



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des plasmas

Par :

Mlle BOUNOUA Rofaida

Sur le thème

Calcul des propriétés thermodynamiques dans un plasma thermique formé de mélange B/C utilisé pour la synthèse de Graphène dopé au Bore

Soutenu publiquement le 25 juin 2023, à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BENSALD Rahma	Maître de conférences	Université de Tlemcen	Président
Mme SENOUOI Assia Rachida	Maître de conférences	Université de Tlemcen	Examineur
M GOURARI Djamel Eddine	Maître de conférences	Université de Naama	Encadreur
M LIANI Bachir	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2022 /2023

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser un remerciement tout spécial à monsieur GOURARI Djamel Eddine de m'avoir fait le grand honneur d'encadrer ce travail, pour sa disponibilité, sa patience et ses conseils qui m'ont permis de mener au bout ce travail.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à :

Madame BENSALAH Rahma, qui m'a fait le grand honneur de présider le jury.

Madame SENOUDI Assia Rachida, qui a bien voulu assurer la tâche d'examinateur de mon travail et de l'enrichir par ses propositions.

Dédicaces

Je dédie ce travail, À mes chers parents qui m'ont soutenue tout au long mes années d'études, à mon frère et mes sœurs, à ma famille, à tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Remerciements	II
Dédicaces.....	III
Sommaire.....	IV
Table des Figures.....	VII
Table des Tableaux.....	VIII
Introduction	1
Chapitre I : Etat de l'art.	2
1.1 Graphene dopé au Bore : synthèse et application	3
1.1.1 Le graphène : définition et propriétés	3
1.1.2 Propriétés du Graphène.....	3
a Structure cristalline.....	4
b Propriétés électriques.....	5
c Propriétés thermiques	5
1.1.3 Applications	5
a Supercondensateurs	5
b Batteries lithium-ion.....	6
c Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)	6
1.1.4 Synthèse de graphène dopé au Bore	6
a Les techniques à basse température.....	6
b Les techniques à haute température.....	8
1.1.5 Principe de la nanofabrication par plasmas thermiques.....	9
Chapitre II: calcul des propriétés thermodynamiques a l'équilibre thermodynamique local	11
1.1 Définition de l'état du plasma.....	12
1.2 Propriétés des plasmas thermiques.....	12

1.2.1	Composition chimique d'un plasma	12
1.2.2	Propriétés thermodynamiques.....	14
	a Fonctions de partition	14
	b Fonctions thermodynamiques.....	16
1.3	Calcul de la composition du plasma.....	19
1.3.1	Théorie de base	19
	a Condition d'équilibre	19
	b Réactions chimiques	20
	c Loi d'action de la masse	20
1.3.2	Calcul de compositions chimiques	22
	a Matrice de composition	22
	b Base chimique	24
	c Matrice de réaction	26
	d Coefficients de conservation	30
	e Système d'équations	32
	f Méthode de Newton	33
	g Solution de départ.....	34
1.4	Calcul des propriétés thermodynamiques	35
1.4.1	Propriétés de base	35
	a Masse volumique.....	35
	b Constante spécifique.....	36
	c Energie massique.....	36
1.4.2	Propriétés dérivatives.....	36
	a Chaleur spécifique	37
	b Ratio spécifique	38
Chapitre III: Résultats et discussion		40
1.1	Validations du calcul.....	41

1.2	Résultats pour la Composition chimique	42
1.2.1	Mélange sans Bore et à faible pourcentage de Bore :	42
1.2.2	Mélange à fort pourcentage de Bore	47
1.3	Résultats pour les propriétés thermodynamiques	51
	Conclusion	54
	Bibliographie	55

Table des Figures.

<i>Figure 1 : Vue d'artiste d'une feuille de graphène, basée sur des données de microscopie électronique. Les vaguelettes statiques ont une taille latérale d'environ 10 nm et une hauteur d'environ 1 nm [9].</i>	3
<i>Figure 2 : à gauche : Structure en treillis de graphène constituée de deux réseaux triangulaires interpénétrant (a_1 a_2 sont les vecteurs unitaires du treillis, et $\delta_i, i = 1,2,3$ sont les vecteurs les plus proches voisins). À droite : zone de brillouin correspondante. Les cônes de Dirac sont situés aux points K et K' [11].</i>	4
<i>Figure 3 : Schéma des procédures synthétiques de B-rGO [22].</i>	9
<i>Figure 4 : Principe de la nanofabrication par plasma thermique. (a) approches Bottom-up et (b) approches top-down [23].</i>	10
<i>Figure 5 : fonction de partition interne de Carbone et Hélium.</i>	16
<i>Figure 6 : Chaleur spécifique à pression constante dans la gamme de température 2000 – 30000K de mélange 50%He-50%C, (a) de notre travail (b) de W Wang et al [30].</i>	42
<i>Figure 7 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le « Mél_1 » en fonction de la température.</i>	43
<i>Figure 8 : évolution de la densité des espèces atomique « Mél_1 » en fonction de la température.</i>	44
<i>Figure 9 : évolution de la densité des espèces moléculaire dans le « Mél_1 » dans la gamme de température 4000K-8000K (les espèces atomique C et He et le C graphite sont présenté aussi sur ce graphe pour des raisons de comparaison).</i>	45
<i>Figure 10 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le « Mél_2 » en fonction de la température.</i>	46
<i>Figure 11 : évolution de la densité des espèces atomique « Mél_2 » en fonction de la température.</i>	46
<i>Figure 12 : évolution de la densité des espèces moléculaire dans le « Mél_2 » dans la gamme de température 4000K-8000K.</i>	47
<i>Figure 13 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le mélange : 100 vol % He et 80 at % C – 20 at % B.</i>	48
<i>Figure 14 : évolution de la densité des espèces atomique de mélange : 100 vol % He et 80 at % C – 20 at % B.</i>	49
<i>Figure 15 : évolution de la densité des molécules de mélange : 100 vol % He et 80 at % C – 20 at % B.</i>	49

Figure 16 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le mélange : 100 vol % He et 50 at % C – 50 at % B.	50
Figure 17 : évolution de la densité des espèces atomique de mélange : 100 vol % He et 50 at % C – 50 at % B.	50
Figure 18 : évolution de la densité des molécules de mélange : 100 vol % He et 50 at % C – 50 at % B.....	51
Figure 19 : (a) masses volumiques des mélanges « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4», (b) l'enthalpie H des mélanges « Mél_1 », « Mél_2 »,« Mél_3 » et « Mél_4 ». ...	52
Figure 20 : les chaleurs spécifiques des mélanges « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4».....	53

Table des Tableaux.

Tableau 1 : les éléments et les espèces chimiques de notre étude.	22
Tableau 2 : Coefficients de conservation.....	32
Tableau 3 : Désignation des mélanges étudiés.	41

Introduction

Depuis sa découverte en 2004, le graphène attire de plus en plus l'attention en raison de sa structure 2D unique et de ses excellentes propriétés électroniques. Mais ce dernier est considéré comme un matériau sans gap ce que pose un problème pour des nombreuses applications. Le dopage du graphène avec le Bore nous permet de créer une bande interdite et moduler sa structure électronique et d'autres propriétés essentielles. Bien que de nombreuses méthodes, telles que l'exfoliation en phase liquide, la réduction de l'oxyde de graphène (GO), aient été développées pour produire du graphène dopé, ces méthodes ne peuvent toujours pas assurer simultanément la haute qualité et le « scaling up ». Ainsi, la synthèse par plasma thermique reste une des méthodes prometteuses pour synthétiser du graphène de haute qualité à grande échelle en raison de l'efficacité élevée de la préparation et de la réduction des défauts [1]. L'objectif principal de ce travail concerne le calcul des propriétés thermodynamiques d'un mélange plasma utilisé dans la synthèse de graphène dopé au Bore. Ce mélange est composé d'Hélium (He) comme gaz plasmagène puisque ce gaz est largement utilisé par ce genre de procédé [2,3], de Carbone (C) introduit sous une forme graphitique qui compose généralement l'anode pour des plasmas thermiques créés par décharge arc électrique [4,5], et la cible pour les plasmas de synthèse produits par laser [6]. Et enfin Bore (B) comme élément dopant. Le calcul est effectué dans l'état d'équilibre thermodynamique local (ETL) et dans la plage de température de 2000 à 30000 K.

Le premier chapitre de ce mémoire porte sur la présentation de l'état de l'art sur les graphènes et plus particulièrement le graphène dopé au Bore. Après un rappel sur les propriétés du graphène, les différentes applications seront présentées. Les méthodes de synthèses et principe de la nanofabrication par plasmas thermiques seront ensuite évoquées.

Le deuxième chapitre présente tout d'abord une introduction générale sur l'état plasma et les propriétés des plasmas thermiques. On présente par la suite une méthode de calcul robuste, fiable et rapide pour la détermination de compositions chimiques et de propriétés thermodynamiques.

Le troisième chapitre présentera les divers résultats pour les compositions chimiques et les propriétés thermodynamiques dans la plage de température de 2000 à 30000 K.

Chapitre I :
Etat de l'art.

1.1 Graphene dopé au Bore : synthèse et application

1.1.1 Le graphène : définition et propriétés

Le graphène est un matériau bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone arrangés selon un réseau d'un nid d'abeille. Il est constitué d'une seule couche d'épaisseur atomique qui représente l'unité de base du graphite. Le graphène peut être utilisé comme matériau de base pour les matériaux graphitiques dans toutes ses dimensions : fullerènes (0D), des nanotubes (1D) ou graphite (3D) [7,8].

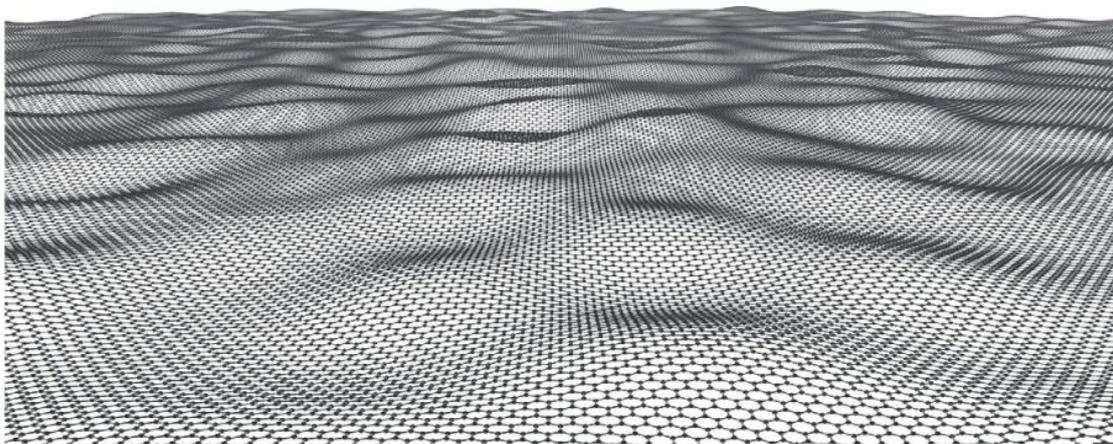


Figure 1 : Vue d'artiste d'une feuille de graphène, basée sur des données de microscopie électronique. Les vaguelettes statiques ont une taille latérale d'environ 10 nm et une hauteur d'environ 1 nm [9].

1.1.2 Propriétés du Graphène

Les caractéristiques extraordinaires du graphène proviennent des orbitales 2p, qui forment les bandes d'état pi qui se délocalisent sur le plan du carbone. En conséquence, le graphène est extrêmement rigide, présente une conductivité thermique très élevée, a une masse électronique effective nulle, est imperméable aux gaz, affiche une grande mobilité des porteurs de charge, alors qu'il est optiquement transparent. Ces propriétés confèrent au graphène des caractéristiques uniques non accessibles par aucun autre type de matériau connu à l'heure actuelle [10].

a Structure cristalline

Le graphène, comme nous l'avons vu, est constitué d'atomes de carbone qui sont disposés en structure hexagonale comme indiqué dans la Figure 2. Et d'après l'étude faite par Neto et al. [11], la structure n'est pas un réseau de Bravais mais peut être considérée comme un réseau triangulaire avec une base de deux atomes par cellule unitaire.

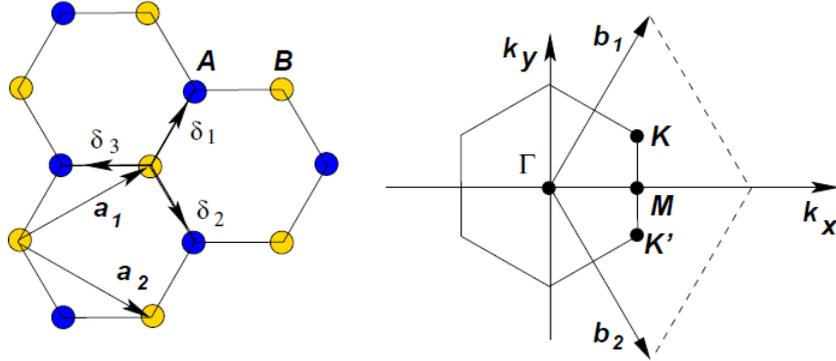


Figure 2 : à gauche : Structure en treillis de graphène constituée de deux réseaux triangulaires interpénétrant (a_1 et a_2 sont les vecteurs unitaires du treillis, et δ_i , $i = 1, 2, 3$ sont les vecteurs les plus proches voisins). À droite : zone de Brillouin correspondante. Les cônes de Dirac sont situés aux points K et K' [11].

Les vecteurs de réseau peuvent s'écrire :

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad , \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

Où $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ est la distance carbone-carbone. Les vecteurs réciproques du réseau sont donnés par :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad , \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

Les deux points K et K' aux coins de la zone de Brillouin (BZ). Ceux-ci sont nommés points de Dirac. Leurs positions dans l'espace des impulsions sont données par :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad , \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (3)$$

b Propriétés électriques

Le graphène est un semi-métal ou un semi-conducteur à gap nul. Les graphènes à quelques couches montrent une nature semi-conductrice, la résistivité montrant peu de changement dans la gamme 100-300 K.

La résistance du graphène à quelques couches diminue considérablement s'il est chauffé à des températures élevées et également avec l'augmentation du nombre de couches. Le graphène monocouche a montré une mobilité très élevée d'environ $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à température ambiante avec un transport balistique jusqu'à des distances de l'ordre du micromètre [12].

c Propriétés thermiques

Les nano formes de carbone, tels que les nanotubes de carbone et le graphène, sont d'excellents conducteurs thermiques avec une conductivité thermique de l'ordre de $3000 - 6000 \text{ W/m/K}$ [13].

