

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

Université Abou-Bekr Belkaïd - Tlemcen

Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire de Physique Théorique

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Physique des gaz et des plasmas

Par

Bensenane Amel

**Calcul des coefficients de transport dans un plasma thermique
formé d'un mélange de CH_4 -Ar et CH_4 - H_2**

Soutenue Février 2009 devant la commission d'examen :

T. BENOUAZ	Professeur (Université A. Belkaïd Tlemcen)	Président du Jury
B. LIANI	Professeur (Université A. Belkaïd Tlemcen)	Directeur de Thèse
A. BELASRI	Professeur (USTOran-MB)	Examineur
A. HENNAD	Professeur (USTOran-MB)	Examineur
M. LEMERINI	Maître de Conférences (Université A. B Tlemcen)	Examineur
B. BOUHAFS	Maître de Conférences (Université A. B Tlemcen)	Examineur

Inscripção No
24 AVR. 2009
3540

*A mes très chères Parents
A mon très chère mari
A mes frères et ma soeur
A ma famille*

Contents

I	Introduction	1
1	Généralités sur les plasmas	4
1.1	Etude de l'arc électrique	4
1.1.1	Génération de l'arc	5
1.1.2	Caractéristiques de l'arc	5
1.1.3	Classification	5
1.1.4	Propriétés de l'arc	6
1.1.5	Stabilisation de l'arc	6
1.2	Les plasmas thermiques	7
1.2.1	Introduction	7
1.3	Notion d'équilibre thermodynamique	8
1.4	Écarts à l'équilibre thermodynamique - l'équilibre thermodynamique local	8
2	Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma	13
2.0.1	Calcul des Fonctions de partition.	13
2.1	Propriétés Thermodynamiques du plasma.	23
2.1.1	Généralités:	23
2.1.2	Choix des espèces	23
2.1.3	Proportion en carbone.	23
2.1.4	Densité de masse.	24
2.1.5	Fonction enthalpie.	24
2.1.6	Chaleur spécifique à pression constante.	25
2.1.7	Energie	25
2.1.8	Fonction de partition totale	26
2.2	Composition chimique de CH_4 pur et des mélange CH_4 -Ar	27
2.2.1	Composition chimique de CH_4 pur	27
2.2.2	La composition chimique de $CH_4 - Ar$	30
2.3	Enthalpie et chaleur spécifique à pression constante	30
2.3.1	Chaleur spécifique à pression constant	32
2.4	Détermination de la composition: Méthode Exepérimentale	33
2.5	L'intérofémètre de <i>Mach-Zehnder</i>	34
2.5.1	Présentation de l'expérience	34

2.5.2	Relation de Gladstone-Dale	35
2.5.3	Hypothèses de calcul	36
2.5.4	38
2.5.5	Résultats	38
3	Calcul des coefficients de transport dans les mélanges $CH_4 - H_2$ et $CH_4 - Ar$	39
3.1	Introduction	39
3.2	Méthode de <i>Chapman-Enskog</i> :	40
3.2.1	Fonction de distribution et équation de <i>Boltzmann</i> :	40
3.2.2	Résolution de l'équation de <i>Boltzmann</i> : <i>Méthode de Chapman et Enskog</i> :	41
3.3	Conductivité thermique.	42
3.3.1	Conductivité thermique totale:	42
3.3.2	Conductivité thermique de translation:	43
3.3.3	Conductivité thermique interne:	46
3.3.4	Conductivité thermique réaction:	46
3.4	Conductivité électrique.	48
3.5	Viscosité.	48
3.6	Intégrales de collision.	49
3.6.1	Définition	49
3.6.2	Interaction neutre-neutre.	52
3.6.3	Interaction électron-neutre	55
3.6.4	Interaction ion-neutre	56
3.6.5	Interaction entre les particules chargées	59
3.6.6	Conclusion	59
3.7	Résultats Et Discussions	60
3.7.1	Conductivité thermique totale	60
3.7.2	La conductivité électrique	62
3.7.3	Viscosité du plasma	64
II		67
4	Calcul des profils radial de température d'un plasma d'arc	68
4.1	Introduction	68
4.2	Mécanismes de transfert d'énergie aux particules	68
4.3	Hypothèses	70
4.4	Profils de température	70
4.4.1	Equations de base	70
4.4.2	Condition aux limites	71
4.5	Densité électronique-Densités des neutres	71
4.6	Méthode de <i>Runge-Kutta</i>	72
4.6.1	Définition	72

4.6.2	Méthode de <i>Runge -Kutta</i> d'ordre 2:	72
4.6.3	Méthode de <i>Runge -Kutta</i> d'ordre 4	72
4.6.4	Principe de la méthode de <i>Runge -Kutta</i> :	73
4.6.5	Algorithme	73
4.7	Conclusion	74
4.8	Résultats et discussions	74
4.8.1	Profil de température	74
4.8.2	Densité des neutres	75
4.8.3	Densité électronique	76
III	Conclusion Générale	81

List of Tables

- a_{ij} stoichiometric coefficients of particules
 B_0
 C_p Chaleur spécifique à la pression constante ($J Kg^{-1}K^{-1}$)
 D_e La profondeur du puit de potentiel
 D_{ij} Coefficient de diffusion mutuelle (m^2s^{-1})
 H Enthalpie ($J Kg^{-1}$)
 h la constante de Plank ($6,626 \times 10^{-34}$)
 k_b La constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$)
 M_i La masse molaire de la particule i en *uma*
 m_i La masse de la particule i (*kg*)
 n_i La densité de la particule i (m^{-3})
 N_i La densité de la particule i en (Kg^{-1})
 P La pression (*Pa*)
 Q_i La fonction de la partition total i
 R la constante de gaz parfait ($8,31448 JK^{-1}mol^{-1}$)
 T La température (*K*)
 $Q_{int,i}$ La fonction de partition interne de la particule i
 $Q_{ij}^{(l)}$ La section efficace entre les deux particules i et j (m^2)
 r_m La distance entre les particules correspondant à $V = 0$
 V_0
 V_ζ Potentiel de polarisation ($eV A^\circ^{-n}$)
 $V'(r)$ Potentiel électrique (*ev*)
 X_i Fraction molaire de particules i
 α Paramètre de potentiel de *Bukingham*
 β Paramètre de potentiel de *Morse* (A°^{-1})
 ΔH_i La variation de l'enthalpie
 ε Constante du puits de potentiel
 $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ Les potentiels de Lennard- Jones des espèces mise en jeu
 ζ_i La constante de polarisation de particule i (A°^{-3})
 κ_{ii} La conductivité thermique d'un gaz pur ($W m^{-1}s^{-1}$)
 κ_{ij} La conductivité thermique d'un gaz binaire ($W m^{-1}s^{-1}$)
 κ_{tot} La conductivité thermique totale ($W m^{-1}s^{-1}$)
 κ_{trh} La conductivité thermique de translation des particules lourdes ($W m^{-1}s^{-1}$)
 κ_{toe} La conductivité thermique de translation des électrons ($W m^{-1}s^{-1}$)
 κ_{reac} La conductivité thermique de reaction ($W m^{-1}s^{-1}$)

$\bar{\Omega}_{i,j}^{(l,s)}$ Intégrale de collision ($A^{\circ 2}$)

σ_{LJ} , α_M Paramètre de *Lennard - Jones* et potentiel de *Morse* (A°)

σ La conductivité électrique ($S m^{-1}$)

Part I

Introduction

Les procédés industriels utilisant la technologie des plasmas thermiques produits par les torches à plasma et les arcs électriques sont de plus en plus nombreux. Multiples applications de cette technologie sont possibles dans la sidérurgie et le vaste domaine des sciences des matériaux. Le développement de ces procédés et leur mise au point demande des essais pratiques coûteux et long. L'étude du transfert radiatif de ces plasmas conduit à des modélisations physique et/ou numérique de ces procédés caractérisés par des échanges d'énergie à un niveau de température élevé.

Le mélange argon-méthane, contenant ou non de l'hydrogène (Hydrogenated Diamond-Like Carbon, HDLC) et de diamant nanocristallin (Nano-Crystalline diamond, NCD), respectivement par des plasmas radiofréquences (RF) et micro-ondes (MW).

Les recherches portent sur le développement de procédé plasma et concernent plus particulièrement la conversion des hydrocarbures et leur utilisation rationnelle dans le contexte actuel d'épuisement des ressources et de limitation des émissions de gaz à effet de serre. Elles se déclinent en deux grandes thématiques: élaboration de nanotubes de carbone et production d'hydrogène auxquelles se rajoute une troisième, initiée récemment, sur la conversion Gas-To-Liquid. La synthèse des nanotubes de carbone se fait dans un plasma thermique se produisant par une torche de plasma formé avec l'argon et de différents mélanges de gaz d'argon-acétylène ou d'argon-méthane.

Sur un plan expérimental, les recherches conduisent à l'étude et la mise en oeuvre de solutions technologiques adaptées faisant appel à des plasmas thermiques et non thermiques et à des méthodes et outils de diagnostic avancés.

Sur un plan théorique, ces recherches s'appuient sur le développement de connaissances génériques dans les domaines suivants:

- Transferts de masses et de chaleur en milieu plasma.
- Transfert radiatif et évaluation des pertes radiatives.
- Interaction plasma-particules (influence des particules sur transferts radiatifs).
- Thermodynamique et cinétique chimique des mélanges plasma-hydrocarbures.
- Phénomènes de transport.

Le but de notre étude porte essentiellement sur le calcul des coefficients de transport. Ce type de calcul a été réalisé pour un plasma cylindrique supposé en ETL et en régime stationnaire pour des températures allant de 5000K à 30000K à la pression atmosphérique ensuite on va voir leurs applications sur le profil de température dans le cas d'un plasma formé des mélanges de CH_4 et d'autre gaz.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres, dont la première partie est consacré sur des généralités sur les plasmas et notamment sur les plasmas thermiques. Aussi une description détaillée du modèle d'équilibre thermodynamique dans cette partie. Le calcul de la composition chimique du plasma et des propriétés thermodynamique du plasma a fait l'objet de la deuxième partie. La troisième partie est consacré à l'étude

des coefficients de transport. Les résultats des coefficients de transport ont servi à une modélisation de l'arc et à la détermination des profils de température et des densité des neutres et électroniques cette application est présentée dans la dernière partie. .

