



République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Physique



Laboratoire de physique théorique

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option: Physique des Plasmas

Thème

Etude des propriétés thermodynamiques d'un
plasma compose de $\text{CH}_4\text{-H}_2$

Présenté par :

Mr FEKHIKHER Fodil

Le mercredi 26 Juin 2018

Devant le jury composé de MM.

- **Dr** SENOUDI A : Président
- **Dr** FEROUANI Abdel Karim : Encadreur
- **Pr** LIANI Bachir. : Examineur

Année universitaire : 2017-2018

Remerciements

Le travail présenté dans ce Mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire L.P.T de l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen sous la direction de Dr FEROUANI Abdel karim, Maître de Conférences classe "A" à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées-Tlemcen, que je remercie vivement pour ses conseils précieux et sa disponibilité, je lui en serais sans cesse reconnaissant.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Madame, SENOUDI Assia Rachida Maître de Conférences classe "A" à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

A Monsieur LIANI Bachir, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu faire partie du jury, qu'il veuille bien accepter ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier également Monsieur LIANI Bachir Directeur du Laboratoire L.P.T., pour m'y avoir accueilli et offert le cadre et les moyens techniques nécessaires au bon déroulement de mon Mémoire.

Je tiens à exprimer aussi mon respect et ma profonde gratitude à Monsieur Smain AILAS, Docteur à l'Université de Tlemcen, pour son aide précieuse dans l'élaboration.

A ma mère, A mon père

FEKHIHER Fodil

Table des matières

Introduction générale	1
1 Généralités sur les plasmas	6
1.1 Classification de l'état de la matière	7
1.2 Définition d'un plasma	8
1.3 Les caractéristiques d'un plasma	9
1.3.1 Densité électronique	9
1.3.2 Température électronique et ionique	9
1.3.3 Degré d'ionisation	9
1.3.4 Fréquence plasma	10
1.3.5 Libre parcours moyen	11
1.3.6 Longueur de Debye	11
1.3.7 Longueur de Londau	12
2 Aperçu bibliographique sur l'équilibre thermodynamique	14
2.1 Introduction	15
2.2 Equilibre thermodynamique complet	15
2.3 Equilibre thermodynamique Locale	16
2.4 Les Lois d'équilibre	17
2.4.1 Lois de Maxwell	17
2.4.2 Lois de Boltzmann	17
2.4.3 Loi de Saha	18
2.4.4 Loi Guldberg-Waage	18
2.4.5 Loi de neutralité électronique	19
2.4.6 Loi des gaz parfaits	19
2.4.7 Loi de conservation de la quantité de la matière	19
3 Fonction de partition d'un plasma	21
3.1 Généralités	22
3.2 Fonction de partition interne	23

TABLE DES MATIÈRES

3.2.1	Espèces monoatomiques	23
3.2.2	Espèces diatomiques	23
3.2.3	Espèces polyatomiques	24
3.3	Fonctions de partitions translation	25
3.4	Fonctions de partitions de réaction	25
4	Propriétés thermodynamique d'un plasma	27
4.1	Densité de masse	28
4.1.1	Densité de particules par kg de mélange	28
4.2	Enthalpie	28
4.3	Energie interne	30
4.4	Chaleur spécifique	30
5	Résultats et discussion	32
5.1	Composition d'un mélange CH ₄ -H ₂	33
5.2	Densité de masse d'un mélange CH ₄ -H ₂	36
5.3	Enthalpie d'un mélange CH ₄ -H ₂	37
5.4	Chaleurs spécifiques d'un mélange CH ₄ -H ₂	38
	Conclusion Générale	40

Introduction générale

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe "physique des plasmas" du Laboratoire de Physique Théorique (L.P.T). Il est consacré aux " Étude des propriétés thermodynamiques d'un plasma composé de $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ".

En 1928, le physicien américain I. Langmuir [1] introduit le terme de plasma pour désigner le gaz ionisé produit dans les tubes à décharge. Le terme est choisi par analogie au plasma sanguin en biologie qui remplit toute la cellule vivante. Ainsi, le plasma est synonyme de « vie et intelligence ». Par la suite, ce mot a été utilisé plus généralement pour qualifier un état dilué de la matière contenant des particules chargées : les électrons et les ions, en proportions telles que le milieu soit globalement électriquement neutre. Faisant suite aux trois états classiques solide, liquide et gaz, il est couramment qualifié de quatrième état de la matière.

Les plasmas ont des propriétés collectives liées au fait que l'interaction coulombienne entre particules chargées est à longue distance : une particule chargée (ion ou électron) interagit à chaque instant avec beaucoup d'autres. Les interactions collectives de charge d'espace jouent d'ailleurs un rôle plus important que les interactions binaires coulombiennes entre les particules.

La physique des plasmas intervient également dans des domaines plus fondamentaux comme l'astrophysique et la cosmologie, puisque l'on pense que plus de 99% de l'univers est constitué par de la matière à l'état de plasma.

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux constitués de molécules ou d'atomes neutres, d'ions positifs et d'électrons. L'ensemble est supposé électriquement neutre. Leurs applications technologiques sont variées et diverses, par exemple, on peut citer : les appareils de coupures et disjoncteurs, la métallurgie, le traitement des déchets, la projection thermique, la production des nanotubes de carbone...

Les plasmas thermiques sont créés typiquement, mais pas exclusivement, par des arcs électriques à la pression atmosphérique. Les régions les plus chaudes de ces plasmas dont la température dépasse en général 10000 K, sont dans un état très proche de l'équilibre thermodynamique local, ce qui permet de calculer les nombreuses propriétés intrinsèques du milieu, tel que : composition, fonction thermodynamique, coefficient de transport, propriétés radiatives..., en fonction du couple température/pression. La nature des espèces chimiques qui le composent confère au plasma des propriétés spécifiques dont on se sert pour telle ou telle application industrielle.

Les procédés plasmas thermiques ont prouvé leur avantage technologique dans une grande variété de domaines depuis plus de trente ans. L'utilisation de mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ a été significative dans le domaine du traitement des matériaux [2], la métallurgie, les cellules photovoltaïques, la diode de laser [3], semi-conducteur [4], plasma micro-ondes [5], la technologie de production de pétrole et les industries chimiques..., diverses études ont étudié le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ [6], L'emploi d'une quantité d'hydrogène avec les hydrocarbures a aussi conduit à l'amélioration des performances de la combustion telle que la stabilité et la réduction de la pollution.

En raison de l'application industrielle croissante de l'hydrogène et du gaz hydrogène-riche, mélanges du méthane $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sont employés couramment dans divers champs à partir desquels nous mentionnons la conversion de méthane dans l'acétylène et la décomposition de méthane pour produire les matériaux spéciaux (i.e le film de diamant...).

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à calculer les propriétés thermodynamiques (composition, densité de masse, enthalpie, chaleurs spécifiques) d'un mélange composé de méthane (CH_4) et d'hydrogène (H_2) à la pression atmosphérique dans une gamme de température. Ces propriétés font toujours l'objet de nombreuses publications débutées il y a plus de 20 ans avec l'apparition des plasmas thermiques dans le monde industriel.

Cette Mémoire est organisée selon le plan suivant. Dans le premier chapitre, nous rappelons les généralités des plasmas, ainsi qu'un aperçu sur les caractéristiques d'un plasma, plus précisément : la densité électronique, la température électronique et ionique, le degré d'ionisation, la fréquence plasma, le libre parcours moyen, la longueur de Debye et enfin la longueur de Londau.

Le chapitre deux est consacré à une brève description des caractéristiques des milieux supposés en E.T.C (Equilibre Thermodynamique Complet) ou en E.T.L (Equilibre Thermodynamique Local). Puis nous procédons à une description détaillée des différentes lois d'équilibres que nous avons utilisées.

Nous abordons dans le chapitre trois, le formalisme mathématique utilisées pour calculer les fonctions de partitions (atomique et moléculaire) des différentes espèces chimiques à l'équilibre thermique.

Nous définissons dans ce chapitre quatre, quelques grandeurs thermodynamiques indispensables au calcul des propriétés thermodynamiques, à savoir la densité de masse ρ , l'enthalpie H et la chaleur spécifique C_p . Nous avons exposé et discuté dans le chapitre cinq nos résultats numériques (plus précisément, la densité de masse, enthalpie, chaleur spécifique) obtenus pour les divers mélanges étudiés.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale et les perspectives.