1.1.3 Applications

a Supercondensateurs

Les condensateurs électrochimiques trouvent des applications dans de nombreux domaines tels que les véhicules hybrides, l'électronique mobile et les dispositifs d'alimentation en raison de leur puissance et de leur densité énergétique élevées, de leur longue durée de vie et de leur rentabilité. Les supercondensateurs à base de carbone présentent un excellent comportement capacitif en raison de leur surface et conductivité électrique élevées. La raison pour laquelle le graphène est un bon matériau de base pour les supercondensateurs est due à la grande mobilité électronique autour de la température ambiante. Le premier supercondensateur à base de graphène rapporté par Rao et ses collègues [14], a montré que la capacité spécifique des supercondensateurs à base de graphène peut atteindre 117 F/g et 75 F/g dans les électrolytes liquides aqueux et ioniques respectivement. La capacité électrochimique théorique de la double couche du graphène est de 520 F/g soutenue par la capacité intrinsèque du graphène [12].

b Batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion (LIB) sont devenues prédominantes dans la technologie des batteries ces dernières années en raison de leur densité d'énergie élevée, de leur densité de puissance élevée, de leur bonne durée de vie, de leur capacité réversible élevée et de leurs excellentes caractéristiques de stockage. L'électrode en carbone joue un rôle important dans les performances de la batterie. Le graphène présente une grande capacité réversible que le matériau d'anode commercial (graphite) en raison de sa surface élevée, de sa conductivité électrique unique et de sa grande stabilité chimique. Le dopage de l'Azote ou du Bore dans le réseau de graphène augmente la capacité réversible des feuilles de graphène [12].

c Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui génère de l'électricité par l'oxydation d'un combustible à l'anode et la réduction de l'oxygène O_2 à une électrode cathodique. Dans une réaction typique de réduction de l'oxygène, la liaison $O=O$ (498 kJ/mol) doit être rompue au cours de la réaction. Pour obtenir une densité de courant significative, la cinétique de l'ORR doit augmenter en diminuant l'énergie d'activation de la réaction. Le catalyseur général utilisé dans l'ORR est le platine (Pt) qui est coûteux et n'est pas disponible en grande quantité sur la croûte terrestre.

Cependant, les catalyseurs à base de Pt souffrent toujours d'une faible tolérance contre l'intoxication au monoxyde de carbone. Les catalyseurs à base de nanoformes carbonées ont montré une activité catalytique améliorée égale à celle du platine avec un faible coût et une bonne durabilité.

Plus particulièrement les nano formes de carbone dopé au Bore ont non seulement des propriétés supérieures de supercondensateur, mais sont également des électro-catalyseurs prometteurs pour l'ORR. Ils montrent une bonne activité électro-catalytique vers la réaction de réduction de l'oxygène dans des conditions alcalines similaires aux performances des catalyseurs Pt [12].

1.1.4 Synthèse de graphène dopé au Bore

a Les techniques à basse température

Le graphène est un matériau sans gap avec une conduction balistique à température ambiante et une grande mobilité des porteurs de charge. Il possède une surface théorique

élevée de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ et une conductivité thermique de $\sim 5000 \text{ W/mK}$. Ces caractéristiques appartiennent au graphène monocouche. Les graphènes à deux, trois couches et plusieurs couches ont également de nouvelles propriétés, bien qu'ils ne soient pas sans gap comparés au graphène monocouche. Mais le problème avec ce dernier est que pour de nombreuses applications, il est nécessaire de créer une bande interdite. Ainsi, pour utiliser le graphène dans les dispositifs nanoélectroniques, une bande interdite doit être conçue qui réduira à son tour sa mobilité électronique. Une telle bande interdite peut être créée par une fonctionnalisation de surface ou un dopage chimique. Le dopage du graphène avec le Bore crée une bande interdite et rend le graphène un matériau de type n ou p et il peut ajuster efficacement sa structure électronique et d'autres propriétés intrinsèques [15].

Kim et al. ont rapporté du graphène monocouche, dopé au Bore par exfoliation mécanique du graphite dopé au Bore préparé par traitement thermique du graphite avec un composé de Bore à 2450°C [16]. La quantité de Bore substitutif dans le graphite était de $\sim 0,22 \text{ at.}\%$ et les atomes de Bore étaient espacés de $4,76 \text{ nm}$ dans le graphène monocouche.

Sheng et al. [17] ont dopé le Bore dans le cadre de graphène via une méthode de recuit thermique sans catalyseur en présence d'oxyde de Bore. La spectrométrie de photoémission des rayons X (XPS) a démontré que les atomes de Bore étaient dopés avec succès dans un réseau de graphène avec un pourcentage atomique de $3,2\%$.

Khai et al. [18] ont préparé de l'oxyde de graphène dopé au Bore par des films de recuit obtenus à partir de suspensions de GO^1 et de H_3BO_3 dans du N,N-diméthylformamide. Dou et al. [19] ont utilisé des hydrocarbures aromatiques polycycliques contenant du Bore comme source de graphène dopé au B et ils ont obtenu du nanographène dopé au B stable sous la forme d'un seul composé à coque fermée.

Dans des conditions CVD², le graphène dopé au Bore peut être synthétisé à 950°C directement sur des substrats de Cu en utilisant de l'éthanol et de la poudre de Bore comme précurseurs. L'échantillon ainsi synthétisé était principalement constitué de quelques couches ($\sim 3\text{-}5$ couches) contenant du Bore de $0,5\text{at.}\%$. Une procédure en deux étapes a été utilisée pour la croissance optimisée du graphène monocouche dopé au B sur des feuilles de cuivre polycristallin par CVD en utilisant du méthane et du diborane ($1\% \text{ B}_2\text{H}_6$ in He) comme sources de carbone et de Bore, respectivement. La teneur en Bore était de $1,5 \text{ at.}\%$. Si l'on

¹ Oxyde de graphène (GO)

² La CVD : dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition en anglais), est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de grande pureté, et de haute performance.

tient également compte du Bore non substitutif (c-à-d. C_2BO et CBO_2), la teneur en Bore est de 2,5 at.%. Triéthylborone, acide phénylboronique peuvent également être utilisés comme source de Bore. Le graphène dopé au B avec bande interdite modulable et propriétés de transport uniques a été synthétisé par dopage contrôlable par décomposition du triméthylbore dans un plasma micro-ondes réactif [20]. La teneur en Bore a été ajustée sur la plage de 0-13 at.% en contrôlant le temps de réaction ionique.

b Les techniques à haute température

D'après les études données par L. S. Panchakarla et al. [21] le graphène dopé au Bore (BG)³ peut être préparé par une décharge d'arc de graphite en présence H_2 et B_2H_6 comme gaz plasmagène ou en effectuant une décharge d'arc entre une cathode en graphite et une anode en graphite contenant du Bore.

Shaobo Li, et al. [22] ont synthétisé l'oxyde de graphène réduit dopé au Bore (B-rGO) en traitant un mélange d'oxyde de graphène (GO) et d'acide borique par plasma DBD⁴. Les matériaux B-rGO réduits au plasma qui en ont résulté présentaient une capacité et une stabilité électrochimique exceptionnelles lorsqu'ils étaient utilisés comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs.

Le processus de dopage a été effectué dans un réacteur DBD coaxial avec H_2 comme gaz de travail sous pression atmosphérique. H_2 a été choisi comme gaz de travail principalement parce que les radicaux libres d'hydrogène générés par le plasma ont une capacité de réduction beaucoup plus élevée que l'hydrogène moléculaire et d'autres gaz de travail (tels que l'Ar et le CO_2).

La Figure 3 illustre les procédures synthétiques. Les détails expérimentaux correspondants sont présentés dans les renseignements à l'appui. Après séchage dans un four à vide, le précurseur a ensuite été traité dans un réacteur plasma DBD pendant 3 minutes pour obtenir des échantillons de B-rGO.

³ BG : B-doped graphene.

⁴ Dielectric Barrier discharge (DBD plasma)



Figure 3 : Schéma des procédures synthétiques de B-rGO [22].

1.1.5 Principe de la nanofabrication par plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont générés par arc électrique, ou des torches à plasma. Dans le procédé de plasma thermique, les nanomatériaux sont fabriqués par une approche Bottom-up ou top-down (Figure 4). Dans l'approche Bottom-up [Figure 4 (a)], la charge d'alimentation ou les matériaux précurseurs sont injectés dans un panache de plasma chaud (> 5000 K) et se vaporisent immédiatement. Ensuite, les vapeurs résultantes subissent une trempe rapide ($\sim 10^6$ K/s) par expansion du plasma thermique. Une telle sursaturation des vapeurs fournit une force motrice puissante pour la nucléation homogène des nanoparticules.

Une fois les nanoparticules formées, elles continuent à se développer par des réactions de surface, telles que la co-condensation et la coagulation. Afin de limiter la taille au submicronique, des gaz de trempe supplémentaires tels que l'argon ou l'hélium sont couramment introduits en aval. Les matières traitées sont séparées en continu du flux gazeux par filtration in situ.

Avant la filtration, un séparateur cyclonique est souvent utilisé pour éliminer les particules plus grosses ou non traitées des produits de réaction. Enfin, les matériaux collectés sont traités en boîte à gants pour leur manipulation en toute sécurité, notamment pour les nanoparticules métalliques très réactives.

L'approche top-down a également été utilisée pour produire des nanomatériaux à l'aide de plasmas thermiques [Figure 4 (b)]. Certains matériaux massifs naturels sont composés de nombreuses couches atomiquement minces maintenues par la force de Van der Waals. Des exemples typiques sont le graphite, le nitrure de Bore hexagonal (hBN), le phosphore noir et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC)(MoS_2 ou WS_2). Les espaces entre les

couches de ces matériaux peuvent facilement accueillir de petits ions, atomes ou molécules (i.e., l'intercalation) via des traitements appropriés (e.g., un traitement acide). Cela se traduit par l'expansion de l'espace du réseau qui facilite grandement le clivage des matériaux en couches lors d'un chauffage rapide. Les intercalants se dilatent considérablement en raison de la chaleur, provoquant l'exfoliation des matériaux massifs de couches en couches (structure mille feuilles ou ardoise) plus petites ou en plaquettes de taille nanométrique. Les plasmas thermiques sont capables de chauffer rapidement les matériaux et ont donc également été étudiés pour une exfoliation efficace des matériaux en couches [23]

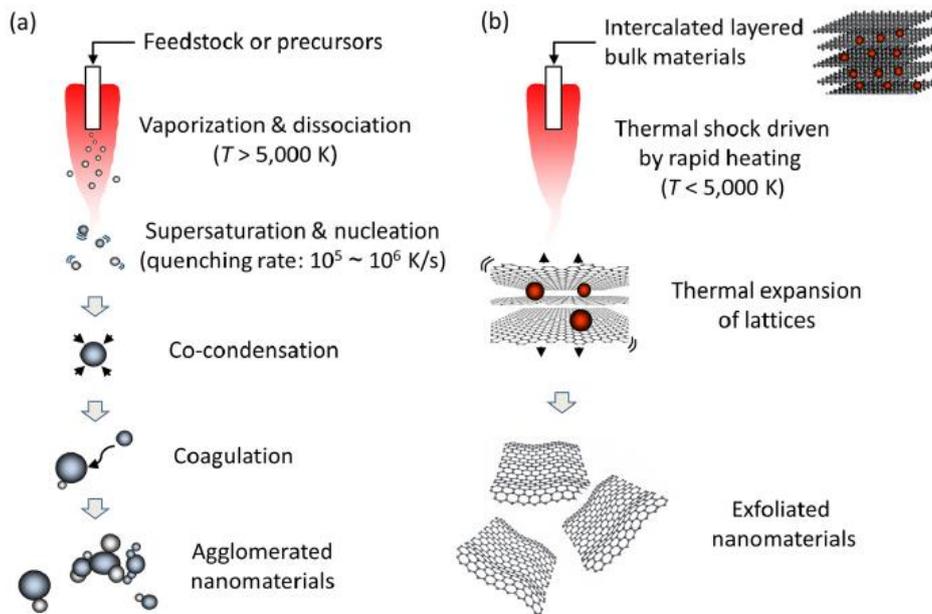


Figure 4 : Principe de la nanofabrication par plasma thermique. (a) approches Bottom-up et (b) approches top-down [23].

Chapitre II:
calcul des propriétés thermodynamiques a l'équilibre
thermodynamique local

1.1 Définition de l'état du plasma

Le plasma est un gaz ionisé qui, contrairement à un gaz ordinaire, est électriquement conducteur en raison de la présence de porteurs de charge libres. Un plasma est constitué généralement d'électrons, d'ions et de neutres à l'état fondamental, d'espèces excitées et de photons. Un tel mélange n'est qualifié de plasma que si les charges négatives et positives s'équilibrent, c'est-à-dire que globalement un plasma doit être électriquement neutre. Cette propriété est connue sous le nom de quasi-neutralité. L'état plasma est souvent considéré comme le quatrième état de la matière dans la séquence : solide, liquide, gaz et plasma. Cette classification est justifiée par le fait que plus de 99% de l'univers connu est à l'état de plasma. Le soleil est un exemple typique, dont les températures intérieures dépassent 10^7 K. Le contenu énergétique élevé d'un plasma par rapport à celui des solides, des liquides ou des gaz ordinaires se prête à un certain nombre d'applications importantes [24].

1.2 Propriétés des plasmas thermiques

Avec le développement des outils de calcul numérique puissants, la modélisation des plasmas thermiques, des réacteurs à plasma et du traitement par plasma thermique est devenu un outil de recherche extrêmement important. Toutefois, la condition préalable à tout travail de modélisation est une base de données sur les propriétés thermodynamiques et de transport. Dans cette section, un bref aperçu des propriétés les plus importantes des plasmas thermiques sera donné, en commençant par la composition du plasma. Comme on le verra plus loin dans cette section, les propriétés thermodynamiques et de transport dépendent directement de la composition du plasma [24].

1.2.1 Composition chimique d'un plasma

Pour des raisons de simplicité, les considérations suivantes seront basées sur des plasmas thermiques qui ne contiennent qu'un seul type d'ion, à savoir des atomes ionisés individuellement. Si un tel plasma est généré à partir d'un gaz monoatomique (par exemple, l'hélium), alors seules trois espèces composent le plasma, les électrons, les atomes d'hélium

neutres (certains d'entre eux peuvent être dans un état excité) et des ions d'hélium positifs (encore une fois, certains peut être dans un état excité).



La composition du plasma dans cette situation est décrite par un ensemble d'équations : l'équation de Saha, la loi de Dalton et la condition de quasi-neutralité du plasma :

$$\frac{n_e n_{ion}}{n} = \frac{2Q_{ion}}{Q} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right) \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right) \quad (4)$$

$$p = (n_e + n_{ion} + n)kT \quad (5)$$

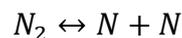
$$n_e = n_{ion} \quad (6)$$

Dans l'équation de Saha(4), n_e est la densité d'électrons, tandis que n_{ion} et n représentent respectivement les densités des ions et des neutres, que les ions et les neutres soient dans un état excité ou dans l'état fondamental ; Q_{ion} et Q sont respectivement les fonctions de partition des ions et des neutres, h est la constante de Planck et E_I représente l'énergie d'ionisation.

