



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 de l'influence de la concentration de H₂O
et CO₂ sur la densité des oxydes d'azote

Présenté par :

Mr KHEBICHAT Mohammed

Le mardi 26 Juin 2018

Devant le jury composé de MM.

- Dr AMEUR Djilali : Président
- Pr LEMERINI Mostefa : Encadreur
- Dr BENSALD Rahma : Examinatrice

Année universitaire : 2017-2018

Résumé

Dans ce travail, nous nous proposons de simuler numériquement l'influence de la concentration de H₂O et de CO₂ sur l'évolution spatio temporelle de la densité de certains oxydes d'azote présents dans le mélange gazeux (N₂/O₂/H₂O/CO₂) qui est soumis à une décharge couronne à la pression atmosphérique. La chimie du gaz prend en compte 21 espèces (les radicaux N, O, OH, les molécules à l'état fondamental N₂, O₂, H₂O, CO₂, H₂, O₃, les oxydes d'azotes NO, N₂O, NO₂, NO₃, N₂O₅, les ions négatifs O⁻, O₂⁻, O₃⁻, les ions positifs N⁺, N₂⁺, NO⁺, et les électrons) réagissant entre elles suivant 100 réactions chimiques sélectionnées. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée à la concentration de H₂O et de CO₂.

Mots-clés:

- Oxydes d'azote
- Décharge couronne
- Plasma hors équilibre
- Modèle hydrodynamique

Summary

In this work, we propose to numerically simulate the influence of the concentration of H₂O and CO₂ on the spatio-temporal evolution of the density of certain nitrogen oxides present in the gaseous mixture (N₂ / O₂ / H₂O / CO₂) which is subjected to crown discharge at atmospheric pressure. The gas chemistry takes into account 21 species (the radicals N, O, OH, the ground-state molecules N₂, O₂, H₂O, CO₂, H₂, O₃, the nitrogen oxides NO, N₂O, NO₂, NO₃, N₂O₅, the negative ions O⁻, O₂⁻, O₃⁻, the positive ions N⁺, N₂⁺, NO⁺, and the electrons) reacting with one another following 100 selected chemical reactions. The results obtained show an evolution closely related to the concentration of H₂O and CO₂.

Keywords:

- Nitrogen oxides
- Discharge crown
- Non-equilibrium plasma
- Hydrodynamic model

ملخص:

في هذا العمل، نقترح محاكاة عددية لتأثير تركيز H_2O و CO_2 على التطور المكاني الزمني لكثافة أكسيد النيتروجين الموجودة في الخليط الغازي ($N_2 / O_2 / H_2O / CO_2$) التي تخضع لتصريف الإكليل عند الضغط الجوي. كيمياء الغاز تأخذ بعين الاعتبار 21 الأنواع (الراديكالي N ، O ، OH ، جزيئات الحالة الأرضية N_2 ، O_2 ، H_2O ، CO_2 ، H_2 ، O_3 ، أكسيد النيتروجين NO ، N_2O ، NO_2 ، NO_3 ، N_2O_5 ، الأيونات السالبة O^- ، O^{2-} ، O^{3-} ، الأيونات الموجبة تتفاعل N^+ ، NO^+ ، N_2^+ والإلكترونات مع بعضها البعض بعد 100 تفاعل كيميائي مختار. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تطوراً يرتبط ارتباطاً وثيقاً بتركيز H_2O و CO_2 .

كلمات البحث:

- أكسيد النيتروجين
- تاج التفريغ
- بلازما غير متوازنة
- نموذج الهيدروديناميكية

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de physique théorique (LPT) sous la direction de Monsieur LEMERINI Mostefa, professeur à l'université de tlemcen.

Je lui présente mes remerciements les plus sincères pour m'avoir fait confiance, encouragé et conseillé, tout en me laissant une grande liberté durant la préparation de ce mémoire

Je remercie Monsieur AMEUR Djilali, MCA, à l'Université de tlemcen., pour avoir accepté de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à Mme BENSALD Rahma, MCA à l'Université de tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a faite en acceptant de juger ce travail.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1 : Etudes bibliographiques Sur les plasmas froids.....	4
I.1.Introduction	4
I.2.Généralités sur les décharges électriques :.....	5
I.2.1.Définition d'une décharge électrique	5
I.2.2.Classification des décharges électriques :.....	6
I.2.3.Claquage de Townsend.....	7
I.2.4.Régime de décharge luminescente.....	8
I.2.4.Claquage par streamer.....	9
1.4.5. L'intérêt des décharges électriques	10
I.2.4. décharges couronnes.....	11
1.4.1.1. L'effet couronne.....	11
I.2.4.1.Décharge couronne négative.....	13
I.2.4.2. Décharge couronne positive.....	15
1.4.3. Applications des décharges couronnes	17
1.4.3.1. Dépollution des effluents gazeux	17
 a. Principe du traitement des gaz par décharges couronnent.....	18
 b. Traitement des NOx	19
I.3.Dépôt de couches minces	20
I.3.1 dépôt en phase vapeur chimique « CVD »	20
I.3.2 dépôt en phase vapeur physique « PVD ».....	21
I.3.2.1. Description générale.....	22
I.3.2.2. Classement par mode de production de vapeur	23
Evaporation sous vide	23
Pulvérisation cathodique.....	25

Table de matière

Procédé à cathode creuse	26
1.5. Conclusion.....	27
Les figures	27
Références.....	28
Chapitre II : Modèle mathématique.....	31
II.1.Généralités.....	32
II.2. Formalisme mathématique.....	33
II.2.1. Equation de transport.....	33
II.2.2.Equation de conservation de la densité.....	35
II.2.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement.....	
II.2.4. Equation de conservation de l'énergie.....	36
II.2.5. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce.....	38
II.3. Procédure Numérique.....	39
II.3.1.Principe de la technique FCT.....	40
.Etape I: étape de transport.....	40
Etape II: étape d'anti diffusion.....	41
I.3.2. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique.....	42
II.4.Conclusion.....	42
. Références.....	42
Chapitre III : Résultats et discussions.....	44
III. 1. Conditions de simulation.....	44
III.2. Evolution de la densité de NO.....	45
III.2.1.Evolution axiale de la densité de NO.....	45
III.2.2. Evolution radiale de la densité de NO.....	48

Table de matière

.2.3. Cartographie de la densité de NO.....	50
III.3. Evolution de la densité de NO₂.....	53
III.3.1. Evolution axiale de la densité de NO₂.....	53
III.3.2. Evolution radiale de la densité de NO₂.....	60
III.3.3. Cartographie de la densité de NO₂.....	
III.4. Conclusion.....	60
Les figures:.....	60
ANNEX.....	62
Référence.....	65

Chapitre 1

Etudes bibliographiques

Sur les plasmas froids

I.1.Introduction

Le plasma est défini comme étant le quatrième état de la matière, en suivant les états « solide-liquide-gaz » et défini aussi comme étant un gaz partiellement ou totalement ionisé. Ce terme a été introduit pour la première fois en physique en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir pour expliquer un état de la matière contenant des espèces chargées positivement ou négativement, mais globalement neutre. Ceci peut être généré en fournissant de l'énergie à un gaz, en fournissant de l'énergie à un gaz, en appliquant par exemple un champ électrique intense conduisant à l'ionisation du gaz. Cette dernière se fait par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz, et dans ce cadre il existe deux types de collisions:

-les collisions élastiques, qui sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur et conduisent essentiellement à un changement de trajectoire des particules et des transferts d'énergie cinétique, sans modification des énergies internes.

-les collisions inélastiques, qui sont responsables de changements au niveau de l'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, etc.), en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces collisions participent à la réactivité chimique des plasmas.

Les plasmas regroupent aussi deux familles : les plasmas chauds et les plasmas froids. Les plasmas chauds sont ceux rencontrés au cœur des étoiles ou générés par fusion de deutérium et de tritium soit par confinement magnétique dans les tokamaks soit par concentration de faisceaux laser. Les plasmas chauds sont à des températures de plusieurs millions de degrés et sont des plasmas essentiellement constitués d'électrons et de noyaux atomiques. Par opposition, les plasmas dits froids ont des températures de plusieurs dizaines de milliers de Kelvin et sont essentiellement composés d'électrons et d'ions (une fois ou deux fois chargés) et de particules neutres. On distingue dans cette seconde famille, les plasmas froids à l'équilibre thermodynamique et les plasmas froids hors équilibre.

Dans un plasma froid à l'équilibre thermodynamique, les espèces qui le composent ont toutes des températures très voisines (de l'ordre de 10000K) alors que dans un plasma froid hors équilibre les électrons ont une énergie très supérieure à celle des espèces lourdes (ions et neutres). Les plasmas froids à l'équilibre thermodynamique sont le plus souvent générés à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, tandis que les plasmas froids hors équilibre peuvent être générés sur une gamme de pression allant de quelques milli-torr jusqu'à la pression atmosphérique (760 Torr = 10^5 Pa). Dans la plupart des cas, les plasmas froids hors équilibre sont créés par un processus de décharge électrique entre deux électrodes.

I.2. Généralités sur les décharges électriques :

I.2.1. Définition d'une décharge électrique :

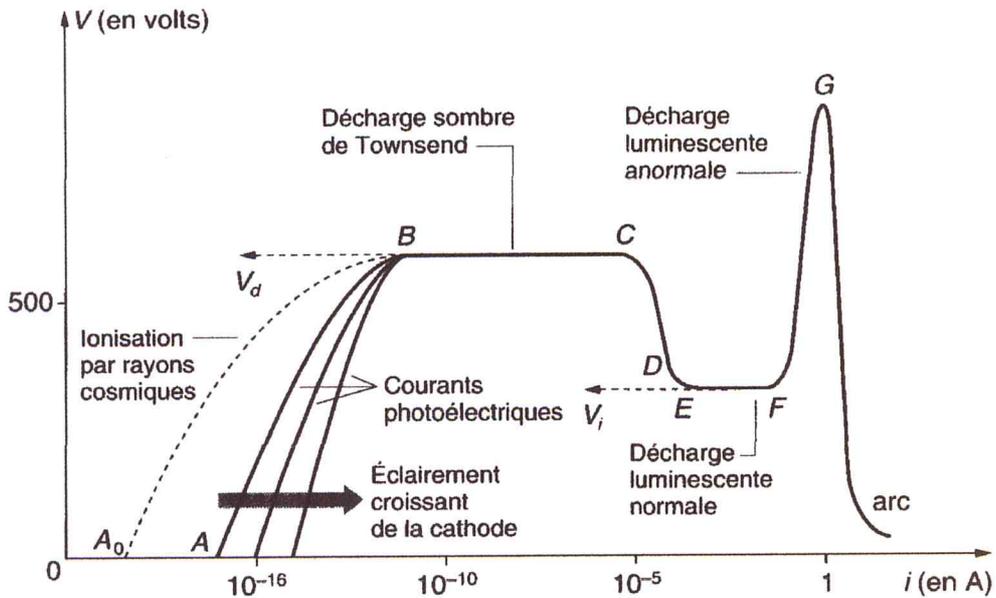
Lorsqu'un gaz isolant est soumis à une tension électrique suffisante, un courant de particules chargées électriquement devient possible par l'ionisation partielle du milieu. On parle ainsi de décharge électrique. Ce phénomène est particulièrement intéressant, car bien que rencontré dans l'expérience commune et utilisé dans de nombreuses applications technologiques, il n'est que rarement vulgarisé. Il prend en effet une multiplicité de formes

différentes et sa description fait appel à de nombreux champs de la physique.

I.2.2. Classification des décharges électriques :

On distingue plusieurs types de décharges électriques autonomes générées par une tension continue. A faible pression de l'ordre de 1000 Pa et courant faible inférieur au dixième d'ampère, on observe dans les tubes appropriés une colonne neutre uniforme lumineuse diffuse constituée d'un plasma faiblement ionisé occupant le volume total du tube, sauf au voisinage des électrodes. On parle alors de décharge lumineuse (*glowdischarge*). Ce type de décharges se rencontre par exemple dans les tubes Néon ou les lampes à vapeur de sodium. Pour une pression plus importante proche de la pression atmosphérique et une intensité importante de l'ordre de l'ampère, on obtient rapidement une décharge d'arc ou arc électrique (*arc discharge*), qui sont produits en général à partir d'une tension modérée d'une dizaine de volts. L'arc se présente comme un filament incandescent qui dégage une forte puissance thermique. Il est d'usage courant dans l'industrie pour la métallurgie, la soudure à arc, la chimie, la découpe, le chauffage... Ensuite, à haute pression et à très haute tension avec

une distance inter électrodes importantes, on observe une étincelle (*spark*), qui est une décharge électrique transitoire. Un canal de plasma croît rapidement d'une électrode à l'autre, pour permettre le passage des porteurs de charge au moment du claquage (*breakdown*). Les éclairs sont la forme la plus intense et la plus grande de ce type de décharge. Enfin à très haute tension et à haute pression, lorsque le champ électrique est fortement inhomogène de par la forme et la configuration des électrodes, on peut observer une décharge couronne (*corona*), qui adopte une forme complexe et véhicule un courant très faible. Ce phénomène peut s'expliquer par l'apparition de claquages en des points très localisés entre les électrodes. C'est par ce processus, appelé aussi traditionnellement « feu de Saint-Elme », que se déchargent des objets chargés électro-statiquement.



Figure(I.1) : Régimes de décharge en courant continu

I.2.3. Claquage de Townsend

On peut définir le claquage d'un gaz comme le passage du gaz d'un état isolant à un état conducteur. Le claquage de Townsend se produit dans des situations où le produit (Pd) (pression x distance entre électrodes) est faible, c'est à dire inférieur à quelques dizaines de torr.cm. Les ions positifs, créés par avalanches électroniques, sont accélérés vers la cathode par le champ électrique et en percutant celle-ci, vont arracher des électrons (électrons secondaires) avec un coefficient d'émission secondaire typiquement compris entre 10^{-5} et 0.5 et dont la valeur dépend fortement de la nature du gaz et du matériau cathodique pour un champ électrique réduit E/P donné (rapport du champ électrique sur la pression totale du gaz dans l'enceinte). Ce coefficient, noté γ est le rapport du flux d'électrons secondaires émis sur le flux d'ions incidents. Le claquage du gaz se produit quand un électron perdu à l'anode est remplacé en moyenne dans le temps par un électron secondaire émis à la cathode par bombardement ionique.

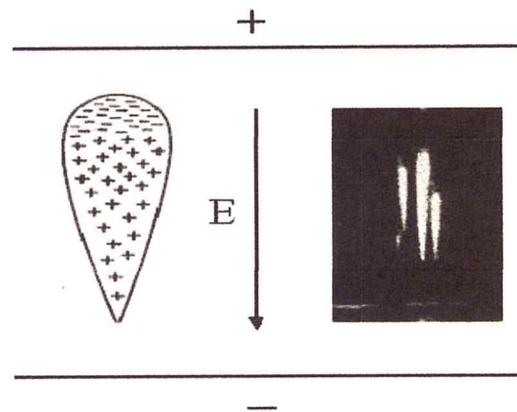


Fig. I.2. Diagramme schématique et photographie d'avalanches électroniques dans une chambre de Wilson.

I.2.4. Régime de décharge luminescente

Considérons une enceinte avec un produit pression distance connu, inférieur à quelques dizaines de torr.cm, dans une géométrie à électrodes planes et parallèles. On peut, à l'aide d'une résistance extérieure en série variable, modifier le courant dans le système et parcourir ainsi la caractéristique courante tension d'une décharge électrique ; c'est ce qui est représenté sur la Figure I-1.

Ce diagramme permet de repérer les différents régimes de fonctionnement. Aux courants très faibles (segment AB), la décharge ne se produit que si l'on fournit constamment une source extérieure d'électrons. Ainsi, lorsque cette source est supprimée, la décharge s'éteint, on parle alors de régime de décharge non autonome.

Lorsqu'on augmente le courant, tout en restant toutefois à de très faibles valeurs (de l'ordre du microampère), on constate que des petites variations de la tension correspondent à des grandes variations du courant (segment BC). Lors de ce régime, une fois que la décharge est

amorcée, il n'est plus nécessaire de disposer d'une source extérieure d'électrons. On dit que c'est le régime de décharge autonome. Cependant, tant que le courant n'est pas suffisamment élevé, les densités électroniques restent faibles, donc les phénomènes de charge d'espace restent encore négligeables. La luminosité restant faible, ce régime est appelé décharge sombre de Townsend.

En augmentant encore le courant, on constate que le tube devient assez lumineux et que le potentiel décroît (segment CD). On constate aussi que cette luminosité n'est pas homogène le long du tube, en effet, il y a une suite caractéristique de régions lumineuses et sombres. Ceci tient du fait que le champ électrique présente de fortes variations suivant l'axe de la décharge, variations qui résultent de la présence des charges d'espace qui cette fois-ci prennent une importance prépondérante.

Vient ensuite le régime au cours duquel la tension présente un palier sur la caractéristique. Il correspond à la décharge luminescente dite normale (segment DE). Dans ce régime, la chute de potentiel et l'entretien de la décharge se produisent essentiellement dans la région cathodique.

La région de décharge luminescente anormale vient juste après la précédente (segment EF).

Lors de ce régime, la tension augmente avec le courant car la chute cathodique doit augmenter pour compenser le courant supplémentaire.

Si l'on augmente encore le courant, la tension recommence à décroître et après une zone de transition, on atteint le régime d'arc. Ce régime est caractérisé par l'apparition d'effets thermiques importants. La cathode peut émettre des électrons par effet thermo-ionique. La tension devient alors très basse et le courant n'est limité que par la résistance de charge.

I.2.4. Claquage par streamer

Pour de fortes valeurs du produit (pression x distance), il se peut que l'avalanche issue d'un électron libre atteigne une taille critique susceptible de distordre le champ géométrique, bien avant que les ions n'aient eu le temps de revenir à la cathode et de générer des électrons secondaires. Un canal de plasma se forme alors, entouré, du côté cathodique et anodique, de régions où le champ électrique se renforce tandis que le champ baisse dans le plasma en raison de sa conductivité croissante.

Le « streamer » ainsi formé se propage rapidement du côté anodique (pour des raisons évidentes liées à l'accélération des électrons vers l'anode en tête du streamer), mais également du côté cathodique, et à une vitesse du même ordre (pour des raisons moins évidentes, liées par exemple à la génération de photons par le plasma, pouvant être suffisamment énergétiques pour ioniser le gaz en amont du plasma, du côté cathodique, et fournir ainsi des électrons susceptibles de se multiplier et donc d'allonger le canal de plasma du streamer du côté cathodique). Ce claquage, beaucoup plus violent et rapide que le claquage de Townsend est susceptible de se produire, à pression atmosphérique, dès que la distance inter électrode dépasse la centaine de microns.

