

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Physique



Laboratoire de Recherche
LPT : Laboratoire de Physique Théorique

Mémoire de Fin d'Etude

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique
Option: *Physique des Plasmas et des Gaz Ionisés*

Présenté par :

M^r MEKKIOUI DJAOUED

Thème :

**Etude De L'Evolution des Espèces Présentes dans Un Gaz Pur
O₂ Par Décharge Couronne.**

Soutenu Oralement le **24 Juin 2018** devant le Jury composé de :

P^r M. K. INAL
P^r M. LEMERINI
D^r I.S. MEDJAHDI

Professeur
Professeur
Maître de Conférences B

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Examinateur
Encadreur

Dédicaces

Je remercie **ALLAH** le tout puissant pour m'avoir donné la force et le courage afin que je puisse accomplir ce modeste travail.

Je ne saurai remercier **Mes Très Chers PARENTS, Ma Mère et Mon Père**, pour leurs dévouements, leur patience et leurs encouragements, tout le long de la période aboutissant à ce travail. Qu'ils trouvent ici, toute mon affection et ma reconnaissance envers eux, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je ne peux oublier l'attention et l'encouragement de **Mes Grand-Parents**. Je les remercie profondément.

Toute ma reconnaissance est adressée à **Mes Oncles et Mes Tantes** .

Mes remerciements sont aussi pour **Mes Cousins et Mes Cousines**.

Un grand Merci à Tous **Mes Amis**.

Djawed

Remerciements

Ces deux années d'étude de **Master « Plasmas et Gaz ionisés »**, riche scientifiquement et socialement, ont abouti à la rédaction de ce présent **Mémoire de Master** intitulé « **Etude de l'Evolution des Espèces Présentes dans un Gaz Pur O₂ par Décharge Couronne** », a été effectué au Laboratoire de Recherche de **Physique Théorique** du Département Physique de la Faculté des Sciences de l'Université **Abou-Bekr Belkaïd** de Tlemcen, au sein de l'Equipe **Plasmas et Gaz Ionisés**.

J'exprime toute ma gratitude à **Madame MEDJAHDI I.S.**, *Maître de Conférences B* à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir dirigé et guidé tout le long de ce travail. Ses conseils et remarques constructifs étaient très bénéfiques pour mon travail. Son soutien permanent ainsi que sa disponibilité pour l'achèvement de ce travail m'ont été très favorables.

Je suis sensible à l'honneur que me fait **Monsieur INAL M. K.**, *Professeur* à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail et m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je remercie profondément **Monsieur LIMERINI M.**, *Professeur* à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Ses encouragements, ses conseils et sa disponibilité m'ont été très précieux. Que ma profonde gratitude lui soit ici témoignée.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidé et soutenu durant cette période.

Résumé :

Ce travail de recherche présenté dans ce **Mémoire de Master**, rentre dans le cadre de modélisation de la cinétique chimique d'un gaz pur O_2 traversé par une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante. La réactivité du gaz prend en compte **9 espèces**, à savoir les électrons, les molécules O_2 , O_3 , l'atome O , l'état excité $O_2(A_1)$ et les ions négatifs O^- , O_2^- et O_3^- réagissant entre elles suivant **23 réactions** chimiques préalablement sélectionnées sous différents valeurs du champ électrique réduit variant entre **100 Td** et **200 Td**.

La simulation a été réalisée grâce à un programme informatique conçu dans notre groupe de recherche du Laboratoire de **Physique Théorique**, et écrit en Fortran 90. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit, et la production de l'ozone est accompagnée par l'apparition et la disparition d'autres espèces.

Mots clés : Plasma. Décharge Couronne. Champ réduit. Cinétique Chimique. Ozone.

Abstract:

This research work presented in this **Master** is part of the modeling of the chemical kinetics of a pure gas O_2 traversed by a corona discharge at atmospheric pressure and at room temperature. The reactivity of the gas takes into account **9 species**, namely the electrons, the O_2 , O_3 molecules, the O atom, the O_2 excited state $\text{O}_2(\text{A}_1)$ and the O^- negative ions, O_2^- and O_3^- reacting with each other following **23** previously selected **chemical reactions** under different values of the reduced electric field varying between **100 Td** and **200 Td**.

The simulation was performed using a computer program designed in our research group of the **Theoretical Physics** Laboratory, and written in Fortran 90. The results obtained show an evolution closely related to the reduced electric field, and that the production of ozone is accompanied by the appearance and disappearance of other species.

Key-Words : Plasma. Corona Discharge. Reduced Field. Chemical Kinetic. Ozone.

ملخص:

هذا العمل البحثي المقدم في هذا الماجستير هو جزء من النمذجة الحركية الكيميائية لغاز نقي O_2 يجتازه التفريغ الهضمي عند الضغط الجوي وعند درجة حرارة الغرفة. تراعى تفاعلات الغاز 9 أنواع، وهي الإلكترونات، O_2 ، O_3 ، O ، O_2 (A₁) و O^- الأيونات السالبة O_2^- و O_3^- تتفاعل مع كل أخرى بعد 23 من التفاعلات الكيميائية المحددة سابقاً تحت قيم مختلفة من الحقل الكهربائي المخفض تتراوح بين 100 Td و 200 Td.

تم تنفيذ المحاكاة باستخدام برنامج كمبيوتر تم تصميمه في مجموعتنا البحثية من مختبر الفيزياء النظرية، وتمت كتابته في فورتران 90. وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها تطوراً يرتبط ارتباطاً وثيقاً بالمجال الكهربائي المخفض، وأن إنتاج الأوزون يرافقه المظهر واختفاء أنواع أخرى.

الكلمات الدالة: بلازما . تصريف كورونا . حقل مخفض . - حركية الكيميائية . الأوزون.

Glossaire :

| Symboles : | | | |
|-----------------------|--|---|---|
| E_c | Energie cinétique. | E/N | Champ électrique réduit. |
| m | Masse de la particule. | t | Temps d'évolution. |
| V | Vitesse quadratique moyenne de la particule. | dt | Temps élémentaire. |
| v_{th} | Vitesse thermique moyenne. | $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ | Fonction de distribution de vitesse d'une particule. |
| v, w | Vitesse particulière. | d^3w | Elément volumique de vitesse. |
| T | Température de la particule. | \vec{r} | Vecteur direction de l'espace. |
| n_e | Densité des électrons. | $\frac{\vec{F}}{m}$ | Accélération imposée aux particules de masse m par les forces extérieures. |
| n_i | Densités des ions. | $\vec{\nabla}_r$ | Gradient dans l'espace des positions. |
| n | Densité de particules. | $\vec{\nabla}_w$ | Gradient dans l'espace des vitesses. |
| N | Densité des neutres. | $\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ | Taux de variation de la fonction de distribution due aux collisions. |
| N_g | Densité du gaz. | $\varphi(\vec{w})$ | Scalaire, Vecteur ou Tenseur. |
| n_p | Nombre d'espèces chimiques qui composent le gaz | $\langle \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle = V(\vec{r}, t)$ | Vitesse moyenne. |
| q_e | Charge de l'électron. | $n(\vec{r}, t)$ | Fonction densité. |
| T_e | Température des électrons. | $\frac{\partial n_j}{\partial r}$ | des gradients de concentration. |
| T_i | Température des ions. | $\vec{u}(\vec{r}, t)$ | Vitesse d'agitation thermique. |
| T_n | Température des neutres. | $\vec{\Psi}(\vec{r}, t)$ | Tenseur de pression cinétique. |
| α | Degré d'ionisation ou 1 ^{er} coefficient de Towensend . | W_C | Energie cinétique du gaz. |
| λ_D | Longueur de Debye . | W_{th} | Energie due à la vitesse d'agitation thermique. |
| r₀ | Longueur de Landau . | \vec{Q} | Flux de chaleur. |
| v | Fréquence de rayonnement. | n_j | Densité de l'espèce j . |
| I | Courant électrique circulant dans le circuit de décharge. | $\frac{\partial n_j}{\partial t}$ | Taux de variation temporelle de la densité de l'espèce j . |
| U | Tension du générateur du circuit de la décharge électrique. | $V_j(T)$ | Vitesse moyenne de diffusion de l'espèce j à la température T . |
| d | Distance entre les électrodes. | $n_j V_j(T)$ | Flux de masse diffusif. |
| R | Résistance de charge. | $div(n_j V_j(T))$ | Transport diffusif à la vitesse de diffusion $V_j(T)$ de l'espèce j . |
| I₀ | Courant de saturation. | $S_j(T)$ | Taux de variation de n_j du à la cinétique chimique. |
| U_i | Tension d'ionisation du gaz. | ρ | Densité de masse du gaz. |
| U_d | Tension disruptive. | $S_j(T)$ | Source de chaque équation de conservation de la densité. |
| U_r | Tension critique. | $k_a(T)$ | Coefficient de réaction de la réaction chimique numéro a . |
| P | Pression du gaz. | K, η et θ | Coefficients d'ajustement |
| E | Champ électrique. | | |
| Constantes : | | | |
| q_e | Charge de l'électron (q_e ~ 1,6022.10⁻¹⁹ Cb) | | |
| m_e | Masse de l'électron (m_e ~ 9,31.10⁻³¹ Kg) | | |
| k_B | Constante de Boltzmann (k_B ~ 1,38.10⁻²³ J° K⁻¹) | | |
| ε₀ | Permittivité du vide (ε₀ ~ 8,8542.10⁻¹² F/m) | | |
| h | Constante de Plank (h ~ 6,62607004 × 10⁻³⁴ m² kg s⁻¹) | | |

Liste des Figures & Tableaux

Liste des Figures :

Chapitre 1 :

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : Exemples de Plasmas dans l'Environnement [2] | 9 |
| Figure I-2 : Classification des Plasmas Naturels et de Laboratoire dans un Diagramme Logarithmique Densité de Charges/Température [5] | 11 |
| Figure I-3 : Passage du Gaz neutre au Gaz ionisé [7] | 12 |
| Figure I-4 : Les Différents Etats et Principaux Changements d'Etat de la Matière [9] | 12 |
| Figure I-5 : Volume pour Décrire un Plasma de Laboratoire et Introduire le Degré d'Ionisation [10] | 13 |
| Figure I-6 : Distribution des Températures Electronique T_e , Ionique T_i et du Gaz T_n en Fonction de la Pression [11] | 15 |
| Figure I-7 : Classification des Plasmas Selon leur Energie Electronique $k_B T_e$, leur Densité Electronique n_e et leur longueur de Debye λ_D (cm) [12] | 16 |
| Figure I-8 Types de Plasmas [14] | 18 |
| Figure I-9 : Dispositif Expérimental de Décharge DC de Townsend dans un Gaz [17] | 19 |
| Figure I-10 : Caractéristique Courant - Tension des Décharges Electriques [17] | 20 |
| Figure I-11 : Exemples de Décharges Couronne [30], [31] | 24 |
| (a) Décharge Couronne à Polarité Positive. | |
| (b) Décharge Couronne à Polarité Négative. | |
| (c) Décharges Couronne Lumineuse Produite Entre des Pointes et Une Electrode Plane Reliée à la Terre. | |
| Figure I-12 : Différentes Configurations de Décharge Couronne [33] | 25 |
| Figure I-13 : Processus d'Une Décharge Electrique Couronne Positive [30] | 26 |
| Figure I-14 : Processus d'Une Décharge Electrique Couronne Négative [30] | 26 |
| Figure I-15 : Structures Moléculaire de l'Ozone Montrant les Deux Formes Résonantes [41], [44] | 29 |
| Figure I-16 : Cycles de Production Naturelle de l'Ozone- Cycle de Chapman [46], [47] | 30 |

Chapitre 3 :

| | |
|---|----|
| Figure III-1 : Configuration des Electrodes Fil – Cylindre | 51 |
| Figure III-2 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O | 52 |
| Figure III-3 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O_3 | 53 |
| Figure III-4 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce $O_2(A_1)$ | 54 |
| Figure III-5 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O_3^- | 55 |

| | |
|--|----|
| Figure III-6 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O^{\cdot} | 56 |
| Figure III-7 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O_2^{\cdot} | 57 |
| Figure III-8 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 100Td | 58 |
| Figure III-8.bis : Histogramme de l'Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l'Espèce O_2^{\cdot} .. | 59 |
| Figure III-9 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 120Td | 59 |
| Figure III-9.bis : Histogramme de l'Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l'Espèce O | 60 |
| Figure III-10 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 140Td | 60 |
| Figure III-10.bis : Histogramme de l'Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l'Espèce O_3^{\cdot} .. | 61 |
| Figure III-11 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 160Td | 61 |
| Figure III-12 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 180Td | 62 |
| Figure III-13 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 200Td | 62 |
| Figure III-14 : Histogramme de l'Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l'Espèce O_3 | 63 |

Liste des Tableaux :

Chapitre 1 :

| | |
|---|----|
| Tableau I-1 : Exemples de Plasmas Naturels et Artificiels [3] | 10 |
| Tableau I-2 : Ordres de Grandeurs des Différents Plasmas [4] | 11 |
| Tableau I-3 : Caractéristiques des Différents Types de Décharges Electriques..... | 22 |
| Tableau I-4 : Caractéristiques Physiques de l'Ozone [45] | 29 |
| Tableau I-5 : Demi-vie d'Ozone en fonction de la Température à la Pression Atmosphérique dans l'Air Sec et dans l'Eau (pH=7) [54] | 32 |

Chapitre 3 :

| | |
|---|----|
| Tableau III-1 : Tableau Récapitulatif des Conditions de Simulation | 50 |
|---|----|

Table des Matières :

Table des Matières :

| | |
|--|----------|
| Dédicaces | |
| Remerciements | |
| Résumé | |
| Abstract | |
| ملخص | |
| Glossaire | |
| Liste des Figures & Tableaux | |
| Table des Matières | 1 |
| Introduction Générale..... | 5 |
| Chapitre 1 : Les Plasmas – Les Décharges Electriques - Recherches Bibliographiques | 8 |
| I-1. Généralités sur les Plasmas..... | 9 |
| I-1-1. Introduction | 9 |
| I-1-2. Définition d'un Plasma | 12 |
| I-1-3. Grandeurs Caractéristiques | 13 |
| I-1-3-1. La Densité | 13 |
| I-1-3-2. Le Degré d'ionisation..... | 13 |
| I-1-3-3. Les Températures Electronique et Ionique | 14 |
| I-1-3-4. Longueur de Debye - Ecrantage de Debye | 15 |
| I-1-3-5. Longueur de Landau | 16 |
| I-1-4. Les Différents Types de Plasma..... | 17 |
| I-2. Décharges Electriques Dans Les Gaz | 18 |
| I-2-1. Définition de la Décharge Electrique..... | 18 |
| I-2-2. Mécanismes de Formation et Processus Physiques des Décharges Electriques ... | 19 |
| I-2-3. Caractéristique Courant – Tension..... | 19 |
| I-2-4. Classification des Décharges Electriques..... | 21 |
| I-2-5. Mécanismes du Régime du Streamer ou Dard (Micro-Décharge)..... | 23 |
| I-2-6. La Décharge Couronne | 24 |

| | |
|---|-----------|
| I-2-6-1. Définition | 24 |
| I-2-6-2. Les Configurations Courantes de La Décharge Couronne | 25 |
| I-2-7. Différents Types des Décharges Couronnées | 25 |
| I-2-7-1. Décharge Electrique Couronne à Polarité Positive | 25 |
| I-2-7-2. Décharge Electrique Couronne à Polarité Négative | 26 |
| I-2-8. Applications de La Décharge Couronne | 27 |
| I-3. L'Ozone | 28 |
| I-3-1. Composition Chimique de l'Ozone | 28 |
| I-3-2. Production Naturelle de l'Ozone | 29 |
| I-3-2-1. Propriétés Physiques de l'Ozone | 29 |
| I-3-2-2. Cycle de Formation de l'Ozone - Cycle de Chapman | 30 |
| I-3-2-3. Production de l'Ozone – Générateurs d'Ozone - Ozoneurs | 30 |
| I-3-2-3-1. Les Générateurs d'Ozone | 30 |
| I-3-2-3-2. Production de l'Ozone par La Décharge Couronne | 31 |
| I-3-2-4. Décomposition et Destruction de l'Ozone | 32 |
| I-3-2-4-1. La Durée de Vie de l'Ozone | 32 |
| I-3-2-4-2. Destruction de l'Ozone | 32 |
| I-3-3. Les Avantages et les Inconvénients de l'Utilisation de l'Ozone | 33 |
| I-3-4. Les Applications Industrielles de l'Ozone | 34 |
| | |
| I-4. Conclusion du Chapitre 1 | 35 |
| Références Bibliographiques | 35 |
| | |
| Chapitre 2 : Modélisation Mathématique | 39 |
| | |
| II-1. Introduction | 40 |
| II-2. Equations de Base décrivant l'Evolution des Particules dans un Plasma | 40 |
| II-2-1. Equation de Boltzmann | 40 |
| II-2-2. La Fonction de Distribution de Maxwell-Boltzmann | 41 |
| II-3. Equations Mathématiques Régissant la Cinétique des Espèces Créées dans le Plasma de Décharge Electrique - Modèle Hydrodynamique Fluide [7] | 42 |
| II-3-1. Hypothèses Fondamentales | 42 |
| II-3-2. Equation de Transport de la Quantité $\varphi(\vec{w})$ | 42 |
| II-3-3. Les Equations Fondamentales de Conservation | 43 |
| II-3-3-1. Equation de Conservation de la Densité $n(\vec{r}, t)$ | 43 |
| II-3-3-2. Equation de Conservation de la Quantité de Mouvement | 44 |
| II-3-3-3. Equation de Conservation de l'Energie | 44 |
| II-3-3-4. Equations de Conservation de la Densité de Chaque Espèce | 45 |
| II-3-4. Equation de Poisson | 46 |
| II-3-5. Modélisation de la Cinétique Chimique | 46 |
| | |
| II-4. Conclusion du Chapitre 2 | 47 |
| Références Bibliographiques | 47 |

| | |
|---|-----------|
| Chapitre 3 : Résultats & Discussions | 49 |
| III-1. Introduction | 50 |
| III-2. Conditions de Simulation | 50 |
| III-3. Simulation de la Dynamique du Gaz O_2 | 51 |
| III-3-1. Evolution Temporelle de Chaque Espèce Considérée..... | 51 |
| • Cas de l'Espèce O | 52 |
| • Cas de l'Espèce O_3 | 53 |
| • Cas de l'Espèce $O_2 (A_1)$ | 54 |
| • Cas de l'Espèce O_3^- | 55 |
| • Cas de l'Espèce O^- | 56 |
| • Cas de l'Espèce O_2^- | 57 |
| III-3-2. Evolution Temporelle des Différentes Espèces en Fonction du Champ Réduit (E/N) | 57 |
| • à 100 Td | 58 |
| • à 120 Td | 59 |
| • à 140 Td | 60 |
| • à 160 , 180 , 200 Td | 61 |
| III-4. Conclusion du Chapitre 3 | 63 |
| Références Bibliographiques..... | 63 |
| Conclusion Générale..... | 65 |
| Annexes N°1 : Réactions Utilisées dans le Modèle de la Cinétique Chimique..... | 67 |

Intro. Gén. :

Introduction Générale

*Research is what I'm doing when
I don't know what I'm doing.
Wernher Von Braun*

Ce **Mémoire de Master** intitulé : « **Etude de l'Evolution des Espèces Présentes dans un Gaz Pur O₂ par Décharge Couronne** », a été effectué au sein de l'Option : « **Physique des Plasmas et Gaz ionisés** » du département de Physique affilié au Laboratoire de **Physique Théorique (LPT)** de l'Université **Abou Bekr Belkaid** de Tlemcen.

Le but de notre travail est de suivre la conversion de certaines espèces présentes dans un gaz pur d'oxygène soumis à une décharge électrique. Ce type de décharge a été étudié d'une manière remarquable par plusieurs auteurs [1], [2]. Par exemple, si on s'intéresse à l'ozone qui est le radical le plus important dans ce type de décharge, de petites concentrations d'ozone peuvent être produites par un rayonnement (**UV**), cependant, de grandes quantités d'ozone peuvent être produites par décharges électriques et en particulier du type couronne en quantité industrielle dans un gaz sec contenant de l'oxygène [3], [4].

En recherche fondamentale et appliquée, les décharges électriques hors équilibre se révèlent essentielles à la mise au point de projets innovants et inédits [5], [6]. Dans notre cas de figure, la décharge couronne est initiée lorsque le champ électrique est suffisant pour ioniser l'oxygène et produire les espèces gazeuses entre deux conducteurs du type fil / cylindre. Les électrons libres produits dans le processus d'ionisation initiale sont accélérés par le champ électrique imposé. Les électrons libres se fixent aux molécules de gaz électronégatives (**O₂**) pour former des ions négatifs. Par conséquent, l'ionisation entre en concurrence avec une fixation électronique pour en fin la formation de l'ozone et par les mêmes processus il y a une partie de l'ozone qui va être consommé au profit d'autres espèces qui vont être créés.

Aujourd'hui la modélisation et la simulation numérique est une discipline importante dans l'étude des caractéristiques des décharges électriques hors équilibre. Cette discipline permet, en tant que complément nécessaire à l'analyse expérimentale, d'approcher le problème posé par une étude paramétrique. Mais toute simulation, implique également une modélisation du système. Le modèle de la cinétique chimique pris dans notre étude, permet de suivre 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 de gaz (densité initiale des espèces présentes dans le mélange).

Après passage de la décharge dans un gaz d'oxygène, on peut dénombrer pas moins de **9 espèces**, qui réagissent selon au moins **23 réactions** [7]. Cependant, certaines espèces ainsi que certains processus ont peu d'influence sur la cinétique globale. Il est possible à partir d'un nombre restreint de réactions, d'obtenir un modèle complet. Les réactions prises en compte sont données en **Annexe N°1**.

Le présent manuscrit est constitué d'une **Introduction Générale**, de **Trois Chapitres**, d'une **Conclusion Générale** et une **Annexe**, récapitulés ci-après :

Nous détaillons dans le **1^{er} Chapitre**, une étude bibliographique diversifiée sur les plasmas, les décharges électriques et leurs différentes applications. En prenant l'exemple toujours de l'ozone en présentant ses propriétés

Le 2^{ème} Chapitre sera consacré au modèle mathématique sur lequel s'appuie notre analyse. Ce modèle est basé sur l'équation de **Boltzmann** et les équations de conservation de la densité de chaque espèce chimique.

Le 3^{ème} Chapitre, est consacré à la présentation des résultats obtenus concernant la distribution spatio-temporelle des particules neutres soumises à un champ électrique. Les résultats sont issus d'un modèle ne prenant en compte que la cinétique chimique de **9 espèces** qui réagissent entre elles suivant **23 réactions** chimiques sélectionnées.

Finalement, une **Conclusion Générale** est donnée pour la validation par les résultats obtenus, du modèle appliquée à la cinétique chimique dans un gaz pur **O₂** par la décharge couronne.