L'équation de Saha peut être dérivée des principes thermodynamiques (minimisation de l'énergie libre de Gibbs), et peut donc être considérée comme une "loi d'action de masse" pour le processus d'ionisation. Il convient de souligner que l'énergie d'ionisation E_I nécessite un terme de correction, $-\delta E_I$, qui prend en compte l'abaissement de l'énergie d'ionisation due aux microchamps électriques existant dans le plasma. Ces microchamps sont principalement en fonction des densités de particules chargées.

Pour une pression donnée, les équations (4) et (6) permettent de calculer la composition du plasma en fonction de la température. Puisque le terme de correction d'énergie d'ionisation mentionné précédemment est principalement fonction de la densité d'électrons (ou d'ions), quelques itérations sont nécessaires pour calculer $n_e(T) = n_{ion}(T)$ et $n(T)$.

Si un plasma est généré à partir d'un gaz moléculaire (par exemple, l'azote), le nombre d'espèces possibles composant le plasma sera augmenté en raison de la présence d'espèces moléculaires. Les processus chimiques qui peuvent se produire dans le plasma comprendront la dissociation des molécules en atomes et l'ionisation de certains atomes. La formation d'ions moléculaires sera négligée. Le processus de dissociation dans un plasma d'azote :



Peut-être décrit par une équation similaire à l'équation de Saha, c'est-à-dire la loi d'action de masse pour le processus de dissociation. En tenant compte de la dissociation, de l'ionisation et de la présence d'espèces supplémentaires.

Pour $T > 10^4 K$, les molécules d'azote ne sont plus présentes du fait de la dissociation, et l'ionisation des atomes d'azote atteint un pic autour de $T = 1.5 \times 10^4 K$. Pour les températures $T > 2 \times 10^4 K$, le plasma est, en pratique, entièrement ionisé, c'est-à-dire que la densité des atomes neutre devient négligeable. Des calculs similaires sont réalisables pour les plasmas générés à partir de molécules plus complexes et de mélanges gazeux [24].

1.2.2 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des plasmas comprennent la masse volumique, l'énergie interne, l'enthalpie, la chaleur spécifique et l'entropie. De plus, il existe des fonctions thermodynamiques dérivées : la fonction de Helmholtz (énergie libre) et la fonction de Gibbs (enthalpie libre ou potentiel chimique) [24].

a Fonctions de partition

Les fonctions de partition établissent le lien entre les coordonnées des systèmes microscopiques et les propriétés thermodynamiques macroscopiques. En général, la fonction de partition d'une particule peut être exprimée comme :

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (7)$$

Où E_i représente toutes les formes d'énergie qu'une particule i (atome ou molécule) peut prendre, et g_i représente la dégénérescence ou le poids statistique de chaque niveau d'énergie de cette particule i .

Il est commode de diviser l'énergie d'une particule en énergie de translation ($E_{i,tr}$) et en énergie interne ($E_{i,int}$), c'est-à-dire que :

$$E_i = E_{i,tr} + E_{i,int} \quad (8)$$

Ces énergies sont associées aux degrés de liberté de translation et aux degrés de liberté internes correspondants d'une particule. Ces derniers comprennent l'excitation électronique, la rotation, les vibrations, les spins nucléaires et les réactions chimiques. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer valable pour les gaz et les plasmas, l'énergie interne totale d'une

particule peut être exprimée comme la somme de toutes les énergies mentionnées précédemment. Ainsi, la fonction de partition totale Q_t d'une molécule peut être exprimée par un produit simple :

$$Q_t = Q_{tr} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \cdot Q_{el} \cdot Q_{nucl} \cdot Q_{ch} \quad (9)$$

Où les fonctions de partition individuelles représentent respectivement les contributions translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle, électronique, nucléaire et chimique.

La fonction de partition de translation peut être obtenue par intégration sur toutes les coordonnées spatiales et d'impulsion d'une particule pour donner :

$$Q_{tr} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \quad (10)$$

Où V est le volume du système et m la masse de la particule.

L'évaluation de la fonction de partition interne pour les atomes est assez simple, car les atomes n'ont pas de degrés de liberté de rotation et de vibration et la contribution chimique est le processus d'ionisation avec un seul niveau d'énergie $E_I - \Delta E_I$. Par conséquent, la fonction de partition d'un atome peut être exprimée comme :

$$Q_t = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \cdot Q_{el} \cdot Q_{nucl} \cdot \exp\left[-\frac{(E_I - \Delta E_I)}{kT}\right] \quad (11)$$

Où Q_{el} tient compte de l'excitation électronique et peut être exprimé par:

$$Q_{el} = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (12)$$

Q_{nucl} est associé au spin du noyau atomique et peut être négligé sur l'étude des plasmas de décharge électrique vu la gamme de températures existant dans ces types de plasmas [24].

A titre d'exemple, la Figure 5 montre l'allure de la fonction de partition calculée dans notre des atomes de carbone et d'hélium.

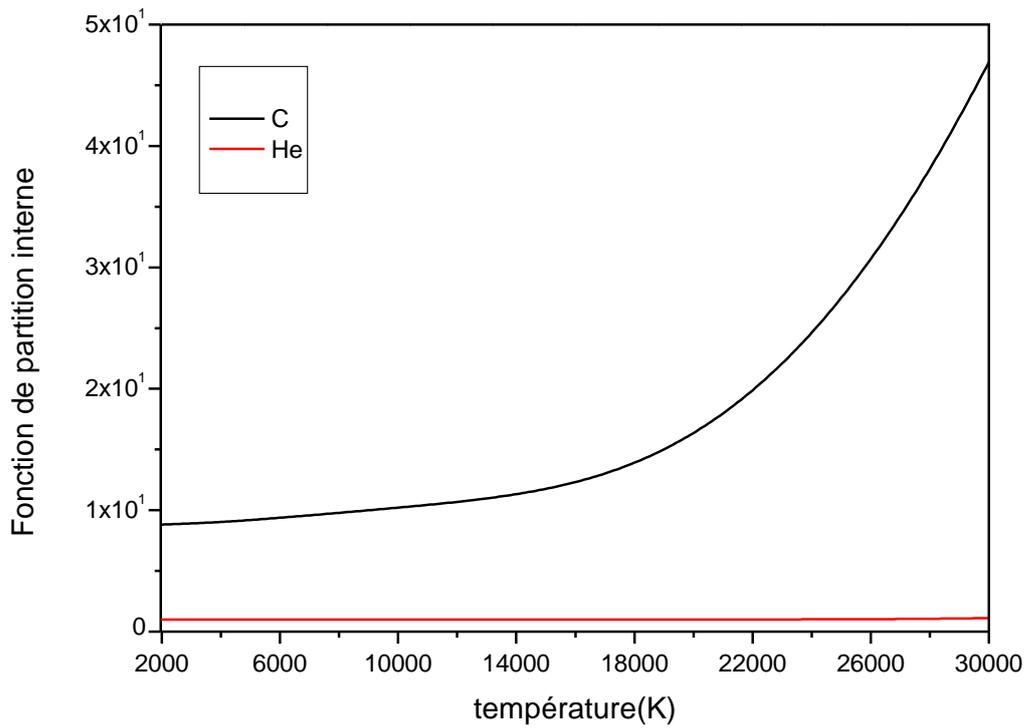


Figure 5 : fonction de partition interne de Carbone et Hélium.

b Fonctions thermodynamiques

La statistique de Boltzmann permet d'exprimer les fonctions thermodynamiques à travers les fonctions de partition du système considéré [25]. On peut écrire la distribution de Maxwell-Boltzmann en termes de la fonction de partition Q_t [26]:

$$N_i = \frac{N}{Q_t} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (13)$$

Où N_i représente le nombre de particules du système ayant une énergie ε_i .

A partir de l'équation de conservation de l'énergie donnée par :

$$E = \sum_i^{\text{énergies}} N_i \varepsilon_i \quad (14)$$

Chapitre II

L'énergie E peut s'écrire comme :

$$E = \frac{N}{Q} \sum_i g_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (15)$$

Intéressons-nous maintenant à la dérivée de Q_t par rapport à T . on obtient:

$$\frac{\partial Q_t}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_i g_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (16)$$

De (15) et (16) on arrive finalement à la relation suivante :

$$E = \frac{N}{Q} kT^2 \frac{\partial Q_t}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \quad (17)$$

La première loi de la thermodynamique, est donné par:

$$dE = \delta q + \delta W \quad (18)$$

Où δW et δq représentent respectivement le travail mécanique effectué sur le système et l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Le travail δW soumis à une variation de volume dV est donné par :

$$\delta W = -P dV \quad (19)$$

Et en tenir compte de la deuxième loi de la thermodynamique, δq est relié à la variation d'entropie dS par l'expression:

$$\delta q = T dS \quad (20)$$

On obtient ainsi une relation fondamentale de la thermodynamique :

$$dE = T dS - P dV \quad (21)$$

Soient des nouvelles propriétés thermodynamiques l'enthalpie H , l'énergie libre de Helmholtz F et l'énergie libre de Gibbs G :

$$H \equiv E + PV$$

$$F \equiv E - TS \quad (22)$$

$$G \equiv E - TS + PV$$

La différentielle de H , F et G est définie par :

$$\begin{aligned}
 dE &= T dS - P dV \quad \Rightarrow \quad E = E(S, V) \\
 dH &= T dS + V dP \quad \Rightarrow \quad H = H(S, P) \\
 dF &= -S dT - P dV \quad \Rightarrow \quad F = F(T, V) \\
 dG &= -S dT + V dP \quad \Rightarrow \quad G = G(T, P)
 \end{aligned} \tag{23}$$

Ces formes différentielles nous permettent de connaître les variables naturelles qui correspondent à chaque quantité. En connaissant une seule quantité parmi H , F , E et G en fonction de ses variables naturelles, on peut facilement trouver toutes les autres propriétés thermodynamiques

L'énergie libre de Helmholtz F est définie thermodynamiquement comme [27]:

$$F = -KT \ln Q_{tot} \tag{24}$$

Où Q_{tot} est la fonction de partition de toutes les particules du système thermodynamique considéré [25]:

$$Q_{tot} = \frac{\prod_i Q_{t_i}^{N_i}}{\prod_i N_i!} \tag{25}$$

On arrive finalement à définir les autres propriétés thermodynamiques à partir de la relation (24):

$$\begin{aligned}
 P &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N_i, T} & E &= F + TS \\
 S &= - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N_i, V} & H &= E + PV \\
 \mu &= - \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, T} & G &= E - TS + PV
 \end{aligned} \tag{26}$$

1.3 Calcul de la composition du plasma

1.3.1 Théorie de base

a Condition d'équilibre

La théorie de base adoptée dans le présent travail est la théorie de l'équilibre thermodynamique. Dans de telles circonstances, il s'agit à la fois d'équilibres thermiques et chimiques. L'équilibre thermique est un équilibre qui s'établit très rapidement sans affecter la composition chimique du milieu. Il permet aussi de donner du sens à certaines grandeurs physiques comme la température ou la pression, et il est un préalable à l'équilibre chimique.

L'équilibre chimique concerne plutôt la façon dont les particules doivent s'organiser et former des liaisons entre elles. C'est un équilibre relativement lent car il dépend principalement des taux de réaction de chacun des processus chimiques. Un système peut bien être en équilibre thermique sans être en équilibre chimique. Selon la théorie statistique, la condition d'équilibre chimique est donnée par la minimisation ou la maximisation de l'un des soi-disant "potentiels thermodynamiques", qui est soit l'énergie libre F de Helmholtz, l'énergie libre G de Gibbs ou l'entropie S , selon les variables qui sont choisies d'être indépendantes. Pour des raisons de simplicité, les développements en mécanique statistique se basent principalement sur la température T et le volume V comme variables indépendantes. Ensuite, l'équilibre chimique doit être décrit par une énergie libre de Helmholtz F minimale. Cela conduit à la condition d'équilibre suivante :

$$\sum_i^{\text{espèces}} \mu_i dN_i = 0 \quad (27)$$

Où N_i le nombre de particules et μ_i représente Le potentiel chimique qui est défini comme :

$$\mu_i = - \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, \{N_j\}} \quad (28)$$

Les nombres de particules N_i figurant dans ces équations ne sont pas des variables totalement indépendantes du problème. En fait, on peut les trouver en supposant la conservation des atomes et en sachant quels atomes composent chaque espèce chimique. Le calcul de l'énergie libre F de Helmholtz est le point de départ du calcul de la composition chimique :

$$F = -kT \ln Q_{tot} \quad (29)$$

Où Q_{tot} est la fonction de partition de toutes les particules du système considéré.

b Réactions chimiques

Supposons maintenant un mélange complexe dans lequel se retrouvent différentes espèces chimiques dénotons par X_i . Ensuite, toute réaction chimique peut certainement être symbolisée par :

$$\sum_i^{\text{espèces}} \nu_i X_i \rightleftharpoons 0 \quad (30)$$

Où ν_i sont généralement de petits nombres entiers ou fractions, appelés coefficients de réaction, spécifiant la stœchiométrie de la réaction. A titre d'exemple, la réaction bien connue $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ serait alors simplement spécifiée par :

$$X_i = \{\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}\}$$

$$\nu_i = \{2, 1, -2\}$$

c Loi d'action de la masse

La modélisation des réactions chimiques peut être effectuée en utilisant la condition d'équilibre général obtenue dans l'équation (27). Il est important de mentionner que les nombres de particules N_i ne sont pas tous des variables indépendantes, puisqu'ils doivent respecter la chimie du mélange, qui s'exprime sous la forme d'équations similaires à (30). La conséquence principale est que les différentiels dN_i sont nécessairement proportionnels au coefficient ν_i . Cela s'écrit $dN_i = k \nu_i$ et la constante d'équilibre k étant la même pour toutes les espèces impliquées dans une réaction donnée, permettant alors à l'équation

(27) de devenir:

$$\sum_i^{\text{espèces}} \mu_i \nu_i = 0 \quad (31)$$

Ce résultat exprime de manière générale la condition d'équilibre chimique. Et cela ne suppose certainement ni l'approximation d'un gaz parfait ni une distribution statistique classique. On peut aller plus loin et dire que pour chaque réaction chimique indépendante il existera une équation du même type.