Les streamers générés par une décharge positive permettent d'atteindre des valeurs de champ réduit en tête de streamer de plusieurs centaines de Td, alors que le champ réduit à l'intérieur du canal est généralement de l'ordre de 20 Td. La chimie, pouvant opérer dans ces conditions entre les électrons et les molécules présentes, sera donc hautement efficace. En effet, la création d'espèces radicalaires favorisant les réactions chimiques pourra se faire dans des conditions hors-équilibre thermodynamique, et ceci sans montée en température du milieu entraînant d'une part, une dépense inutile d'énergie et d'autre part des problèmes de tenue en température de certains matériaux.

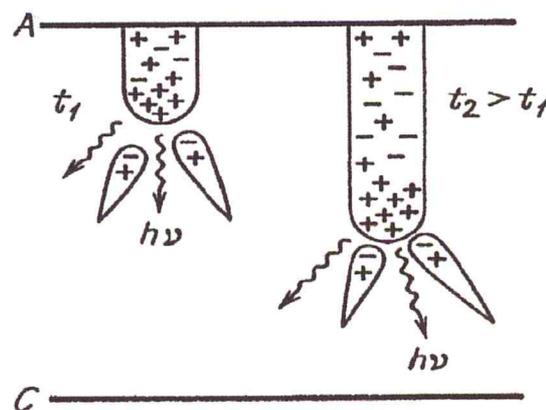


Fig. 1.3 Schéma de principe de la propagation d'un streamer positif [30]

1.4.5. L'intérêt des décharges électriques :

Le principal intérêt des décharges électriques semblait être alors l'élimination simultanée des substances nocives et des poussières, mais un autre enjeu important apparut : l'élimination des composés organiques volatils (COV). Les recherches dans ce domaine devinrent très actives à partir des années 1990. Bien que les dispositifs utilisés soient

centenaires, les applications des décharges pour l'environnement sont encore un domaine de recherche très ouvert et ce, pour trois grandes raisons :

- la complexité des phénomènes impliqués qui combine effets chimiques, physiques et électriques
- les aspects législatifs sur la pollution qui ne sont pas encore suffisamment coercitifs pour inciter les industriels à investir dans de nouvelles technologies ;
- le coût énergétique associé au procédé. [14]

1.2.4. décharges couronnes

Il est difficile de créer un plasma hors-équilibre stable à pression atmosphérique car le claquage, comme on l'a vu plus haut se fait de manière violente et incontrôlée, et peut conduire très rapidement à des courants très élevés. Un moyen d'entretenir un plasma hors équilibre à pression atmosphérique est de limiter son espace interélectrode (micro-décharge), ou de limiter l'extension de la zone de champ électrique élevé, en utilisant une géométrie d'électrode très inhomogène, l'une des deux électrodes étant beaucoup plus fine que l'autre (décharge couronne).

Les décharges couronnes se caractérisent par un champ fortement inhomogène et intense au voisinage de l'électrode de petite dimension. Les configurations courantes de décharge couronne, qui varient en fonction de son application [31], correspondent à des géométries d'électrodes pointe - plan, fil - cylindre, fil - plan où encore fil - fil. Dans le cas d'un système dissymétrique, on distingue les couronnes positives ou couronnes négatives suivant que la petite électrode est à un potentiel positif ou négatif par rapport à la grande.

1.4.1.1. L'effet couronne

Une des phases essentielles, impliquée dans les décharges électriques, est ce que l'on appelle « l'effet couronne » et sa conséquence la plus marquante est l'ionisation du milieu dans lequel il se produit.

Pour expliquer brièvement cet effet couronne, considérons un milieu gazeux, par exemple de l'air, compris entre deux électrodes dont l'une est portée à la haute tension tandis que l'autre est reliée à la masse.

L'apparition de l'effet couronne résulte du phénomène d'avalanche électronique qui dégénère en streamer : lorsque le champ électrique appliqué est suffisamment élevé ($> 30\text{kV/cm}$).

Pour l'air à température ambiante et à pression atmosphérique), des électrons, appelés électrons germes, sont susceptibles d'ioniser des molécules neutres. Il y a donc multiplication, ou avalanche, électronique. Si le champ de charge d'espace induit par les ions ainsi créés devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué, sa contribution n'est plus négligeable dans le développement d'avalanches secondaires qui s'accélère alors conduisant à l'apparition de streamers. Ces derniers sont donc, en fait, des avalanches dégénérées. Ils se manifestent, visuellement, par un ensemble de « filaments » lumineux de quelques dizaines de microns de diamètre se déplaçant à des vitesses de 10^6 m/s environ. Les streamers doivent donc être considérés, dans le problème qui nous intéresse, comme des éléments de forte ionisation. L'ensemble des streamers constitue ce que l'on a coutume d'appeler une couronne (de streamers).

Le phénomène que nous venons de décrire doit être affiné lorsque le champ géométrique n'est pas homogène, ce qui se produit notamment lorsque les rayons de courbure des électrodes sont différents (par exemple en géométrie fil-cylindre). Dans ce cas, le fait que l'électrode de plus faible rayon de courbure, c'est-à-dire celle où le champ électrique est le plus élevé, d'où partiront les streamers, soit portée à un potentiel positif ou négatif par rapport à l'autre électrode est fondamental. Supposons, pour simplifier le vocabulaire, que l'électrode de grand rayon soit à la masse ; l'autre électrode est donc une anode lorsqu'on lui applique une tension

Positive ou une cathode lorsqu'on lui applique une tension négative. D'après ce que l'on a vu précédemment, tout le « travail » d'ionisation est effectué par les électrons qui se déplacent sous l'effet du champ ; or, en champ hétérogène, ces électrons vont vers des champs de valeurs absolues de plus en plus élevées lorsqu'on est sous polarité positive et vers des champs de plus en plus faibles lorsqu'on est sous polarité négative. Bien que les conditions d'ionisation soient les mêmes quelle que soit la polarité (existence d'un électron germe dans un champ électrique de valeur suffisamment élevée), un streamer se développera donc beaucoup plus facilement sous polarité positive que sous polarité négative. De plus, sous polarité positive, un streamer laissera, par ionisation en extrémité de couronne, un ensemble d'ions positifs alors que, sous polarité négative, il générera, par attachement, un ensemble d'ions négatifs en extrémité de couronne. Compte tenu de ces différences de comportement

Qui sont en fait plus complexes que ce que l'on vient de décrire, on a l'habitude de parler de streamers positifs (et de couronnes positives) et de streamers négatifs pour les différencier. Pratiquement, il faudra une tension appliquée bien plus élevée en polarité négative qu'en polarité positive pour créer des couronnes de dimensions comparables. On notera, pour

terminer, que les streamers positifs et les streamers négatifs se dirigent de l'électrode de faible rayon de courbure vers l'électrode de fort rayon. Ils se déplacent donc dans le même sens que les électrons sous polarité négative et en sens inverse sous polarité positive. Lorsqu'on utilise l'effet couronne pour traiter un produit, c'est la réactivité chimique du milieu ionisé qui est utilisée afin de modifier la structure ou la nature de certains composés

Les décharges de corona ont de nombreuses applications commerciales et industrielles :

- . Production d'ozone,
- . filtrage de particule contenue dans l'air (système d'air climatisé),
- . destruction de particules organiques contenues dans l'atmosphère : pesticide, solvant...
- . traitement de surface de certains polymères,
- . séparation électrostatique (de matière conductrice et non conductrice),
- . refroidissement de certains composés électriques.

I.2.4.1. Décharge couronne négative

La décharge couronne est initiée lorsque le champ électrique au voisinage de l'électrode HT est suffisant pour ioniser les espèces gazeuses. Ce champ minimum, dans l'air, est fonction du rayon de courbure de l'électrode, de l'état de surface, de la température et de la pression. Les décharges négatives sont réalisables seulement dans des gaz électronégatifs, tels que l'oxygène, la vapeur d'eau ou le CO_2 . Les gaz tels que l'azote, l'hydrogène ou l'hélium ne permettent pas la génération de décharges car ils n'ont pas d'affinité avec les électrons.

Les électrons germes initiant le processus d'ionisation sont produits naturellement par une source extérieure (rayonnement cosmique, rayonnement UV solaire...). Les électrons libres produits par le processus d'ionisation initial sont accélérés au loin par le champ électrique imposé. Les collisions inélastiques entre les électrons et les neutres produisent des paires électron-ion positif par un processus auto-consistant d'avalanche électronique. Les électrons secondaires qui entretiennent la décharge sont produits par photoémission à partir de l'électrode HT (processus majoritaire à la pression atmosphérique), par bombardement de la

surface de décharge par les ions positifs ou par photo-ionisation dans le gaz. La production de photoélectrons dépend de la longueur d'onde des photons, du matériau de l'électrode de décharge ainsi que de l'état de surface de cette électrode.

Les électrons libres se lient avec les molécules de gaz électronégatif pour former des ions négatifs. La recombinaison avec les ions positifs est négligeable. En conséquence, l'ionisation est en compétition avec l'attachement électronique. Au voisinage de l'électrode HT, l'ionisation prévaut sur l'attachement et de nouveaux électrons sont produits. Le rayon auquel le taux d'ionisation équivaut au taux d'attachement électronique définit la couche d'ionisation. Au-delà de cette couche d'ionisation, l'attachement prévaut sur l'ionisation, le nombre d'électrons diminue graduellement au fur et à mesure de la décroissance du champ électrique. Toutefois, les électrons présents justes devant la zone d'ionisation sont suffisamment nombreux et énergétiques pour créer des réactions d'impact électronique. La couche de plasma s'étend donc plus loin que la couche d'ionisation. Après cette limite d'attachement, les ions négatifs sont attirés vers l'électrode de masse.

Dans le cas d'une décharge négative, le passage à l'arc du milieu, à partir de la cathode, est impossible car l'arc ne peut pas se propager au travers du nuage de charges d'espace.

Les collisions entre les électrons et les particules lourdes sont faibles, la température électronique est donc plus élevée de plusieurs ordres de grandeurs.

La Figure I-4 permet de visualiser les différents processus intervenant dans une décharge négative.

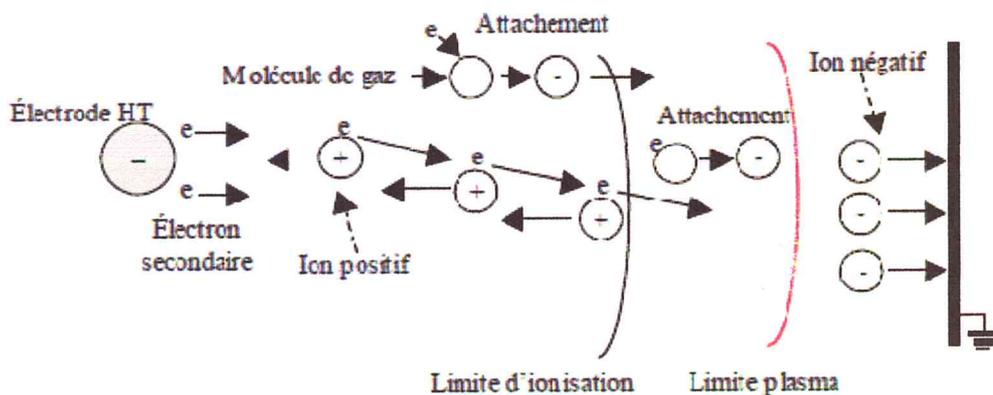


Figure I-4 : Processus d'une décharge négative

En général, les décharges négatives sont créées par des alimentations continues. Cependant, ces processus d'ionisation et d'attachement se font de manière séquentielle à des fréquences variables entre le kHz et le MHz suivant la configuration étudiée. Les décharges formées par polarité négative présentent un aspect touffu inhérent aux imperfections de surface. Lorsque la tension augmente, le nombre de touffes augmente, la distribution des décharges se fait donc de façon plus uniforme. Les décharges typiques générées dans ces conditions ont été découvertes par Trichel en 1938. Elles portent le nom de Trichel Pulses. Les courants rencontrés dans de telles configurations sont généralement de l'ordre du mA. Il est possible par ajout d'une composante impulsionnelle d'une durée de quelques centaines de microsecondes, d'améliorer le processus de décharge.

I.2.4.2. Décharge couronne positive

Dans le cas des décharges positives, on amène à l'électrode HT un potentiel positif. Ce type de génération entraîne des comportements différents de ceux que l'on peut observer dans les cas de décharges à polarité négative. En effet, pour les décharges positives, la nature du matériau de l'électrode utilisée n'intervient pas dans le processus de décharge. La présence de relief particulier peut par contre générer des points de décharge privilégiés, comme pour les décharges négatives. De plus, les zones d'ionisation et plasma sont confondues dans le cas d'une décharge positive. Le nombre d'électrons produits est beaucoup plus important dans le cas d'une décharge négative que dans le cas d'une décharge positive.

La Figure I-5 présente les différentes phases du mécanisme de propagation d'un streamer positif suivi d'un passage à l'arc.

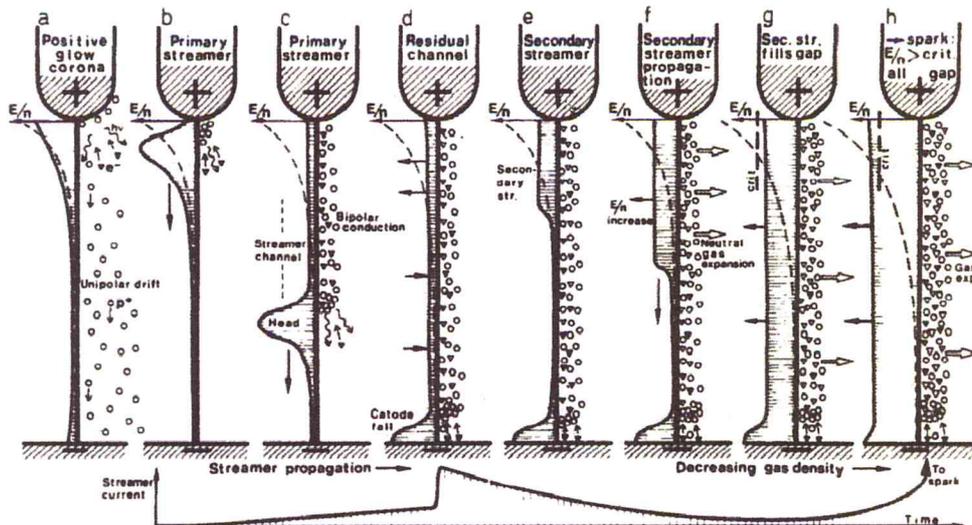


Figure 1-5 : Mécanisme de propagation d'un streamer positif et passage à l'arc

- La phase a), notée Positive Glow Corona, correspond à une couronne luminescente positive. Celle-ci entoure la pointe constitutive de l'anode et ne s'étend pas aussi loin dans l'espace inter-électrodes que le font les streamers. Ce phénomène apparaît lorsque la tension appliquée n'est pas suffisante pour déclencher le mécanisme de propagation d'un streamer.
- Les phases b) et c), correspondant à la génération et au passage du streamer primaire, existent lorsque cette tension appliquée atteint une amplitude suffisante pour démarrer le processus d'avalanche électronique, puis de déplacement de charge d'espace. Durant ces deux phases, le courant croît de façon quasi-linéaire.
- La phase d) correspond à la jonction entre les deux électrodes par le streamer, cette jonction initie alors une décharge luminescente négative (Negative Glow Corona) due à la compression du champ de charge d'espace au voisinage de la cathode et à une chute de potentiel cathodique. Cette phase correspond à une montée brutale du courant vers son maximum.
- Les phases e), f) et g), correspondent à la traversée du streamer secondaire, possédant une vitesse beaucoup plus faible (de l'ordre de 100 fois inférieure à celle du streamer primaire). La courbe de courant présentée en dessous du mécanisme de propagation

nous montre, que ce streamer secondaire n'engendre pas de modification notable du comportement descendant du courant mesuré.

- La dernière phase h) n'intervient que dans les cas où le champ réduit est supérieur à une valeur critique correspondant à un coefficient d'ionisation supérieur au coefficient d'attachement. Cette phase correspond au passage à l'arc du milieu, qui constitue une thermalisation des espèces présentes y compris les particules lourdes à des températures de plusieurs milliers de degrés Kelvin. Durant cette phase, on peut noter que la croissance du courant est exponentielle, les courants mesurés typiquement dans de telles situations étant généralement supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux mesurés dans le cas d'un streamer simple.

1.4.3. Applications des décharges couronnes :

1.4.3.1. Dépollution des effluents gazeux :

L'air que nous respirons ne se compose pas seulement des composants participant aux cycles naturels (N_2 , O_2 , H_2O et CO_2) mais aussi d'autres produits, pas toujours inoffensifs, provenant des activités humaines liées notamment à :

- ✓ la production d'énergie thermique : c'est une source de pollution non négligeable provenant de la combustion du pétrole, du gaz et du charbon; il en résulte une émission croissante de CO_2 , dont une trop grande concentration contribue à l'effet de serre, d'émissions d'oxydes de carbone (CO), de dioxydes de soufre (SO_2), d'oxydes nitrique (NO), de dioxydes d'azote (NO_2) et de diverses poussières,
- ✓ l'industrie : elle représente un facteur important de pollution de l'air aussi bien à cause de ses besoins énergétiques que par les procédés industriels eux-mêmes ; les produits ainsi rejetés sont des oxydes de carbone, de soufre, d'azote ainsi que divers hydrocarbures et poussières,
- ✓ l'automobile : les moteurs à explosion sont, de loin, les premiers producteurs d'oxydes d'azote et de divers hydrocarbures alors que les moteurs diesel libèrent du SO_2 , du NO et diverses particules [VOG 93] ;
- ✓ d'autres sources de pollution telles que le traitement de déchets en milieu urbain qui entraîne des émissions de CH_4 (contribuant à l'augmentation de l'effet de serre) et l'incinération, sans traitement, des fumées qui provoque l'émission de HCl et de métaux lourds.

L'émission d'oxydes d'azote et de dioxydes de soufre dans l'atmosphère atteint désormais, chaque année, 250 millions de tonnes pour le SO₂ et 150 millions de tonnes pour les NO_x [Pen 93]. Cette pollution n'est pas sans conséquence sur la sante puisqu'elle peut provoquer des infections respiratoires, ainsi que sur l'environnement puisqu'elle est l'une des causes des pluies acides, des brouillards photochimiques (smogs) et des effets globaux (augmentation de l'effet de serre et rétrécissement de la couche d'ozone).