Chapter 1

Généralités sur les plasmas

Les plasmas peuvent être classés ont trois catégories:

- Plasma chaud ou plasma de fusion
- Plasma thermique produit dans une décharge électrique
- Plasma réactive ou plasma or équilibre

Le premier type est formé de gaz complètement ionisé contrairement aux deux derniers qui sont faiblement ionisés.

Les plasmas ou gaz ionisés sont parfois baptisés le 4ieme état de la matière dans la mesure après les trois états conventionnels et par ordre croissant d'énergie, c'est un milieu qu'on peut obtenir à des températures supérieures à 3000°C sous la pression atmosphérique. Il se compose d'un mélange d'espèces: ions, électrons et des neutres. C'est un milieu très réactif, il permet l'obtention de produits uniquement stables à haute température. Les molécules sont dissociées et excitées. Elles donnent lieu à des mélanges d'espèces physico-chimiques artificielles instables et complexes. En effet, si l'on réussit à transmettre suffisamment d'énergie à un gaz, par exemple par l'intermédiaire d'un champ électrique, on pourra provoquer l'ionisation des atomes ou molécules le constituant. En réalité, plus de 99% de l'univers se trouve de plasma.

1.1 Etude de l'arc électrique

En 1774, le savant britannique Joseph Priestley constate l'action chimique d'une décharge électrique dans l'air entre un fil de fer et la liqueur, la partie supérieure commença à apparaitre rouge et au bout de 2 minutes elle le fut partiellement, mais l'état de connaissances de l'époque ne permettait pas encore d'établir les relations entre l'air et la production d'oxydes d'azote puis d'acide nitrique. Cela fut remarqué qu'en 1857 par Bunsen.

Néanmoins l'expérimentation fondamentale sur l'arc électrique fut réalisée par

Davy en 1813, il chercha à obtenir une étincelle entre deux petits cônes de charbon placés aux extrémités de deux petits cônes de charbons très l'un de l'autre, il parvint à créer cette étincelle extraordinairement brillante et à la faire grandir en éloignant les charbons l'un de l'autre, il constata que leurs pointes étaient portées à l'incandescence et que le courant continuait à passer dans l'air. Les charbons étant disposés horizontalement la forme que prenait systématiquement cette étincelle stable et resplendissante lumière amena Davy à lui donner le nom d'arc électrique. Les expériences menées à l'air n'avaient qu'une durée très courte en raison de combustion rapide des charbons. Pour rendre ce phénomène permanent Davy eut l'idée de placer les 2 pointes de charbon dans le mauvais vide fourni par les machines pneumatiques c'est ainsi qu'il construisit l'appareil dit l'œuf électrique de Davy.

1.1.1 Génération de l'arc

L'arc est généré par l'émission thermoélectronique à la surface de la cathode. Ces électrons sont fortement accélérés dans la zone de la chute de tension cathodique, sous l'effet du champ électrique très intense qui règne dans cette zone; ils acquièrent alors une énergie cinétique importante qui leur permet de dissocier les molécules si le gaz plasmagène est poly atomique puis d'ioniser les atomes neutres par collision. Les ions positifs qui se fortement sont accélérés dans la direction opposée et viennent frapper la cathode ils lui cèdent alors leur énergie, ce qui permet d'entretenir l'émission thermoélectronique

1.1.2 Caractéristiques de l'arc

L'arc électrique est une décharge électrique caractérisé par les propriétés essentielles suivantes:

- Un courant fort, dont les particules chargées sont produites de façon prédominante par de processus thermiques.
- Une faible chute de tension cathodique à cause de la très forte émission d'électrons.
- La différence de potentiel entre électrodes est nettement moins élevée que pour les autres types de décharges, quelques dizaines de volts en générale.

1.1.3 Classification

On distingue deux types d'arcs:

* Les arcs thermoioniques ou l'émission cathodique est d'origine thermique; les électrodes doivent être en matériaux réfractaires: C,W,Ta,Mo,etc. Parmi les arcs thermoioniques, qui sont les plus courants, on distingue les arcs autonomes et les

arcs non autonomes, selon que la haute température de la cathode est maintenue par l'impact des ions accélérés ou par des moyens extérieurs de chauffage.

* Les arcs à émission du champ où les électrons sont extraits de la cathode sous l'effet d'un champ très élevé, qui peut être dû, soit à une charge d'espace positive au voisinage immédiat de la cathode, soit à l'existence à la surface de celle-ci, d'une couche électriquement isolante, qui se chargerait d'ions et serait ainsi portée à un potentiel positif très élevé, ce genre d'émission électronique doit prévaloir dans le cas des arcs dits mécaniques où le matériau de la cathode n'est pas réfractaire: Interrupteurs divers en Cu, Ag, Au et redresseurs à cathode liquide de mercure. Il n'est pas exclu que les deux processus d'émission coexistent dans certains type d'arc.

Enfin, on peut faire fonctionner les arcs à basse pression 10^{-2} mmHg ou haute pression, la ligne de démarcation étant située entre 0.1 et 1atm. Cette distinction est justifiée par le net changement des propriétés de la décharge au passage de cette limite.

La distinction entre les électrodes peut varier de quelques microns à quelques mètres; enfin la tension qui leur est appliquée est continue ou alternative.

1.1.4 Propriétés de l'arc

Caractéristique Courant-Tension (V-1)

La caractéristique V-1 de l'arc n'a pas partout une pente négative. Celle-ci finit toujours par s'inverser aux courants élevés. Par ailleurs, la caractéristique dynamique diffère beaucoup de caractéristique statique: si l'on opère très vite, ni la pression ni la température n'ont le temps de prendre de leur valeur de régime permanent souvent celui-ci ne s'établit qu'au bout de plusieurs minutes.

Aspect de l'arc

Le gaz entre les électrodes est porté à très haute température lorsque la pression est assez élevée, il est alors le siège de courant de convection; la section de la colonne peut varier d'un point à un autre et en fonction du temps. la caractéristique dynamique diffère beaucoup de caractéristique statique: si l'on opère très vite, ni la pression ni la température n'ont le temps de prendre de leur valeur de régime permanent souvent celui-ci ne s'établit qu'au bout de plusieurs minutes.

1.1.5 Stabilisation de l'arc

Tous les systèmes générateurs à plasma nécessitent pour leur bon fonctionnement, un mécanisme de stabilisation qui doit avoir pour effet de maintenir la colonne d'arc dans une position donnée stable, et de forcer à un retour à sa position d'équilibre lors

de toute déviation, on est conduit dans certain cas à faire tourner ou déplacer l'arc sur les électrodes.

L'arc peut être simplement stabilisé par une paroi, il est alors confiné dans un tube de section circulaire fortement refroidi par circulation d'eau, toute déviation de colonne d'arc vers la paroi s'accompagne d'une diminution de la température et donc de sa conductivité électrique; l'arc est alors contraint de retourner à sa position d'équilibre.

L'utilisation de parois segmente notablement la longueur d'arc [1].

L'injection tourbillonnaire du fluide de fonctionnement du gaz ou du liquide conduit généralement à une stabilisation très efficace de l'arc qui se trouve confiné au centre d'un vortex. La paroi doit être refroidie par circulation d'eau.

1.2 Les plasmas thermiques

1.2.1 Introduction

Les plasmas thermiques 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. Pour cette raison, on peut considérer qu'il existe un équilibre thermique ce qui permet de définir une température unique, dont la valeur dans les régions les plus chaudes peut atteindre $30000K$ et pour des pressions de l'ordre de celle de l'atmosphère, dont la densité électronique peut dépasser $10^{16} cm^{-3}$, et elle est environs 1000 fois plus élevée que celle des plasmas bas pression. L'état de ces plasmas est très proche de l'équilibre thermodynamique local (ELT) pour lequel les lois de l'équilibre statistique sont valables, à l'exception des lois sur le rayonnement. Dans des cas pratiques, le plasma peut présenter des écarts à l'équilibre (plasmas à deux températures par exemple), mais ce qui caractérise ces milieux par rapport aux plasmas hors d'équilibre, c'est que l'on suppose toujours que les fonctions de distribution de toutes les espèces sont maxwelliennes ou, lorsqu'on veut calculer certains coefficients de transport, que les écarts à la distribution maxwllienne sont très faibles.

Pour les produire industriellement, on utilise deux procédés:

- Les générateurs de plasma à haute fréquence (HF)[2],[3]: L'ionisation de gaz est réalisée par passage dans un tube placé à l'intérieur d'un solénoïde parcouru par un courant à haute fréquence, compris en général entre 5 et 60 MHz.

- Les générateurs de plasma à courant continu: L'ionisation du gaz (Argon, Azote, Hélium) est obtenue par passage dans un arc électrique amorcé et maintenu entre une cathode thermo-émissive et anode servant de tuyère.

1.3 Notion équilibre thermodynamique

Un milieu est en équilibre thermodynamique lorsqu'il y a micro réversibilité de tous les processus collisionnels et radiatifs: chaque processus est équilibré par son processus inverse. La densité de rayonnement est alors identique à celle d'un corps noir. En effet, le rayonnement émit par le plasma est réabsorbé. Une autre condition pour que équilibre thermodynamique soit établie l'absence des gradients de température, la température doit être uniforme dans le milieu et unique pour toutes les espèces constituant le plasma.

Les lois de l'équilibre relatives aux processus collisionnels sont les lois de Maxwell (fonction de distribution des vitesses), de Boltzmann (population des états excités), est de Saha et celle de Gulberg (caractérise l'équilibre dissociation dans un gaz moléculaire). Pour les processus radiatifs l'équilibre vérifie la loi de Planck.

Dans ces conditions le plasma obéit a des lois dites lois d'équilibre certaines sont relatives aux processus collisionnels:

Loi de Boltzmann.

Loi de Saha.

Loi de Gulberg-Waage

D'autre sont relatives aux processus radiatives comme la loi de *Planck*.

En plus de ces lois en peut citer d'autre lois annexes qui sont:

Loi de Dalton,

Loi de Neutralité électrique

Loi de d'équilibre stoechiométrique

Loi de d'équilibre des proportions

1.4 Ecart à l'équilibre thermodynamique - l'équilibre thermodynamique local

Dans le plasma d'arc, l'équilibre thermodynamique n'est jamais réalisé pour les raisons suivantes[9]:

La température n'est pas uniforme, elle est plus élevée sur l'axe de décharge que sur le périphérique. Des gradients de pression partielle des diverses espèces prennent naissance et ils provoquent l'apparition de flux de matière. Par ailleurs, des champs électriques créent des dérivés des particules chargées qui sont une cause de l'anisotropie de la fonction de distribution des vitesses. Enfin toutes les radiations émises ne sont pas complètement réabsorbées, il n'y a pas microréversibilité de processus radiatifs et le rayonnement émis ne suit pas la loi de *Planck*.

