

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 du monoxyde d'azote  
dans un mélange gazeux  $N_2/O_2$**

Présenté par :

**M<sup>r</sup> TABET AOUL Nassim**

Le lundi 25 Juillet 2018

*Devant le jury composé de MM.*

- **Dr** RACHDI Wassila ..... : Président
- **Dr** MEDJAHDI Inès ..... : Encadreur
- **Pr** LEMERINI Mostefa ..... : Examineur

Année universitaire : 2017-2018

## *Dédicace*

Je dédie ce Modeste travail

A ma mère, ma raison d'être, ma raison de vivre, la lanterne qui éclaire mon chemin et m'illumine de douceur et d'amour.

A mon père, en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard.

A mes chers frères.

Aucun mot ne pourra décrire vos dévouements et vos sacrifices.

A tous mes amis, En témoignage de l'amitié sincère qui nous a liées et des bons moments passés ensemble, Je vous dédie ce travail en vous souhaitant un avenir radieux et plein de bonnes promesses.

A tous les gens qui ont cru en moi et qui me donnent l'envie d'aller de l'avant, Je vous remercie tous, votre soutien et vos encouragements me donnent la force de continuer.

Mr. Tabet Aoul Nassim.

## *Remerciements*

*Je remercie, en premier lieu, le bon dieu de m'avoir donné la force et le courage de mener ce travail à terme.*

*Au terme de ce projet, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon immense respect à mon encadreur **Mme MEDJAHDI Inès** directeur de mémoire de département de physique à l'université AbouBekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté de m'encadrer ,pour sa disponibilité, ses avis éclairés, et ses judicieux conseils.*

*J'exprime ma gratitude à Mme **Rachdi Wassila** maitre de conférence au département de physique de l'université AbouBekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant notre Jury, ainsi qu'à Monsieur **M Lemerini Mostefa** professeur au département de physique de l'université AbouBekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Avec beaucoup d'égard, je ne manque pas d'exprimer ma grande reconnaissance à tous les enseignants et les administrateurs de l'Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.*

**Mémoire de Master de l'université abou bekr Belkaïd – Tlemcen**  
**Spécialité : physique des plasmas et gaz ionisés**

Titre

*Etude de l'influence du monoxyde d'azote*

*Dans un mélange gazeux mixture N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> par décharge couronne*

Par

---

M<sup>r</sup>

Tabet Aoul Nassim

## Résumé

Ce travail de recherche est consacré à la simulation de la cinétique chimique d'un mélange gazeux  $N_2/O_2$  (80%  $N_2$  et 20%  $O_2$ ) initialement pollué par 200 ppm NO. L'emploi des réacteurs à plasma froid non- thermique généré par des décharges couronnes est actuellement l'une des techniques les plus mieux adaptées pour la synthèse des oxydes d'azotes. Le modèle mathématique utilisé repose sur les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide dans l'hypothèse où seuls les phénomènes de transport diffusifs sont prédominants.

Les résultats obtenus montrent que le comportement du  $O_2$  intervient dans beaucoup le phénomène, et que la destruction de l'oxyde d'azote NO est accompagnée par l'apparition et la disparition d'autres espèces, tels que le dioxyde d'azote  $NO_2$ , l'ozone  $O_3$ , le  $N_2O$ , etc....

### **Mots-clefs**

Décharge couronne- Réacteur fil- cylindre Cinétique chimique - Gaz pollué - Oxydes d'azote-

---

## Abstract

This research work is devoted to the simulation of the chemical kinetics of a gas mixture  $N_2/O_2$  (80%  $N_2$  et 20%  $O_2$ ) initially polluted with 200 ppm NO. The use of non-thermal cold plasma reactors generated by crown discharges is currently one of the most suitable techniques for the synthesis of nitrogen oxides. The mathematical model used is based on the classical equations of hydrodynamics of a fluid assuming that only diffusive transport phenomena are predominant.

The results obtained show that the behavior of  $O_2$  is a major factor in the phenomenon, and that the destruction of nitrogen oxide NO is accompanied by the appearance and disappearance of other species, such as nitrogen dioxide  $NO_2$ , ozone  $O_3$ ,  $N_2O$ , etc...

### **Key words**

Corona discharge -Wire-cylinder reactor - Chemical kinetics- Gases polluted - Nitrogen oxides

# ملخص

هذا العمل البحثي مكرس لمحاكاة الحركية الكيميائية لخليط الغاز  $N_2/O_2$  (80%  $N_2$  و 20%  $O_2$ ) ملوثة في البداية من قبل 200 ppm NO. يعد استخدام مفاعلات البلازما الباردة غير الحرارية الناتجة عن تصريفات تاجية واحدة من أكثر التقنيات الملائمة لتكوين أكاسيد النيتروجين. يعتمد النموذج الرياضي المستخدم على المعادلات الكلاسيكية للهيدروديناميكية للسوائل على افتراض أن الظواهر الإنتقالية هي فقط الغالبة.

النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن سلوك  $O_2$  في كثير من الظواهر ، وأن تدمير أكسيد النيتروجين NO يرافقه ظهور واختفاء أنواع أخرى ، مثل ثاني أكسيد النيتروجين  $NO_2$  ؛ والأوزون  $O_3$  ؛ ال  $N_2O$  ؛ الخ ...

## الكلمات الدالة:

التفريغ تاج - مفاعل الاسطوانة مفاعلات كيميائية - الغاز الملوث - أكاسيد النيتروجين



# *Table des matières*

Table des matières .....	7
Liste des figures et tables .....	9
Introduction Générale .....	10
Chapitre 1:Généralités sur les décharges et les méthodes de dépollution.....	12
1.1 Introduction .....	13
1.2 Notions sur le plasma et les décharges électriques :.....	13
1.2.1 Définition d'un plasma : .....	13
1.2.2 Décharge électrique .....	15
1.3 Décharge couronne .....	17
1.3.1 Décharge couronne positive .....	17
1.3.2 Décharge couronne négative .....	19
1.4 Dépollution des gaz .....	21
1.4.1 Techniques classiques de dépollution.....	22
1.4.2 Techniques par plasmas .....	23
1.5 Conclusion.....	26
Chapitre 2:Modélisation mathématique de la dynamique d'un mélange gazeux ...	27
2.1 Introduction .....	28
2.2 Description du modèle la cinétique chimique et du modèle de la dynamique des particules chargées. ....	28
2.2.1 Modèle de cinétique chimique .....	28
2.2.2 Modélisation de la cinétique chimique .....	29
2.2.3 Description du jeu de réactions utilisées : .....	30

2.2.4	Modèle de dynamique des gaz neutres .....	31
2.3	Modélisation mathématique : .....	32
2.3.1	Hypothèses fondamentales : .....	32
2.3.2	Formalisme mathématique : .....	32
2.4	Conclusion.....	36
	Chapitre 3:Résultats obtenus .....	37
3.1	Introduction .....	38
3.2	Conditions de simulation .....	39
3.3	Résultats .....	40
3.4	Simulation de la dynamique d'une mixture $N_2/O_2$ .....	41
3.5	Conclusion.....	47
	Conclusion générale.....	48
	Bibliographie .....	50
5.1	Référence : Introduction générale.....	50
5.2	Références : Chapitre 1 .....	51
5.3	Référence: Chapitre 2 .....	67
	ANNEXE 1 .....	69
	ANNEXE 2 .....	73



## *Liste des figures et tables*

Figure 1:Caractéristique courant- tension alimentée par une tension continue (pointe positive à la pression atmosphérique) [8] .....	16
Figure 2Entretien d'une décharge électrique couronne positive [15].....	19
Figure 3Entretien d'une décharge électrique couronne négative [20].....	20
Figure 4: Configuration fil-cylindre.....	40
Figure 5: Evolution temporelle de la densité de l'espèce de N dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO.....	42
Figure 6 Evolution temporelle de la densité de l'espèce de O dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO.....	42
Figure 7: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de N (2D) dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO .....	43
Figure 8: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de O (1D) dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO .....	43
Figure 9: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de NO dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO .....	44
Figure 10: Évolution temporelle de la densité de l'espèce d'O <sub>3</sub> dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO .....	45
Figure 11: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de NO <sub>2</sub> dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO .....	46
Figure 12: Évolution temporelle de la densité des espèces N <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> et N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans la mixture 80% N <sub>2</sub> , 20% O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO .....	47

## *Introduction Générale*

Ce travail de master est effectué dans le domaine Physique des plasmas et gaz ionisés. Il rentre dans le cadre de la modélisation par simulation numérique d'une mixture du type  $N_2/O_2$  en mettant en évidence ses effets sur la cinétique pour l'étude du comportement des oxydes d'azote en appliquant une décharge électrique couronne dans un réacteur fil-cylindre, à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

Durant ces dernières années une attention particulière a été portée sur le traitement des oxydes toxiques tels que les  $NO_x$  et les  $SO_x$  contenus dans les gaz d'échappement, les centrales à combustibles fossiles ou les industries de traitement des déchets [1, 2,3]. Ces rejets polluants gazeux dans l'atmosphère ont des effets néfastes sur la santé et l'environnement

Pour la destruction des ces oxydes d'azote, on a employé des réacteurs à plasma généré par des décharges couronnes. En effet, cette technique est la mieux adapté pour le traitement des gaz pollués et notamment rendu possible par la multiplication des décharges électriques

Dans l'étude de l'évolution des diverses espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, radicaux, oxydes, etc....) en fonction des conditions de la décharge (pression, température, distance inter électrodes, champ électrique appliqué, etc....) et de la composition chimique des mélanges gazeux (densité initiale des espèces présentes dans le mélange), la simulation est un outil indispensable pour suivre et comprendre ce procédé [4, 5, 6]. On rappelle qu'après l'application d'une décharge électrique dans gaz similaire, on peut dénombrer dans le canal ionisé pas moins de 80 espèces, considérées comme importantes réagissent selon au moins 900 réactions [7]. Cependant, quelques espèces ainsi que quelques processus ont peu d'influence sur la cinétique totale, donc, il est possible de bien choisir es réactions dominantes et importante pour obtenir une assez bonne représentation du modèle complet. Dans notre modèle simplifié, nous avons considéré 50 réactions chimiques.

Voir annexe pour les réactions considérées par notre modèle.

Le contenu des différents chapitres du mémoire sont présentés comme suit.

Après cette introduction générale où l'objectif de notre travail a été défini, nous avons présenté dans le premier chapitre des généralités sur les décharges électriques et nous avons

cité les techniques de dépollution classiques et les nouvelles techniques par plasmas en utilisant les décharges couronnes.

Dans le deuxième chapitre, on a établie le modèle mathématique. Il présente les équations classiques de l'hydrodynamique d'un fluide. Ces équations regroupent les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique.

Le chapitre III est consacré aux conditions de notre simulation pour présenter les résultats obtenus par notre modèle de la dynamique du gaz neutre réactif post-décharge et leurs analyse, en intégrant la cinétique chimique.

On termine par une conclusion générale qui approuve notre modèle et montre que le poids des différents phénomènes physiques (processus réactionnels et de transport) ont un impacte important sur la cinétique chimique.

*Chapitre 1: Généralités sur  
les décharges et les méthodes de  
dépollution.*

## **1.1 Introduction**

Les rejetés des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et les oxydes de soufre  $\text{SO}_x$  issus des produits industrielles dans l'atmosphère représentent une part importante de la pollution atmosphérique actuelle. Sous certaines conditions, ces oxydes d'azote ou de soufre se transforment en agents chimiques très nocifs et très néfastes sur la santé et l'environnement.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour limiter et diminuer l'émission de  $\text{NO}_x$ , soit en modifiant les conditions de combustion soit en traitant les  $\text{NO}_x$  après leur formation.

## **1.2 Notions sur le plasma et les décharges électriques :**

### **1.2.1 Définition d'un plasma :**

C'est en 1923, que le scientifique Langmuir a défini le plasma, comme un milieu gazeux globalement neutre composé d'ions et d'électrons.