La mise en place de réglementations concernant les émissions de gaz polluants a conduit les constructeurs à développer différentes technologies. ainsi, la réglementation dans certains pays pour les grandes industries de combustion fixe des limites qui, généralement, peuvent être atteintes par des mesures dites primaires : il s'agit, en fait, d'aménagements des conditions de combustion comme par exemple les brûleurs bas NO_x ou l'étagement de l'air de combustion.

Il arrive, tout de même, que les limites autorisées d'émission des gaz ne puissent pas être atteintes par le contrôle de la combustion ; le traitement des gaz doit alors être prévu en aval (mesures secondaires).

Les techniques conventionnelles de traitement des gaz [Pen 93bis] que l'on peut citer sont :

- ✓ le processus scr (*selectivecatalytic réduction*), impliquant l'injection d'ammoniac en présence d'un catalyseur pour la transformation des oxydes d'azote en vapeur d'eau et en azote,
- ✓ le processus snr (*sélective non-catalyticreduction*), évoluant à très haute température, sans catalyseur,
- ✓ la technologie nscr (*non-selectivecatalyticreduction*) qui nécessite l'utilisation d'hydrocarboné et de monoxyde de carbone pour la réduction de NO en présence d'un catalyseur, ou les processus de désulfuration en voie sèche, semi-sèche ou humide pour les rejets de SO₂, dans lesquels on utilise un réactif tel que la chaux avec les fumées riches en SO₂.

Ces techniques qui apparaissent depuis quelques années sont limitées du fait des nouvelles réglementations très strictes en matière de dépollution. Au contraire, l'application de la technologie des puissances pulsées, et plus particulièrement des plasmas hors équilibre, à ces problèmes environnementaux semble prometteuse.

a. principe du traitement des gaz par décharges couronnes

Comme indiqué précédemment, une réaction chimique peut être favorisée par l'élévation de la température ou par l'emploi d'un catalyseur ; l'utilisation de plasmas hors équilibre constitue une troisième voie : ces plasmas non thermiques sont tels que la température des électrons est très élevée alors que celle des ions reste faible. L'énergie consommée par le dispositif n'est donc utilisée que pour chauffer les électrons leur donnant des énergies moyennes très élevées, comprises entre 1 et 20eV, alors que le gaz reste à la température ambiante. Les électrons, à condition d'être suffisamment énergétiques, interagissent avec les molécules de gaz présentes pour produire des radicaux libres. Le milieu est alors extrêmement réactif et de nouvelles molécules, plus stables, peuvent résulter de la rencontre entre ces radicaux libres et les composés polluants [koh 95].

Ainsi, l'essence de la technique des plasmas non-thermiques est l'utilisation efficace de l'énergie électrique pour une décomposition sélective et simultanée de plusieurs polluants.

Bhasavanichet *al* [bha 93] ont donné un modèle simplifié des réactions chimiques relatives à la suppression simultanée des SO₂ et NO_x pour le traitement d'un flux de gaz par plasmas hors équilibre. Les équations qui suivent montrent, tout d'abord, les radicaux formés par l'interaction entre les molécules de gaz (air) et les électrons. Quelque soit le traitement, par décharges couronnes ou par faisceaux d'électrons, les mécanismes et les produits qui en résultent sont identiques ; seules les quantités relatives sont différentes du fait de la plus basse énergie moyenne des électrons en ce qui concerne les décharges couronnes.

b. Traitement des NO_x :

Selon Masuda [mas 88], une décharge couronne d'une durée sub-microseconde est le type de décharge le plus efficace. C'est pourquoi, il convient d'apporter un soin tout particulier au choix du générateur d'impulsions à utiliser. Ohet *al* [oh 97] ont conçu, à cet effet, un générateur d'impulsions 30kW dans le but d'optimiser le traitement par décharges couronnes d'un gaz contenant du SO₂ et du NO. Ce générateur est testé avec une cellule d'essais à l'intérieur de laquelle circule un flux de gaz, à une température comprise entre 100 et 140°C avec un débit de 1700m³/heure. La tension maximale des impulsions appliquées par le générateur dans le réacteur est de 93kV pour un courant de 1,5kA, avec un front démonté de 200ns, une durée d'impulsion de 500ns, pour une énergie délivrée de 41 joules. Avec ce traitement, la concentration en SO₂ du gaz à traiter chute de 92% pour une puissance injectée par le générateur de 1,5kW ; quant à la concentration en NO, sa diminution est de 84%.

I.3. Dépôt de couches minces :

L'appellation « *couche mince* » est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. Le dépôt des couches minces est constitué à partir d'espèces constituantes (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...). Ces espèces viennent d'une source et sont par la suite transportées vers un substrat au travers d'un milieu du type :

- ✓ passif (vides ou basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte...).
- ✓ actif (plasma, gaz réactif, liquide...).

Les méthodes principales utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : chemical vapor deposition) [3] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : physical vapor deposition) [4].

I.3.1 dépôt en phase vapeur chimique « CVD »

C'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité très variés (électronique, aéronautique, décoration, ...). Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- ✓ offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs, ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planétisation de la surface ; très grande pureté des matériaux déposés ;
- ✓ dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes ;
- ✓ possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer
- ✓ possibilités de contrôler facilement la stœchiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leurs propriétés ;
- ✓ facilité de dopage du matériau à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés ;
- ✓ possibilités de dépôt de couches épitaxiales ;
- ✓ possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex) ;
- ✓ possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles ;
- ✓ possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple) ;

- ✓ possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt ;
- ✓ bonne adhérence entre couche et support ;
- ✓ vitesse de dépôt supérieure à celle des PVD ;
- ✓ possibilité de travailler à pression atmosphérique et n'exige pas un vide poussé.

Le dépôt chimique en phase vapeur « CVD » est un procédé mettant en jeu la dissociation et la réaction chimique de gaz réactifs par le biais d'un apport d'énergie. Cet apport d'énergie peut être de différente nature ; chaleur, photons, impact électronique. Une fois dissociées, les espèces réactives sont transportées jusqu'au substrat chauffé et seront ensuite adsorbées à sa surface. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse pour former le film mince.

Les inconvénients les plus importants qui limitent la diffusion des techniques CVD dans l'industrie sont :

- ✓ connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes ;
- ✓ température élevée souvent nécessaire (plus de 800 °C) ;
- ✓ gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs ;
- ✓ possibilité d'attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs ;
- ✓ dans certains cas, temps de réaction long ;
- ✓ uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler ;
- ✓ précaution à prendre quant au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n'importe quel matériau sur n'importe quel substrat.

Dans le dépôt CVD assisté par plasma, la dissociation des espèces et l'activation des réactions sont obtenues, non par apport thermique comme dans le cas d'un dépôt CVD simple, mais par l'utilisation d'un plasma froid. Ces plasmas sont dits «froids» car ils sont fortement hors d'équilibre thermodynamique, ils sont obtenus par décharge électrique dans un gaz à faible pression (< 100 Pa)

I.3.2 dépôt en phase vapeur physique « PVD »

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de 10^{-5} à 10^{-10} Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Ce procédé physique présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

I.3.2.1. Description générale

D'une façon générale, la technologie de mise en œuvre des traitements de surface par apport de matière fait appel à trois composantes :

- **Une source** : c'est là que le matériau à déposer est concentré : ce peut être l'anode de la cellule d'électrolyse, ou bien le réservoir de poudre (technique de métallisation), ou bien encore celui de peinture (dans la projection au pistolet...). La source est le siège d'un phénomène physique : la dispersion du matériau à déposer, sous forme d'atomes, d'ions, de gouttelettes, etc....
- **Un substrat** : c'est-à-dire la pièce à revêtir et qui est le siège du phénomène de condensation : la matière issue de la source vient s'y fixer pour former des germes (c'est le phénomène de nucléation), lesquels se développent progressivement (c'est le phénomène de croissance) pour conduire à une couche plus ou moins ordonnée.
- **Un milieu** : qui sépare la source du substrat et qui est le siège du phénomène de transfert de matière.

On classe couramment les traitements de surface en fonction du milieu dans lequel s'effectue ce transfert :

- Dans les dépôts par voie humide, on se sert de liquides (dépôts électrolytiques, ou trempé par électrophorèse...),

- Dans les dépôts en phase vapeur, la matière est transférée à l'état gazeux.

Il existe différents moyens pour produire une vapeur :

- Dans le cas où elle résulte d'une réaction chimique (par exemple réduction d'un halogénure volatil par l'hydrogène) ou bien de la décomposition d'une molécule (telle qu'un

hydrocarbure ou un composé organométallique), le dépôt est un dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D.) ;

-Si elle est produite par un phénomène purement physique, tel que l'évaporation thermique ou la pulvérisation par des ions, le dépôt est un dépôt physique en phase vapeur (P.V.D.).

I.3.2.2. Classement par mode de production de vapeur

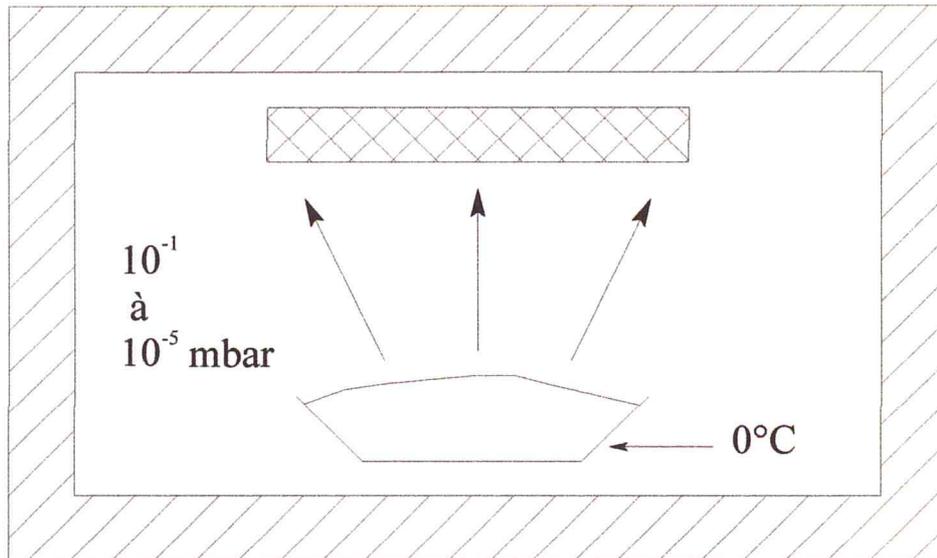
Les différentes catégories de dépôts physiques en phase vapeur se distinguent principalement par le mode de production de cette vapeur, par l'état électrique du substrat au moment où s'effectue la condensation et par la nature du gaz constituant le milieu.

Evaporation sous vide :

C'est le moyen le plus anciennement utilisé pour produire une vapeur (figure I.5.) : le matériau est disposé dans un creuset (ou associé à un filament), chauffé par effet Joule jusqu'à une température permettant, selon le vide réalisé dans l'enceinte (classiquement 10^{-1} jusqu'à 10^{-5} mbar), l'obtention d'une tension de vapeur suffisante. A l'heure actuelle, on utilise de plus en plus la technique de canon à électrons qui permet d'atteindre des densités de puissance plus élevée que le simple effet Joule. De même la technique de l'arc cathodique se développe car elle constitue un moyen très efficace de production de la vapeur. Plus le vide réalisé dans l'enceinte est poussée, plus grande est la pureté du dépôt. En contrepartie, le pouvoir de recouvrement diminue car les trajectoires des particules se rapprochant alors de droites, seules les parties du substrat situées directement en regard de la source sont revêtues.

A condition de disposer d'une puissance thermique suffisante, la plupart des matériaux relativement stables en température peuvent être déposés. L'énergie des particules émises par la source est cependant relativement faible : il s'ensuit que l'adhérence des couches est souvent médiocre et, en général, mal adaptée à des dépôts de forte épaisseur. De plus, l'évaporation de certains alliages peut être perturbée par des phénomènes de « distillation » du lingot : dans ce cas les systèmes multi sources, bien que plus complexes, conduisent à des résultats plus faibles et plus reproductibles.

Concrètement, la technique d'évaporation est très largement utilisée dans l'industrie optique (filtres, paraboles de phares ...), en décoration (métallisation des plastiques ...), ainsi que pour le conditionnement de substrats en feuilles (emballage, fabrication de condensateurs...).



Evaporisation sous vide

Figure (I.5) Evaporation sous vide

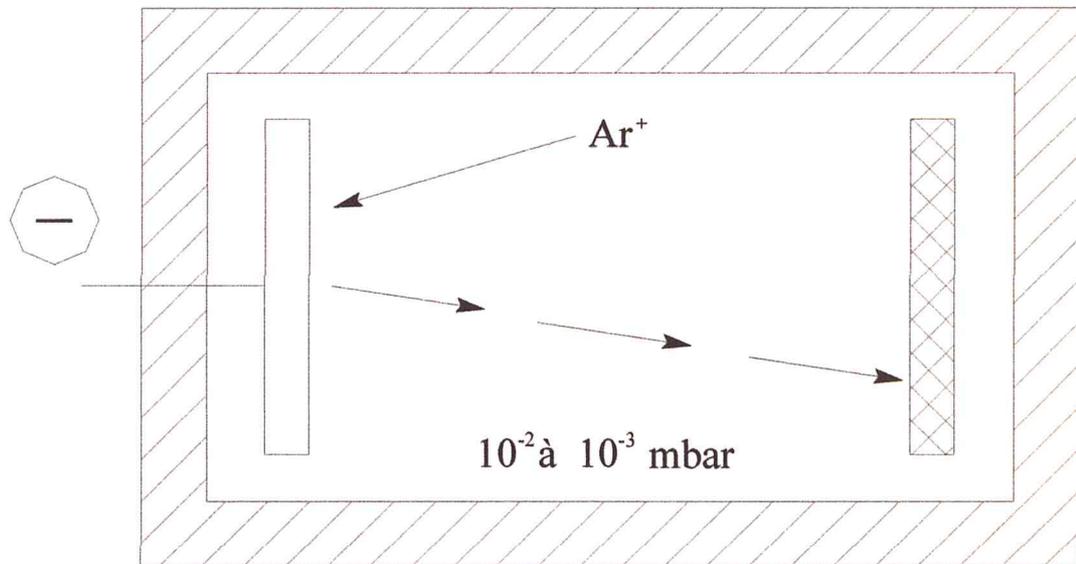
- **Pulvérisation cathodique**

Bien que connue depuis longtemps, cette technique s'est surtout développée avec l'industrie de la micro-électronique (semi-conducteur). Aujourd'hui elle bénéficie de progrès importants (notamment en vitesse de dépôt, grâce à technique magnétron), ce qui permet son introduction dans d'autres secteurs : applications mécaniques ou électriques, blindage électrostatique ou électromagnétique...

Si l'on applique une tension continue entre deux électrodes, sous pression réduite (classiquement 10^{-2} à 10^{-3} mbar), le champ électrique peut être suffisant pour provoquer une ionisation partielle de l'atmosphère résiduelle (classiquement de l'argon) : c'est la décharge luminescente. Les ions présents dans cette décharge sont accélérés jusqu'à la cathode (appelée cible et faite dans le matériau à déposer). Si leur énergie cinétique est suffisante ils peuvent, par effet de chocs mécaniques et transfert de quantités de mouvement, désorganiser les premières couches atomiques de la surface cathodique; des atomes ou groupes d'atomes sont alors éjectés et il y a ainsi production d'une vapeur métallique que l'on peut condenser sur un substrat. Les procédés diode ou triode et plus récemment le procédé magnétron ont été développés. Le procédé magnétron, par superposition d'un champ magnétique au champ

électrique, permet d'atteindre un fort taux d'ionisation de la décharge et donc un rendement élevé de la pulvérisation (flux de vapeur multiplié par 100 par rapport aux procédés diode) (Figure I.6.).

Tout comme l'évaporation, la pulvérisation cathodique est un procédé directif. Par contre, l'énergie cinétique élevée des particules conduit en général à une bonne adhérence des dépôts. De plus, la production de la vapeur se faisant davantage sous forme d'agrégats que sous forme d'atomes isolés, la pulvérisation d'un alliage conduit en général à un dépôt de même composition que la cible.



Pulvérisation cathodique

Figure (I.7) Pulvérisation cathodique

- **pulvérisation par faisceau d'ions**

Comme dans le cas précédent, la vapeur résulte ici aussi de l'interaction entre la source (cible) et des ions qui y sont projetés avec une énergie cinétique élevée. Par contre, ces ions ne sont pas issus d'une décharge générée autour de la source elle-même (cette dernière jouant alors le rôle de cathode), mais d'un canon à ions. Il y a donc indépendance entre la fonction de « source de vapeur » et celle de « source d'ions », ce qui, par rapport à la pulvérisation cathodique, accroît la souplesse du procédé et autorise des niveaux énergétiques des ions plus élevés. En pratique cette technique reste cependant encore relativement complexe et n'a pas

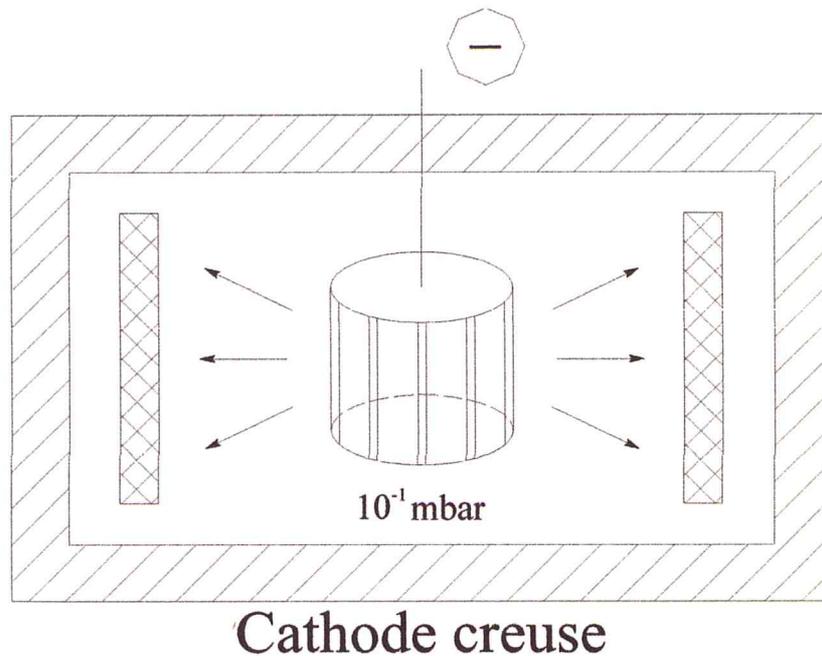


Figure (I.8) : procédé PVD par cathode creuse

1.5. Conclusion

Dans ce chapitre une synthèse bibliographique a été effectuée sur les plasmas froids ainsi que sur les décharges électriques qui sont générées et leurs applications.

