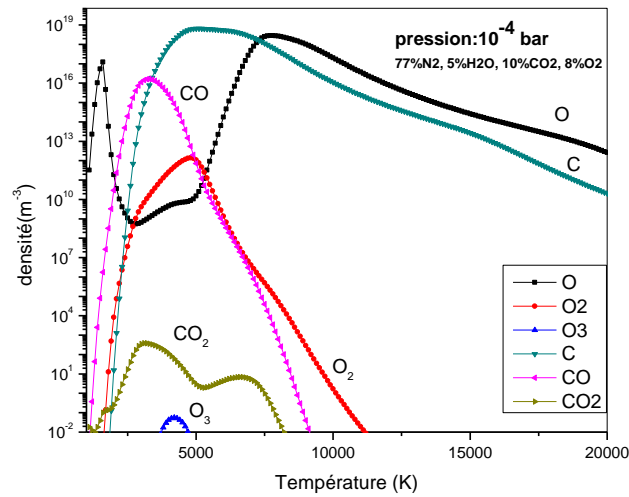
Où N (t) représente la densité des espèces considérées dans le plasma à l'instant t. F (t, N) le terme source fonction des coefficients de réactions.

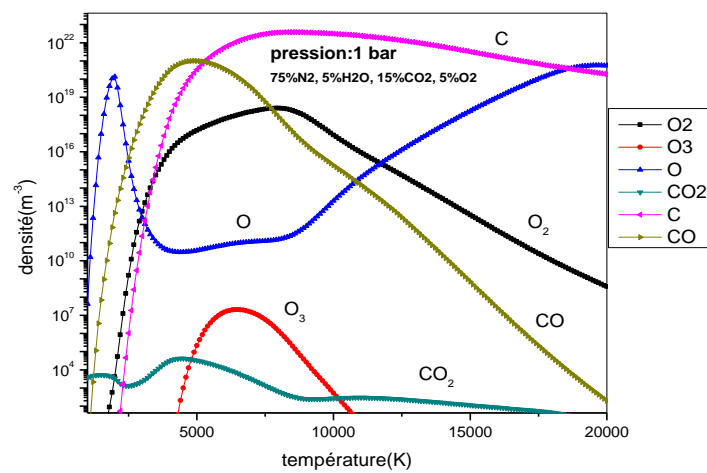
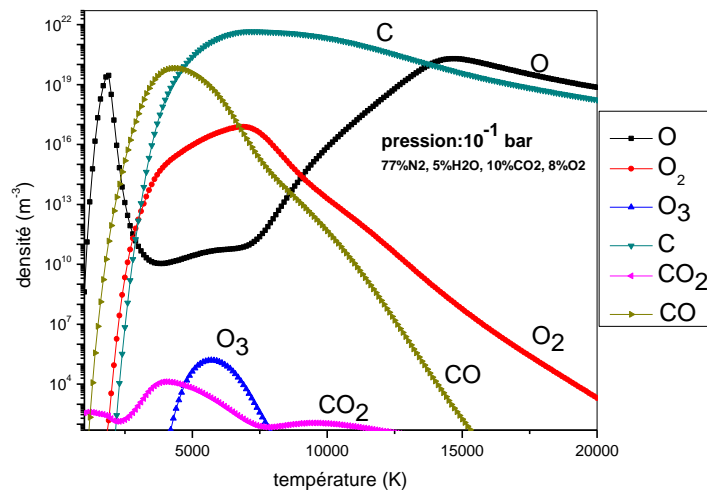
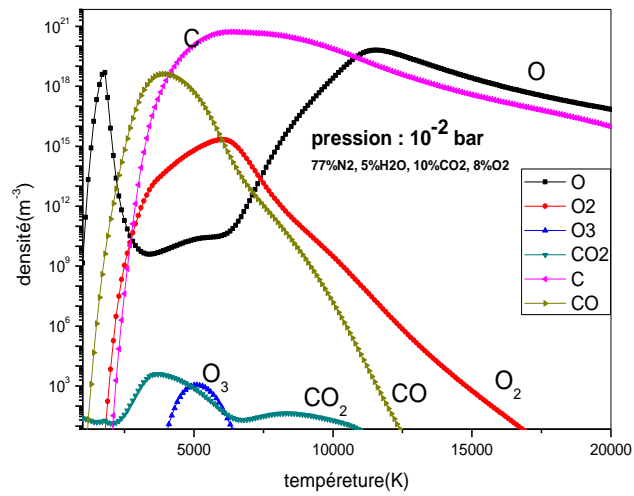
IV.2. évolution de la densité

Nous analysons l'évolution des diverses espèces présentes dans la première composition (O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O, C, N, O, H, O₃ et électrons) en fonction de la pression du milieu. Nous faisons évoluer la pression de 0.0001 bar jusqu'à 100 bar et la température de 1000 à 20 000K.

IV.2.1. Etude de la 1^{ère} composition

IV.2.1.1. Cas des espèces C, CO, CO₂, O, O₂ et O₃





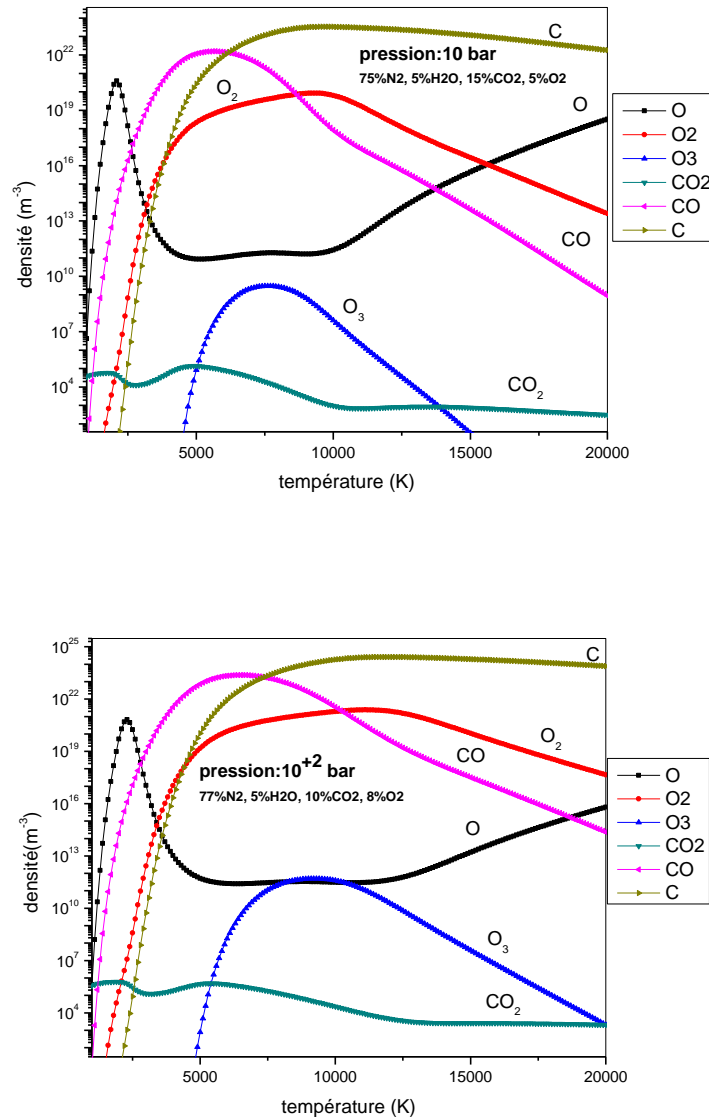


Figure (IV- 1) Evolution de la densité des espèces O, O₂, O₃, C, CO et CO₂ en fonction de la température pour les pressions 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹, 1, 10⁺¹, 10⁺² bar

La figure IV.1. représente l'évolution de six espèces O, O₂, O₃, C, CO et CO₂ en fonction de l'énergie des électrons (1000 – 20000 K) et pour des pressions variables : 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹, 1, 10⁺¹, 10⁺² bar.

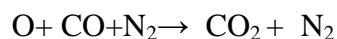
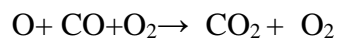
Nous observons sur le premier graphe (pression : 10⁻⁴ bar) que la densité de la molécule d'oxygène O₂ évolue en deux phases. La première consiste en une augmentation entre (1600 - 4800 K), ensuite une diminution jusqu'à 11100K pour la deuxième étape, l'évolution

s'annule à cette température. Nous observons que la création d'O₂ étant plus rapide que sa diminution.

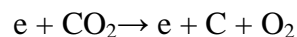
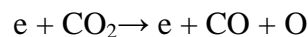
Pour la molécule d'ozone O₃ nous distinguons une faible évolution entre 3800 et 4600K. En effet, la densité de O₃ augmente rapidement jusqu'à 4200K ensuite elle diminue avec la même vitesse jusqu'à 4600K.

Quant à l'atome d'oxygène O nous remarquons plusieurs phases. Tout d'abord entre 1000 et 1600 K il y a la création de O, qui est due essentiellement à la réaction de dissociation de O₂ (R8). Ensuite il diminue avec la même vitesse jusqu'à 2800 K puis augmente avec une faible vitesse (2800 – 4800 K), cette évolution est due aux réactions de O₂ et O₃. Cette évolution continue à augmenter avec une vitesse plus faible que la précédente (4800 – 7600 K) et enfin diminue très lentement jusqu'à 20000 K.