Plus généralement, ce terme est employé pour décrire un milieu gazeux ionisé pouvant contenir une forte proportion de particules électriquement neutres (atomes, molécules), localisées dans l'espace, avec la densité des charges positives à peu près égale à la densité des charges négatives. Les charges positives sont généralement des ions, des atomes ou des molécules. Les charges négatives sont généralement des électrons [1-2-3].

Le plasma est considéré comme étant le quatrième état de la matière il est le plus répandu dans l'univers. Il entre dans la composition des étoiles, des différentes couches du ciel ainsi que dans la composition des décharges électriques naturelles (foudre) ou créées par l'homme (lasers, lampes, arcs, etc....).

On distingue deux types de plasmas :

- Les plasmas chauds appelés aussi les plasmas de fusion ont des températures qui dépassent les  $10^6$  K, ces plasmas peuvent être complètement ionisés. [4].
- Les plasmas froids ont des températures des particules qui ne dépassent pas quelques dizaines de milliers de degrés kelvin, ces milieux sont faiblement ionisés.

Dans ces plasmas, on trouve :

- Les plasmas thermiques où toutes les particules (électrons, ions, atomes ou molécules) ont des températures qui se rapprochent.
- Les plasmas hors d'équilibre ont une température beaucoup plus élevée des électrons par rapport à celles des particules lourdes, ceci due à la grande mobilité, des électrons qui sont accélérés dans le champ électrique et acquièrent une énergie cinétique très importante. [5].

On parle d'un milieu est en un état d'équilibre thermodynamique lorsque la température de l'ensemble est la même. Dans ces milieux existent deux types de collisions entre les éléments:

- Les collisions élastiques, responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur dans le gaz,
- Les collisions inélastiques qui favorisent les changements au niveau d'énergie interne des molécules, en fonction de l'énergie cinétique des électrons, et change la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, ...etc.),

On définit le degré d'ionisation  $\alpha$  d'un gaz par :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (\text{I-1})$$

$n_e$  : la densité des électrons

$N$  la densité des particules neutres :

Si  $\alpha < 10^{-4} \Rightarrow$  le gaz faiblement ionisé  $\Rightarrow$  les interactions sont de type collisions électrons-particules neutres.

Si  $\alpha > 10^{-4} \Rightarrow$  le gaz est fortement ionisé  $\Rightarrow$  les interactions sont de type collisions électrons-électrons ou électrons-ions.

Il existe de nombreux critères pour la classification des plasmas. Parmi ces critères de

classification des plasmas sont soit par la densité électronique soit par la température électronique  $T_e$  qui permettent de définir la longueur de Debye  $\lambda_D$ :

$$\lambda_D = \left( \frac{2\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{0.5} \quad (\text{I-2})$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,

$k$  la constante de Boltzmann,

$n_e$  la densité électronique et

$T_e$  la température électronique.

La longueur Debye définit la distance des effets du champ électrique dus à des charges électriques qui ne sont pas neutralisés par des charges de signe opposé.

### 1.2.2 Décharge électrique

Lorsqu'on applique un champ électrique intense dans un gaz on produit une décharge électrique [6]. Ces décharges sont dues à l'apparition d'électrons et d'ions libres et produisent un état plasma dans les gaz en ionisant des molécules du gaz par les électrons libres accélérés grâce au champ électrique.

L'état de plasma disparaît si on élimine le champ car les particules chargées se neutralisent par recombinaison, diffusion par capture des électrons libres des atomes ou molécules électronégatifs [7]. On classe les décharges électriques suivant plusieurs critères tel que la pression, la caractéristique courant- tension, la nature du gaz, la configuration des électrodes, etc. [8]

Les différents régimes de décharge que l'on peut observer dans l'air, à pression atmosphérique sont dans les caractéristiques courant- tension de la figure (I.1).

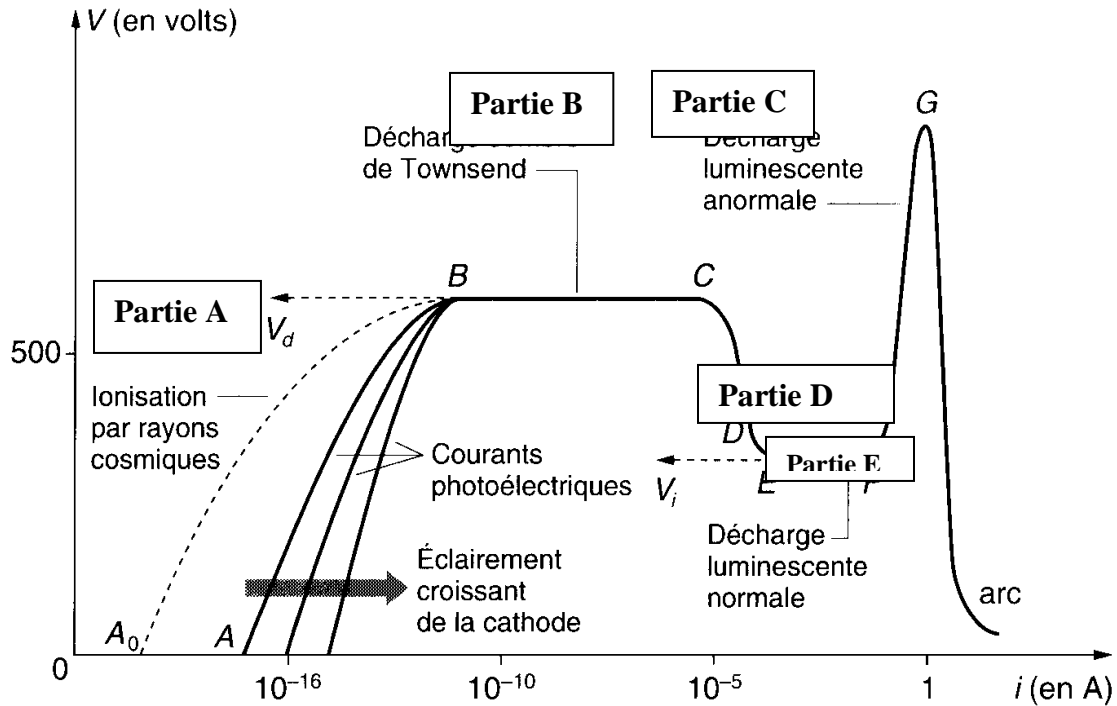


Figure 1:Caractéristique courant- tension alimentée par une tension continue (pointe positive à la pression atmosphérique) [8]

- ❖ La transition de la partie A à la partie B est délimité par la tension seuil  $V_0$ .

Si on passe a une valeur supérieure le courant augmente fortement alors que la tension n'augmente que petit a petit.

Les électrons acquièrent l'énergie nécessaire pour ioniser les molécules du gaz par collision et créent des avalanches électroniques dites avalanches de Townsend.

Finalement, les électrons n'auront pas suffisamment d'énergie pour générer d'autres électrons secondaires et la décharge finit par s'éteindre une fois que toutes les charges sont collectées.

- ❖ On s'intéresse tous particulièrement à la partie C, qui se caractérise par une boule de plasma localisée à la pointe appelé le régime *glow* ou régime de décharge couronne. la composante du courant est continue et le courant croît faiblement avec la tension.



- ❖ Le régime du *streamer* ou dard correspond La partie D, ou la composante continue du courant, se superpose une composante pulsionnelle.
- ❖ La phase d'arc et nous avons alors à faire à un plasma chaud intervient si la tension augmente et dépasse la tension critique  $V_r$ . Cette partie E est due à une augmentation de la température dans le canal de décharge.

On remarque une légère chute de la densité  $N$  du gaz, Le champ réduit  $E/N$  augmente et l'ionisation est supérieure à l'attachement électronique, donc on peut observer la formation d'étincelles ou d'arcs.

### 1.3 Décharge couronne

La décharge couronne intervient dans la famille des plasmas froids non thermiques [3-6-9-10-11]. Elle se produit à la pression atmosphérique. Elle est associée à deux électrodes une de petit rayon de courbure appelé la pointe et soumise à une haute tension. L'autre à un rayon de courbure beaucoup plus grand appelé la plaque [12-13].

La nature de la tension appliquée à l'électrode de faible rayon de courbure désigne le type de polarité de la décharge couronne.

La géométrie des électrodes que l'on retrouve couramment dans les décharges couronnes sont de type :

- Fil – cylindre : Ce type de réacteur est très utilisé pour la dépollution en volume.
- Pointe – plan : Cette géométrie l'avantage de pouvoir isoler une décharge d'une part
- Fil – plan : le point fort de ce procédé est de pouvoir contrôler la répartition des décharges le long de l'écoulement.

#### 1.3.1 Décharge couronne positive

La figure (I.2) montre la manière de génération d'électrons dans une décharge couronne positive, (tension positive est appliquée au fil et le cylindre est relié à la masse Les électrons libres formés dans l'espace inter électrodes, pour une géométrie fil- cylindre sont accélérés vers

le fil. Le champ électrique réduit est plus grand que 120 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{21} \text{ V.m}^2$ ) dans la région d'ionisation.

Près du fil, les collisions non-élastiques entre les électrons et les molécules neutres du gaz produisent des électrons-ion positif [14]. Et la nouvelle génération d'électrons libérés sont à leur tour accélérés par le champ électrique et produisent plus d'ionisations.

La décharge électrique couronne positive est maintenue par les électrons secondaires produits par la photo ionisation du gaz dans la région le plasma.

Le long du fil La région d'ionisation est uniforme. Les streamers n'existent pas dans le cas de la décharge couronne considérée à cause de l'ordre de grandeur du coefficient d'ionisation qui est faible. La région couronne du plasma est définie par la zone où les réactions d'impact électronique sont significatives.

, la région couronne du plasma coïncide avec la région d'ionisation dans la décharge couronne positive ce qui n'est pas le cas d'une décharge couronne négative [15]

Les électrons libres s'attachent aux molécules surtout électro-négatives du gaz (par exemple  $\text{O}_2$ ) pour former des ions négatifs ou se recombine avec les ions positifs.

Les coefficients de recombinaison sont petits, par conséquent la recombinaison est négligeable, à cause de la densité de charge qui est relativement basse [16].

L'ionisation prédomine l'attachement et de nouveaux électrons sont formés Près du fil de haute tension.

Le taux d'ionisation est égal au taux d'attachement, à la frontière de la région du plasma, et de nouveaux électrons produits s'attachent aux molécules pour former des ions négatifs. En dehors de la région du plasma, le champ électrique n'est pas suffisant pour créer des électrons. Les ions de même signe de charge que le fil, se déplacent vers la cathode et les ions négatifs dérivent vers l'anode.

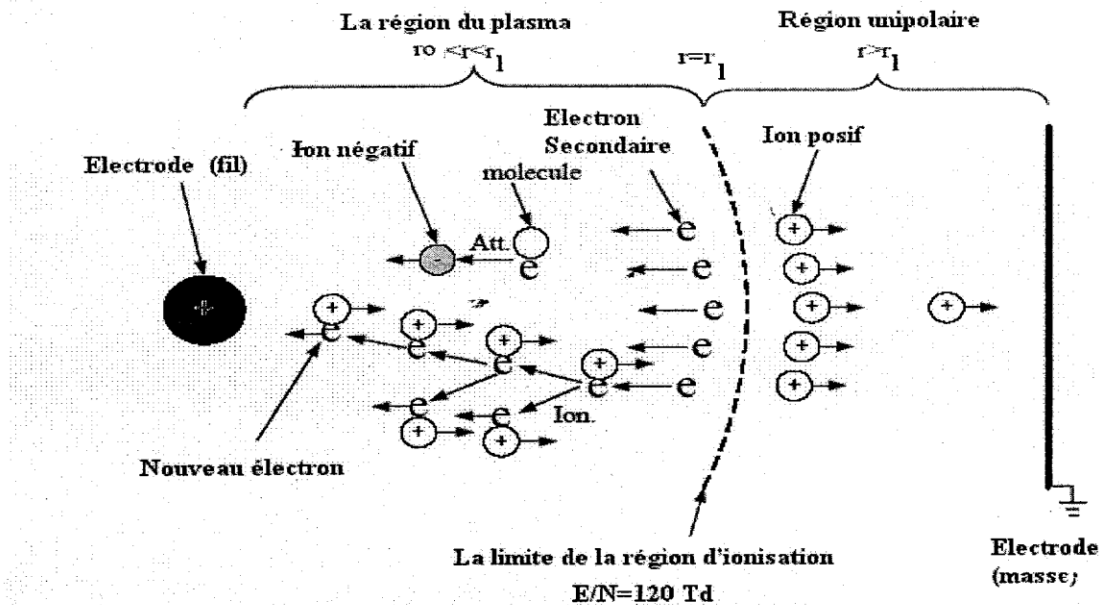


Figure 2 Entretien d'une décharge électrique couronne positive [15].