Les figures :

Figure(I.1) : Régimes de décharge en courant continue

Fig. I.2. Diagramme schématique et photographie d'avalanches électroniques dans une chambre de Wilson.

Fig. 1.3 Schéma de principe de la propagation d'un streamer positif

Figure I-4 : Processus d'une décharge négative

Figure I-5 : Mécanisme de propagation d'un streamer positif et passage à l'arc

Figure (I.5) Evaporation sous vide

Figure (I.7) Pulvérisation cathodique

Figure I.72 Pulvérisation par faisceau d'ions

Figure (I.8) : procédé PVD par cathode creuse

Références

- [1] HART J, "Génie des Procédés Plasmas" UPS, "modélisation de la cinétique chimique pour la transformation des oxydes d'azote des gaz d'échappement par décharges Couronne»Stage DEA, 1994
- [I-2] IPCC, "Climate Change 2007: Synthesis Report," Intergovernmental Panel On Climate - GIEC, no. November, pp. 12–17, 2007.
- [I-3] Matti MaricqM, "Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, no. 11, pp. 1079–1118, 2007.
- [I-4] ParkJ, ParkH, BaikJ, et al, "Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH₃ for the urea selective catalytic reduction process," *Journal of Catalysis*, vol. 240, no. 1, pp. 47–57, 2006.
- [I-5] EliezerS and EliezerY, "The fourth state of matter an introduction to plasma science" vol. 14. Taylor & Francis, 2001.
- [I-6] GoldmanM, GoldmanA, and SigmondR. S, "The corona discharge, its properties and specific uses," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, 1985.
- [I-7] SouzaA. L and LopesI. J. S, "Corona Onset Models : A Computational and Experimental Evaluation," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP 2008. Annual Report Conference on*, pp. 698–701, 2008.
- [I-8] PenetranteB, HsiaoM. C, BardsleyJ. N, et al, "Basic energy efficiency of plasma production in electrical discharge and electron beam reactors," in *NEDO Symposium on Non-thermal Discharge Plasma Technology for AirContaminant Control*, pp. 69–87, 1996.
- [I-9] Liu S and Neiger M, "Electrical modelling of homogeneous DBD" *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 36, pp. 3144–3150, 2003.
- [I-10] Massines F, Gherardi N, Naudé N, et al, "Glow and Townsend dielectric barrier discharge," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, pp. B577–B588, 2005.
- [I-11] van HeeschE, WinandsG. J. J, and PemenA. J. M, "Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O^{*} radical yield," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, no. 23, p. 234015, 2008.
- [I-12] OdaT, KatoT, TakahashiT, et al, "Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst," *Journal of electrostatics*, vol.

Chapitre II

Modèle mathématique

Chapitre II : Modèle mathématique

II.1. Généralités

Dans ce chapitre nous allons décrire le modèle mathématique que nous avons adopté pour résoudre les équations de transport de la densité des différentes espèces contenues dans le mélange gazeux. Ce modèle repose sur l'équation de Boltzmann et ses moments : le moment d'ordre un, le moment d'ordre deux et le moment d'ordre trois. Ces moments vont correspondre aux équations de transport de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

Ces équations vont constituer le modèle avec lequel le mélange gazeux sera résolu dans l'espace et dans le temps.

L'équation de Poisson que nous allons utiliser sera couplée aux différentes équations de transport. Le champ électrique sera modélisée par une fonction mathématique qui dépendra de deux variables, car la simulation que nous allons appliquer au mélange gazeux se fera en deux dimensions.

Dans notre étude, le degré d'ionisation est inférieur à quelques 10^{-5} . Pour ce faible degré d'ionisation, l'équation de Boltzmann qui ne prend pas en compte des interactions à longue portée entre parties chargées, mais suppose que les collisions sont ponctuelles et instantanées est une bonne approximation pour décrire le transport des électrons et leurs collisions avec les neutres,

II.2. Formalisme mathématique

Soit $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ la fonction de distribution à une particule des vitesses d'une collection des N particules de masse m , l'évolution de cette fonction de distribution dans tout l'espace obéit à l'équation de Boltzmann qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + -\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\Sigma \vec{F}_{app}}{\partial t} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \quad (II.1)$$

\vec{w} = vitesse particulaire, $\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$ représente le taux de variation de fonction de distribution due aux collisions, $\frac{\Sigma \vec{F}_{app}}{\partial t}$ désigne l'accélération imposée aux particules de masse m par les forces extérieures y compris les forces d'inertie, $\vec{\nabla}_r$ est le gradient dans l'espace des positions \vec{r} . $\vec{\nabla}_w$ exprime le gradient dans l'espace des vitesses \vec{w} .

II.2.1. Equation de transport

Considérons une fonction $\phi(\vec{w})$ qui peut être un scalaire, un vecteur ou un tenseur et multiplions l'équation (II.1) par cette fonction, ensuite nous intégrerons l'ensemble dans tout l'espace des vitesses :

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} \phi(\vec{w}) d^3w + \int (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f) \phi(\vec{w}) d^3w + \int \left(\frac{\Sigma \vec{F}}{m} \vec{\nabla}_w f \right) \phi(\vec{w}) d^3w = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} \phi(\vec{w}) d^3w \quad (II.2)$$

Pour calculer le premier membre de l'équation (II.2), nous posons :

$$\begin{aligned} S_1 &= \int \frac{\partial f}{\partial t} \phi(\vec{w}) d^3w \\ S_2 &= \int (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f) \phi(\vec{w}) d^3w \\ S_3 &= \int \left(\frac{\Sigma \vec{F}}{m} \vec{\nabla}_w f \right) \phi(\vec{w}) d^3w \end{aligned} \quad (II.3)$$

Si nous définissons $\langle \phi(\vec{w}) \rangle$ par :

$$\langle \phi(\vec{w}) \rangle = \frac{\int f \phi(\vec{w}) d^3w}{\int f d^3w} = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int f \phi(\vec{w}) d^3w \quad (II.4)$$

Nous montrons facilement que :

$$S_1 = \int \frac{\partial f}{\partial t} \phi(\vec{w}) d^3w = \frac{\partial}{\partial t} \int f \phi(\vec{w}) d^3w = \int \frac{\partial \phi(\vec{w})}{\partial t} f d^3w$$

$$= \frac{\partial}{\partial \tau} (n(\vec{r}, t) \bar{A}) - n(\vec{r}, t) \frac{\partial \bar{A}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \quad (II.5)$$

En posant : $\overline{A(\vec{r}, t)} = \langle \varphi(\vec{w}) \rangle = \bar{A}$

$$\begin{aligned} S_2 &= \int (\vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f) \varphi(\vec{w}) d^3w = \int A w_i \frac{\partial f}{\partial r_i} d^3w \\ &= \frac{\partial}{\partial r_i} \int f \varphi(\vec{w}) w_i d^3w - \int \frac{\partial \varphi(\vec{w})}{\partial \tau} w_i f d^3w \quad (II.6) \\ &= \frac{\partial}{\partial r_i} (n \overline{A w_i}) - n \frac{\partial \overline{A w_i}}{\partial r_i} = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \end{aligned}$$

$$S_2 = \vec{\nabla}_r \{n(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} \quad \text{si } \frac{\partial w_i}{\partial r_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (II.7)$$

$$\begin{aligned} S_3 &= \int \left(\frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w f \right) \varphi(\vec{w}) d^3w = \int A \frac{F_i}{m} \frac{\partial f_i}{\partial w_i} d^3w \\ &= \iint \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial w_i} \frac{F_i A}{m} \right) dw_i dw_j dw_k \quad (II.8) \end{aligned}$$

$$S_3 = - \frac{\vec{F}}{m} \{n(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w \varphi(\vec{w}) \rangle\} \quad \text{si } \frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (II.9)$$

Pour pouvoir introduire là encore une valeur moyenne, nous effectuerons une intégration par partie sur la variation w_i ; le terme tout intégré disparaît car nous avons toujours nécessairement :

$$\frac{F_i A}{m} = 0 \quad \text{pour } w_i = \pm \infty$$

(Sinon l'un des moments de $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$: $n(\vec{r}, t)$, $V(\vec{r}, t)$, $\psi(\vec{r}, t)$...)

selon l'expression de AF, serait infini ce qui est physiquement impossible; donc:

$$S_3 = \int A \frac{F_i}{m} \frac{\partial f_i}{\partial w_i} d^3w = - \int \frac{\partial}{\partial w_i} A \frac{F_i}{m} d^3w = - \frac{n}{m} \frac{\partial}{\partial w_i} (A F_i) \quad (II.10)$$

Ce dernier terme peut d'ailleurs se simplifier et s'écrire sous la forme :

$$s_3 = - \frac{n}{m} F_i \frac{\partial \bar{A}}{\partial w_i} \quad \text{Moyennant l'hypothèse} \quad \frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0 \quad (II.11)$$

L'équation de transport de la propriété $\langle \varphi(\vec{w}) \rangle$ s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \{n(\vec{r}, t) \langle \phi(\vec{w}) \rangle(\vec{r}, t)\} + \vec{\nabla}_r \cdot \{n(\vec{r}, t) \langle \phi(\vec{w}) \vec{v} \rangle(\vec{r}, t)\} - \frac{F_{\text{ext}}}{m} \{n(\vec{r}, t) \langle \vec{v}_w \cdot \phi(\vec{w}) \rangle\} = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial \tau} \right\}_{\text{coll}} \phi(\vec{w}) d^3 w \quad (\text{II.12})$$

L'équation (II.12) est relative à l'unité de volume du gaz à l'instant t autour du point repéré par le rayon vecteur \vec{r} .

La variation de la propriété macroscopique $\phi(\vec{w})$ en fonction du temps est due :

- Aux flux de particules vers l'intérieur et l'extérieur de l'élément de volume considéré.
- Aux variations de $\phi(\vec{w})$ avec les paramètres d'état de chaque particule : temps, position, vitesse.
- Aux collisions qui se produisant dans l'élément de volume local ; toute particule venant de l'extérieur de ce volume y dépose l'excédent de la propriété $\phi(\vec{w})$ qu'elle transporte, par rapport à la valeur moyenne de cette propriété dans l'élément considéré.

II.2.2. Equation de conservation de la densité

Posons tout d'abord $\phi(\vec{w}) = 1$ dans l'équation (II.12), et nous obtenons l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot \{n(\vec{r}, t) \vec{V}(\vec{r}, t)\} = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial \tau} \right\}_{\text{coll}} d^3 w \quad (\text{II.13})$$

Où $\vec{V} = \langle \vec{v} \rangle$ est la vitesse moyenne macroscopique d'ensemble

L'équation (II.13) peut s'écrire sous la forme suivant :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} n(\vec{r}, t) + \sum_i \frac{\partial}{\partial r_i} \{n(\vec{r}, t) \vec{V}_i(\vec{r}, t)\} = S \quad (\text{II.14})$$

Avec
$$S = \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial \tau} \right\}_{\text{coll}} d^3 w = \left(\frac{\partial n}{\partial \tau} \right)_{\text{coll}} \quad (\text{II.15})$$

L'équation (II.14) est l'équation bien connue de conservation du nombre des particules.

Elle s'écrit, en notation condensée :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot \{n(\vec{r}, t) \vec{V}(\vec{r}, t)\} = S \quad (\text{II.16})$$

Si les interactions entre particules ne changent pas le nombre des particules, nous avons $S=0$, dans le cas contraire, qui est celui des décharges dans les gaz, S est le bilan des processus des créations et des pertes des particules par ionisation, attachement, détachements et échanges des charges. En coordonnées cylindriques et sous l'hypothèse d'une symétrie de révolution autour de l'axe z , l'équation de continuité (II.16) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \{r n(\vec{r}, t) \vec{V}_r(\vec{r}, t)\} = s_r$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial z} \{n(\vec{r}, t) \vec{V}_z(\vec{r}, t)\} = s_z \tag{II.17}$$

Où $S_r = [\int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w]_r$ et $S_z = [\int \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w]_z$ représentent les termes des collisions entre les particules.

II.2.3. Equation de conservation de la quantité de mouvement

Nous posons maintenant $\phi(\vec{w}) = m\vec{w}$ quantité de mouvement d'une particule de masse m de vitesse \vec{w} . si $\vec{V} = \langle \vec{w} \rangle$ nous pouvons écrire $\vec{w} = \vec{V} + \vec{u}$

Où \vec{u} est la vitesse d'agitation thermique. $\langle \vec{u} \rangle = 0$ L'équation de transport de la quantité de mouvement va décrire l'évolution spatio-temporelle de la vitesse moyenne $\vec{V}(\vec{r}, t)$, soit:

$$\frac{\partial}{\partial t} (nm \vec{V}) + \vec{\nabla}_r \{n(m\vec{w}\vec{w})\} - \frac{\vec{F}}{m} \{nm \langle \vec{w}\vec{w} \rangle\} = \int m\vec{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \tag{II.18}$$

Après quelques transformations mathématiques, nous obtenons l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$mn \left(\frac{\partial}{\partial t} + nm(\vec{V} \cdot \vec{\nabla}_r) \right) \vec{V} = n\vec{F} - \vec{\nabla}_r \cdot \vec{\Psi} + S \tag{II.19}$$

avec :

$$S = \iiint m\vec{w} \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \tag{II.20}$$

II.2.4. Equation de conservation de l'énergie

Si nous supposons que la particule n'a pas de degré de liberté interne, son énergie totale s'écrit, en négligeant les énergies potentielles d'interaction et gravitation $E_t = \frac{1}{2}mw^2$.

Posons $\Phi(\bar{w}) = \frac{1}{2}mw^2$ nous obtenons immédiatement :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{nm}{2} \langle w^2 \rangle \right\} + \nabla_r \cdot \left\{ \frac{1}{2}nm \langle w^2 w \rangle \right\} - n\bar{F}\bar{V} = \int \frac{1}{2}mw^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w \quad (II.21)$$

Nous reconnaissons dans le terme $\bar{F} \cdot \bar{V}$ la puissance des forces appliquées. Faisons apparaître de façon explicite la contribution du mouvement d'ensemble ordonné grâce aux forces extérieures et la contribution du mouvement désordonné d'agitation thermique.

Finalement, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_c + \varepsilon_{th}) + \nabla_r \cdot \left\{ (\varepsilon_c + \varepsilon_{th})\bar{V} + \frac{1}{2}mn \langle u^2 \bar{u} \rangle + mn \langle (\bar{u} \cdot \bar{V}) \bar{u} \rangle \right\} \\ & = \int \frac{1}{2}mw^2 \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} \right\}_{coll} d^3w + n\bar{F} \cdot \bar{V} \end{aligned} \quad (II.22)$$

Où : $\varepsilon_c = \frac{1}{2}nmV^2$ L'énergie due à la vitesse d'ensemble (énergie cinétique du gaz).

$\varepsilon_{th} = \frac{1}{2}nm \langle u^2 \rangle$ L'énergie due à la vitesse d'agitation thermique (énergie interne du gaz).

Dans le cas d'un gaz faiblement ionisé, qui est le notre, l'énergie totale du système,

$\varepsilon_c = \varepsilon_c + \varepsilon_{th}$ est égale à la somme de l'énergie cinétique du gaz $\varepsilon_c = \frac{1}{2}mnV^2$, due à la vitesse d'ensemble, plus l'énergie d'agitation thermique (énergie interne du gaz)

$\varepsilon_{th} = \frac{3}{2}nKT$. L'énergie thermique est plus importante que l'énergie cinétique, car les transferts d'énergie des particules chargées (électron, ions) vers les particules neutres contribuent à accroissement immédiat de l'énergie translationnelle et rotationnelle. L'énergie transférée depuis les particules chargées vers les neutres, est stockée dans différents « réservoirs », qui se relaxent vers le réservoir thermique en augmentant ainsi l'énergie thermique du milieu et par la suite le mouvement convectif du gaz neutre. De ce fait, l'énergie de transport est presque négligeable devant l'énergie thermique.

D'où l'équation de l'énergie peut se formuler de la façon suivante :

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla_r P \right] + \frac{5}{2} P \partial - \nabla_r \cdot \vec{Q} = \left\langle \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{1}{2} m n v^2 \right) \right\rangle_{\text{coll}} \quad (\text{II.23})$$

En introduisant la dérivée particulaire $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla_r$ calculée dans un référentiel qui se déplace à la vitesse des particules et on a $P = n k T$, donc, l'équation de conservation de l'énergie peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{3}{2} n k \frac{DT}{Dt} - k T \frac{Dn}{Dt} + \nabla_r \cdot \vec{Q} = \left\langle \frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{1}{2} m n v^2 \right) \right\rangle_{\text{coll}} \quad (\text{II.24})$$

II.2.5. Les équations de conservation de la densité de chaque espèce

Dans le cas où le mélange gazeux ne présente pas d'écoulement convectif, l'équation d'évolution de la densité d'une espèce j dans le mélange s'écrit:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T)) = S_j(T) \quad (\text{II-25})$$

Avec

- n_j la densité de l'espèce j ,
- $\frac{\partial n_j}{\partial t}$ le taux de variation temporelle,
- T la température du gaz,
- $\text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T))$ le transport diffusif de l'espèce j dans le mélange gazeux,
- $S_j(T)$ le taux de variation de n_j dû à la cinétique chimique.

Le suivi de l'évolution du gaz réactif se fait par la résolution de $(n_p - 1)$ équations du type (I-1) où n_p est le nombre d'espèces chimiques qui composent le gaz. La densité totale N du gaz est donnée par l'équation classique d'un gaz parfait:

$$P = N k_B T \quad (\text{II-26})$$

avec
$$N = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{II-27})$$

P est la pression en Pascal, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue (en degré Kelvin). Les équations d'évolution de chaque espèce sont très fortement couplées entre elles. En effet, le terme source de cinétique chimique et la vitesse de diffusion de chaque espèce dépendent tous les deux et à chaque instant de la densité de toutes les autres espèces chimiques présentes dans le gaz.