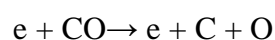
Nous observons que la molécule de CO₂ présente une petite augmentation entre (1400 – 3200 K) puis diminue jusqu'à 5200K. ensuite, à partir de cette température la densité évolue faiblement jusqu'à la température 6700K puis diminue et s'annule à la température 8200 K. l'augmentation de la densité de molécule CO₂ est due essentiellement aux réactions :



leur diminution est due aux réactions de dissociations :

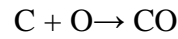
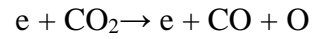


Pour la molécule CO nous remarquons deux étapes : la première étape entre (1200-3300K) il y a une augmentation rapide de CO, qui est due à la réaction et à la réaction de dissociation de la molécule CO₂. Dans la deuxième étape la densité diminue avec une vitesse plus lente jusqu'à 9100K où elle s'annule à cause de la réaction de dissociation.

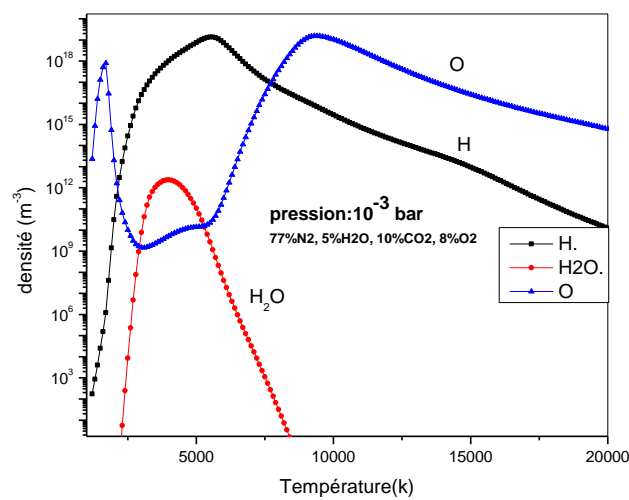
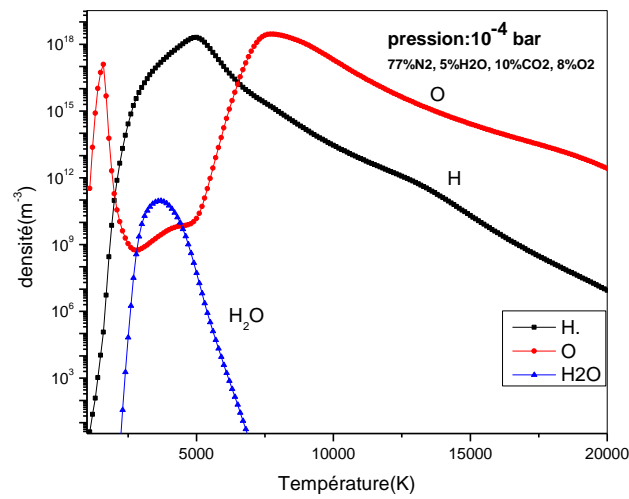


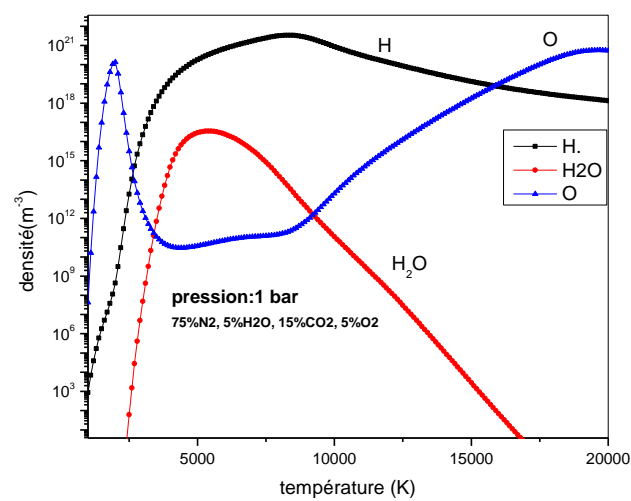
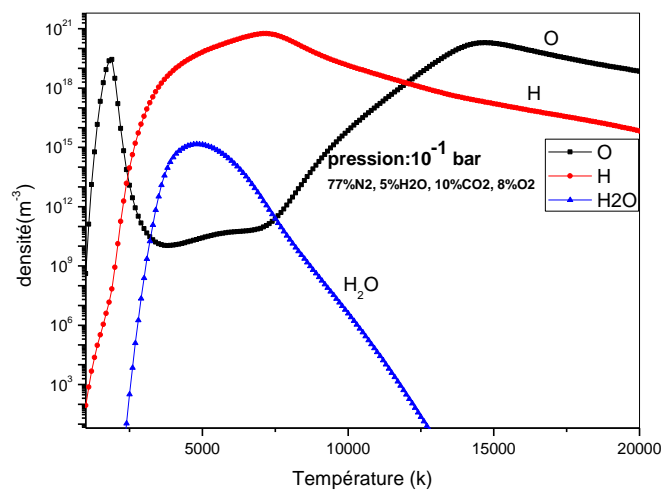
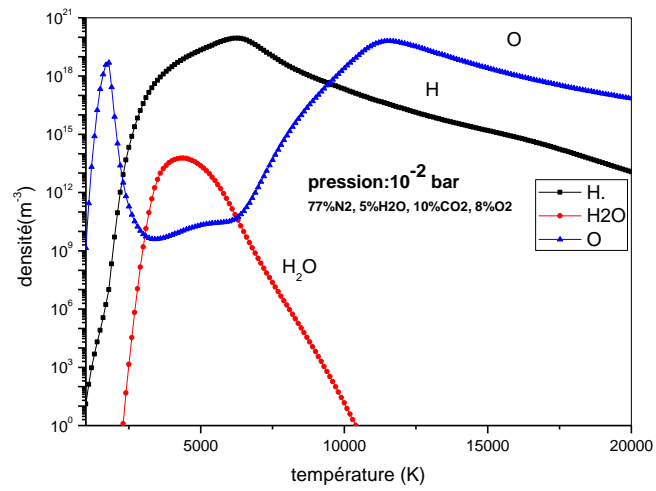
Nous constatons la même évolution pour l'atome de carbone C qu'avec la molécule CO. La densité d'abord augmente rapidement entre (1900 – 4800 K) à cause de la réaction de

dissociation de CO et les réactions de dissociation de CO₂, ensuite elle diminue très lentement jusqu'à 2000K. Cette évolution due aux réactions de recombinaison de C, O, CO.



IV.2.1.2. Cas des espèces O, H₂O et H





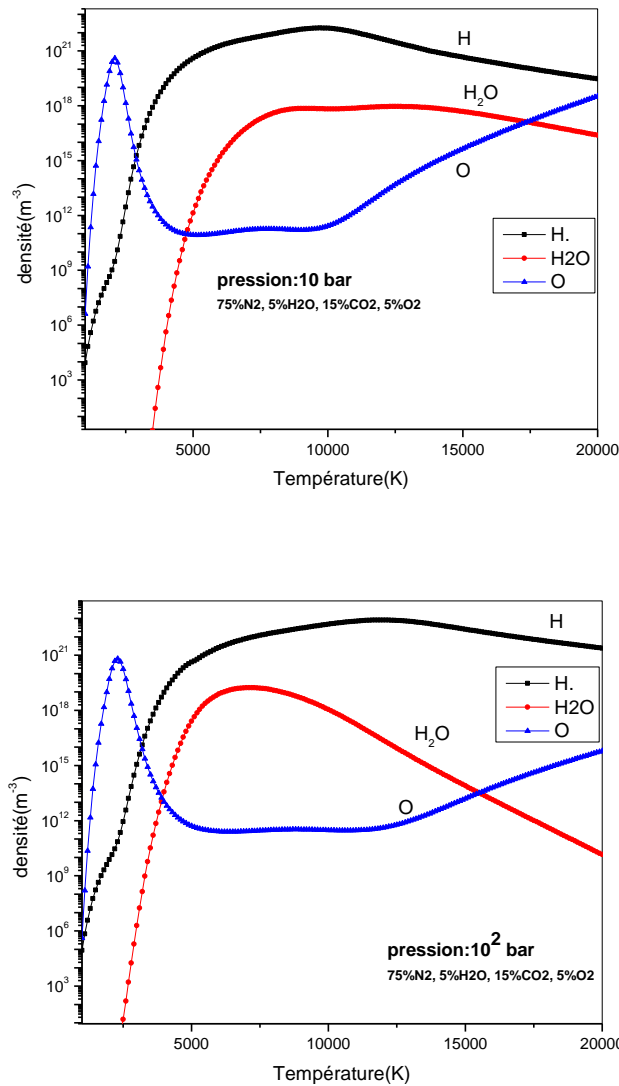
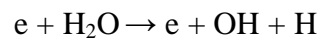
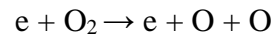


Figure (IV- 2) Evolution de la densité des espèces O, H et H₂O en fonction de la température pour les pressions 10⁻⁴,10⁻³ ,10⁻² 10⁻¹ , 1, 10⁺¹ ,10⁺² bar

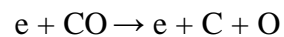
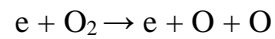
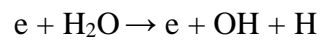
La figure IV.2. représente l'évolution des espèces O, H et H₂O en fonction de l'énergie des électrons (1000 – 20000 K) pour les pressions 10⁻⁴ ,10⁻³ 10⁻² 10⁻¹ ,10⁺⁰ ,10⁺¹ ,10⁺² bar . Nous remarquons que la densité de l'atome H évolue en deux étapes. La première étape consiste en une augmentation jusqu'à 5000 K ensuite une diminution jusqu'à 20000K pour la deuxième étape. L'augmentation de H étant plus rapide que sa diminution. En effet, la création de l'atome d'hydrogène est due à la dissociation de H₂O suivant la réaction :



Pour l'atome d'oxygène O nous remarquons plusieurs phases. Tout d'abord entre 1000 et 1600 K il y a la création de O, qui est due essentiellement à la réaction de dissociation de O₂ :

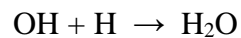


La densité diminue avec la même vitesse jusqu'à 2800 K puis augmente avec une faible vitesse entre 2800 K – 4800 K. Cette évolution est due aux réactions de dissociation de H₂O de O₂ et de CO :

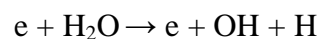


La densité continue à augmenter avec une vitesse plus faible que la précédente entre 4800K – 7600 K, ensuite elle diminue très lentement jusqu'à 20000 K.