### 1.3.2 Décharge couronne négative

Dans la décharge couronne négative le mécanisme de génération d'électrons et d'ions différent de celui de la décharge couronne positive [12, 13, 17, 18, 19]. Dans cette décharge de type couronnes négatives, les électrons sont à l'extérieur de la région d'ionisation et les électrons secondaires sont générés par la photoémission à la surface de la cathode. La figure (I.3) présente une décharge couronne négative (tension négative appliquée au fil - cylindre relié à la masse), pour une géométrie fil- cylindre, cette décharge fait apparaître des points séparés qu'on appelle des (*trichels*) le long du fil., le nombre des *trichels* augmente si on augmente la tension appliquée et la distribution de ces *trichels* devient plus uniforme [20-21].

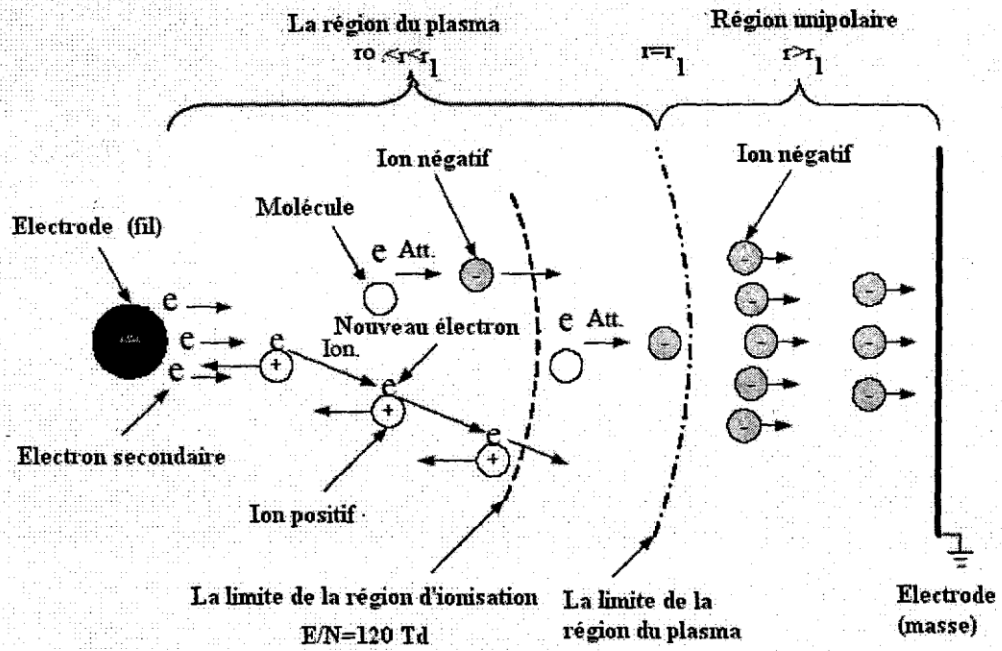


Figure 3 Entretien d'une décharge électrique couronne négative [20]

## 1.4 Dépollution des gaz

Les activités industrielles et la forte consommation d'énergie, dus au développement économique produisent des rejets nocifs en quantité importante. ces influents dangereux pour la santé et destructeur pour l'environnement exige un traitement radical et nécessaire pour l'élimination de ces polluant atmosphérique.

Les rejets des polluants dans l'atmosphère proviennent des activités humaines et des combustions du charbon et du pétrole sont principalement :

- les oxydes de soufre ( $\text{SO}_x$ ),
- les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ),
- l'ozone ( $\text{O}_3$ ),
- les Composés Organiques Volatils (COV),
- le monoxyde de carbone (CO),
- les poussières et les suies,

Et les responsables de la pollution sont :

- l'industrie (usines ....)
- les transports (camions; voitures; avions; bateaux.....)
- les feux de forêts.
- les centrales thermiques.

Cette pollution présente plusieurs conséquence dans plusieurs domaine a savoir :

- **Des modifications climatiques**
  - ❖ manque d'eau et sécheresse dans certains pays. Ce qui pousse les gens à l'émigration ou à la guerre pour les uniques sources d'eau existante.
  - ❖ des grandes tempêtes et des cyclones très violents, qui naissent à coté des mers et qui fait fuir la population seront très nombreux
  - ❖ L'effet de serre qui augmente la température moyenne de la terre.
  - ❖ Les pluies acides, qui détruit des plantations et des forets entière et endommage les eaux, le sol et les végétaux.

- **Les conséquences sur l'homme**

Des problèmes respiratoires et cardiaques touchent pas mal d'enfants, et de personnes âgées, surtout qui vivent dans des régions où il y a le SMOG, ou a coté de d'usines, ou des endroits touché par les pluies acides.

- **les conséquences sur les matériaux**

L'acidification des précipitations entraîne une corrosion des qui entraîne une dégradation des matériaux ou des monuments.

L'érosion des voies de chemin de fer.

La formation d'une croûte à la surface des pierres et des bâtiments

Solution :

-*La prévention* : limiter cette dépollution par des conventions strictes, et l'utilisation de moyen écologique et moins nocifs.

-*La dépollution* :, il existe différentes techniques de dépollution des gaz .qui présente des avantages et des inconvénients selon les proportions des molécules nocifs, le volume et des caractéristiques physiques du gaz à traiter.

### **1.4.1 Techniques classiques de dépollution**

Les techniques classiques [9] de dépollution des influents gazeux sont :

- **La filtration**

Le principe de ce procédé qui est intéressant consiste en une séparation entre une phase discontinue solide ou liquide et une phase continue liquide ou gazeuse.

Une membrane semi perméable qui retient les particules à la surface est posée pour obtenir une filtration sur le parcours du fluide sous pression.

- **L'adsorption**

Ce phénomène appelées forces de Van der Waal met en jeu des forces de faibles intensités qui permet aux produits gazeux à éliminer de se transférer à la surface d'un adsorbant. La particularité de l'adsorption peut être réversible permet dans certains cas de résorber les substrats piègeurs et donc de régénérer de l'adsorbant sans avoir à le remplacer.

**•L'absorption**

Cette technique dépolluante se base sur l'utilisation d'un substrat qui retient les substances à éliminer d'un effluent gazeux. On parle de lavage du gaz lorsque le polluant gazeux pénètre dans une phase liquide et y reste piégé :». Le piégeage des particules solides ou liquides est essentiellement due à des forces d'inertie ou forces d'impact, alors que pour des polluants gazeux il faut utiliser les propriétés thermodynamiques et chimiques.

**•Le piégeage cryogénique**

Des propriétés physiques de la matière sont utilisées dans cette méthode, la condensation et la distillation fractionnée des mélanges de gaz, le refroidissement et liquéfaction des gaz, absorption et adsorption cryogéniques commence à apparaître à des températures de travail inférieures à 200K.

**•La combustion**

C'est une méthode utilisée essentiellement pour la dépollution de fumées contenant des hydrocarbures. Les agents pollués sont transformés en éléments inertes non polluants par oxydation à chaud obtenue à des températures comprises entre 900 et 1200 K.

**1.4.2 Techniques par plasmas**

Une des techniques révolutionnaires de dépollution est la dépollution par plasmas [24-25] qui est divisée en deux groupes. Dans un premier groupe on utilise des plasmas thermiques (torche à plasma ou arc électrique) qui fait monter la température du gaz (500 à 1200°K) et favoriser ainsi certaines réactions de réduction.

Dans un second groupe utilise des plasmas non thermiques (ou hors équilibre) pour remplir le gaz en espèces excitées et en radicaux, ainsi initier une cinétique chimique de transformation des polluants.

Les techniques nécessitant des températures élevées de gaz sont :

**• La Réduction Catalytique Sélective (SCR)**

cette technique se base sur l'injection d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et sur la réduction de NO en azote ( $\text{N}_2$ ) en présence d'un catalyseur.

- **La Réduction Non Catalytique Sélective**(SNCR ou « Thermal DeNO<sub>x</sub> »)

Cette technique n'utilise pas de catalyseur mais demande une température de gaz plus élevée et fonctionne grâce à l'ammoniac ou à des agents à base d'urée.

- **La Réduction Catalytique Non Sélective**(NSCR)

Cette technique se base sur l'utilisation d'additifs d'hydrocarbures pour arriver à la réduction de NO, ceci en présence d'un catalyseur.

- **Le procédé RAPRENOx**

Cette technique fonctionne de la même manière que la manière du « Thermal DeNO<sub>x</sub> » mais qui implique l'injection de l'acide isocyanique comme additif.

Ces méthodes ne sont pas les mieux adaptées à destruction des effluents toxiques présents en quantité minoritaire dans des milieux gazeux occupant de grands volumes comme les gaz d'échappement).

En effet, ces procédés demandent le chauffage des molécules de manière non sélective : qui est coûteux énergétiquement et par conséquent financièrement.

Des projets basés sur la formation de plasmas froids non thermiques ont fait l'objet de recherche. Ces méthodes sont basées sur :

- **Le bombardement (ou irradiation) du gaz par faisceau électronique**

Cette technique s'est développée dans les années 1980, elle permet d'oxyder les NO<sub>x</sub> et SO<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> et HSO<sub>4</sub> qui seront neutralisés par l'adjonction d'une base. Ils forment ainsi des résidus solides que l'on peut récupérer par des filtres mécaniques et seront ensuite valorisés en tant que sels fertilisants.

- **Les décharges électriques hors équilibre**

Plusieurs types de décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être choisis pour ce procédé comme les décharges à barrières diélectriques, les décharges de surface, les décharges glidarc et les décharges couronne.



**•Les décharges à barrières diélectriques**

Ce type de décharge est réalisé dans un faible espace inter – électrodes, séparé par la présence d'un diélectrique sur l'une des électrodes métalliques pour limiter le risque de passage à l'arc.

Elles restent la base pour la production d'ozone industrielle, cette molécule utilisée pour le traitement des eaux de consommation. [25-26-27-28-29].

**•Les décharges de surface**

Cette décharge est de géométrie plane ou cylindrique, séparée par un diélectrique sur lequel la décharge se propage. L'électrode active est une plaque placée en surface de la céramique et l'électrode de masse est un film métallique placée dans cette dernière. Ce type de réacteur présente des similitudes à la décharge couronne [30-31].

**•Les décharges glidarc**

Elles apparaissent dans des réacteurs à deux électrodes divergentes. La décharge démarre au col des électrodes et se propage le long de celle-ci du fait du flux de gaz à traiter.

La température du gaz étant de l'ordre de 4000°C, Les décharges obtenues sont entre les plasmas hors équilibres et les arcs électriques, [32-33].

**•Les décharges couronnes**

Ce type de réacteur présente des performances élevées de décomposition des oxydes d'azote et de soufre, qui sont par la présence d'un gaz entre deux électrodes dissymétriques ou l'on applique un champ géométrique non uniforme..

Cette technique traite les gaz à pression atmosphérique, au sein du conduit d'évacuation lui-même. Le traitement s'effectue en détruisant les espèces toxiques soit en les transformant en espèces moins nocives. Les espèces toxiques traitées peuvent être des oxydes d'azote et de soufre du type  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$  ou des Composés Organiques Volatiles (COV).

Dans son mode opératoire, la décharge couronne permet la production de radicaux (espèces chimiques très réactives) qui vont interagir avec les espèces toxiques. Les oxydes seront transformés plutôt en acides puis neutralisés sous forme de sels solides.

## **1.5 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons donné une présentation brève et efficace sur les plasmas et les différentes décharges électriques et plus spécialement la décharge du type corona avec ses deux types de polarisation positive et négative, afin de montrer leurs rôles dans la dépollution des gaz.