Mais, si les processus radiatifs sont négligeables devant les phénomènes collisionnels, on suppose que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du plasma, on parle alors d'équilibre thermodynamique local (ELT).

Lorsque le plasma se trouve dans un tel état toutes lois d'équilibres se conservent [4] mise à part la loi de *Planck* qui est remplacé par la loi de *Kirchhoff*

-Loi de Boltzmann

Dans un milieu en équilibre et pour une température T , la densité des particules dans un état excité d'énergie E_n et de poids statique g_n est donnée par la loi de *Boltzmann*:

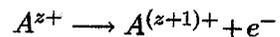
$$n_n = \frac{n}{Q(T)} g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (II-2)$$

n c'est de la densité de la particule considérée, $Q(T)$ étant la fonction de partition, elle est donné par:

$$Q(T) = \sum g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (II-3)$$

- Loi de Saha:

Dans le plasma, le phénomène d'ionisation qui conduit à la libération des électrons: une particule A^{z+} peut céder la réaction



L'équilibre d'ionisation régi par la loi *saha* qui établie la relation entre les densités des espèces A^{z+} , $A^{(z+1)+}$ et les électrons. elle s'écrit sous la forme:

$$\frac{n_{e^-} n_{A^{(z+1)+}}}{n_{A^{z+}}} = 2 \frac{Q_{A^{(z+1)+}}(T)}{Q_{A^{z+}}(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{E_{A^{z+}} - \Delta E_Z}{kT}\right] \quad (II-4)$$

n_{e^-} , $n_{A^{z+}}$ et $n_{A^{(z+1)+}}$ étant respectivement la densité d'électrons, la densité de l'ion A (Z fois chargé), la densité de l'ion A ($Z+1$ fois chargé).

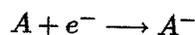
$Q_{A^{(z+)}}$ et $Q_{A^{(z+1)}}$ représentent les fonctions de partition interne de ces deux ions, la fonction de partition des électrons égale à 2

$E_{A^{z+}}$ est l'énergie d'ionisation de l'espèce A^{z+}

ΔE_Z c'est l'abaissement du potentiel d'ionisation de cette même espèce.

m_e représente la masse de l'électrons, et h la constante de plank.

L'équation de *saha* peut être applicable pour ion négatif:

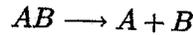


$$\frac{n_{e^-} n_A}{n_{A^-}} = 2 \frac{Q_A(T)}{Q_{A^-}(T)} \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{A_A}{K T}\right] \quad (II-5)$$

A_A représentant l'affinité électronique de l'espèce A .

- Loi de *Guldberg-Waage*:

la loi de *saha* est un cas particulier de la loi *Guldberg-Waage*, les deux découlent de la loi d'action de masse. La loi *Guldberg-Waage* exprime l'équilibre de la dissociation des molécules. Ainsi, si on considère la réaction:



La relation de *Guldberg-Waage* s'écrit[5]:

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A(T) Q_B(T)}{Q_{AB}(T)} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi K T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{D_{AB}^0}{K T}\right] \quad (II-6)$$

Dans ce cas n_A , n_B et n_{AB} représentent les densités des espèces A , B et AB , $Q_A(T)$, $Q_B(T)$ et $Q_{AB}(T)$ sont les fonctions de partition interne de ces espèces, D_{AB}^0 est l'énergie de dissociation de la molécule AB , m_A et m_B représentent les masses des particules A et B .

-Lois annexes:

loi de Dalton

Le plasma est un mélange de plusieurs composantes ou plusieurs espèces, la loi de *Dalton* exprime que le milieu se comporte comme un mélange de gaz parfait:

$$P = K T \sum_i n_i - \Delta p \quad (II-7)$$

i représentant toutes les espèces présentes. Δp représente l'abaissement de la pression dû aux interactions coulombiennes présentes dans le plasma. En effet, d'après la théorie de *Debye*, les interactions coulombiennes créent une énergie d'interaction qui doit s'additionner aux fonctions thermodynamiques ce qui implique un écart avec l'état de gaz parfait; ainsi le champ Coulombien modifie la pression d'une valeur estimée par l'expression suivante [6], [7]:

$$\Delta P = \frac{K T}{2\pi \lambda_D^3} \quad (II-8)$$

avec λ_D la longueur de Debye.

L'abaissement de pression peut être négligé à la pression atmosphérique car il apporte une correction maximum de l'ordre de 1%. Par contre à des pressions plus importantes, la correction peut atteindre des valeurs plus élevées (d'après environ 3% sur l'enthalpie de l'air 14000 K sous 0.5 MPa)

Loi de Neutralité électrique:

Bien que le plasma est un gaz ionisé il contient des particules neutre des ions positives, des ions négatifs et des électrons il reste globalement neutre. Les densités de ces différents espèces sont donc liée par la **Loi de Neutralité électrique:**

$$\sum_i Z_i^+ n_i^+ = n_{e^-} + \sum_j Z_j^- n_j^- \quad (II - 9)$$

Z_i^+ et Z_j^- sont respectivement les nombres de charges des particules de l'espèce i de charge positive et de densité n_i^+ , et l'espèce j de charge négative et de densité n_j^-

n_{e^-} représente la densité électronique.

Mais si le plasma est constitué de particules chargés, il reste globalement neutre.

- Loi de d'équilibre stoechiométrique:

Cette loi peut s'appeler également loi d'équilibre de composition chimique. Elle traduit simplement le fait qu'il n'y a pas de création d'espèces nouvelles dans le milieu, il y a conservation des espèces. C'est à dire de l'équilibre stoechiométrique Ainsi, si on considère une molécule de type A_x , B_y , si on considère cette molécule qui peut se dissocier pour donner des atomes A et B :

$$Y.n_A = X.n_B \quad (II - 10)$$

-Loi d'équilibre des proportions:

Si le plasma est formé de deux gaz X et Y de teneur respective P_X et P_Y , on a :

$$P_X = \frac{n_X}{n} \implies \frac{P_X}{n_X} = \frac{1}{n} = \frac{P_Y}{n_Y} \quad (II - 11)$$

et donc, on doit toujours avoir:

$$P_Y.n_X = P_X.n_Y \quad (II - 12)$$

• Abaissement du potentiel d'ionisation

A cause de la présence des particules chargées, énergie d'ionisation peut diminuer d'une quantité ΔE_z , L'abaissement du potentiel d'ionisation ΔE_z apparait dans la

loi de *Saha* et dans les expressions des fonctions de partition interne des espèces monoatomiques. Nous le calculons par l'expression de la théorie de *Echer* et *Weisel* donnée par *Drawin* et *Felenbock* [8]:

$$\Delta E_z = (z+1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\lambda_D} \quad (II-13)$$

λ_D étant la longueur de *Debye* donnée par [8]:

$$\lambda_D^2 = \frac{\epsilon_0 kT}{e^2 \sum_n (Z_i^2 n_i)} \quad (II-14)$$

K représentant les espèces ionisées de nombre de charge Z_i et de densité n_i .

ΔE_z est l'abaissement du potentiel d'ionisation des espèces Z fois ionisés. Il n'a pas les mêmes valeurs pour les atomes ou les ions de charges différentes.

Chapter 2

Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma

Le calcul des propriétés de transport nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques des plasmas, et notamment la composition chimique du plasma qui donne l'évolution des densités des différentes espèces. Celles ci ne sont pas indépendantes, elles sont liées par l'intermédiaire, des lois d'équilibre. Le calcul exige aussi la détermination des fonctions de partitions. Dans ce chapitre, on calcul la composition chimique des plasmas, et des propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie et la chaleur spécifique. A la fin de ce chapitre nous exposons une autre méthode expérimentale basée sur interférométrie laser de type Mach - Zehnder. Permettent le calcul des densités de différentes espèces dans un plasma.

2.0.1 Calcul des Fonctions de partition.

La notion de fonction de partition et surtout celle de la fonction de partition interne se rencontre fréquemment en physique des plasmas et tout particulièrement dans notre étude au niveau des calculs de composition et de propriétés thermodynamiques. Elle représente tous les états permis d'un atome, d'une molécule ou d'un ion. De manière générale la fonction de partition a pour expression:

$$Q(T) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{KT}\right) \quad (II - 15)$$

L'énergie totale E_n est en fait la somme de deux composantes énergétiques qui sont l'énergie de translation et l'énergie interne de l'espèce. On a donc:

$$E_n = E_{tr,n} + E \quad (II - 16)$$

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 14

$$E_n = E_{tr,n} + E \quad (II - 16)$$

De la même manière la dégénérescence g_n du niveau n va être représentée cette fois ci par le produit du poids statistique de translation par le poids statistique interne. On écrit donc:

$$g_{tr} = g_{tr,n} \times g_{int,n} \quad (II - 17)$$

aussi de par la structure même de la fonction de partition, on pourra écrire que la fonction de partition totale est le produit de la fonction de partition de translation par la fonction de partition interne, soit :

$$Q_{tot} = Q_{tr} \times Q_{int} \quad (II - 18)$$

les expressions analytiques de Q_{tr} et de Q_{int} étant :

$$Q_{tr} = \sum g_{tr} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{kT}\right) \text{ et } Q_{int} = \sum g_{int} \exp\left(-\frac{E_{int}}{kT}\right) \quad (II - 19)$$

L'énergie interne d'une espèce est l'énergie électronique du niveau sur lequel elle est excitée (cas monoatomique) ou bien la somme des énergie de rotation, de vibration et électroniques du niveau étudié (cas polyatomiques). On remarque donc ainsi que la fonction de partition d'une espèce est en fait constituée différentes que nous allons étudier l'une après l'autre.

Fonction de partition de translation

Cette fonction provient de la physique statistique. On montre alors que cette fonction prend la forme suivante:

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times V \quad (II - 20)$$

Dans cette expression m représente la masse de la particule considérée en kg ,

T la température du gaz en K ,

h la constante de Boltzman en J/K ,

V le volume occupé par le gaz. D'un intérêt pratique on écrit (MKSA).

$$Q_{tr} = 1.8793 \cdot 10^{26} \cdot V \cdot M^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \quad (II - 21)$$

M représentant la masse atomique en $u.m.a.$, T en K et V en m^{-3}

Fonction de partition interne

C'est une notion très importante dans le sens où ces fonctions de partitions internes apparaissent très souvent dans les calculs (loi de *Saha*, loi de *Gulberg-Waage*, *enthalpie*.....).