Pour qu'on puisse faire le calcul de la composition chimique, il faut exprimer les potentiels chimiques μ_i en termes des densités de particules N_i . En faisant l'approximation, l'équation (29) devienne :

$$F = -kT \sum_i^{\text{espèces}} N_i \left[\ln \left(\frac{Q_i}{N_i} \right) + 1 \right] \quad (32)$$

Le potentiel chimique μ_i s'exprime alors sous la forme :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,\{N_i\}} = -kT \ln \left(\frac{Q_i}{N_i} \right) \quad (33)$$

Les variables Q_i et N_i sont des quantités extensives qui dépendent de la taille du système. Cependant, il pourrait être beaucoup plus commode de travailler avec des grandeurs intensives, car l'état thermodynamique de tout système est indépendant de la taille qu'il occupe. Ces grandeurs intensives de Q_i et N_i sont définies par :

$$n_i = \frac{N_i}{V} \quad : \text{densité de particules}$$

$$\mathbb{Q}_i = \frac{Q_i}{V} \quad : \text{fonction de partition volumique}$$

Cela nous permet d'écrire le potentiel chimique μ_i sous sa forme finale :

$$\mu_i = kT \ln \left(\frac{\mathbb{Q}_i}{n_i} \right) \quad (34)$$

Après substitution de cette équation dans la condition d'équilibre (31), un résultat très important, connu sous le nom de loi d'action de masse, est obtenu :

$$\prod_i^{\text{espèces}} n_i^{\nu_i} = \prod_i^{\text{espèces}} \mathbb{Q}_i^{\nu_i} \quad (35)$$

La loi d'action de masse permet de générer autant d'équations qu'il y a de réactions chimiques indépendantes, conduisant au final à un système d'équations non linéaire où toutes les inconnues sont constituées des densités de particules n_i de chaque espèce.

1.3.2 Calcul de compositions chimiques

Pour calculer la composition du plasma, nous avons utilisé la loi d'action de masse avec la méthode proposée récemment dans de nombreux travaux sur le sujet. Cette méthode est une généralisation des lois de Saha et de Guldberg-Waage [28,29].

a Matrice de composition

On considère un système thermodynamique qui contient M éléments chimiques et N espèces chimiques, on dénote les éléments chimiques par e_i et les espèces chimiques par X_j . Le Tableau 1 illustre les éléments et les espèces chimiques que nous avons choisi pour notre étude.

Éléments chimiques

1	2	3	4
C	He	B	charge

Espèces chimiques

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C	He	B	e ⁻	C ⁻	C ⁺	C ⁺⁺	C ⁺⁺⁺	He ⁺	He ⁺⁺	B ⁻	B ⁺	B ⁺⁺	B ⁺⁺⁺	C ₂	C ₂ ⁺
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
C ₂ ⁻	C ₃	C ₃ ⁻	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₆₀	C ₇₀	B ₂	BC	graphite	Bore(s)	Bore(l)	CB ₄ (S)	CB ₄ (l)

Tableau 1 : les éléments et les espèces chimiques de notre étude.

Chaque espèce chimique peut être écrite dans une matrice de composition C de dimension N × M, car le coefficient $C_{j,i}$ indique combien d'atomes de l'élément e_i sont contenus dans l'espèce X_j . De cette façon, nous allons obtenir la matrice suivante :

$$C = \begin{array}{cccc}
 C & He & B & charge \\
 \left(\begin{array}{cccc}
 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 \\
 1 & 0 & 0 & -1 \\
 1 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & 0 & 0 & 2 \\
 1 & 0 & 0 & 3 \\
 0 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 1 & 0 & 2 \\
 0 & 0 & 1 & -1 \\
 0 & 0 & 1 & 1 \\
 0 & 0 & 1 & 2 \\
 0 & 0 & 1 & 3 \\
 2 & 0 & 0 & 0 \\
 2 & 0 & 0 & 1 \\
 2 & 0 & 0 & -1 \\
 3 & 0 & 0 & 0 \\
 3 & 0 & 0 & -1 \\
 4 & 0 & 0 & 0 \\
 5 & 0 & 0 & 0 \\
 6 & 0 & 0 & 0 \\
 7 & 0 & 0 & 0 \\
 60 & 0 & 0 & 0 \\
 70 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2 & 0 \\
 1 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 4 & 0 \\
 1 & 0 & 4 & 0
 \end{array} \right) \begin{array}{l}
 C \\
 He \\
 B \\
 e^- \\
 C^- \\
 C^+ \\
 C^{++} \\
 C^{+++} \\
 He^+ \\
 He^{++} \\
 B^- \\
 B^+ \\
 B^{++} \\
 B^{+++} \\
 C_2 \\
 C_2^+ \\
 C_2^- \\
 C_3 \\
 C_3^- \\
 C_4 \\
 C_5 \\
 C_6 \\
 C_7 \\
 C_{60} \\
 C_{70} \\
 B_2 \\
 BC \\
 graphite \\
 Bore(s) \\
 Bore(l) \\
 CB_4(s) \\
 CB_4(l)
 \end{array}
 \end{array} \tag{36}$$

b Base chimique

Une base chimique est un sous-ensemble d'espèces à partir desquels toutes les autres espèces peuvent être formées au moyen de réactions chimiques. On définit alors les deux vecteurs b et b^* de dimensions respectives M et $N - M$:

$$b = \{He^+, C^+, B^+, e^-\} \tag{37}$$

$$b^* = \left\{ C, He, B, C^-, C^{++}, C^{+++}, He^{++}, B^-, B^{++}, B^{+++}, C_2, C_2^+, C_2^-, C_3, C_3^-, C_4, C_5, C_6, C_7, C_{60}, C_{70}, B_2, BC, graphite, Bore(s), Bore(l), CB_4(s), CB_4(l) \right\}$$

Où b représente les espèces de base et b^* les espèces hors base.

Ceci introduit le concept de matrice de base B et de matrice hors base B^* . Leurs coefficients peuvent être obtenus à partir de la matrice de composition de la manière suivante :

$$\left. \begin{matrix} B_{k,i} = C_{b_k,i} \\ B_{j,i}^* = C_{b_j,i} \end{matrix} \right\} \text{ avec } \begin{cases} i, k \in \{1, M\} \\ j \in \{1, N - M\} \end{cases} \tag{38}$$

Donc à partir de (38) on obtient :

$$B = \begin{matrix} & C & He & B & charge \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & He^+ \\ & C^+ \\ & B^+ \\ & e^- \end{matrix} \tag{39}$$

$$B^* = \begin{pmatrix}
 C & He & B & charge & \\
 1 & 0 & 0 & 0 & C \\
 0 & 1 & 0 & 0 & He \\
 0 & 0 & 1 & 0 & B \\
 1 & 0 & 0 & -1 & C^- \\
 1 & 0 & 0 & 2 & C^{++} \\
 1 & 0 & 0 & 3 & C^{+++} \\
 0 & 1 & 0 & 2 & He^{++} \\
 0 & 0 & 1 & -1 & B^- \\
 0 & 0 & 1 & 2 & B^{++} \\
 0 & 0 & 1 & 3 & B^{+++} \\
 2 & 0 & 0 & 0 & C_2 \\
 2 & 0 & 0 & 1 & C_2^+ \\
 2 & 0 & 0 & -1 & C_2^- \\
 3 & 0 & 0 & 0 & C_3 \\
 3 & 0 & 0 & -1 & C_3^- \\
 4 & 0 & 0 & 0 & C_4 \\
 5 & 0 & 0 & 0 & C_5 \\
 6 & 0 & 0 & 0 & C_6 \\
 7 & 0 & 0 & 0 & C_7 \\
 60 & 0 & 0 & 0 & C_{60} \\
 70 & 0 & 0 & 0 & C_{70} \\
 0 & 0 & 2 & 0 & B_2 \\
 1 & 0 & 1 & 0 & BC \\
 1 & 0 & 0 & 0 & graphite \\
 0 & 0 & 1 & 0 & Bore(s) \\
 0 & 0 & 1 & 0 & Bore(l) \\
 1 & 0 & 4 & 0 & CB_4(s) \\
 1 & 0 & 4 & 0 & CB_4(l)
 \end{pmatrix} \tag{40}$$

Il est primordial de noter que tous les sous-ensembles ne peuvent pas constituer une base, donc afin de bien choisir les espèces chimiques de la base, certaines conditions spécifiques doivent être vérifiées pour chaque palier de température :

- Les densités des espèces dans la matrice de base doivent être les densités les plus élevées.
- Les espèces de la matrice de base doivent être indépendantes, afin d'éviter $|B| = 0$ (le déterminant nul).
- Les espèces présentes à de très faibles densités ne doivent pas être incluses dans la matrice de base.

c Matrice de réaction

La matrice de réaction notée ν contient le coefficient qui relie chaque espèce hors base à celle de la base. Pour un système à M éléments et N espèces, il y a toujours $N - M$ processus chimiques indépendants permettant de créer les espèces non-base à partir de la base :

$$\mathbf{b}_j^* \rightleftharpoons \sum_{k=1}^M \nu_{j,k} \mathbf{b}_k \Leftrightarrow \mathbf{b}^* \rightleftharpoons \nu \mathbf{b} \quad (41)$$

Où $j \in \{1, N - M\}$. Par conséquent, la dimension de la matrice ν est $(N - M) \times M$. A partir de (37) et (38), l'équation (41) s'écrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} C \\ He \\ B \\ C^- \\ C^{++} \\ C^{+++} \\ He^{++} \\ B^- \\ B^{++} \\ B^{+++} \\ C_2 \\ C_2^+ \\ C_2^- \\ C_3 \\ C_3^- \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_{60} \\ C_{70} \\ B_2 \\ BC \\ graphite \\ Bore(s) \\ Bore(l) \\ CB_4(s) \\ CB_4(l) \end{pmatrix} = \nu \begin{pmatrix} He^+ \\ C^+ \\ B^+ \\ e^- \end{pmatrix} \quad (42)$$

Il est intéressant, à ce point-ci, de réaliser que la matrice de réaction ν est aussi celle qui permet d'établir un lien entre les matrices de composition B et B^* :

$$B_{j,i}^* = \sum_{k=1}^M \nu_{j,k} B_{k,i} \Leftrightarrow B^* \rightleftharpoons \nu B \quad (43)$$

Nous trouvons important de souligner que cette équation n'est pas un système gaussien, puisque nous savons que la matrice de réaction ν n'est pas un vecteur. Donc, la seule façon d'isoler ν est d'avoir recours à la matrice inverse B^{-1} :

$$\boxed{\nu = B^* B^{-1}} \quad (44)$$

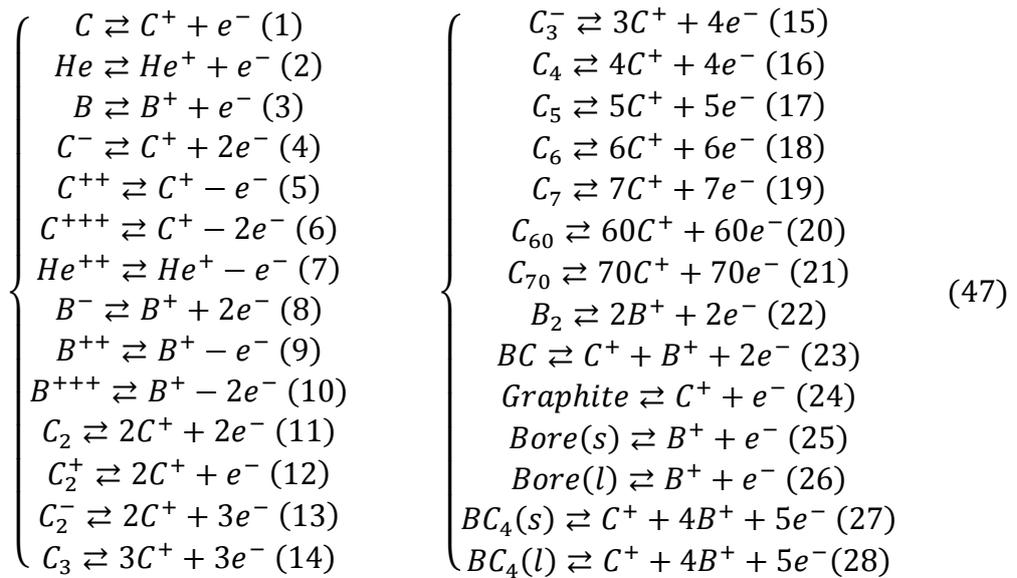
En utilisant les deux équations(39) et (40), on obtient l'équation

$$v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 & -1 \\ 3 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 0 & -1 \\ 4 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 \\ 7 & 0 & 0 & 0 \\ 60 & 0 & 0 & 0 \\ 70 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 4 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 & 4 \\ 0 & 4 & 0 & 4 \\ 0 & 5 & 0 & 5 \\ 0 & 6 & 0 & 6 \\ 0 & 7 & 0 & 7 \\ 0 & 60 & 0 & 60 \\ 0 & 70 & 0 & 70 \\ 0 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 4 & 5 \\ 0 & 1 & 4 & 5 \end{pmatrix} \quad (45)$$

Ceci conduit à exprimer l'équation (44) sous sa forme explicite :

$$\begin{pmatrix} C \\ He \\ B \\ C^- \\ C^{++} \\ C^{+++} \\ He^{++} \\ B^- \\ B^{++} \\ B^{+++} \\ C_2 \\ C_2^+ \\ C_2^- \\ C_3 \\ C_3^- \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_7 \\ C_{60} \\ C_{70} \\ B_2 \\ BC \\ graphite \\ Bore(s) \\ Bore(l) \\ CB_4(s) \\ CB_4(l) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 & 4 \\ 0 & 4 & 0 & 4 \\ 0 & 5 & 0 & 5 \\ 0 & 6 & 0 & 6 \\ 0 & 7 & 0 & 7 \\ 0 & 60 & 0 & 60 \\ 0 & 70 & 0 & 70 \\ 0 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 4 & 5 \\ 0 & 1 & 4 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} He^+ \\ C^+ \\ B^+ \\ e^- \end{pmatrix} \quad (46)$$

En développant cette expression, nous trouvons enfin l'ensemble unique de processus chimiques indépendants $N - M$ qui permettront la création d'espèces hors base à partir de celles appartenant à la base :



d Coefficients de conservation

Pour M éléments et N espèces, il devrait toujours y avoir M relations de conservation qui complètent les $N - M$ réactions chimiques. Ces équations de conservation et les réactions chimiques prises ensemble aboutiront à un système fermé d'équations.

Les premières équations de conservations à respecter sont celles relatives aux ratios des éléments chimiques qui s'écrivent :

$$\mathcal{E}_1 : \mathcal{E}_2 : \dots : \mathcal{E}_M \quad (48)$$

Dans notre étude ces ratios s'écrit :

$$\mathcal{E}_{He} = \mathcal{E}_B \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{He} = \mathcal{E}_C \quad (49)$$

avant d'aller plus loin, mentionnons que chacune des M équations de conservation peut s'écrire comme une équation linéaire :

$$\left\{ \sum_{i=1}^N A_{l,i} n_i = A_l^o \right\}_{l=1}^M \quad (50)$$

Ou $A_{l,i}$ et A_l^o représentent les coefficients des équations de conservation, l'indice l qui nous permet de référer à l'une de ces équations et les densités n_i qui représentent le nombre de particules d'espèce X_j par unité de volume.