Bibliographie

- [1] J. L. Delcroix, *Physique des plasmas*, CNRS Éditions, 1994.
- [2] T. R. Hayes, M. A. Dreisbach and P. M. Thomas et al., *Journal of Vacuum Science, Technology B*, **7**, 1130, 1989.
- [3] W. Y. Fan, P. F. Knewstubb and M. L. Kning et al., *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4118, 2009.
- [4] M. O. Manasreh, *InP and related compounds : materials, applications and devices*, CRC Press, 2014.
- [5] N. Derkaoui, C. Rond and T. Gries, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **47**, 205201, 2014.
- [6] G. Guarino, F. D. Cristofaro and C. Carotenuto, et al., *Chemical Engineering Transactions*, **38**, 205, 2014.

Chapitre 1

Généralités sur les plasmas

Ce chapitre est une introduction générale, assez détaillée à la physique des plasmas, ensuite nous rappelons les caractéristiques d'un plasma i.e. la densité électronique, la température électronique et ionique, le degré d'ionisation, la fréquence plasma, le libre parcours moyen, la longueur de Debye et longueur de Londau.

1.1 Classification de l'état de la matière

Traditionnellement la matière est classée suivant trois états (du point de vue thermodynamique) [1] :

- l'état solide.
- l'état liquide.
- l'état gazeux.

Cependant lorsqu'on chauffe le gaz, sous l'effet de l'agitation thermique ses molécules s'ionisent, peuvent se fragmenter pour donner un ensemble composé d'électrons, d'ions, de fragments moléculaires et d'espèces neutres avec, dans certains cas, une luminescence. On obtient ainsi un gaz partiellement ionisé et globalement neutre. C'est ce qu'on appelle le plasma. Les quatre états de la matière sont illustrés sur la figure 1.1.

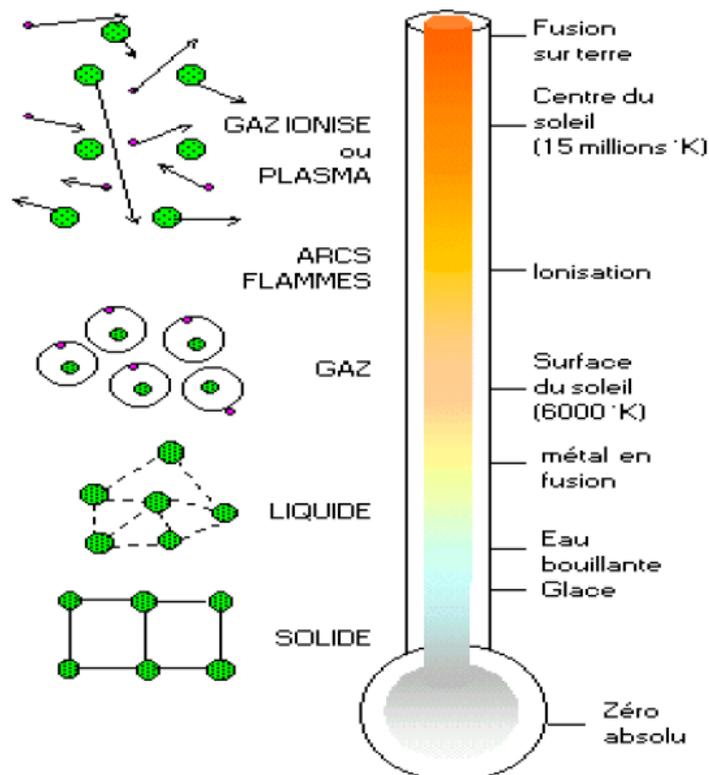


FIGURE 1.1 – Les différents états de la matière du point de vue thermodynamique.

1.2 Définition d'un plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière et représente près de 99% de l'univers. Il existe soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil, intérieur des étoiles...), soit en laboratoire où il est généralement produit par des décharges électriques. Les plasmas sont des gaz contenant des atomes, des molécules et des ions dans l'état fondamental ou dans un état excité.

Dans la vie quotidienne, les gaz sont connus pour être des isolants électriques. Cela vient du fait qu'ils ne contiennent que des espèces neutres (des molécules et des atomes). Par contre, en présence d'un champ électrique assez intense, ils peuvent devenir conducteurs. Un événement extérieur, par exemple le rayonnement cosmique, peut créer des électrons qui sont accélérés par le champ électrique appliqué et qui peuvent alors ioniser les molécules du gaz par impact. Cette création de charges électriques fait passer le gaz à l'état conducteur. Il en résulte donc la création d'un gaz partiellement ionisé contenant n_e électrons, n_i ions et n_n neutres par unité de volume [2], comme c'est illustré sur la figure 1.2.

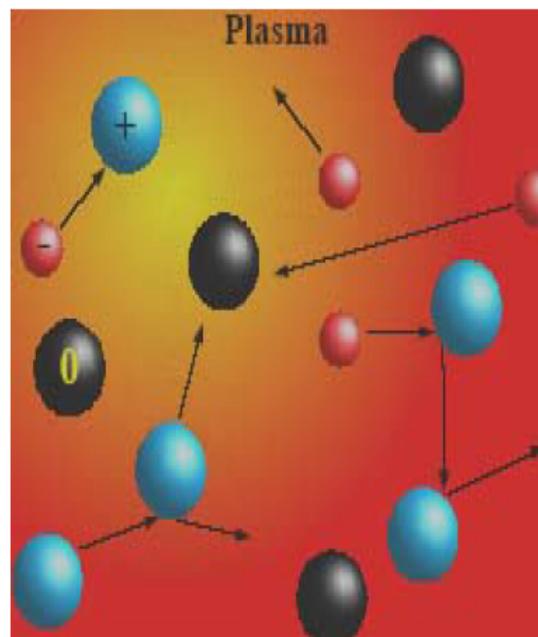


FIGURE 1.2 – Plasma et particules chargées avec (-) électrons, (+) ions positifs et les neutres.

1.3 Les caractéristiques d'un plasma

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants :

1.3.1 Densité électronique

La densité électronique n_e est le nombre d'électrons libres par unités de volume (cm^{-3}).

1.3.2 Température électronique et ionique

Un plasma froid est un milieu de type gazeux hors équilibre thermodynamique. Les énergies des électrons, ions et molécules excitées étant différentes, il n'existe pas de température thermodynamique pour le plasma comme on peut la définir pour un gaz neutre. La valeur des énergies des espèces présentes dans le plasma suit cependant une loi de distribution statistique qui peut être de type Maxwell-Boltzmann [3] et l'on peut ainsi définir la température statistique des différents éléments en utilisant l'équation :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_\beta T \quad (1.1)$$

où E_c est l'énergie cinétique, m la masse de la particule, v la vitesse de la particule, T la température en Kelvin et k_β la constante de Boltzmann.

On définit ainsi trois températures :

T_e pour les électrons, T_i pour les ions et T_n pour les espèces neutres.

1.3.3 Degré d'ionisation

Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par la relation suivant :

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n} \quad (1.2)$$

où $n = n_e = n_i$ densité (nombre de particules par unité de volume) des électrons, égale à celles des ions, n_0 densité des neutres.

Un plasma est dit faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$ [2].

— Dans un plasma faiblement ionisé, quelques ions et électrons se déplacent au milieu d'innombrables particules neutres. Ce sont alors les collisions binaires entre un électron (ou un ion) se déplaçant sous l'effet du champ électrique et une particule neutre qui déterminent la dynamique des particules ionisées.

- Les plasmas fortement ionisés ($\alpha > 10^{-4}$) peuvent être :
 - * Sans interactions entre les particules, c'est-à-dire qu'ils sont fortement dilués (par exemple, le vent solaire) et les particules chargées suivent sans collisions une trajectoire essentiellement déterminée par les champs électromagnétiques externes.
 - * Avec interactions, on démontre alors qu'un électron particulier peut être considéré comme en interaction avec un grand nombre d'autres particules chargées, c'est-à-dire que ce sont les interactions coulombiennes, dites collectives, qui déterminent essentiellement la dynamique du plasma.