II.3. Procédure Numérique

Toutes les équations de transport des particules neutres définies précédemment obéissent à la même forme générique :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi v) = S_\phi \quad (\text{II-28})$$

où $\phi(r, z, t)$ est la grandeur transportée (densité, quantité de mouvement ou énergie) et $S(r, z, t)$ désigne le terme source de l'équation de transport correspondant.

Le traitement numérique d'une équation du type (II-28) passe par la discrétisation de l'espace continu ce qui revient à définir une taille du volume de contrôle ou maille. Cette dernière varie selon l'étendu du fluide à simuler (quelques microns dans le cas des micros systèmes, à plusieurs milliers de mètres pour les phénomènes atmosphériques) et selon la précision souhaitée. En effet, le calcul d'une densité exacte à l'échelle d'un volume de contrôle, suppose qu'il n'y a pas de concentration significative de particules en un point de ce volume. La discrétisation du temps revient à passer d'un temps t à un temps $t+\Delta t$ ultérieur en supposant une évolution linéaire des phénomènes de transport entre ces deux instants. La discrétisation spatiale se fait en découpant l'espace en éléments de volume fini et en intégrant l'équation (II-56) dans ces éléments de volume.

Cette discrétisation des équations s'accompagne inévitablement d'un certain nombre d'hypothèses de discrétisations conduisant à des pertes d'informations. Ce sont ces pertes d'informations qui sont à l'origine des fluctuations numériques (dissipation, oscillation et diffusion numérique). Il existe un grand nombre de méthodes numériques qui limitent ces fluctuations. Deux familles se distinguent, les méthodes implicites et les méthodes explicites. Les méthodes implicites sont moins contraignantes en pas de temps d'évolution mais sont plus enclins à la diffusion numérique. Les méthodes explicites gèrent mieux les fluctuations spatiales mais leur critère de stabilité conduit à réduire les pas de temps d'évolution.

II.3.1.Principe de la technique FCT

L'idée centrale de la méthode FCT est d'appliquer une diffusion corrective à un schéma de transport dispersif, en localisant la diffusion uniquement aux régions où des oscillations dénuées de sens physique ont tendance à se former suite à la dispersion. Cette diffusion corrective est non linéaire car sa valeur dépend des valeurs de la densité de charge ou de masse ρ . La diffusion est appliquée de manière conservative, de sorte que lorsqu'une quantité de fluide est soustraite d'un point, elle se trouve compensée par une quantité égale rajoutée ailleurs. Ainsi, des petites quantités de densités sont extraites localement d'un point à l'autre sans toutefois altérer le système global par des gains ou des pertes.

En résumé, la technique de correction FCT comprend deux étapes principales :

Une étape de transport (étape I) suivie de l'étape d'anti diffusion ou de correction (étape II). Les deux étapes sont conservatives (i.e. pas de création ou de disparition de particules de manière non physique) et strictement positives. Leur interaction permet le traitement de forts gradients sans générer les oscillations dispersives habituelles.

- Etape I: étape de transport

L'étape de transport de l'algorithme à 1-Dimension de type SHASTA FCT (Sharp and Smooth Transport Algorithm) a une explication géométrique simple avec la possibilité d'une extension multidimensionnelle (voir détail en annexe). L'équation de transport complète reliant $\{\rho_j^{n+1}\}$ à $\{\rho_j^n\}$ s'écrit donc :

$$\rho_j^{n+1} = \rho_j^n - \frac{\sigma}{2}(\rho_{j+1}^n - \rho_{j-1}^n) + \left(\frac{1}{8} + \frac{\sigma^2}{2}\right)(\rho_{j+1}^n - 2\rho_j^n + \rho_{j-1}^n) \quad (\text{II-29})$$

Le traitement aux frontières dépend uniquement du problème physique.

L'étape de transport SHASTA maintient la conservation et la positivité, mais possède une très grande diffusion d'ordre zéro aussi bien qu'une dispersion d'ordre 2 habituel et d'une diffusion dépendante de la vitesse. Cette forte diffusion se répercute sur le profil de densité initial de la manière suivante :

$$\rho_j^1 = \rho_j^0 + \eta(\rho_{j+1}^0 - 2\rho_j^0 + \rho_{j-1}^0) \quad (\text{II-30})$$

Dans le cas de la vitesse nulle, l'étape I se réduit à l'équation de diffusion suivante

$$\rho_j^1 = \rho_j^0 + \frac{1}{8}(\rho_{j+1}^0 - 2\rho_j^0 + \rho_{j-1}^0)$$

Ainsi, la suppression de cette diffusion abusive en appliquant une antidiffusion égale et opposée, apparaît naturellement et constitue l'étape II.

- Etape II: étape d'anti diffusion

La résolution de ce système à une dimension est immédiate. Ainsi, le résultat de l'étape I $\{\rho_j^1\}$ peut être utilisé pour trouver une densité corrigée $\{\bar{\rho}_j^1\}$

$$\rho_j^1 = \bar{\rho}_j^1 + \frac{1}{8}[\bar{\rho}_{j+1}^1 - 2\bar{\rho}_j^1 + \bar{\rho}_{j-1}^1] \quad (\text{II-31})$$

L'expression de l'antidiffusion explicite suivante permet d'enlever la diffusion nette des équations (II-24)

$$\rho_j^1 = \bar{\rho}_j^1 - \frac{1}{8}[\bar{\rho}_{j+1}^1 - 2\bar{\rho}_j^1 + \bar{\rho}_{j-1}^1] \quad (\text{II-32})$$

Cette anti diffusion n'est certainement pas positive. L'anti diffusion de l'étape II, qui a pour unique but d'extraire les erreurs d'ordre numériques introduites durant l'étape I. De nouveaux maxima et minima sont en fait créés en des endroits physiquement injustifiés et de plus le nouveau minimum est négatif. Afin d'éliminer les éléments détruisant la positivité, il est utile de travailler directement avec des flux de masse. L'équation d'anti diffusion se réécrit alors

$$\bar{\rho}_j^1 = \rho_j^1 - f_{j+1/2} + f_{j-1/2} \quad (\text{II-33})$$

où l'on définit les flux (de masse) d'anti diffusion par les flux corrigés $\{f_{j+1/2}^c\}$ tels qu'ils sont suggérés par Boris et Book [1] [2] sont donnés par la formule :

$$f_{j+1/2}^c = \text{sgn } \Delta_{j+1/2} \max \left\{ 0, \min \left(\Delta_{j-1/2} \text{sgn } \Delta_{j+1/2}, \frac{1}{8} |\Delta_{j+1/2}|, \Delta_{j+3/2} \text{sgn } \Delta_{j+1/2} \right) \right\}$$

Avec $\Delta_{j+1/2} \equiv \rho_{j+1}^1 - \rho_j^1$

En résumé, nous avons donc décrit la philosophie générale de la méthode F.C.T.

Nous nous attacherons dans le prochain paragraphe à mettre en œuvre un cas particulier de la technique FCT (PhoenicalSHASTA FCT) dans le cadre de la résolution des équations de transport à deux dimensions cartésiennes.

II.3.2. SHAS2D: Equation physique et traitement numérique

La résolution des équations hydrodynamiques de forme générique :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial r}(Fv) + S \quad (\text{II-34})$$

où S est le terme source scalaire conservatif et le champ de vitesse v est considéré connu et fixé durant le cycle. L'équation précédente résume en fait les équations de continuité de masse, de quantité de mouvement et d'énergie et dans le cas du gaz neutre :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (\text{II-35})$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho \vec{v} \vec{v}) = \vec{S}_v \quad (\text{II-36})$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \vec{\nabla}(\varepsilon \vec{v}) = S_\varepsilon \quad (\text{II-37})$$

Avec ρ la densité, \vec{v} la vitesse, ε l'énergie totale, \vec{S}_v et S_ε les termes source de quantité de mouvement et d'énergie (les détails de la procédure FCT sont donnés en annexe2).

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle mathématique sur lequel se base notre analyse et nos simulations. Ce formalisme repose sur les équations macroscopiques de transport de la densité de chaque espèce contenue dans le gaz.

Ces équations aux dérivées partielles, seront mises en œuvre dans le cadre de l'étude de la décharge pointe-plan. Le problème qui s'est posé ensuite, est de trouver une méthode de résolution numérique pour le traitement de ce système d'équation non-linéaire. Nous avons exposé la méthode numérique de résolution des équations de transport. Cette méthode doit limiter l'apparition des fluctuations artificielles comme la dissipation, les oscillations et la diffusion numérique.

Références

[1] J. P. BORIS, D. L. BOOK,

"Flux corrected transport I, SHASTA, A Fluid Trans. Algor. That Works" J. of Computational physics, 11, 38-69, 1973

[2] J. P. BORIS, D. L. BOOK, AND K. HAIN

"Flux corrected transport II: Generalisations of the method" J. of computational physics, 18, 248, 1975

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 1. Conditions de simulation

La simulation numérique que nous allons aborder dans ce chapitre concerne l'influence de la concentration de la vapeur d'eau H_2O et du dioxyde de carbone CO_2 sur l'évolution spatio temporelle de la densité des espèces présentes dans le mélange gazeux composé de $N_2/O_2/CO_2/H_2O$. Cette mixture est soumise une décharge couronne pointe-plan, de distance inter-électrodes égale à 24mm. Nous considérons l'ensemble à la température ambiante et la pression atmosphérique. Le transfert d'énergie entre le système électrique et le mélange gazeux est modélisé par le champ électrique.

Parmi toutes les espèces qui peuvent apparaître dans ce mélange gazeux, nous avons pris en compte uniquement 21 espèces qui sont :

- Molecules neutres : N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , O_3 , OH
- Atoms neutres : N , O
- Oxydes d'azote : NO , N_2O , NO_2 , NO_3 , N_2O_5
- ions négatifs: O^- , O_2^- , O_3^-
- ions positifs : N^+ , N_2^+ , NO^+ ,
- électrons: e .

Les espèces que nous avons considérées dans cette simulation réagissent entre elles suivant cent réactions chimiques que nous avons choisies dans la littérature et plus exactement dans les travaux portant sur la cinétique chimique des effluents industriels [1, 2, 3,4]. Les réactions prises en compte ainsi que leurs coefficients de réactions sont reportés dans l'annexe à la fin du manuscrit.

Notre analyse se fera de la façon suivante :

- Nous suivons l'évolution axiale et radiale de la densité de certains oxydes d'azote, nous nous sommes limités au monoxyde d'azote NO et au dioxyde d'azote NO₂. Nous étudions cette évolution pour différentes concentrations de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.
- Nous complétons cette analyse par la présentation d'une distribution spatiale 2D de la densité de ces deux espèces que nous avons retenues (NO, NO₂) pour mieux comprendre l'influence de la concentration de la vapeur d'eau H₂O et du dioxyde de carbone CO₂ sur leur évolution.

III.2. Evolution de la densité de NO

Dans ce paragraphe, nous analysons l'évolution de la densité du monoxyde d'azote dans deux directions différentes pendant une durée de temps qui s'étend de 50 ns jusqu'à 500 ns. Nous appelons la direction axiale la distance qui sépare la pointe du plan, elle est égale à 24mm, alors que la deuxième direction c'est la direction radiale égale à 25mm qui représente le rayon de la cathode.

III.2.1. Evolution axiale de la densité de NO

Pour analyser l'évolution axiale de la densité du monoxyde d'azote, nous avons présenté sur les trois figures III.1, III.2 et III.3., les variations en fonction du temps (50 à 500 ns) de cette espèce pour trois concentrations : 20%, 50% et 80%.

Si nous examinons visuellement ces graphes, nous remarquons immédiatement une grande différence dans l'évolution de la densité du monoxyde d'azote pour les trois concentrations. En effet, pour 20%, on note une variation de la densité comprise entre 10^7 m^{-3} et $4 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$, tandis que pour 50%, on relève les valeurs 10^6 m^{-3} et $3 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$, et pour 80% on obtient une variation comprise entre 10^{14} m^{-3} et $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Donc, on voit bien l'influence de la concentration sur l'évolution de la densité du monoxyde d'azote.

On peut aussi remarquer sur ces courbes, que plus la concentration n'augmente, plus l'évolution du monoxyde d'azote dans l'espace inter électrode ne devient importante.

Par exemple, sur la figure III.1, on voit une croissance de la densité entre 50 et 250 ns le long de l'axe de la décharge. Ensuite, entre 300 et 500 ns la densité commence à décroître au niveau de la pointe, tandis que pour le plan jusqu'au milieu de l'axe, elle continue à augmenter.

Si on passe à la figure III.2, on remarque que dans la région de la pointe commence à se vider à partir de l'instant 250 ns, tandis que la zone cathodique se peuple au fur et à mesure que le temps augmente.

Pour 80%, l'évolution de la densité ressemble dans l'allure à celle de la figure III.1, mais on voit se former deux zones distinctes : le plan où la densité augmente jusqu'à atteindre 10^{15} m^{-3} alors que la pointe est à 10^{14} m^{-3} .

Finalement, sur les trois figures III.1, III.2 et III.3, nous pouvons dire que la concentration de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone joue un rôle dans l'évolution de la densité du monoxyde d'azote au cours du temps.

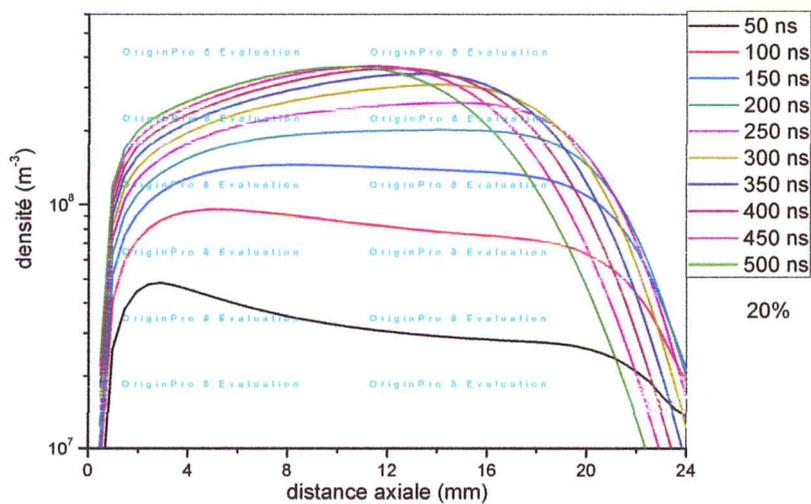


Figure III.1. Evolution axiale de NO en fonction du temps pour la concentration 20% (distance pointe plan est égale à 24mm)

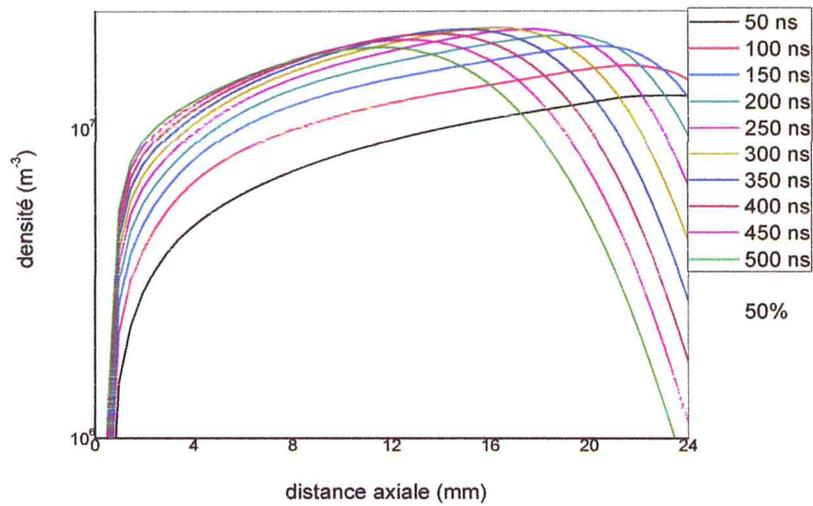


Figure III.2. Evolution axiale de NO en fonction du temps pour la concentration 50% (distance pointe plan est égale à 24mm)

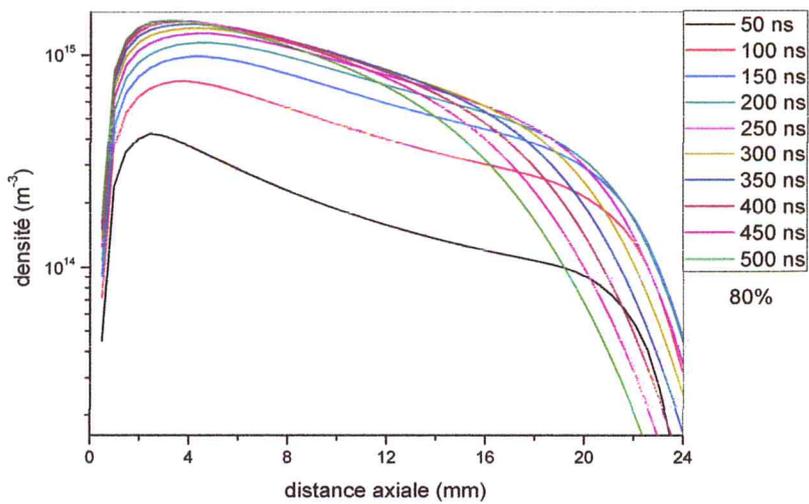


Figure III.3. Evolution axiale de NO en fonction du temps pour la concentration 80% (distance pointe plan est égale à 24mm)

)

III.2.2. Evolution radiale de la densité de NO

Nous continuons notre analyse de l'évolution de la densité du monoxyde d'azote mais cette fois-ci dans la direction radiale. Pour cela, nous avons présenté sur les figures III.4, III.5 et III.6, l'évolution de la densité pour les mêmes valeurs des concentrations : 20%, 50% et 80%, et pour le même intervalle de temps : 50 à 500 ns.

Nous remarquons sur l'ensemble des trois figures III.4, III.5 et III.6 :

- les mouvements de diffusion sur une distance à peu près de 5mm de l'axe, où la densité est la plus importante,
- d'une part, un étalement radial vers les parois qui augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de la décharge, et d'autre part, le peuplement augmente avec la croissance de la concentration.

En ce qui concerne la figure III.6, on voit que le dépeuplement au-delà de 5mm qui est différent de celui des deux autres concentrations 20% et 50%. Cette différence est observée jusqu'à l'instant 300 ns, ensuite, l'allure du mouvement devient équivalente aux deux précédentes.