On peut distinguer essentiellement trois types de conservations :

i. Conservation des noyaux atomiques :

La conservation du noyau atomique peut s'écrire en termes de proportions atomiques \mathcal{E} et des éléments de la matrice \mathbf{C} :

$$\mathcal{E}_j \sum_{i=1}^N n_i C_{i,k} = \mathcal{E}_k \sum_{i=1}^N n_i C_{i,j} \quad \text{où } j, k \begin{cases} \in \{1, M\} \\ \neq \text{charge} \end{cases} \text{ and } j \neq k \quad (51)$$

Pour un mélange où la charge électrique existe en tant qu'élément, il y aura toujours $M - 2$ équations conservation atomique indépendantes. Dans notre étude nous avons trois éléments : He, C, B, en plus de la charge électrique, donc il existe deux relations de conservation qui sont possibles entre les atomes :

$$\mathcal{E}_{He} \sum_{i=1}^N n_i C_{i,C} = \mathcal{E}_C \sum_{i=1}^N n_i C_{i,He} \quad , \quad \mathcal{E}_{He} \sum_{i=1}^N n_i C_{i,B} = \mathcal{E}_B \sum_{i=1}^N n_i C_{i,He} \quad (52)$$

ii. Neutralité de la charge électrique :

L'équation de neutralité électrique est considérée comme un cas particulier de (51) où l'un des indices j ou k correspond à la charge électrique. Puisque notre mélange gazeux étant globalement neutre, on aura alors $\mathcal{E}_{charge} = 0$, ce qui donne :

$$\sum_{i=1}^N n_i C_{i,charge} = 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^N n_i Z_i = 0 \quad (53)$$

Où Z_i représente le nombre de charge pour chacune des espèces chimiques.

iii. Conservation de la densité de particules :

L'équation de Conservation de la densité de particules est utilisée exclusivement dans les systèmes où les valeurs de la température T et la pression P sont spécifiées.

$$P = \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i n_i \right) kT \quad (54)$$

$$\text{Où } \alpha_i = \begin{cases} 1 & \text{si gazeux} \\ 0 & \text{si non gazeux} \end{cases}$$

Le Tableau 2 résume les expressions de $A_{i,i}$ et A_i^0 pour chaque type de conservation.

Type de conservation	$A_{l,i}$	A_l^o	Quantité
Noyaux atomiques	$\varepsilon_j C_{i,k} - \varepsilon_k C_{i,j}$	0	$M - 2$
Neutralité électrique	$C_{i,charge}$	0	1
Densités des particules	α_i	$\frac{P}{kT}$	1

Tableau 2 : Coefficients de conservation

Les coefficients $A_{l,i}$ et A_l^o peuvent être mis sous forme matricielle et vecteur : A et A^o dont les dimensions respectives sont $M \times N$ et M .

e Système d'équations

Nous sommes maintenant en mesure à ce stade de donner les d'équations qui nous permettra de déterminer la composition chimique qui nous intéresse.

D'abord, et pour les M équations de conservation (50), et comme on verra dans les sections à venir, il est plus utile de les exprimer en insistant sur l'appartenance ou non des espèces à la base chimique :

$$\left\{ \sum_{i \in \text{base}} A_{l,i} n_i + \sum_{j \notin \text{base}} A_{l,j} n_j = A_l^o \right\}_{l=1}^M \quad (55)$$

Où $A_{l,i}$, $A_{l,j}$ et A_l^o sont obtenus à partir de (52) (53) et (54).

Nous avons également les $N - M$ processus chimiques, que chacun peut être représenté sous la forme suivante:

$$\sum_{i=1}^N v_i X_i = 0 \quad (56)$$

Chaque réaction chimique indépendante peut en effet s'écrire en appliquant les équations (56) et (35) à (41) conduisant alors à cet ensemble d'expressions :

$$\left\{ n_{b_j^*} = Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{v_{j,i}} \right\}_{j=1}^{N-M} \quad (57)$$

Où toutes les densités non contenues dans la base sont exprimées en termes de celles qui sont contenues. Nous avons maintenant un système fermé de N équations, ce système est très fortement non linéaire.

L'utilisation de cette méthodologie proposée nous permet de réutiliser facilement le système de N équations en M équations. Ceci est réalisé par substitution des $N - M$ équations de réaction chimiques dans les M équations de conservation. À l'issue de cette substitution, les variables M à résoudre deviennent simplement la densité de particules de chaque espèce de base.

f Méthode de Newton

En raison de sa non-linéarité, le moyen le plus rapide de résoudre le système est sans aucun doute la méthode de Newton. Pour cela, les équations de conservation doivent être écrites de telle sorte que les termes de base et les termes hors base soient sommés séparément. L'équation (55) devient :

$$\left\{ -A_l^o + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} n_{b_j^*} = 0 \right\}_{l=1}^M \quad (58)$$

La loi d'action de masse de l'équation (57) permet d'aller encore plus loin, en éliminant ou en remplaçant toute densité hors base :

$$\left\{ -A_l^o + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \left[\mathbb{Q}_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{\mathbb{Q}_{b_i}} \right)^{v_{j,i}} \right] = 0 \right\}_{l=1}^M \quad (59)$$

Ce système fermé de M équations ne fait intervenir que les densités de base. La méthode de Newton peut maintenant être appliquée pour résoudre ce système non linéaire. Dans la méthode de Newton, les corrections δn_{b_i} sont ajoutées de manière itérative aux densités n_{b_i} de la base. On peut montrer que, pour chaque itération, les corrections sont obtenues grâce à cet algorithme :

$$\sum_{i=1}^M J_{l,i} \delta n_{b_i} = -R_l \Leftrightarrow J \cdot \delta n = -R \quad (60)$$

Le vecteur-résidu R et la matrice Jacobienne J sont déterminés à l'aide de l'équation (59):

$$\begin{aligned}
 R_l &= -A_l^o + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \left[Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{v_{j,i}} \right] \\
 J_{l,k} &= A_{l,b_k} - \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \left[Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{v_{j,i}} \right] \left(\frac{v_{j,k}}{n_{b_k}} \right) \quad (61) \\
 &\text{ou } l, k \in \{1, M\} \text{ et } J_{l,k} = \frac{\partial R_l}{\partial n_{b_k}}
 \end{aligned}$$

L'utilisation de la loi d'action de masse transforme à nouveau finalement R et J en fonctions de densités de base uniquement, où aucune fonction de partition n'est impliquée :

$$\begin{aligned}
 R_l &= -A_l^o + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} n_{b_j^*} \\
 J_{l,i} &= A_{l,b_i} - \frac{1}{n_{b_i}} \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} n_{b_j^*} v_{j,i} \quad (62)
 \end{aligned}$$

ou $l, i \in \{1, M\}$

Une fois la solution des densités de base obtenue, il devient très simple de calculer les densités hors base au moyen de la loi d'action de masse. En plus d'être très simple et de ne pas faire intervenir de fonctions de partition, l'utilisation de l'expression (62) évite d'avoir à calculer numériquement les dérivées jacobiniennes $J_{l,i}$ à chaque itération, ce qui constitue sans aucun doute un réel avantage.

L'algorithme de Newton est souvent recommandé pour sa convergence quadratique. Cependant, une très bonne estimation de la solution contenue dans le rayon de convergence de la méthode est nécessaire. La section suivante décrit en détail comment obtenir une telle solution initiale.

g Solution de départ

Dans le cas particulier des températures très élevées, où tous les composants sont complètement dissociés et décomposés en leurs éléments chimiques, une estimation appropriée de la solution peut être obtenue. Dans ce cas, nous savons que la base doit être choisie pour contenir la seule espèce M restante et qu'aucune autre espèce ne devrait exister. Des tests ont montré qu'une température de 10 millions de Kelvin est suffisamment élevée pour ioniser complètement la plupart des atomes.

En fait, comme nous n'avons pas nécessairement à calculer l'estimation initiale avec un plasma entièrement ionisé, il suffit toujours de supposer que la composition initiale est constituée uniquement d'atomes dissociés. Il peut s'agir d'atomes neutres ou d'ions tant que chaque élément chimique n'est pas représenté par une molécule. Ceci peut être mieux illustré avec notre exemple d'étude où la base qui caractérise la température élevée doit être choisie comme $b = \{He^+, C^+, B^+, e^-\}$. Ces espèces choisies sont les plus dissociées parmi celles considérées. Le fait que les espèces hors base soient supposées nulles à une température aussi élevée nous permet de trouver analytiquement la composition chimique, sachant que $n_{b_j^*} = 0$, les équations de conservation (50) se simplifient considérablement et deviennent un système linéaire de dimensions $M \times M$:

$$\sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} = A_l^o \Leftrightarrow A^b \cdot n^b = A^o \quad (63)$$

Où A^b et A^o représentent les coefficients de conservation liés à la base, et n^b les densités de cette base. Donc n_b s'obtient directement en résolvant le système linéaire (63).

Nous avons maintenant une solution à température élevée qui est exactement connue. La température assurera la convergence pour chaque nouveau point en estimant la solution initiale de l'algorithme de Newton avec l'ancien point. Les densités des espèces hors base sont calculées au moyen de la loi d'action de masse. A l'issue d'un tel procédé, on obtient un ensemble complet de composition chimique et de propriétés thermodynamiques sur un domaine de températures choisie.

1.4 Calcul des propriétés thermodynamiques

1.4.1 Propriétés de base

Les propriétés thermodynamiques de base : la masse volumique ρ , la constante spécifique R du gaz ainsi que l'énergie e et l'enthalpie h sont celles que l'on peut obtenir directement à partir des équations développées dans ce mémoire.

a Masse volumique

A partir des densités n_i et les masses m_i de chacune des particules du mélange, la masse volumique ρ s'obtient par:

$$\rho = \sum_{i=1}^N m_i n_i \quad (64)$$

b Constante spécifique

La constante de gaz spécifique est un facteur de proportionnalité qui permet de relier la pression P à masse volumique ρ , et s'écrit comme :

$$R = \frac{P}{\rho T} \quad (65)$$

Où P prend en considération la présence d'espèces condensées ainsi que la correction inter particulaire issue des interactions coulombiennes. En revanche, cette dépendance devient totalement nulle dans les régions à forte stabilité chimique.

c Energie massique

L'énergie total E du système est donné par :

$$E = \sum_{i=1}^N N_i \left(\frac{3}{2} kT + \varepsilon_{oi} + kT \frac{\partial \ln Q_i^{int}}{\partial x} \right) - \frac{kTV}{8\pi r_d^3} \quad (66)$$

Où r_d est la longueur d'écran de Debye. Puisque on est intéressé à l'énergie massique e , celle-ci peut alors être obtenue par la division de E par $M = \rho V$, la masse du système :

$$e = \underbrace{\left(\frac{3}{2} \frac{kT}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \right)}_{e_t} + \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_{oi} - \frac{kT}{8\pi \rho r_d^3} \right)}_{e_{chim}} + \underbrace{\left(\frac{kT}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \ln Q_i^{int}}{\partial x} \right)}_{e_{int}} \quad (67)$$

1.4.2 Propriétés dérivatives

Les propriétés dérivatives sont obtenues principalement à partir de dérivées numériques des propriétés de base :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \quad (68)$$

Le principe consiste à évaluer les propriétés ρ et e sur un champ de température et de pression donné. L'exactitude de ce champ détermine la précision avec laquelle les dérivées y sont calculées. La dépendance des propriétés thermodynamiques sur la pression est suffisamment linéaire et suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de recourir à une discrétisation très fine. Très souvent, seulement quelques points en pression suffisent.

On se rend compte que la dérivée de ρ sur P ne pourra pas garantir toute la précision que l'on attend. Pour résoudre ce problème, on peut se recourir à la constante spécifique R

pour minimiser les erreurs de discrétisation sur les dérivées. Ainsi, l'équation d'état $P = \rho RT$ nous permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\frac{\rho}{T} \left[1 + \frac{T}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_P\right] \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = -\frac{\rho}{P} \left[1 + \frac{P}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_T\right]$$

a Chaleur spécifique

La chaleur spécifique c'est une mesure de la capacité d'un système à emmagasiner de l'énergie sous forme de chaleur. Les chaleurs spécifiques à masse volumique ou à pression constante sont dénotées par c_v et c_p respectivement, où $v = 1 / \rho$ est la désignation utilisée pour le volume spécifique :

$$c_p \equiv \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_P \quad (70)$$

$$c_v \equiv \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_\rho$$

Où δq représente la variation infinitésimale de chaleur sur le système.

D'après la première loi de la thermodynamique on peut exprimer δq au moyen des autres quantités impliquées dans le bilan d'énergie :

$$\delta q = de - \left(\frac{P}{\rho^2}\right) d\rho \quad (71)$$

On peut maintenant écrire les différentielles de et $d\rho$ au moyen de dP et dT :

$$d\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P dT \quad (72)$$

$$de = \left(\frac{\partial e}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_P dT$$

En substituant ces expressions dans l'équation (72) nous permet finalement d'exprimer δq en fonction de dP et dT uniquement :

$$\delta q = \left[\left(\frac{\partial e}{\partial P}\right)_T - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_P - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \right] dT \quad (73)$$

Selon l'équation (70) la chaleur c_p , devient:

$$c_p = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_p - \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_p \quad (74)$$

En utilisant l'équation (69) pour la dérivée de ρ sur T nous permet d'arriver à la forme :

$$\boxed{c_p = \left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_p + R \left[1 + \frac{T}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_p \right]} \quad (75)$$

Par le même développement on peut déterminer la chaleur spécifique c_v , Il suffit d'exprimer la différentielle δq en termes de dP et dT . De (71) et (72) on obtient :

$$\delta q = \left[\frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T - \frac{P}{\rho^2}}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \right] d\rho + \left[\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_p - \frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \right] dT \quad (76)$$

La définition de c_v , donnée par (70) conduit finalement à la relation:

$$c_v = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_\rho = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_p - \frac{\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_p}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_p} \quad (77)$$

Puisque la dérivée $\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T$ est sensible aux erreurs d'arrondi et l'emplacement particulier que celle-ci occupe dans l'équation (70) ça se peut conduire à des erreurs de discrétisation importantes au niveau de c_v . Les relations de Maxwell ainsi que la seconde loi de thermodynamique nous permet de réécrire cette dérivée comme:

Les relations de Maxwell ainsi que la seconde loi de thermodynamique nous permet de réécrire cette dérivée comme:

$$\left(\frac{\partial e}{\partial P} \right)_T = \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p + \frac{P}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (78)$$

En remplaçant cette équation dans (77), puis en utilisant les expressions (69), (74) on obtient :

$$\boxed{c_v = c_p - R \frac{\left[1 + \frac{T}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_p \right]^2}{\left[1 + \frac{P}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_T \right]}} \quad (79)$$

b Ratio spécifique

Chapitre II

Le ratio des chaleurs spécifiques est défini par :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (80)$$

γ Prend des valeurs comprises entre l'unité et 5/3. Le ratio spécifique est un bon indicateur de la quantité d'énergie emmagasinée dans un système.

Chapitre III:

Résultats et discussion

Dans cette section, nous présentons divers résultats pour les compositions chimiques et les propriétés thermodynamiques d'un plasma composé de carbone et Bore sous un atmosphère d'Hélium obtenues en utilisant la méthodologie décrite dans le chapitre précédent. Pour des raisons de simplification d'écriture, dans la suite nous utiliserons la désignation indiquée dans le Tableau 3 pour les mélanges étudiés.