1.3.4 Fréquence plasma

Quand on provoque une perturbation locale dans un plasma, initialement neutre, de sa position d'équilibre en faisant apparaître un excès d'électrons suivant un plan d'épaisseur $d\xi$, comme c'est illustré sur la figure 1.3.

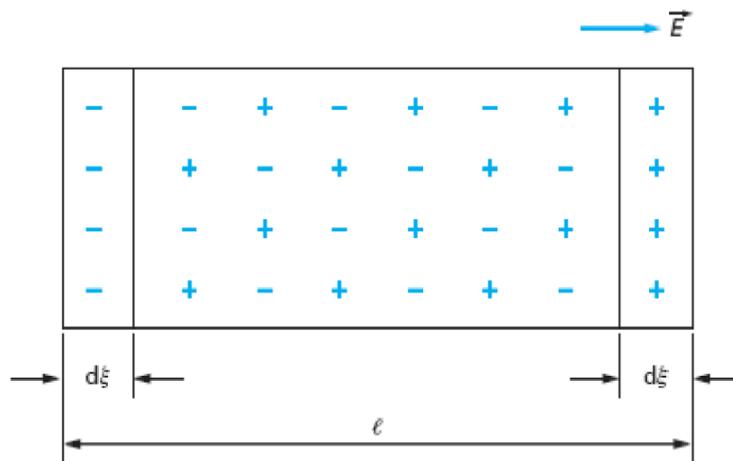


FIGURE 1.3 – Perturbation d'un élément de plasma de longueur l .

Il va y avoir accumulation de charges qui génèrent un champ électrique qui exercera une force de rappel sur les électrons en excès (revenir vers l'état d'équilibre de neutralité). Ces électrons mis en mouvement effectueront des oscillations autour d'une position d'équilibre moyenne avec une fréquence angulaire w_{pe} donnée par la relation suivant [4, 5] :

$$w_{pe} = \sqrt{\frac{n_e q^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.3)$$

où m_e désigne masse de l'électron, ϵ_0 permittivité du vide et q la charge électronique.

1.3.5 Libre parcours moyen

Considérons le mouvement d'un électron traversant des cibles d'atomes supposés fixes. Le libre parcours moyen λ est donné par la relation suivant [6] :

$$\lambda = \frac{1}{n_g \sigma_0} \quad (1.4)$$

où n_g est la densité du gaz et σ désigne la section efficace, est donnée par :

$$\sigma_0 = \pi r^2 \quad (1.5)$$

avec r est le rayon de l'atome cible.

La fréquence de collision entre l'électron et les atomes cibles ν est donné par :

$$\nu = \frac{V_{th}}{\lambda} = n_g \sigma_0 V_{th} \quad (1.6)$$

avec V_{th} représente la vitesse thermique :

$$V_{th} = \left(\frac{2 k_\beta T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

où m est la masse atomique.

1.3.6 Longueur de Debye

Une charge immergée dans un plasma est entourée de charges de signe opposé qui tendent à écranter son champ coulombien. Cette influence a lieu pour toute distance inférieure à la longueur de Debye (λ_D) définie par la relation :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_\beta T_e}{n_e q^2}} = 6.9 \sqrt{\frac{T_e \text{ (K)}}{n_e \text{ (cm}^{-3}\text{)}}} \quad (1.8)$$

et celle relative aux ions :

$$\lambda_{Di} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_\beta T_i}{n_i q^2}} \quad (1.9)$$

Dans un gaz ionisé en équilibre thermique $T_e \approx T_i$ et $n_e \approx n_i \approx n$ alors on peut écrire :

$$\lambda_{De} \approx \lambda_{Di} \approx \sqrt{2} \lambda_D \quad (1.10)$$

Pour résumer, l'existence d'un état plasma doit satisfaire a priori trois conditions : La première c'est la quasi-neutralité du système considéré dans sa globalité, c'est-à-dire le nombre de particules chargées positivement est équivalent aux nombres d'électrons. La deuxième condition réside dans la dimension du système L qui doit être beaucoup plus importante que la longueur de Debye λ_D . Finalement, la troisième condition suppose que le nombre des électrons dans la sphère de Debye (sphère dont le rayon est égale à λ_D) est relativement élevé.

Les trois conditions de l'existence d'un état plasma peuvent être formulées mathématiquement comme ceci [7, 8] :

$$n_e = \sum_i n_i \quad (1.11)$$

$$L \gg \lambda_D \quad (1.12)$$

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1 \quad (1.13)$$

1.3.7 Longueur de Landau

Soit un électron d'énergie cinétique E_c , tel que

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = k_\beta T_e \quad (1.14)$$

qui rencontre un autre électron. L'énergie potentielle de celui-ci dû à la présence de l'autre électron vaut :

$$V(r) = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \quad (1.15)$$

La longueur de Landau (r_0) correspond à la distance pour laquelle l'énergie cinétique de l'électron est égale à l'énergie potentielle d'interaction coulombienne des deux électrons, est donnée par :

$$r_0 = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 k_\beta T_e} \quad (1.16)$$

r_0 permet de classifier les plasmas. On parle de plasmas corrélés si la distance est inférieure à r_0 ($E_p > E_c$). Si la distance est supérieure à r_0 , on parle de plasmas cinétiques ($E_c > E_p$).

Bibliographie

- [1] R. J. Goldston and P. H. Rutherford, *Introduction to Plasma Physics*, IOP Publishing, 1995.
- [2] J. L. Delcroix, *Physique des plasmas*, CNRS Éditions, 1994.
- [3] F. F. Chen and J. P. Chang, *Principles of plasma processing*, Univ. of California, Los Angeles, 2002.
- [4] R. J. Goldston and P. H. Rutherford, *Introduction to plasma physics*, CRC Press., 1995.
- [5] P. K. Shukla and A. A. Mamun, *Introduction to dusty plasma physics*, CRC Press. 2015.
- [6] C. Sarra-Bournet, Thèse de doctorat, Université Université Laval-France, 2007.
- [7] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Springer, 2006.
- [8] J. A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics*, Springer, 2004.

Chapitre 2

Aperçu bibliographique sur l'équilibre thermodynamique

Le calcul de composition chimique d'un plasma est une nécessité fondamentale pour entreprendre l'étude des propriétés radiatives des plasmas thermiques. Nous consacrons dans de ce chapitre aux rappels des caractéristiques des milieux supposés en E.T.C (Equilibre Thermodynamique Complet) ou en E.T.L (Equilibre Thermodynamique Local). Puis nous procédons à une description détaillée des différentes lois d'équilibres que nous avons utilisées.

2.1 Introduction

Un système est dit en équilibre thermodynamique quand les propriétés macroscopiques qui le caractérisent restent inchangées dans l'espace et dans le temps. Un équilibre thermodynamique doit satisfaire trois conditions : la première est relative à l'équilibre thermique qui est réalisée quand la température du système est homogène partout ; la deuxième condition est obtenue quand la pression du système est identique partout ce qui définit un équilibre mécanique ; la troisième condition traduit l'équilibre chimique qui suppose que le potentiel chimique est également identique.

La notion d'équilibre est très importante dans le calcul des propriétés des plasmas ou des gaz d'une manière plus générale. Souvent les calculs ou les modélisations des plasmas sont faits sur la base de deux hypothèses relatives à l'équilibre thermodynamique. Un équilibre global qui est valable dans tout le système, un autre équilibre dit local [1].

2.2 Equilibre thermodynamique complet

Un Equilibre Thermodynamique Complet (E.T.C) est difficilement réalisable sous les conditions du laboratoire. Cet équilibre s'établit lorsque tout les processus collisionnels et radiatifs sont en équilibre, caractérisé par l'uniformité de tous les paramétrés macroscopiques. Ce qui signifie que tous les phénomènes de transport (la masse, la quantité de mouvement et la chaleur) sont supposées inexistant, et la pression, la température et la masse volumique sont considérées constantes en tout point. Le principe de micro-réversibilité que l'E.T.C doit satisfaire, stipule que chaque processus d'interaction est contrebalancé par son processus inverse [2].