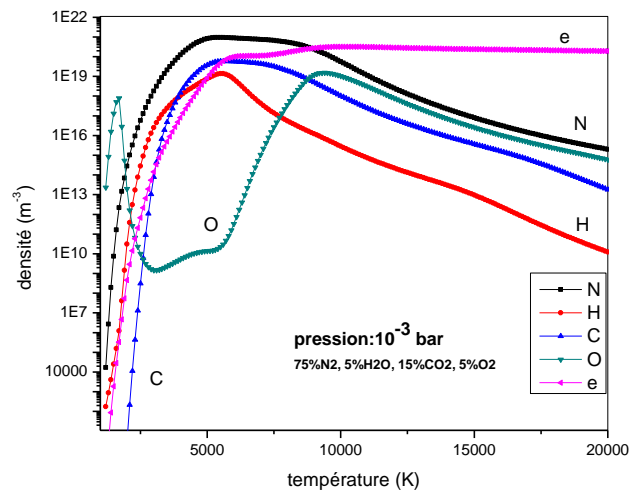
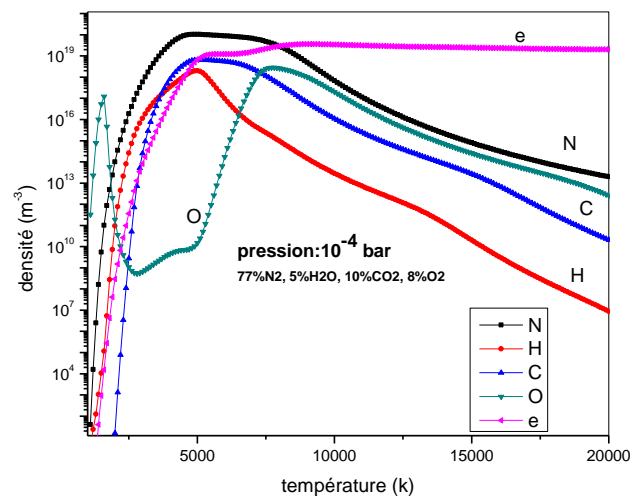
Pour la molécule H₂O nous remarquons deux étapes d'évolution. Pour la première étape la densité augmente entre 2300 et 5000K, cette croissance est due à la réaction de recombinaison de OH et O :

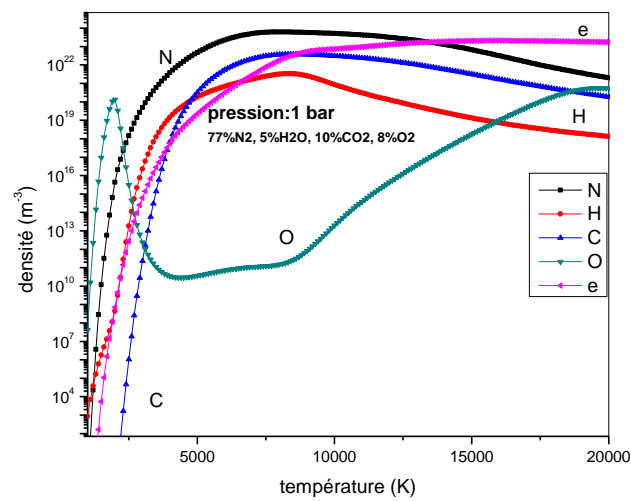
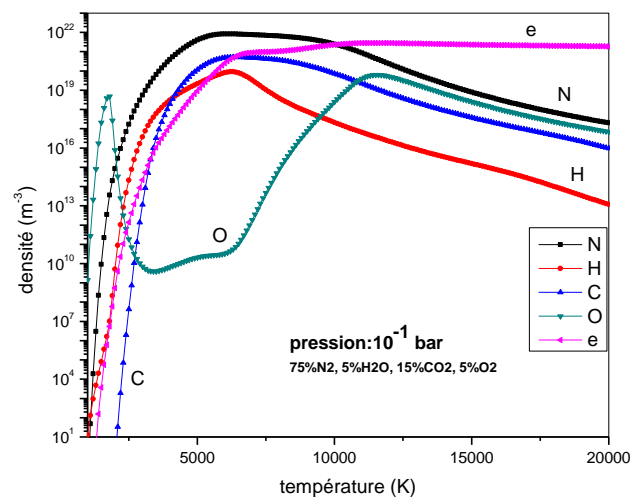
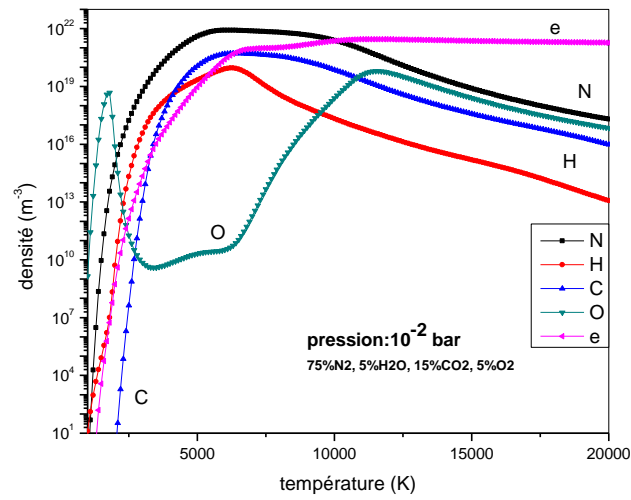


Pour la deuxième étape, nous observons une diminution qui s'effectue à partir de 6000K jusqu'à 20000K. Cette diminution de la densité de la molécule H₂O est liée à la réaction de dissociation :



IV.2.1.3. Cas des espèces O, N, H, C et électrons





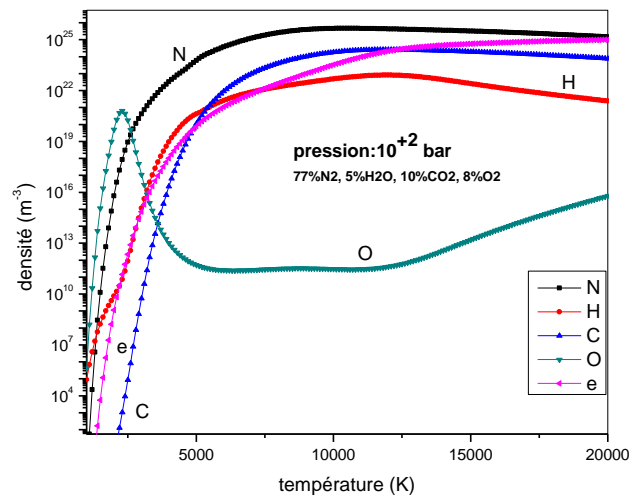
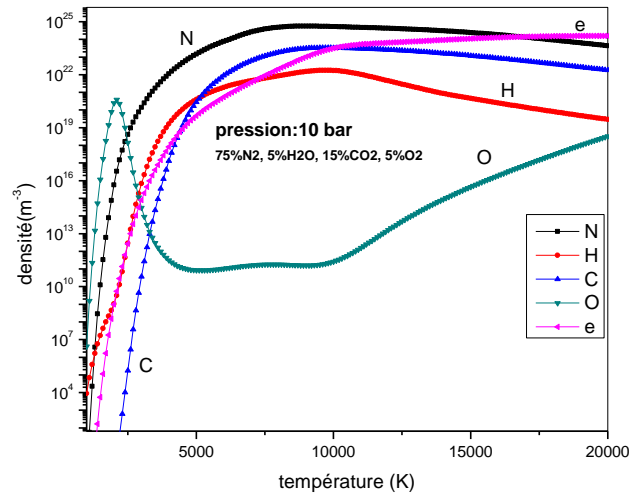


Figure (IV- 3) Evolution de la densité des espèces N, H, C, O et électrons en fonction de la température pour les pressions $10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10^{+1}, 10^{+2}$ bar

La figure IV.3. représente l'évolution des espèces N, H,C,O et des électrons en fonction toujours de la température (1000K – 20000 K) et pour les pressions $10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{+0}, 10^{+1}, 10^{+2}$ bar .

Nous remarquons pour l'atome N que son évolution passe par trois étapes :

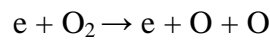
- une augmentation entre 1000 et 5000K pour toutes les pressions.
- une stabilisation qui dépend de la pression considérée.

-une diminution jusqu'à 20000K plus ou moins importante selon la pression.

Pour l'atome H, nous remarquons que la densité évolue presque de la même façon que l'atome d'azote N. La différence concerne uniquement les valeurs de la densité qui sont plus faibles que celles de l'azote.