Nous avons considéré quatre mélanges dénommés ci-après « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4 ». Le réacteur plasma est de 18 litres de volume sous Hélium (symbolisé après 100% vol He) à une pression fixée à 60 kPa. Le Carbone et le Bore étant introduits sous forme solide dans le plasma avec une masse ablatée de 2g. La proportion de Bore et Carbone donnée ci-après sera en pourcentage atomique de chaque élément (Carbone ou Bore) dans la masse ablatée.

<i>Le mélange étudié</i>	<i>Désignation</i>
100 % vol He et 100 at % C	« Mél_1 »
100% vol He et 99 at % C – 1 at % B	« Mél_2 »
100 % vol He et 80 at % C – 20 at % B	« Mél_3 »
100% vol He et 50 at % C – 50 at % B	« Mél_4 »

Tableau 3 : Désignation des mélanges étudiés.

1.1 Validations du calcul

Pour une confrontation de nos résultats avec la littérature nous avons procédé au calcul d'un mélange en pourcentage volumique rien que pour la validation de nos calculs. Ce mélange est 50 % volumique Hélium 50% volumique de Carbone disponible dans la littérature. Dans ce cas les proportions de carbone est donnée en proportion molaire sous une pression de 1 atm. Ce qui est l'équivalent de 9 grammes de carbone solide et 18 litres d'hélium.

La dépendance de la chaleur spécifique, qui sera discuté dans la section de propriétés thermodynamique, de ce mélange en fonction de la température que nous avons calculée ainsi

que la chaleur spécifique calculé par *WeiZong Wang et al* [30] sont également indiquées dans la Figure 6. Nos valeurs collent de manière précise avec ses résultats dans la gamme de température 4000K-30000K, un écart est observé dans les basses températures, ceci peut être expliqué par la considération des espèces condensées de carbone voir le C60, C70 et le carbone graphitique dans cette gamme de température.

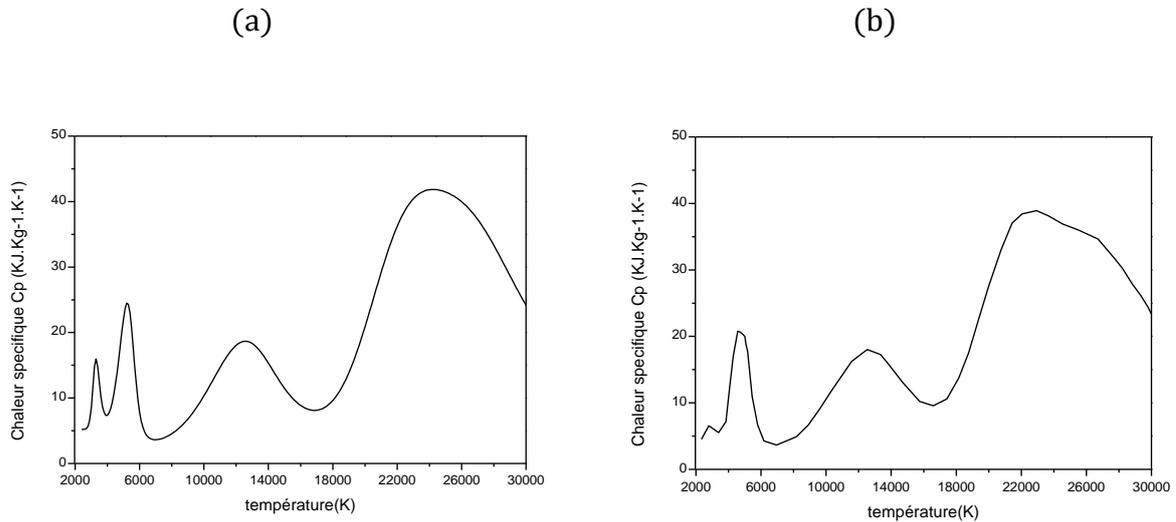


Figure 6 : Chaleur spécifique à pression constante dans la gamme de température 2000 – 30000K de mélange 50%He-50%C, (a) de notre travail (b) de W Wang et al [30].

1.2 Résultats pour la Composition chimique

Dans les Figures : 7, 8, 9, 10, 11, 12 nous décrivons la composition à l'équilibre de « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4 », via l'évolution des densités des espèces du chaque mélange en fonction de la température. Les points principaux pour chaque mélange sont les suivants :

1.2.1 Mélange sans Bore et à faible pourcentage de Bore :

- « Mél_1 » : 100 vol % He et 100 at % C :

L'évolution de la densité de toutes les espèces présentes dans le plasma dans la gamme 2000-30000K est présentée sur la Figure 7. On remarque que pour les espèces atomiques (Figure 8), la densité de l'hélium est dominante sur le mélange jusqu'à ≈ 18000 K avec une

densité de 10^{24} m^{-3} . À partir de cette température la densité électronique est la plus élevée. Ceci est dû aux différents processus d'ionisation régnant dans le plasma notamment l'ionisation d'hélium lui-même vers les 15000 K. On remarque aussi que la densité électronique augmente principalement par la première ionisation du carbone atomique C.

À plus basse température $\approx 4000\text{K}$, on assiste à une diminution drastique du carbone graphite (C graphite) et le plasma s'enrichi avec du carbone atomique (ligne noire Figure 7, Figure 8). Ceci peut être expliqué par le changement de phase du graphite vers cette température où on assiste à une sublimation de l'anode composé du graphite.

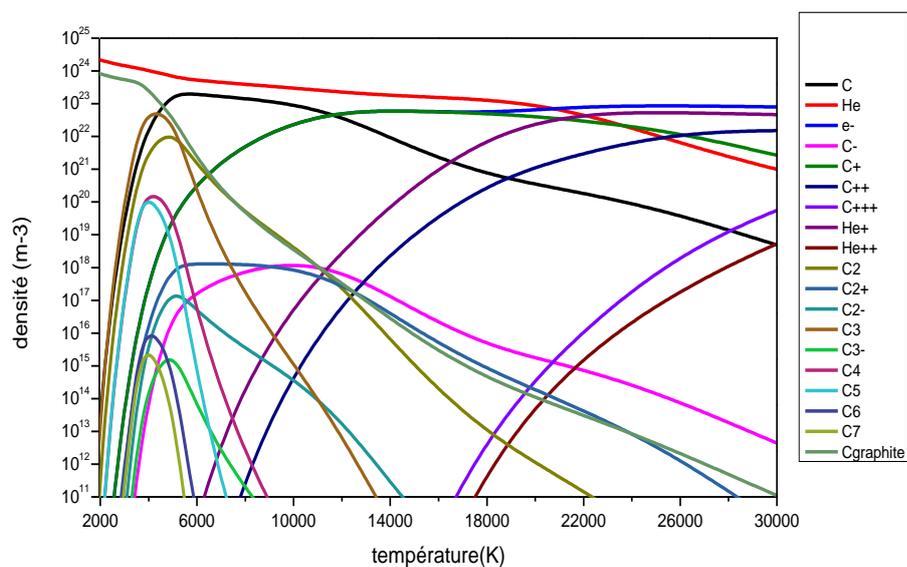


Figure 7 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le « Mél_1 » en fonction de la température.

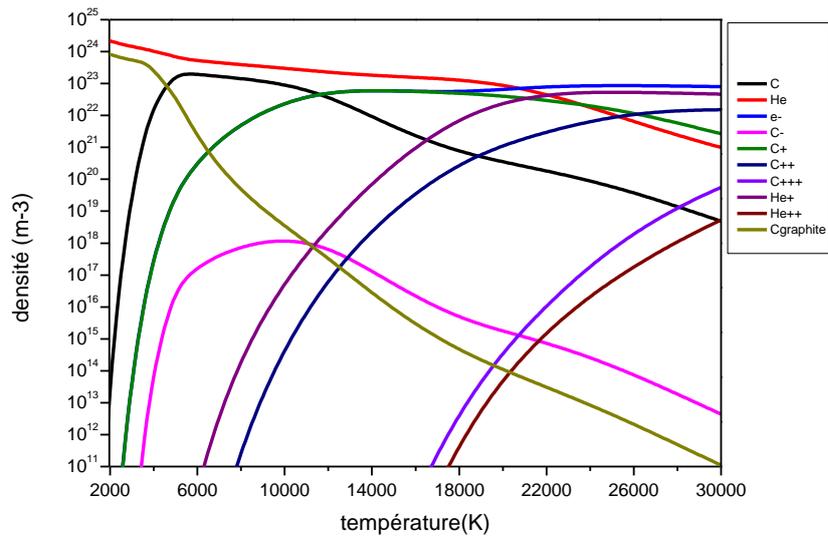


Figure 8 : évolution de la densité des espèces atomique « Mél_1 » en fonction de la température.

Les ions C^{2+} , He^+ et He^{2+} apparaissent à partir de 6000 K et 18000K respectivement leurs densités augmentent lentement avec la température et ne deviennent importantes qu'au-dessus de 25200 K.

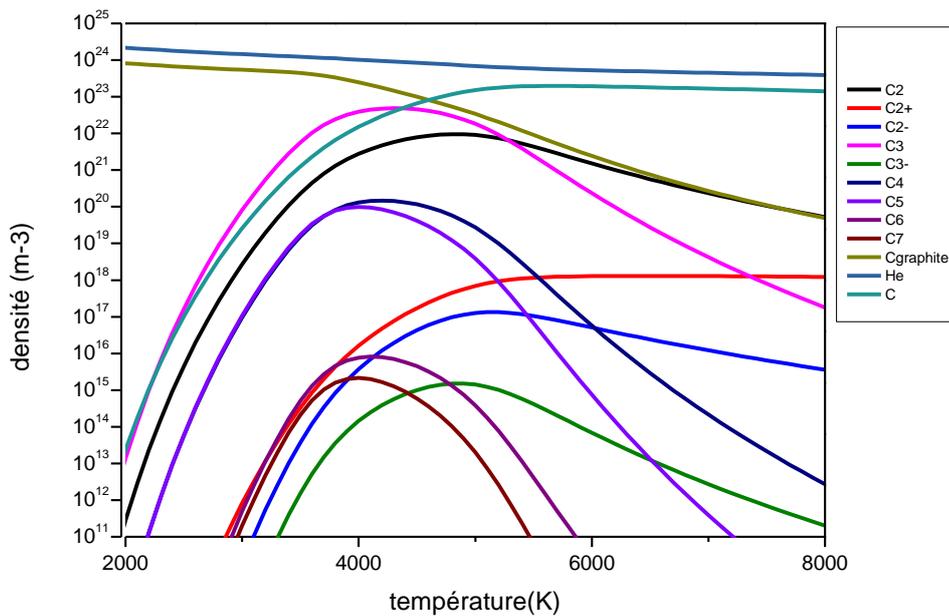


Figure 9 : évolution de la densité des espèces moléculaire dans le « Mél_1 » dans la gamme de température 4000K-8000K (les espèces atomique C et He et le C graphite sont présenté aussi sur ce graphe pour des raisons de comparaison).

Suite à l'évaporation anodique, les molécules les plus lourdes, à savoir C_6 et C_7 atteignent leurs maximums vers 4000 K avec une densité de particules supérieure à $10^{15} m^{-3}$ pour C_2 . à partir de cette température leurs densité diminue à mesure que la température augmente en raison de la dissociation en C_4 et C_5 , dont les concentrations sont maximales à 3500 K.

- « Mél_2 » : 100 vol % He et 99 at % C – 1 at % B:

L'évolution des concentrations pour ce mélange est présentée sur les Figures 10, 11, 12. On voit tout d'abord que les concentrations suivent nos commentaires sur le mélange sans Bore (c.à.d. 100 % C). Avec une légère différence qui peut être résumé en deux points suivants :

- Malgré le faible pourcentage de Bore 1% dans le mélange, à basse température la densité de Bore et du carbone sont comparable ce qui peut être expliqué par le fait que le Bore commence à s'évaporer vers 2800 K avant les particules de graphite (3500 K).

- On note un petit décalage vers les basses températures dans tous les processus évoquant l'ionisation (une densité électronique dominante, des ions C^+ , B^+ , He^+ ou même sur les propriétés thermodynamique)

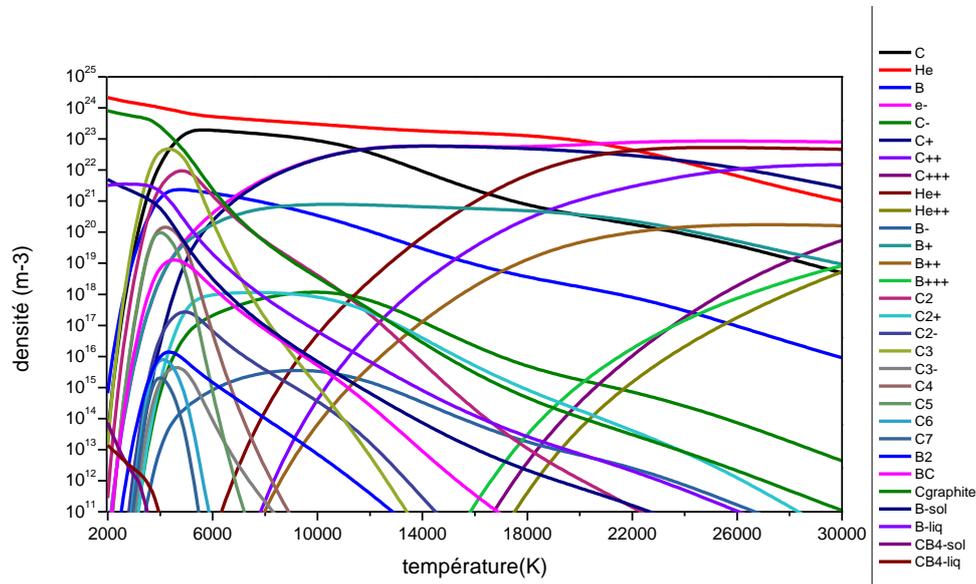


Figure 10 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le « Mél_2 » en fonction de la température.

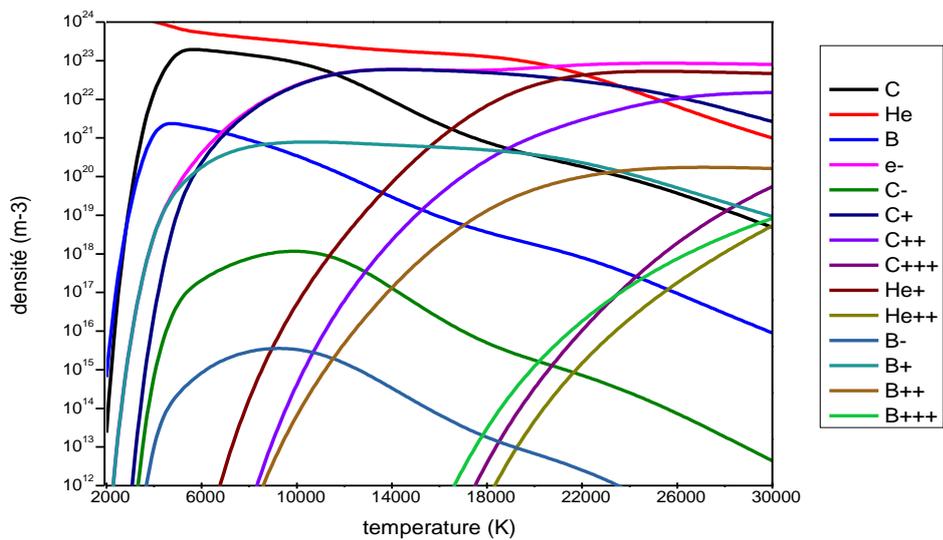


Figure 11 : évolution de la densité des espèces atomique « Mél_2 » en fonction de la température.