Références Bibliographiques :

1. **R. G. Rice** : " Ozone Reference Guide", Electric Power Research Institute, St. Louis, MO, **1996**, (USA).
2. **F. Pontiga, C. Soria, C. Castellanos , J. D . Skalny** : "A Study of Ozone Generation by Negative Corona Discharge through Different Plasma Chemistry Models", Journal of Ozone Science Engineering, **2002**, Vol. 24, pp. 447, (USA).
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510208901634>
3. **P. Wang, J. Chen** : " Numerical Modeling of Ozone Production in a Wire–Cylinder Corona Discharge and Comparison with a Wire–Plate Corona Discharge", Journal of Physics, Part D: Applied Physics, **2009**, Vol. 42, n°3, pp. 035202, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/42/3/035202>
4. **C. Ding, D. Yuan, Z. Wang, Y. He, S. Kumar, Y. Zhu, K. Cen** : " Ozone Production Influenced by Increasing Gas Pressure in Multichannel Dielectric Barrier Discharge for Positive and Negative Pulse Modes ", *Ozone: Science & Engineering* , **2018**, Vol. 40 , n°3, pp. 228-236, (USA).
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2017.1415132?journalCode=bose20>
5. **Y. M. Puri, V. Gohil** : " Experimental Study of Material Removal Rate in Electrical Discharge Turning of Titanium Alloy (Ti-6al-4v) ", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **Tomsk, 2017**, Vol. 187, pp. 012036, (Russie).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/187/1/012036/pdf>
6. **R.K. Sahu, S. S. Hiremath, P.V. Manivannan, M. Singaperumal** : "An Innovative Approach for Generation of Aluminium Nanoparticles Using Micro Electrical Discharge Machining", Procedia Materials Science, **2014**, Vol. 5, pp. 1205-1213, (Allemagne).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812814007895>
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 Science and Technologies, **1992**, Vol. 1, n°3, pp. 207-220, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/1/3/011/meta>

Chap. 1 :

**Plasmas – Décharges Electriques – L'ozone :
Recherches Bibliographiques.**

*La Connaissance s'Acquiert par l'Expérience, tout le
Reste n'est que de l'Information.
Albert Einstein*

I-1. Généralités sur les Plasmas:

I-1-1. Introduction :

La matière constituant notre environnement proche se présente essentiellement sous forme solide, liquide ou gazeuse. Au-delà de ces trois états, à haute et à basse températures, deux nouveaux types d'états, les gaz quantiques et les gaz ionisés, se distinguent par l'apparition d'une grande diversité de phénomènes physiques nouveaux [1] :

- à très basse température, les états supra-conducteurs, superfluides ainsi que les condensats de **Bose-Einstein** présentent une richesse de comportements associée aux corrélations et aux phénomènes d'échange et de cohérence quantiques.
- à très haute température, la dissociation puis l'ionisation conduisent à la création de populations d'ions et d'électrons libres et ces charges libres induisent un comportement collectif, non-linéaire, chaotique et turbulent.

On appelle plasma ou gaz ionisé cet état « *exotique* » de la matière contenant une fraction significative de charges libres. Le plasma peut donc exister dans tous les environnements où l'énergie est suffisante pour maintenir l'existence des particules ionisées. Il représente plus de 99% de la matière de l'univers. Le plasma fait partie de la vie de tous les jours, du soleil qui produit la lumière jusqu'aux milliers de pixels des écrans de télévision récents, en passant par le tube fluorescent [1].

Toutefois, ils passent presque inaperçus dans notre environnement proche, étant donné leurs conditions d'apparition très éloignées des conditions de température et de pression de l'atmosphère terrestre (Cf. Figure I-1).

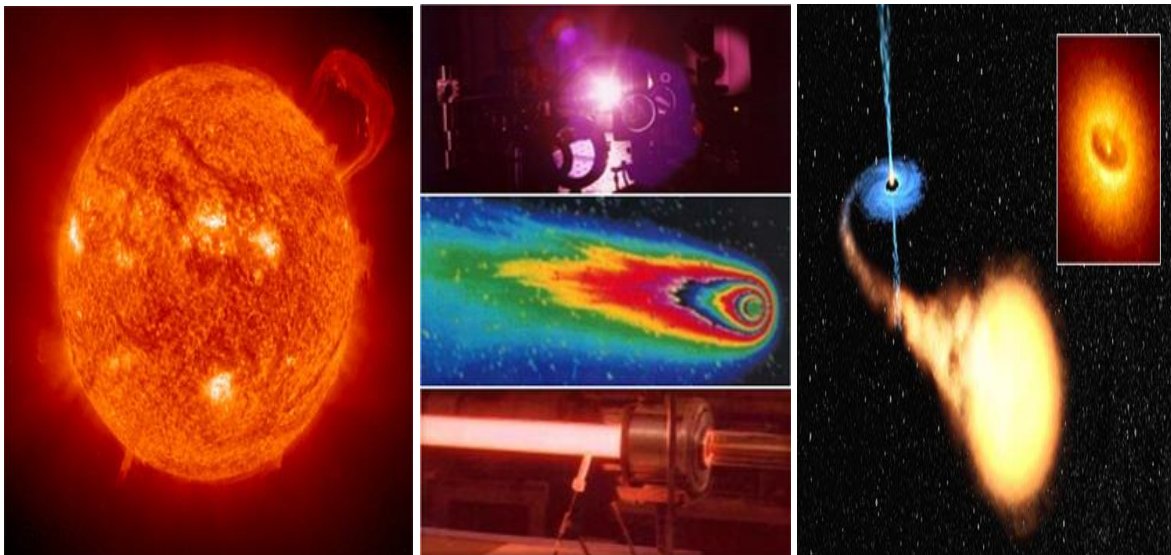


Figure I-1 : Exemples de Plasmas dans l'Environnement [2].

Le type d'atomes ou de molécules, le taux d'ionisation, l'énergie des particules et l'environnement électromagnétique extérieur sont autant de paramètres qui définissent un large spectre de plasmas de différentes natures (plasmas plus denses, plus ionisés, plus chauds, etc.) Ainsi, on distingue les plasmas naturels et les plasmas artificiels (**Cf. Tableau I-1**) [3] :

| | |
|--|---|
| <p>Plasmas Naturels</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Les plasmas Spatiaux (Ionisation Totale): <ul style="list-style-type: none"> ➤ le plasma astrophysique, ➤ les étoiles, nébuleuses gazeuses, quasar, pulsar, ➤ les aurores boréales, etc. • Les plasmas Terrestres (Ionisation Partielle) : <ul style="list-style-type: none"> ➤ la foudre, ➤ l'ionosphère, ➤ le vent solaire, ➤ le cœur des flammes, etc. |
| <p>Plasmas Artificiels ou Industriels</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Décharges électriques (Arcs comme dans les disjoncteurs à haute-tension, ou d'autres types de décharges comme dans les lampes à gaz, les décharges micro-ondes, ou les générateurs de rayon X), • Plasmas de traitement pour dépôt, gravure, modification de surface ou dopage par implantation ionique. • Traitement de surface : <ul style="list-style-type: none"> ➤ Dépôt : CVD, PVD, Ablation laser. ➤ Transformation physico-chimique. ➤ Erosion. • Soudage et coupe aux torches et aux lasers. • Propulsion par plasmas. • Fusion nucléaire (Tokamak, Stellarator et Z-pinch), • Applications de laboratoire ou des prototypes (radar, amélioration de combustion, traitement des déchets, stérilisation, etc.). • Plasma quark-gluon. • Plasma de fusion, ces types de plasma sont créés avec des lasers en fusion par confinement inertiel. • Plasma Stealth, utilisation de plasma (état de la matière) dans la recherche de la furtivité. • Lampe à plasma, qui utilise la luminosité du plasma. • Ecran à plasma, écran plat dont la lumière est créée par du phosphore excité par une impulsion électrique plasma. • Torche à plasma, méthode de génération de plasma utilisée dans différentes applications (en chimie, traitement des déchets, etc.). • Accélération laser-plasma, méthode de production de faisceaux d'électrons. |

Tableau I-1 : Exemples de Plasmas Naturels et Artificiels [3].

Le **Tableau I-2**, montre les ordres de grandeurs des différents plasmas :

| Dénomination | Densité Electronique (m^{-3}) | Température Electronique T_e ($^{\circ}K$) |
|---------------------------------|-----------------------------------|--|
| <i>Faiblement Ionisé</i> | | |
| Ionosphère (Couche Basse) | 10^{+10} | $10^{+2,5}$ |
| Décharge dans les Gaz | $10^{+13} - 10^{+18}$ | $10^{+4} - 10^{+5}$ |
| <i>Fortement Ionisé</i> | | |
| Ionosphère (Couche Haute) | 10^{+12} | 10^{+3} |
| Couronne Solaire | $10^{+11} - 10^{+14}$ | $10^{+6,5}$ |
| <i>Dense</i> | | |
| Fusion Magnétique | 10^{+20} | 10^{+8} |
| Coeur d'Etoile | 10^{+29} | $10^{+7,5}$ |
| Fusion Inertielle | 10^{+30} | |
| Naine Blanche | 10^{+32} | 10^{+7} |

Tableau I-2 : Ordres de Grandeurs des Différents Plasmas [4].

La **Figure I-2** présente une classification des plasmas par leur énergie, caractérisée par la température électronique, et leur densité de particules chargées.

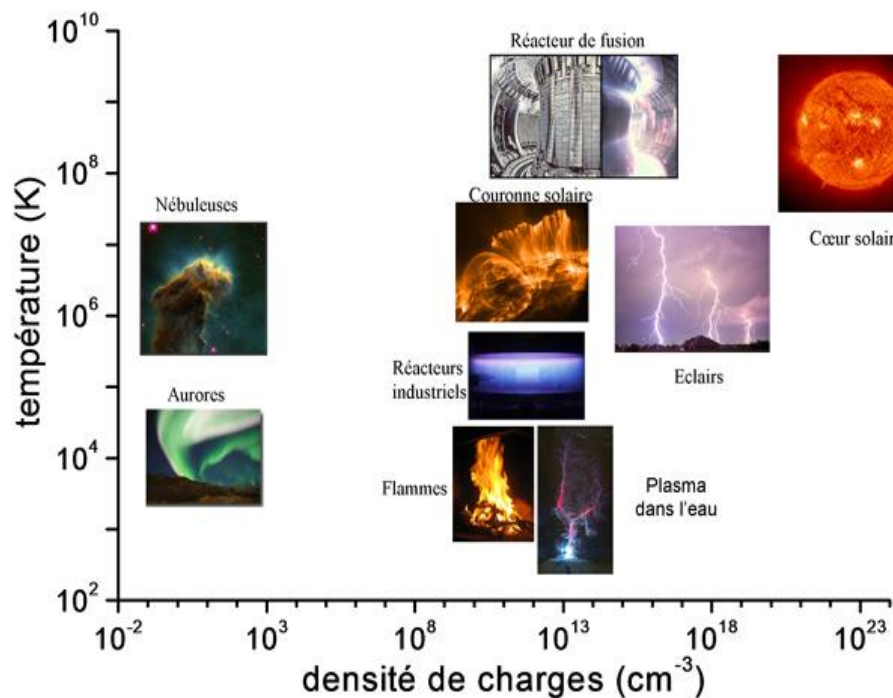


Figure I-2 : Classification des Plasmas Naturels et de Laboratoire dans un Diagramme Logarithmique Densité de Charges/Température [5].

I-1-2. Définition D'un Plasma:

Un plasma est obtenu à partir d'un gaz en lui apportant suffisamment d'énergie pour qu'une partie des particules neutres constituant ce gaz se transforment en espèces chargées positivement ou négativement (Cf. **Figure I-3**). Le plasma est un gaz ionisé. Comme tel, il est donc constitué en général d'électrons, d'ions, de particules neutres (atomes, molécules, radicaux libres) et de photons. Il existe aussi dans un plasma des atomes ou molécules dits «*excités*» (les électrons ne sont pas arrachés, mais portés dans des états d'énergie potentielle élevée en restant liés au noyau) qui peuvent se désexciter en émettant de la lumière [1], [6].

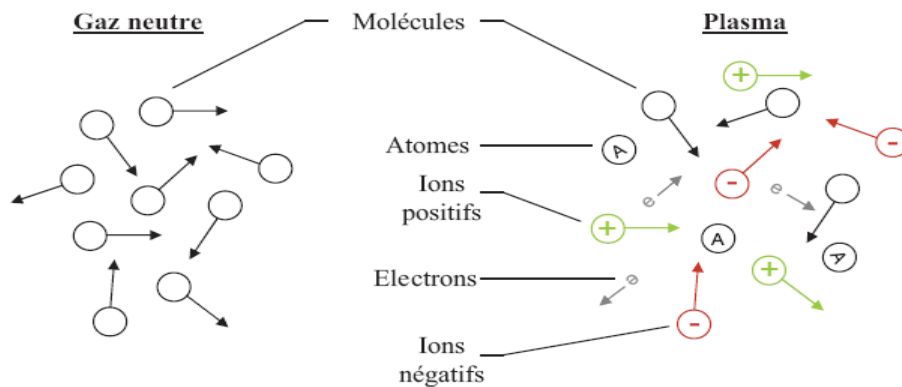


Figure I-3 : Passage du Gaz neutre au Gaz ionisé [7].

Par ailleurs, le plasma constitue l'un des quatre principaux états de la matière (solide, liquide et gazeux). Le plasma a été étudié pour la première fois en 1870 par **Sir W. Crooks**, physicien anglais, puis nommé ainsi par le physicien américain **Irving Langmuir** en 1928 par analogie avec le plasma sanguin. Le plasma est supposé électriquement neutre du point de vue macroscopique et est considéré comme l'état de la matière qui suit l'état gazeux (Cf. **Figure I-4**) [8].

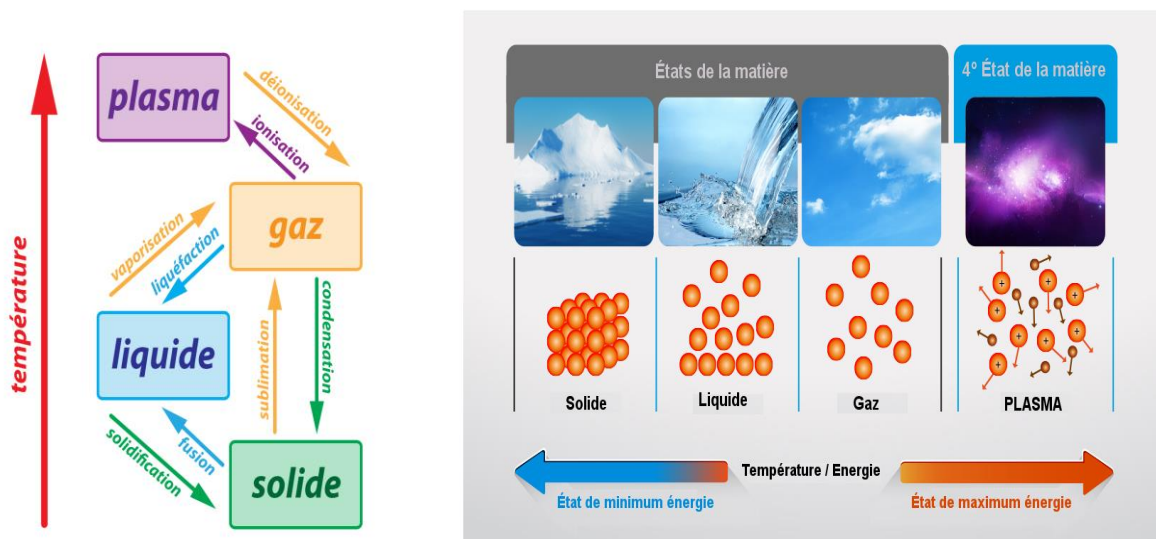


Figure I-4 : Les Différents Etats et Principaux Changements d'Etat de la Matière [9].

I-1-3. Grandeurs caractéristiques:

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants [1], [6] :

- La densité des particules chargées.
- Le degré d'ionisation,
- Les températures électronique et ionique,
- La longueur de **Debye**,
- La longueur de **Landau**.

I-1-3-1. La Densité :

Un plasma est constitué d'un ensemble d'électrons libres, d'ions, de radicaux, d'atomes et de molécules (Cf. Figure I-5).

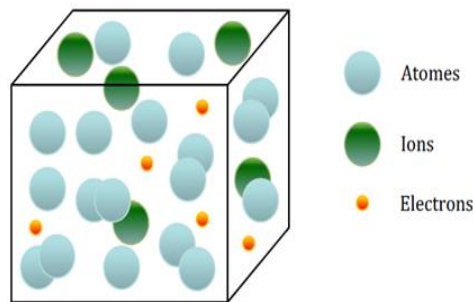


Figure I-5 : Volume pour Décrire un Plasma de Laboratoire et Introduire le Degré d'Ionisation [10].

La densité est définie comme le nombre de particules par unité de volume, et ce pour chaque espèce (électrons, ions, neutres). En général, l'électro-neutralité du plasma est conservée en supposant que la densité d'ions négatifs est quasiment nulle selon l'éq. (I.1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_e \text{ densité des électrons} \\ n_i \text{ densité des ions} \\ N \text{ densité des neutres} \end{array} \right. \quad n_e = n_i \quad (cm^{-3}) \text{ ou } (m^{-3}) \quad (I.1)$$

I-1-3-2. Le Degré d'ionisation :

Le degré d'ionisation d'un plasma est un paramètre fondamental. On le définit par l'éq. (I.2) :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + N} \quad (I.2)$$

Avec $0 < \alpha < 1$.

Si $\alpha < 10^{-4}$, alors le plasma sera dit «*faiblement*» ionisé.

Si $\alpha > 10^{-4}$, alors il est dit «*fortement*» ionisé.

Le mouvement des particules chargées peut être alors dominé par des collisions avec d'autres particules chargées si le plasma est «*fortement ionisé*» ou par collision avec des neutres s'il est «*Faiblement ionisé*».

I-1-3-3. Les Températures Electronique et Ionique :

Un plasma froid est un milieu de type gazeux hors équilibre thermodynamique. Les énergies des électrons, ions et molécules excitées étant différentes, il n'existe pas de température thermodynamique pour le plasma comme on peut la définir pour un gaz neutre. La valeur des énergies des espèces présentes dans le plasma suit cependant une loi de distribution statistique qui peut être de type **Maxwell-Boltzmann** et l'on peut ainsi définir la température statistique des différents éléments en utilisant **l'éq. (I.4)** :

$$E_c = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (I.4)$$

Où E_C est l'énergie cinétique, m la masse de la particule, V la vitesse quadratique moyenne, T la température en degré **Kelvin** ($^{\circ}\mathbf{K}$), k_B la constante de **Boltzmann** ($k_B \sim 1,38.10^{-23} \mathbf{J} \cdot ^{\circ}\mathbf{K}^{-1}$).

On définit ainsi trois températures (**Cf. Figure I-6**) :

- T_e : pour les électrons,
- T_i : pour les ions,
- T_n : pour les espèces neutres.

Les masses des ions et des molécules étant proches, leurs températures sont voisines et de l'ordre de la température ambiante. Par contre la température électronique est beaucoup plus élevée.

Un plasma est en équilibre thermodynamique lorsque la température est uniforme et est identique pour tous les degrés de liberté (en translation, en vibration et en rotation) et pour toutes les espèces constituantes. Par conséquent, la composition chimique et toutes les propriétés du plasma sont fonction de la température.

Les plasmas de décharge électrique qui nous intéressent par la suite ont des degrés d'ionisation typiquement inférieurs à 10^{-3} . Ce sont les plasmas froids, par opposition aux plasmas chauds, beaucoup plus énergétiques et complètement ionisés que sont par exemple les plasmas de fusion. On distingue généralement deux catégories de plasmas froids :

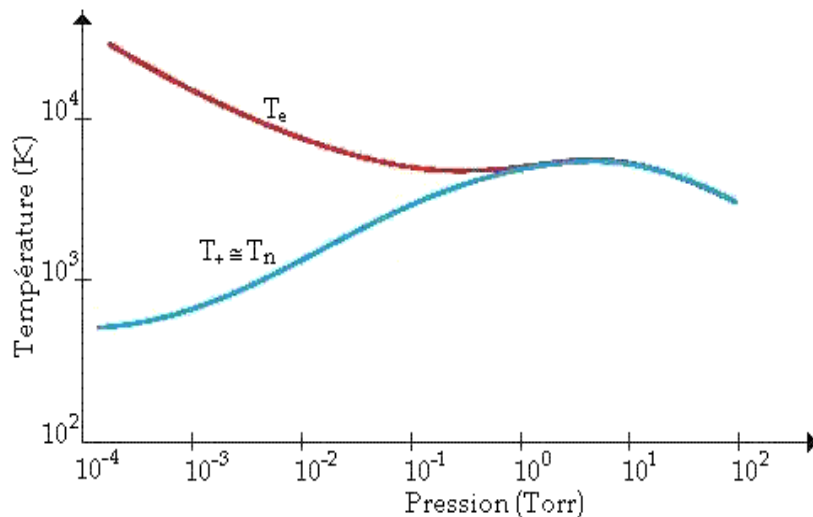


Figure I-6: Distribution des Températures Electronique T_e , Ionique T_i et du Gaz T_n en Fonction de la Pression [11].

- les plasmas dits à l'équilibre thermodynamique, ou thermiques, pour lesquels $T_e \approx T_i \approx T$ (avec T température du gaz). Ces plasmas sont générés par exemple par les arcs électriques.
- les plasmas dits hors équilibre thermodynamique pour lesquels $T_e \gg T_i \approx T$. Ces plasmas ont l'avantage de pouvoir exister à faible température de gaz, ce qui les rend très attrayants pour les applications. Dans les décharges hors équilibre la fonction de distribution électronique est en général non **Maxwellienne**. C'est dans cette catégorie de plasmas froids hors équilibre que l'on cherche à développer des actionneurs pour le contrôle d'écoulement. En effet ils sont beaucoup moins consommateurs d'énergie que les plasmas thermiques, et beaucoup plus facilement « *maniables* » en raison de la relativement faible température de gaz dans ces plasmas.

I-1-3-4. La Longueur de Debye - Ecrantage de Debye :

Une charge immergée dans un plasma est entourée de charges de signe opposé qui tendent à écranter son champ coulombien. Cette influence a lieu pour toute distance inférieure à la longueur de **Debye** définie par l'éq. (I.5) :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad \text{ou} \quad \lambda_D = 6.9 \sqrt{\frac{T_e(K)}{n_e(cm^{-2})}} \quad (I.5)$$

Où:

λ_D : la longueur de **Debye** (m).

ϵ_0 : la permittivité du vide ($\epsilon_0 \sim 8,8542 \cdot 10^{-12}$ F/m).

k_B : la constante de **Boltzmann** ($k_B \sim 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. $^{\circ}$ K $^{-1}$).

q_e : la charge électrique ($q_e \sim 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C).

T_e : la température des électrons ($^{\circ}$ K).

n_e : la densité d'électrons (m $^{-3}$).

Sur la **Figure I-7** sont présentés les différents types de plasmas classés selon leur densité électronique n_e , leur énergie électronique ($k_B T_e$) et leur longueur de **Debye** λ_D .

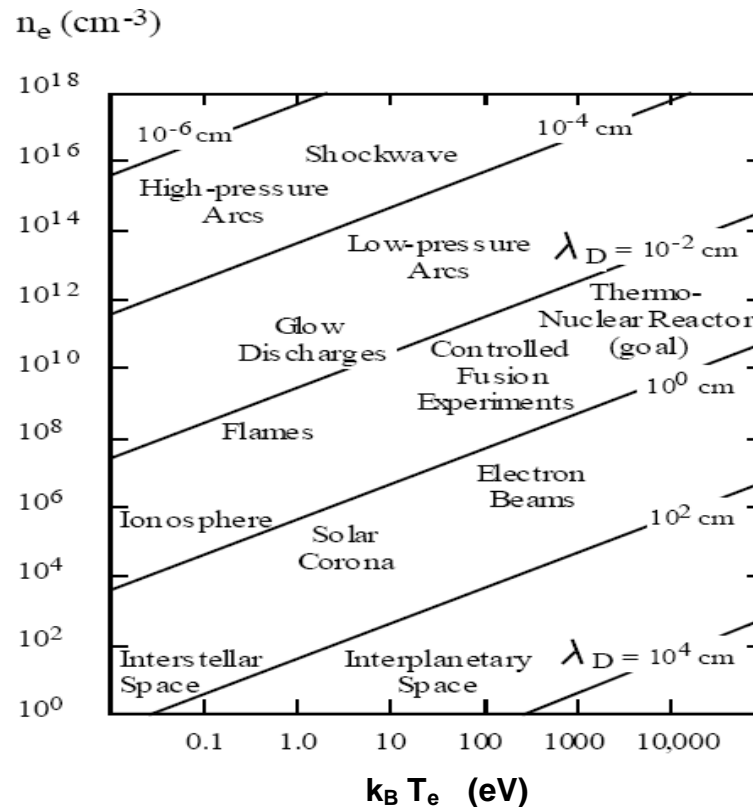


Figure I-7 : Classification des Plasmas Selon leur Energie Electronique $k_B T_e$, leur Densité Electronique n_e et leur longueur de **Debye** λ_D (cm) [12].