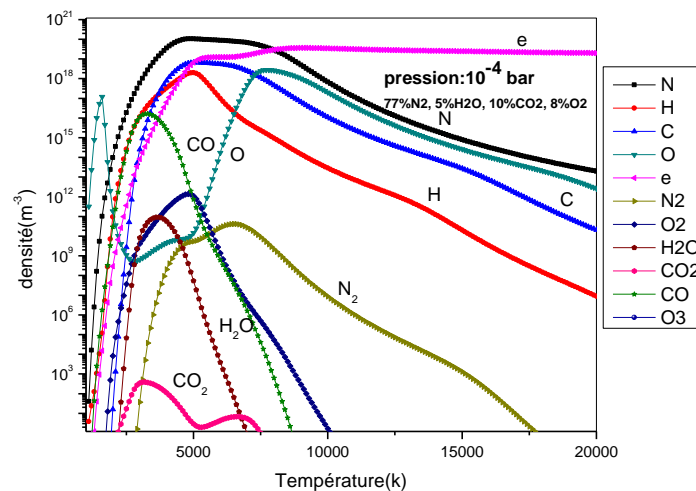
Nous remarquons la même chose pour l'atome de C, où l'évolution de la densité suit à peu près la même allure que celle de N et H. Les valeurs se rapprochent plus de N que de H.

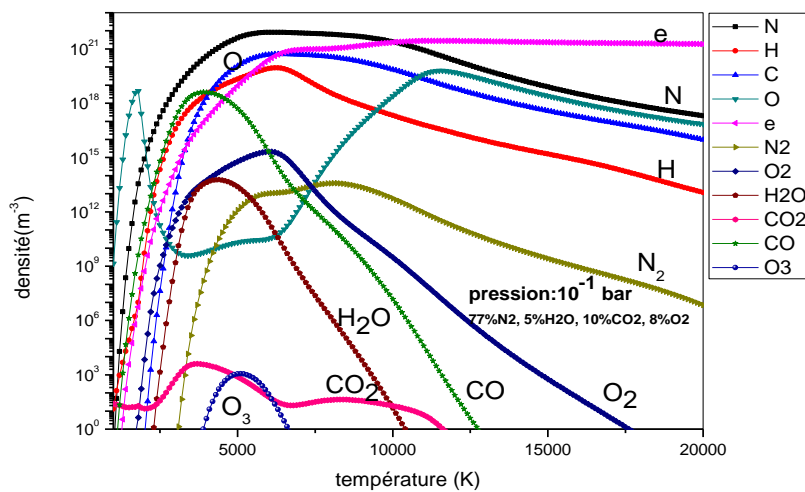
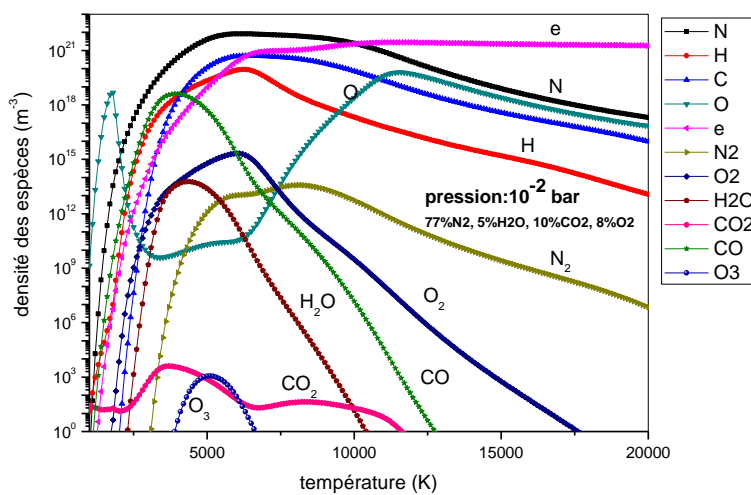
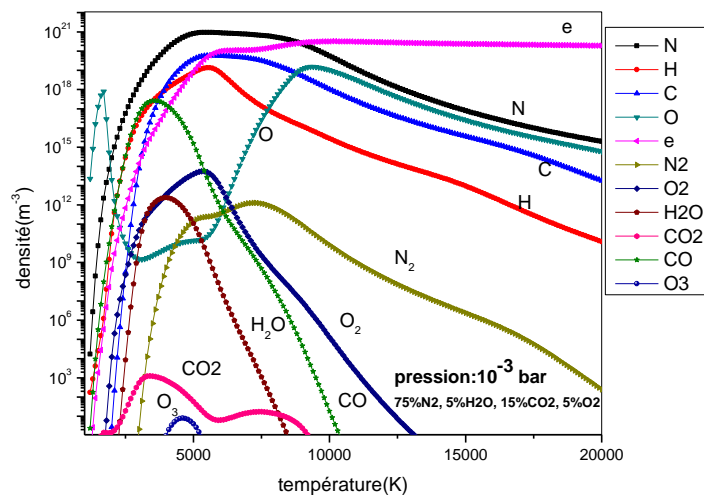
Quant à l'atome d'oxygène O nous remarquons plusieurs phases. Tout d'abord entre 1000 et 1600 K il y a une augmentation de la densité de O à cause toujours de la réaction de dissociation de O₂ :

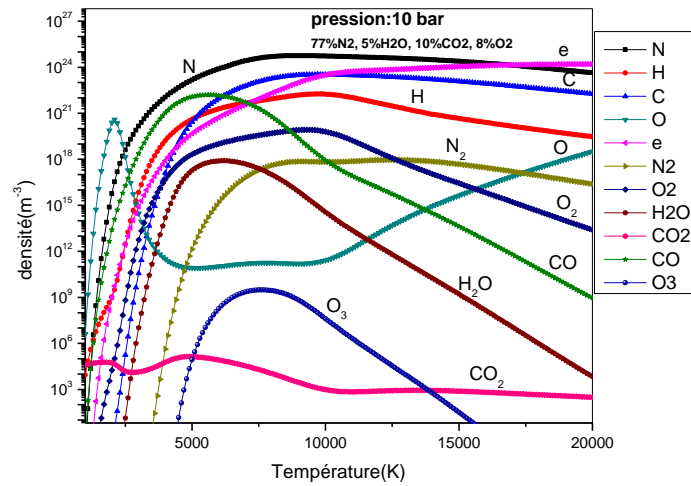
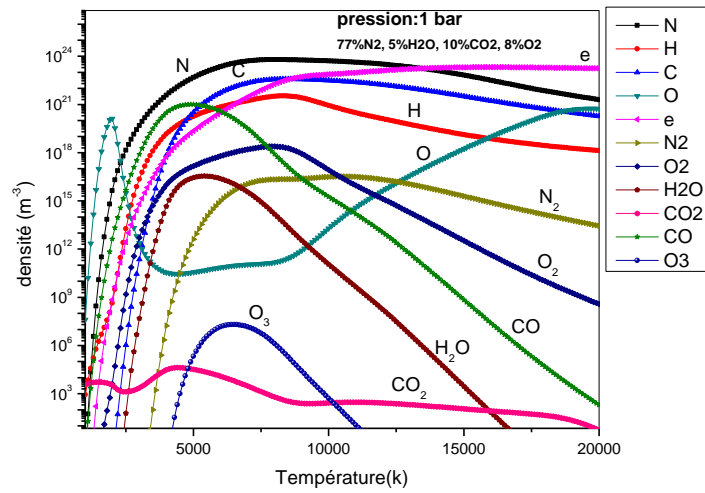


Ensuite elle diminue avec la même vitesse jusqu'à environ 4800 K selon la pression considérée. Cette diminution est liée à la consommation de O dans d'autres réactions de création d'autres espèces, surtout les oxydes d'azote. Puis à nouveau la densité commence à augmenter, d'abord légèrement selon la pression considérée, ensuite fortement jusqu'à 20000K.