Plusieurs techniques basées sur la génération des plasmas froids sont actuellement opérationnelles dans ce domaine de la dépollution de l'environnement.

# *Chapitre 2: Modélisation*

*mathématique de la*

*dynamique d'un mélange*

*gazeux*

## 2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est la modélisation du passage d'un mélange gazeux O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pollué par 200 ppm de NO par décharges couronnes dans un réacteur de type fil- cylindre avec une distance inter électrode 20mm, des électrodes, un potentiel appliqué à l'anode de 12 kV et une intensité maximum aux environs de 1 mA. Elle traverse un gaz composé de 20% de O<sub>2</sub> et 80% de N<sub>2</sub>. La pression initiale du gaz est de 760 Torr et sa température initiale de 300 °K.

L'ensemble du modèle, permet l'étude de la cinétique chimique induite par une décharge couronne et permet de suivre l'évolution des divers espèces créés ou consommées après l'application de ce type de décharge.

## 2.2 Description du modèle la cinétique chimique et du modèle de la dynamique des particules chargées.

### 2.2.1 Modèle de cinétique chimique

Trois étapes de l'évolution du gaz sont nécessaires pour la transformation d'oxydes en sel.

La première étape (ou la décharge Phase) correspond à la formation des radicaux primaires (par interactions électron-molécule) et secondaire (par électron-molécule et les interactions ion-molécule).

Pendant la deuxième étape, les radicaux formés (O, N, O<sub>3</sub>) entrent en collision avec des oxydes (par exemple, ON) pour former des oxydes ( NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Alors, Au cours de la dernière étape, ces acides interagissent avec une base (NH<sub>3</sub>) pour former des sels minéraux (par exemple, des nitrates) qui peut être retiré avec des méthodes classiques (par exemple, le filtrage).

Notre travail se limite à la deuxième et première étape.

#### ➤ Réactions impliquant des particules chargées

Interactions électron-molécule: Au cours de la première étape de décharge qui a une durée de quelques dixièmes de nanosecondes, les électrons énergétiques créés par la décharge couronne pulsée entrent en collision avec les molécules dominantes (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) du gaz. Cela

conduit notamment à la formation de radicaux primaires (O, N) et des espèces excitées  $O_2(A_1)$ ,  $O_1(D)$ ,  $N_2(A_3)$  dont le rôle est important dans la prochaine étape de la décharge. Cela conduit également à la formation des ions positifs et négatifs.

Les recombinaisons ion-ion concernent la neutralisation des ions positifs  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O^+$ ,  $NO^+$  et  $NO_2^+$  en interaction avec  $O^-$  ou  $O_2^-$  ions négatifs. Ces réactions sont nécessaires pour donner une image réaliste de description de l'évolution des ions. Cependant, ils n'ont pas tous une influence significative sur la transformation de NO.

Détachements d'électrons: Ces réactions aussi, ont influences sur la formation de radicaux secondaires ( $O_3$ ) et sur l'évolution de NO.

### ➤ Réactions impliquant des espèces excitées

Ces réactions impliquent, par exemple, les espèces excitées tel que  $O_2(A_1)$ ,  $O_1(D)$ ,  $N_2(A_3)$ . Ils ne peuvent pas être négligés car ils ont une influence directe à la fois l'évolution de certains radicaux mais ils ne sont pas nécessaire dans la transformation du NO.

### ➤ Réactions impliquant des neutres

Ces réactions concernent principalement les collisions directement ou indirectement à la production et à la destruction des oxydes (NO,  $NO_2$ ) et des radicaux (O, N,  $O_3$ ). Les réactions impliquant les oxydes entrant en collision avec les radicaux sont certainement les plus importants pour le retrait de NO.

Les coefficients de réaction  $K_i$  ( $i > 28$ ) sont pris de la Littérature tandis que les coefficients de réaction électron-molécule ( $i \leq 28$ ) sont calculés à partir de la solution d'équation de Boltzmann.

## 2.2.2 Modélisation de la cinétique chimique

La réactivité du gaz (c'est à dire la cinétique chimique) est prise en compte dans le terme source  $S_j(T)$  de chaque équation de conservation de la densité. Notre modèle de cinétique chimique se limitera au schéma réactionnel qui gouverne la seconde phase du traitement, c'est à dire après le passage de la décharge et avant l'adjonction d'une base.

Dans le cas où les réactions chimiques sont des réactions à deux corps,  $S_j(T)$  est donné à un instant  $t$  par la relation:

$$S_j(T) = \sum_{\alpha} \pm k_{\alpha}(T) (n_q n_p)_{\alpha} \quad (II-1)$$

Où  $k_\alpha(T)$  est le coefficient de réaction de la réaction chimique numéro  $\alpha$  et  $(n_q n_p)_\alpha$  le produit des densités des espèces  $q$  et  $p$  qui interagissent dans la réaction  $\alpha$ . Les signes positifs et négatifs s'apparentent à des réactions de formation ou de disparition de l'espèce  $j$ .

### 2.2.3 Description du jeu de réactions utilisées :

Le modèle cinétique prend en compte espèces (dont les électrons, les molécules les neutres, les états excités les ions positifs et négatifs réagissent entre elles suivant 50 réactions sélectionnées. Dans ce modèle, les 50 coefficients de réaction associés à chaque processus chimique sont une donnée de base indispensable pour résoudre le problème posé. Une majorité de ces coefficient, notés sont fonction d'une température  $T$  et de trois paramètres. Ils s'écrivent :

$$k_\alpha = K T^\eta \exp(-\theta/T) \quad (\text{II.2})$$

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

Certains coefficients de réaction, mettant en jeu des électrons et des espèces lourdes neutres, ont été estimés par résolution de l'équation de Boltzmann des électrons. D'autres, spécifiques à certaines réactions ions / neutres, sont issus d'un modèle particulière.

Nous avons donc considéré 50 équations d'évolution avec inconnues. Ceci constitue un système fermé de 50 équations différentielles dont la solution donne l'heure variation de chaque espèce considérée. Un tel système a été résolu numériquement dans ce qui suit.

Les systèmes d'équations de cinétique chimique peuvent être décrits par un système d'équation différentielle ordinaire qui a la forme suivante :

$$dN/dt = F(t, N) \quad (\text{II.3})$$

avec une valeur initiale connue  $N(t=0)$ .  $N$  représente le vecteur de toutes les densités d'espèces.

$n_j(t)$  ( $j=1$  jusqu'à 50) considéré dans le plasma

Et  $F(t, N)$  le vecteur terme source en fonction des coefficients de réaction et les densités  $n_j(t)$ .

La solution d'un tel système nécessite la connaissance des concentrations initiales qui sont obtenus à partir d'une dynamique des particules chargées, tandis que les concentrations initiales de molécules à l'état de fond

( $N_2$ ,  $O_2$ , et  $NO$ ) Correspondent à la proportion du gaz pollué sont également déduites de la dynamique des modèle des particules chargées.

#### **2.2.4 Modèle de dynamique des gaz neutres**

Afin d'analyser la transformation  $NO$ , nous nous sommes intéressés aux échanges d'énergie lorsqu'on fait passer la décharge dans le gaz. De tels échanges d'énergie entre particules chargées et neutres sont complexes et peuvent prendre plusieurs formes. Les particules chargées acquièrent de l'énergie à partir du champ électrique et le transférer au gaz neutre au cours des collisions l'élastique et des collisions inélastiques.

Dans ce travail, l'énergie qui dépend de la décharge du champ électrique est simplement évalué à partir de l'équation de Boltzmann.

Pour résumer, la dynamique des gaz neutres est démarrée par le transfert de quantité de mouvement et la fraction d'énergie qui se détend sous forme thermique. Ces transferts induisent donc une pression gradients qui à leur tour impliquent un mouvement diffusif de particules neutres.

## 2.3 Modélisation mathématique :

### 2.3.1 Hypothèses fondamentales :

La modélisation mathématique d'une décharge électrique hors-équilibre est relativement complexe à cause des nombreux phénomènes mis en jeu et de leur fort couplage, par exemple celui entre la variation des densités de particules chargées et celle du champ électrique.

Dans les conditions de décharge qui nous intéressent dans ce travail, 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 les 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.

### 2.3.2 Formalisme mathématique :

#### 2.3.2.1 L'équation de Boltzmann qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{F}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{Coll} \quad (\text{II-4})$$

où :

- $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$  étant la fonction de distribution à une particule des vitesses d'un ensemble de N particules.
- $\vec{w}$  représente la vitesse particulière.
- $\frac{F}{M}$  représente l'accélération imposée aux particules de masse M par les forces extérieures.
- $\vec{\nabla}_r$  représente le gradient dans l'espace des positions.
- $\vec{\nabla}_w$  représente le gradient dans l'espace des vitesses.



- $\left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$  représente le taux de variation de la fonction de distribution du aux collisions.

### 2.3.2.2 Equation de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$ :

Multiplions l'équation (II.3) par  $\varphi(\vec{w})$  et intégrons dans tout l'espace des vitesses:

$$\begin{aligned} & \iiint \left[ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + (\vec{w} \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t)) + \frac{F}{M} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right] \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} = \\ & \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Finalement, l'équation de transport de la propriété  $\varphi$  s'écrit alors:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \{N(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \rangle\} + \vec{\nabla}_r \{N(\vec{r}, t) \langle \varphi(\vec{w}) \vec{w} \rangle\} - \frac{F}{M} \{N(\vec{r}, t) \langle \vec{\nabla}_w(\varphi) \rangle\} = \\ & \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Cette équation est relative à l'unité de volume du gaz, autour du point repéré par son rayon  $\vec{r}$  vecteur, et au temps  $t$ .

### 2.3.2.3 Equation de transport de la densité :

Si on pose dans l'équation (II.5)  $\varphi(\vec{w}) = 1$  et  $\langle \vec{w} \rangle(\vec{r}, t) = V(\vec{r}, t)$  on obtient alors la relation suivante :

$$\begin{aligned} \langle \vec{w} \rangle(\vec{r}, t) &= V(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} N(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r (N(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t)) \\ &= \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3 \vec{w} \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

dans cette équation  $V(\vec{r}, t)$  représente la vitesse moyenne macroscopique de l'ensemble.

### 2.3.2.4 Equation de transport de la quantité de mouvement :

Si on pose dans l'équation (II.5)  $\varphi(\vec{w}) = M\vec{w}$  on obtient alors:

$$\frac{\partial}{\partial t} (MN(\vec{r}, t)V(\vec{r}, t)) + \vec{\nabla}_r(N(\vec{r}, t)M\vec{V}(\vec{r}, t)\vec{V}(\vec{r}, t) + \psi) - \left(\frac{F}{M}MN(\vec{r}, t)\right) = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} Mwd^3\vec{w} \quad (\text{II.8})$$

### 2.3.2.5 Equation de transport de l'énergie :

Posons

$\varphi(\vec{w}) = \frac{1}{2}Mw^2$  Dans l'équation (II.3) on obtient immédiatement:

$$\frac{\partial}{\partial t} (w_{th} + w_c) + \vec{\nabla}_r\{(w_{th} + w_c)\vec{V}(\vec{r}, t)\} + \vec{\nabla}_r\vec{q} + \vec{\nabla}_r(\psi V(\vec{r}, t)) - N(\vec{r}, t)\vec{F}\vec{V}(\vec{r}, t)) \iiint_{(w)} \frac{1}{2}MN(\vec{r}, t)W^2(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3\vec{w} \quad (\text{II.9})$$

Pour la fermeture du système d'équations (II-4), (II-5) et (II-6), on introduit l'équation d'état des gaz parfaits.

### 2.3.2.6 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:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T)) = S_j(T) \quad (\text{II-10})$$

Avec

- $n_j$  la densité de l'espèce j,
- $\frac{\partial n_j}{\partial t}$  Son taux de variation temporelle,

- T la température du gaz,
- $\text{div}(n_j \mathbf{V}_j(T))$  Le transport diffusif à la vitesse de diffusion  $\mathbf{V}_j(T)$  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:

$$P = nk_B T \quad (\text{II-11})$$

$$n = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (\text{II-12})$$

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.