I-1-3-5. Longueur de Landau :

C'est une longueur critique d'interaction binaire, elle représente la distance minimum entre deux particules de mêmes charges (électron par exemple). C'est-à-dire la distance pour laquelle l'énergie potentielle d'interaction binaire soit du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique d'agitation thermique. Ainsi on peut écrire selon les **éq. (I.6) et (I.7)** :

$$k_B T = \frac{q_e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_0} \quad (\text{I.6})$$

d'où

$$r_0 = \frac{q_e^2}{4\pi \varepsilon_0 k_B T} \quad (\text{I.7})$$

La longueur de **Landau** intervient dans l'analyse des phénomènes de collisions et dans celle des corrélations de position dans un plasma.

I-1-4. Les Différents Types de Plasma:

Les plasmas peuvent être classés aussi selon [13] (Cf. Figure I-8) :

- Les « *plasmas chauds* » (étoiles, plasma de fusion...), dont la température des ions et des électrons est supérieure à 10 millions de degrés. Ces derniers ont sensiblement la même énergie et par conséquent la même température. Le gaz est complètement ionisé. (Equilibre thermodynamique). Pour ce type de plasma, il existe alors deux grands types de collisions entre ces éléments. Les collisions élastiques, qui ne participent pas directement à l'activation du gaz, mais sont responsables de la conduction et de la diffusion de la chaleur. Les collisions inélastiques responsables de changements au niveau d'énergie interne des molécules, de la nature des particules (ionisation, dissociation, attachement électronique, etc.), sont fonction de l'énergie cinétique des électrons.
- Les « *plasmas thermiques* » (arc électrique), sont des milieux gazeux partiellement ionisés ou fortement ionisés dans lesquels toutes les particules (molécules, atomes, ions, électrons) ont à peu près la même énergie cinétique moyenne (températures voisines $T_e \approx T_i \approx T_n$) (Equilibre thermique). On peut supposer qu'ils sont aussi en équilibre thermodynamique ce qui permet de définir une température unique, dont la valeur dans les régions les plus chaudes peut atteindre 20000 °K (à cette température le plasma reste partiellement ionisé). Les plasmas utilisés dans les réacteurs à fusion sont du type thermique. L'un des désavantages des plasmas thermiques est leur caractère destructif par leur température élevée au contact des matériaux.
- Les « *plasmas froids* », où les électrons ont une température supérieure à celle des ions ou des neutres ($T_e \gg T_n$, de l'ordre de 300 à 1500 °K). Dans ce cas, le gaz est faiblement ionisé avec un taux d'ionisation compris entre 10^{-6} et 10^{-2} (Hors équilibre thermodynamique). Hors équilibre thermodynamique, les différentes particules (électrons, ions, atomes, molécules) ont des énergies moyennes très différentes. L'énergie moyenne des électrons est typiquement de plusieurs eV (1 eV correspond à 11600 °K), tandis que la température du gaz reste proche de la température ambiante, d'où l'appellation de « plasmas froids ». Ainsi, la majeure partie de l'énergie ne sert pas à chauffer le gaz mais à produire des espèces chimiquement actives: espèces métastables, dissociées et ionisées. En effet si la puissance dissipée par unité de volume dans le milieu dépasse une valeur seuil pendant un temps suffisamment long, on passe brusquement et de façon souvent incontrôlée d'un système hors équilibre thermodynamique à un système proche de l'équilibre thermodynamique. Cela correspond, dans le cas d'une décharge électrique dans un gaz, au passage du régime luminescent ou diffus au régime d'arc.

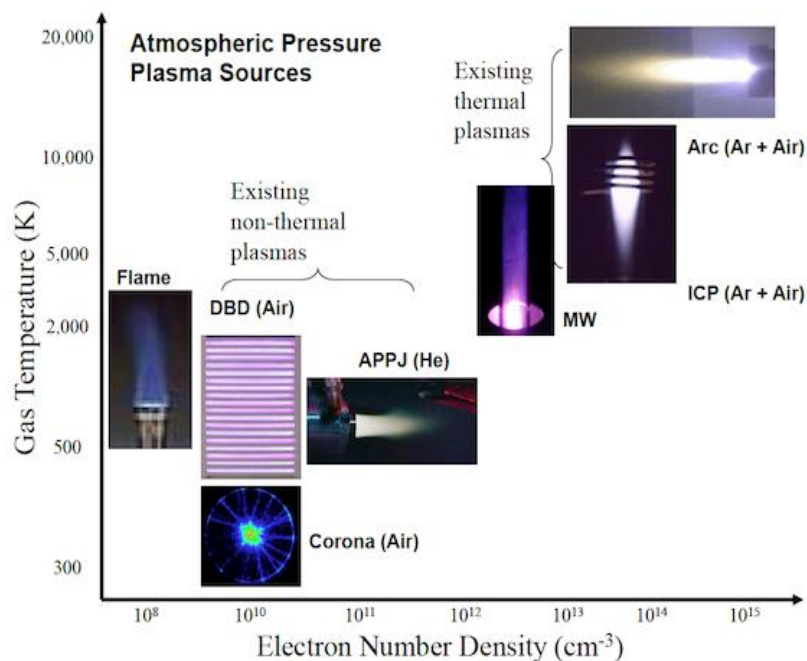


Figure I-8 Types de Plasmas [14].

I-2. Décharges Electriques Dans Les Gaz :

I-2-1. Définition de la Décharge Electrique:

L'étude scientifique des décharges électriques a commencé au XVIII^e siècle par l'observation expérimentale d'étincelles produites par des générateurs électrostatiques, des éclairs et des orages. Ensuite l'invention de piles suffisamment puissantes a permis à **Petrov** de produire le premier arc électrique en 1803 dans l'air. **Davy** en fit ensuite l'étude. Mais ce fut **Faraday** qui, entre 1831 et 1835, découvrit et commença l'étude des décharges lumineuses en utilisant des tubes contenant des gaz à une pression de l'ordre de 100 Pa sous 1000 V. Par la suite, à la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e siècle, la physique des décharges électriques dans les gaz a permis à la physique atomique de faire ses premiers progrès avec les travaux de **Crooke** et de **Thomson**, avec en particulier la mise en évidence du rôle fondamental des électrons dans la décharge et la mesure du rapport e/m . Vers 1900, un élève de **Thomson**, **Townsend**, réalisa la première modélisation d'une décharge, correspondant au cas de la décharge lumineuse en champ uniforme. **Langmuir** travailla aussi sur les décharges et introduisit le concept de plasma. Au cours du XX^e siècle, on passa à l'exploration des décharges en fonction de la fréquence, tandis que la modélisation progressait en raison du développement d'applications de plus en plus nombreuses des décharges. Les phénomènes de décharge électrique, étudiés pourtant depuis près de deux siècles, font toujours l'objet de recherche active auprès des scientifiques. On pourrait s'étonner de cet état de fait mais on comprendrait vite que cela n'est dû qu'à la très grande complexité du phénomène et des mécanismes qui le constituent. Cependant de grandes avancées ont été faites ces dernières décennies dans l'amélioration des moyens de diagnostic des premiers

instants de la décharge et donc dans l'étude des mécanismes d'initiation. Cela a permis d'accroître les connaissances sur le phénomène et d'avancer dans les applications qui ont d'ailleurs connu de bien plus larges expansions [15].

I-2-2. Mécanismes de Formation et Processus Physiques des Décharges Electriques :

Une décharge électrique est un canal conducteur se formant, sous certaines conditions, entre deux électrodes, à travers un milieu normalement isolant (Cf. Figure I-9). L'application d'une tension continue entre deux électrodes d'un tube à gaz reste la méthode la plus classique et la plus simple pour réaliser une décharge. En agissant sur la résistance de charge R et sur les valeurs du générateur de tension U , nous pouvons faire varier le courant traversant le gaz, depuis des valeurs très faibles de l'ordre de 10^{-18} A jusqu'à quelques dizaines d'ampères. A chacune des valeurs de courant I correspond une valeur de tension U aux bornes du tube, ce qui définit la caractéristique **Courant-Tension** de la décharge [16].

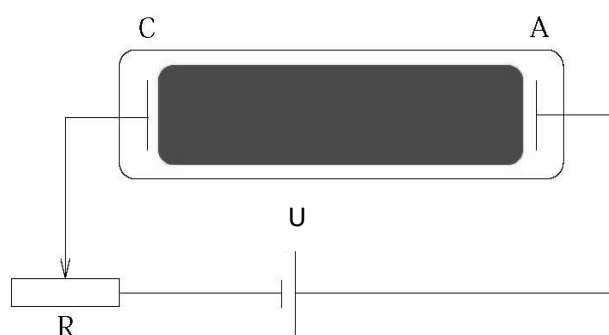


Figure I-9 : Dispositif Expérimental de Décharge DC de Townsend dans un Gaz [17].

I-2-3. Caractéristique Courant – Tension :

La variation du courant de décharges en fonction de la tension appliquée à un intervalle de gaz compris entre deux électrodes planes et parallèles (Cf. Figure I-9) est représentée sur la Figure I-10. Cette caractéristique $U(I)$ comporte différentes zones correspondant chacune à un régime de décharges donné.

Les décharges obtenues dans le dispositif de Townsend peuvent être analysées en examinant la courbe caractéristique $U(I)$ qui lui est associée. Quatre régimes de décharges peuvent être obtenus dans ce type de systèmes (Cf. Figure I-10) :

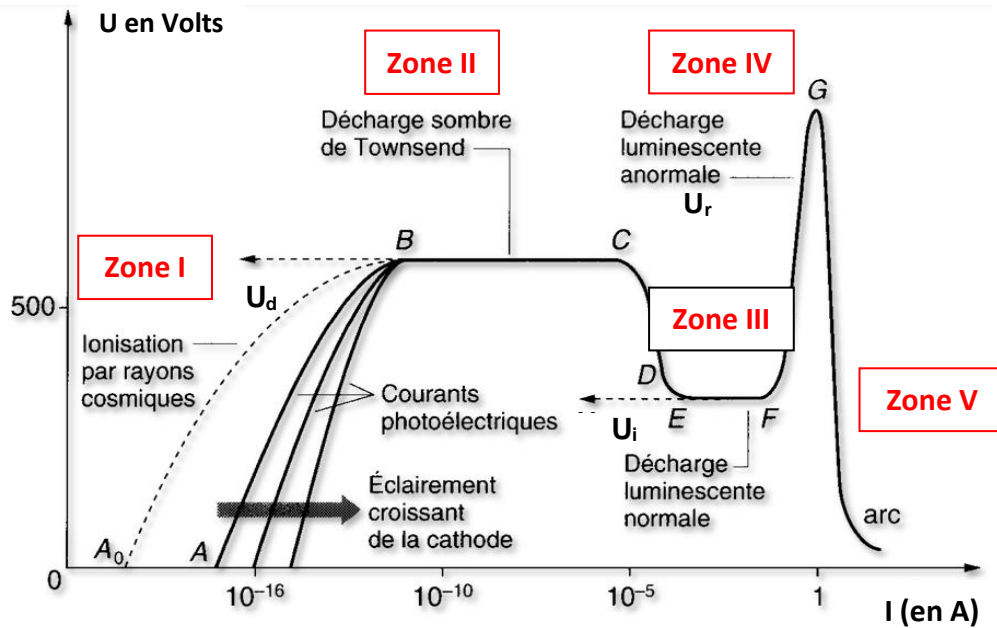


Figure I-10 : Caractéristique Courant - Tension des Décharges Electriques [17].

- Le Premier régime – Zone I :** Correspond aux décharges non autonomes. Les courants et les tensions sont faibles (moins de 10⁻¹¹ A et quelques dizaines de Volts). Une décharge est dite non autonome lorsque l'émission des électrons doit être provoquée par apport d'énergie thermique (cathode chauffée) ou par irradiation artificielle ou naturelle (par les rayons cosmiques ou les rayons UV) assurant la production d'électrons primaires à la cathode par effet photoélectrique. La décharge non autonome cesse en l'absence de l'agent ionisant extérieur [18].
- Le Second régime – Zone II :** Correspond à ce que l'on appelle les décharges sombre de **Townsend**. Le passage de la zone I à la zone II est délimité par la tension seuil appelée tension disruptive U_d. Le second régime est caractérisé par une croissance quasi-verticale du courant pour une valeur de tension U_d. Au-delà de celle-ci, le courant augmente fortement alors que la tension n'augmente que très faiblement. Les électrons acquièrent suffisamment d'énergie 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.
- Le Troisième régime – Zone III :** Correspond aux décharges luminescentes (de 10⁻⁶ A à 1 A environ). Elle se distingue en aval par la décharge luminescente subnormale (*Claquage*), un palier de décharge luminescente normale et en amont par la décharge luminescente anormale. Les claquages électriques, visibles à l'œil nu par l'étincelle ou la

décharge produite correspond au moment où le champ électrique dépasse la valeur seuil nécessaire à l'amorçage de la décharge. Cette décharge est caractérisée par une luminosité visible à l'œil nu. Dans le cas des basses pressions considérées, ces décharges sont également généralement entretenues par un mécanisme de type **Townsend**. Dans cette zone, se caractérise par une boule de plasma localisée à la pointe et correspondant à ce que l'on nomme le régime **Glow** (Régime de Décharge Couronne). A ce stade, la composante du courant est essentiellement continue et le courant s'accroît faiblement avec la tension.

- **Le Quatrième régime – Zone IV** : Correspond au régime du **Streamer** ou **Dard**. A la composante continue du courant, se superpose une composante pulsionnelle.
- **Le Cinquième régime – Zone V** : Correspond au régime d'arc amorcé au-delà de la décharge luminescente anormale. Si la tension poursuit son augmentation et dépasse la tension critique U_r , la décharge passe en phase d'arc et nous avons alors à faire à un plasma chaud. Celui-ci est caractérisé par une très faible tension de maintien (quelques dizaines de **Volts**), de fortes densités de courant et un échauffement important de la décharge dont la température peut facilement atteindre plusieurs milliers de **Kelvin**.

I-2-4. Classification des Décharges Electriques :

Il existe une grande variété de décharges électriques (continues, impulsionnelles, couronne, etc.), mais toutes reposent sur le même mécanisme de formation : **le Claquage Electrique**. Il s'agit d'un processus physique complexe qui transforme un milieu isolant, comme l'air, en un milieu conducteur sous l'effet d'un champ électrique. Les décharges électriques peuvent être classifiées, suivant le milieu où la décharge a lieu : décharge électrique dans les gaz, décharge électrique dans les liquides, décharge électrique dans les solides, décharge électrique dans le vide. La décharge dans les gaz est la plus courante son mécanisme est basé généralement sur la collision entre les électrons et les molécules du gaz. Cette décharge peut être classifiée suivant différents critères: la pression, la caractéristique **Tension-Courant**, la nature du gaz, la configuration des électrodes, etc. Ainsi, les plasmas non thermiques hors équilibre se présentent sous différentes formes telles que la décharge luminescente, couronne ou encore les décharges à barrière diélectrique (**DBD**) [19-24], etc.

Par ailleurs, on distingue les décharges à basse et haute pressions où la différence principale entre elles est le nombre de molécules du gaz. Généralement, la densité volumique du gaz dans la décharge à basse pression est $3,5 \times 10^{13} \sim 3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à la pression $10^{-3} \sim 10 \text{ mm Hg}$, tandis que le nombre de molécules des gaz aux conditions normales de température et de pression ($T = 273^\circ\text{K}$ et à la pression atmosphérique $P = 760 \text{ mm Hg}$) est $2,69 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ (Nombre de **Loschmidt**). Par conséquent à basse pression on peut facilement contrôler la densité des électrons, des ions, la température, et la distribution d'énergie [25].

| Type de Décharge | | Electrodes | Tension | Pression | Champ Electrique |
|------------------------------------|-----------------------|------------|-----------------------------|-----------------|--|
| Décharge Luminescente [19]. | Sub Normale | Autonome | DC | < 10mbar à 1 | Uniforme =10 V/cm Réduit = 50 Td |
| | Normale | | | | |
| | Anormale | | | | |
| Décharge DBD Silencieuse [20]. | Surfacique | Autonome | AC, DC, Impulsion | 1 bar | Variable = 0.1 – 1000kV/cm Réduit= 1 – 500 Td |
| | Volumique | | | | |
| Décharge Couronne [21]. | | Autonome | AC, DC, Impulsion | 1 bar | Variable = 0.5 – 10kV/cm Réduit= 2 – 200 Td |
| Décharge à Plasma RF [22]. | Couplée Induite | Autonome | RF, AC, DC, Impulsion | | |
| | Couplée Capacitive | | | | |
| Décharge à Plasma Micro-onde [23]. | | Autonome | MW, AC, DC, Impulsion | | |
| Décharge Pulsée [24]. | | Autonome | AC, DC, Impulsion | | |

Tableau I-3 : Caractéristiques des Différents Types de Décharges Electriques.

I-2-5. Mécanismes du Régime du Streamer ou Dard (Micro-Décharge):

Un «*streamer*» ou «*dard*» est un fin canal partiellement ionisé qui se forme à partir de l'avalanche primaire dans lequel coexistent des charges positives et négatives, qui va croître vers les deux électrodes. Si le streamer se dirige vers la cathode, il est dit «*positif*». Dans le cas contraire, correspondant à de très fortes tensions et de grandes distances inter-électrodes on parle du streamer «*néгатif*». La situation intermédiaire restant possible. Dans le claquage pour un espace plat, il se développe de l'anode vers la cathode. Un «*streamer*», possédant une certaine conductivité, peut ainsi modifier le champ quand il atteint les électrodes et que le degré d'ionisation et le courant peuvent considérablement croître; finalement, ceci mènera à une décharge d'étincelle «*spark*». La formation d'un streamer s'explique par les mécanismes de photo-ionisation se produisant à l'intérieur de l'avalanche primaire. Les électrons accélérés par le champ électrique excitent par collision des atomes du gaz environnant qui reviennent à leur état fondamental avec émission des photons. Si ces photons ont une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes du gaz environnant, ils peuvent être absorbés par ces atomes avant d'être émis de nouveau. Si leur énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes du gaz, de nouveaux des électrons peuvent être libérés. Si les électrons ainsi produits sont situés au voisinage de l'avalanche primaire, ils vont créer de nouvelles avalanches dites secondaires. Ainsi le «*streamer*» consiste en [26]:

- Une région ionisée, légèrement conductrice (5 **kV/cm**) composée d'ions positifs et d'électrons.
- Une région « active » composée d'ions positifs qui favorisent le développement d'avalanches.

La théorie sur les streamers a été développée suite aux travaux de **Meeks** et **Loeb** [27]. Les nombreuses expériences menées sur des décharges planes et sur les décharges couronnées ont mis en évidence en l'occurrence, avant la phase de claquage (formation d'une étincelle), de pulses de courant ayant des durées largement inférieures au temps caractéristique de dérive des électrons et des ions. Ces pulses de courant durent en général moins d'une centaine de nanosecondes, ont des intensités de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de milliampères et sont accompagnés d'une émission lumineuse moins intense que celle caractérisant les étincelles. Cette émission dessine un canal ayant un rayon de l'ordre d'une centaine de microns qu'on appellera micro-décharge. La présence de ces pulses indique l'occurrence d'un phénomène permettant d'entretenir une ionisation importante même en absence de champ électrique significatif. La production de ces micro-décharges était toujours précédée par la formation et le développement d'avalanches. A partir de ces observations il a été possible de proposer un autre mécanisme de claquage dans les décharges à haute pression. Le scénario stipule que le claquage commence d'abord par la formation d'une avalanche. Celle-ci va se développer jusqu'à ce que son champ de charge d'espace devienne plus important que le champ électrique. A partir de cet instant c'est le champ de charge d'espace qui pilote la dynamique de la décharge. On obtient une onde d'ionisation qui se propage sous l'effet de son propre champ de charge d'espace. C'est cette onde d'ionisation qu'on appelle streamer. Comme la propagation d'un streamer ne dépend que de son propre champ de charge d'espace, elle peut à priori avoir lieu vers la cathode ou vers l'anode. Cette possibilité permet de distinguer deux types de streamers : les streamers anodiques et les streamers cathodique [28].

I-2-6. La Décharge Couronne :

I-2-6-1. Définition :

La décharge couronne fait partie de la famille des plasmas froids non thermiques. Elle se produit d'habitude aux alentours de la pression atmosphérique. Elle est toujours associée à deux électrodes, l'une à un petit rayon de courbure (pointe ou fil), est soumise à une haute tension. L'autre électrode a un rayon de courbure beaucoup plus grand (plaque plate ou cylindre). La polarité de la couronne dépend de la nature de la tension appliquée à l'électrode de faible rayon de courbure (*Cf. Figure I-11*) [29].

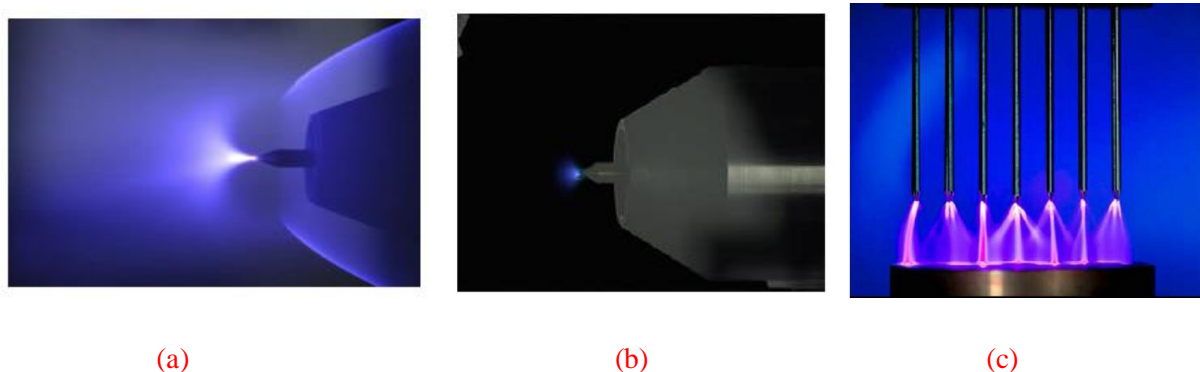


Figure I-11 : Exemples de Décharges Couronne [30], [31].

- (a) Décharge Couronne à Polarité Positive.
- (b) Décharge Couronne à Polarité Négative.
- (c) Décharges Couronne Lumineuse Produite Entre des Pointes et Une Electrode Plane Reliée à la Terre.

En effet, les décharges couronne sont caractérisées par une dissymétrie géométrique des électrodes. L'électrode de faible rayon soumise à une haute tension est le siège d'un fort champ électrique, qui constitue le facteur clé dans l'ionisation des espèces neutres présentes dans le gaz. Le champ électrique réduit produit dans l'espace inter-électrodes est fortement inhomogène. Il a une valeur élevée au voisinage de cette électrode puis décroît rapidement au fur et à mesure qu'on s'approche de la cathode plane. A proximité de la pointe anodique, l'amplitude importante du champ électrique réduit permet de générer des électrons avec des énergies suffisantes pour ioniser le gaz. C'est une zone où se développent les avalanches électroniques ce qui permet rapidement l'accumulation d'une charge d'espace à l'origine de la propagation de la décharge. Naturellement dans cette zone proche de la pointe les processus d'ionisation prédominent sur les processus d'attachement des électrons. En revanche, si on s'éloigne de la pointe, le champ électrique devient plus faible.

I-2-6-2. Les Configurations Courantes de La Décharge Couronne :

Les jeux d'électrodes que l'on retrouve couramment dans les décharges couronnes sont de type : Fil – Cylindre , Pointe – Plan , Fil – Plan , Multi-pointes- Plan (Cf. Figure I-12).