Une fonction de partition interne s'exprime de différentes manières que l'espèce considérée ait une structure de type mono, dia, ou polyatomique. Nous avons donc considéré ces trois cas. En général, elle peut se mettre sous la forme [10]:

$$Q_{tot} = Q_{el} \times Q_{rot} \times Q_{vib} \quad (II - 22)$$

L'énergie totale se décompose comme suit:

$$E_{int} = E_e + E_v + E_r \quad (II - 23)$$

avec pour les espèces monoatomiques $Q_{rot} = Q_{vib} = 1$ et $E_v = E_r = 0$

Il faut cependant signaler que ces expressions ne sont plus valables s'il est tenu compte des interactions entre les niveaux d'énergie de différents degrés de liberté, cas des molécules diatomiques que nous traitons au cas des particules diatomiques.

-Molécules monoatomiques:

on classe dans cette catégorie les atomes et ions, la fonction de partition s'écrit alors:

$$Q(T) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (II - 24)$$

g_n et E_n respectivement la dégénérescence et l'énergie du niveau électronique n .

La sommation doit se faire sur tous les niveaux de l'espèce considérée. Cependant, pour des atomes (ou des ions) complètement libres, le nombre d'états liés peut être illimité et donc la somme peut diverger pour les fortes valeurs de la température. C'est en fait l'*abaissement du potentiel d'ionisation* qui limite le nombre de niveaux et donc le rend le calcul possible. En présence de particules chargées dans un gaz, un micro-champ électrique apparaît qui crée une perturbation de niveaux les plus excités que l'on peut assimiler à une ionisation spontanée des atomes et des ions libres. Cette diminution du potentiel d'ionisation des atomes libres. Cette diminution du potentiel d'ionisation est appelée des espèces *abaissement du potentiel d'ionisation* que l'on note ΔE_Z . Un atome ayant sans présence de charges, une énergie d'ionisation de E_Z , aura en présence de charges une nouvelle énergie d'ionisation de $E_Z - \Delta E_Z$.

$$\Delta E = (z + 1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\lambda_D} \quad (II - 25)$$

avec λ_D longueur de Debye, qui s'écrit:

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 16

$$\lambda_D^2 = \frac{\varepsilon_0 k T}{e^2 \sum_n (Z_i^2 n_i)} \quad (II - 26)$$

Dans cette expression ε_0 représente la permittivité du vide, Z_i le nombre de charge de l'ion i , n_i sa densité, et λ_D est la longueur de Debye.

Il nous faut prendre en compte l'abaissement du potentiel d'ionisation. En effet, les calculs des fonctions de partition internes étant effectués sur tous les niveaux d'énergie, diminuer l'énergie du niveau d'ionisation implique une limitation du nombre de niveaux possibles de l'atome et donc du nombre total de niveaux à prendre en compte dans le calcul. Pour aborder ce problème nous nous référons aux calculs effectués par *Drawin* et *Felenbock* [8] ces derniers ont calculé les fonctions de partition internes de divers atomes et ions pour différentes valeurs de l'abaissement de potentiels d'ionisation. Nous en tirons les enseignements suivants:

Pour certaines espèces (les ions plusieurs fois ionisés et quelques uns une seule fois ionisé) les valeurs de l'abaissement du potentiel d'ionisation calculées pour des températures inférieures à 30000K n'impliquent pas de variations notables. Cela s'explique par le fait qu'à ces énergies, ce sont surtout les 1^{ières} niveaux qui comptent.

Pour les autres, des différences pouvant être importantes apparaissent pour ces valeurs de l'abaissement du potentiel d'ionisation.

Dans le premier cas, nous décidons de prendre les valeurs de *Drawin* et *Felenbock* ne couvrent pas tous l'intervalle de température souhaité (nos calculs, réalisés à partir de l'équation (I - 10) et des niveaux donnés par *More*[11], complètent ces valeurs à basses températures où l'abaissement du potentiel d'ionisation n'intervient pas). Dans le 2^{ième} cas, une estimation de l'abaissement du potentiel d'ionisation nous situe variant entre deux séries de valeurs ($E_Z = 0.1$ et $\Delta E_Z = 0.25$ eV) des fonctions de partition interne calculées par *Drawin* et *Felenbock*. Nous décidons d'insérer un test qui, suivant la valeur de l'abaissement du potentiel d'ionisation, calculera la fonction de partition interne à partir de la 1^{ière} série ou effectuera une interpolation linéaire entre les deux séries.

$$\frac{Q_{int, \Delta E_Z} - Q_{int, 0.1z}}{\Delta E_Z - 0.1} = \frac{Q_{int, 0.25z} - Q_{int, 0.1z}}{0.15} \quad (II - 27)$$

Il existe deux autres cas particuliers d'espèces monoatomiques: les ions négatifs pour lesquels le nombre de niveaux étant très réduit et l'abaissement du potentiel d'ionisation n'intervenant pas, ont une fonction de partition interne qui se calcule très simplement par l'expression (I - 9).

- Pour les électrons lesquels la fonction de partition interne vaut 2.

-Molécules diatomiques:

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 17

La méthode décrite ci-après est celle dite de Cette fois ci de *minimisation du potentiel de Morse* [12]. La fonction de partition interne d'une molécule diatomique peut s'écrire:

$$Q(T) = \left(\sum_{j=0}^{j \max} g_{rot}(j) \exp\left(-\frac{F_v(j)}{KT}\right) \right) \times \left(\sum_{v=0}^{v \max} g_{vib}(V) \exp\left(-\frac{G_{vib}(V)}{KT}\right) \right) \times \left(\sum_n^{n \max} g_{el}(n) \exp\left(-\frac{T_{el}(n)}{KT}\right) \right) \quad (II-2)$$

avec pour fonction de partition rotationnelle:

$$Q_{rot} = \left(\sum_{j=0}^{j \max} g_{rot}(j) \exp\left(-\frac{F_v(j)}{KT}\right) \right) \quad (II-29)$$

pour fonction de partition vibrationnelle:

$$Q_{vib} = \sum_{v=0}^{v \max} g_{vib}(V) \exp\left(-\frac{G_{vib}(V)}{KT}\right) \quad (II-30)$$

et pour fonction de partition partielle d'un état électronique:

$$q_{el} = \sum_n^{n \max} g_{el}(n) \exp\left(-\frac{T_{el}(n)}{KT}\right) \times Q_{vib} \quad (II-31)$$

$T_{el}(n)$ représente l'énergie électronique réduite d'un niveau:

$$T_{el}(n) = T_0(n) - \omega_e \frac{n}{2} - x_e \frac{n}{2}.$$

$G_{vib}(V)$ l'énergie d'un sous-niveau de vibration :

$$G_{vib}(V) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \times [\omega_e(n) - \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e(n)x_e(n)]$$

$F_v(j)$ l'énergie de rotation d'un sous-niveau de rotation:

$$F_v(j) = j(j+1) \times [\beta_e - \left(\frac{v+1}{2}\right)\alpha_e]$$

(T_0 : énergie électronique; ω_e : fréquence de vibration; x_e , α_e et β_e : constantes moléculaires)

Dans ce cas $g_{el}(n)$, $g_{vib}(V)$ et $g_{rot}(j)$ représentent respectivement les poids statistiques électronique, vibration, et de rotation.

Quel soit v , on a toujours : $g_{vib}(V) = 1$

Le poids statistique de rotation corrigé de l'influence du spin nucléaire vaut : $g_{rot}(j) = \frac{1}{\sigma} (2j+1)$ (σ : nombre de symétrie).

Le problème le plus délicat qui se pose dans ce calcul est la limitation des nombres quantiques de vibration et de rotation. Le nombre quantique limite de rotation choisi,

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 18

j_{\max} , est celui du dernier niveau de rotation -vibration stable. De même, le nombre quantique limité de vibration correspond au dernier niveau électronique stable. Le calcul proprement dit consiste à vérifier qu'il existe une valeur de la distance internucléaire pour laquelle l'équation du potentiel admet une valeur minimale, celle -ci correspondant à un niveau moléculaire stable. Pour ceci il suffit de rechercher la valeur qui annule sa dérivée. Puis pour chaque niveau électronique stable on choisira comme limite le couple (v, j) correspondant au dernier niveau de vibration-rotation stable [12].

L'intervalle de température choisi pour les calculs va de 300 à 12000° K, au delà de cette température les molécules étant toutes considérées dissociées. Les données pour l'énergie de dissociation (D_0), la masse réduite (μ), le nombre de symétries (σ), puis pour chaque niveau, le poids statique, l'énergie du niveau et sa fréquence de vibration, ont été prises sur les tables de la JANAF [13].

-Particules polyatomiques:

La fonction de partition interne d'une molécule polyatomique peut se mettre sous la forme:

$$Q_{int} = Q_{el} \times Q_{rot} \times Q_{vib} \quad (II - 32)$$

Cependant, pour la plupart des espèces polyatomiques, les facteurs de Boltzmann des niveaux électroniques sont entièrement négligables devant celui du fondamental d'énergie électronique nulle. Ainsi on a :

$$E_{int} = E_{vib} + E_{rot} = (G_0(v_1, v_2, \dots) + F_v(j_1, j_2, \dots)) \times hc \quad (II - 33)$$

$$g_{int} = g_{vib} \times g_{rot} \quad (II - 34)$$

g_{vib} : dégénérescence du niveau de vibration correspondant (sans rotation); g_{rot} : dégénérescence du niveau de rotation correspondant (sans vibration).

Q_{int} : comprend toutes les énergies du niveau le plus bas de la molécule considérée. On a donc:

$$Q_{int} = Q_{rot} \times Q_{vib} \quad (II - 35)$$

$$Q_{vib} = \sum_v g_v(v) \times \exp\left(-\frac{G_0(v) \times hc}{KT}\right) \quad (II - 36)$$

$$Q_{rot} = \sum_j g_{rot}(J) \times \exp\left(-\frac{F(j) \times hc}{KT}\right) \quad (II - 37)$$

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 19

Remark 1 Nous dans l'hypothèse où l'interaction vibration-rotation est négligable car sinon nous aurions:

$$Q_{int} = \sum QV \quad \text{avec} \quad Q_{vib} = \sum_{v=0}^{v_{max}} g_{vib}(V) \exp\left(-\frac{G_{vib}(V)}{KT}\right) \quad (II-38)$$

il faut donc maintenant déterminer Q_{vib} et Q_{rot}

***/-Fonction de partition de vibration:**

En l'anharmonicité (justifié uniquement pour les niveaux vibrationnels bas donc à basse température), on a (approximation de l'oscillateur harmonique)[He-1]:

$$G_0(v_1, v_2, \dots) = \sum \omega_i v_i \quad (II-39)$$

et donc:

$$Q_{vib}^{(harm)} = \prod_i (1 - \exp(-\frac{\omega_i hc}{KT}))^{-d_i} \quad (II-40)$$

d_i étant le degré de dégénérescence de la vibration ω_i .