### 2.3.2.7 Equation de Poisson :

Le calcul du champ de la charge d'espace possède un caractère déterminant durant l'évolution des particules chargées.

En effet, tous les paramètres de transport et les données de base relatives à l'ionisation, la vitesse de dérive, etc. sont étroitement dépendantes du champ réduit  $E/N$  et une toute petite variation de celui-ci peut entraîner des effets en cascade concernant la multiplication des charges.

Dans une décharge à pression atmosphérique, quand les densités de particules chargées atteignent de fortes valeurs impliquant donc un bilan de charge de l'ordre de  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ , le champ perd alors sa nature strictement géométrique et intègre celle de la charge d'espace. Le champ E revêt alors une importance découplée, de même nature que de petites

variations de densité de particules neutres  $N$ , car tous les coefficients de transport fondamentaux s'expriment en fonction du champ réduit  $E/N$

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}(r, Z) \quad (\text{II-13})$$

## 2.4 Conclusion

Notre modélisation suppose qu'il n'y a pas de mouvement convectif dans le gaz. Le modèle mathématique retenu consiste en un système d'équations de conservation de la densité de chaque espèce présente dans le gaz. Ces équations prennent en considération le transport diffusif des particules dans le mélange gazeux ainsi que la cinétique chimique du milieu.

# *Chapitre 3: Résultats*

*obtenus*

### 3.1 Introduction

On s'intéresse dans cette partie de notre travail à la simulation d'une mixture  $N_2/O_2$  pollué par quelque ppm de NO, pour assimiler notre un gaz d'échappent par exemple rejeté par véhicules automobiles. Ce mélange gazeux rejeté dans l'atmosphère par les industries contenant des oxydes d'azote bien que minoritaire mais hautement nocifs.

La réactivité du gaz après le passage de la décharge couronne influe sur la cinétique chimique de réduction des oxyde et passe par les étapes suivantes : [1-2-3-4-5].

#### Étape I :

Cette étape correspond au passage des décharges couronnes dans le gaz, elle permet a la création des radicaux primaires O, N et secondaires  $NO_2$ ,  $O_3$  par impacts électroniques ensuite par impacts ioniques sur les molécules majoritaires du gaz .

#### Etape II :

Dans cette seconde étape, les radicaux actifs réagissent avec les oxydes toxiques pour former des acides.

#### Etape III :

En dernier pour neutraliser ces acides en sels minéraux (des nitrates) on injecte une base (tel que l'ammoniac) [6].

Notre travail se limite à la simulation des deux premières étapes du procédé plasma de dépollution. Cette simulation doit prendre en compte l'interaction des électrons avec les molécules majoritaires du gaz et modifie la composition du gaz en créant des radicaux qui participent a l'activité chimique dans le mélange et ce ci après le passage d'une décharge couronne dans gaz [7] [8].

Par un souci de simplification, nous supposerons que le gaz n'a pas de mouvement convectif initial, et la dynamique du gaz neutre réactif se modélise à l'aide des équations de transport de la densité de chaque espèce qui compose le mélange Ces hypothèses sont valables dans le volume de la décharge loin de l'anode [2,9].

### 3.2 Conditions de simulation

Nous considérons une décharge couronne traversant le gaz dont la pression initiale est de 1 atm et la température égale à 300 K. La géométrie de la décharge utilisée est de type fil-cylindre (fil = anode ; cylindre = cathode) de rayon égal à 11mm. Un potentiel de 7 kV est appliqué à l'anode avec une intensité maximum de 1mA.

le tableau (III-1) résumées ces conditions :

<b>Caractéristiques de la décharge couronne</b>		
Rayon du cylindre	Intensité maximum	Tension appliquée
0.011 m	$10^{-3}$ A	5 kV
<b>Caractéristiques du mélange gazeux</b>		
Composition du gaz	Pression du gaz	Température du gaz
80% de N <sub>2</sub> , 20% de O <sub>2</sub> et 200 ppm de NO	1atm	300°K
<b>Configuration de la décharge</b>		
fil-cylindre (fil=anode, cylindre = cathode)		

Tableau 1: récapitulatif des conditions de simulation

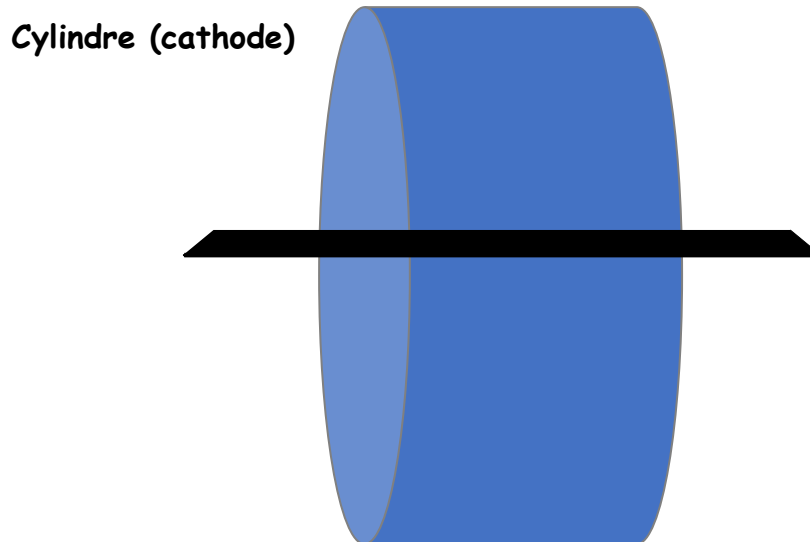


Figure 4: Configuration fil-cylindre

L'ensemble du modèle, permet l'étude de la dynamique des espèces créés par une décharge couronne et permet de suivre la variation de leurs densités. Le modèle prend en compte les

### 3.3 Résultats

L'objectif du modèle de cinétique chimique est de nous donner des informations sur l'évolution des diverses espèces présentes dans le gaz faisant rappel un gaz pollué et en particulier par des oxydes d'azote, pour des conditions de décharge électrique bien précise.

On note que la cinétique chimique est généralement traitée en supposant que la température du gaz est constante durant les deux premières étapes d'évolution, à savoir l'étape qui correspond au passage de la décharge et à la formation des radicaux primaires, et l'autre étape qui est la création des radicaux secondaires et les acides permettant la réduction de l'oxyde d'azote.



### 3.4 Simulation de la dynamique d'une mixture N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Dans ce qui vient nous analysons, par résolution de l'équation de Boltzmann, l'évolution spatio-temporelle, sur l'axe de la décharge, de la densité de quelques espèces présentes dans une mixture constitué de 80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub> et 200ppm de NO.

Nous avons représenté les résultats pour les espèces N, O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, N (<sup>1</sup>D), O (<sup>2</sup>D) dans les figures allant de (III.5) jusqu'à (III.12). Nous observons sur cet ensemble de courbes une déviation, pour deux positions  $z=18$  mm et  $z = 6$  mm.

Nous observons pour ces courbes une évolution de densité due à la réactivité chimique. On constate que les instants à partir duquel les déviations commencent à se manifester, sont pondérées pour chaque espèce par l'échelle de temps et des différents processus chimiques qui contribuent à leurs variations.

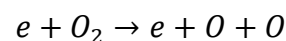
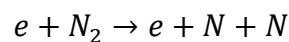
L'évolution de la densité des radicaux primaires (O, N) sur l'axe a  $z= 18$  mm et a

$Z= 6$  mm est représentée par les figures (III-5), et (III-6).

On voit que le radical N est crée dans un temps très court entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$  par impacte électronique due au passage de la décharge électrique, ce radical va être vite consommé au profit de la création d'autre radicaux jusqu'un temps de  $10^{-2}$  s.

Cette tendance est plus longue pour le radical O qui se crée entre  $10^{-7}$  et  $10^{-7}$  puis diminué intensivement jusqu'à de  $10^{-1}$ .

Les réactions qui favorisent la création de ces radicaux primaires est :



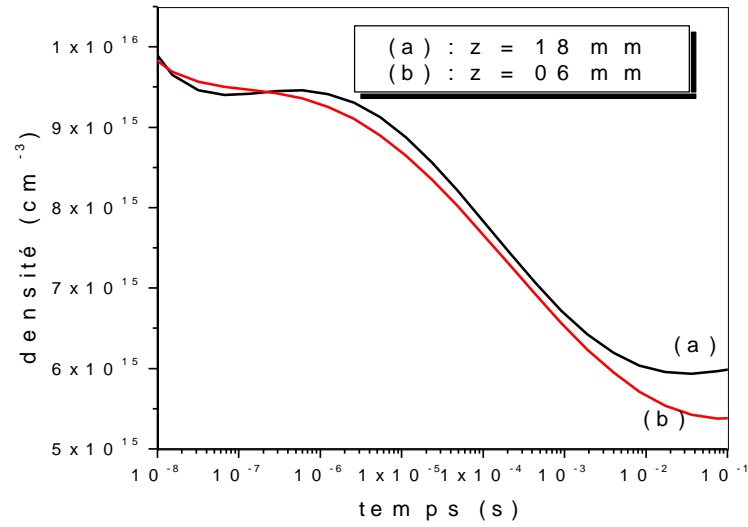


Figure 5: Evolution temporelle de la densité de l'espèce de N dans la mixture 80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub> et 200 ppm de NO

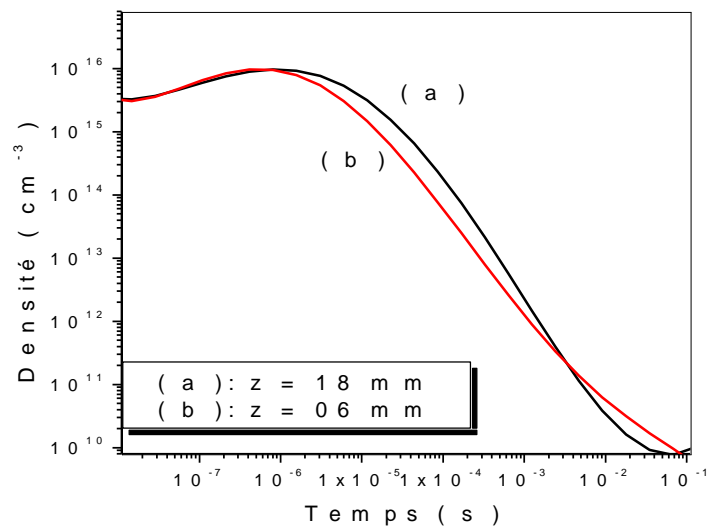
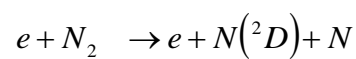


Figure 6 Evolution temporelle de la densité de l'espèce de O dans la mixture 80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub> et 200 ppm de NO

Le passage de la décharge électrique dans la mixture participant aussi à la création de états excités N (<sup>2</sup>D), et O (<sup>1</sup>D) donnés par les figures (III-7), et (III-8). Selon :



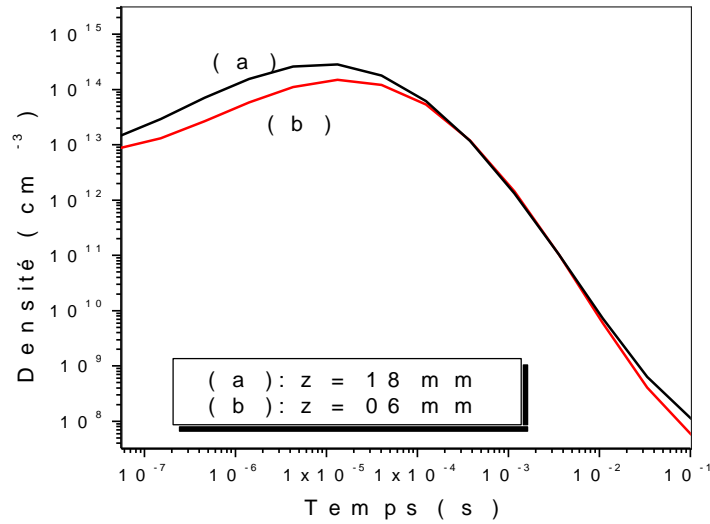
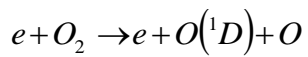