- Le système d'électrodes « fil – cylindre » est très utilisé pour la dépollution en volume.
- Le système mono pointe – plan à l'avantage de pouvoir isoler une décharge d'une part.
- Le système « multi pointes – plan » à l'avantage de pouvoir contrôler la répartition des décharges le long de l'écoulement.

Plusieurs géométries de répartition d'électrodes sont aussi possibles : En forme de hérissan, en alignement de dents de scie, en brosse sur une surface, etc. De plus, des paramètres de réglage supplémentaires apparaissent, par exemple la densité des pointes, leur positionnement le long de l'écoulement ou leur rayon de courbure [32].



Figure I-12 : Différentes Configurations de Décharge Couronne [33].

I-2-7. Différents Types des Décharges Couronnes :

On distingue deux grandes classes de décharges couronnes : les décharges couronnes à polarité positive et les décharges couronnes à polarité négative :

I-2-7-1. Décharge Electrique Couronne à Polarité Positive :

A la pression atmosphérique, une haute tension positive est appliquée sur le fil et le cylindre est relié à la masse, les électrons libres formés naturellement dans l'espace inter-électrode sont accélérés vers le fil. Dans la région d'ionisation, très près du fil, les collisions non-élastiques produisent des paires électron-ion positif. La décharge électrique couronne positive est entretenue par des électrons secondaires qui sont produit par la photo-ionisation du gaz dans la région du plasma (la région où les réactions d'impact électroniques sont significatives) (Cf. Figure I-13). Dans la décharge couronne positive, la région couronne du plasma coïncide avec la région d'ionisation ce que n'est pas le cas d'une décharge couronne négative [34].

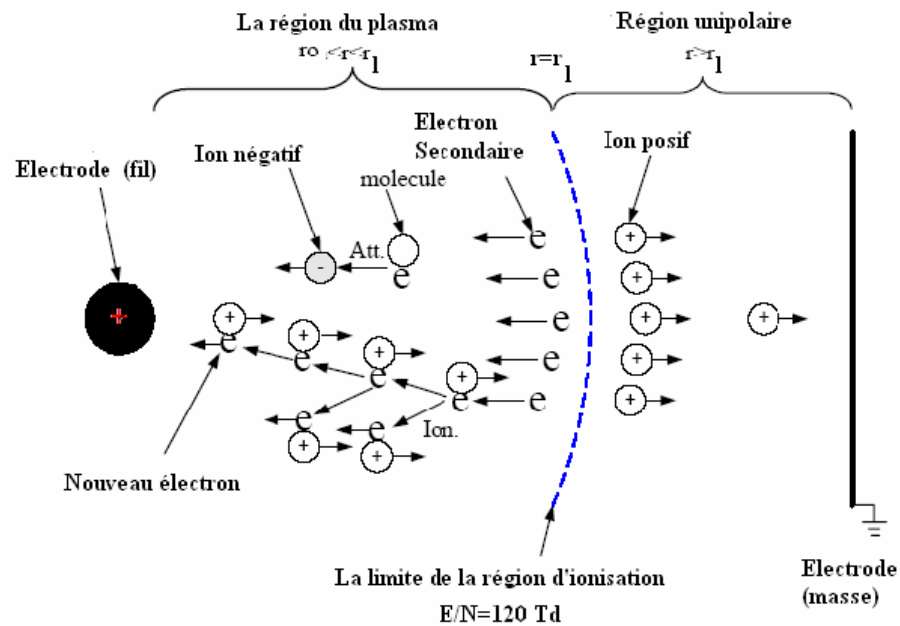


Figure I-13 : Processus d'Une Décharge Electrique Couronne Positive [30].

I-2-7-2. Décharge Electrique Couronne à Polarité Négative :

Les mécanismes de génération d'électrons et d'ions dans la décharge couronne négative sont différents de ceux de la décharge couronne positive. Les électrons sont présents à l'extérieur de la région d'ionisation et les électrons secondaires sont produits par la photo-émission sur la surface de la cathode. Si une haute tension négative est appliquée sur le fil et le cylindre est relié à la masse (Cf. Figure I-14), la décharge couronne négative apparaisse comme des points séparés appelés « trichels » le long du fil.. La décharge couronne négative est entretenue par les électrons secondaires qui sont produits essentiellement par la photo-émission à la surface de la cathode [35].

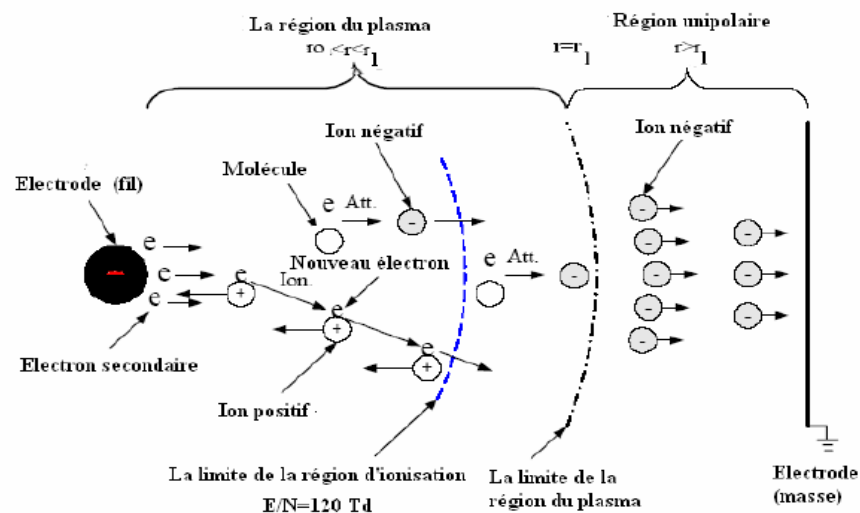


Figure I-14 : Processus d'Une Décharge Electrique Couronne Négative [30].

I-2-8. Applications de La Décharge Couronne :

Les décharges couronne ont de nombreuses applications [36]. Dans de nombreux domaines, elles remplacent des techniques souvent plus polluantes (utilisation de solvants). Les décharges couronne offrent de nombreuses possibilités pour le traitement des gaz et plus particulièrement les gaz polluants [37] et l'environnement [38]. Les géométries de réacteur permettant d'obtenir simultanément plusieurs décharges (système multi-impulsions) semblent les plus adaptées puisqu'elles autorisent des débits de gaz à traiter plus importants. Les applications de la décharge couronne actuellement les plus répondues sur un plan industriel sont soit des applications chimiques, soit des applications qualifiées à tort d'électrostatiques. En ce qui concerne les applications chimiques, celles qui connaissent déjà un grand développement industriel concernent surtout des procédés de fabrications ou de traitement. Elles utilisent, de façon plus ou moins spécifique suivant les cas, les différents types de particules réactives formées par la décharge dans les gaz plasmagènes. Les procédés de traitement par décharge de couronne s'appliquent en premier lieu au traitement superficiel de matière plasmagène, notamment par oxydation de surface.

Par ailleurs, la principale utilisation de la décharge couronne comme procédé de fabrication concerne la synthèse de l'ozone. Elle met profit le grand pouvoir de dissociation de la décharge couronne, permettant de fabriquer de l'ozone à partir d'un fort taux de production d'oxygène ou de l'air sec [39]. D'autre part, la décharge couronne est aussi employée dans les processus électrostatiques [40]. Elle permet de réaliser des équipements fiables et à coût réduit. Un avantage spécifique réside dans le fonctionnement à pressions faibles. Les applications dites électrostatiques, utilisent exclusivement les ions de la décharge, tantôt comme source de charges, tantôt comme source de transport de particules pour des procédés tel que :

- **Neutralisation** : La surface de l'avion se charge par frottement avec l'air. Les charges créées par effet couronne produit par des flèches disposées sur les ailes de l'avion éliminent par neutralisation les charges surfaciques.
- **Filtre électrostatique** : Le fil central produit par effet couronne des charges électriques négatives. Les grains de poussière qui se chargent négativement sont attirés et captés par le cylindre qui les empêche de ressortir. Le cylindre joue le rôle d'un filtre de poussières, lequel une fois saturé sera remplacé par un nouveau filtre.
- **Séparateur électrostatique** : Un mélange de particules granuleuses acquiert des charges électriques créées par effet couronne grâce à une électrode à pointes reliée à une source de haute tension négative. Ces particules se comportent différemment selon qu'elles sont isolantes ou métalliques et tombent dans des endroits différents.

Par contre, l'utilisation de la décharge couronne à des fins de diagnostic s'ouvre sur un domaine d'application encore peu exploré. L'idée n'est cependant pas nouvelle ; en sont témoins les compteurs **Geiger- Muller**, qui ont été longtemps utilisés pour la détection de particules ionisantes dans les domaines de radioactivité et de la physique nucléaire et dont le fonctionnement tirait profit du grand pouvoir de multiplication électronique de la décharge qui peut lui faire jouer un rôle d'amplificateur de courant [28].

I-3. L'Ozone :

La molécule d'ozone a été découverte en 1789 par le chimiste Hollandais **Marum** en faisant passer un courant électrique à travers de l'oxygène enfermé dans une éprouvette. Il relève une odeur spécifique comparable à celle de l'acide sulfureux ou du phosphore. L'éprouvette trempée dans le mercure lui permet d'observer que le volume d'oxygène diminue presque de moitié et que le mercure est très rapidement oxydé. Sans savoir ce que révélait son travail, il définit cette odeur comme étant celle de l'électricité et l'élément créé comme de l'acide azotique. Cette étude est reprise en 1839 par le chimiste allemand **Schonbein** qui, en approfondissant les recherches de **Van Marum**, parvient à isoler la molécule. Il la dénomma ainsi en se référant à la racine grecque *ozein* (exhaler une odeur, sentir). La formule de l'ozone, **O₃** n'a été déterminée qu'en 1865 par **Soret**, puis confirmée en 1867 par **Schönbein**. Ce dernier fut le premier à proposer une méthode quantitative de mesure de la concentration d'ozone basée sur des bandelettes de **KI (Iodure de Potassium)** exposées à une atmosphère ozonisée. Par la suite, c'est **Siemens** qui fabriqua le tout premier générateur d'ozone [41].

L'ozone est une molécule remarquable. Tout à la fois poison et protecteur de la vie continentale, cette molécule caractérise à elle seule toute la chimie atmosphérique. La molécule d'ozone est présente dans l'atmosphère terrestre à relativement haute concentration pour un oxydant (0.000004% tout de même au niveau de la surface). Elle symbolise à elle seule le pouvoir oxydant de notre atmosphère. Car si l'atmosphère terrestre contient plus de 20% d'oxygène moléculaire, c'est avant tout l'ozone et ses sous produits radicalaires qui la rendent réactive. Cette molécule occupe la deuxième place dans la classification des molécules oxydantes, juste derrière le dangereux fluor gazeux.

La teneur atmosphérique en ozone ne subit pas une décroissance régulière avec l'altitude, mais présente un maximum entre 20 et 30 **km**. 10% de l'ozone se situe dans la troposphère et 90% dans la stratosphère.

Fortement oxydante, elle dégrade dans les basses couches de l'atmosphère la matière organique et nuit au bon fonctionnement du vivant. Absorbant du rayonnement ultraviolet dans la haute atmosphère, la molécule d'ozone protège les organismes terrestres de ce rayonnement au pouvoir destructeur. Cette ambivalence en fait une molécule fascinante. Dès sa découverte, l'ozone a fasciné aussi bien les chercheurs que les industriels. Sa simplicité de fabrication, ses propriétés bactéricides et l'absence de sous-produits de dégradation ont fait tout de suite une molécule attrayante pour des applications industrielles avant qu'elle ne soit détrônée par le chlore [42].

I-3-1. Composition Chimique de l'Ozone :

L'ozone (**O₃**) est un allotrope de l'oxygène tout comme le diamant et le graphite sont des allotropes du carbone. Il est formé par l'association de trois atomes d'oxygène et se présente sous la forme d'un triangle isocèle d'angle au sommet de 116° 45' et de deux liaisons interatomiques de 1.278×10^{-10} m [43]. L'ozone est une molécule polaire avec un moment dipolaire de 0,53373 **D**. Sa structure chimique peut être représentée par un hybride de résonance de deux états métastables (en fait 4 par effet de symétrie) où chaque liaison chimique est une

alternance entre une simple et double liaison covalente, justifiée par une distance interatomiques comprise entre ces deux extrêmes (Cf. **Figure I-15**).

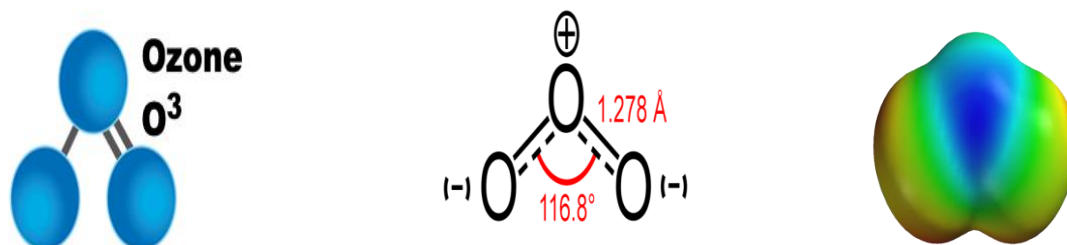


Figure I-15 : Structures Moléculaires de l'Ozone Montrant les Deux Formes Résonantes [41], [44].

I-3-2. Production Naturelle de L'Ozone :

I-3-2-1. Propriétés Physiques de l'Ozone :

Cette structure confère à cette molécule un caractère métastable dans les conditions ambiantes. A température ambiante, c'est un gaz qui prend une coloration bleue pâle à forte concentration. Il se liquéfie en un liquide bleu foncé à -111.9 °C et se solidifie à -192.5 °C . A température ordinaire, l'ozone a une odeur caractéristique et pénétrante et décelable à des teneurs de l'ordre de 0,01 à 0,05 ppm [43].

Quelques caractéristiques physiques et thermodynamiques de l'ozone sont indiquées sur le **Tableau I-4** :

| Symbole | O ₃ |
|---------------------------------|----------------------|
| Masse molaire | 47.9982 g/mol |
| Point de fusion | -197.2 °C |
| Point d'ébullition | -111.9 °C |
| Point critique | -12.1 °C à 5460 kPa |
| Poids spécifique du liquide | 1.574 kg/L à -183 °C |
| Pression Critique | 1.660 à 25 °C |
| Densité relative à air | 2.144 à 20 °C |
| Enthalpie standard de formation | +142,3 kJ/mol |
| Energie de dissociation | -144,8 kJ/mol |

Tableau I-4: Caractéristiques Physiques de l'Ozone [45].

I-3-2-2. Cycle de Formation de l'Ozone - Cycle de Chapman :

La création d'ozone par photo-dissociation de l'oxygène est le principal processus de formation de l'ozone stratosphérique, et donc de la très connue « *Couche d'Ozone* » selon les 5 réactions chimiques suivantes qui forment le **Cycle de Chapman** (Cf. Figure I-16) :

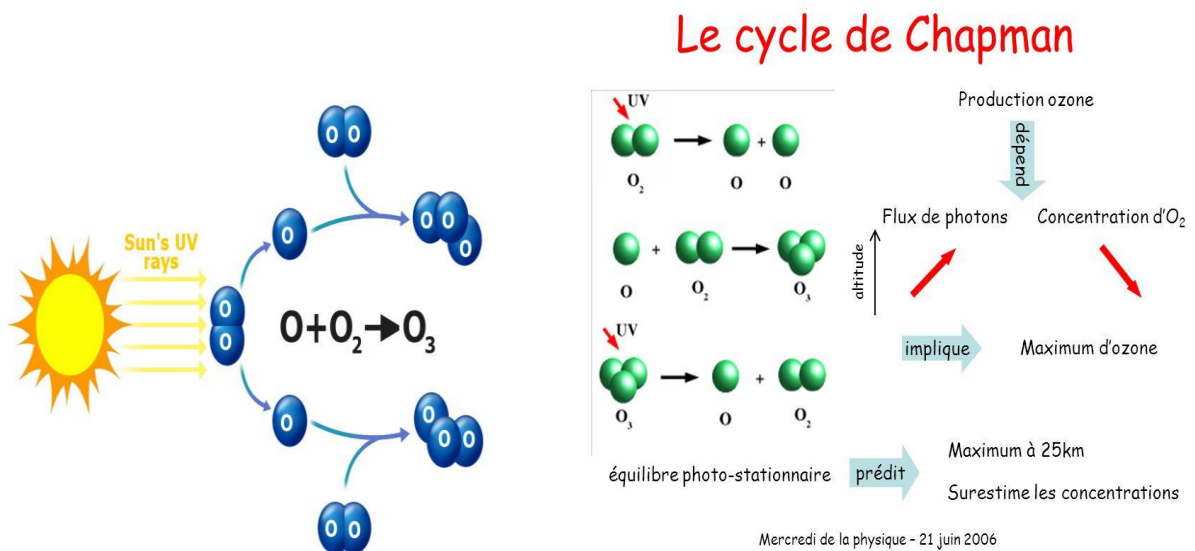
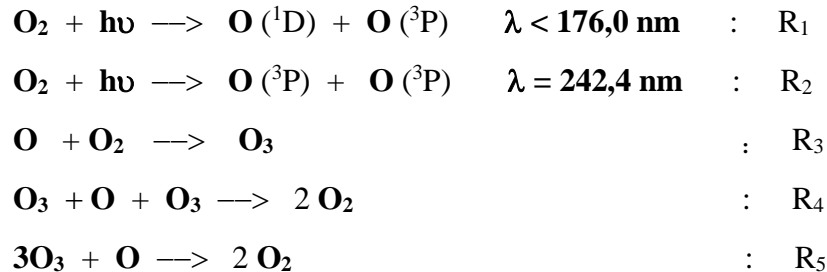


Figure I-16 : Cycles de Production Naturelle de l'Ozone- Cycle de Chapman [46], (47).

I-3-2-3. Production de l'Ozone – Générateurs d'Ozone -Ozoneurs:

I-3-2-3-1. Les Générateurs d'Ozone :

Etant donné sa durée de vie qui est relativement courte, l'ozone est toujours généré sur site grâce à un générateur d'ozone. Les deux principaux principes de génération d'ozone sont [48] :

- Les rayonnements (**UV**) (Lampes **UV**).
- Les décharges Couronne.
- Electro-chimiquement.

La plus avantageuse des méthodes est la génération d'ozone par décharge couronne. De nos jours, c'est aussi la plus courante. Ces avantages consistent en une plus grande durabilité de l'unité, une meilleure production d'ozone et un meilleur rapport coût/efficacité. La lumière (**UV**) peut être utilisable lorsque des petites quantités d'ozone sont voulues comme le cas des laboratoires par exemple [10].

I-3-2-3-2. Production de l'Ozone par La Décharge Couronne :

L'ozone est tout à fait aisément disponible dans la nature, le plus souvent en raison des éclairs qui se produisent pendant les orages. L'ozone se produit naturellement par le processus de dissociation des molécules d'oxygène en atomes qui se combinent avec d'autres molécules d'oxygène pour produire l'ozone et libèrent une quantité considérable de chaleur. La méthode de décharge électrique fonctionne suivant le même principe et la chaleur produite pendant ce processus est enlevée du générateur pour éviter la décomposition de l'ozone [49]. Plusieurs exemples de génération d'ozone par la décharge couronne sont donnés dans [50].

La seule technique permettant la production d'ozone en quantité industrielle ($> 2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) est la décharge électrique de type **décharge couronne** dans un gaz sec contenant de l'oxygène. Cette technique a pour principe d'appliquer une différence de potentiel alternative comprise entre 3 et 20 **kV** entre deux électrodes entre lesquelles circule le gaz [51].

Lors de la décharge couronne, un « *spark* » est créée à travers un diélectrique pour diffuser la décharge électrique à une large surface de rendement maximal. Il existe différents types de générateurs d'ozone par décharge couronne. Ils sont désignés par plusieurs appellations, mais sont identiques fondamentalement en utilisant les mêmes composants [52] :

- Cellule Couronne utilisant un diélectrique :
 - Le Diélectrique peut être du verre, de la céramique ou du quartz.
 - Le Diélectrique peut être conique ou plan.
- Un transformateur haute tension pour augmenter la tension de la décharge électrique.
- Une puissance d'alimentation pour réguler le transformateur haute tension.

Dans le générateur d'ozone, l'élément de décharge couronne fournit une charge capacitive. Ici, l'ozone est produit à partir de l'oxygène en tant que résultat direct de décharge électrique. Cette décharge couronne rompt la molécule stable d'oxygène et forme deux radicaux d'oxygène. Ces radicaux peuvent se combiner avec les molécules d'oxygène pour former l'ozone (**Cf. Cycle de Chapman**). La chaleur excessive des électrodes est souvent refroidie par l'eau de refroidissement, ou par l'air [53].

La majeure partie de l'énergie fournie est dissipée sous forme de chaleur apte à décomposer l'ozone produit de sorte que le contrôle de la température du plasma est primordial pour le rendement des générateurs d'ozone. Des moyens techniques répondent à cet impératif.

I-3-2-4. Décomposition et Destruction de l'Ozone :

I-3-2-4-1. La Durée de Vie de l'Ozone :

L'ozone a une tendance naturelle à se décomposer en dioxygène (O_2) et oxygène atomique (O) ou à réagir avec d'autres composés. Cette capacité à céder facilement un atome d'oxygène, lui confère un très fort pouvoir oxydant, juste après le fluor (F_2). L'ozone produit dans un générateur se dégrade immédiatement en oxygène. L'instabilité chimique du composé est l'une des causes de la dégradation naturelle de l'ozone. Le procédé est accéléré par la présence de parois. Les réactions d'oxydation avec les odeurs créent également des composés dégradant l'ozone [42].

Les facteurs influençant la décomposition de l'ozone dans l'eau sont :

- La température.
- Le pH.
- L'environnement.
- Les concentrations en matières dissoutes et la lumière (UV).

La demi-vie de l'ozone est fortement influencée par la température. Le **Tableau I-5** montre la demi-vie de l'ozone dans l'air et dans l'eau. Principalement, des températures plus élevées que $40^\circ C$ cause des demi-vies très courtes de l'ozone.

| Dans l'Air | | Dans l'Eau (pH 7) | |
|----------------|--------------|-------------------|----------|
| Température °C | Demi-vie | Température °C | Demi-vie |
| -35 | 18 jours | 15 | 30 min |
| -25 | 8 jours | 20 | 20 min |
| 20 | 3 jours | 25 | 15 min |
| 50 | 1.5 heures | 30 | 12 min |
| 120 | 1.5 secondes | 35 | 8 min |

Tableau I-5 : Demi-vie d'Ozone en fonction de la Température à la Pression Atmosphérique dans l'Air Sec et dans l'Eau (pH=7) [54].

Puisque l'ozone est très réactif dans un environnement aqueux, l'ozone peut oxyder les matériaux entre 10 à 1000 fois plus rapidement que la plupart des autres oxydants utilisés dans le traitement de l'eau [55].

I-3-2-4-2. Destruction de l'Ozone :

L'ozone se dégrade très vite mais il est néanmoins indispensable de pouvoir détruire l'ozone résiduel lorsque cette molécule est utilisée en industrie dans le but évident de protection du personnel. L'ozone peut être dégradé en dioxygène par différentes façons [41] :

- Destruction thermique : les destructeurs thermiques d'ozone sont utilisés pour de grandes concentrations d'ozone. Le principe est simple : l'ozone est chauffé jusqu'à la température

de 350 °C pendant un certain temps, ce qui réduit sa demi-vie à quelques millisecondes. Les molécules d'ozone sont alors dégradées en dioxygène.