Ainsi il est assez facile, dans le cadre de cette approximation, de calculer les fonctions de partition de vibration, les fréquences de vibration et de leurs dégénérescences étant connues et tabulées. On a donc:

$$Q_{int} = \frac{\sum_j g_r \times \exp(-\frac{F(j)}{KT})}{\prod_i (1 - \exp(-\frac{\omega_i hc}{KT}))^{d_i}} \quad (II-41)$$

***/-Fonction de partition de rotation:**

Comme pour les molécules diatomiques, par l'influence du spin nucléaire le nombre de symétries, σ intervient dans le poids statique de rotation [10]:

$$g_{rot}(j) = \frac{1}{\sigma} (2j + 1) \quad (II-42)$$

et donc:

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \sum_j (2j + 1) \times \exp(-\frac{F(j)hc}{KT}) \quad (II-43)$$

Pour le calcul, il y a deux cas à considérer suivant que le molécule est linéaire ou non.

Molécules polyatomiques linéaires:

Comme pour les molécules diatomiques, il est utilisé l'approximation du rotateur rigide, ce qui donne:

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 20

$$F(j) = B \times j(j+1) \quad (II-44)$$

et donc:

$$Q_{rot} = \sum_j (2j+1) \exp\left(-\frac{B \times j(j+1)hc}{KT}\right) \quad (II-45)$$

La méthode dite "d'expansion asymptotique" limitée au 1^{ier} terme permet d'obtenir une formulation simple de Q_{rot} qui est [He-]:

$$Q_{rot} = Q_{int} \frac{KT}{hcB} \quad (II-46)$$

Ans en négligeant la contribution du spin, l'anharmonicité et la non-rigidité du spin, la fonction de partition interne des molécules linéaires se met sous la forme[10]:

$$Q_{int} = \frac{\frac{1}{\sigma} \frac{KT}{hcB}}{\prod_i (1 - \exp(-\frac{\omega_i hc}{KT}))^{d_i}} \quad (II-47)$$

soit:

$$Q_{int} = \frac{1}{\sigma} 0.6950266 \frac{T}{B} \frac{1}{\prod_i (1 - \exp(-\frac{\omega_i hc}{KT}))^{d_i}} \quad (II-48)$$

Les données de départ sont, pour chaque espèce, la constante de rotation, le nombre de symétries, les fréquences de vibration et les degrés de dégénérescence de celles-ci. Elles sont extraites des tables de la JANAF[13]. La gamme de température des calculs s'étend de 300 à 12000°K

Molécules polyatomiques non linéaires:

En se plaçant dans la mêmes approximations que pour les molécules linéaires et quelle que soit la configuration de la molécule considérée, on peut écrire Q_{rot} sous la forme [10]

$$Q_{rot} = (Q_{rot}) \frac{B}{T} - - > 0 = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\Pi}{ABC} \left(\frac{KT}{HC}\right)^3} = 1.022718 \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{T^3}{ABC}} \quad (II-49)$$

Ces formules correspondent au cas de molécules "asymmetric top". Pour des molécules "symetric top" (ayant un axe principal d'inertie confondu avec axe de symétrie) il suffit de poser C=B, et pour les molécules " spherical top " (sphériques, les 3 axes confondus) A=B= C (A,B et C étant les constantes de rotation des molécules). En passant aux moments d'inertie(I_i) on a:

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 21

$$Q_{rot} = 0.006935 \cdot 10^{60} \sqrt{T^3 \cdot I_A \cdot I_B \cdot I_C} \quad (II - 50)$$

sachant que:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad (II - 51)$$

Ainsi, la fonction de partition interne d'une molécule polyatomique non linéaire est [10]:

$$Q_{int} = \frac{\frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\Pi}{ABC} \left(\frac{KT}{HC}\right)^3}}{\prod_i (1 - \exp(-\frac{\omega_i hc}{KT})^{d_i}} \quad (II - 52)$$

$$Q_{int} = \frac{1}{\sigma} 6,2413948 \cdot 10^{57} \frac{\sqrt{T^3 \cdot I_A \cdot I_B \cdot I_C}}{\prod_i (1 - \exp(-\frac{\omega_i hc}{KT})^{d_i}} \quad (II - 53)$$

Les données nécessaires à ces calculs qui sont, pour chaque espèce, le produit des moments d'inertie, le poids statique du niveau fondamental, le nombre de symétries, les fréquences de vibration et le degrés de dégénérescence de celles-ci sont extraites des Tables de JANAF [13]. la gamme de température des calculs s'étend de 300 à 12000°K.

Vérification des calculs des Fonction de partition interne:

Nous allons voir qu'il est possible de calculer une estimation des fonctions de partition interne d'une espèce à partir des valeurs de certaines fonctions thermodynamiques du gaz pur de cette espèce. En introduisant la loi des gaz parfaits dans l'expression de la fonction de partition de translation ($v = \frac{nKT}{P}$) on a:

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times v = \left(\frac{2\pi KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times (KT)^{\frac{5}{2}} \times \frac{N}{P} \quad (II - 54)$$

$$Q = \left(\frac{2\pi KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times (KT)^{\frac{5}{2}} \times \frac{N}{P} \times Q_{int} \quad (II - 55)$$

Le potentiel de Gibbs d'un gaz pur vaut par définition:

$$G = F + PV = -KTN \cdot \ln\left(\frac{Q}{N}\right) + NE = KTN \cdot \ln\left(\frac{Q}{N}\right) + H^{\circ}_{(0)} \quad (II - 56)$$

$H^{\circ}_{(0)}$ étant l'enthalpie à 0°K, E l'énergie interne. On a donc:

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 22

$$KTN \cdot \ln\left(\frac{Q}{N}\right) = -G + H^\circ_{(0)} \quad (II - 57)$$

En intrdduisant l'enthalpie du gaz à T , $H^\circ(T)$, on peut écrire:

$$KN \cdot \ln\left(\frac{Q}{N}\right) = -\frac{G - H^\circ(T)}{T} + \frac{H^\circ_{(0)} - H^\circ(T)}{T} \quad (II - 58)$$

En posant :

$$B = H^\circ_{(0)} - H^\circ(T) \quad \text{et} \quad A(T) = -\frac{G - H^\circ(T)}{T} \quad (II - 59)$$

On arrive à :

$$Q = N \cdot \exp\left[\left(\frac{1}{KN}\right) \cdot \left(A(T) + \frac{B}{T}\right)\right] \quad (II - 60)$$

En identifiant cette dernière équation (II - 53) il vient:

$$Q_{int} = \frac{h^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (KT)^{\frac{5}{2}}} \left[-\frac{(A(T) + \frac{B}{T})}{KN} \right] \quad (II - 61)$$

Soit, en se plaçant dans les "conditions standards" ($10^5 Pa$; $N_a = 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}$) :

$$Q_{int} = \frac{h^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (KT)^{\frac{5}{2}}} \left[-\frac{(A(T) + \frac{B}{T})}{KN_a} \right] \quad (II - 62)$$

soit:

$$Q_{int} = 38,5411 \cdot M^{-\frac{3}{2}} \cdot T^{-\frac{5}{2}} \cdot \exp\left[0,12027\left(A(T) + \frac{B}{T}\right)\right] \quad (II - 63)$$

(M en uma , T en $^\circ K$, en $J/K \cdot mol$ et B en J/mol).

Ainsi, sachant que $A(T)$ et B ont été calculés et tabulés sur les Tables de la JANAP [13], il est donc possible de retrouver la valeur d'une fonction de partition interne à une température donnée.

Déroulement des calculs:

Les fonctions de partition étudiées correspondent, pour des questions de données, aux espèces présentes dans les Tables de la JANAP [13] complétées par quelques unes dont les origines des données de calculs seront précisées plus loin, dont les densités sont données non négligeables par les calculs préalables et la littérature. Chaque calcul est soumis à une vérification suivant l'expression (II - 63). Les quelques écarts constatés seront signalés dans les chapitres traitant les gaz concernés.

Les programmes de calculs les propriétés requièrent les fonctions de partition internes pour calculer les compositions et les propriétés thermodynamiques. Mais pour

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 23

ne pas alourdir ceux-ci les fonctions de partition internes sont calculées par des programmes indépendants, sur les intervalles de température adéquants, puis la fonction de partition interne de chaque espèce est mise sous forme d'un polynôme fonction de température. Ainsi les seules données nécessaires aux programmes principaux n'ont plus besoin que des coefficients de ces polynômes de fonctions de partition interne.

2.1 Propriétés Thermodynamiques du plasma.

Les propriétés thermodynamiques se déduisent directement de la composition et de données divers comme les masses, les enthalpies de formation et les fonctions de partition internes des composants du plasma ainsi que la pression et l'abaissement du potentiel d'ionisation [7].

Nous allons voir rapidement les principes de ces calculs.

2.1.1 Généralités:

Les calculs sont effectués en supposant que tous les composés sont gazeux et que le milieu est en équilibre thermodynamique local (ELT). Ainsi l'association des lois de l'équilibre va nous suffire pour déterminer les compositions de plasmas gazeux. Les propriétés thermodynamiques vont directement se calculer à partir des résultats des compositions.

2.1.2 Choix des espèces

La composition du plasma étant une donnée nécessaire au calcul des propriétés thermodynamiques qui seront à leurs tour fondamentales pour le calcul des coefficients de transport, il est important de bien choisir les espèces atomiques, ioniques ou moléculaires qui vont apparaître dans le plasma. Le critère principal d'un tel choix est la température du plasma. Dans notre cas nous décidons donc de calculer toutes nos propriétés pour un gamme de température allant de 5000 à 30000 K. Les espèces que nous considérons sont donc:

-Pour les espèces atomiques Dans l'argon Ar :

$Ar^+, Ar^{++}, C, C^+, C^{++}, C^{+++}, H^+, H_2^+, C, C^+, C^{++}, C^{+++}$

Espèces moléculaire pour ($T < 5000$ K). $CH_4, H_2, Ar, C_2H_2, C_2H, C, H, C_2, H_2$.

il faut ajouter à cela les électrons qui apparaissent avec le phénomène d'ionisation.