De manière plus précise, le respect simultané de toutes les conditions citées ci-dessus définit l'équilibre thermodynamique complet et on peut écrire :

$$T_{\text{Plasma}} \approx T_M \approx T_B \approx T_S \approx T_P \quad (2.1)$$

avec T_{Plasma} la température macroscopique du système plasma, T_M la température qui apparaît dans la distribution des vitesses de Maxwell, T_B la température qui apparaît dans la distribution de Boltzmann, T_S la température qui apparaît dans la loi de Saha (et Guldberg-Waage) et T_P la température qui apparaît dans la loi de Planck.

2.3 Equilibre thermodynamique Locale

Les pertes d'énergie par conduction, par convection, par diffusion et particulièrement par radiation aux parois d'un plasma rendent les conditions d'équilibre thermodynamique complet impossible à réaliser techniquement. C'est pourquoi les plasmas de laboratoire (par exemple : plasmas d'arc) ou les plasmas naturels sont difficilement en équilibre thermodynamique complet.

Pour contourner le problème de la non justification de l'équilibre thermodynamique complet dans la majorité des situations, un autre équilibre, dit Equilibre Thermodynamique Local (E.T.L), a été proposée et obéit à certains critères.

En réalité, un plasma ne peut être considérée comme un corps noir, les photons émis par un plasma ne sont pas totalement réabsorbés, donc l'énergie perdue par rayonnement ne sera pas contrebalancée par les processus inverses, ce qui veut dire que : $T_{\text{Plasma}} \neq T_p$. Par conséquent, les plasmas sont supposées optiquement minces¹. Un équilibre thermodynamique local suppose que les processus collisionnels entre particules sont responsables des phénomènes de transition et de réaction au sein du plasma et non pas les processus radiatifs [3].

La densité électronique élevée favorise les processus collisionnels entre les électrons et les autres espèces lourdes présentes dans le plasma, mais aussi le transfert d'énergie par collision. Donc dire que le processus radiatif est négligeable devant les processus collisionnels c'est dire que la densité électronique doit être relativement importante [4, 5]. Les phénomènes de diffusion de particules au sein d'un plasma qui créent des gradients de densité impliquent une distribution non uniforme de la densité des électrons dans l'espace. C'est pourquoi on parle d'un équilibre thermodynamique local, qui est valable dans certaines zones du plasma et pas dans d'autres. Généralement la densité électronique au cœur d'un plasma est relativement élevée comparée à celle à son bord et à ses frontières avec le milieu extérieure [6].

Equilibre thermodynamique (Complet et Local) et d'un plasma ont été considérées dans plusieurs articles et revues [3, 7, 8, 9, 10].

1. Un plasma est dit optiquement mince si les photons qui sont émis à une fréquence ν donnée sont très peu réabsorbée. Dans le cas contraire, si l'absorption est très importante, le plasma est dit optiquement épais.

2.4 Les Lois d'équilibre

Lorsque le plasma est dans un état d'équilibre thermodynamique, les densités des différentes espèces composant le plasma ne dépendent que de la température et de la pression.

Elle sont liées par des équations mathématiques dites « lois d'équilibre ». C'est la résolution de ce système d'équation qui permet de calculer la composition chimique du plasma.

2.4.1 Lois de Maxwell

A l'équilibre la loi de distribution de vitesse est celle de Maxwell, elle nous permet de déterminer le nombre dN de particules d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ (pour une température fixée).

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_\beta T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\beta T}\right) \quad (2.2)$$

m : étant la masse de la particule, k_β c'est la constante de Boltzmann (= 1.38066×10^{-23} J/K) .

2.4.2 Lois de Boltzmann

Dans un système composé de plusieurs particules en équilibre thermodynamique à la température T , la distribution canonique (de Boltzmann) permet de donner les populations de différents niveaux d'énergie :

$$N_m = g_m \frac{N}{Q^{\text{int}}} \exp\left(-\frac{E_m}{k_\beta T}\right) \quad (2.3)$$

où N_m désigne le population du niveau d'énergie E_m et g_m son poids statistique.

Q^{int} : étant la fonction de partition interne de la particule considérée, elle permet de donner les nombres d'occupation des niveaux excités sur un niveau E_n d'un atome.

2.4.3 Loi de Saha

Elle régit l'équilibre d'ionisation dans un plasma, elle peut donc donner le degré d'ionisation du milieu. Cette loi permet de déterminer le degré d'ionisation du milieu elle s'écrit sous la forme :

$$\frac{N_e N_{X^+}}{N_X} = 2 \frac{Q_{X^+}^{\text{int}}}{Q_X^{\text{int}}} \left(\frac{2\pi k_\beta T m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{E_i - \Delta E}{k_\beta T} \right) \quad (2.4)$$

où N_e , N_{X^+} et N_X sont les densités des électrons, des espèces chargées, et des espèces neutres d'un même élément, $Q_{X^+}^{\text{int}}$ et Q_X^{int} sont les fonctions de partition internes de l'espèce considérée, h est la constante de planck ($=6.62618 \times 10^{-34}$ J.s), Le facteur 2 correspond à la fonction de partition interne de l'électron, le facteur $\left(\frac{2\pi k_\beta T m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ représente la fonction de partition de translation des électrons, E_i étant le potentiel d'ionisation de l'espèce considérée et ΔE est l'abaissement de potentiel d'ionisation du à la présence des particules chargées.

L'expression de ΔE (en eV) est donnée par [11] :

$$\Delta E = 1.21 \times 10^{-6} \cdot N_e^{\frac{3}{2}} + 2.25 \times 10^{-8} \cdot \sqrt{\frac{N_e}{T}} \quad (2.5)$$

2.4.4 Loi Guldberg-Waage

Cette loi traduit l'état d'équilibre de dissociation qui existe entre les densités des espèces de départ et des espèces formées [12] :

$$\frac{N_a N_b}{N_{ab}} = \frac{Q_a^{\text{int}} Q_b^{\text{int}}}{Q_{ab}^{\text{int}}} \left(\frac{2\pi k_\beta T m_a m_b}{(m_a + m_b) h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \frac{D_{ab}}{k_\beta T} \right) \quad (2.6)$$

où N_a , N_b et N_{ab} sont respectivement les densités des espèces a , b et ab , Q_a^{int} , Q_b^{int} , Q_{ab}^{int} les fonctions de partition internes associées (relatives à la distribution des différentes espèces dans le plasma), m_a et m_b sont les masses atomiques des espèces a et b , et D_{ab} est énergie de dissociation de la molécule ab .

Pour calculer la composition chimique du plasma on doit résoudre un système d'équation formé des lois imposées par l'équilibre thermodynamique auxquelles s'ajoute un certain nombre de contraintes dites « lois annexes » (i.e. neutralité électrique, gaz parfaits et la loi de conservation de la quantité de la matière).

2.4.5 Loi de neutralité électronique

Cette loi vérifie la neutralité électrique du milieu, c'est-à-dire que la somme de particules chargées positivement est égal à la somme de particules chargées négativement au sein du plasma [13] :

$$\sum_i Z_i N_i^{z_i^+} = \sum_k Z_k N_k^{z_k^-} \quad (2.7)$$

où i désigne les espèces de charges positives, et k les espèces de charges négatives. $Z_j N_j^{z_j^{+,-}}$ sont respectivement le nombre de charges et la densité de l'espèce j .

2.4.6 Loi des gaz parfaits

En considère souvent que la loi d'état des plasmas thermiques est la loi des gaz parfaits. Compte-tenu du degré d'ionisation des plasmas thermiques, une meilleure approximation de la pression est donnée par l'expression [13] :

$$p = \sum_{j=1}^N n_j k_B T - \Delta p \quad (2.8)$$

n_j est la densité de l'espèce j , Δp désigne le terme de correction (i.e correction de Debye-Hückel plus est la correction du Viriel).

2.4.7 Loi de conservation de la quantité de la matière

Elle exprime la conservation de nombre de mole dans le mélange. Exemple, dans le cas d'un mélange formé de deux constituants C_1 et C_2 de fractions molaires respectives f_1 et f_2 on peut écrire :

$$f_1 N_{C_1} = f_2 N_{C_2} \quad (2.9)$$

Dans le cas de la dissociation d'une molécule diatomique ou polyatomique X_α, Y_β , on peut écrire : $\alpha N_y = \beta N_x$

où N_{C_1}, N_{C_2}, N_x et N_y sont les densités totales des espèces atomiques ou ioniques issues des éléments C_1, C_2, X et Y .