- Utilisation de catalyseurs : la destruction d'ozone au moyen de catalyseurs est la plus utilisée. C'est une réaction catalytique exotherme. L'oxyde de magnésium et une solution à 2 % de **KI** sont parmi les catalyseurs les plus répandus.
- Utilisation de charbon actif : celui-ci est utilisé pour des concentrations très basses (0,1 à 0,3 **ppm** d'ozone ambiant). En effet, avec des concentrations plus élevées en ozone ou lorsque l'ozone est produit à partir de dioxygène concentré, le charbon actif peut déclencher une combustion.
- L'ozone résiduel peut également être rejeté dans l'atmosphère après dilution dans un grand volume d'air, opération réalisée par de puissants ventilateurs.

I-3-3. Les Avantages et les Inconvénients de l'Utilisation de l'Ozone :

L'ozone est un oxydant et un désinfectant puissant. Il présente certains avantages par rapport à d'autres oxydants habituellement utilisés dans l'industrie, en particulier le chlore [56].

- C'est l'un des désinfectants les plus puissants. Son potentiel d'oxydation (ou potentiel redox) de 2,07 est très largement supérieur à celui du chlore qui est de 1,35. Cela revient à dire que l'ozone oxydera des éléments qui ne l'auraient pas été par le chlore, d'où des temps de contact bien plus courts pour un même résultat de désinfection [41].
- L'ozone est un assemblage de 3 atomes d'oxygène, qui une fois produit n'aura qu'une priorité : oxyder tout ce qu'il rencontre (murs, machines, sols, personnel et même bactéries ambiantes et odeurs) en se dégradant en dioxygène. D'où aucun résidu dû à la dégradation de l'ozone et surtout demi-vie extrêmement courte en industrie (quelques minutes voire quelques secondes en pratique). Dans l'eau, l'ozone tend à redevenir de l'oxygène ne laissant ici non plus aucun résidu, il peut dès lors être utilisé pour le traitement d'eau ultra-pure .
- Contrairement aux autres techniques de désinfection, l'utilisation d'ozone ne nécessite pas de stockage de produits dangereux puisqu'il est produit directement sur place et uniquement lorsque l'on en a besoin, conséquence directe de son instabilité [57].

De manière générale, les inconvénients en sont [57] :

- Le coût des équipements de production d'ozone, comparés à d'autres méthodes.
- Impossibilité de stocker l'ozone sous forme gazeuse ou dissous dans l'eau car il se dégrade très vite.
- La toxicité de l'ozone, qui nécessite des mesures de sécurités plus strictes : détection d'ozone gazeux ambiant par un ozomètre à ozone gazeux capable d'arrêter la production du générateur dès que le seuil de 0,3 **ppm** dans l'air est dépassé, un destructeur d'ozone résiduel (thermique ou à catalyseur), voire des masques spécifiques pour la protection du personnel.
- La consommation d'énergie due à la production d'ozone par décharge électrique.

- **Effets sur la Santé [58]** : L'ozone est un gaz capable de pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire. Il provoque, à de fortes concentrations :
 - Une inflammation et une hyperactivité bronchique.
 - Des irritations du nez et de la gorge surviennent généralement, accompagnées d'une gêne respiratoire.
 - Des irritations oculaires sont aussi observées.
 - Les effets de l'ozone sont aggravés avec les efforts physiques intenses, qui augmentent le niveau d'air inhalé et donc l'ozone.
- **Effets sur l'Environnement [58]** : Une exposition de quelques heures à des concentrations d'ozone supérieures à 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ suffit à provoquer l'apparition de nécroses sur les feuilles des plantes les plus sensibles. Au niveau physiologique, l'ozone altère les mécanismes de la photosynthèse et de la respiration, diminuant ainsi l'assimilation carbonée de la plante.

I-3-4. Les Applications Industrielles de l'Ozone:

L'ozone à plusieurs applications dans différents domaines dont voici une liste non exhaustive :

- Bains thermaux et piscines [59].
- Traitement de l'eau d'irrigation et eaux usées [60].
- Traitement de l'eau potable [61].
- La purification de l'eau, la désinfection [62].
- Suppression des odeurs dans l'air [63].
- L'oxydation des polluants inorganiques incluant le fer, le manganèse, et le sulfure [64].
- L'oxydation des micropolluants organiques [65].
- L'oxydation des polluants phénoliques et quelques pesticides [66].
- Procédés d'oxydation industriels et le traitement des déchets dans l'industrie [67].
- La stérilisation dans le domaine médical [68].
- Ozonothérapie [69].
- Procédés de blanchiment : pour le lavage de linge blanc dans les installations commerciales ou hospitalières [70].
- La conservation des aliments [71].
- Dans l'industrie agroalimentaire, pour la désinfection des chambres froides ou de produits alimentaires comme des légumes, des fruits, de la viande ou du poisson par bain d'eau ozonée. L'utilisation d'eau ozonée permet de ne modifier ni le goût ni l'aspect des aliments [72].
- Dans l'agriculture pour l'éradication des insectes (*Sitophilus sp.*, *Tribolium sp.*, etc.) au niveau du stockage des grains (blé, orge, etc.) par ozone gazeux. De plus, des recherches sont en cours pour la désinfection des grains au niveau des contaminants fongiques (*Fusarium*, *Alternaria*, [73], etc.)
- En micro-électronique, les *wafers* destinés à la fabrication de circuits intégrés sont lavés avec de l'eau ozonée avec pour objectif l'élimination de traces éventuelles de matières organiques [74].

- En papeterie, l'ozone est employé comme agent de blanchiment alternatif au chlore [75].
- L'eau ozonée est un moyen simple à mettre en œuvre pour la destruction de bio-films dans des conduites [76].

I-4. Conclusion du Chapitre 1:

Dans ce 1^{er} chapitre, nous avons rappelé quelques notions de base sur les caractéristiques et les paramètres définissant les plasmas en général, sur leurs propriétés électriques ainsi que les différentes collisions mises en jeu dans cet état de la matière. Nous avons par la suite justifié le choix du domaine des plasmas en montrant leurs intérêts par l'explication de quelques exemples d'applications industrielles et les améliorations qu'a apporté l'utilisation des procédés plasmas aux techniques incontestables déjà applicables dans l'industrie. Les améliorations futures des applications plasmagènes, passent impérativement par un meilleur contrôle et une meilleure compréhension de la décharge et de ses interactions avec les électrodes., nous avons aussi présenter une description détaillée des décharges électriques notamment celles de type couronne auquel nous nous intéressons dans ce mémoire, dans le but de comprendre les phénomènes qui régissent leurs différentes régions caractéristiques afin d'exploité les atouts de la technologie dite des plasmas froids. Dans une autre partie, nous avons présenté la molécule d'ozone, sa composition, ses propriétés physiques et chimiques ainsi que sa durée de vie. Par ailleurs, le cycle de formation et de décomposition naturel et artificielle de l'ozone dans l'atmosphère est donné.

Références Bibliographiques :

1. **J. M. Rax** : " *Physique des Plasmas – Cours et Applications* ", 2^{ème} Edition, **Dunod, 2005, (France)**.
<http://www.wearealgerians.com/up/uploads/139904497351222.pdf>
2. **S. Mazevet** : " *Introduction à la Physique des Plasmas* ", Notes de Cours, Commissariat à l'Energie Atomique, Orsay, **2009, (France)**.
<http://hebergement.u-psud.fr/m2apim/cours/cours%20APIM-2/cours1.pdf>
3. **Site Web** : https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89tat_plasma
4. **Site Web** : https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_des_plasmas
5. **Site Web** : http://s3.e-monsite.com/2011/01/17/01/resize_550_550//plasma2.png
6. **Site Web** : <http://www.inexplique-endeat.com/article-plasma-le-4eme-etat-de-la-matiere-110355221.html>
7. **E. Leysse** : " *Analyse de la Phase d'Excitation des Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) dans le Xénon : Rôle des Etats Excités Supérieurs* ", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, **2013, (France)**.
<http://thesesups.ups-tlse.fr/2117/1/2013TOU30144.pdf>
8. **Site Web** : https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_des_plasmas
9. **Site Web** : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Etats_matiere-fr.svg
10. **M. Benyamina**: " *Etude de la Production de l'Ozone dans les Décharges Couronnes* ", Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle LMD, Université d'Oran, **2014, (Algérie)**.
http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1108
11. **B.Y. Kraloua** : " *Modélisation Bidimensionnelles des Décharges Electriques à Basse Pression : Modèle Fluide du Deuxième Ordre* ", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies- USTO-MB d'Oran, (Algérie).
http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1004
12. **M. AbdelSalam , D. Wiitanen** : " *Calculation of Corona Onset Voltage for Duct-Type Precipitators* ", **IEEE Transactions on Industry Applications**, Vol. 29, n°2, **1993**, pp. 274-280, (USA).
<https://ieeexplore.ieee.org/document/216532/>

13. **J.R. Hollahan, A.T. Bell** : "*Techniques and Applications of Plasma Chemistry*", 1^{ère} Edition, **Wiley**, 1974, (USA).
<https://www.amazon.com/Techniques-Applications-Plasma-Chemistry-Hollahan/dp/0471406287>
14. **Site Web** : <http://ece-events.unm.edu/icops-beams2014/img/lowtemp6.png>
15. **Y. Bourek** : "*Etude de la Décharge Electrique par l'Intelligence Artificielle*", Université de Batna, 2016, (Algérie).
http://eprints.univ-batna2.dz/314/1/These_Yacine%20BOUREK.pdf
16. **L. B. Loeb** : "*Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*", **John Wiley and Sons**, 1939, (USA).
https://books.google.dz/books/about/Fundamental_Processes_of_Electrical_Disc.html?id=m3LPAAAAMAAJ&redir_esc=y
17. **H. Tebani** : "*Modélisation Tridimensionnelle de la Décharge Luminescente Basse Pression*", Thèse de Doctorat, Université de Science et Technologie d'Oran USTO-MB, 2015, (Algérie).
https://www.univ-usto.dz/images/coursenligne/These_H_TEBANI.pdf
18. **F. Koliatene** : "*Contribution à l'Etude de l'Existence des Décharges dans les Systèmes de l'Avionique*", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2009, (France).
http://thesesups.ups-tlse.fr/496/1/Koliatene_Flavien.pdf
19. **R. Araria** : "*Modélisation d'une Décharge Luminescente à Pression Atmosphérique*", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies d'Oran USTO-MB, 2013, (Algérie).
http://dspace.univ-usto.dz/bitstream/123456789/119/3/ARARIA_R_these.pdf
20. **R. Brandenburg** : "*Dielectric Barrier Discharges: Progress on Plasma Sources and on the Understanding of Regimes and Single Filaments*", **IOP**, Plasma sources Sciences and Technologies, Vol. 26, 2017, pp. 1-29, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/aa6426/pdf>
21. **H. Shibata, R. Takaki** : "*A Novel Method to Predict Current Voltage Characteristics of Positive Corona Discharges Based on a Perturbation Technique. I. Local Analysis*", **AIP Advances**, 2017, Vol. 7, (USA).
<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4995025>
22. **J.P. Booth, G. Curley, D. Marić, P. Chabert** : "*Dual-Frequency Capacitive Radiofrequency Discharges : Effect of Low-Frequency Power on Electron Density and Ion Flux*", **Plasma Sources Science and Technology**, 2009, Vol. 19, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/19/1/015005/meta>
23. **A. Tsuji, Y. Yasaka, S.Y. Kang, T. Morimoto, I. Sawada** : "*A Practical Simulation Scheme for Slot-Excited Microwave Plasma Reactor Equipped with Dual Shower Plate*", **Thin Solid Films**, 2008, Vol. 516, n° 13, pp 4368-4373, (Allemagne).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007016720>
24. **Gennady A. Mesyats**, "*Pulsed Power*", 1^{ère} Edition, **Springer**, 2007, (USA).
<https://link.springer.com/content/pdf/bfm%3A978-0-306-48654-8%2F1>
25. **W. Abdelkrim** : "*Etude de l'Influence du Champ Electrique Réduit sur la Synthèse d'Ozone dans un Plasma Hors Equilibre*", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2016, (Algérie).
<http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/8842/1/Etude-de-l'influence-du-champ-electrique-reduit-sur-la-synthese.pdf>
26. **G. Le Roy, C. Gary, B. Hutzler, J. Lalot, Ch. Dubanton** : "*Les Propriétés Diélectriques de l'Air et les Très Haute Tension*", 1^{ère} Edition, **Eyrolles**, 1984, (France).
<http://www.worldcat.org/title/proprietes-dielectriques-de-lair-et-les-tres-hautes-tensions/oclc/21896248>
27. **J. Meeks, J. D. Craggs** : "*Electrical Breakdowns of Gases*", **John Wiley and Sons**, 1978, (USA).
https://books.google.dz/books/about/Electrical_breakdown_of_gases.html?id=1Xp5AAAAIAAJ&redir_esc=y
28. **M. Coulibaly** : "*Caractérisation des Décharges Electriques se Propageant aux Interfaces Gaz/Solide – Relation entre Propriétés des Matériaux et Dimension Fractale*", Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2009, (France).
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00419967/document>
29. **A. Bouarouri** : "*Développement d'un Chargeur à Décharge Couronne pour la Mesure à 10 Hz de la Concentration d'Aérosol Atmosphérique*", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 2014, (France).
http://www.irsn.fr/FR/Larecherche/Formation_recherche/Theses/Theses-soutenues/DSU/Documents/2014-These-Bouarouri.pdf
30. **I.S. Medjahdi** : "*Modélisation de la Cinétique Chimique dans la Réduction des Oxydes d'Azote par Décharge Couronne*", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009, (Algérie).

- <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/7144/1/MODELISATION-DE-LA-CINETIQUE-CHIMIQUE-DANS-LA-REDUCTION-DES-OXYDES-DAZOTE-PAR-DECHARGE-COURONNE.pdf>
31. **Site Web** : https://www.researchgate.net/figure/a-Instantaneous-corona-current-for-a-mono-tip-corona-discharge-compared-with-the_fig6_230906791
 32. **Site Web** : <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/1024/8/CHAPITRE1.pdf>
 33. **A. Mraïhi** : "Réalisation, Caractérisation et Bilan Energétique des Réacteurs Corona Mono et Multi-pointes dans l'Air à la Pression Atmosphérique pour Application à la Décontamination", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, **2012**, (France).
<http://thesesups.ups-tlse.fr/1825/1/2012TOU30189.pdf>
 34. **T. Bezanahary** : "Modélisation du Comportement de la Colonne Positive d'un Plasma de Décharge dans les gaz Rares Purs : Application à l'Etude des Lampes Basse Pression sans Mercure", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, **2003**, (France).
<http://www.worldcat.org/search?q=no%3A492697660>
 35. **D. Dubois** : "Réalisation et Caractérisation d'un Réacteur Plasma de Laboratoire pour des Etudes sur la Dépollution des Gaz d'Echappement", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, **2006**, (France).
<http://www.theses.fr/2006TOU30139>
 36. **I. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. V. Mullen** : "Gas Discharge Plasmas and their Applications", Spectrochimica Acta Part B, Vol. 57, **2002**, pp. 609-658, (Allemagne).
 37. **Y. N. Jaffre** : "Maîtrise des Décharges Couronne dans un Gaz en Ecoulement: Vers le Traitement des Gaz d'Echappement", Thèse de Doctorat, Université de Lyon, **2008**, (France).
http://bibli.ec-lyon.fr/exl-doc/TH_T2195_yjaffre.pdf
 38. **A. Chollet** : "Étude Expérimentale et Théorique de la Fragmentation de Composés Organiques Volatils pour des Applications Environnementales", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, **2015**, (France).
<http://www.theses.fr/2015PA112029.pdf>
 39. **K. Yanallah** : "Etude Expérimentale et par Modélisation 1D et 2D de la Production de L'ozone dans une Décharge Electrique Couronne Négative et son Absorption par les Parois", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie d'Oran USTO-MB, **2010**, (Algérie).
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.531.3082&rep=rep1&type=pdf>
 40. **M. Rezzouga, A. Tilmatine, R. Gouri, K. Medles, L. Dascalescu** : "Experimental Modeling of High-Voltage Corona Discharge Using Design of Experiments", Frontiers of Electrical and Electronic Engineering in China, **2007**, Vol.2, n° 2, pp. 139-143, (Chine).
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11460-007-0026-7>
 41. **Site Web** : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ozone>
 42. **Site Web** : <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/chimie-ozone-coeur-chimie-atmospherique-771/>
 43. **Site Web** : <https://hamza-mlik.fr/gd/L%26%238217%3Bozone-au-coeur-de-la-chimie-atmosph-e2-rique.htm>
 44. **Site Web** : https://www.ozwater.fr/sterilisateur-uvc-comprendre-lozone-pxl-46_65.html
 45. **Site Web** : <https://www.lenntech.fr/ozone/ozone-proprietes.htm>
 46. **Site Web** : <https://www.scienceabc.com/eyeopeners/why-is-the-ozone-layer-higher-up-in-the-atmosphere-than-oxygen.html>
 47. **Site Web** : <https://www.123rf.com/clipart-vector/ozone.html>
 48. **S.Hadj-Ziane, B. Held, P. Pignolet, R. Peyrous, C. Coste** : "Ozone Generation in an Oxygen-Fed Wire-to-Cylinder Ozonizer at Atmospheric Pressure", Journal of Physics, Part D: Applied Physics, **1992**, Vol. 25, pp. 677-685, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/25/4/014/meta>
 49. **I. H. Bouhadba** : "Etude de la Production de l'Ozone et du Traitement des Molécules NO_x dans le Mélange N₂/O₂ par Décharge Electrique Pulsée", Mémoire de Magister, Université Sciences et Technologies d'Oran- USTO-MB, **2015**, (Algérie).
http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1132
 50. **J. D. Skalny, S. Matejcik, T. Mikoviny, S. Eden, N. J. Mason** : "Ozone Generation in a Negative Corona Discharge Fed with N₂ and O₂", Journal Of Physics, Part D: Applied Physics, **2004**, Vol. 37, pp. 1052-1057, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/37/7/016/meta>
 51. **Web** : <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/oxydation-desinfection/oxydation-et-desinfection-par-l-ozone/generation-d-ozone>
 52. **Site Web** : <http://www.oxidationtech.com/blog/ozone-production-from-corona-discharge/>
 53. **Site Web** : <https://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/generation/ozone/ozone-generation.htm>
 54. **Site Web** : <https://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/decomposition/ozone/ozone-decomposition.htm>

55. **B. Mennad** : " *Etude de la Cinétique d'une Décharge Couronne pour la Production de l'Ozone et l'Influence de la Nature des Parois sur la Décomposition de cette Molécule* ", Thèse de Doctorat, Université de Sciences et Technologies d'Oran USTO-MB, **2015**, (Algérie).
https://www.univ-usto.dz/images/coursenligne/Thesis_MENNAD.pdf
56. **G. Trédaniel** : " *Les Bienfaits de l'Ozone* ", Edition **Pierre Corson**, **1998**, (France).
<http://www.editions-tredaniel.com/les-bienfaits-de-lozone-p-196.html>
57. **Site Web** : <https://c-est-quoi.fr/fr/definition/ozone>
58. **Site Web** : <http://www.air-lorraine.org/l-air-en-lorraine/les-polluants/ozone>
59. **Site Web** : <http://pages.rts.ch/emissions/abe/511902-bains-thermaux-et-piscines-chaudes-cultures-de-bacterie.html>
60. **C. Gottschalk, J.A. Libra, A.Saupe** : " *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications* ", 2^{ème} Edition, **Wiley & Sons**, **2009**, (USA).
https://books.google.dz/books?id=Vvq5CwAAQBAJ&pg=PP1&pg=PP1&dq=C.+Gottschalk,++J.A.+Libra,+A.Saupe&source=bl&ots=1aWYW_BxOj&sig=mePsojIj5kHm0Zd5mfimlj6qBH4&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKewjE3qmNzd3bAhXXK6xQKHRdMA8wQ6AEIOjAD#v=onepage&q=C.%20Gottschalk%2C%20J.A.%20Libra%2C%20A.Saupe&f=false
61. **U. Von Gunten** : " *Cinétiques d'Oxydation et Formation de Produit* " Ozonation de l'eau potable. Part I", Water Research, **2003**, (USA).
<http://www.alzheimer.rediris.es/pub/bscw.cgi/d422214/ozono%201.pdf>
62. **J Drimal, J. Janca** : " *Biological Purification of Water by an Ozoniser with a Discharge Tube Electrode* ", Journal of Physics, Part D: Applied Physics, **1990**, Vol. 23, pp. 7-11. (UK).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/23/1/002/meta>
63. **W.J. M. Samaranayake, W.J.M., Y. Miyahara, T. Namihira, S. Katsuki, R. Hackam, H. Akiyama** : " *Ozone Generation in Dry Air Using Pulsed Discharges with and Without a Solid Dielectric Layer* ", IEEE Transactions on Dielectric and Electric Insulation, **2001**, Vol. 8, n°4, pp. 687-697, (USA).
https://www.researchgate.net/publication/3340036_Ozone_generation_in_dry_air_using_pulsed_discharges_with_and_without_a_solid_dielectric_layer
64. **K. H. Becker** : " *The Use of Non Thermal Plasmas In Environmental Applications* ", **Springer-Verlag Berlin Herdelberg**, **2010**, (USA).
<https://nyuscholars.nyu.edu/en/publications/environmental-applications-of-non-thermal-plasmas>
65. **Z. François** : " *Modélisation du Traitement de Micropolluants Organiques par Oxydation Electrochimique* ", Thèse de Doctorat, Université de Québec, **2011**, (Canada).
<http://espace.inrs.ca/1732/1/T000566.pdf>
66. **A. Kesraoui-Abdesslam** : " *Dégradation des Pesticides Chlortoluron, Carbofurane et Bentazone en Milieux Aqueux par les Procédés d'Oxydation Avancée* ", Thèse de Doctorat, Université de Tunis, **2008**, (Tunisie).
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00470543/document>
67. **T. F. de Oliveira Penalver** : " *Etude d'un Procédé de Dépollution Basé sur le couplage Ozone/Charbon Actif pour l'Elimination des Phtalates en Phase Aqueuse* ", Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, **2011**, (France).
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00674791/document>
68. **X. Lei** : " *Sterilization of E. coli Bacterium with an Atmospheric Pressure Surface Barrier Discharge* ", Chinese Physics, **2004**, Vol. 13, n° 6, (Chine).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1009-1963/13/6/022>
69. **Site Web** : https://www.css.ch/fr/home/privatpersonen/medizinische_beratung/ratgeber/komplementaermedizin/ozontherapie.html
70. **F. Pouyet** : " *Nouvelles Conditions d'Utilisation de l'Ozone dans le Blanchiment des Pâtes Cellulosiques. Application à la Mise au Point d'un Procédé de Blanchiment Vert* ", Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, **2014**, (France).
<http://www.theses.fr/2014GRENI032>
71. **Site Web** : <https://www.lenntech.fr/ozone-fruits-legumes.htm>
72. **S. Christians** : " *Nouvelles Technologies Alternatives à la Désinfection Chimique Intérêts, Limites, Avenir* ", WorkShop EcoSec, **Clermond-Ferrand**, **2015**, (France).
https://www.anses.fr/fr/system/files/4_2015_10_01_Adiv_SC.pdf
73. **Site Web** : <https://wikivisually.com/lang-fr/wiki/Ozone>
74. **S. Bernardini, M. Benchekroun, T. Fiorido, Kh. Aguir, M. Bendahan, S. BenDkhil, M. Gaceur, J. Ackermann, O. Margeat, C. Videlot-Ackermann** : " *Ozone Sensors Working at Room Temperature Using Zinc Oxide Nanocrystals Annealed at Low Temperature* ", Proceedings of XXXI Conference on Euroensors, **Paris**, **2017**, Vol. 1, n° 4, pp. 3- 6, (France).
www.mdpi.com/2504-3900/1/4/423/pdf
75. **Site Web** : <https://c-est-quoi.fr/fr/definition/ozone>
76. **Site Web** : <http://ekldata.com/g8JJm8xhLgnkINVR2XFpCIIWMIY/u-est-ce-que-l-ozone.pdf>



Chap. 2 :

Modélisation Mathématique.