2.1.3 Proportion en carbone.

La proportion de carbone représente le nombre d'atomes de carbone (sous toutes formes) divisé par le nombre total d'atomes du milieu, ceci peut s'écrire;

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 24

$$\frac{N_c}{N_c + N_x} \quad (II - 64)$$

Avec

$$N_c = n_C + n_{C^+} + n_{C^{++}} + n_{C^-} + 2n_{C_2} + 3n_{C_3} + 4n_{C_4} + 5n_{C_5}$$

N_X représente alors le nombre d'atomes d'argon ou d'hydrogène, on a:

$$N_{Ar} = n_{Ar} + n_{Ar^+} + n_{Ar^{++}}$$

$$N_{H_2} = n_H + n_{H^+}$$

2.1.4 Densité de masse.

La densité de masse que l'on appelle aussi masse volumique mesure la quantité de masse qui sera contenue dans un m^3 de plasma.

$$\rho = \sum_i n_i m_i \quad (II - 65)$$

Elle s'exprime en $Kg.m^{-3}$.

On associe à cette grandeur la densité de particules par Kg de mélange:

$$N_i = \frac{n_i}{\rho} = \frac{n_i}{\sum_i n_i m_i} \quad (II - 66)$$

Elle exprime en Kg^{-1} . C'est grâce à cette grandeur que l'on pourra calculer les fonctions thermodynamiques pour $1Kg$ de mélange.

2.1.5 Fonction enthalpie.

En thermodynamique classique l'énergie d'un système est mesurée par une fonction spécifique. Mais cette fonction prend différentes formes selon que l'on se place à volume constant ou à pression constante. Ainsi la fonction énergie U est utilisée lorsque l'on travaille à volume constant, la fonction enthalpie H lorsqu'on travaille à pression constante.

Dans notre cas, la pression variant peu, nous utilisons la fonction enthalpie qui s'écrit:

$$H = U + PV \quad (II - 67)$$

Cette fonction peut être calculée à partir de la physique statistique et cela nous donne pour 1Kg mélange:

$$H = KT \sum_i N_i \left(\frac{\partial \ln Q_{tot,i}}{\partial T} \right)_{P,N_i} + \sum_i N_i E_i \quad (II - 68)$$

Dans cette relation N_i représente la densité de particules i par Kg, $Q_{tot,i}$ la fonction de partition totale de l'espèce i , E_i l'énergie totale de cette même espèce.

L'énergie de chaque espèce qui est utilisée dans l'expression (II - 20) doit être calculée avec les références adéquantes. Nous nous référons aux tables de la JANAF Thermodynamical Tables [13].

Pour une espèce i , on a : E_i son énergie, D_i son énergie de dissociation, I_i son potentiel d'ionisation, ΔI l'abaissement du potentiel d'ionisation et A_i son affinité électronique.

2.1.6 Chaleur spécifique à pression constante.

Pour rendre compte des échanges d'énergie dans le milieu, la thermodynamique introduit une autre fonction porte le nom de chaleur spécifique à pression constante que l'on note C_P .

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (II - 69)$$

Elle s'exprime en J/K, et est calculée par dérivation numérique de l'enthalpie.

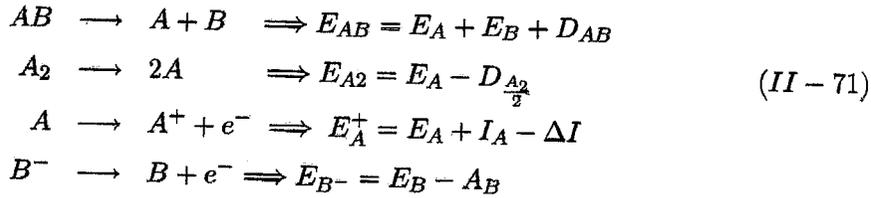
Il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique de cette dérivée. Nous effectuons donc, à chaque température T , une dérivée numérique du type:

$$C_P = \left(\frac{H_{T+\frac{\Delta T}{2}} - H_{T-\frac{\Delta T}{2}}}{\Delta T} \right) \quad (II - 70)$$

L'intervalle de température ΔT variant de 50 K aux basses températures où C_P fluctue fortement à 100K à plus haute température.

2.1.7 Energie

L'énergie de chaque espèce, nécessaire dans le calcul de l'enthalpie, doit être calculée vis à vis de références adéquates. Nous prenons les mêmes références que celle des Tables de JANAF [13]. Les énergies des espèces de référence sont nulles, celles des autres espèces étant calculées en fonction des réactions mises en jeu:



E_i étant, pour une espèce i , son énergie de dissociation, I_i son énergie d'ionisation et A_i son affinité électronique.

Ainsi, à partir de ces équations, on peut calculer les énergies de chaque espèce.

2.1.8 Fonction de partition totale

nous avons vu que la fonction de partition interne et de la fonction de partition de translation (expression (II - 18)) de cette espèce. On obtient en remplaçant la fonction de partition de translation par (II - 20) :

$$Q_i = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V_i \cdot Q_{int,i}
 \tag{II - 72}$$

Nous cherchons les fonctions thermodynamiques pour 1 Kg de mélange donc les fonctions de partition totales de chaque espèce i doivent être calculées pour la même masse. En considérant notre plasma comme un gaz parfait, le volume occupé par les N_i particules dans le Kg du mélange, V_i , s'écrit:

$$V_i = \frac{N_i K T}{P}
 \tag{II - 73}$$

d'où:

$$Q_i = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{N_i K T}{P} \cdot Q_{int,i}
 \tag{II - 74}$$

Soit, avec M_i masse molaire en *u.m.a.*, N_i en kg^{-1} , P en Pa et T en °K :

$$Q_i = 15771 \cdot M_i^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{5}{2}} \cdot Q_{int,i} \frac{N_i}{P}
 \tag{II - 75}$$

Pour calculer l'enthalpie, il faut déterminer pour chaque espèce i , la dérivée partielle du logarithme de la fonction de partition totale par rapport au logarithme de la température à P et N_i constant, pour ensuite, effectuer la sommation sur toutes les espèces. Soit:

$$\sum_i [N_i \cdot \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln T} \right)_{P, N_i}]
 \tag{II - 76}$$

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 27

Ce calcul a été réalisé de la façon suivante:

Etant donné que l'on est à P et N_i constants, on peut écrire la fonction de partition totale d'une espèce sous la forme:

$$Q_{tot,i} = Cste.T^{\frac{5}{2}}.Q_{int,i} \quad (II - 77)$$

et donc:

$$\frac{\partial \ln Q_{tot,j}}{\partial \ln T} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\partial \ln Q_{int,j}}{\partial \ln T} \right) \quad (II - 78)$$

Soit:

$$\frac{\partial \ln Q_{tot,j}}{\partial \ln T} = \frac{5}{2} + \left(\frac{T}{Q_{int,j}} \right) \left(\frac{\partial Q_{int,j}}{\partial T} \right) \quad (II - 79)$$

Les $Q_{int,j}$ étant écrites en général sous forme de polynômes de lissage fonction T , il est aussi simple de les dériver par rapport à T .

2.2 Composition chimique de CH_4 pur et des mélange

CH_4 -Ar

Les densités des différentes plasmas ne sont pas indépendantes elles sont liées par les lois d'équilibre, en effet La composition peut être déterminée à partir de ces lois. Le système d'équation non linéaires ainsi obtenue peut être résolu par la méthode de *Neutron* ce type de calcul peut être réalisé dans le cadre de l'équilibre thermodynamique, pour deux valeurs de la pression (1 et 4) et pdes températures allant de 5000 à 30000 K. Dans cette gamme de température toute les molécules sont supposées dissociées. A titre d'exemple nous présentons quelque résultats de la composition chimique.

2.2.1 Composition chimique de CH_4 pur

L'évolution de la population des différentes espèces présentes dans le plasma de CH_4 pur est présentée dans les figures (IV-1) et (IV-2). Pour deux valeurs de pressions, Pour des températures allant de 5000 jusqu'à 30000 K.

Lorsque la température est inférieure à 13000K, le plasma est essentiellement constitué de particules neutres (H et C). à partir de cette température (13000K), les

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 28

densités de H et C chute pour donner naissance aux ions C^+ et H^+ . A basse température ($T < 13000K$), entre 5000 et 13000 la densité d'électrons augmente rapidement, les espèces responsables de l'émission des électrons sont les atomes de carbone, à cause de leur faible potentiel d'ionisation (90820.32 cm^{-1}), par contre l'atome d'hydrogène; qui a un potentiel d'ionisation égale à $109678.72 \text{ cm}^{-1}$; crée peu d'électrons et la densité de H^+ reste faible devant celle de C^+ . A haute température ($13000-30000K$), les électrons sont les particules majoritaires, leur émission est due essentiellement à l'hydrogène. Les ions de carbone C^+ s'épuisent partiellement et se transforment en C^{++} puis en C^{+++} . En examinant les deux figures donnant la composition pour deux valeurs de pression (1 et 4 atm), on remarque que la densité des différentes espèces augmente avec la pression. En effet la densité des espèces est proportionnelle à la pression par l'intermédiaire de la loi de Dalton.

La figure II-3 montre l'évolution de la composition de plasma de méthane CH_4 , à basse température ($300-5000K$), la densité du méthane est prépondérante jusqu'à une température voisine de 1300 K où la molécule de CH_4 s'est dissociée en acétylène C_2H_2 se dissocie vers 3000 K donnant principalement l'hydrogène sous forme atomique et la molécule C_2H . Cette dernière a une densité moins importante dans le milieu. La dissociation de H_2 se fait vers 3500 K en hydrogène atomique, lequel devient majoritaire.