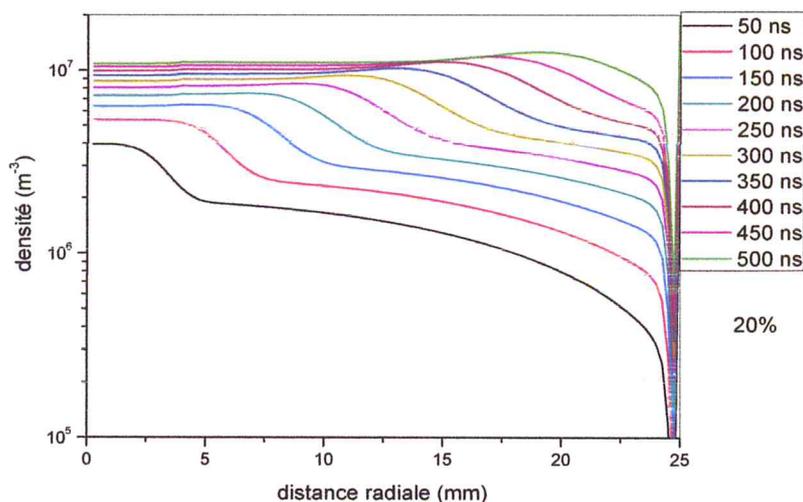


Figure III.4. Evolution radiale de NO en fonction du temps pour la concentration 20% (diamètre du plan égal à 50mm)

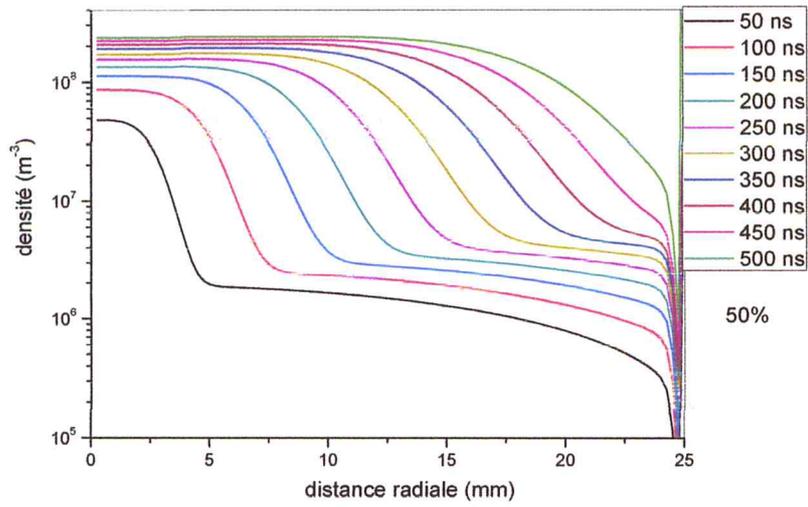


Figure III.5. Evolution radiale de NO en fonction du temps pour la concentration 50% (diamètre du plan égal à 50mm)

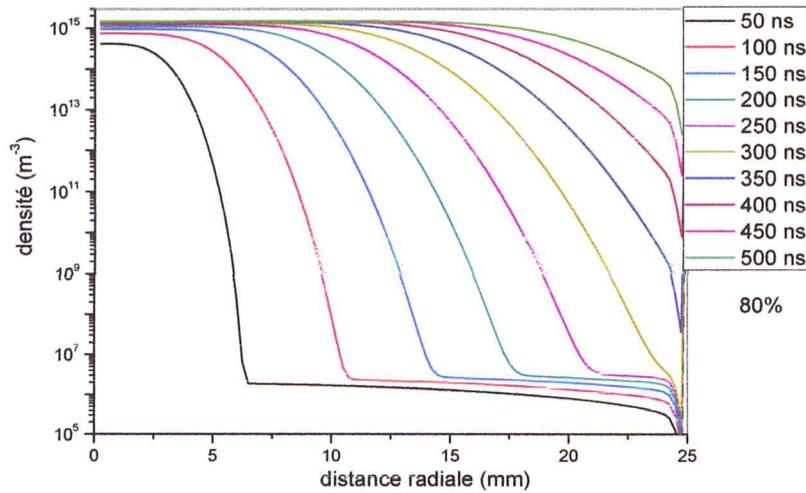


Figure III.6. Evolution radiale de NO en fonction du temps pour la concentration 80% (diamètre du plan égal à 50mm)

.2.3. Cartographie de la densité de NO

Dans ce paragraphe, nous allons représenter l'évolution de la densité sous la forme d'images 2D donnant les courbes de niveau dans tout l'espace inter électrodes. Ces cartographies de la densité correspondent à deux instants différents : 50 et 500 ns pour les trois concentrations. Ces courbes de niveau sont données sur les figures III.7 jusqu'à la figure III.13.

D'un point de vue physique, cette représentation 2D nous permet de voir de façon qualitative le mouvement global de la densité du monoxyde d'azote dans tout le domaine d'étude et de faire le lien avec les figures précédentes. En effet, nous pouvons suivre l'effet de diffusion pour la densité dans n'importe quelle zone du domaine étudié. Nous pouvons ainsi comparer l'influence des différentes concentrations sur le comportement de la particule.

Par exemple, nous observons clairement sur les images, que pour le cas 300 Td, nous obtenons un transfert d'énergie plus important que dans le cas de 100 Td. Ce résultat était prévisible d'après certaines courbes obtenues de la densité.

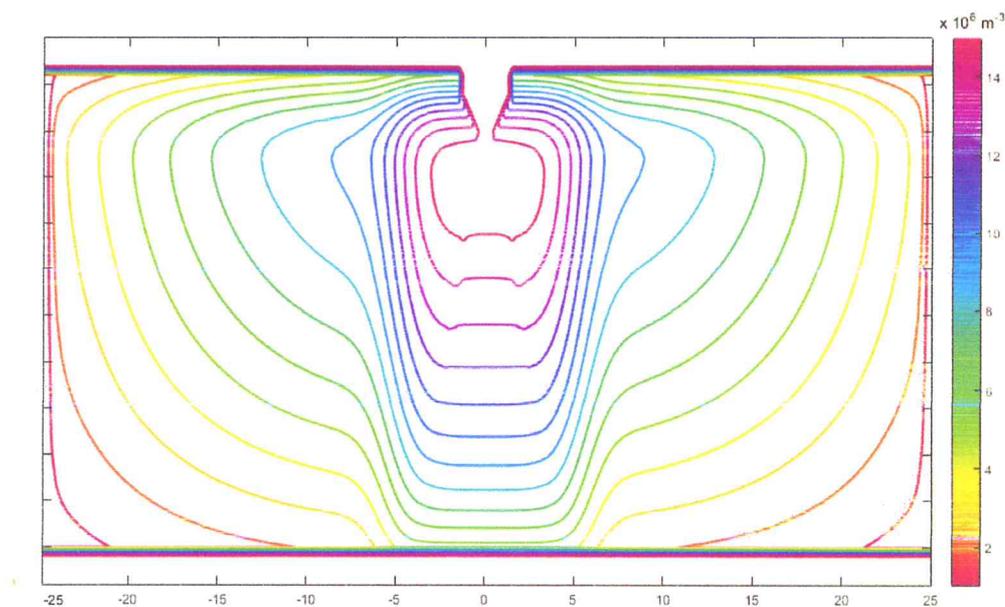


Figure III.7. Distribution spatiale de NO à 50 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

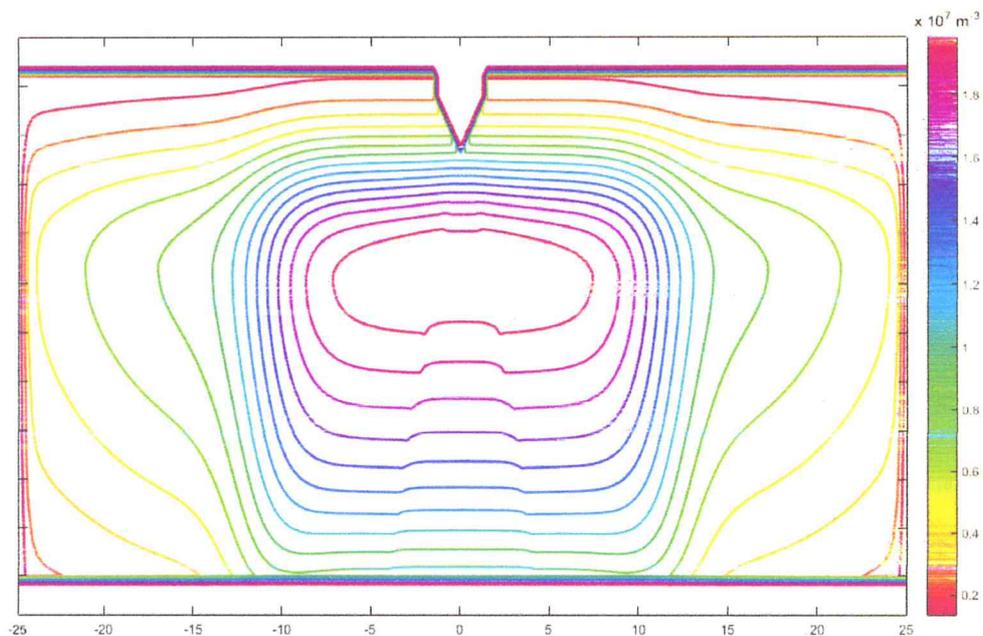


Figure III.8. Distribution spatiale de NO à 500 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

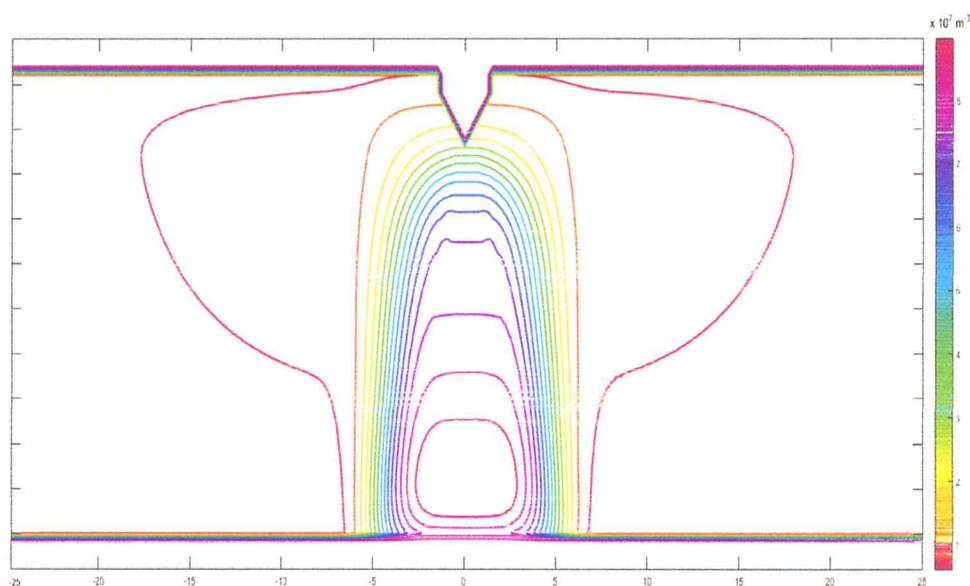


Figure III.9. Distribution spatiale de NO à 50 ns pour la concentration 50% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

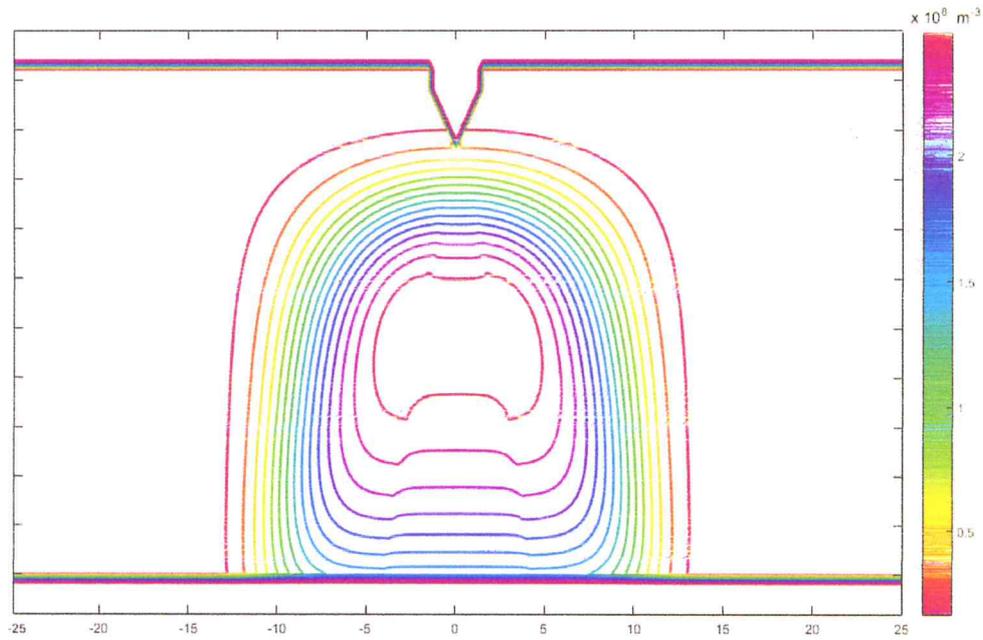


Figure III.10. Distribution spatiale de NO à 500 ns pour la concentration 50%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

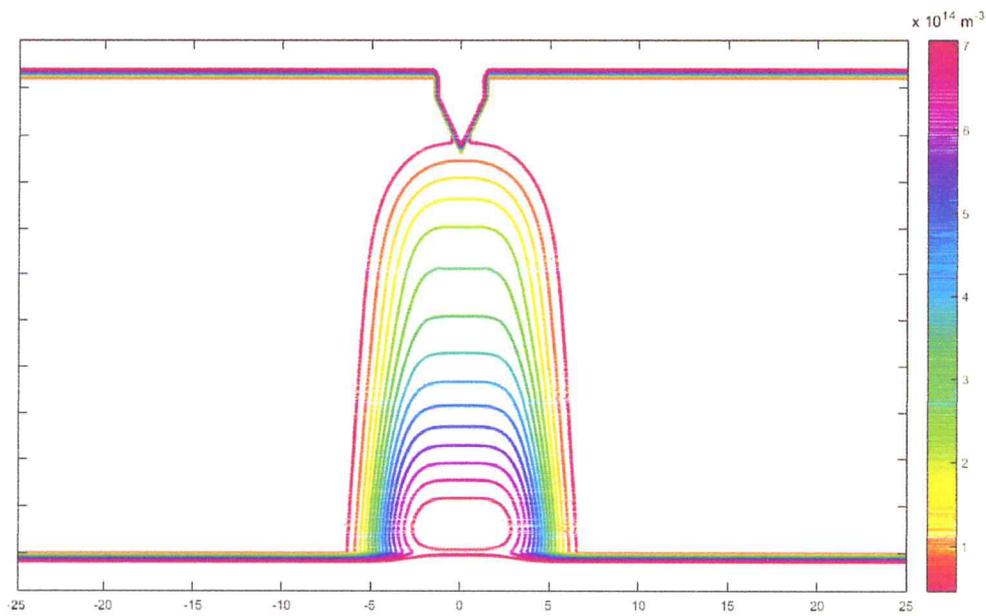


Figure III.11. Distribution spatiale de NO à 50 ns pour la concentration 80%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

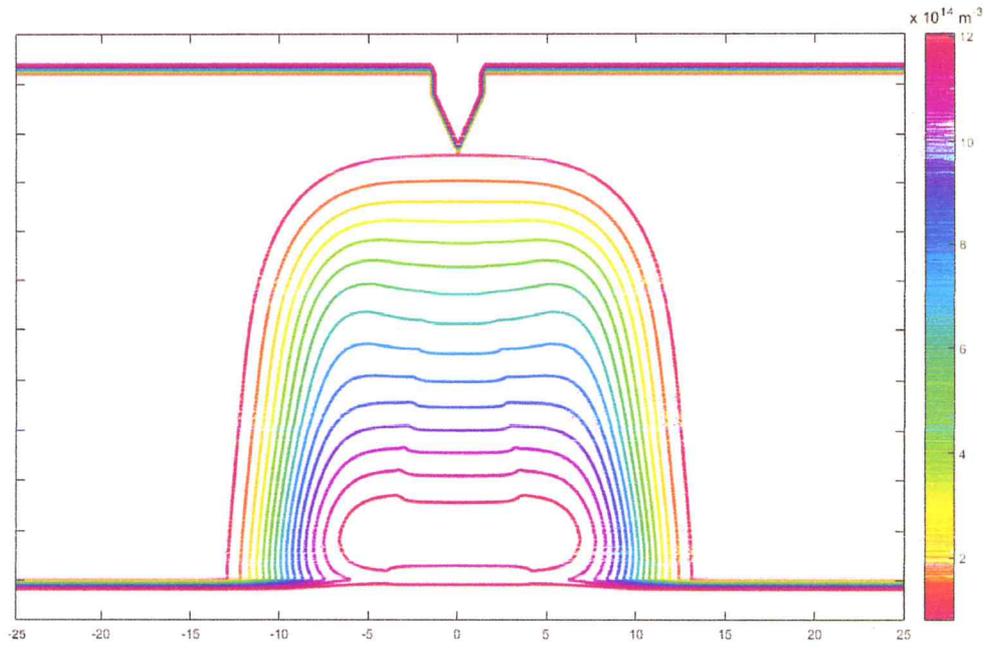


Figure III.12. Distribution spatiale de NO à 500 ns pour la concentration 80%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

III.3. Evolution de la densité de NO_2

III.3.1. Evolution axiale de la densité de NO_2

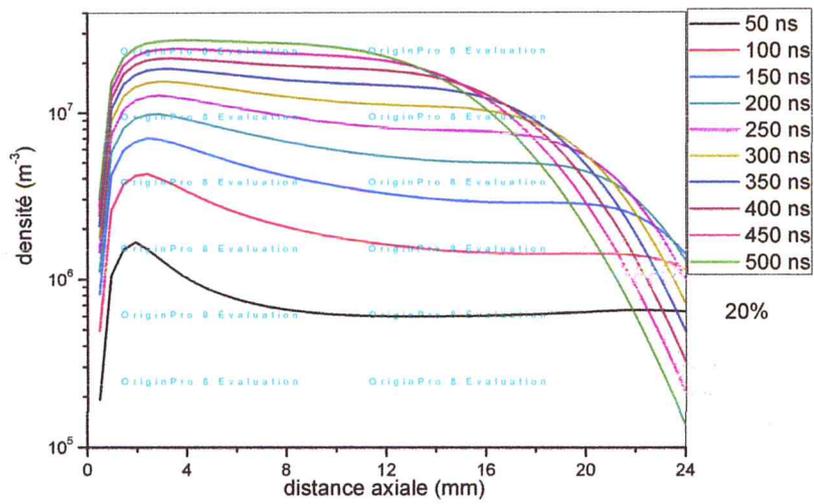


Figure III.13. Evolution axiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 20% (distance pointe plan est égale à 24mm)