*Une Théorie Nouvelle ne Triomphe jamais. Ce sont
ses Adversaires qui Finissent par Mourir.
Max Planck*

II-1. Introduction :

La complexité des phénomènes mis en jeu et leur couplage rend extrêmement difficile la description complète de la décharge électrique. Certaines méthodes expérimentales peuvent fournir les éléments essentiels à la compréhension des phénomènes physiques dus à une décharge électrique confinée dans un réacteur à plasma où les différentes espèces chimiques chargées et éventuellement neutres dans le cas d'une ionisation partielle. En utilisant seulement les modèles monodimensionnels de décharge, nous pouvons obtenir des informations sur le comportement général du système et du circuit électrique extérieur. Pour un réacteur donné, des modèles bidimensionnels plus précis de plasma sont employés pour prévoir avec une grande précision les taux de déposition et la modification de sa composition chimique, les tensions de gaine et l'interaction des particules chargées avec les parois, la distribution spatiale des radicaux, etc. [1].

L'étude de la dynamique des décharges électriques dans leur globalité est évidemment fort complexe, c'est pourquoi dès que les codes appropriés furent développés, de nombreuses simulations numériques sont venues compléter les recherches analytiques et expérimentales concernant ces particules. Les simulations présentent en effet des propriétés que l'on peut comparer directement avec les expériences. Dans la littérature, les propriétés physico-chimiques de beaucoup de décharges sont complètement décrites par les équations **Boltzmann** couplées avec l'équation **Poisson** pour la détermination du champ électrique [2], [3].

II-2. Equations de Base décrivant l'Evolution des Particules dans un Plasma :

Un plasma peut contenir des électrons, des ions et des neutres (molécules et/ou atomes) dans leur état fondamental ou excité. Ces particules peuvent transférer leur énergie cinétique par collisions élastiques et/ou inélastiques contribuant à la perte ou la génération de nouvelles espèces [4].

II-2-1. Equation de Boltzmann :

Pour suivre l'évolution cinétique des particules plasmas (électrons, ions et neutres), on définit une fonction locale $f(\vec{r}, \vec{w}, t)$ qui représente la fonction de distribution de vitesse d'une collection de n particules de masse m . L'évolution de cette fonction de distribution dans tout l'espace obéit à l'équation de **Boltzmann** [5], qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll}$$

(II.1)

$f(\vec{r}, \vec{w}, t)$: représente la fonction de distribution de vitesse d'un ensemble de n particules de masse m .

\vec{w} : représente la vitesse particulaire.

$\frac{\vec{F}}{m}$: 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.

$\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t)$: représente le taux de variation de la fonction de distribution due aux collisions.

L'équation de **Boltzmann** est une équation intégral-différentielle de la théorie cinétique qui décrit l'évolution d'un gaz peu dense hors d'équilibre. Elle permet notamment d'étudier la relaxation du gaz d'un état d'équilibre local vers l'équilibre global caractérisé par la distribution de **Maxwell** des vitesses.

II-2-2. La Fonction de Distribution de Maxwell-Boltzmann :

On dit que la fonction de distribution est en état d'équilibre thermodynamique quand la solution de l'équation de **Boltzmann** est indépendante du temps en absence de toute force extérieure [5]. Dans ce cas, les particules en interaction ne causent aucun changement à la fonction de distribution avec le temps et il n'existe aucun gradient de densité des particules dans l'espace.

A cet égard, la solution de l'équation de **Boltzmann** correspond à l'équilibre thermodynamique local (**E.T.L**) et conduit à une fonction de distribution de **Maxwell** quel que soit le type de particules considérées, appelée la fonction de **Maxwell- Boltzmann** ou la fonction de distribution de vitesse **Maxwellienne** déterminée par [6] :

$$f(w) = n \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m w^2}{2 k_B T} \right) \quad (II.2)$$

n : Densité de particules.

m : masse de la particule.

W : Vitesse de la particule.

T : Température (°K)

k_B : Constante de **Boltzmann**.

II-3. Equations Mathématiques Régissant la Cinétique des Espèces Créées dans le Plasma de Décharge Electrique - Modèle Hydrodynamique Fluide [7] :

Dans cette partie, on présente les équations mathématiques qui régissent la cinétique des espèces créées dans le plasma de décharge électrique et plus particulièrement la décharge couronne. Il met l'accent sur la description de l'équation de **Boltzmann**. L'état stationnaire de la décharge couronne est décrit par les équations de continuité couplées à l'équation de **Poisson** [7].

II-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 [7].

Cette modélisation doit prendre en compte les différents effets induits par le passage d'une décharge couronne dans un gaz. L'interaction des particules chargées avec les molécules majoritaire du gaz modifie la composition du gaz (en créant notamment des radicaux) et induit donc une forte activité chimique dans le mélange. La modélisation post-décharge du gaz neutre réactif doit donc inclure l'ensemble de ces phénomènes. Toutefois, et par un souci de simplification, nous supposons que le gaz n'a pas de mouvement convectif initial et que les gradients de pression sont inexistantes. Ces hypothèses sont valables dans le volume de la décharge loin de l'anode. Dans ce cas, la dynamique du gaz neutre réactif se modélise à l'aide des équations de conservation de la densité de chaque espèce qui compose le mélange et de l'équation d'évolution de la température du gaz [8].

II-3-2. Equation de Transport de la Quantité $\varphi(\vec{w})$:

Considérons une fonction $\varphi(\vec{w})$ qui peut être un scalaire, un vecteur ou un tenseur et multiplions l'éq. (II.1) par $\varphi(\vec{w})$ et intégrons dans tout l'espace des vitesses:

$$\iiint_{(w)} \left[\frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \vec{w} \cdot \vec{\nabla}_r f(\vec{r}, \vec{w}, t) + \frac{\vec{F}}{m} \vec{\nabla}_w f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right] \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} \varphi(\vec{w}) d^3 \vec{w} \quad (II.3)$$

Si on définit $\langle \varphi(\vec{w}) \rangle$ par :

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

$n(\vec{r}, t)$: représente la densité des espèces.

En développant le 1^{er} membre de l' éq. (II.3) en supposant que :

$$\frac{\partial w_i}{\partial r_i} = 0 \quad \text{pour} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.5.a})$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial w_i} = 0 \quad \text{pour} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.5.b})$$

Par conséquent, l' éq. (II.6) de transport de la quantité $\varphi(\vec{w})$ s'écrit alors:

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

II-3-3. Les Equations Fondamentales de Conservation :

II-3-3-1. Equation de Conservation de la Densité $n(\vec{r}, t)$:

Si on pose dans l' éq. (II.6) $\varphi(\vec{w}) = 1$ et $\langle \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle = V(\vec{r}, t)$, on obtient alors la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \left\{ n(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \right\} = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3 w \quad (\text{II.7})$$

Dans cette équation $V(\vec{r}, t)$ représente la vitesse moyenne macroscopique de l'ensemble. Elle s'écrit en notation condensée :

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot \left\{ n(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \right\} = S \quad (\text{II.8.a})$$

$$\text{Où} \quad S = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3 w \quad (\text{II.8.b})$$

L' **éq. (II.8.a)** est l'équation bien connue de conservation de la densité $n(\vec{r}, t)$ de particules, si les interactions entre particules ne changent pas leur nombre, par conséquent $S = 0$. Dans le cas contraire, qui est celui des décharges dans les gaz, S est le bilan des processus de créations et pertes des particules par ionisation, attachement, détachements et échanges des charges.

II-3-3-2. Equation de Conservation de la Quantité de Mouvement :

Si on pose dans l' **éq. (II.6)** $\varphi(\vec{w}) = m \vec{w}$, quantité de mouvement d'une particule de masse m et de vitesse \vec{w} .

Si $\vec{V}(\vec{r}, t) = \langle \vec{w}(\vec{r}, t) \rangle$ on peut écrire $\vec{w}(\vec{r}, t) = \vec{V}(\vec{r}, t) + \vec{u}(\vec{r}, t)$, où $\vec{u}(\vec{r}, t)$ est vitesse d'agitation thermique avec $\langle \vec{u}(\vec{r}, t) \rangle = 0$. L'équation de transport de la quantité de mouvement décrit l'évolution spatio-temporelle de la vitesse moyenne $\vec{V}(\vec{r}, t)$ par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ m n(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) \right\} + \vec{\nabla}_r \cdot \left\{ n(\vec{r}, t) m V(\vec{r}, t) V(\vec{r}, t) + \overline{\Psi}(\vec{r}, t) \right\} - \left\{ \frac{\vec{F}}{m} m n(\vec{r}, t) \right\} \\ = \iiint_{(w)} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} m \vec{w} d^3 w \end{aligned} \quad (\text{II.9.a})$$

$$\text{Avec} \quad \overline{\Psi}(\vec{r}, t) = m n(\vec{r}, t) \langle \vec{u} \vec{u} \rangle \quad (\text{II.9.b})$$

Il désigne le tenseur de pression cinétique qui serait nul si toutes les vitesses des particules considérées étaient égales à leur vitesse moyenne.

II-3-3-3. Equation de Conservation de l'Energie :

Posons $\varphi(\vec{w}) = \frac{1}{2} m w^2$ dans l' **éq. (II.6)** on obtient l'équation de conservation de l'énergie sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \{W_{th} + W_c\} + \vec{\nabla}_r \cdot \left\{ (W_{th} + W_c) \vec{V}(\vec{r}, t) \right\} + \vec{\nabla}_r \cdot \vec{Q} + \vec{\nabla}_r \cdot \left(\bar{\Psi} V(\vec{r}, t) \right) \\ = \iiint_{(w)} \frac{1}{2} m w^2(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{w}, t) \right\}_{coll} d^3 w + n(\vec{r}, t) \vec{F} \cdot \vec{V}(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (II.10)$$

Avec :

W_c : est l'énergie due à la vitesse d'ensemble (énergie cinétique du gaz).

W_{th} : est l'énergie due à la vitesse d'agitation thermique (énergie interne du gaz).

\vec{Q} : est le flux de chaleur

II-3-3-4. Equations 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:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \text{div} \left(n_j V_j(T) \right) = S_j(T) \quad (II.11)$$

Avec,

n_j : représente la densité de l'espèce j .

$\frac{\partial n_j}{\partial t}$: représente le taux de variation temporelle de la densité de l'espèce j .

T : représente la température du gaz.

$\text{div} \left(n_j V_j(T) \right)$: représente le transport diffusif à la vitesse de diffusion $V_j(T)$ de l'espèce j dans le mélange gazeux.

$S_j(T)$: représente le taux de variation de n_j du à la cinétique chimique.

Le suivi de l'évolution du gaz réactif se fait par la résolution de $(n_p - 1)$ équations du type (II.11) où n_p est le nombre d'espèces chimiques qui composent le gaz. La densité totale N_g du gaz est donnée par l'équation classique d'un gaz parfait :

$$P = N_g k_B T \quad (II.12)$$

Avec

$$N_g = \sum_{j=1}^{n_p} n_j \quad (II.13)$$

P est la pression en **Pascal**, **k_B** la constante de **Boltzmann** et **T** la température absolue (en **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-3-4. 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 $\frac{E}{N}$ 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} cm^{-3} , le champ perd alors sa nature strictement géométrique et intègre celle de la charge d'espace. Le champ \vec{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 $\frac{E}{N}$ en raison du rôle fondamental du champ électrique [9].

L'équation de **Poisson** s'écrit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{\rho}{\epsilon_0}(r, z) \quad (\text{II.14})$$

avec le terme de droite représentant la charge d'espace.

II-3-5. 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 (Cf. Eq. II.11). 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:

$$S_j(T) = \sum_a \pm k_a(T) (n_q n_l)_a \quad (\text{II.15})$$

$k_a(T)$: est le coefficient de réaction de la réaction chimique numéro **a** .

$(n_q n_l)$: est le produit des densités des espèces **q** et **l** qui interagissent dans la réaction.

Les signes positifs et négatifs s'apparentent à des réactions de formation ou de disparition de l'espèce **j**. Les coefficients de réaction sont mis sous la forme d'**Arrhenius** :

$$k_a = K T^\eta \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \quad (\text{II.16})$$

K, **η** et **θ** sont trois coefficients d'ajustement (**θ** étant l'énergie d'activation de la réaction). Dans cette formulation, **T** est la température de l'espèce la plus chaude intervenant à gauche de la réaction. Dans ce 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 :

$$T_{ion} \approx T_{neutre} \approx T \quad (\text{II.17})$$

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.

II-4. Conclusion du Chapitre 2 :

Dans ce 2^{ème} 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 densité, de quantité de mouvement, et de l'énergie totale de chaque espèce dans le gaz. Ces équations prennent en considération le transport diffusif des particules dans les mélanges gazeux ainsi que la cinétique chimique du milieu.

Références Bibliographiques :

1. **B.Y. Kraloua** : "Modélisation Bidimensionnelles des Décharges Electriques à Basse Pression : Modèle Fluide du Deuxième Ordre", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies- USTO-MB d'Oran, (Algérie).
http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1004
2. **D. B. Graves , K. F. Jensen** : "A continuum Model of DC and RF Discharges", **IEEE Transactions On Plasma Science**, **1986**, Vol.78, (USA).
[https://ieeexplore.ieee.org/document/4316510/](https://ieeexplore.ieee.org/document/4316510)
3. **E.I. Vorobyov , C. Theis** : "Boltzmann Moment Equation Approach for the Numerical Study of Anisotropic Stellar Discs", *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **2006**, Vol. 373, pp. 197–208, (USA).
<http://adsabs.harvard.edu/full/2006MNRAS.373..197V>
4. **J.L. Delcroix , A. Bers** : "Physique des Plasmas", **CNRS Edition, 1994**, (France).
<https://www.amazon.fr/Physique-plasmas-1-J-L-Delcroix/dp/2868833683>

5. **B. Held** : " *Physique des Plasmas Froids* ", **Editions Masson, 1994, (France)**.
https://www.abebooks.fr/servlet/BookDetailsPL?bi=22770421520&searchurl=tn%3Dphysique%2Bdes%2Bplasmas%26sortby%3D17&cm_sp=snippet- -srp1- -title28
6. **J.A. Bittencourt** : " *Fundamentals of Plasma Physics* ", 3^{ème} Edition, **Springer, 2004, (USA)**.
<http://home.zcu.cz/~kozakt/MPPL/literatura/Bittencourt%20-%20Fundamentals%20of%20Plasma%20Physics.pdf>
7. **I.S. Medjahdi**: " *Modélisation de la Cinétique Chimique dans la Réduction des Oxydes d'Azote par Décharge Couronne* ", Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, **2009, (Algérie)**.
<http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/7144/1/MODELISATION-DE-LA-CINETIQUE-CHIMIQUE-DANS-LA-REDUCTION-DES-OXYDES-DAZOTE-PAR-DECHARGE-COURONNE.pdf>
8. **K. Yanallah, S. Hadj Ziane, A. Belasri, Y. Meslem**: " *Numerical Modeling of Ozone Production in Direct Current Corona Discharge* ", *Journal of Molecular Structure*, **2006**, Vol. 777, pp. 125-129. (USA).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128006004842>
9. **C. Soria, F. Pontiga, A. Castellanos** : " *Plasma Chemical and Electrical Modeling of a Negative DC Corona in Pure Oxygen* ", *Plasma Sources Science and Technology*, **2004**, Vol.13, pp. 95-107, (USA).
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:35024905

Chap. 3 : Résultats & Discussions.

Le Fondement de la Théorie c'est la Pratique.
Mao Tsé-Toung

III-1. Introduction :

On s'intéresse dans cette partie du mémoire à la simulation d'un gaz pur d'oxygène soumis à une décharge couronne (Cf. **Figure III-1**) [1]. Pour cela, nous avons développé un modèle cinétique simple pour décrire la production de certaines espèces majoritaires qui sont produit après le passage de l'impulsion électronique dans le gaz pur de O_2 [2].

Nous avons limité notre simulation numérique au comportement temporel de **9 espèces** dans un ensemble de **23 réactions** [3] données en **Annexe N°1**. Ce modèle incorpore le processus chimique principal impliquant des espèces d'oxygène neutres dans leurs états fondamentaux (O_2 , O , O_3), l'état excité $O_2(A_1)$, et les ions négatifs O^- , O_2^- , et O_3^- . Par conséquent, nous supposons que la molécule d'oxygène est dissocié par impact électronique pendant l'application de la décharge électrique qui correspond à la 1^{ère} étape qui est la création des radicaux primaires tels que le O et le O_3 et dans une 2^{ème} étape la création des états excités $O_2(A_1)$, O_2^- , O_3 , O_3^- qui sont les radicaux secondaires.

La dynamique du gaz neutre réactif se modélise à l'aide des équations de transport de la densité de chaque espèce qui compose le gaz [4].

III-2. Conditions de Simulation :

Nous considérons une décharge de type couronne traversant le gaz dont la pression initiale est de 10^5 Pa et la température égale à 300 °K. La géométrie de la décharge utilisée est de type fil-cylindre (fil = anode, cylindre = cathode). L'apport de notre travail consiste à appliquer a chaque fois un champ réduit E/N constant allant de 100 Td à 200 Td avec un pas de 20. On note que $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V} \cdot \text{m}^2$

Le **Tableau III-1** résume les conditions de notre simulation :

| | |
|-------------------------------------|---|
| Composition du Gaz | 100% de O_2 |
| Pression Initiale | 10^5 Pa |
| Température du Gaz | 300 °K |
| Champs Réduits Appliqués | 100Td - 120Td - 140Td - 160Td -180 Td - 200Td |
| Type de Décharge | Décharge - Couronne |
| Configuration de la Décharge | Fil – Cylindre |

Tableau III-1 : Tableau Récapitulatif des Conditions de Simulation.

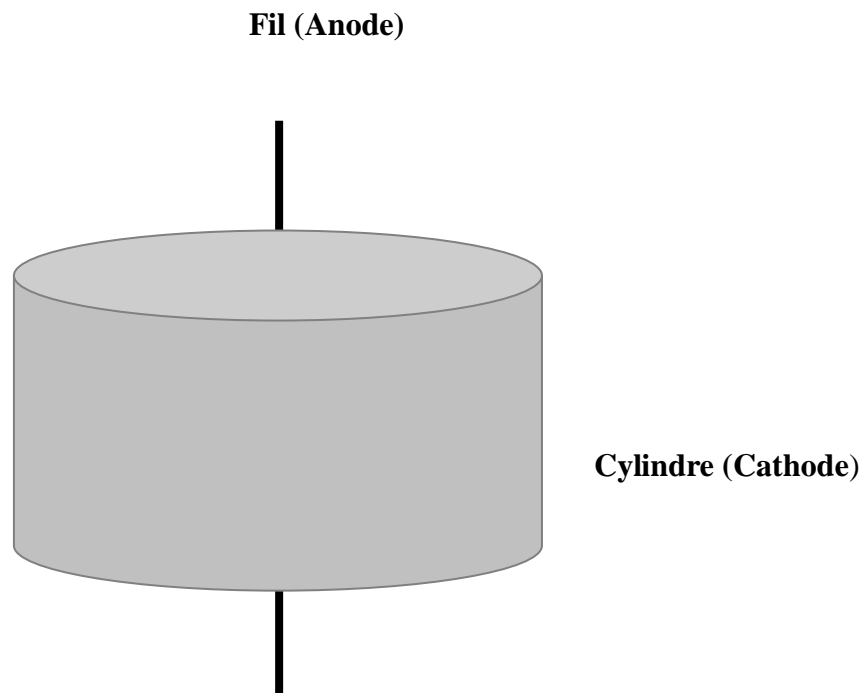


Figure III-1 : Configuration des Electrodes Fil – Cylindre.

III-3. Simulation de la Dynamique du Gaz O_2 :

III-3-1. Evolution Temporelle de Chaque Espèce Considérée :

Nous analysons, par résolution de l'équation de **Boltzmann** [5], l'évolution spatio-temporelle, sur l'axe de la décharge, de la densité des différentes espèces qui se créent à différentes valeurs du champ réduit.

Les résultats obtenus pour les espèces O , O_2 (A_1), O_2^- , O_3 , O_3^- sont représentés sur les figures allant de (III-2) jusqu'à (III-7).

Les figures (III-2) et (III-3) montrent l'évolution de la densité des radicaux primaires (O , O_3). Nous observons sur cet ensemble de courbes une évolution due à la réactivité chimique. Toutefois, on peut constater l'instant à partir duquel les déviations commencent à se manifester, est pondéré pour chaque espèce par l'échelle de temps des différents processus chimiques contribuant à leur variation.

- Cas de l'Espèce O :

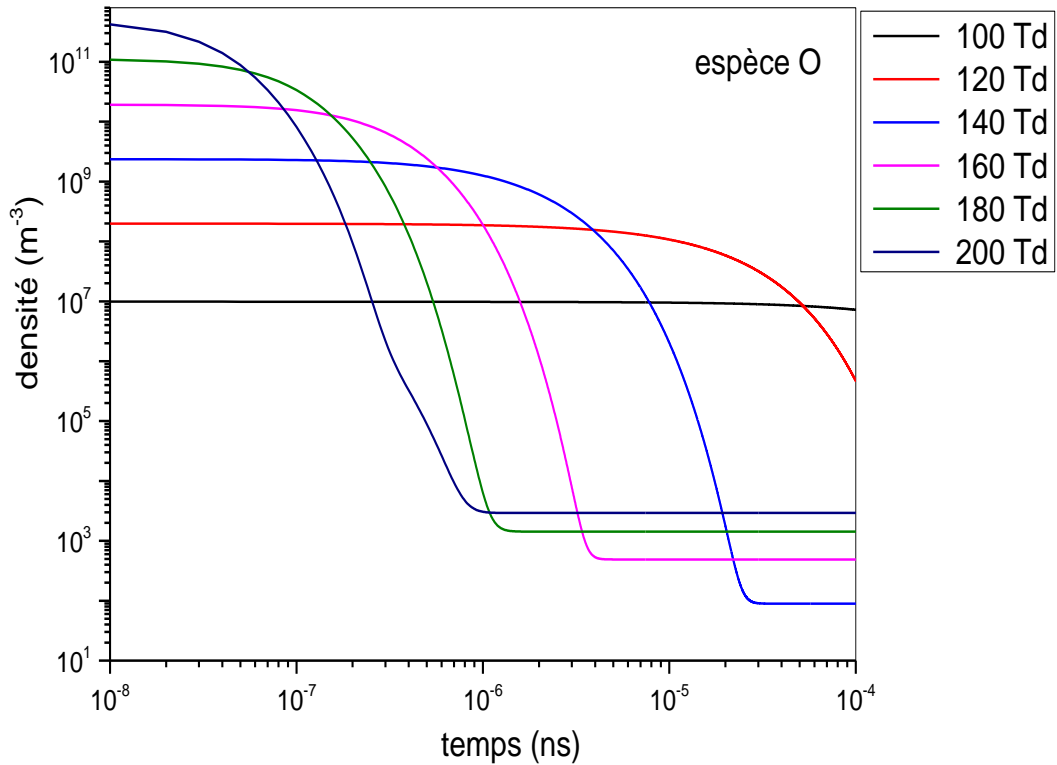
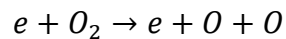


Figure III-2 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O.

Cette espèce est créée d'une manière abondante par impact électronique avec les molécules d'oxygène O_2 et ce ci par la réaction dominante après le passage de la décharge dans le gaz pur :



Cette espèce est créée rapidement mais elle est consommée rapidement au profit d'une autre espèce à savoir la molécule d'ozone O_3 .

Ce processus de formation en suite de consommation n'apparaît qu'à l'application d'une tension seuil et par conséquent un champ réduit bien défini et qui correspond à $E/N= 120Td$.