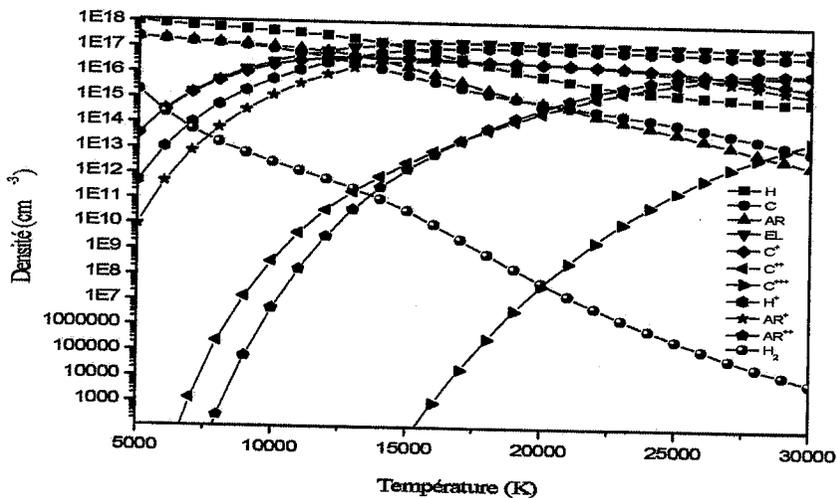


Figure II- 1: Composition chimique CH_4 , pur pour $P = 1 \text{ atm}$.

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 29

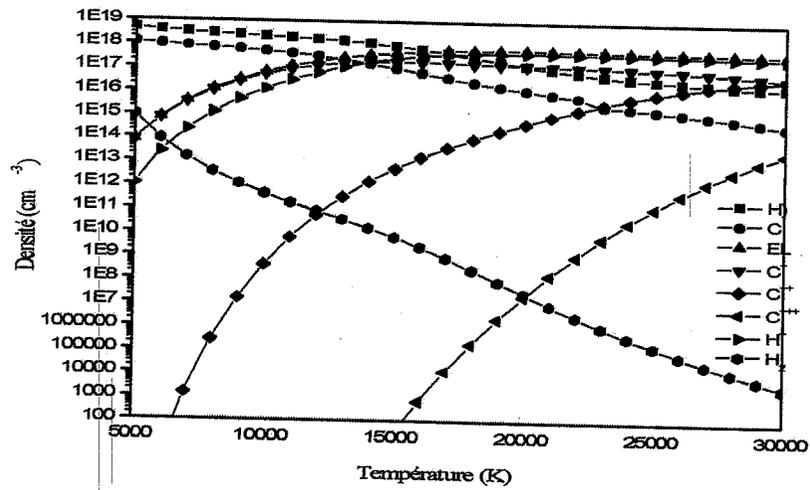


Figure II- 2: Composition chimique du mélange CH_4 , pur pour $P = 4 \text{ atm}$.

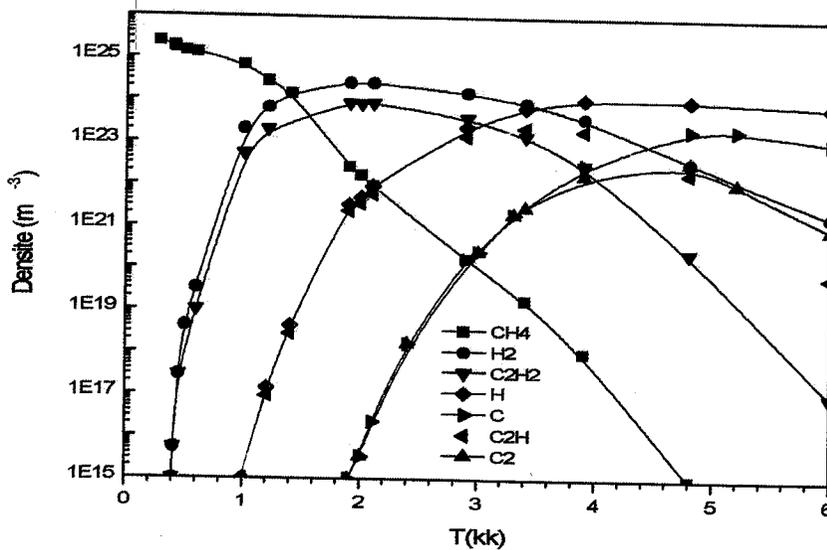


Figure II-3: Camposition chimique d'un plasma de méthane (CH_4) à basse température (300- 6000 K) à la pression atmosphérique

2.2.2 La composition chimique de $CH_4 - Ar$

On représente dans la figure (II-4) la densité des différents particules constituant le mélange $CH_4 - Ar$, pour une proportion de 50% de Ar et une température qui varie de 5000 à 30000K. Les principaux constituant pour une température comprise entre 5000 et 13000K sont les atomes neutres : H , C et Ar . A partir de 13000 K on remarque l'augmentation des ions d'hydrogène, de carbone, d'argon et aussi les électrons qui sont majoritaire.

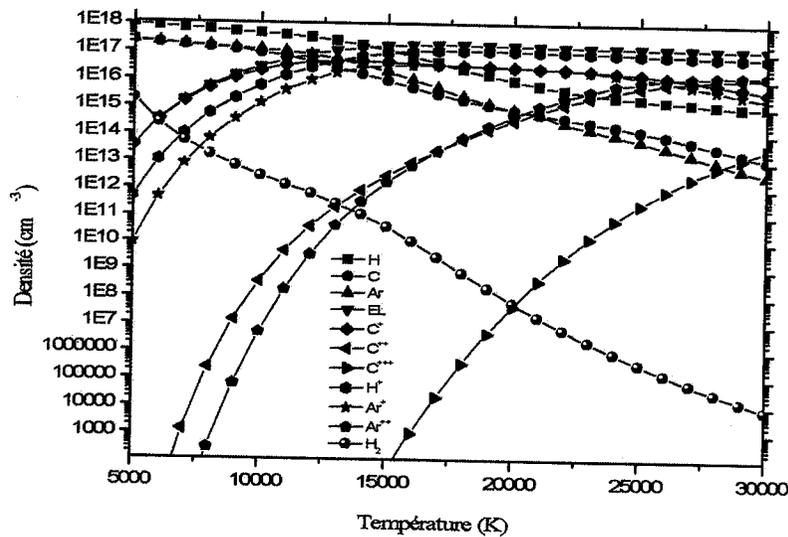


Figure II-4 : composition chimique du mélanges 50% Ar , $P = 1 atm$.

2.3 Enthalpie et chaleur spécifique à pression constante

Les figures IV- 5 et IV-6 représentent l'enthalpie des gaz purs avec celle des mélanges. Cette fonction donne l'image de l'énergie contenue dans le plasma elle croît donc avec la température. Par contre lorsqu'une réaction apparaît, on observe une brusque augmentation d'énergie qui se traduit au niveau de l'enthalpie par un changement de pente. Ceci s'observe dans notre cas pour l'argon vers 4500K, pour le méthane et l'hydrogène vers 1700K . Ces changements de pentes traduisent l'ionisation des especes atomiques ou la dissociation dans le cas moléculaire.

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 31

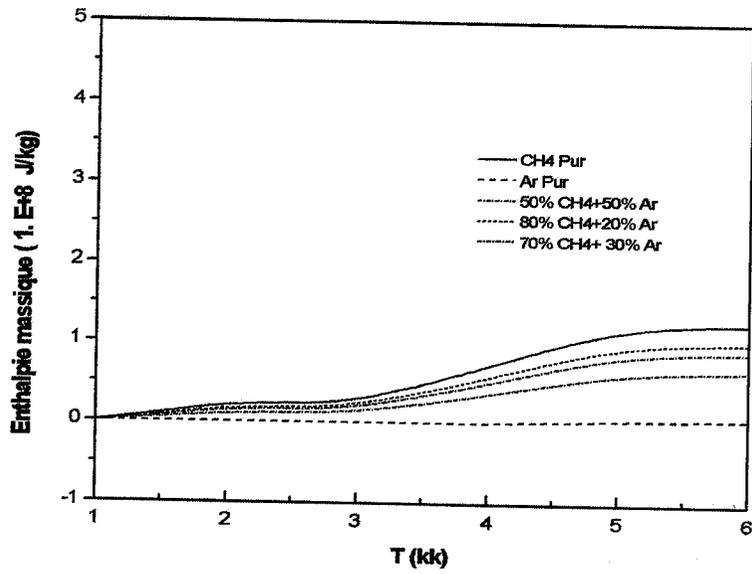


Figure II- 5 :Variation de l'enthalpie massique des mélanges $\text{CH}_4 - \text{Ar}$.

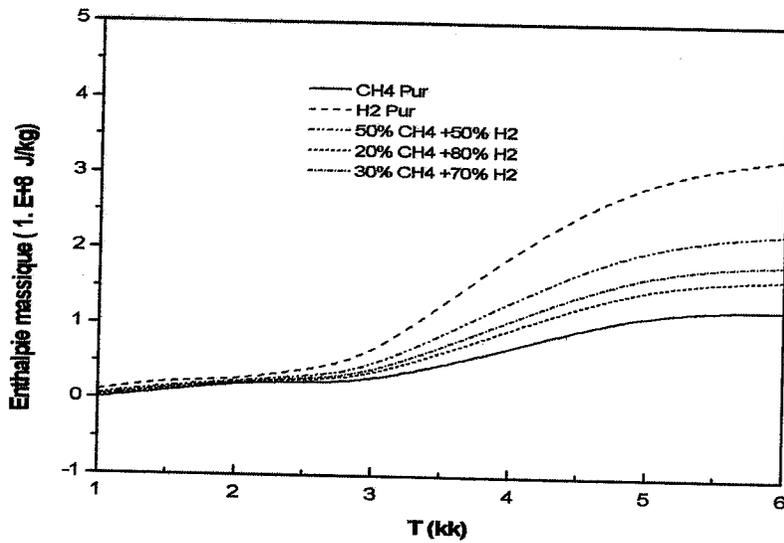


Figure II-6 :Variation de l'enthalpie massique des mélanges $\text{CH}_4 - \text{H}_2$.