Bibliographie

- [1] J. L. Delcroix, *Physique des plasmas*, CNRS Éditions, 1994.
- [2] Z. Koalaga, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-France, 1991.
- [3] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender. *Thermal Plasmas*, Springer US, 2013.
- [4] H. R. Griem, *Physical Review*, **128**, 997, 1962.
- [5] H. R. Griem, *Physical Review*, **131**, 1170, 1963.
- [6] M. Mitchner and C. H. Kruger, *Partially Ionized Gases*, Wiley, 1973.
- [7] J. M. Rax, *Physique des plasmas-Cours et applications*, Dunod, 2005.
- [8] V. Rat, P. André, J. Aubreton et *al.*, *Phys. Rev. E*, **64**, 136, 2001.
- [9] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1997.
- [10] P. André, Thèse de doctorat, Université de Clermont Ferrand-France, 1995.
- [11] A. M. Cabrera, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse-France, 2003.
- [12] M. E. Rouffet, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse-France, 2008.
- [13] S. Ailas, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Algerie, 2017.

Chapitre 3

Fonction de partition d'un plasma

Dans ce chapitre, nous présentons, le formalisme mathématique utilisées pour calculer les fonctions de partitions (atomique et moléculaire) des différentes espèces, qui dépendent de leurs structures électroniques, vibrationnelles et rotationnelles.

3.1 Généralités

L'étude des propriétés fondamentales thermodynamiques et des propriétés de transport nécessitent la connaissance des fonctions de partition (quantité sans dimension). Par conséquent, le calcul de ces dernières doit se faire de façon minutieuse. Ces fonctions de partition s'obtiennent de différentes façons suivant la nature de l'espèce (atomique ou moléculaire).

De manière générale, la fonction de partition totale Q_i^{tot} d'une espèce chimique i , est le produit des fonctions de partition associées à toutes les formes d'énergie, s'écrit sous la forme suivant [1] :

$$Q_i^{tot} = \sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_\beta T}\right) \quad (3.1)$$

avec E_i et g_i sont respectivement les différentes formes d'énergie de la particule et les dégénérescences.

Si l'on suppose que l'énergie totale d'une espèce chimique peut se décomposer en plusieurs énergies, celle-ci peut s'exprimer comme la somme de son énergie de translation et de son énergie interne. L'énergie interne de chaque espèce dépend de ses différents mouvements existant (c'est-à-dire : rotation, vibration). Alors la fonction de partition totale Q_i^{tot} peut être décomposer en trois termes [2] :

$$Q_i^{tot} = Q_i^{int} \cdot Q_i^{tr} \cdot Q_i^{réac} \quad (3.2)$$

où Q_i^{int} , Q_i^{tr} et $Q_i^{réac}$, désignent respectivement les fonctions de partition interne, de translation et de réaction dont nous allons détailler les expressions mathématiques dans quelques lignes.

La fonction de partition interne Q_i^{int} peut également être déclinée en trois :

$$Q_i^{int} = Q_i^{elec} \cdot Q_i^{vib} \cdot Q_i^{rot} \quad (3.3)$$

avec : Q_i^{elec} , Q_i^{vib} et Q_i^{rot} désignent respectivement les fonctions de partition électronique, vibrationnelle et rotationnelle de l'espèce chimique i .

La connaissance des fonctions de partition est impérative pour permettre la mise en place des calculs de composition, de propriétés thermodynamiques et de coefficients de transport...

3.2 Fonction de partition interne

Le concept de fonction de partition permet d'établir le lien entre les propriétés microscopiques du système et la thermodynamique classique. Le calcul des fonctions de partitions pour les systèmes atomiques, diatomiques et polyatomiques tient compte de toutes les formes d'énergies présentes dans la particule.

3.2.1 Espèces monoatomiques

Dans le cas d'une espèce monoatomique, il n'y a pas de niveaux de vibration et de rotation. La fonction de partition interne est alors simplement donnée par $Q_i^{int} = Q_i^{elec}$.

La fonction de partition interne des espèces atomiques se calcule par une sommation sur tous les niveaux d'énergie électroniques E_i de poids statistique g_i , est donnée par la relation suivant [3, 4] :

$$Q_i^{int} = \sum_{i=1}^N g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_\beta \cdot T}\right) \quad (3.4)$$

3.2.2 Espèces diatomiques

Dans le cas de molécules diatomiques, Q_i^{int} se calcule comme pour les espèces atomiques, ce qui donne une plus grande importance au terme de rotation-vibration, est donnée par la relation suivant [5, 6] :

$$Q_i^{int} = \sum_{\nu=0}^{\nu_L} \sum_{J=0}^{J_L} (2J+1) \exp\left(-\frac{G(\nu) + F_\nu(J)}{k_\beta T}\right) \quad (3.5)$$

avec : ν_L désigne les valeurs des nombres quantiques limites de vibration pour chaque état électronique, J_L désigne les valeurs des nombres quantiques limites de rotation pour chacun des niveaux de vibration ν de l'état électronique, et $G(\nu)$ et $F_\nu(J)$ sont respectivement les énergies de vibration et de rotation (exprimées en cm^{-1}) :

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (3.6)$$

$$F_\nu(J) = B_\nu(J)(J+1) - D_\nu J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (3.7)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \\ D_\nu = D_e - \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \end{cases} \quad (3.8)$$

$\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \alpha_e, \beta_e, B_e,$ et D_e sont des constantes spectroscopiques caractéristiques de chaque état électronique.

3.2.3 Espèces polyatomiques

Si l'on néglige l'interaction vibration–rotation, la fonction de partition totale interne d'une molécule polyatomique i peut s'écrire :

$$Q_i^{int} = Q_i^{elec} \cdot Q_i^{vib} \cdot Q_i^{rot} \quad (3.9)$$

Les espèces polyatomiques n'existent qu'à basse température [7]. On peut donc supposer que seul l'état électronique fondamental va être peuplé de façon significative. La contribution électronique Q_i^{elec} à la fonction de partition totale interne se réduit au poids statistique du niveau électronique fondamental.

La fonction de partition de vibration s'écrit [8] :

$$Q_i^{vib} = \prod_{j=1}^N \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_j h c}{k_\beta T}\right) \right]^{-d_j} \quad (3.10)$$

où : c est la vitesse de la lumière, h la constante de Planck et d_j le degré de dégénérescence de la fréquence de vibration ω_j . Les valeurs des d_j et ω_j sont issues des tables thermodynamiques JANAF [9].

Pour la fonction de partition de rotation Q_i^{rot} on distingue deux cas en fonction du type de la molécule polyatomique : linéaire ou non–linéaire [10].

1. Pour les molécules linéaires, les données nécessaires au calcul de Q_i^{rot} sont la constante de rotation B et le nombre de symétrie σ extraits des tables JANAF [9], est donnée par la relation suivant :

$$Q_i^{rot} = \frac{1}{\sigma} \frac{k_\beta T}{h c B} \quad (3.11)$$

2. Pour les molécules polyatomiques non linéaires, les tables [9] fournissent soit le produit des constantes de rotation A , B , C soit le produit des moments d'inertie I_A , I_B et I_C . D'après Herzberg [11, 12] on a :

$$Q_i^{rot} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{k_\beta T}{hc}\right)^3} = \frac{1}{\sigma} 6.935 \times 10^{57} \sqrt{T^3 I_A I_B I_C} \quad (3.12)$$

3.3 Fonctions de partitions translation

D'après P. André [10] la fonction de partition translation Q_i^{tr} , est donnée par la relation :

$$Q_i^{tr} = \frac{k_\beta T}{P} \left(\frac{2\pi m_i k_\beta T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.13)$$

Où P est la pression et m_i est la masse de l'espèce chimique considérée.

3.4 Fonctions de partitions de réaction

La fonction de partition de réaction d'une espèce chimique i est liée aux énergies mises en jeu lors de réactions chimiques (ionisation, dissociation...). Elle est simplement donnée par la relation [10] :

$$Q_i^{reac} = \exp\left(-\frac{E_{ref,i}}{K_\beta T}\right) \quad (3.14)$$

où : $E_{ref,i}$ désigne l'énergie de référence de l'espèce chimique.