- Cas de l'Espèce O_3 :

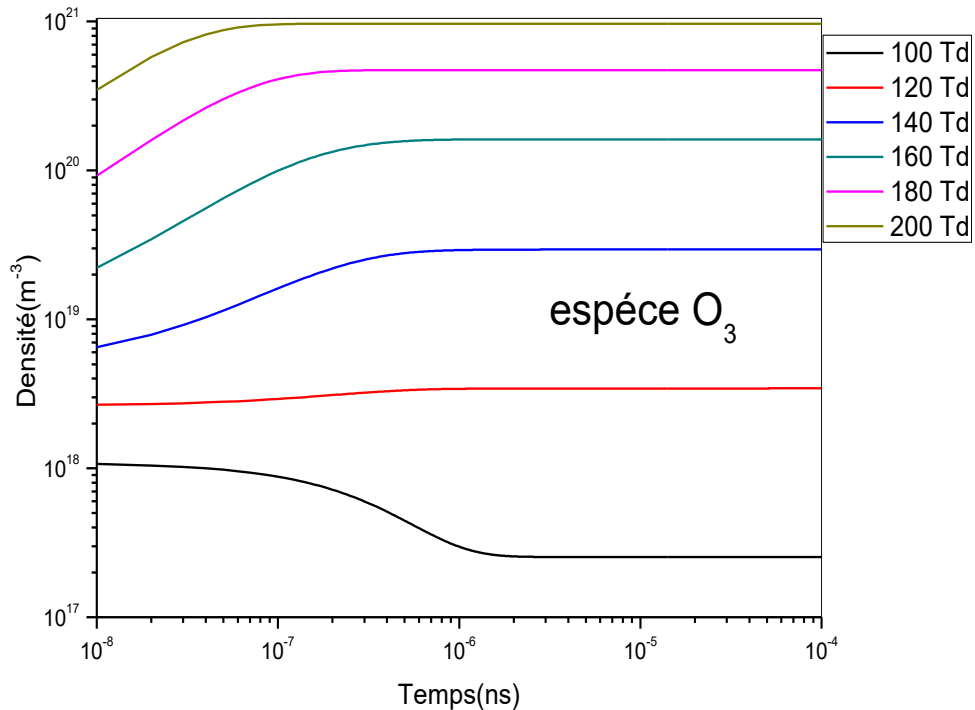
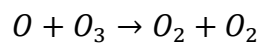
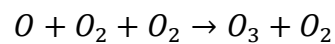


Figure III-3 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O_3 .

Pour la molécule d'ozone O_3 , on observe une création intense suivi d'une stabilité nette de sa concentration. Ceci est favorisé par l'intensité forte du champ réduit qui y règne. Selon les réactions suivantes :



Ce phénomène s'inverse dans le cas d'un champ de faible intensité puisque il y a un taux faible de création de l'espèce O qui va laisser apparaître l'espèce O_3 qu'à un instant puis la réaction réversible prend le dessus.

- Cas de l'Espèce $O_2(A_1)$:

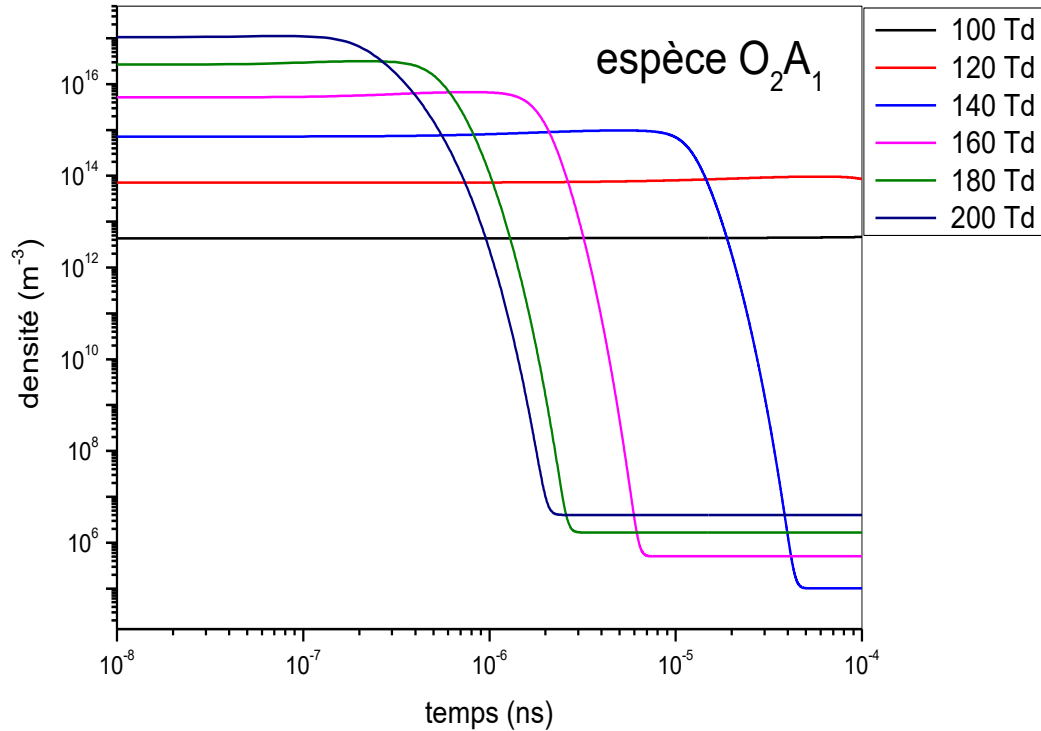
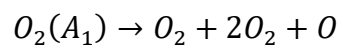
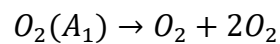


Figure III-4 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce $O_2(A_1)$.

Pour cet état excité, représenté sur la figure (III-4), on remarque qu'il est créé d'une manière constante à un champ réduit faible avoisinant les **100Td**. Cependant, en continuant d'augmenter au-delà de cette valeur, on observe une création suivie d'une consommation.

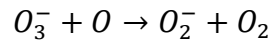
Cet état excité contribue à la régénération de O_2 et de O . En continuant d'augmenter la tension appliquée selon les réactions :



Les ions négatifs ont une importance majeure dans le comportement du gaz, puisqu'une particule participe à la génération ou la dégradation des uns des autres d'une manière directe ou indirecte. Ceci est observé sur les figures (III-5), (III-6) et (III-7).

- **Cas de l'Espèce O_3^- :**

On remarque que l'espèce O_3^- qui est créé par impact électronique s'attache à l'espèce O produite massivement à chaque fois qu'on augmente la valeur du champ réduit pour faire apparaître la particule O_2^- suivant la réaction :



Là aussi l'augmentation de la fraction E/N joue un rôle déterminant puisque cette création n'apparaît qu'à partir **120Td**.

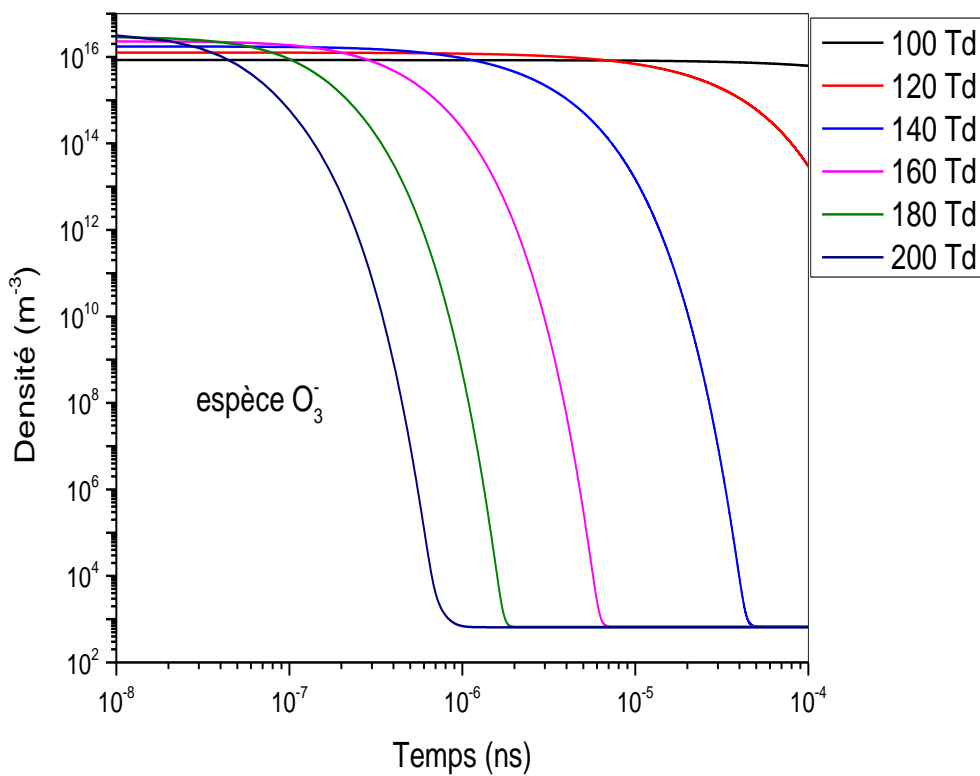
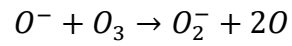
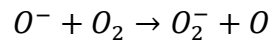


Figure III-5 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O_3^- .

- **Cas de l'Espèce O^- :**

Là aussi l'ion négatif O^- se recombine soit aux molécules du gaz O_2 soit à l'ozone pour faire apparaître le O_2^- suivant les réactions :



Ceci est démontré de façon claire sur la figure (III-6) pour les grandes valeurs de E/N .

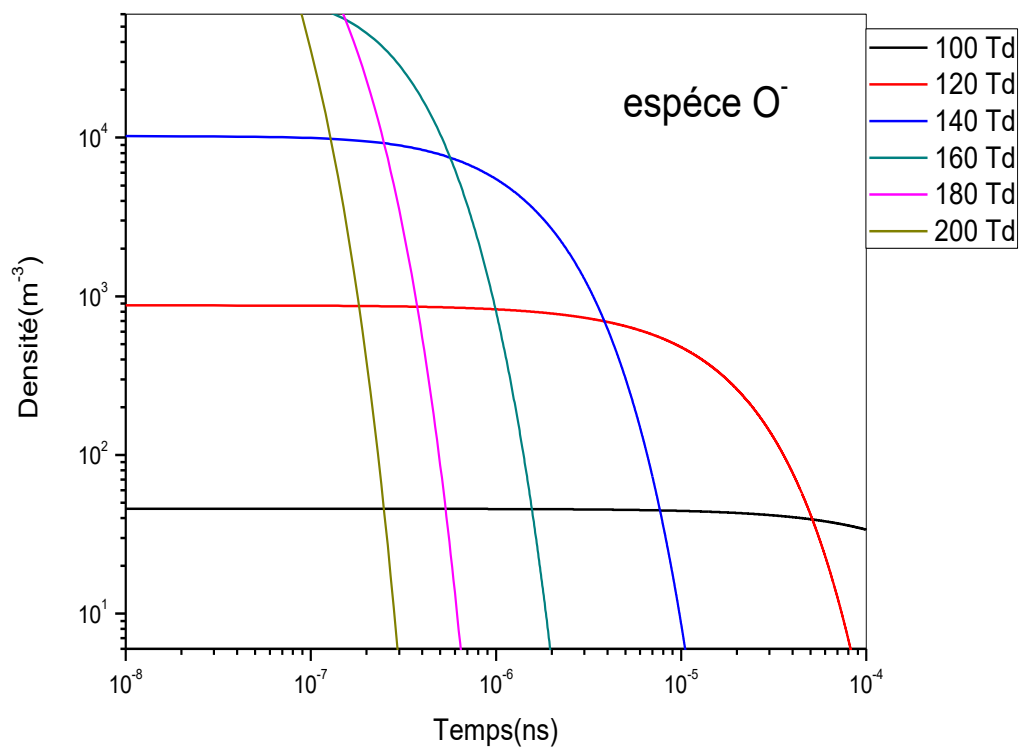
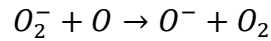


Figure III-6 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O^- .

- **Cas de l'Espèce O_2^- :**

Cette dernière, entre aussi dans le processus de fabrication de O^- ou la génération de O_2 par la réaction chimique suivante :



Cette tendance apparait à **100Td** et démarre à **120Td** et s'accroît pour les grandes valeurs du champ réduit. On remarque que la densité de cette particule est importante par rapport aux deux autres ions.

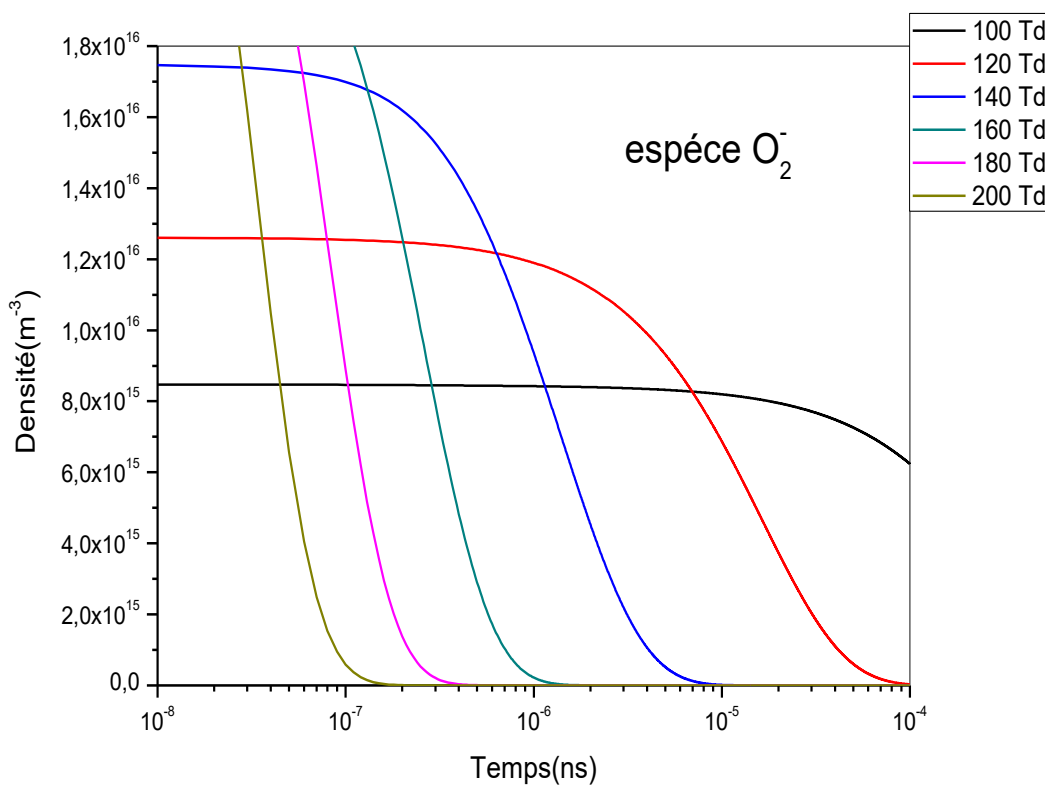


Figure III-7 : Evolution Temporelle de la Densité de l'Espèce O_2^- .

III-3-2. Evolution Temporelle des Différentes Espèces en Fonction du Champ Réduit (E/N) :

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de l'évolution des différentes espèces proposées par notre modèle en fonction des valeurs du champ réduit (E/N) considéré de **100Td** à **200Td** représentée sur les figures (III-8) jusqu'à (III-14).

Cet ensemble de courbes est appuyé par des histogrammes qui donnent le taux de conservation de la densité de chaque espèce en fonction des champs réduits considérés.

- à 100 Td :

Les phénomènes de production ou de consommation sont inexistantes pour les espèces O^- , $O_2(A_1)$, O , O_3^- et à peine sensible pour la composante O_3 et particulièrement pour la composante O_2^- .

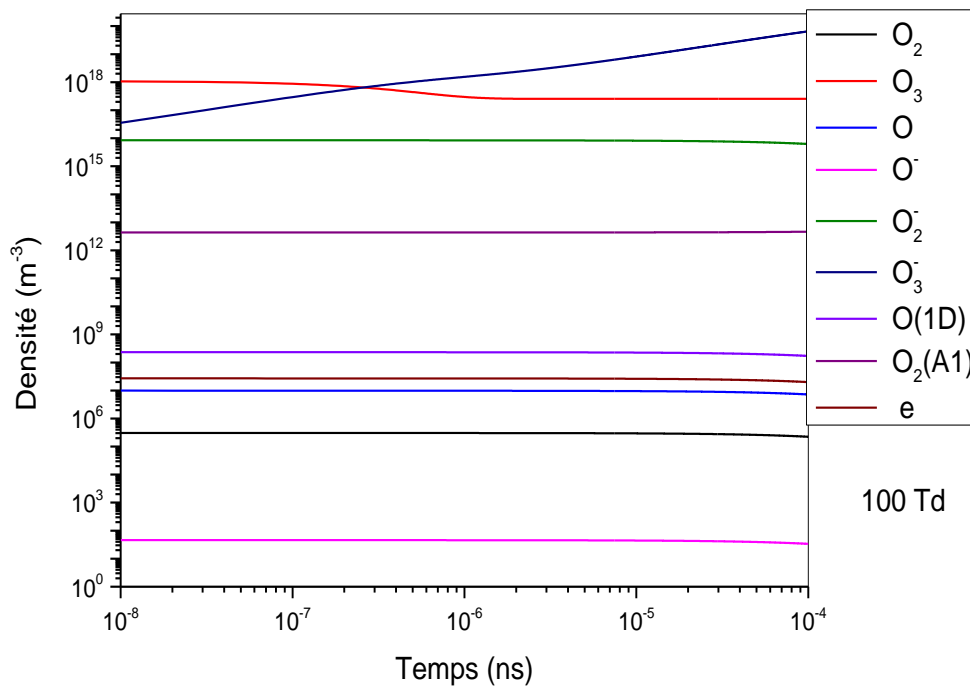


Figure III-8 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 100Td.

La conservation de la densité de O_3 commence à apparaître à l'application des premiers champs et augmente d'une manière exponentielle par l'augmentation de ce dernier. Alors que pour le O_2^- , les faibles intensités du champ réduit sont le déclencheur de la formation de cette espèce qui se stabilise en fin du compte pour des valeurs plus fortes.

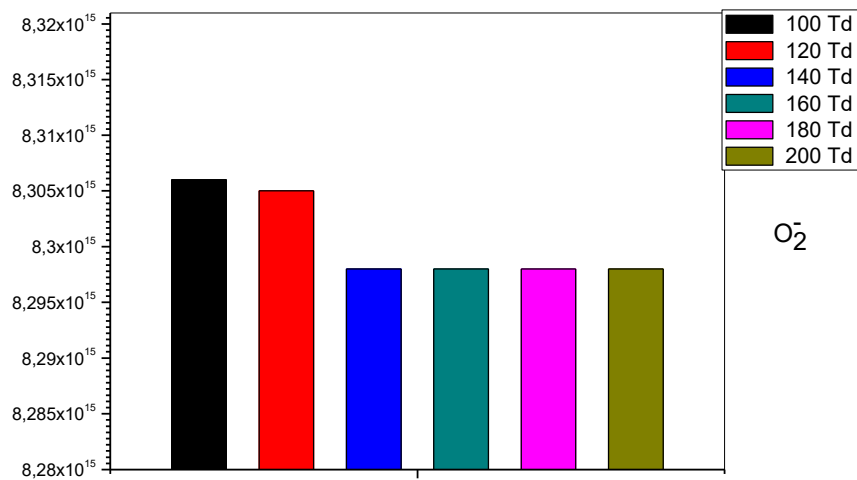


Figure III-8.bis : Histogramme de l’Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l’Espèce O₂⁻.

• à 120 Td :

Cette valeur du champ réduit engraine une stabilité dans la réaction de l’ozone O₃ et de l’état excité O₂(A₁), mais elle est idéale pour la création intense de O.

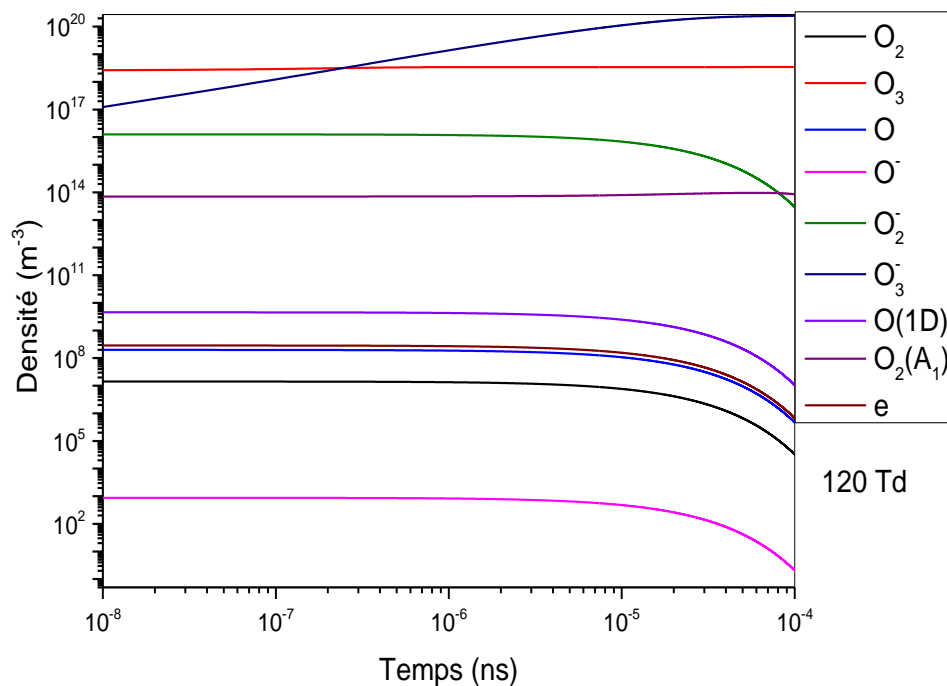


Figure III-9 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 120Td.

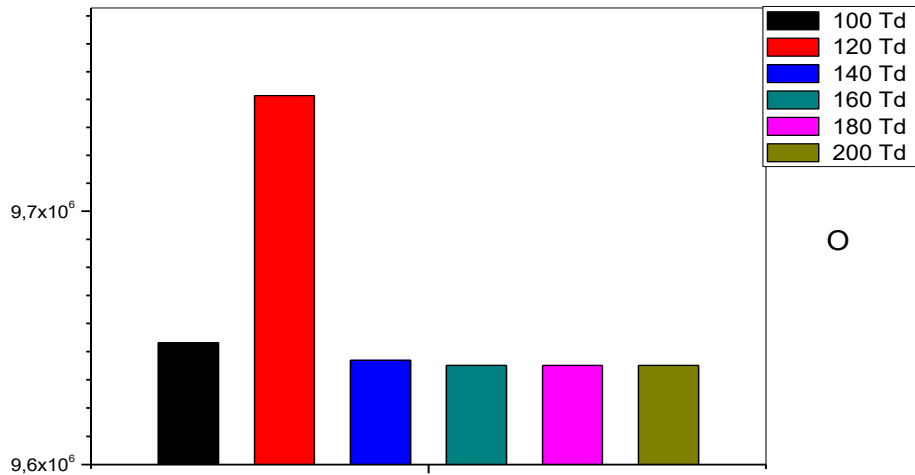


Figure III-9.bis : Histogramme de l’Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l’Espèce O.

- à 140 Td :

Pour ce champ réduit, la tendance s’inverse et cette valeur représente une tension critique pour la production de O_3^- . Elle représente une bonne tension pour mieux voir la création des autres espèces et par conséquent leurs consommations les uns aux profits des autres.