IV.2.1.4. cas de toutes les espèces







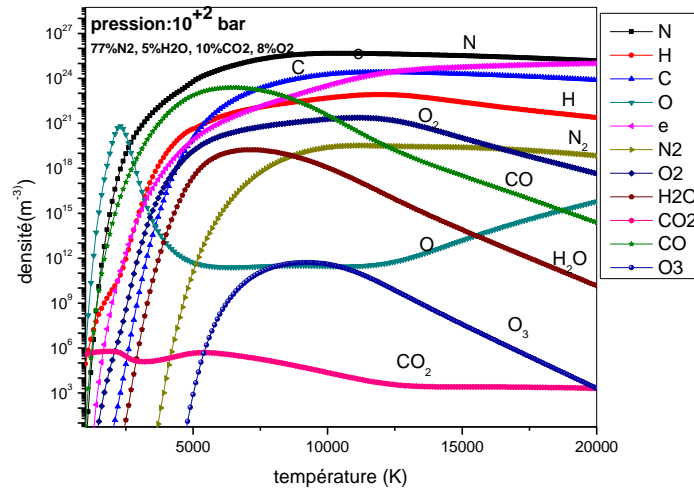


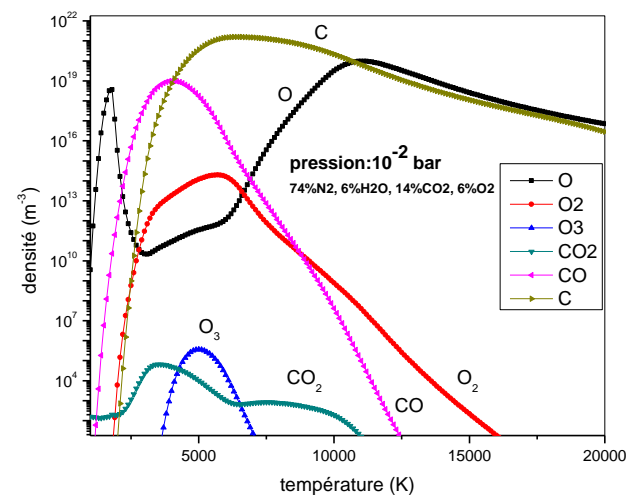
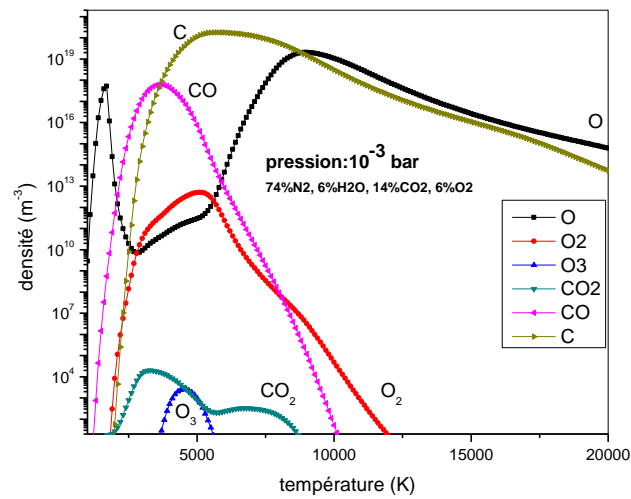
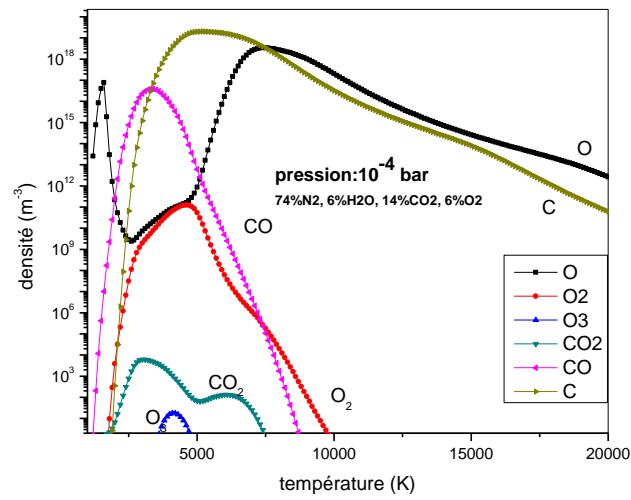
Figure (IV- 4) Composition des espèces du mélange en fonction de la température
 Pour la pression 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 10^{+0} , 10^{+1} , 10^{+2} bar

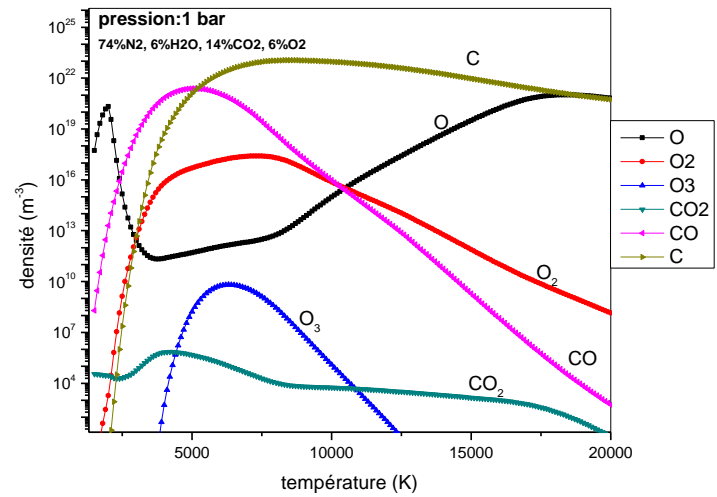
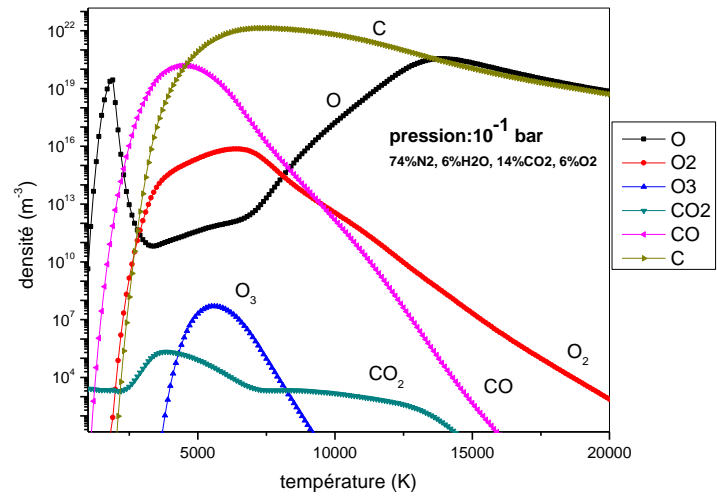
Sur la figure IV.4. nous avons représenté l'évolution des différentes espèces toujours en fonction de la température et pour différentes pressions (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1 , 10^{+1} , 10^{+2} bar).

Nous observons de façon globale sur cette figure que l'atome d'azote est presque toujours majoritaire, que la molécule CO_2 est minoritaire, et que la molécule CO se réduit de façon plus ou moins forte avec la pression.

IV.2.2. Etude de la 2^{ème} composition :

IV.2.2.1. Cas des espèces C, CO, CO₂, O, O₂ et O₃ :