On peut également mentionner que les données atomiques utilisées dans notre calculs (travail), concernant les niveaux d'énergie, les constantes moléculaires, les énergies de dissociation et les masses réduites, sont issues de la littérature et principalement des Tables JANAF et de la compilation de Huber et Herzberg [9]. On peut également aussi mentionner que nous avons calculé les fonctions des partitions à partir de [8, 13].

Bibliographie

- [1] P. André, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **23**, 453, 1995.
- [2] B. Liani, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse-France, 1992.
- [3] A. Dalgarno, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **250**, 426, 1958.
- [4] Y. Cressault and A. Gleizes, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **46**, 415206, 2013.
- [5] J. Hirschfelder, R. B. Bird and C. F. Curtiss, *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley, New York, 1964.
- [6] H. W. Drawin and P. Felenbok, *Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium*, Felenbok, Paul. Paris, Gauthier-Villars, 1965.
- [7] H. Hingana, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-France, 2010.
- [8] S. Ailas, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Algerie, 2017.
- [9] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand einhold, New York, 1950.
- [10] P. André, Thèse de doctorat, Université de Clermont Ferrand-France, 1995.
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van-Nostrand-Reinhold, New York, 1950.
- [12] G. Herzberg and J. W. C. Johns, *The Astrophysical Journal*, **158**, 399, 1969.
- [13] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender. *Thermal Plasmas*, Springer US, 2013.

Chapitre 4

Propriétés thermodynamique d'un plasma

Nous définissons dans ce chapitre, quelques grandeurs thermodynamiques indispensables au calcul des propriétés thermodynamiques et permettant d'analyser le comportement du plasma. Ces fonctions thermodynamiques s'écrivent à partir de la fonction de partition totale du système Q^{tot} , la densité de masse ρ et N_i le nombre de particules par kg de plasma.

Avec la connaissance des fonctions de partition et des densités relatives à l'ensemble des particules (compositions chimiques), formant le plasma, on peut calculer assez simplement les propriétés thermodynamiques des différents mélanges à partir des densités des espèces (toutes les modélisations des plasmas thermiques nécessitent la connaissance des propriétés thermodynamiques). Celles-ci sont calculées en fonction de deux paramètres indépendants qui sont la pression P et la température T .

Les propriétés thermodynamiques les plus intéressantes à calculer sont celles généralement utilisées dans les modèles hydrodynamiques à savoir la densité de masse ρ , l'enthalpie H et la chaleur spécifique C_P .

4.1 Densité de masse

La densité de masse, que l'on appelle aussi masse volumique, mesure la quantité de masse qui sera contenue dans un m^3 de plasma. En supposant un gaz équilibre thermodynamique constitué de différentes espèces i , de masse m_i (en kg), et de densité n_i (en m^{-3}). Pour une pression donnée, elle s'exprime sous la forme suivante [1] :

$$\rho(T) = \sum_i^{N_\alpha} m_i n_i(T) \quad (4.1)$$

où N_α désigne le nombre total d'espèces considérés.

4.1.1 Densité de particules par kg de mélange

Cette densité N_i de particules par kg de mélange d'une espèce i représente le nombre de particules de cette espèce i présentes dans 1 kg de mélange total de gaz présent.

$$N_i = \frac{n_i}{\rho} = \frac{n_i}{\sum_i^{N_\alpha} n_i m_i} \quad (4.2)$$

Nous utiliserons cette grandeur pour calculer les autres fonctions thermodynamiques..

4.2 Enthalpie

A pression constante, la quantité de chaleur transférée de l'extérieur vers un système ou d'un système vers l'extérieur est égale à la variation d'enthalpie ΔH dudit système.

La transformation résultante est dite exothermique dans le cas d'une libération de chaleur (i.e $\Delta H < 0$) et endothermique lorsqu'elle s'accompagne d'une absorption de chaleur (i.e $\Delta H > 0$) [2]. Les variations de cette fonction d'état obéissant au premier principe de la thermodynamique peuvent être mesurées à l'aide de la calorimétrie. Celle-ci, afin d'interpréter un changement de température en termes de transfert de chaleur [3].

Nous pouvons calculer l'énergie d'un système à partir de deux grandeurs que sont l'énergie interne et l'enthalpie suivant que l'on se place à volume constant ou à pression constante.

Pour notre plasma à pression atmosphérique, le calcul de l'enthalpie H (en J/kg) par unité de masse de plasma se fonde sur les résultats de la composition et sur les lois de la thermodynamique statistique [4] :

$$H = G + T S \quad (4.3)$$

où G désigne l'énergie de Gibbs (en J) est donnée par la relation suivante [4] :

$$G = -k_{\beta} T \cdot \sum_i^{N_{\alpha}} N_i \ln \left(\frac{Q_i^{tot}}{N_i} \right) + \sum_i^{N_{\alpha}} N_i \varepsilon_i \quad (4.4)$$

rappelons, Q_i^{tot} est la fonction de partition totale propre à chaque espèce i , N_i est le nombre total de particules i présentes dans le système, ε désigne la différence d'énergie entre le niveau fondamental de l'espèce i et le niveau d'énergie pris comme référence [5].

S représente l'entropie¹ (en J/K), s'écrit sous la suivant [6, 7] :

$$S = \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_{P, N_i} \quad (4.5)$$

d'où :

$$S = k_{\beta} T \sum_i^{N_{\alpha}} N_i \left(\frac{\delta \ln Q_i^{tot}}{\delta T} \right)_{P, N_i} + k_{\beta} \sum_i^{N_{\alpha}} N_i \ln \left(\frac{Q_i^{tot}}{N_i} \right) \quad (4.6)$$

1. L'entropie mesure le « désordre » engendré par les réactions chimiques dans le plasma. Plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée ce qui la rend dépendante de la température. Lors d'une réaction, la chaleur libérée dans le milieu augmente donc son entropie, tandis que la chaleur absorbée par celui-ci la diminue.

En substituant maintenant les expressions (4.4) et (4.6) dans l'équation (4.3), on obtient comme expression finale de l'enthalpie, s'écrit comme suit :

$$H = \sum_i^{N_\alpha} N_i k_\beta T^2 \left[\frac{\delta \ln Q_i^{tot}}{\delta T} \right]_{P, N_i} + \sum_i^{N_\alpha} N_i \xi_i \quad (4.7)$$

4.3 Energie interne

L'énergie interne se trouve dans la matière sous forme d'énergie cinétique (énergie liée au mouvement des corps) et d'énergie potentielle (qui dépend de la position d'un corps dans l'espace). Étant donnée la conservation de l'énergie totale d'un système, ces deux énergies sont corrélées. L'énergie interne par unité de masse de particule (en J/kg) est donnée par la relation suivant [8] :

$$U = H - P V \quad (4.8)$$

Soit :

$$U = H - \sum_i^{N_\alpha} N_i k_\beta T \quad (4.9)$$

4.4 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique (en j/kg/K), permet de mesurer le taux de variation de l'enthalpie suivant la température à pression constante [8], est donnée par :

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P \quad (4.10)$$

soit finalement :

$$C_p = k_\beta \sum_i^{N_\alpha} N_i \left[T^2 \left(\frac{\delta^2 \ln Q_i^{tot}}{\delta T^2} \right)_{P, N_i} + 2T \left(\frac{\delta \ln Q_i^{tot}}{\delta T} \right)_{P, N_i} \right] \quad (4.11)$$

Mentionnons que, la principale difficulté réside dans le calcul la dérivée seconde de la fonction de partition totale et par conséquent de la fonction de partition interne. Comme il est impossible d'obtenir une expression analytique de cette dérivée. Nous pouvons également noter que le calcul de la chaleur spécifique (dans notre travail) s'effectue numériquement pour chaque température selon l'expression suivante [9] :

$$C_p = \frac{H \left(T + \frac{\Delta T}{2} \right) - H \left(T - \frac{\Delta T}{2} \right)}{\Delta T} \quad (4.12)$$

Bibliographie

- [1] R. Hannachi, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse-France, 2007.
- [2] Y. Cressault, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse-France, 2001.
- [3] B. Liani, *Cours thermodynamique*, Université de Tlemcen, 2003.
- [4] Y. Cressault and A. Gleizes, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **37**, 560, 2004.
- [5] J. O. Hirschfelder and M. A. Eliason, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **67**, 451, 1957.
- [6] P. André, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **23**, 453, 1995.
- [7] P. André, M. Abbaoui and A. Lefort et *al.*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **16**, 379, 1995.
- [8] P. André, Thèse de doctorat, Université de Clermont Ferrand-France, 1995.
- [9] R. Hannachi, Y. Cressault and P. Teulet et *al.*, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **41**, 205212, 2008.