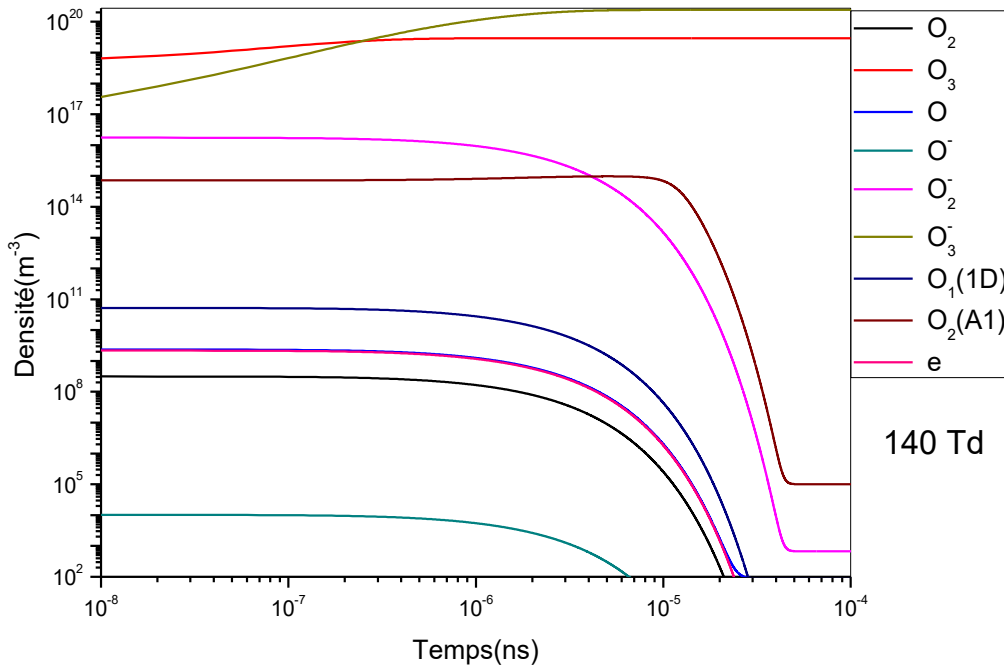


Figure III-10 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 140Td.

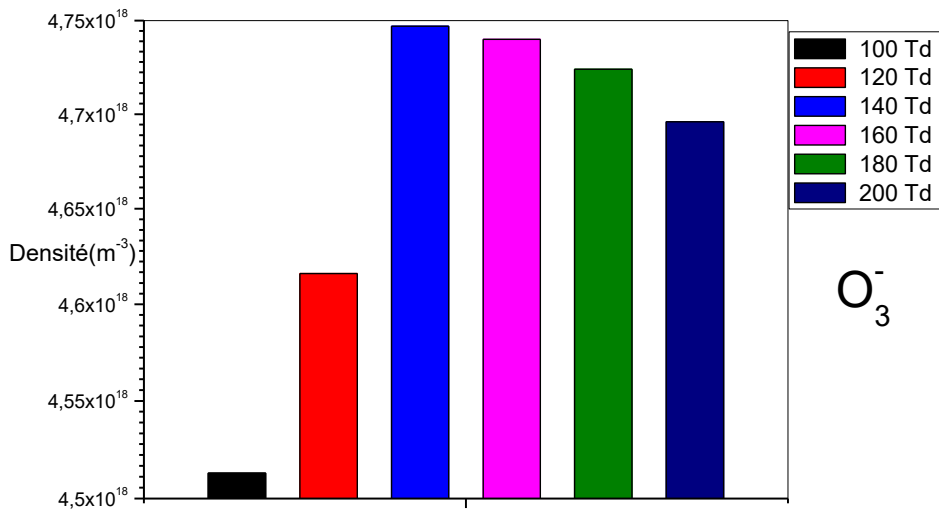


Figure III-10.bis : Histogramme de l’Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l’Espèce O_3^- .

• à 160,180 et 200Td :

Pour des valeurs de **160, 180 et 200Td** l’impact électronique est très important où toutes les espèces se créent et par conséquent se consomment de manière continue sauf pour l’ozone O_3 dont la densité augmente exponentiellement en fonction de l’augmentation de E/N .

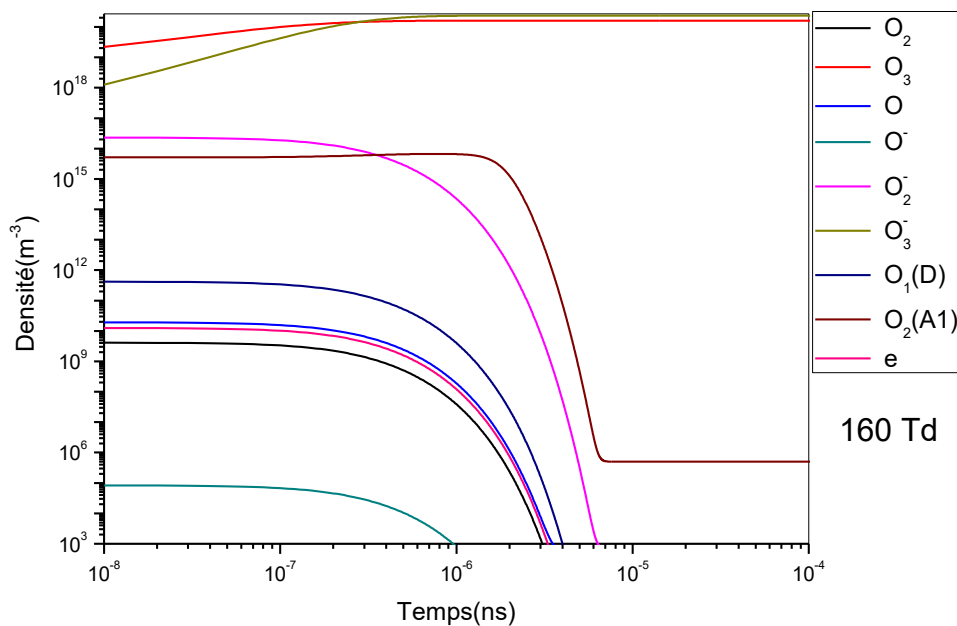


Figure III-11 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 160Td.

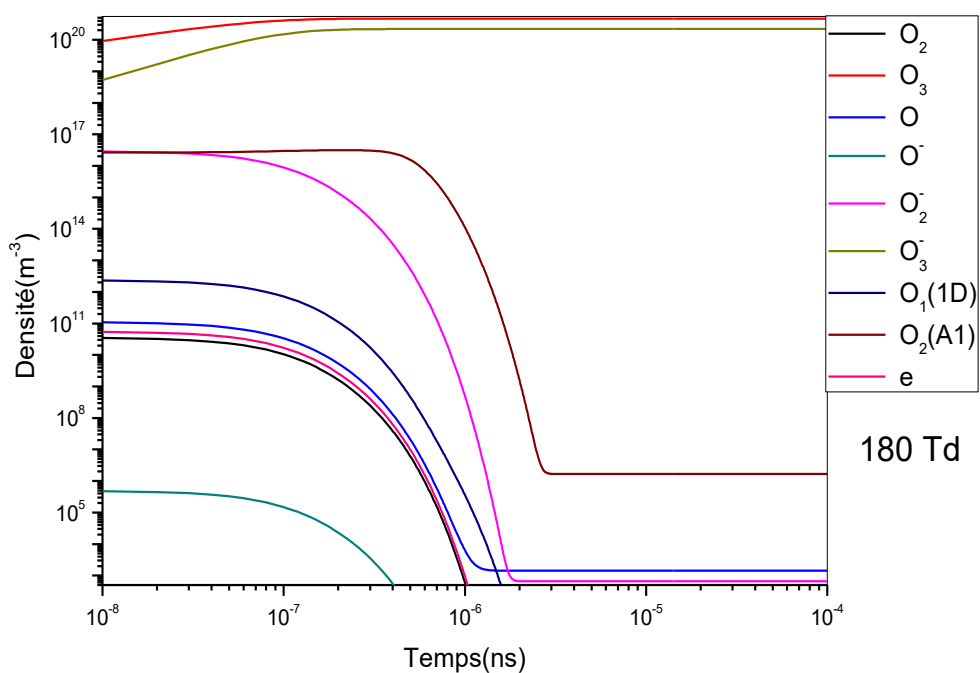


Figure III-12 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 180Td.

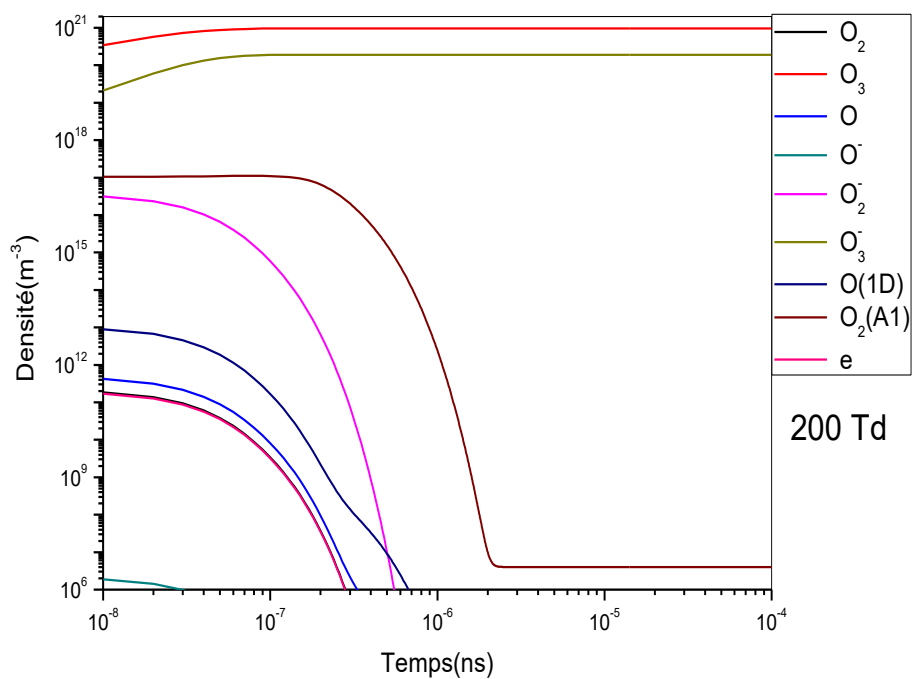


Figure III-13 : Evolution Temporelle de la Densité des Espèces à 200Td.

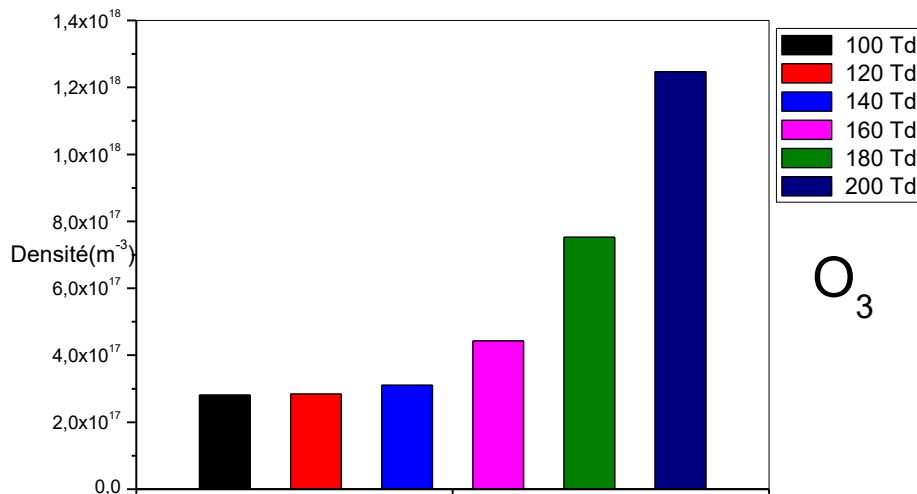


Figure III-14 : Histogramme de l'Influence du Champ Réduit sur la Conservation de l'Espèce O_3 .

III-4. Conclusion du Chapitre 3 :

Dans ce 3^{ème} chapitre, nous avons observé clairement l'effet de l'application des différentes valeurs du champ réduit (E/N) lors de la synthèse des espèces prioritaires considérées par notre modèle [6], [7]. Ainsi, nous pouvons évaluer la tension exacte de l'évolution de chaque particule quelle soit neutre, ionique ou un état excité. Ceci nous a permis aussi de suivre leurs cinétiques chimiques. Par ailleurs, il est montré clairement pour gaz pur d'oxygène O_2 , l'importance du radical primaire O et secondaire O^- qui participent d'une manière significative à la création de l'ozone O_3 [8].

Références Bibliographiques :

1. C. Soria, F. Pontiga, A. Castellanos: "Plasma Chemical and Electrical Modeling of a Negative DC Corona in Pure Oxygen", Plasma Sources Science and Technology, **2004**, Vol.13, pp. 95-107, (USA).
https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:35024905
2. K. Yanallah, S.HadjZiane, A. Belasri, Y. Meslem: "Numerical Modeling of Ozone Production in Direct Current Corona Discharge", Journal of Molecular Structure, **2006**, Vol. 777, pp. 125-129, (USA).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128006004842>
3. 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 Science and Technologies, **1992**, Vol. 1, n°3, pp. 207-220, (USA).
<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/1/3/011/meta>

4. **N.A. Guntoto** : " *Modélisation de la Dynamique des Neutres et de la Cinétique Chimique dans les Réacteurs Plasmas de Dépollution des Gaz d'échappement*", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, **2001**, (France).
<http://www.theses.fr/2001TOU30085>
5. **E.I. Vorobyov , C. Theis** : " *Boltzmann Moment Equation Approach for the Numerical Study of Anisotropic Stellar Discs*", Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **2006**, Vol. 373, pp. 197–208, (USA).
<http://adsabs.harvard.edu/full/2006MNRAS.373..197V>
6. **A.K. Ferouani, M. Lemerini, F. Boudahri, S. Belhour**: " *Modelling on Function of Distribution in an Electric Discharge Wire- Cylinder* ", American Institute of Physics, **2008**, Vol. 1047, pp. 232-235, (USA).
<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2999944>
7. **M. Lemerini, A.K. Ferouani, I.S. Medjahdi**: " *Numerical Simulation of Ozone Dynamics in Negative-Corona Discharge DC* ", International Review on Modelling and Simulation, **2009**, Vol. 2, pp. 291-295, (USA).
8. **K. Yanallah** : " *Etude Expérimentale et par Modélisation 1D et 2D de la Production de L'Ozone dans une Décharge Electrique Couronne Négative et son Absorption par les Parois*", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie d'Oran USTO-MB, **2010**, (Algérie).

Concl. Gén. : Conclusion Générale

*Si les Faits ne Correspondent pas à la Théorie,
Changez les Faits.
Albert Einstein*

Le travail présenté dans ce **Mémoire de Master**, a été initié dans l'objectif de l'étude de la cinétique chimique de quelque espèce préalablement choisis par décharge couronne à la pression atmosphérique $P = 1 \text{ atm}$ et à la température ambiante $T = 300^\circ\text{K}$, effectuée en géométrie fil-cylindre dans un gaz pur O_2 . On s'est intéressé à **9 espèces** et plus particulièrement à la molécule d'ozone O_3 .

Dans cette optique, un programme informatique est conçu au sein de notre groupe de recherche du Laboratoire de **Physique Théorique**, performant en temps et en espace, est exploitée pour résoudre le système d'équations classiques de la dynamique des fluides et qui participent à la cinétique chimique du gaz, c-à-d aux équations de continuité, de la quantité de mouvement, et de l'énergie. Dans notre étude, nous avons opté pour les valeurs du champ réduit suivantes : 100, 120, 140, 160, 180 et 200 **Td**.

La réactivité du gaz prend en considération **9 espèces** qui interagissent suivant **23 réactions** sélectionnées d'une manière calculée pour privilégier les plus dominantes. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit.

Du point de vue physique, ce travail que nous avons réalisé dans le cadre de la modélisation de la cinétique chimique des espèces considérées en situation de plasma froid, a montré que le champ électrique et par conséquent le champ électrique réduit injecté dans le réacteur, joue un rôle important et déterminant dans l'évolution des espèces dans leur production ou consommation et nous a permis d'identifier les tensions critiques de l'existence d'une particule par rapport à une autre et de définir la fraction $E/N = 140 \text{ Td}$ comme la plus appropriée pour ce type d'étude.

On s'est focalisé sur l'ozone qui est l'espèce produite la plus considérée de point de vue sa densité importante et ses applications industrielles qui ont un impact dominant dans la prévention de la nature et la dépollution de l'environnement.

Tandis que pour les autres espèces, leur création est peu significative par rapport à l'ozone.

Annex. 1 :

Réactions Utilisées dans le Modèle de la Cinétique Chimique

| N° | Les Réactions | Taux de réaction K (m ³ s ⁻¹ , cm ⁶ s ⁻¹) | η | θ |
|----|---|---|-------------------------|--|
| 1 | 2 O + O ₂ → 2O ₂ | K ₁ = -0.276 10 ⁻³⁰ | η ₁ = -1 | θ ₁ = 0 |
| 2 | O + 2 O ₂ → O ₃ + O ₂ | K ₂ = 0.300 10 ⁻²⁷ | η ₂ = -2.300 | θ ₂ = 0 |
| 3 | O + O ₃ → 2O ₂ | K ₃ = 0.332 10 ⁻² | η ₃ = -1.500 | θ ₃ = 0.595 10 ⁵ |
| 4 | 2 O ₂ → 2 O + O ₂ | K ₄ = 0.166 10 ⁻¹ | η ₄ = -1.500 | θ ₄ = 0.595 10 ⁵ |
| 5 | O ₂ + O → 3 O | K ₅ = 0.953 10 ⁻²⁹ | η ₅ = -0.910 | θ ₅ = 0.303 10 ³ |
| 6 | O + O + O → O ₂ + O | K ₆ = 0.516 10 ⁻²⁶ | η ₆ = -1.250 | θ ₆ = 0.115 10 ⁵ |
| 7 | O ₃ + O ₂ → 2 O ₂ + O | K ₇ = 0.516 10 ⁻²⁶ | η ₇ = -1.250 | θ ₇ = 0.115 10 ⁵ |
| 8 | e + O ₂ → e + O + O | K ₈ = 2.0 10 ⁻³ | η ₈ = | θ ₈ = |
| 9 | O ₂ (a) + O ₂ → 2O ₂ (a) | K ₉ = 0.520 10 ⁻¹⁰ | η ₉ = 0 | θ ₉ = 0.284 10 ⁴ |
| 10 | O(1D) + O ₂ → O + O ₂ (a) | K ₁₀ = 0.270 10 ⁻¹⁰ | η ₁₀ = 0 | θ ₁₀ = 0 |
| 11 | O(1D) + O ₂ → O + O ₂ | K ₁₁ = 0.500 10 ⁻¹¹ | η ₁₁ = | θ ₁₁ = |
| 12 | O(1D) + O ₃ → 2O + O ₂ | K ₁₂ = 0.120 10 ⁻⁹ | η ₁₂ = | θ ₁₂ = |
| 13 | O(1D) + O ₃ → 2O ₂ | K ₁₃ = 0.120 10 ⁻⁹ | η ₁₃ = | θ ₁₃ = |
| 14 | e + O ₂ → O ⁻ + O | K ₁₄ = 5 10 ⁻¹⁰ | η ₁₄ = | θ ₁₄ = |
| 15 | e + O → 3 O ₃ ⁻ + O ₂ | K ₁₅ = 5 10 ⁻¹⁰ | η ₁₅ = 0 | θ ₁₅ = 0 |
| 16 | O ⁻ + O ₃ → O ₃ ⁻ + O | K ₁₆ = 5.3 10 ⁻¹⁰ | η ₁₆ = 0 | θ ₁₆ = 0 |
| 17 | O ⁻ + O ₃ → 2O ₂ + e | K ₁₇ = 5.3 10 ⁻¹⁰ | η ₁₇ = 0 | θ ₁₇ = 0 |
| 18 | e + O ₂ + O ₂ → O ₂ ⁻ + O ₂ | K ₁₈ = 1.4 10 ⁻²⁹ | η ₁₈ = 0 | θ ₁₈ = 0 |
| 19 | e + O ₃ → O ₂ ⁻ + O | K ₁₉ = 1.5 10 ⁻¹⁰ | η ₁₉ = | θ ₁₉ = |
| 20 | O ₂ ⁻ + O ₃ → O ₂ + O ₃ ⁻ | K ₂₀ = 4.0 10 ⁻¹⁰ | η ₂₀ = | θ ₂₀ = |
| 21 | O ₂ ⁻ + O → O ⁻ + O ₂ | K ₂₁ = 3.3 10 ⁻¹⁰ | η ₂₁ = | θ ₂₁ = |
| 22 | O ₃ ⁻ + O → O ₂ ⁻ + O ₂ | K ₂₂ = 2.5 10 ⁻¹⁰ | η ₂₂ = 0 | θ ₂₂ = 0 |
| 23 | O ₂ + O ₃ → O + O ₂ + O ₂ | K ₂₃ = 7.3 10 ⁻¹⁰ | η ₂₃ = | θ ₂₃ = |



Thème : Etude De L'Evolution des Espèces Présentes Dans Un Gaz Pur O₂ Par
Décharge Couronne.

Résumé

Ce travail de recherche présenté dans ce Mémoire de Master, rentre dans le cadre de modélisation de la cinétique chimique d'un gaz pur O₂ traversé par une décharge couronne à la pression atmosphérique et à la température ambiante. La réactivité du gaz prend en compte **9 espèces**, à savoir les électrons les molécules O₂, O₃, l'atome O, l'état excité O₂ (A₁) et les ions négatifs O⁻, O₂⁻ et O₃⁻ réagissant entre elles suivant **23 réactions** chimiques préalablement sélectionnées sous différents valeurs du champ électrique réduit variant entre **100 Td** et **200 Td**. La simulation a été réalisée grâce à un programme informatique conçu dans notre groupe de recherche du Laboratoire de *Physique Théorique*, et écrit en Fortran 90. Les résultats obtenus montrent une évolution étroitement liée au champ électrique réduit, et que la production de l'ozone est accompagnée par l'apparition et la disparition d'autres espèces.

Mots-clés: Plasma. Décharge Couronne. Champ réduit. Cinétique Chimique. Ozone.

Abstract

This research work presented in this Master is part of the modeling of the chemical kinetics of a pure gas O₂ traversed by a corona discharge at atmospheric pressure and at room temperature. The reactivity of the gas takes into account **9 species**, namely the electrons, the O₂, O₃ molecules, the O atom, the O₂ excited state O₂ (A₁) and the O⁻ negative ions, O₂⁻ and O₃⁻ reacting with each other following **23** previously selected **chemical reactions** under different values of the reduced electric field varying between **100 Td** and **200 Td**. The simulation was performed using a computer program designed in our research group of the *Theoretical Physics* Laboratory, and written in Fortran 90. The results obtained show an evolution closely related to the reduced electric field, and that the production of ozone is accompanied by the appearance and disappearance of other species.

Key words: Plasma. Corona Discharge. Reduced Field. Chemical Kinetic. Ozone.

ملخص

هذا العمل البحثي المقدم في هذا الماجستير هو جزء من النمذجة الحركية الكيميائية لغاز نقي O₂ يجتازه التفريغ الهضمي عند الضغط الجوي وعند درجة حرارة الغرفة. تراعى تفاعلات الغاز **9 أنواع**، وهي الإلكترونات، O₂، O₃، O، O₂، الحالة المثارة O₂ (A₁) والأيونات السالبة O⁻ و O₂⁻ و O₃⁻ تتفاعل مع كل أخرى بعد **23** من التفاعلات الكيميائية المحددة سابقا تحت قيم مختلفة من الحقل الكهربائي المخفض تتراوح بين **100 Td** و **200 Td**. تم تنفيذ المحاكاة باستخدام برنامج كمبيوتر تم تصميمه في مجموعتنا البحثية من مختبر الفيزياء النظرية، وتمت كتابته في فورتران 90. وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها تطوراً يرتبط ارتباطاً وثيقاً بالمجال الكهربائي المخفض، وأن إنتاج الأوزون يرافقه المظهر واختفاء أنواع أخرى.

الكلمات الدالة : بلازما . تصريف كورونا . حقل مخفض . حركية الكيميائية . الأوزون.