Figure 7: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de  $N(2D)$  dans la mixture 80%  $N_2$ , 20%  $O_2$  et 200 ppm de  $NO$

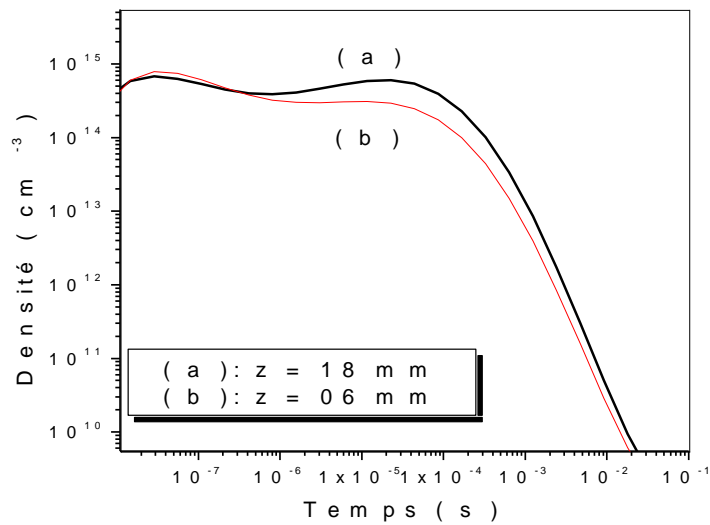


Figure 8: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de  $O(1D)$  dans la mixture 80%  $N_2$ , 20%  $O_2$  et 200 ppm de  $NO$

Ces nouveaux radicaux primaires créés dans le plasma vont jouer un rôle important dans la cinétique chimique de la mixture puisqu'on remarque qu'ils se créent rapidement et vont se combiner avec un catalyseur que peut être le  $N_2$  ou le  $O_2$  vont dans un premier temps

favoriser la création de  $N_2$  une nouvelle fois et donc le N mais surtout la création de O pour donner naissance à l'espèce le NO qui s'ajoute.

Donc, on observe que la densité de ces radicaux augmente puis se stabilise puis diminue jusqu'à la fin de la décharge à travers les réactions :

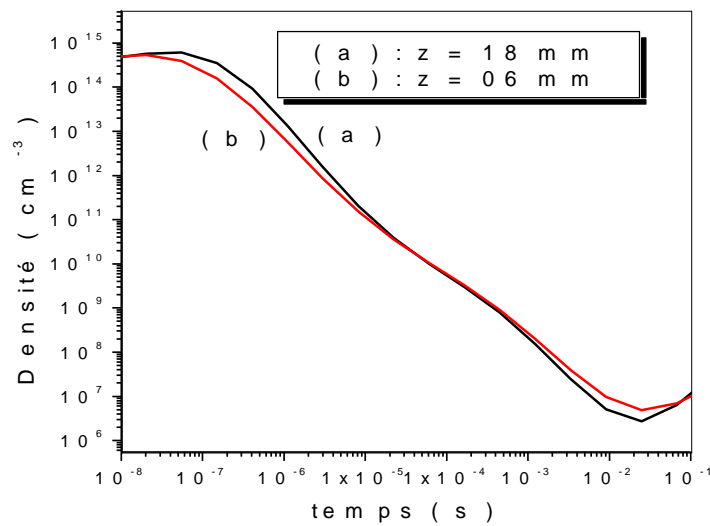
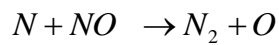
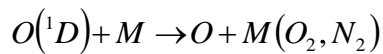
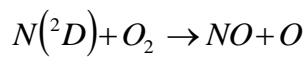
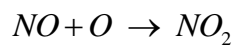
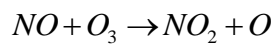
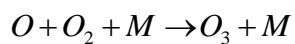
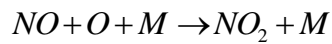


Figure 9: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de NO dans la mixture 80%  $N_2$ , 20%  $O_2$  et 200 ppm de NO

On voit bien que malgré la présence de NO par injection et par production se dernier commence à diminuer en fonction du temps et cela d'une manière rapide surtout au alentour de  $10^{-6}$  après la création des radicaux primaires d'une façon abondante et surtout le radical O.

On détecte une nouvelle présence de NO à partir de  $10^{-2}$  et ceci est due à l'exploitation massive du O qui diminue et donc le NO se régénère de nouveau.

La consommation de ces radicaux et particulièrement le radical O, aboutis à la création, dans un premier temps, du dioxyde d'azote  $NO_2$  et de l'ozone  $O_3$  via les réactions :



La réaction (R10) donne la conversion de NO en  $NO_2$  est constitue la situation finale de la réduction de l'oxyde d'azote NO.

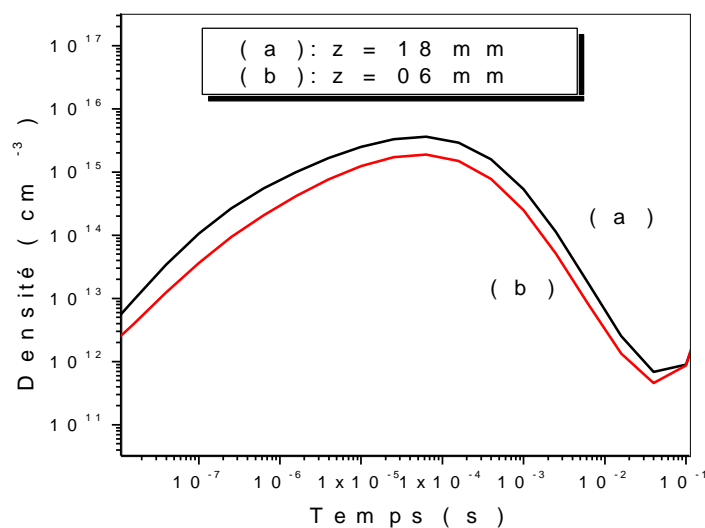


Figure 10: Évolution temporelle de la densité de l'espèce d' $O_3$  dans la mixture 80%  $N_2$ , 20%  $O_2$  et 200 ppm de NO

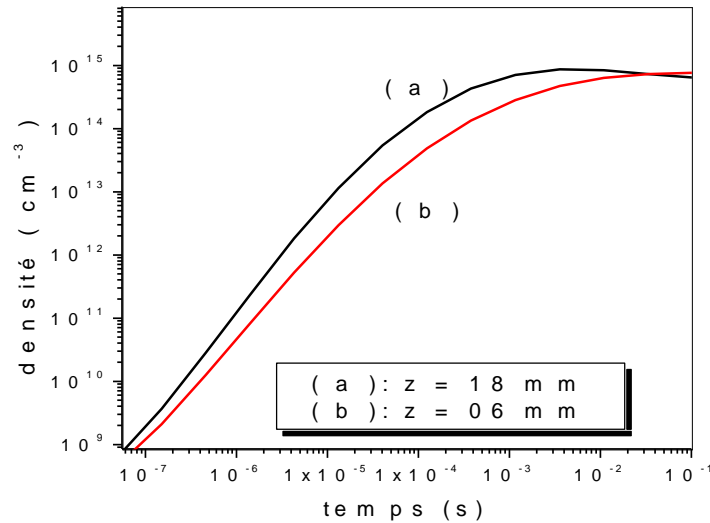
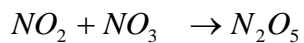
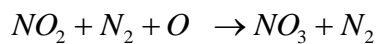
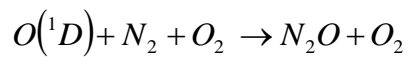


Figure 11: Évolution temporelle de la densité de l'espèce de  $\text{NO}_2$  dans la mixture 80%  $\text{N}_2$ , 20%  $\text{O}_2$  et 200 ppm de  $\text{NO}$

Dans un second temps, les espèces dernièrement créées à savoir le  $\text{NO}_2$  et le  $\text{O}_3$  contribue à la production d'autres espèces telles que le  $\text{N}_2\text{O}$ , le  $\text{NO}_3$  et le  $\text{N}_2\text{O}_5$  via les réactions chimiques :



Ces espèces telles ont de très faibles densités.

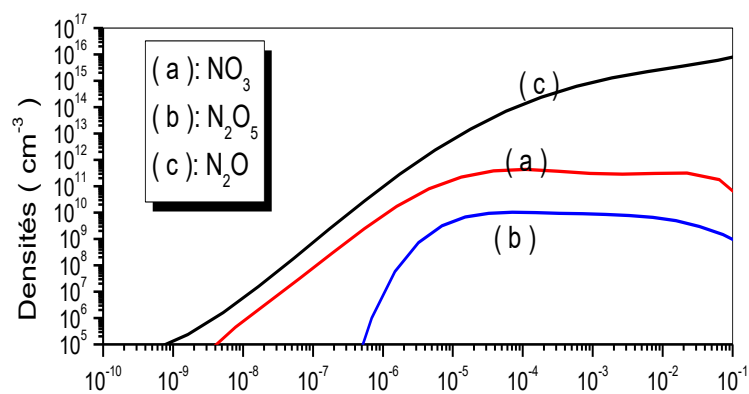


Figure 12: Évolution temporelle de la densité des espèces  $N_2O$ ,  $NO_3$  et  $N_2O_5$  dans la mixture 80%  $N_2$ , 20%  $O_2$  et 200 ppm de  $NO$

### 3.5 Conclusion

Comme conclusion à ce chapitre, on constate pour mélange gazeux de type  $N_2/O_2$  pollué par quelque ppm de  $NO$ , traversé par une décharge électrique l'importance des radicaux primaires dans la cinétique du mélange, en particulier les radicaux  $N$  et  $O$  qui contribuent d'une manière significative dans la réduction de l'oxyde d'azote. La réaction de décomposition du  $O_2$ , qui est produite facilement dans la décharge couronne est à l'origine de formation des radicaux  $O$  et  $O(^1D)$  susceptibles de se combiner avec le l'oxyde d'azote  $NO$ . La présence des catalyseurs  $N_2$  ou  $O_2$ , favorise la conversion de  $NO$  en  $NO_2$  [10-11].

Ces processus sont doute à l'origine de l'augmentation de la concentration de  $NO_2$  et la diminution jusqu'à la réduction du  $NO$  qui est en fait l'effet recherché.

A partir du présent modèle, on peut contrôler la diminution de  $NO$  en agissant judicieusement sur les paramètres de la décharge.

## *Conclusion générale*

Ce travail rentre dans le cadre d'un projet ayant pour objectif l'analyse du comportement des oxydes d'azote NO<sub>x</sub> présent dans une mixture par une décharge couronne à la pression atmosphérique

La modélisation de la dynamique du mélange gazeux N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> avec des proportions de N<sub>2</sub> fixée à 80% et O<sub>2</sub> fixée à 20%, l'ensemble pollué par 200ppm de NO, initialement traversé par une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante a été effectuée dans un réacteur à plasma de géométrie fil-cylindre.

Dans ce but, un logiciel numérique performant en temps et en espace a été développé résoudre les équations du modèle à savoir les équations de transport de la densité, de la quantité de mouvement et de l'énergie de toutes les espèces qui participent à la cinétique chimique du gaz.

La réactivité du gaz prend en compte 13 espèces réagissant entre elles suivant 50 réactions chimiques préalablement sélectionnées.

Les résultats obtenus montrent que la présence de l'oxygène induit, d'une part à la réduction du NO. En constate, pour le mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/NO la concentration de l'oxyde d'azote diminue presque deux fois plus au profit de la création de l'espèce NO<sub>2</sub>. Et d'autre part, participe activement à la création de l'ozone O<sub>3</sub> d'une manière importante.

On remarque que les autres espèces, tels que le N<sub>2</sub>O, le N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et le NO<sub>3</sub>, leur création n'est pas significative par rapport aux autres espèces.