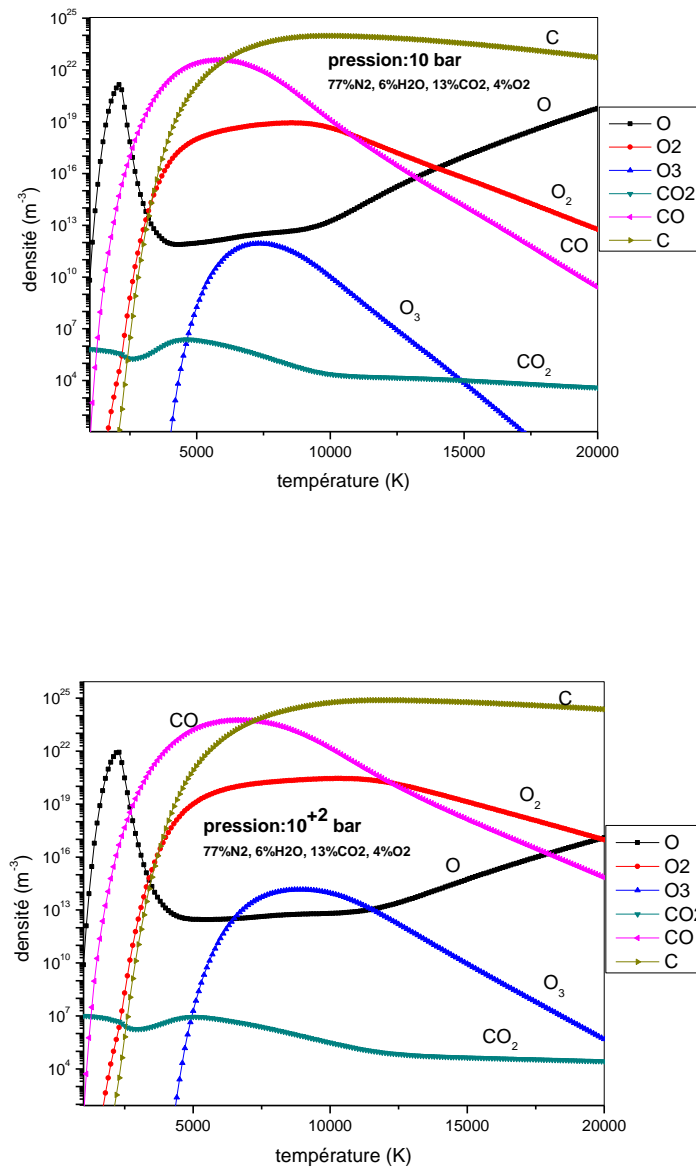
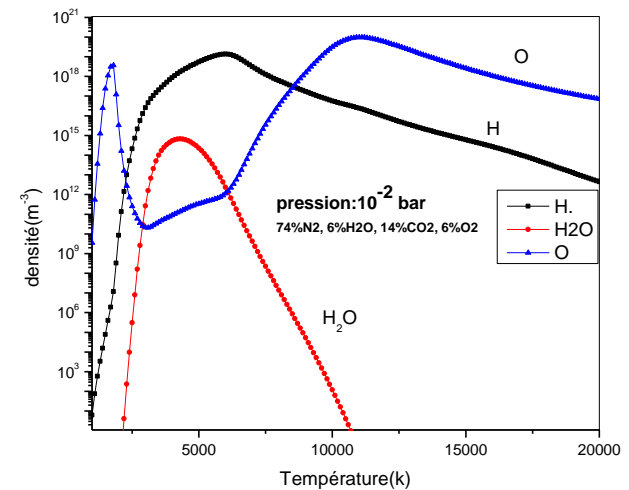
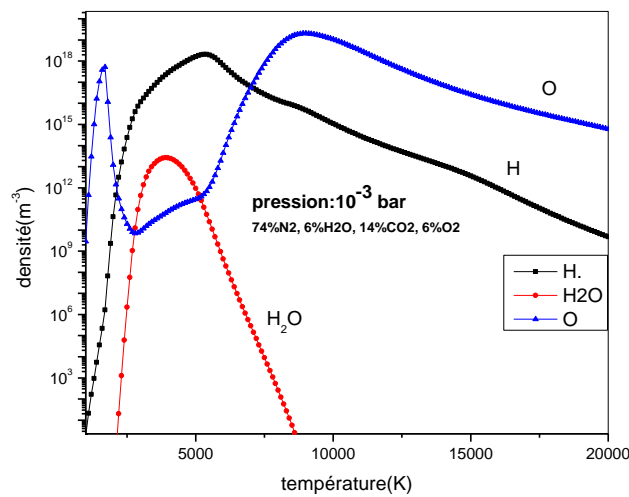
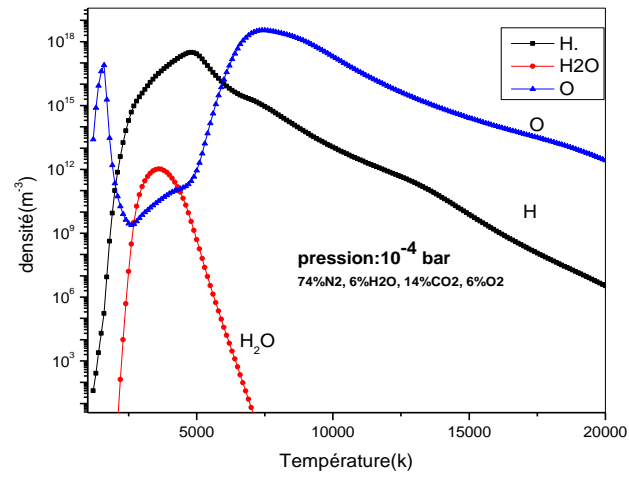
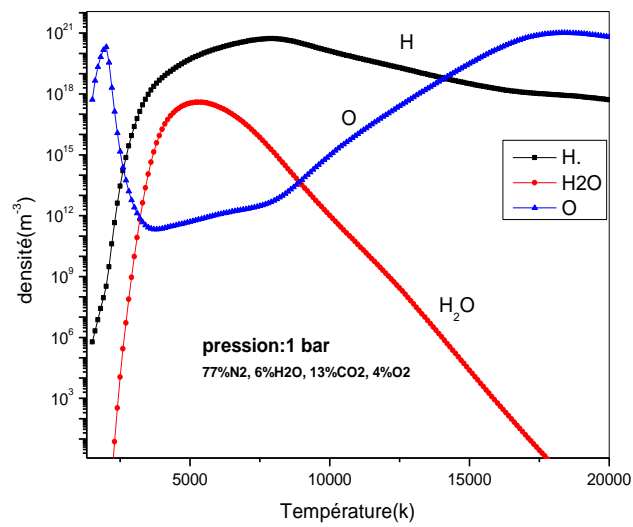
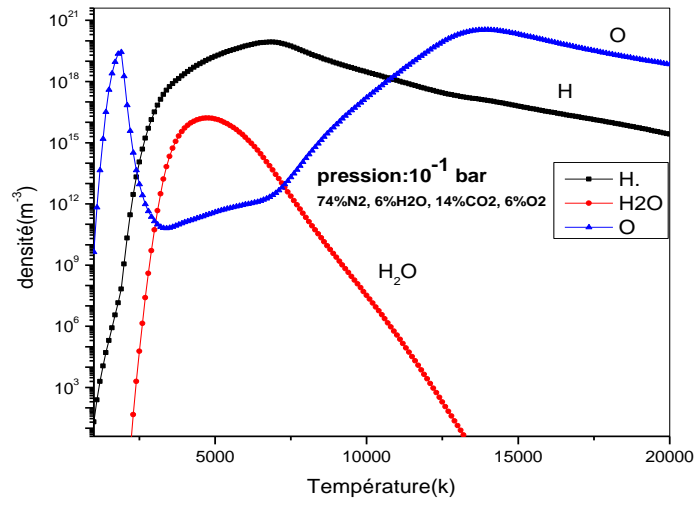


Figure (IV- 5) Evolution de la densité des espèces O, O₂, O₃,C,CO et CO₂ en fonction de la température pour la pression 10⁻⁴, 10⁻³, 10⁻², 10⁻¹, 10⁰, 10⁺¹, 10⁺² bar

IV.2.2.2. Cas des espèces O, H₂O et H





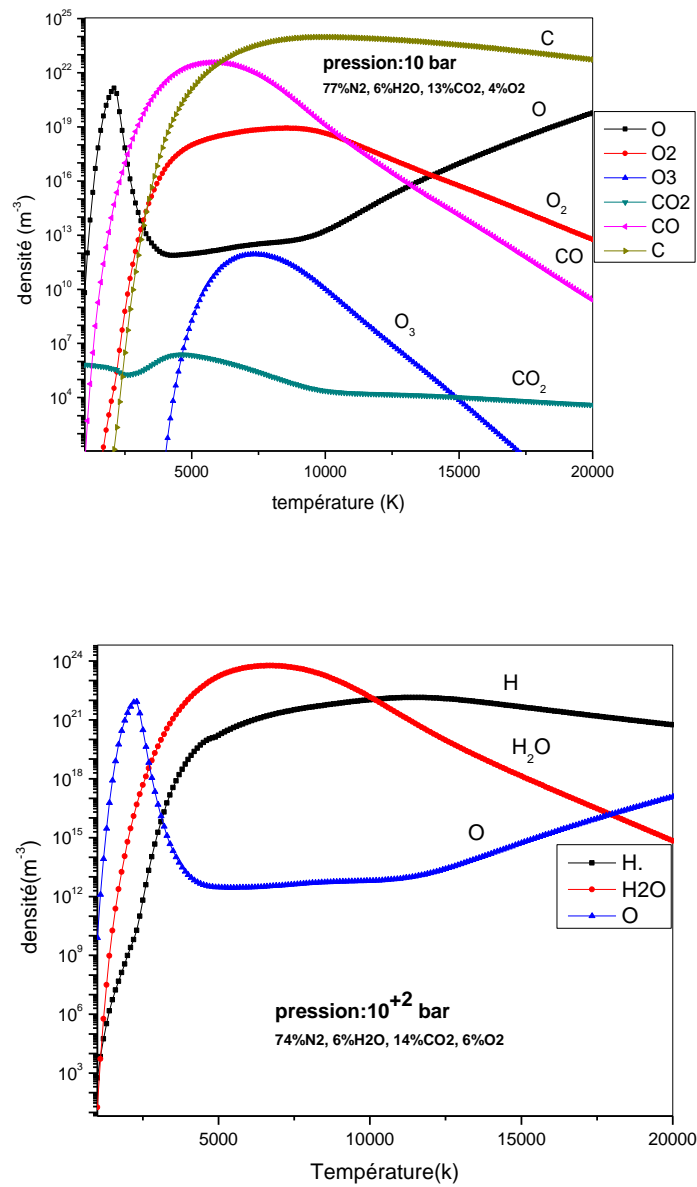
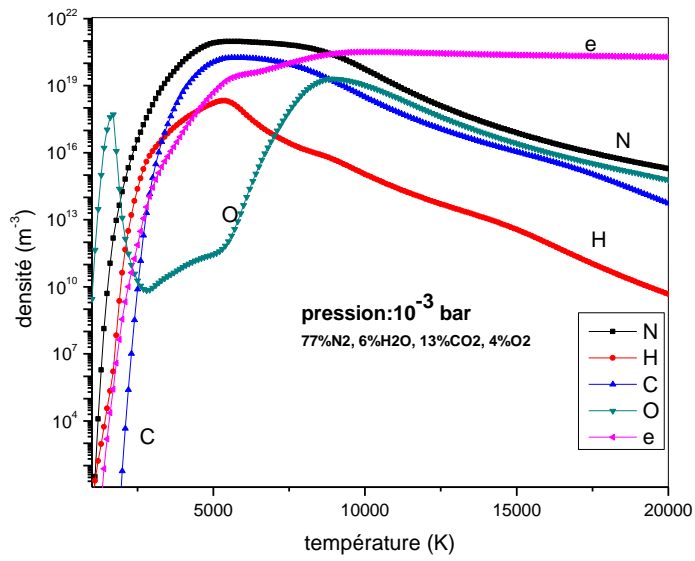
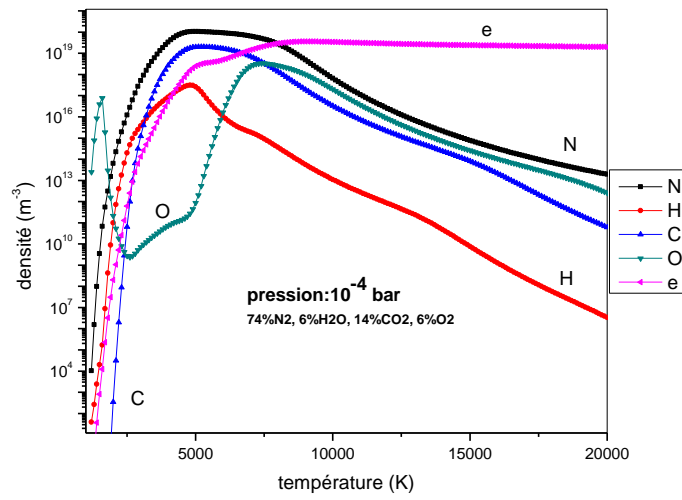
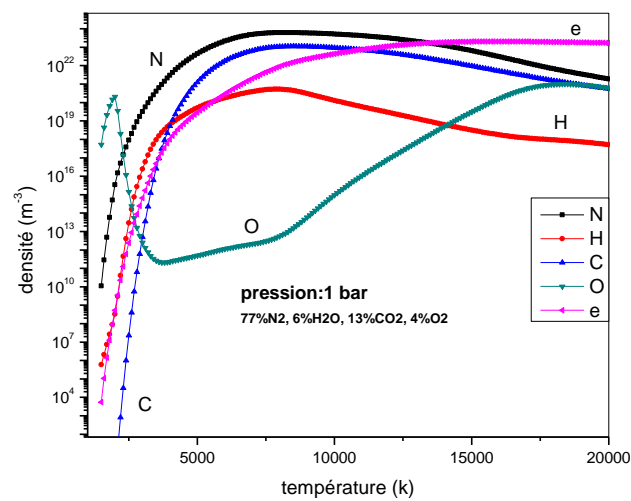
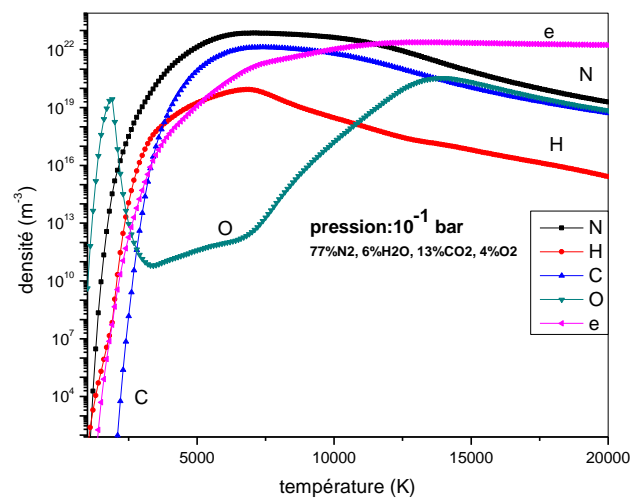
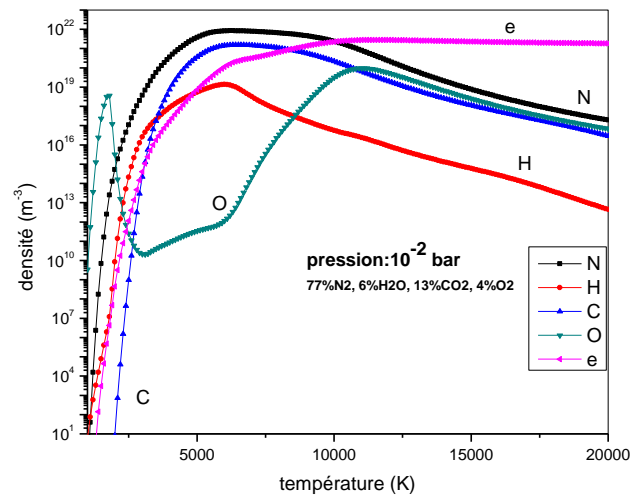