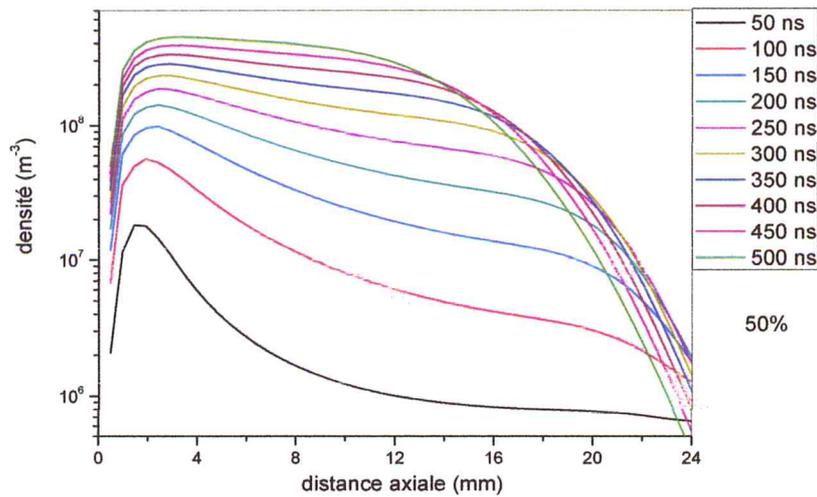


Figure III.14. Evolution axiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 50% (distance pointe plan est égale à 24mm)

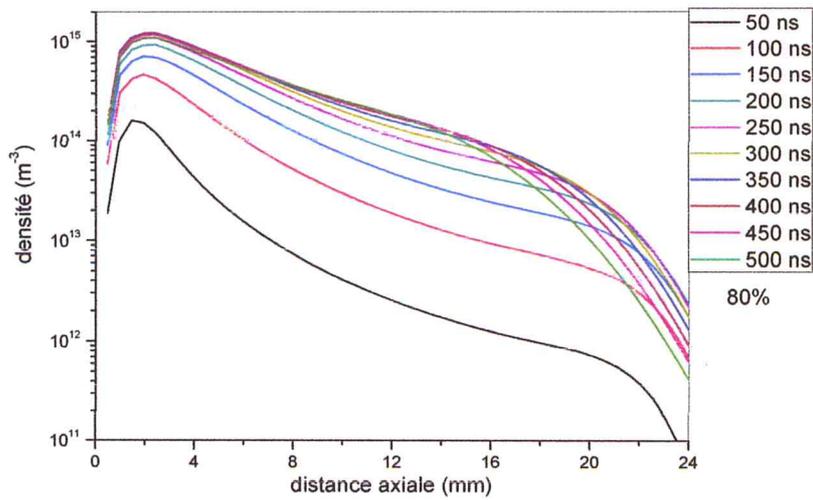


Figure III.15. Evolution axiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 80% (distance pointe plan est égale à 24mm)

III.3.2. Evolution radiale de la densité de NO₂

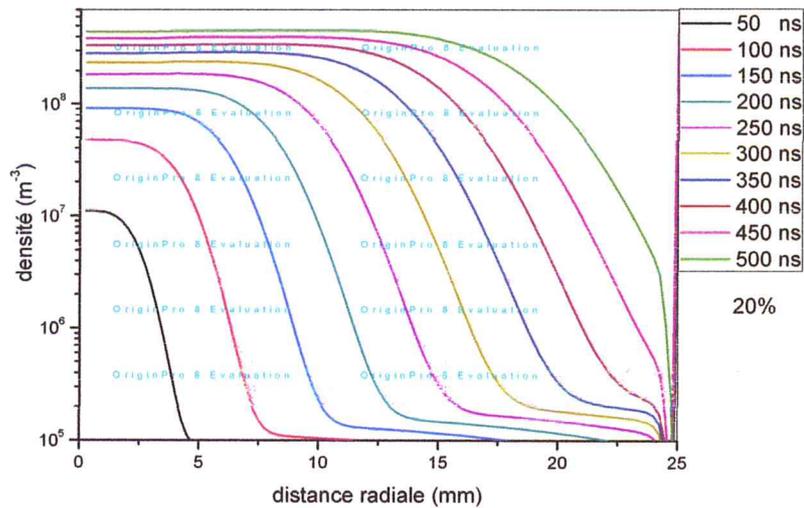


Figure III.16. Evolution radiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 20% (diamètre du plan égal à 50mm)

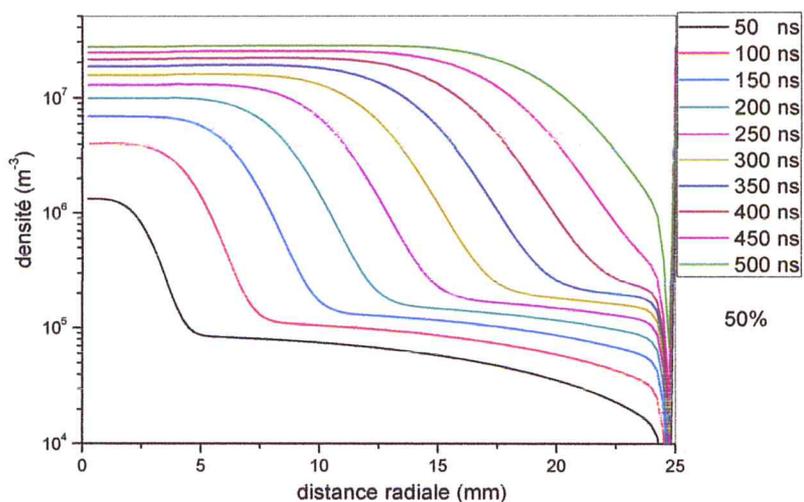


Figure III.17. Evolution radiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 50% (diamètre du plan égal à 50mm)

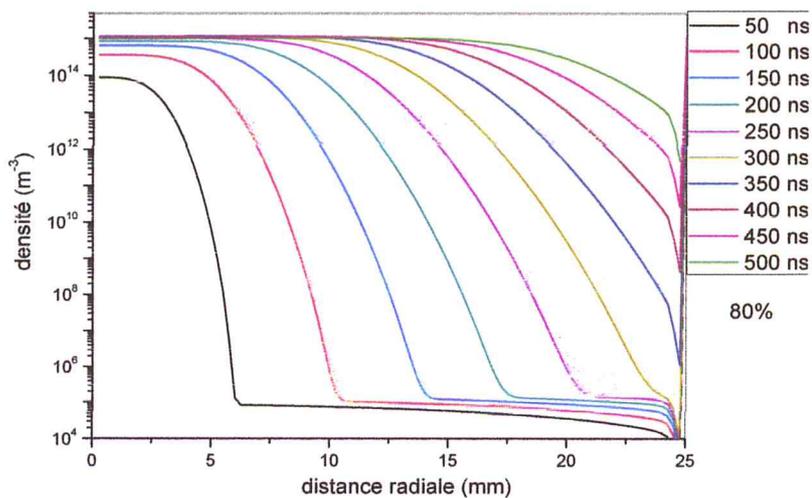


Figure III.18. Evolution radiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 80% (diamètre du plan égal à 50mm)

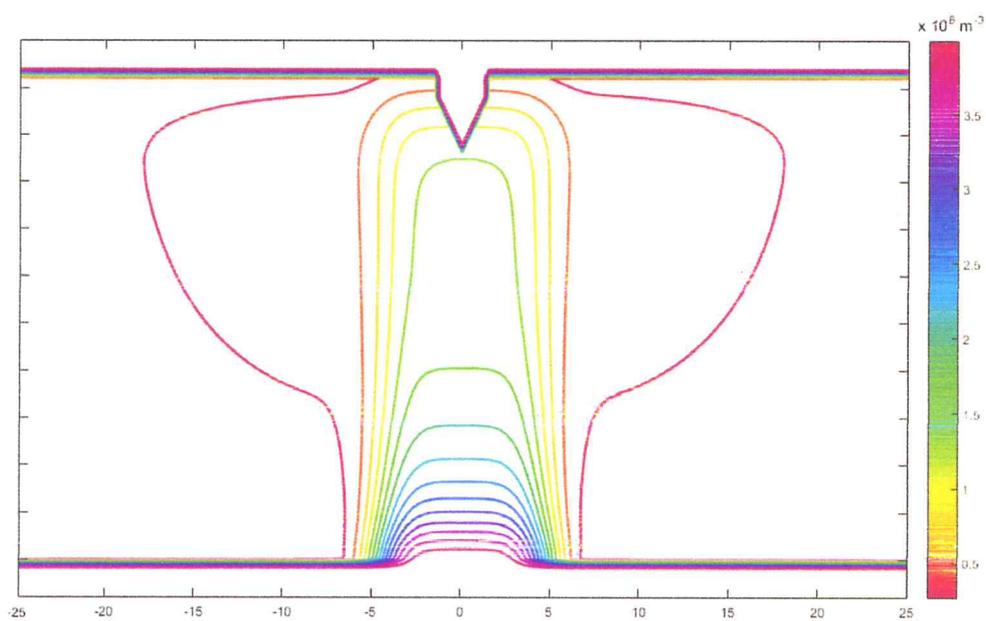
III.3.3. Cartographie de la densité de NO_2 

Figure III.19. Distribution spatiale de NO_2 à 50 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

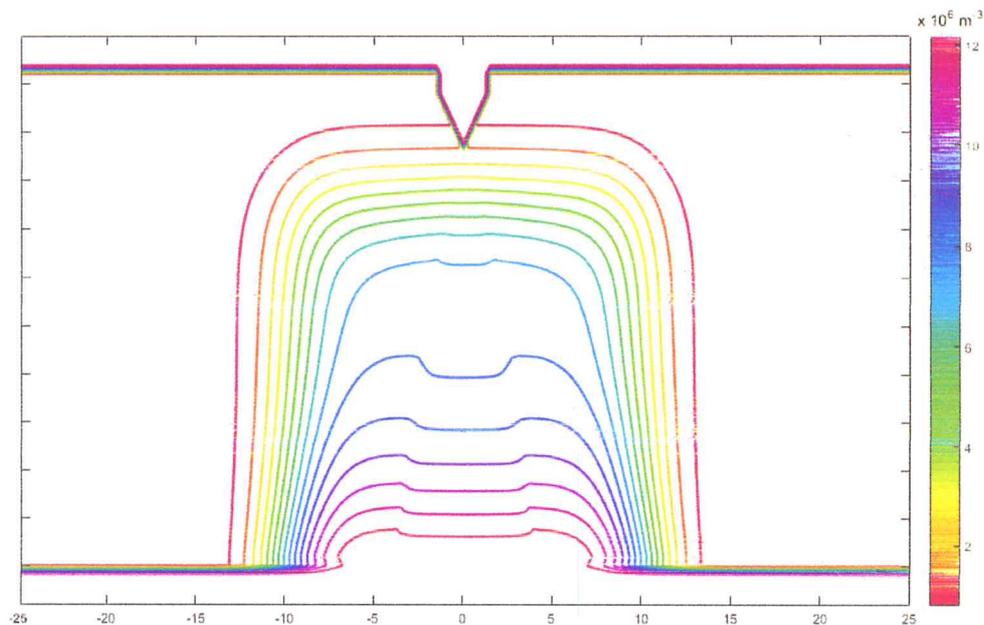


Figure III.20. Distribution spatiale de NO₂ à 500 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

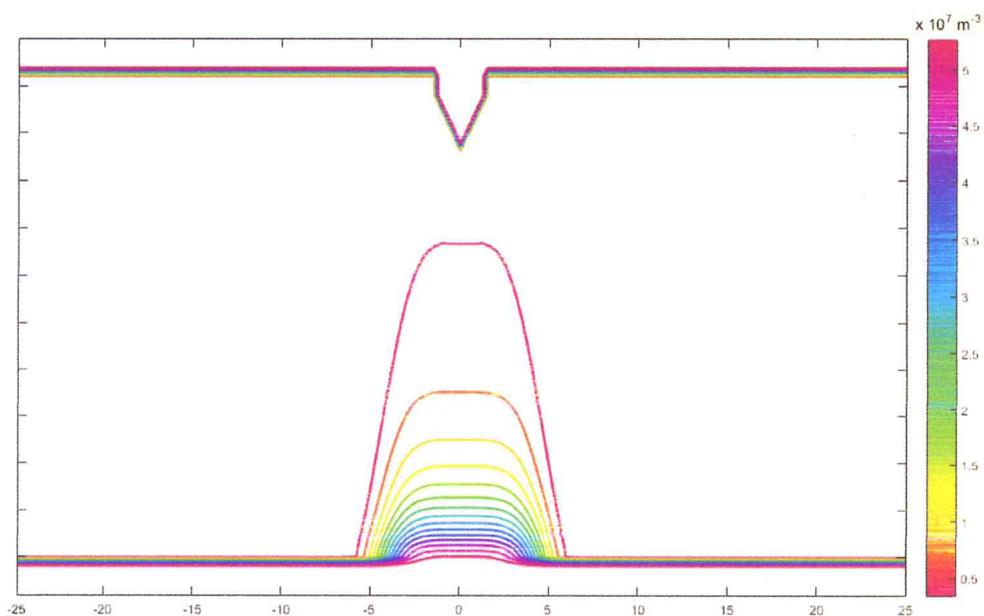


Figure III.21. Distribution spatiale de NO₂ à 50 ns pour la concentration 50% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

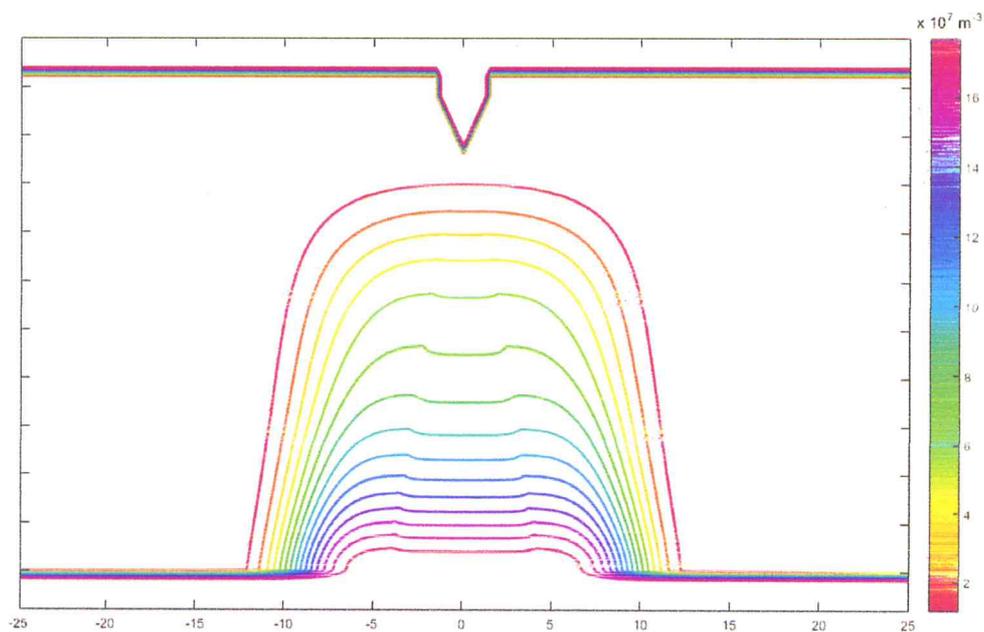


Figure III.22. Distribution spatiale de NO₂ à 500 ns pour la concentration 50% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

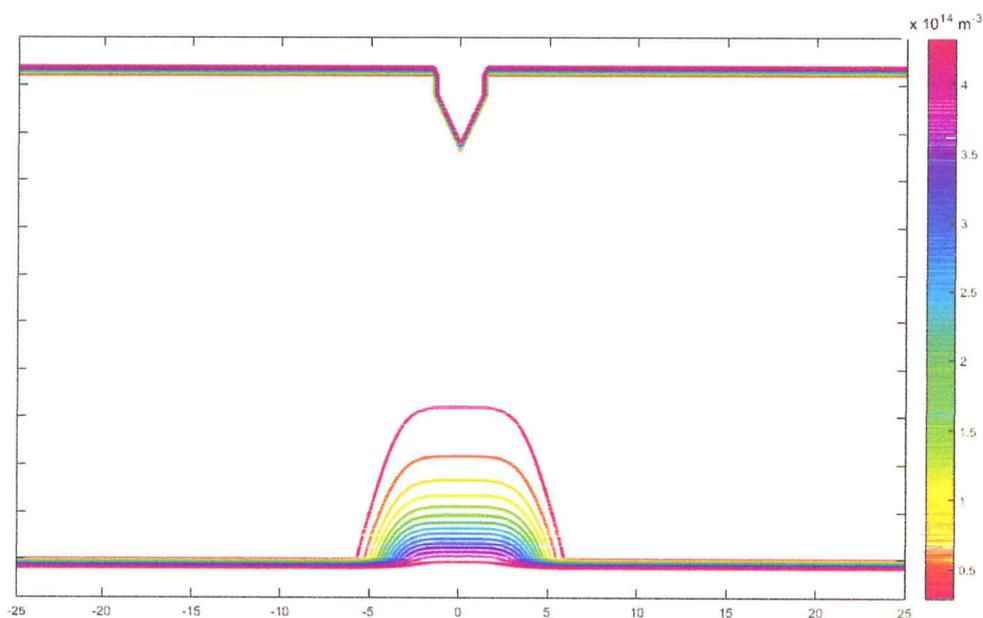


Figure III.23. Distribution spatiale de NO₂ à 50 ns pour la concentration 80% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

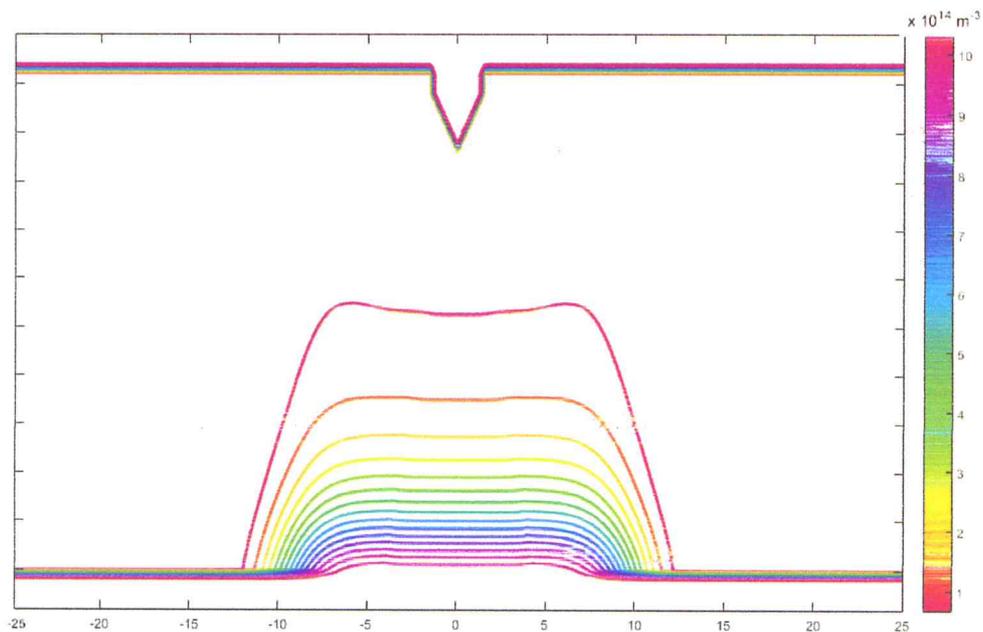


Figure III.24. Distribution spatiale de NO_2 à 500 ns pour la concentration 80% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

III.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre nous montrent que la concentration des deux espèces H_2O et CO_2 agit de façon plus ou moins prononcée sur le comportement cinétique des oxydes d'azote. Cette influence devient importante quand la concentration augmente, à cause du couplage entre les différentes espèces.