Les perspectives de ce travail sont multiples :

Elles concernent à la fois une confrontation de résultats obtenus par notre modèles avec l'expérience, cette comparaison doit se poursuivre dans des conditions multiples de composition du gaz, ou caractéristiques de la décharge (distance inter – électrodes, de rayon de courbure de la pointe)

Des tests en régime de tension continue devront également être menés, en choisissant judicieusement les conditions initiales en fonction des hypothèses de la décharge.



C'est fondamental de complexifier la mixtion gazeuse pour se rapprocher de la composition d'un gaz pollué en rajoutant singulièrement le H<sub>2</sub>O et le CO<sub>2</sub>.

# *Bibliographie*

## **5.1 Référence : Introduction générale**

[1] : B.M. PENETRANTE, J.N. BRADSLEY, M.C. HSIAO "Kinetic analysis of non thermal plasmas used for pollution control Nitrogen oxides decomposition using a dielectric barrier discharge reactor", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, n°2, 5007-5017, 1997

[2] : LA. ROSACHA AND S.SAMSON "Non thermal plasma techniques for pollution control", Series G: Ecological

Sciences, Vol.34, part B, 1993.

[3]: CONVENTION DE KYOTO

"Protocole de Kyoto sur les changements climatiques", Nations Unis, 1998.

[4]: Q. ZHOU, S.C. YAO, A. RUSSELL, J. BOYLE

"Flux gas nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) reduction using ammonia radical injection ", J.

Air

Waste Manage Assoc. Vol.42, 1193-1197, 1997.

[5]:A.MIZUNO, K.SHIMIZU, A. CHAKRABARTI, L. DESCLESCU, S.FURUTA

«NO<sub>x</sub> removal process using pulsed discharge plasma", IEEE Trans. Ind.

Applicat., Vol. 31, 957-961,2001.

[6]: DONG-JOO KIM, YURI CHOI, KYO-SEON KIM

"Effects of Process Variables on NO<sub>x</sub> Conversion by Pulsed Corona

Discharge" Process Plasma Chemistry and Plasma, vol.21, n°4, 2001.

[7]: I.A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATAVEYEV, V. P.SILAKOV.

"Kinetic scheme of the no equilibrium discharge in nitrogen- oxygen mixture", Plasma Source Sci. Technol, vol. 1, n°3, 207-220, 1992

## 5.2 Références : Chapitre 1

- [1] U. KOGELSCHATZ,  
"Handbook of atmospheric plasma, "Vol. 1,2, section 9.3, 2003.
- [2]: J.L. DELACROIX,  
"Physique des plasmas", Tome 1, savoir actuels- inter Edition /CNRS Edition,  
Paris 1994.
- [3] M. GOLDMAN, A. GOLDMAN  
" Les plasmas froids à pression atmosphérique, "DOPEE .Ed. Electra, Paris, 1991.
- [4]: P.FAUCHAIS  
"Plasmas thermiques : aspects fondamentaux", les techniques de l'ingénieur  
Dossier D2 810, 2007.
- [5]: A.M.POINTU, J.PERRIN, J.JOLLY  
"Plasmas froids de décharge: Propriétés électriques", les techniques de l'ingénieur  
Dossier D2 830, 2007.
- [6] O. EICHWALD  
" Introduction à la physique des plasmas froids créés par décharge électrique",  
Cours 2003
- [7]: J.L. DELACROIX, A. BERS  
Physique des plasmas, vol.1, 65-71, 1994
- [8]: J. MEEKS, J.D.CRAGGS  
"Electrical breakdowns of gases", JhonWiley and Sons, 1978.
- [9]: S. LACHAUD  
Thèse de doctorat, "Décharge pointe – plan dans les mélanges gazeux  
correspondant aux effluents industriels: étude électrique et physico-chimique,  
application à la destruction du dioxyde d'azote", Université de Toulouse France.  
2002.
- [10]: S. SAMSON  
Thèse Paris XI "Etude de la réactivité physico-chimique d'une décharge filamentaire  
à pression atmosphérique dans l'air. Application au contrôle de la pollution",1997
- [11]: B. HELD  
"Physique des plasmas froids", Masson, 1994

- [12]: L.B. LOEB  
 "Fundamental processes of electrical discharge in gases", John Wiley and Sons,  
 Inc,  
 NewYork, 1947.
- [13]: J .D. COBINE  
 "Gaseous conductors: Theory and engineering applications " Dover publication ,  
 Inc, New York, 1958.
- [14]: J. L. LOWKE, R. MORROW.  
 "Theory of electric corona including the role of plasma chemistry", Pure and  
 Appl.  
 Chem, vol. 66, n°6, 1287-1294, 1994
- [15]: D. W. EVANS, I. I. INCULET.  
 "The radius of the visible ionization layer for positive and negative coronas"  
 IEEE Trans. Ind. Appl.IA, vol. 6, 523-525, 1978.
- [16]: I. A. KOSSYI, A. Y. KOSTINSKY, A. A. MATAVEYEV, V. P.SILAKOV.  
 "Kinetic scheme of the non equilibrium discharge in nitrogen- oxygen  
 mixture", Plasma Source Sci. Technol, vol. 1, n°3, 207-220, 1992
- [17]: L.B. LOEB  
 "Electrical coronas: Their Basic physical mechanisms", Berkeley, University  
 of California Press, 1958.
- [18]: H. J. WHITE  
 "Industrial electrostatic precipitation ", Addison Wesley Publishing  
 Comp.11963.
- [19]: R. MORROW  
 "Theory of negative corona in Oxygen", Physical Review An Vol.32, n°3, 1799-  
 1809, 1985.
- [20]: G.W. TRICHEL  
 "The mechanism of the negative point to plane corona near onset "; Physical  
 Review  
 Vol.54, 1078-1081, 1938.
- [21]: Y. AKICHEV, O. GOOSSENS, T. CALLEBANT  
 "The influence of electrode geometry end gas flow on corona-to-glow and glow-  
 to-  
 spark threshold current in air "; J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.34, 2875-2882, 2001.
- [22]: D. DUBOIS  
 Thèse de doctorat "Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de  
 laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement",  
 Université Paul Sabatier, 2006.
- [23] : **B.Lammens, R.Robillard, N.TaisnesTaisnes, J.L.Pontlevoy**

"Pollution: Attention planète en danger", les techniques de l'ingénieur Dossier D2 850, 2007.

[24]: F. FRESNET

Thèse doctorat, "Traitement par plasma non thermique des effluents issus d'un moteur fonctionnant dans des conditions d'excès d'air", université d'Orsay, 2001

[25]: R. DORAI AND M. J KUSHNER

"Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of  $\text{NO}_x$  using dielectric barrier discharges", J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 574-583, 2001

[26] : O. MOTRET, C. HIBERT, S. PELLERIN, J.-M. POUVESLE

"Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed D.B.D. - Gas temperature and molecular fraction effects", J. Phys. D, 33, 1493-1498, 2000

[27]: L.A. ROSACHA AND S.SASON.

"Non thermal plasma techniques for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 281, 1993

[28]: D. J. HELFRITCH AND AL.

"No thermal plasma technique for pollution control", Series G: Ecological sciences, 34 part B, 33, 1993

[29]: S. K. DHALI AND ALL

"Dielectric-barrier discharge for processing of  $\text{NO}_x/\text{SO}_2$ ", J. Appl. Phys.69, 6319-6324, 1991

[30]: S. MASUDA

"Summary about study report on novel dry  $\text{DeNO}_x/\text{DeSO}_x$  technology for cleaning combustion gases from utility thermal power plant boilers using pulse corona induced plasma chemical process (PPCP)", Association industries Japan and research institute of energy engineering, Japan, 1991

[31]: T. NOMURA AND AL

"Reduction rate of  $\text{NO}_x$  by superimposing surface and silent discharges", The 11<sup>th</sup> Int. Conf. on gas discharge and their applications, Chuo University, Tokyo, II.422-II.426, 1991

[32]: S. BRETHERS-DUPOUEY

Thèse UPPA, "Dépollution plasma chimique en phase gazeuse : application à la destruction de l'hydrogène sulfuré", 1998

[33]: A. CZERNICHOWSKI AND AL.

"Gliding discharge reactor for  $\text{H}_2\text{S}$  valorization or destruction", NATO ARW on non thermal plasma techniques of pollution control, Cambridge England, 1992.

### 5.3 Référence: Chapitre 2

[1]: C. SORIA, ET AL

"Plasma chemical and electrical modelling of a negative DC corona in

Pure oxygen Plasma Sources Sci, Technol,13, 95-107.2004.

[2]: J. ZHANG, ET AL,

"Numerical modeling of negative-corona discharge in oxygen under

different pressures" G.S.P. Castle, Journal of Electrostatics, , 65, 174-

181.2006.

[3]: K. YANALLAH , ET AL

"Numerical modeling of ozone production in direct current corona

discharge", Journal of Molecular Structure, THEOCHEM, 777, 125–

129.2006.

[4] :Y.L.M. CREYGHTON

thesis Eindhoven, Nugi 812.1994.

[5]: O. Eichwald, N.A. Guntoro, M. Yousfi and M. Benhenni,

Proc. XIII Int. Conf. on Gas Discharge and their Application, Glasgow,

UK,

Vol.2, p.732-735 (2000)

[6]: A. Blanc, J. Phys., 7, 825 (1908)

[7]: J. O. Hirschfelder, F. E. Curtiss and R. B. Bird,

"Molecular theory of gases and liquids", John Wiley, New York, Chapman  
et Hall, London (1954)

[8]: M. LEMERINI

Thèse de doctorat. Université Abou bekr Belkaïd Tlemcen 2001.

[9]: G. TAHMOUCH

Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur - Strasbourg . N°2088 1995

[10]: M.CAZALENS

Thèse de Doctorat d'état N°425, Université Paul Sabatier, Toulouse 1989

[11]: M.YOUSFI

Thèse de Doctorat d'état N°1244, Université Paul Sabatier, Toulouse 1986.

[12] 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

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

"Flux corrected transport II : Generalisations of the method" J. of

computational physics, 18, 248, 1975

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

"Flux corrected transport III: Minimal- error FCT algorithms" J. Of

computational physics, 20, 397-431, 1975

[15]: A.POISIGNON

Thèse de Doctorat d'état N°1683, Université Paul Sabatier, Toulouse 1994

[16]: M.YOUSFI, A.POISIGNON, A.HAMANI

J.Comput.Phys., 113, 2, 286, 1994

[17]: S.T.ZALESK,

J.Comput.Phys., 31, 335, 1979

# ANNEXE 1

*Les réactions considérées dans le modèle de cinétique chimique*

Les réactions	Taux de réaction $K$ ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ , $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ )	$\eta$	$\theta$
$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_1 = 0.440$ $10^{-11}$	$\eta_1 = 0$	$\theta_1 = 0.322$ $10^4$
$2 \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_2 = 0.830$ $10^{-33}$	$\eta_2 = 0$	$\theta_2 = -$ $0.500 \cdot 10^3$
$2 \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2$	$K_3 = 0.830$ $10^{-33}$	$\eta_3 = 0$	$\theta_3 = -$ $0.500 \cdot 10^3$
$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$K_4 = 0.325$ $10^{-10}$	$\eta_4 = 0$	$\theta_4 = 0$
$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{O}$	$K_5 = 0.910$ $10^{-12}$	$\eta_5 = 0$	$\theta_5 = 0$
$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$K_6 = 0.230$ $10^{-11}$	$\eta_6 = 0$	$\theta_6 = 0$
$2 \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$K_7 = 0.276$ $10^{-30}$	$\eta_7 = -$ 1	$\theta_7 = 0$
$2 \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2$	$K_8 = -0.276$ $10^{-30}$	$\eta_8 = -$ 1	$\theta_8 = 0$
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$K_9 = 0.300$ $10^{-27}$	$\eta_9 = -$ 2.300	$\theta_9 = 0$
$\text{O} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$K_{10} = 0.300$	$\eta_{10} = -$	$\theta_{10} = 0$