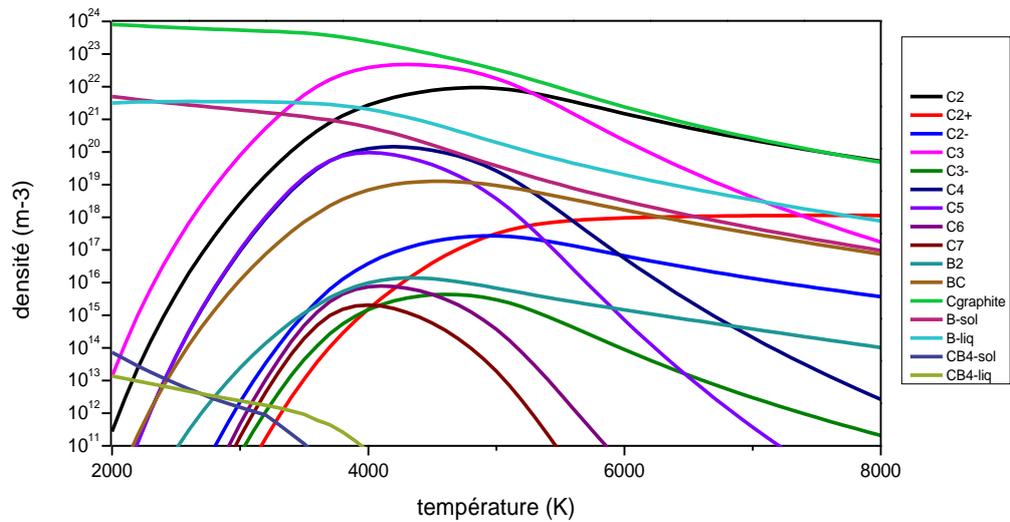


Figure 12 : évolution de la densité des espèces moléculaire dans le « Mél_2 » dans la gamme de température 4000K-8000K.

Sur la Figure 12 on peut noter que les molécules les plus prédominantes, à savoir BC, C_2 , C_3 et B_2 , atteignent leurs maximums vers 4300 K avec une densité de particules supérieure à $10^{19} m^{-3}$ pour BC, $10^{21} m^{-3}$ pour C_2 , $10^{22} m^{-3}$ pour C_3 et $10^{16} m^{-3}$ pour B_2 .

1.2.2 Mélange à fort pourcentage de Bore

L'évolution des concentrations en fonctions de température pour un plasma contenant 20 % at et 50 % at de Bore est présentée sur les figures :13, 14, 15, 16,17 ,18.

- « Mél_3 » et « Mél_4 »: 100 vol % He , 80 at % C – 20 at % B et 100 vol % He
50 at % C – 50 at % B:

Pour les concentrations dans un plasma fort pourcentage de Bore on peut faire les commentaires suivants :

- La densité électronique augmente principalement par la première ionisation d'atome B vers 10000 K avec un mélange à 20 % at de Bore et 8000K avec un mélange à 50 % at de Bore. Cette densité atteint une valeur maximale de $10^{23} m^{-3}$ en présence d'une forte quantité de Bore dans le mélange initial contre 18000 K dans un mélange sans Bore.

- Le Bore atomique B reste dominant à basse température malgré que sa quantité équitable avec le Bore dans le mélange initiale courbe bleue (Figure 13, Figure 16). Ce comportement change à partir de 4000K et c'est le Carbone qui prend le relai du fait que le Bore s'évapore bien avant le Carbone.
- Le Carbone est dominant aussi parce que le Bore existe à l'état liquide jusqu'à 1000 K et aussi du fait qu'il peut former des carbures notamment tétra carbure (un atome de Carbone pour quatre atomes de Bore) stable jusqu'au 6000K.
- L'existence de molécules BC et B₂ stables même à des températures de l'ordre de 8000K ceci est peut-être au détriment notamment pour des applications de synthèse utilisant le Bore dans cette gamme de température.

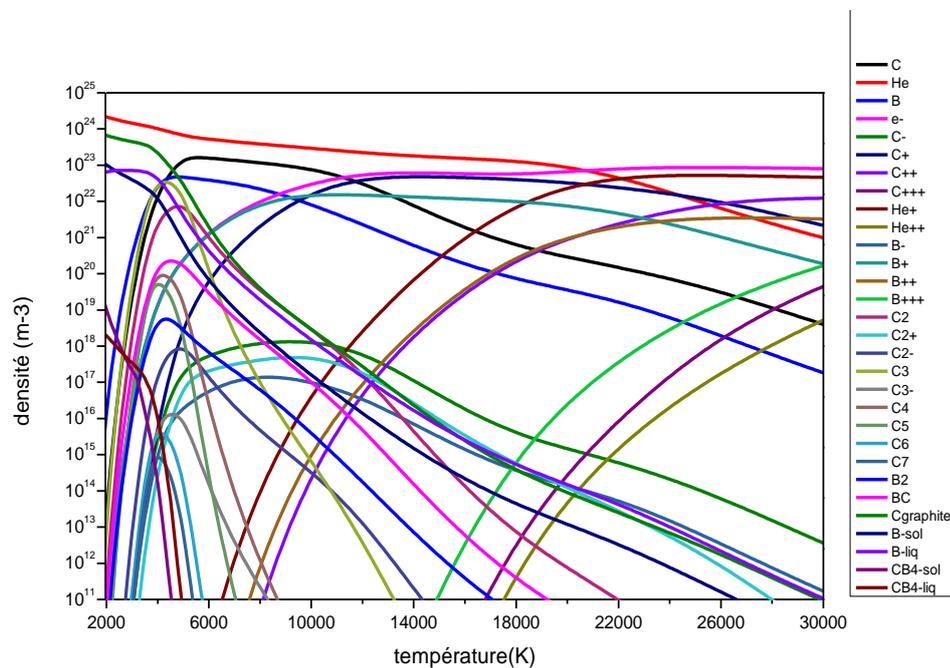


Figure 13 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le mélange : 100 vol % He et 80 at % C – 20 at % B.

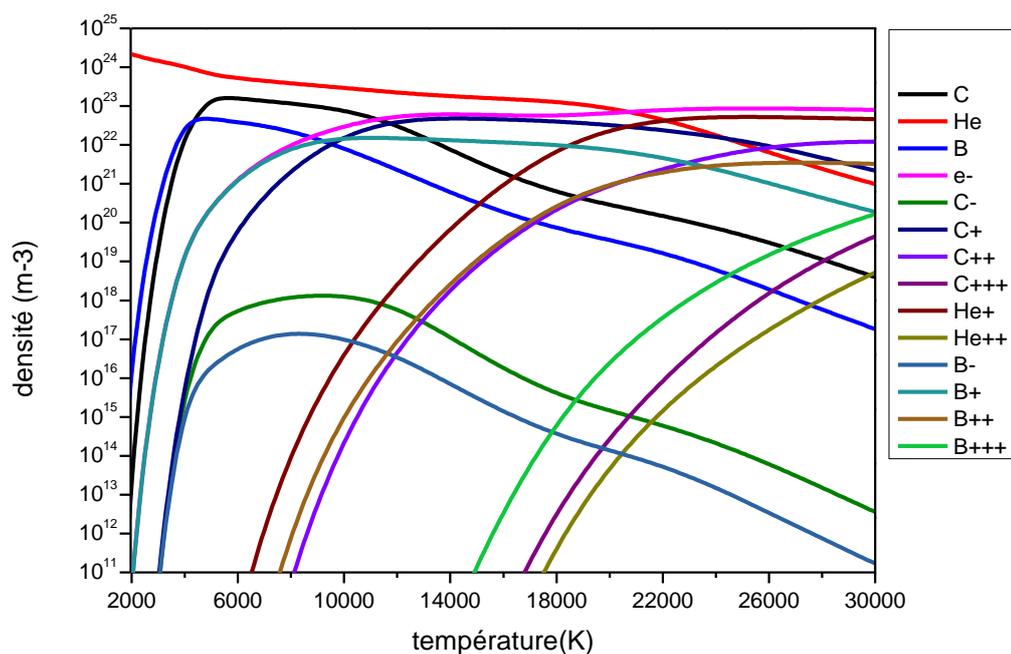


Figure 14 : évolution de la densité des espèces atomique de mélange : 100 vol % He et 80 at % C – 20 at % B.

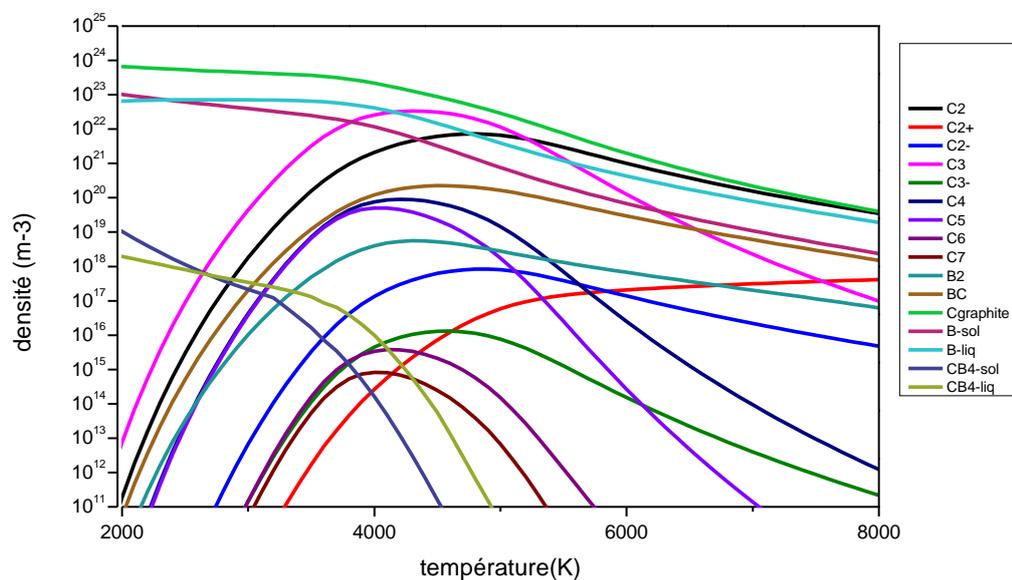


Figure 15 : évolution de la densité des molécules de mélange : 100 vol % He et 80 at % C – 20 at % B.

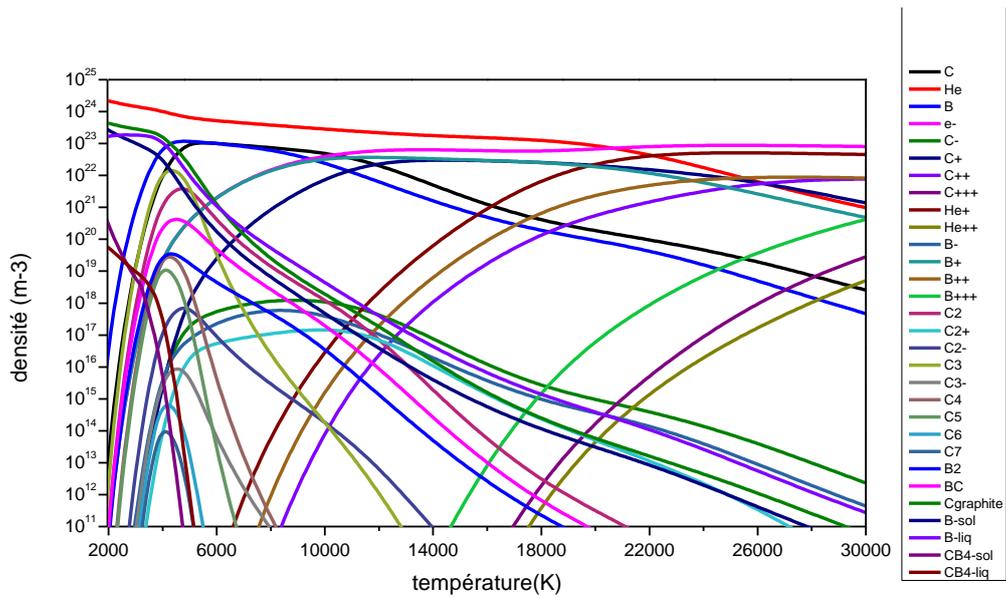


Figure 16 : évolution de la densité de toutes les espèces dans le mélange : 100 vol % He et 50 at % C – 50 at % B.

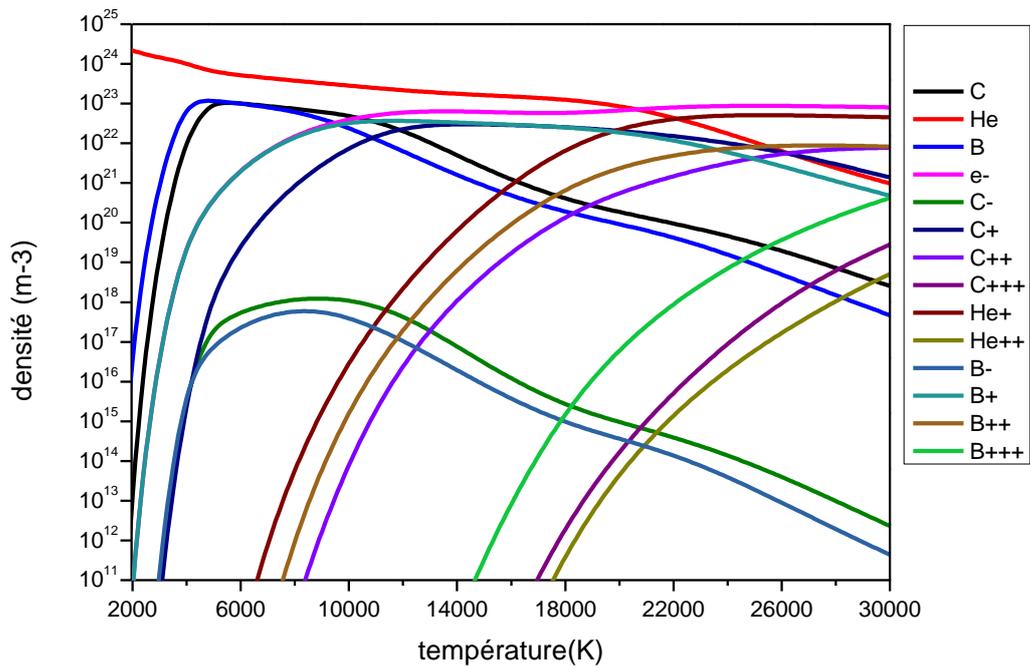


Figure 17 : évolution de la densité des espèces atomique de mélange : 100 vol % He et 50 at % C – 50 at % B.