De façon globale l'évolution de la densité provoquée par les mouvements diffusifs des particules neutres, modifie la répartition spatiale de la densité. Les courbes de niveau 2D que nous avons intégré dans ce travail nous ont permis de bien suivre et comprendre le comportement des oxydes d'azote dans tout le domaine d'étude.

Les figures:

- Figure III.1. Evolution axiale de NO en fonction du temps pour la concentration 20% (distance pointe plan est égale à 24mm)
- Figure III.2. Evolution axiale de NO en fonction du temps pour la concentration 50% (distance pointe plan est égale à 24mm)
- Figure III.3. Evolution axiale de NO en fonction du temps pour la concentration 80% (distance pointe plan est égale à 24mm)
- Figure III.4. Evolution radiale de NO en fonction du temps pour la concentration 20% (diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.5. Evolution radiale de NO en fonction du temps pour la concentration 50% (diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.6. Evolution radiale de NO en fonction du temps pour la concentration 80% (diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.7. Distribution spatiale de NO à 50 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.8. Distribution spatiale de NO à 500 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.9. Distribution spatiale de NO à 50 ns pour la concentration 50% (Distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.10. Distribution spatiale de NO à 500 ns pour la concentration 50% (Distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.11. Distribution spatiale de NO à 50 ns pour la concentration 80% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.12. Distribution spatiale de NO à 500 ns pour la concentration 80% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.13. Evolution axiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 20% (distance pointe plan est égale à 24mm)
- Figure III.14. Evolution axiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 50% (distance pointe plan est égale à 24mm)
- Figure III.15. Evolution axiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 80% (distance pointe plan est égale à 24mm)
- Figure III.16. Evolution radiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 20% (diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.17. Evolution radiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 50% (diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.18. Evolution radiale de NO₂ en fonction du temps pour la concentration 80% (diamètre du plan égal à 50mm)
- Figure III.19. Distribution spatiale de NO₂ à 50 ns pour la concentration 20% (distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

Figure III.20. Distribution spatiale de NO₂ à 500 ns pour la concentration 20%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

Figure III.21. Distribution spatiale de NO₂ à 50 ns pour la concentration 50%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

Figure III.22. Distribution spatiale de NO₂ à 500 ns pour la concentration 50%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

Figure III.23. Distribution spatiale de NO₂ à 50 ns pour la concentration 80%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

Figure III.24. Distribution spatiale de NO₂ à 500 ns pour la concentration 80%
(distance pointe plan égale à 24mm, diamètre du plan égal à 50mm)

ANNEXE

	Reactions	K_i	Réf
1	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$K_1 = 15 \times 10^{-9}$	[4]
2	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$K_2 = 5.25 \times 10^{-9}$	[4]
3	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	$K_3 = 2.0 \times 10^{-11}$	[4]
4	$e + H_2O \rightarrow OH + H + e$	$K_4 = 3.35 \times 10^{-10}$	[4]
5	$e + CO_2 \rightarrow CO + O + e$	$K_5 = 8.7 \times 10^{-11}$	[4]
6	$e + CO_2 \rightarrow CO + O^-$	$K_6 = 3.6 \times 10^{-13}$	[3]
7	$N_2 + O_2 \rightarrow 2N + O_2$	$K_7 = 0.116 \times 10^{-1}$	[1]
8	$N_2 + NO \rightarrow 2N + NO$	$K_8 = 0.116 \times 10^{-1}$	[1]
9	$N_2 + O \rightarrow 2N + O$	$K_9 = 0.498 \times 10^{-1}$	[1]
10	$N_2 + N \rightarrow 3N$	$K_{10} = 0.498 \times 10^{-1}$	[1]
11	$2N_2 \rightarrow 2N + N_2$	$K_{11} = 0.116 \times 10^{-1}$	[1]
12	$O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$	$K_{12} = 0.332 \times 10^{-2}$	[1]
13	$O_2 + NO \rightarrow 2O + NO$	$K_{13} = 0.332 \times 10^{-2}$	[1]
14	$O_2 + N \rightarrow 2O + N$	$K_{14} = 0.166 \times 10^{-1}$	[1]
15	$O_2 + O \rightarrow 3O$	$K_{15} = 0.166 \times 10^{-1}$	[1]
16	$2O_2 \rightarrow 2O + O_2$	$K_{16} = 0.332 \times 10^{-2}$	[1]

17	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$K_{17}=8.9 \times 10^{-17}$	[3]
18	$N+NO_2 \rightarrow N_2+O+O$	$K_{18}=0.910 \times 10^{-12}$	[1]
19	$N+NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{19}=0.230 \times 10^{-11}$	[2]
20	$N+NO \rightarrow N_2+O$	$K_{20}=1.05 \times 10^{-12} \times T^{0.5}$	[2]
21	$N+NO_2 \rightarrow N_2+O_2$	$K_{21}=0.700 \times 10^{-12}$	[2]
22	$N+2O \rightarrow NO+O$	$K_{22}=0.660 \times 10^{-30}$	[1]
23	$N+O+NO \rightarrow NO+NO$	$K_{23}=0.660 \times 10^{-30}$	[1]
24	$N+NO_2 \rightarrow N_2+O_2$	$K_{24}=7 \times 10^{-13}$	[2]
25	$N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$	$K_{25}=0.240 \times 10^{-11}$	[1]
26	$N+NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{26}=0.600 \times 10^{-11}$	[1]
27	$N+CO_2 \rightarrow NO+CO$	$K_{27}=3,2.10^{-13} \exp(-1711/T)$	[1]
28	$2N+O_2 \rightarrow N_2+O_2$	$K_{28}=0.830 \times 10^{-33}$	[1]
29	$2N+N_2 \rightarrow 2N_2$	$K_{29}=0.830 \times 10^{-33}$	[1]
30	$2N+NO \rightarrow N_2+NO$	$K_{30}=0.641 \times 10^{-25}$	[1]
31	$2N+O \rightarrow N_2+O$	$K_{31}=0.275 \times 10^{-24}$	[1]
32	$3N \rightarrow N_2+N$	$K_{32}=0.275 \times 10^{-24}$	[1]
33	$2N+O \rightarrow NO+N$	$K_{33}=0.660 \times 10^{-30}$	[1]
34	$OH+HNO_3 \rightarrow NO_3+H_2O$	$K_{34}=1.3 \times 10^{-13}$	[3]
35	$OH+NO_2 \rightarrow HNO_3$	$K_{35}=13.5 \times 10^{-11}$	[1]
36	$N+N_2 \rightarrow N+N_2$	$K_{36}=0.170 \times 10^{-13}$	[1]
37	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$K_{37}=0.353 \times 10^{-12}$	[1]
38	$N+NO \rightarrow N_2+O$	$K_{38}=0.700 \times 10^{-10}$	[1]
39	$N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$	$K_{39}=0.150 \times 10^{-12}$	[1]
40	$N+NO_2 \rightarrow 2NO$	$K_{40}=0.150 \times 10^{-12}$	[1]
41	$N+N_2O \rightarrow N_2+NO$	$K_{41}=0.220 \times 10^{-1}$	[1]
42	$N+O \rightarrow N+O$	$K_{42}=0.700 \times 10^{-12}$	[1]
43	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$K_{43}=5.2 \times 10^{-12}$	[3]
44	$O+N_2 \rightarrow NO+N$	$K_{44}=0.106 \times 10^{-5}$	[1]
45	$O+O_2+N_2 \rightarrow O_3+N_2$	$K_{45}=6.2 \times 10^{-34}$	[3]
46	$O+2O_2 \rightarrow O_3+O_2$	$K_{46}=0.300 \times 10^{-27}$	[3]
47	$O+O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{47}=0.800 \times 10^{-11}$	[1]
48	$O+N+O_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{48}=1.76 \times 10^{-31} \times T^{0.5}$	[2]
49	$O+N+N_2 \rightarrow NO+N_2$	$K_{49}=1.76 \times 10^{-31} \times T^{0.5}$	[2]
50	$O+NO+O_2 \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{50}=0.175 \times 10^{-27}$	[1]
51	$O+NO+N_2 \rightarrow NO_2+N_2$	$K_{51}=0.175 \times 10^{-27}$	[1]
52	$O+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{52}=0.521 \times 10^{-11}$	[1]
53	$O+NO_2+O_2 \rightarrow NO_3+O_2$	$K_{53}=0.213 \times 10^{-26}$	[1]
54	$O+NO_2+N_2 \rightarrow NO_3+N_2$	$K_{54}=0.213 \times 10^{-26}$	[1]
55	$O+NO_3 \rightarrow O_2+NO_2$	$K_{55}=0.170 \times 10^{-10}$	[3]
56	$O+O+NO \rightarrow O_2+NO$	$K_{56}=0.191 \times 10^{-29}$	[1]
57	$O+O+N \rightarrow O_2+N$	$K_{57}=0.953 \times 10^{-29}$	[1]

58	$O+O+O \rightarrow O_2+O$	$K_{58}=0.953 \cdot 10^{-29}$	[1]
59	$O + HNO_3 \rightarrow NO_3 + OH$	$K_{59}=3 \times 10^{-15}$	[3]
60	$2O+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	$K_{60}=0.276 \cdot 10^{-30}$	[3]
61	$2O+O_2 \rightarrow 2O_2$	$K_{61}=0.276 \cdot 10^{-30}$	[1]
62	$O+ N_2 \rightarrow O+N_2$	$K_{62}=0.180 \cdot 10^{-10}$	[1]
63	$O+ 2N_2 \rightarrow N_2O+N_2$	$K_{63}=0.107 \cdot 10^{-34}$	[1]
64	$O+ N_2 +O_2 \rightarrow N_2O+O_2$	$K_{64}=0.107 \cdot 10^{-34}$	[1]
65	$O+ O_2 \rightarrow O+O_2$	$K_{65}=0.500 \cdot 10^{-11}$	[1]
66	$O+ O_3 \rightarrow 2O+O_2$	$K_{66}=0.120 \cdot 10^{-9}$	[1]
67	$O+ O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{67}=0.120 \cdot 10^{-9}$	[1]
68	$O+ N_2O \rightarrow 2NO$	$K_{68}=0.670 \cdot 10^{-10}$	[1]
69	$O+ N_2O \rightarrow NO+O_2$	$K_{69}=0.490 \cdot 10^{-10}$	[1]
70	$O+ N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$K_{70}=0.440 \cdot 10^{-10}$	[1]
71	$O+ NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$K_{71}=0.140 \cdot 10^{-9}$	[1]
72	$O+ NO \rightarrow N+O_2$	$K_{72}=0.850 \cdot 10^{-10}$	[1]
73	$NO+O \rightarrow O_2+N$	$K_{73}=0.139 \cdot 10^{-36}$	[1]
74	$O_3+N \rightarrow NO+O_2$	$K_{74}=0.100 \cdot 10^{-15}$	[1]
75	$O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$	$K_{75}=0.180 \cdot 10^{-11}$	[1]
76	$O_3+O_2 \rightarrow 2O_2+O$	$K_{76}=0.516 \cdot 10^{-26}$	[1]
77	$O_3+N_2 \rightarrow O_2+O+N_2$	$K_{77}=0.516 \cdot 10^{-26}$	[1]
78	$O_3+NO_2 \rightarrow NO+2O_2$	$K_{78}=0.100 \cdot 10^{-17}$	[1]
79	$O_3 + OH \rightarrow HO_2+ O_2$	$K_{79}=6.5 \times 10^{-14}$	[3]
80	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	$K_{80}=1.45 \cdot 10^{-14} \exp(-480/T)$	[8]
81	$O^- + NO^+ + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_{81}= 2.0E - 25$	[2]
82	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$K_{82}= 2.0E - 7$	[2]
83	$O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$K_{83}= 2.0E - 25$	[2]
84	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$K_{84}= 2.0E - 7$	[2]
85	$O_2^- + NO^+ \rightarrow O_2 + N + O$	$K_{85}= 1.0E - 7$	[2]
86	$O_2^- + NO^+ + O_2 \rightarrow 2O_2 + NO$	$K_{86}= 2.0E - 25$	[2]
87	$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	$K_{87}= 7.0 \times 10^{-10}$	[8]
88	$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	$K_{88} = 2.0 \times 10^{-12}$	[8]
89	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$K_{89} = 2 \times 10^{-11}$	[2]
90	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	$K_{90}= 7 \times 10^{-10}$	[2]
91	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O_2$	$K_{91}= 2.0E - 7$	[2]
92	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow 2O + O_3$	$K_{92}= 1.0E - 7$	[2]
93	$O_3^- + NO^+ \rightarrow O_3 + NO$	$K_{93}= 2.0E - 7$	[2]
94	$O_3^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_3$	$K_{94}=5.0 \times 10^{-10}$	[2]
95	$O_3^- + NO \rightarrow NO_3^- + O$	$K_{95}= 1.0 \times 10^{-10}$	[8]
96	$O_3^- + N \rightarrow NO + O_2 + e$	$K_{96}= 5.0 \times 10^{-10}$	[8]
97	$N_2^+ + N_2O \rightarrow N_2 + NO^+ + N$	$K_{97}= 4.0E - 10$	[2]
98	$N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2$	$K_{98}= 3.3E - 10$	[2]
99	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$K_{99}=1.3E - 10$	[2]

100	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$K_{100} = 6.0E - 11$	[2]
101	$N_2^+ + O_3 \rightarrow N_2 + O + O_2^+$	$K_{101} = 1.0E - 10$	[2]

La constante K_i est donnée en cm^3s^{-1} ou cm^6s^{-1}

Référence:

- [1] O. Eichwald, N.A.Guntoro, M.Yousfi and M.Benhenni, "Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelisation for NO_x removal in an air corona discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, **2002**, 439–450.
- [2] I.A. Kossyi, A. YuKostinsky, A.A. Matveyev and V.P.Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.* 1, **1992**, 207-220.
- [3] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, and M.D.Benabdessadok, "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases", *J. Appl. Phys.* 82, **1997**, 4781.
- [4] Chang, J.S., The role of H_2O and NH_3 on the formation of NH_4NO_3 aerosol particles and De- NO_x under the corona discharge treatment of combustion flue gases, " *J. Aerosol. Sci.*, 20(8), **1989** 1087-1090.

Références:

- [5] Chang, J.S., "The role of H_2O and NH_3 on the formation of NH_4NO_3 aerosol particles and De- NO_x under the corona discharge treatment of combustion flue gases", *J. Aerosol. Sci.*, 20(8), **1989** 1087-1090.
- [6] Mok, Y. S.; and Ham, S. W., "Conversion of NO to NO_2 in air by a pulsed corona discharge process, " *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 53(9) 1667-1678.
- [7] Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; and Troe, J., "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, " *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26(3) 521-1011.
- [8] Rosocha, L. A.; Anderson, G. K.; Bechtold, L. A.; Coogan, J. J.; Heck, H. G.; Kang, M.; McCulla, W.H.; Tennant, R. A.; and Wantuck, P. J., "Non-Thermal Techniques for Pollution Control, " Part B, Berlin Springer-verlag, **1993**, 281-308.
- [9]

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif dans ce mémoire consiste à simuler numériquement l'influence de la concentration de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sur l'évolution de la densité de certains oxydes d'azote présents dans un mélange gazeux qui est proche d'un gaz pollué. Nous avons considéré trois concentrations différentes (20, 50 et 80%) et les espèces choisies sont le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO₂ et l'ozone O₃. Le plasma est modélisé par une fonction mathématique donnant le champ électrique dans l'espace inter électrodes.

Pour réaliser cette étude, nous avons en premier lieu écrit un programme informatique en langage fortran 90, que nous avons utilisé pour accomplir notre simulation numérique. Le mélange gazeux choisi est une mixture N₂/O₂/H₂O/CO₂ à la pression atmosphérique et la puissance injectée dans le plasma est égale à 5W qui reste constante durant toute la simulation.

Les résultats obtenus montrent clairement l'influence de la concentration de H₂O et CO₂ sur le comportement des oxydes d'azote. En effet, pour le monoxyde d'azote, nous avons remarqué une réduction dans certains endroits et une production dans d'autres zones de l'espace inter électrodes. Il en est de même pour le dioxyde d'azote avec une légère différence dans la localisation dans le volume du réacteur. Les résultats ont montré aussi des modifications allant jusqu'à 80% sur l'évolution de ces deux espèces.

En conclusion, on peut dire que la concentration de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone joue un rôle dans la conversion des oxydes d'azote dans ce type de mélange gazeux.

Finalement, comme perspective à ce travail, beaucoup de choses doivent être menées pour comprendre réellement ce qui se passe dans ce genre de travaux. Tout d'abord, il est impératif de réaliser des expériences pour maîtriser les données de la simulation, ensuite il faut se focaliser sur certains paramètres qui sont importants dans le plasma.