Chapitre 5

Résultats et discussion

Nous consacrons de ce chapitre, le calcul numérique de la composition d'un plasma composé Méthane (CH_4) et Hydrogène (H_2) à la pression atmosphérique. Ensuite, nous traçons et discuterons les différents résultats (plus précisément, la densité de masse, enthalpie, chaleur spécifique) obtenus pour les divers mélanges étudiés.

5.1 Composition d'un mélange CH₄-H₂

La composition du plasma est une donnée fondamentale pour le calcul numériquement des propriétés thermodynamiques et radiatives. Dans notre cas, nous calculons la composition du plasma (ici un mélange CH₄ et H₂) dans une gamme de température allant de 300 K à 30000 K.

Pour déterminer la densité propre à une espèce ainsi que sa fonction de partition, nous avons besoin de connaître les énergies d'ionisation (E_i), la valeur de l'affinité électronique (E_a) et certaines constantes physiques (potentiel d'ionisation, les constantes moléculaires, les masses réduites...), ont été prises par deux référence [1, 2].

Il convient de mentionner que les association des lois de l'équilibre et des contraintes associées au plasma¹ est donc suffisante pour déterminer la composition d'un plasma gazeux. Les variables à fixer sont : la pression et les proportions du mélange. Dans ce travail, 25 espèces gazeuses sont considéré dans le calcul de la composition du mélange : e^- , C, C⁺, C⁺⁺, C⁺⁺⁺, H, H⁺, C₂, C₂⁺, C₂⁻, H₂, H₂⁺, H₂⁻, CH, CH⁻², CH₂, CH₃, CH₄, C₃, C₃⁻, C₂H, C₂H₂, C₂H₄, C₄ et C₅.

1. En principe, chaque système physique est décrit par un système d'équations donné. Les variables qui le caractérisent sont obtenues par la résolution de ce système d'équations, et ce à condition que le nombre d'équations soit égal au nombre de variables recherchées. Dans un plasma thermique, le degré d'ionisation est donnée par la loi de Saha, les équilibres de dissociation-recombinaison suivent la loi de Gulberg-Waage. Si on considéré, en plus, la loi des gaz parfaits, la loi de neutralité électrique, loi de conservation de la quantité de la matière où interviennent les variables densités, alors cet ensemble d'équations constitue un système d'équations complet qui permet l'évaluation numérique des densités de chaque espèce (atomiques, diatomiques et polyatomiques).

Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 montrent les contributions des espèces à la composition du milieu gazeux composé d'hydrogène et de méthane en fonction de la température et à pression atmosphérique dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique. Ces mélanges sont composées uniquement de deux éléments chimiques carbone (C) et hydrogène (H).

On voit clairement que dans le cas d'un plasma composé de CH_4 pur (i.e $100\%\text{CH}_4-00\%\text{H}_2$) présenté par la figure 5.1 que l'espèce polyatomique CH_4 domine complètement la composition jusqu'à des températures élevées de ~ 1000 K à pression atmosphérique, à partir de cette température le méthane est brusquement dissocié.

Il est également intéressant de noter que lorsque la température augmente, le méthane se dissocie pour former deux espèces majoritaires : le gaz de l'hydrogène (H_2) et de façon moindre C_2H_4 , ces deux espèces se sont dissociés assez tardivement autour de ~ 15000 K, constituant les espèces moléculaires majoritaires pour des températures intermédiaires.

La dissociation de H_2 donne lieu à l'apparition des espèces atomiques de l'hydrogène H, H^+ dans la région 900 à 1500 K de façon non négligeable sans pour autant atteindre des valeurs élevées. Cependant, ces espèces reste les prépondérantes à haute température lorsque ($T \geq 4000\text{K}$), justifiée par la proportion très importante d'hydrogène dans les mélanges.

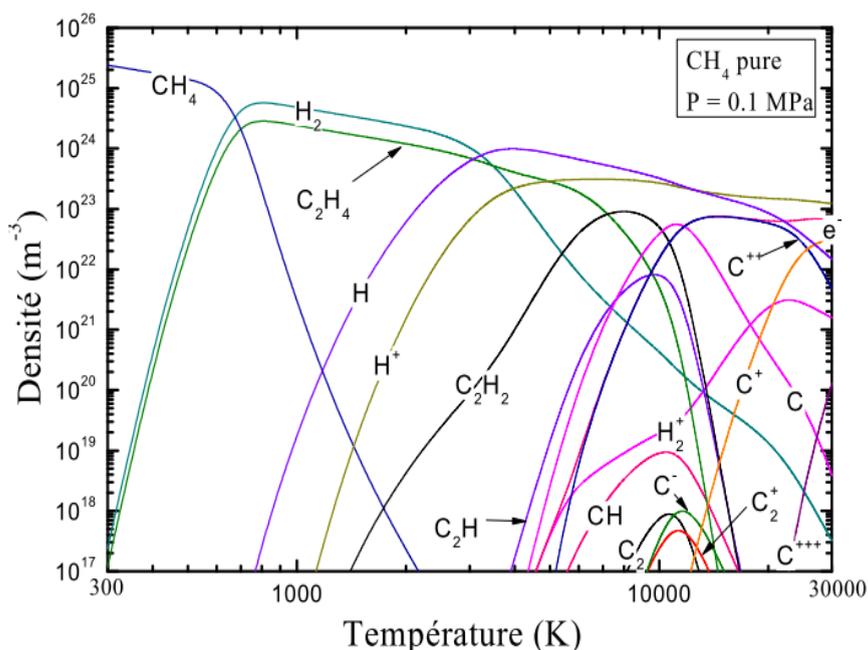


FIGURE 5.1 – Composition d'un mélange $100\%\text{CH}_4-00\%\text{H}_2$ à la pression atmosphérique en fonction de la températures.

Dans tous les résultats présentés par la suite dans les figures 5.4-5.6, le mélange Méthane (CH_4) et Hydrogène (H_2) s'effectue en deux pourcentages : 80% CH_4 -20% H_2 et 20% CH_4 -80% H_2 . Il convient de mentionner que nous avons obtenu toutes les données atomiques de base qui requises dans le calcul des propriétés thermodynamiques (la densité de masse, enthalpie, chaleur spécifique), sont celles obtenues dans les références [1, 2].

5.2 Densité de masse d'un mélange CH_4 - H_2

La figure 5.4 présente l'évolution de la densité de masse d'un plasma composé Méthane (CH_4) et Hydrogène (H_2) en fonction de la température, calculés à la pression atmosphérique.

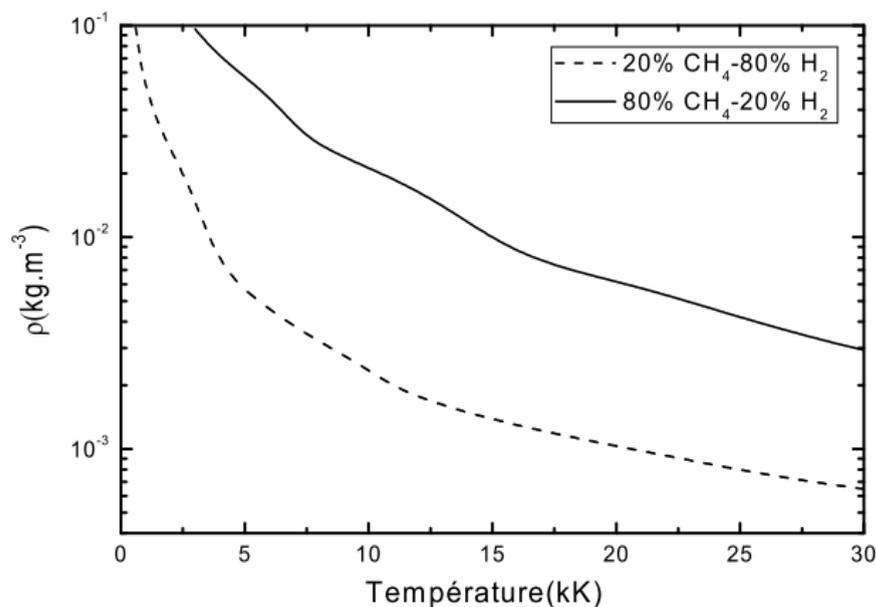


FIGURE 5.4 – Densité de masse d'un mélange CH_4 - H_2 à l'équilibre en fonction de la températures.