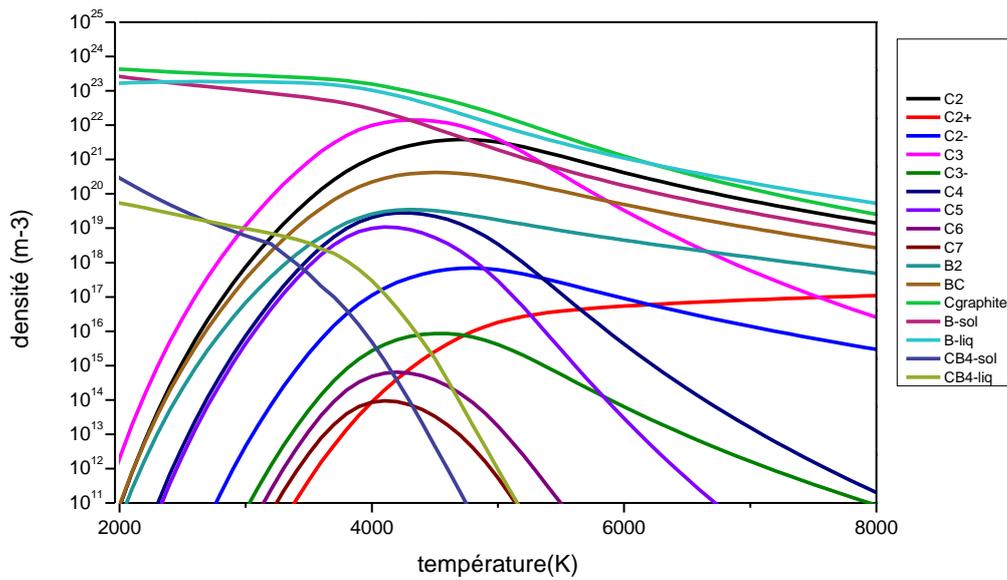


Figure 18 : évolution de la densité des molécules de mélange : 100 vol % He et 50 at % C – 50 at % B.

1.3 Résultats pour les propriétés thermodynamiques

La masse volumique ρ , l'enthalpie spécifique H et la capacité calorifique à pression constante c_p sont représentées sur les Figures 19, 20.

Comme on peut voir sur la figure 19, la masse volumique décroît avec une pente abrupte pour $T < 4400 K$ et un gradient significatif jusqu'à 30000 K.

Ces deux points de température marquent deux phénomènes importants ; d'une part l'ajout d'atomes de C et B au gaz plasmagène suite à l'érosion de l'anode et d'autre part la disparition des entités moléculaires qui sont remplacées par des espèces plus légères (atomes, ions et électrons). Parallèlement, une diminution de la masse volumique entraîne une augmentation de l'enthalpie car H varie en sens inverse de ρ . Ce comportement est principalement causé par le début de la première ionisation de l'hélium.

Concernant la capacité calorifique, on peut noter qu'il y a trois plages de température, qui sont corrélées aux phénomènes élémentaires de Carbone :

- la transition de phase Carbone est comprise entre 2100 et 6500 K.

- La première ionisation du Carbone se produit la région entre 6500 et 15300 K.
- Dans la région entre 15300 et 30000 K se produit la deuxième ionisation du Carbone.

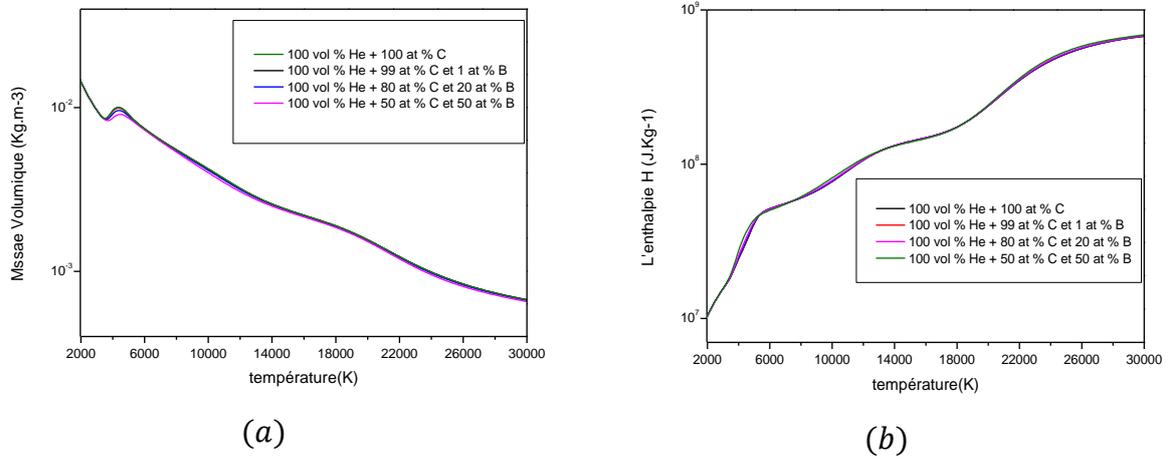


Figure 19 : (a) masses volumiques des mélanges « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4 », (b) l'enthalpie H des mélanges « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4 ».

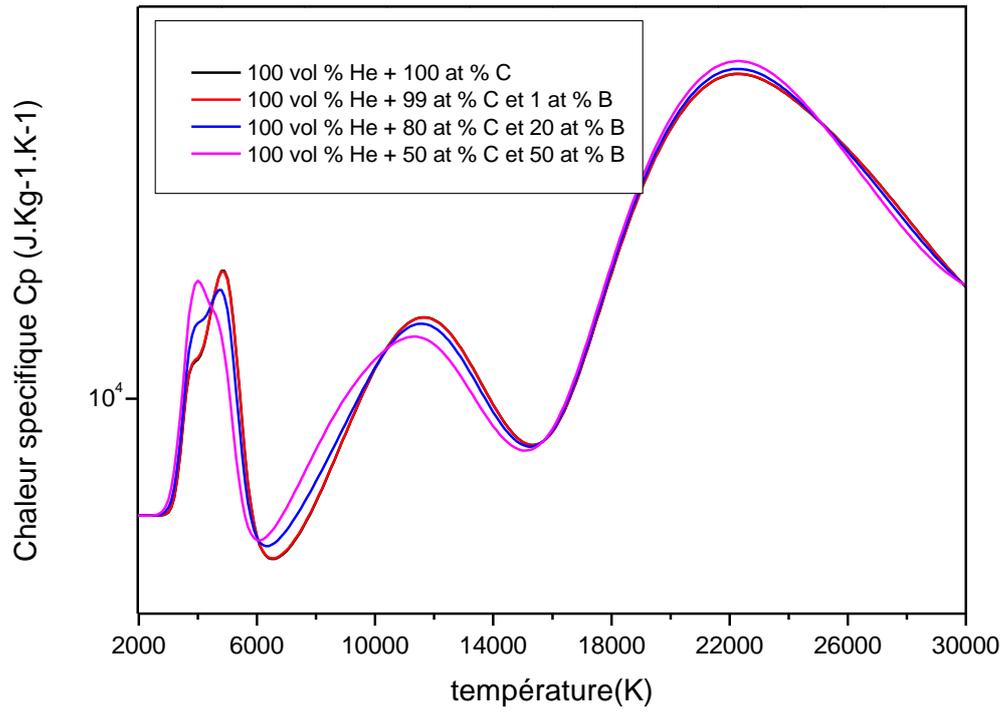


Figure 20 : les chaleurs spécifiques des mélanges « Mél_1 », « Mél_2 », « Mél_3 » et « Mél_4 ».

Conclusion

Dans ce mémoire, un effort considérable a été consacré au calcul des propriétés thermodynamiques, principalement la masse volumique, l'enthalpie et la chaleur spécifique à pression constante des plasmas He/C/B en ETL pour des températures comprises entre 2000 et 30 000 K. En conclusion, nous soulignons les points suivants :

1. Les propriétés thermodynamiques du système gazeux étudié sont affectées par les phénomènes de transition de phase et par des réactions chimiques, à savoir l'ionisation et la dissociation.
2. Pour les différents mélanges étudiés, lorsque la température augmente, la masse volumique diminue, puis l'enthalpie augmente.
3. La courbe de la chaleur spécifique présente plusieurs pics dont le nombre et les positions dépendent des réactions prises en compte.

Les résultats des propriétés thermodynamiques présentés dans ce mémoire représentent des données de référence fiables à utiliser principalement pour simuler le comportement de l'arc et les caractéristiques du plasma afin d'étudier la technique de décharge d'arc catalytique utilisée dans la synthèse de graphène dopé au Bore.

Bibliographie

- [1] Y. Su et Y. Zhang, « Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma », *Carbon*, vol. 83, p. 90-99, mars 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.11.023.
- [2] C. Wang, D. Li, Z. S. Lu, M. Song, et W. Xia, « Synthesis of carbon nanoparticles in a non-thermal plasma process », *Chemical Engineering Science*, vol. 227, p. 1-12, 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115921.
- [3] R. Yuge, S. Bandow, M. Yudasaka, K. Toyama, S. Iijima, et T. Manako, « Boron- and nitrogen-doped single-walled carbon nanohorns with graphite-like thin sheets prepared by CO₂ laser ablation method », *Carbon*, vol. 111, p. 675-680, janv. 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2016.10.049.
- [4] D. E. Gourari *et al.*, « Synthesis of (B-C-N) Nanomaterials by Arc Discharge Using Heterogeneous Anodes », *Plasma Science and Technology*, vol. 18, n° 5, p. 465-468, 2016, doi: 10.1088/1009-0630/18/5/03.
- [5] V. Ramarozatovo, « Élaboration in-situ et caractérisation de nanotubes hétérogènes par plasma d'arc électrique », These de doctorat, Toulouse 3, 2011. Consulté le: 17 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2011TOU30345>
- [6] P. L. Gai *et al.*, « Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes », *J. Mater. Chem.*, vol. 14, n° 4, p. 669-675, févr. 2004, doi: 10.1039/B311696D.
- [7] O. Hmam, « L'effet de la polycristallinité du cuivre sur la croissance du graphène en présence des molécules azotées et fabrication des transistors à base de graphène N-dopé ».
- [8] A. Benyounes, « Synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote et leur application catalytique ».
- [9] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, et B. Plaçais, « Le graphène: Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon », *Reflète phys.*, n° 25, p. 4-9, juill. 2011, doi: 10.1051/refdp/2011254.
- [10] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, et R. J. Young, « Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites », *Progress in Materials Science*, vol. 90, p. 75-127, oct. 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [11] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n° 1, p. 109-162, janv. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [12] C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, et A. Govindaraj, « Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements », *Nano Today*, vol. 9, n° 3, p. 324-343, juin 2014, doi: 10.1016/j.nantod.2014.04.010.
- [13] Z. Xu, « Fundamental Properties of Graphene », in *Graphene*, Elsevier, 2018, p. 73-102. doi: 10.1016/B978-0-12-812651-6.00004-5.
- [14] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, et C. N. R. Rao, « Graphene-based electrochemical supercapacitors ».
- [15] C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, et A. Govindaraj, « Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements », *Nano Today*, vol. 9, n° 3, p. 324-343, juin 2014, doi: 10.1016/j.nantod.2014.04.010.
- [16] Y. A. Kim *et al.*, « Raman Spectroscopy of Boron-Doped Single-Layer Graphene », *ACS Nano*, vol. 6, n° 7, p. 6293-6300, juill. 2012, doi: 10.1021/nn301728j.

- [17] Z.-H. Sheng, H.-L. Gao, W.-J. Bao, F.-B. Wang, et X.-H. Xia, « Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 2, p. 390-395, 2012, doi: 10.1039/c1jm14694g.
- [18] T. V. Khai *et al.*, « Comparison study of structural and optical properties of boron-doped and undoped graphene oxide films », *Chemical Engineering Journal*, vol. 211-212, p. 369-377, nov. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.09.081.
- [19] C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, et S. Yamaguchi, « A Boron-Containing PAH as a Substructure of Boron-Doped Graphene », *Angew. Chem.*, vol. 124, n° 49, p. 12372-12376, déc. 2012, doi: 10.1002/ange.201206699.
- [20] Y.-B. Tang *et al.*, « Tunable Band Gaps and p-Type Transport Properties of Boron-Doped Graphenes by Controllable Ion Doping Using Reactive Microwave Plasma », *ACS Nano*, vol. 6, n° 3, p. 1970-1978, mars 2012, doi: 10.1021/nn3005262.
- [21] L. S. Panchakarla *et al.*, « Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene », *Adv. Mater.*, p. NA-NA, août 2009, doi: 10.1002/adma.200901285.
- [22] S. Li *et al.*, « Plasma-induced highly efficient synthesis of boron doped reduced graphene oxide for supercapacitors », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 73, p. 10988-10991, 2016, doi: 10.1039/C6CC04052G.
- [23] K. S. Kim et T. H. Kim, « Nanofabrication by thermal plasma jets: From nanoparticles to low-dimensional nanomaterials », *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n° 7, p. 070901, févr. 2019, doi: 10.1063/1.5060977.
- [24] M. I. Boulos, P. Fauchais, et E. Pfender, *Thermal Plasmas*. Boston, MA: Springer US, 1994. doi: 10.1007/978-1-4899-1337-1.
- [25] M. I. Boulos, P. L. Fauchais, et E. Pfender, « The Plasma State », in *Handbook of Thermal Plasmas*, Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 1-53. doi: 10.1007/978-3-319-12183-3_1-2.
- [26] D. Godin, « Calcul de compositions chimiques de plasmas à l'équilibre thermodynamique : application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs », masters, École Polytechnique de Montréal, 1998. Consulté le: 8 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://publications.polymtl.ca/7531/>
- [27] Edward Mayer Joseph. et Goeppert Mayer Maria., *Statistical Mechanics*. John Wiley And Sons Inc., 1940. Consulté le: 8 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://archive.org/details/statisticalmecha029112mbp>
- [28] D. Godin et J. Y. Trépanier, « A Robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 24, n° 3, p. 447-473, sept. 2004, doi: 10.1007/s11090-004-2279-8.
- [29] A. Harry Solo, P. Freton, et J.-J. Gonzalez, « The Virial Effect—Applications for SF6 and CH4 Thermal Plasmas », *Applied Sciences*, vol. 9, n° 5, p. 929, mars 2019, doi: 10.3390/app9050929.
- [30] W. Wang *et al.*, « Thermophysical properties of carbon–argon and carbon–helium plasmas », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 35, p. 355207, sept. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/35/355207.