Figure (IV- 6) Evolution de la densité des espèces O, H et H_2O en fonction de la température pour la pression $10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^0, 10^1, 10^2$ bar

IV.2.2.3. Cas des espèces O, N, H, C et e





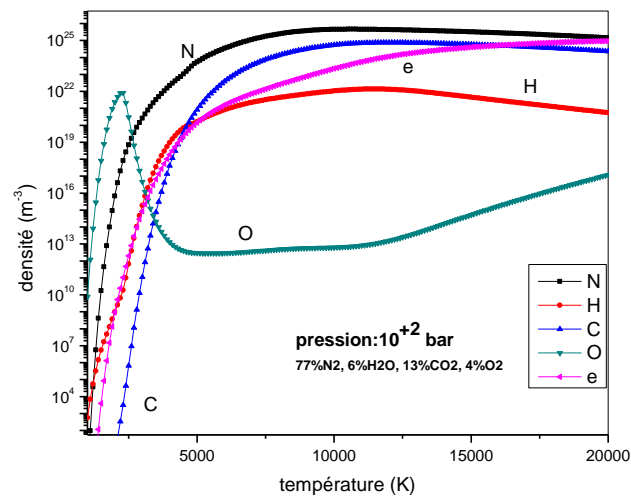
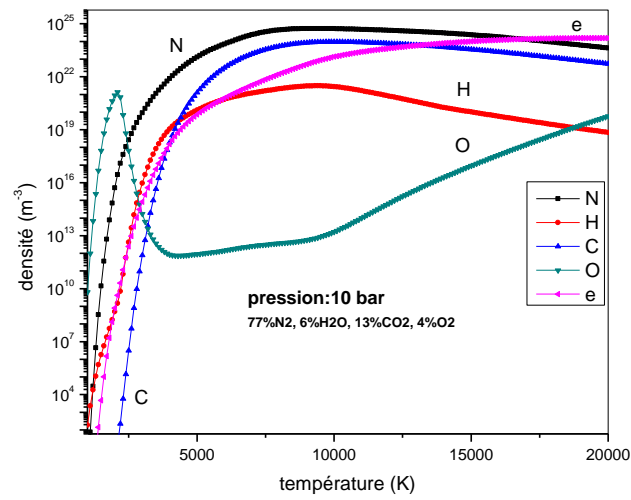
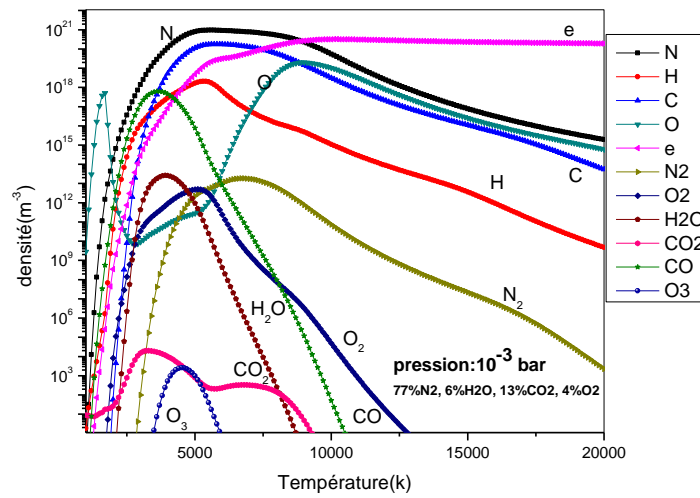
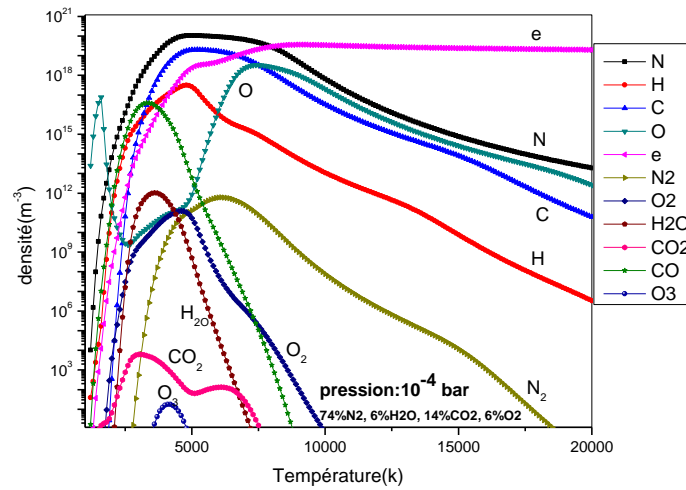
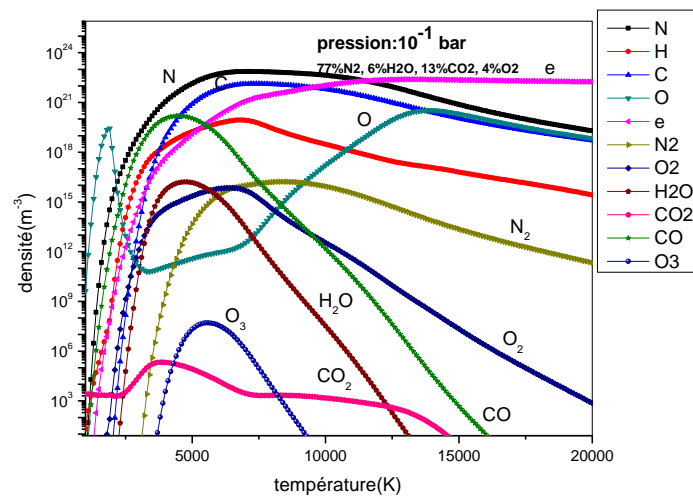
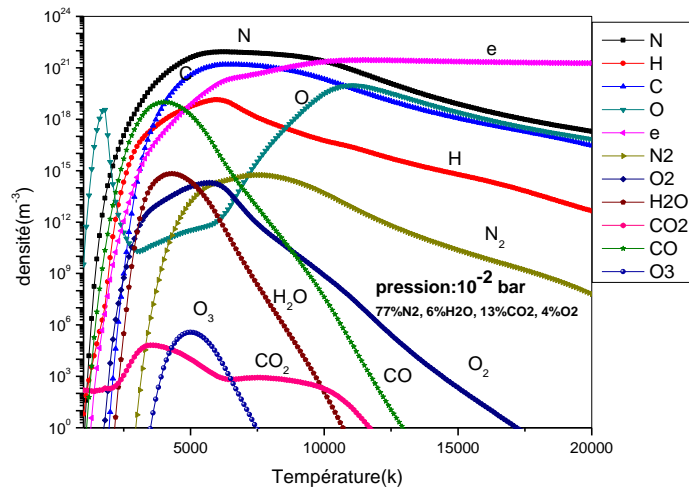
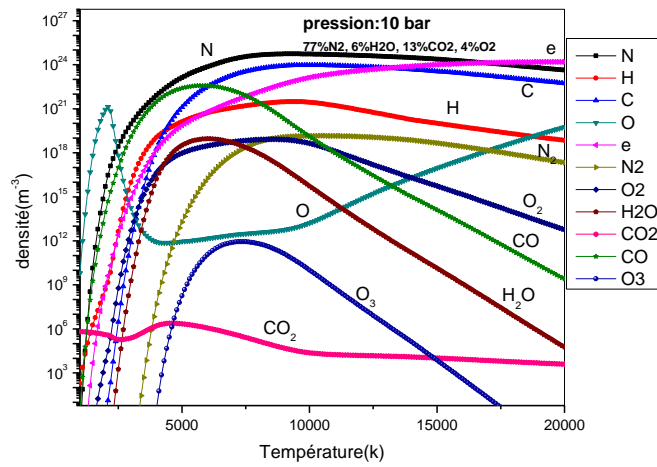
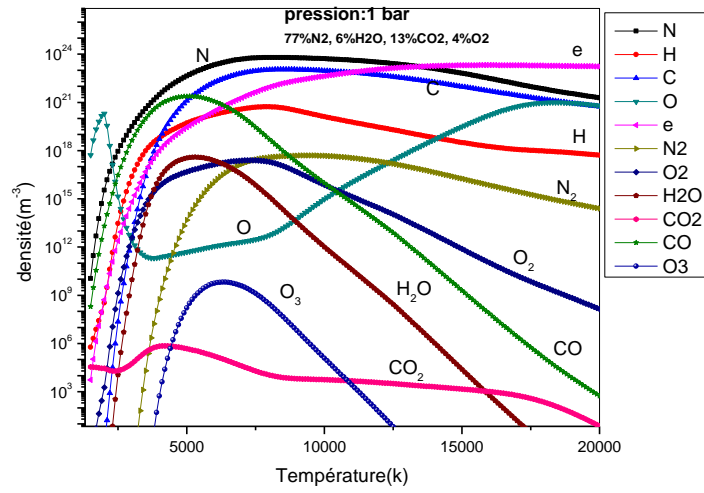