On voit sur la figure 5.4 que la densité de masse (ρ) varie en fonction de la température, et du gaz étudié. La décroissance suivant la température s'explique à la fois par l'effet de raréfaction lié à la loi des gaz parfaits (à pression constante le nombre total de particules diminue en $1/T$) et par la *dissociation et l'ionisation des molécules*, remplacées progressivement à hautes températures par des atomes et des électrons plus légers.

Il convient de mentionner que la comparaison des deux résultats (i.e deux mélanges) à pression constante montre que plus le gaz initial est lourd, plus la densité de masse est élevée : la densité de masse d'un plasma 80%CH₄-20%H₂ est donc plus élevée que celle d'un plasma 20%CH₄- 80%H₂ pour un couple (T, p) donné. Enfin les écarts observés entre les différents ρ sont liés aux masses des constituants élémentaires de chaque plasma étudié.

5.3 Enthalpie d'un mélange CH₄-H₂

La variation de l'enthalpie (H) avec la température pour les deux mélanges, est présentée sur la figure 5.5. Les augmentations rapides observées sur les courbes correspondent à la présence des différentes réactions chimiques dans le milieu (*dissociation des molécules*). Il peut également être remarqué sur la figure 5.5 que à savoir une fonction continue et croissante de la température présentant des phases d'évolution plus ou moins rapides qui correspondent à la réactivité du milieu et plus particulièrement aux phénomènes de *dissociation et d'ionisation*. On constate également que l'enthalpie varie à l'inverse de la densité de masse et de la pression.

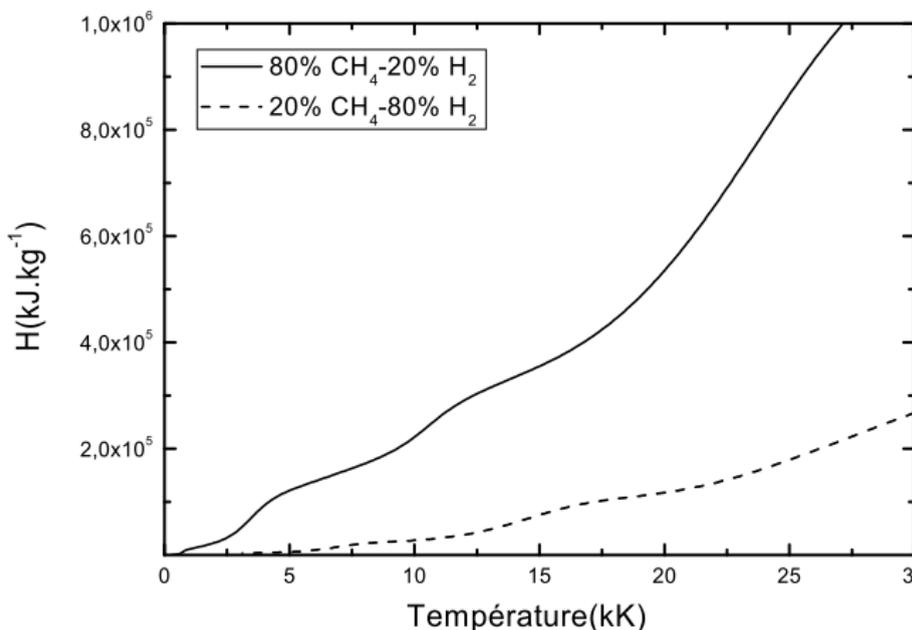


FIGURE 5.5 – Variation de l'enthalpie d'un mélange CH₄-H₂ en fonction de la température.

5.4 Chaleurs spécifiques d'un mélange CH₄-H₂

La figure 5.6 représente la variation de la chaleur spécifique massique à pression constante en fonction de la température. On constate d'après cette figure que la chaleur spécifique C_p dépend fortement de la nature du gaz et de la température avec l'apparition de pics dans les régions où l'enthalpie varie rapidement. *Ces pics traduisent les dissociations des molécules à basse température et les ionisations des atomes à plus hautes températures.*

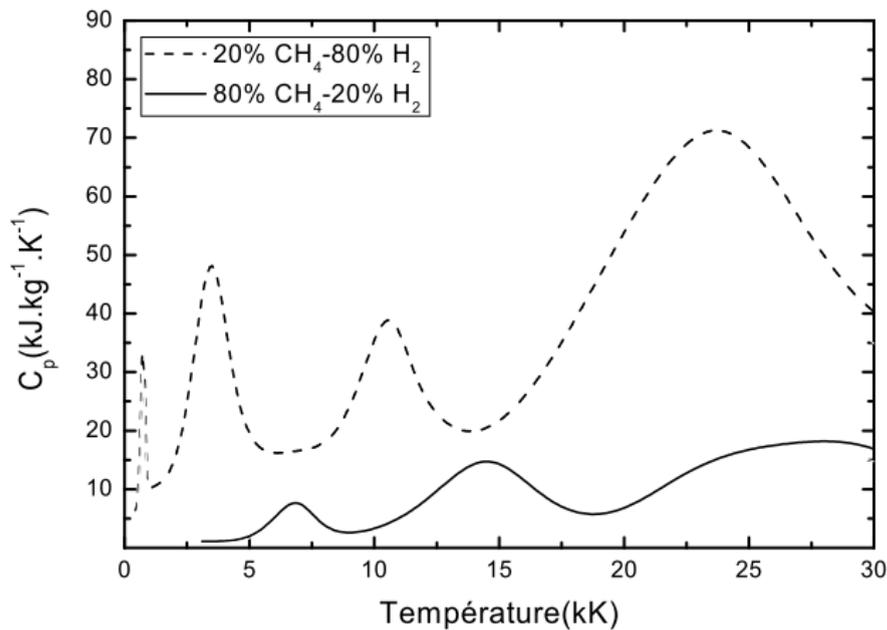


FIGURE 5.6 – Variation de la chaleur spécifique à pression constante C_p en fonction de la température.

Bibliographie

- [1] S. Ailas, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Algerie, 2017.
- [2] S. Ailas, B. Liani and A. K. Ferouani, High Temperature Material Processes, **20**, 279, 2016.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons présenté un modèle numérique permettant le calcul de la composition d'un plasma thermique formé des mélanges de méthane CH_4 et de l'hydrogène H_2 . Cette simulation est réalisée sous les conditions de Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E).

Nous venons de présenter aussi les propriétés thermodynamiques à savoir la densité de masse ρ , l'enthalpie H et la chaleur spécifique à pression constante C_p , de mélange composé de méthane et d'hydrogène à la pression atmosphérique. On constate que ces propriétés dépendent fortement de la nature du gaz. Plus la quantité de méthane est importante dans le mélange plus la densité de masse du plasma est élevée pour un couple (T, p) donné. On constate également que l'enthalpie varie à l'inverse de la densité de masse. Plus le pourcentage d'hydrogène augmente dans le plasma l'enthalpie devient important. Contrairement à l'enthalpie, la chaleur spécifique massique à pression constante C_p augmente avec l'augmentation de pourcentage de l'hydrogène dans le mélange.

Pour les futures perspectives, on compte entamer des calculs numériques des coefficients de transport (i.e : la viscosité, la conductivité thermique, la conductivité électrique...), dans un plasma thermique formé des mélanges de méthane CH_4 et de l'hydrogène H_2 .