	$10^{-27}$	2.300	
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$K_{11} = 0.800$ $10^{-11}$	$\eta_{11} =$ 0	$\theta_{11} =$ $0.206 \cdot 10^4$
$O + N + O_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{12} = 0.180$ $10^{-30}$	$\eta_{12} = -$ 0.500	$\theta_{12} = 0$
$O + N + N_2 \rightarrow NO + N_2$	$K_{13} = 0.180$ $10^{-30}$	$\eta_{13} = -$ 0.500	$\theta_{13} = 0$
$O + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	$K_{14} = 0.175$ $10^{-27}$	$\eta_{14} = -$ 1.370	$\theta_{14} = 0$
$O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$	$K_{15} = 0.175$ $10^{-27}$	$\eta_{15} = -$ 1.370	$\theta_{15} = 0$
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$K_{16} = 0.521$ $10^{-11}$	$\eta_{16} =$ 0	$\theta_{16} = -$ $0.202 \cdot 10^3$
$O + NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$K_{17} = 0.213$ $10^{-26}$	$\eta_{17} = -$ 1.810	$\theta_{17} = 0$
$O + NO_2 + N_2 \rightarrow NO_3 + N_2$	$K_{18} = 0.213$ $10^{-26}$	$\eta_{18} = -$ 1.810	$\theta_{18} = 0$
$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$K_{19} = 0.170$ $10^{-10}$	$\eta_{19} =$ 0	$\theta_{19} = 0$
$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	$K_{20} = 0.100$ $10^{-15}$	$\eta_{20} =$ 0	$\theta_{20} = 0$
$O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$	$K_{21} = 0.180$ $10^{-11}$	$\eta_{21} =$ 0	$\theta_{21} = 0.137$ $10^4$
$2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	$K_{22} = 0.140$ $10^{-37}$	$\eta_{22} =$ 0	$\theta_{22} = 0$
$NO + O \rightarrow O_2 + N$	$K_{23} = 0.139$ $10^{-36}$	$\eta_{23} =$ 0	$\theta_{23} = 0.194$ $10^5$

$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$K_{24} = 0.300$ $10^{-10}$	$\eta_{24} =$ 0	$\theta_{24} = 0$
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$K_{25} = 0.120$ $10^{-12}$	$\eta_{25} =$ 0	$\theta_{25} = 0.245$ $10^4$
$2 \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$K_{26} = 0.750$ $10^{-11}$	$\eta_{26} =$ 0	$\theta_{26} = 0.300$ $10^4$
$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$K_{27} = 0.106$ $10^{-5}$	$\eta_{27} = -$ 1.000	$\theta_{27} = 0.384$ $10^5$
$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	$K_{28} = 0.271$ $10^{-10}$	$\eta_{28} = -$ 0.230	$\theta_{28} = 0.947$ $10^3$
$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$K_{29} = 0.700$ $10^{-12}$	$\eta_{29} =$ 0	$\theta_{29} = 0$
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N} + \text{O}_2$	$K_{30} = 0.116$ $10^{-1}$	$\eta_{30} = -$ 1.600	$\theta_{30} = 0.113$ $10^6$
$\text{N}_2 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{N} + \text{NO}$	$K_{31} = 0.116$ $10^{-1}$	$\eta_{31} = -$ 1.600	$\theta_{31} = 0.113$ $10^6$
$2 \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N} + \text{N}_2$	$K_{32} = 0.116$ $10^{-1}$	$\eta_{32} = -$ 1.600	$\theta_{32} = 0.113$ $10^6$
$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow 2 \text{N} + \text{O}$	$K_{33} = 0.498$ $10^{-1}$	$\eta_{33} = -$ 1.600	$\theta_{33} = 0.113$ $10^6$
$\text{N}_2 + \text{N} \rightarrow 3 \text{N}$	$K_{34} = 0.498$ $10^{-1}$	$\eta_{34} = -$ 1.600	$\theta_{34} = 0.113$ $10^6$
$2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O} + \text{O}_2$	$K_{35} = 0.332$ $10^{-2}$	$\eta_{35} = -$ 1.500	$\theta_{35} = 0.595$ $10^5$
$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{O} + \text{N}_2$	$K_{36} = 0.332$ $10^{-2}$	$\eta_{36} = -$ 1.500	$\theta_{36} = 0.595$ $10^5$
$\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{O} + \text{NO}$	$K_{37} = 0.332$ $10^{-2}$	$\eta_{37} = -$ 1.500	$\theta_{37} = 0.595$ $10^5$

$O_2 + N \rightarrow 2 O + N$	$K_{38} = 0.166$ $10^{-1}$	$\eta_{38} = -$ 1.500	$\theta_{38} = 0.595$ $10^5$
$O_2 + O \rightarrow 3 O$	$K_{39} = 0.166$ $10^{-1}$	$\eta_{39} = -$ 1.500	$\theta_{39} = 0.595$ $10^5$
$NO + O \rightarrow N + 2 O$	$K_{40} = 0.183$ $10^{-6}$	$\eta_{40} =$ 0	$\theta_{40} = 0.755$ $10^5$
$NO + N \rightarrow O + 2 N$	$K_{41} = 0.183$ $10^{-6}$	$\eta_{41} =$ 0	$\theta_{41} = 0.755$ $10^5$
$2 NO \rightarrow N + O + NO$	$K_{42} = 0.183$ $10^{-6}$	$\eta_{42} =$ 0	$\theta_{42} = 0.755$ $10^5$
$NO + N_2 \rightarrow N + O + N$	$K_{43} = 0.830$ $10^{-8}$	$\eta_{43} =$ 0	$\theta_{43} = 0.755$ $10^5$
$NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$	$K_{44} = 0.830$ $10^{-8}$	$\eta_{44} =$ 0	$\theta_{44} = 0.755$ $10^5$
$2 N + NO \rightarrow N_2 + NO$	$K_{45} = 0.641$ $10^{-25}$	$\eta_{45} = -$ 2.050	$\theta_{45} = 0.276$ $10^4$
$2 N + O \rightarrow N_2 + O$	$K_{46} = 0.275$ $10^{-24}$	$\eta_{46} = -$ 2.050	$\theta_{46} = 0.276$ $10^4$
$3 N \rightarrow N_2 + N$	$K_{47} = 0.275$ $10^{-24}$	$\eta_{47} = -$ 2.050	$\theta_{47} = 0.276$ $10^4$
$O + O + NO \rightarrow O_2 + NO$	$K_{48} = 0.191$ $10^{-29}$	$\eta_{48} = -$ 0.910	$\theta_{48} = 0.303$ $10^3$
$O + O + N \rightarrow O_2 + N$	$K_{49} = 0.953$ $10^{-29}$	$\eta_{49} = -$ 0.910	$\theta_{49} = 0.303$ $10^3$
$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$K_{50} = 0.953$ $10^{-29}$	$\eta_{50} = -$ 0.910	$\theta_{50} = 0.303$ $10^3$

# ANNEXE 2

## *Propriétés physiques des gaz*

### *I. L'azote N<sub>2</sub>*

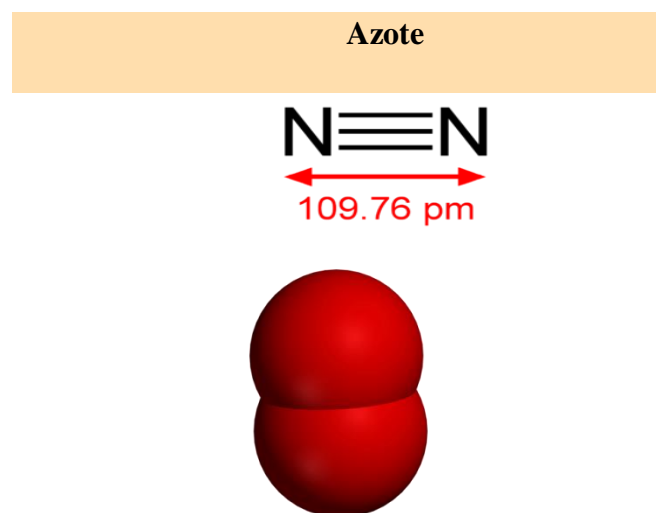
On trouve l'azote principalement dans l'atmosphère ; en effet, il représente en volume 78 % de l'air que nous respirons. Mais on trouve également l'azote :

- Dans la croûte terrestre en quantité limitée (nitrates, etc....),
- Sous forme organique (dans les plantes et organismes vivants ou morts qui forment l'humus)
- Et sous forme minérale (ammoniac) lui permettant de contribuer à la fertilité du sol.

L'azote sous forme gazeuse est neutre et incolore. Il est inerte et n'entretient pas la vie.

<b>Poids moléculaire</b>	<b>28.0134</b> g/mol
<b>Masse volumique du gaz (1.013 bar au point d'ébullition)</b>	<b>4.614</b> Kg/m <sup>3</sup> .
<b>Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288K)</b>	<b>1.185</b> Kg/m <sup>3</sup> .
<b>Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288K)</b>	<b>0.9997</b>
<b>Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294K)</b>	<b>0.967</b>
<b>Volumique spécifique (1.013 atm et 294K)</b>	<b>0.862</b> m <sup>3</sup> /Kg.
<b>Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et</b>	<b>0.029KJ/(</b>

298K)	mole.K).
Chaleur spécifique à volume constant ( $C_v$ ) (1.013 atm et 298K)	0.02 KJ/(mole.K).
Rapport des chaleurs spécifiques (Gamma : $C_p/C_v$ ) (1.013 atm et 298K)	1.403846
Viscosité (1.013 atm et 298K)	Poise0.000 1657
Conductivité thermique (1.013 atm et 298K)	24 mw/ (m.K).



## II. Oxygène $O_2$

L'oxygène est de loin l'élément que l'on trouve le plus abondamment dans la nature.

L'oxygène représente en poids :

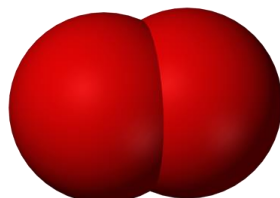
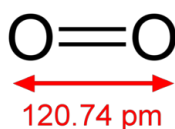
- 46 % de l'écorce terrestre (sous forme d'oxydes, de silicates, etc...),
- 89 % de l'eau présente sur Terre (sous forme moléculaire),

- 21 % de l'air que nous respirons,
- 62 % du corps humain (sous forme moléculaire).

Sous sa forme la plus connue (21 % de l'atmosphère), c'est un gaz incolore, inodore et sans saveur, il est essentiel à la vie et réagit fortement en présence d'autres substances chimiques.

<b>Poids moléculaire</b>	<b>31.9988</b> g/mol
<b>Masse volumique du gaz (1.013 bar au point d'ébullition)</b>	<b>4.475</b> kg/m <sup>3</sup> .
<b>Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288K)</b>	<b>1.354</b> kg/m <sup>3</sup>
<b>Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288 °k)</b>	<b>0.9994.</b>
<b>Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294K)</b>	<b>1.105</b>
<b>Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et 298K)</b>	<b>0.029</b> kJ/(mole.K)
<b>Chaleur spécifique à volume constant (Cv) (1.013 atm et 298K)</b>	<b>0.021KJ/(</b> mole.K).
<b>Rapport des chaleurs spécifiques (<math>\gamma</math>: Cp/Cv) (1.013 atm et 298K)</b>	<b>1.933365</b>
<b>Viscosité (1.013 atm et 298K)</b>	<b>0.0001909</b> Poise
<b>Conductivité thermique (1.013 atm et 298 °K)</b>	<b>24.24 mw/</b> (m.K).

Oxygène



*III.*  
*d'azote NO*

*Monoxyde*

Poids moléculaire	30.006 g/mol
Masse volumique du gaz (1.013 atm au point de sublimation)	3.027 kg/m <sup>3</sup> .
Masse volumique de la phase gazeuse (1.013 atm et 288°K)	1.27 kg/m <sup>3</sup> .
Facteur de compressibilité (Z) (1.013 atm et 288 °k	0.9992.
Masse volumique (air =1) (1.013 atm et 294 °K)	1.04
Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1.013 atm et 298 °K)	0.029 kJ/(mole.K)
volume spécifique (1.013 atm et 294°K)	0.805KJ/( mole.K).
Viscosité (1.013 atm et 273°K)	0.00018 Poise
Conductivité thermique (1.013 atm et 273 °K)	23.487mw/ (m.K).

**Monoxyde d'azote**