Figure (IV- 7) Evolution de la densité des espèces N, H, C,O et e en fonction de la température pour la pression $10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{+0}, 10^{+1}, 10^{+2}$ bar

IV.2.2.4. Cas de toutes les espèces :







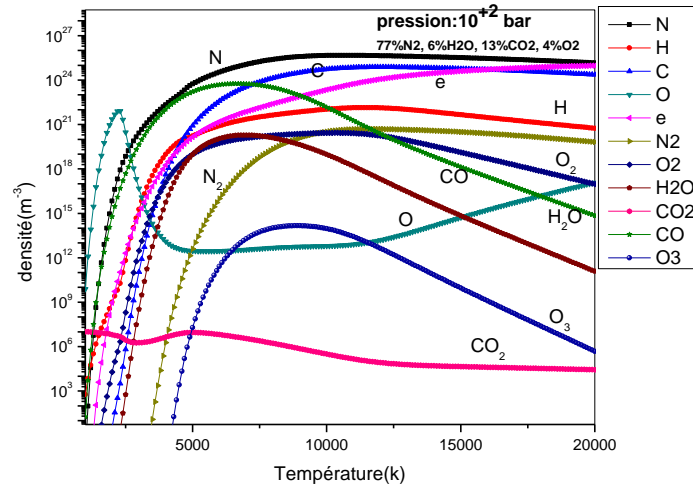


Figure (IV- 60) Composition des espèces du mélange en fonction de la température

Pour la pression $10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{+0}, 10^{+1}, 10^{+2}$ bar

Comparaison entre les deux compositions :

Pour valider notre programme, nous comparons deux compositions pour deux pressions choisies : 10^{-4} bar et 10^{+2} bar et trois températures : 1200K, 10000K et 20000K. Nous avons choisis quatre espèces : CO_2 , O_2 , CO, et H_2O . Les valeurs sont résumées dans le tableau IV.1.

		1 ^{ere} composition	2 ^{eme} composition	1 ^{ere} composition	2 ^{eme} composition
		10 ⁻⁴ bar	10 ⁻⁴ bar	10 ⁺² bar	10 ⁺² bar
CO ₂ (m ⁻³)	1200 K	0.0123	0.3513	479100	110 ⁷
	10000 K	3.193 10 ⁻⁸	3.685 10 ⁻⁸	23540	319300
	20000 K	1.9993 10 ⁻²⁹	2.282 10 ⁻²⁹	2096	27960
O ₂ (m ⁻³)	1200 K	3.294 10 ⁻⁹	3.34 10 ⁻⁹	9.388 10 ⁻⁴	1.358 10 ⁻⁵
	10000 K	1.697	0.6357	1.936 10 ²¹	2.752 10 ²⁰
	20000 K	2.904 10 ⁻¹⁵	1.081 10 ⁻¹⁵	4.52 10 ¹⁷	9.5 10 ¹⁶
CO (m ⁻³)	1200 K	0.3796	1.678	217100	585800
	10000 K	3.209 10 ⁻⁶	8.896 10 ⁻⁶	3.49510 ²¹	1.482 10 ²²
	20000 K	1.927 10 ⁻²⁸	5.357 10 ⁻²⁸	2.35310 ¹⁴	6.977 10 ¹⁴
H ₂ O (m ⁻³)	1200 K	1.881 10 ⁻²³	1.929 10 ⁻²¹	2.275 10 ⁻¹²	585800
	10000 K	2.478 10 ⁻¹⁴	2.116 10 ⁻¹³	1.11710 ¹⁸	1.482 10 ²²
	20000 K	1.818 10 ⁻⁴⁰	1.546 10 ⁻³⁹	1.435 10 ¹⁰	6.977 10 ¹⁴

Tableau IV.1.

	CO₂			
	1^{ere} composition		2^{eme} composition	
	10⁻⁴ bar	10⁺² bar	10⁻⁴ bar	10⁺² bar
5000 K	2.925 m ⁻³	460900 m ⁻³	67.93 m ⁻³	9.094 10 ⁶ m ⁻³
10000 K	3.193 10 ⁻⁸ m ⁻³	23540 m ⁻³	3.68510 ⁻⁸ m ⁻³	319300 m ⁻³
15000 K	2.261 10 ⁻¹⁹ m ⁻³	2597 m ⁻³	2.54910 ⁻¹⁹ m ⁻³	45600 m ⁻³

Tableau IV.2.

	CO			
	1^{ere} composition		2^{eme} composition	
	10⁻⁴ bar	10⁺² bar	10⁻⁴ bar	10⁺² bar
5000 K	7.312 10 ¹¹ m ⁻³	7.407 10 ²² m ⁻³	6.106 10 ¹² m ⁻³	1.643 10 ²³ m ⁻³
10000 K	3.209 10 ⁻⁶ m ⁻³	3.495 10 ¹² m ⁻³	8.896 10 ⁻⁶ m ⁻³	1.482 10 ²² m ⁻³
15000 K	1.344 10 ⁻¹⁹ m ⁻³	3.231 10 ¹⁷ m ⁻³	3.782 10 ⁻¹⁹ m ⁻³	1.364 10 ¹⁸ m ⁻³

Tableau IV.3.

	H₂O			
	1^{ere} composition		2^{eme} composition	
	10⁻⁴ bar	10⁺² bar	10⁻⁴ bar	10⁺² bar
5000 K	5.341 10 ⁷ m ⁻³	2.593 10 ¹⁷ m ⁻³	5.001 10 ⁸ m ⁻³	1.643 10 ²³ m ⁻³
10000 K	2.478 10 ⁻¹⁴ m ⁻³	1.117 10 ¹⁸ m ⁻³	2.116 10 ⁻¹³ m ⁻³	1.482 10 ²² m ⁻³
15000 K	2.444 10 ⁻¹⁶ m ⁻³	7.939 10 ¹³ m ⁻³	3.631 10 ⁻²⁸ m ⁻³	1.364 10 ¹⁸ m ⁻³

Tableau IV.4.

IV.3. conclusion

L'analyse de ces graphes montre que l'influence de la température et la pression sur la composition chimique des espèces est très importante pour toutes les espèces, surtout pour les hautes pressions et les hautes températures. Néanmoins, elle dépend de chaque espèce, par exemple pour les radicaux N, H et C l'influence est très importante à partir de 5000K. Alors que pour les autres espèces N₂, O₂ et O₃, elle influe différemment. Par exemple pour N₂ la densité se stabilise à partir de 8500K, la densité de O₂ diminue et celle de O₃ diminue encore plus. Cette influence est différente à cause des énergies de dissociation et d'ionisation qui sont différentes pour toutes ces espèces.

En ce qui concerne la comparaison entre les deux compositions, nous remarquons que la réduction des espèces polluantes CO et CO₂ est plus importante pour la première composition que pour la seconde. Ceci est dû au fait que la concentration d'azote et d'oxygène est plus grande dans la première composition. Cette différence de concentration a pour conséquence la création des radicaux en très grand nombre et comme ils sont très énergétiques, les réactions de dissociation avec CO et CO₂ seront plus importantes.