2.3.1 Chaleur spécifique à pression constant

La chaleur spécifique joue un rôle prépondérant dans le transfert de la chaleur dans un plasma. La figure IV-7 représente l'évolution de la chaleur spécifique du système en fonction de la température, à pression atmosphérique ($P=1$). Les pics de la chaleur spécifique correspondent successivement à la dissociation du méthane, à la dissociation de H_2 et enfin ionisation des atomes

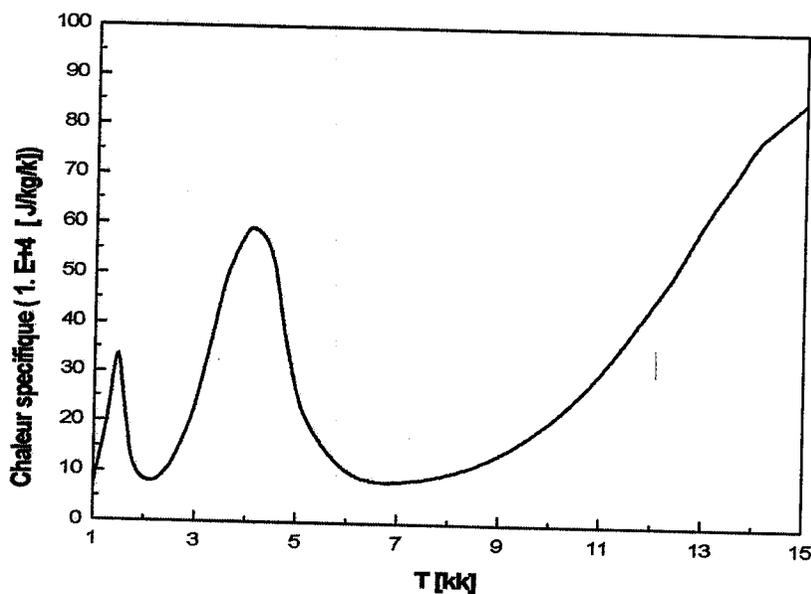


Figure II -7 :Evolution de la chaleur spécifique du système CH_4 en fonction de la température à $P = 1 \text{ atm}$.

2.4 Détermination de la composition: Méthode Expérimentale

Dans cette partie, nous allons voir une autre méthode pour déterminer les paramètres internes du plasma, nous appliquons la technique d'interférométrie laser pour faire déterminer la densité et la température des particules neutres. Le but est de déterminer de façon quantitative et expérimentale la dépopulation à l'aide d'un interféromètre de type *Mach - Zehnder*. La source de lumière utilisée est un laser He-Ne ($\lambda = 0.632 \mu\text{m}$). La variation de la densité du milieu nous permet de calculer l'indice de réfraction, ensuite de déterminer la densité et la température de ces particules à l'aide de la

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 33

relation de Gladstone, ce qui nous permet d'obtenir une cartographie 3D dans l'espace inter - électrodes. Les résultats obtenus sont intéressants car ils permettant une bonne corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux, Nous avons obtenu un taux de dépopulation entre 20 et 60%, et des températures variant entre 5000 et 30000 K.

2.5 L'intéroofémètre de *Mach-Zehnder*

2.5.1 Présentation de l'expérience

Un faisceau laser HeNe rouge $0,6328 \mu\text{m}$ est élargi environ 6 mm de diamètre à l'aide d'un collimateur puis séparé en deux faisceaux dans l'interféromètre de *Mach-Zehnder* à l'aide d'une

lame séparatrice. Nous plaçons, à la sortie du laser, un filtre spatial pour obtenir un faisceau filtré très proche d'une onde plane. Nous veillons à ce que les deux faisceaux obtenus soient rigoureusement identiques, en largeur et en intensité. Les électrodes sont, de plus, visibles sur l'interférogramme, la distance inter électrode est mesurée à l'aide d'une mire. L'image est enregistrée avec une caméra ccd. Notre système de décharge est constitué de deux électrodes distantes de 5mm : pointe - plan en acier inoxydable, le rayon de courbure est égal à $150 \mu\text{m}$, le diamètre de la cathode est de 25mm (Photo1). La décharge présente une symétrie cylindrique. L'alimentation est assurée par un générateur haute tension (0- 20 kV et 0 - 1mA). Ce générateur est connecté à une résistance de $10M\Omega$ (voir Figure1.1).

En plus de la simplicité d'utilisation de cet interféromètre, il y a une bonne stabilité lors du fonctionnement de la décharge. Nous mesurons la déformation des franges $d\Phi$, ensuite nous déterminons le déphasage $d\varphi$ causé par la perturbation de la décharge à l'aide de l'équation suivante :

$$d\varphi = \frac{d\Phi}{2\pi} \quad (II - 80)$$

Le calcul du déphasage en chaque point de l'espace inter électrodes, s'obtient à l'aide de l'intégrale d'Abel :

$$d\varphi(x, y) = \frac{2}{\lambda} \int_r^R \frac{n(x, y)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (II - 81)$$

R étant le rayon de la décharge, r la distance radiale et y la position de chaque point dans la direction axiale. Etant donné que nous ne connaissons pas $d\varphi$ en tout point de l'espace, nous utilisons donc la méthode de Pearce [14] qui consiste à découper le domaine en plusieurs zones de même épaisseur et d'indice de réfraction constant (voir Figure2). Nous obtenons alors un système d'équations linéaires :

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 34

$$d\varphi_i = \frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^N A_{i,j} dn_j \quad (II - 82)$$

les coefficients $A_{i,j}$ correspondent à la distance parcourue par le rayon i dans la zone d'indice constant n_j s'écrivent :

Si $i \neq j$ on a :

$$A_{i,j} = 2r \left[\sqrt{j^2 - \left(\frac{2i-1}{2}\right)^2} - \sqrt{(j-1)^2 - \left(\frac{2i-1}{2}\right)^2} \right] \quad (II - 83)$$

Si $i = j$ on a :

$$A_{i,j} = 2r \left[\sqrt{i^2 - \left(\frac{2i-1}{2}\right)^2} \right] \quad (II - 84)$$

La variation de l'indice de réfraction est due à la conjugaison des deux phénomènes physiques qui sont le dépeuplement des particules neutres et la présence des particules chargées.

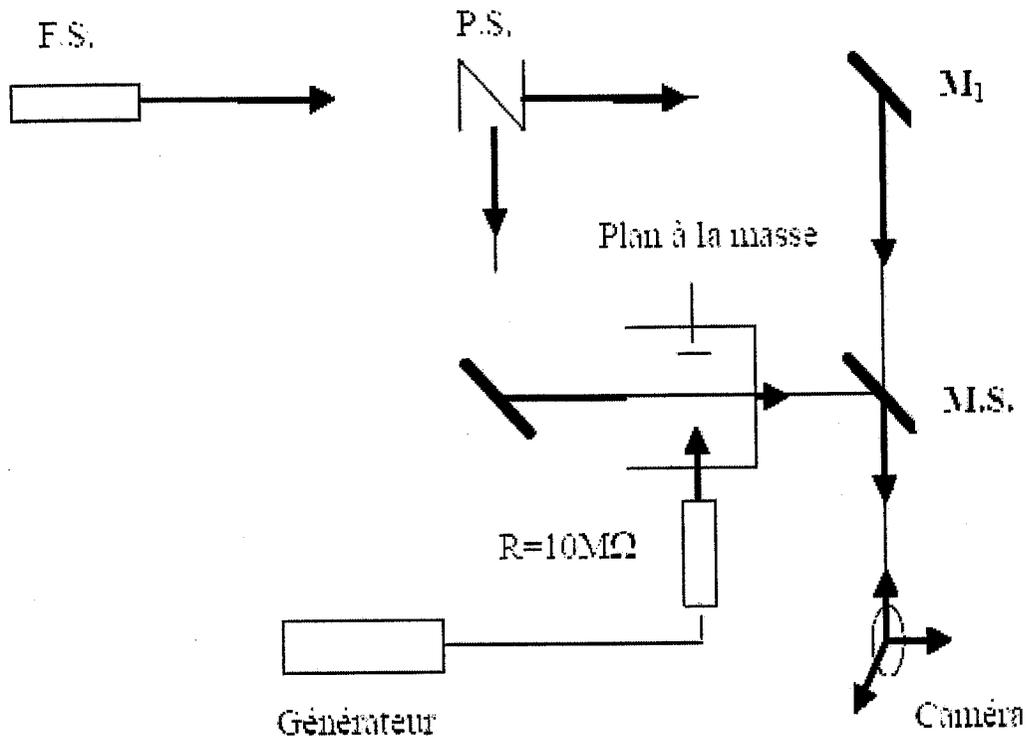


Figure 1: Dispositif expérimental.

2.5.2 Relation de Gladstone-Dale

Un gaz ionisé est le mélange un grand nombre de particules: ions, électrons, atomes et molécules. La contribution de ces différentes particules à la réactivité du plasma peut être considérée comme additionnelle, c'est à dire que l'on peut écrire :

$$n - 1 = C_k N_k \quad (II - 85)$$

Avec C_k la réfractivité des particules pour chaque particule et N_k le nombre de particules par unité de volume.

La relation de *Galadestone-Dale* exprime de façon complète et précise la relation reliant l'indice de réfraction à la densité des différentes particules dans le gaz ionisé[15] :

$$n - 1 = N_n((1 - \alpha)C_n + \alpha C_i) + N_e C_e \quad (II - 86)$$

Avec n l'indice de réfraction,

α le degré d'ionisation,

C_n, C_i, C_e sont les constantes de *Galadestone*,

N_n la densité de particules neutres en molécules/cm³

N_e la densité de particules d'électrons en molécules/cm³

2.5.3 Hypothèses de calcul

Dans le cas des gaz faiblement ionisés, qui est le notre, le degré d'ionisation est faible. La densité des ions est donc négligeable devant celle des particules neutres. Pour les électrons, le calcul de

la plus basse densité détectable par notre système, permet de savoir si la population d'électrons intervient dans la variation de l'indice de réfraction. La dépendance de l'indice de réfraction

en fonction de la population électronique s'écrit :

$$n_e - 1 = -\frac{1}{2} \frac{w_p^2}{w^2} = -\frac{e^2 \lambda^2 N_e}{2\pi m_e c^2} \quad (II - 87)$$

$$n_e - 1 = -4,49 \times 10^{-14} \lambda^2 N_e$$

m_e : la masse de l'électron, e charge électrique,

c : la vitesse de la lumière.

λ : est la longueur d'onde.

N_e : la densité d'électrons.

n_e : indice de réfraction électronique.

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 36

si nous considérons que :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi L(n_e - 1)}{\lambda} \quad (II - 88)$$

alors:

$$N_e = 2,27 \cdot 10^{13} \frac{\Delta\Phi}{2\pi L\lambda} \quad (II - 89)$$

L étant le trajet du faisceau à l'intérieur du milieu perturbé. On trouve une valeur de l'ordre de 10^{20} électrons/cm³. Or, d'après des mesures similaires à notre cas [16],[17],[18], les valeurs de la densité électronique varient entre 10^{14} à 10^{15} électrons/cm³. Donc, la déformation des franges résulte seulement de la variation de la densité des neutres. La contribution des électrons à la modification du trajet du faisceau lumineux et donc de l'indice de réfraction du milieu est uniquement due à la présence d'une densité hétérogène de particules neutres. La loi de Gladstone peut alors être simplifiée. Elle s'écrit :

$$n - 1 = N_n C_n \quad (II - 90)$$

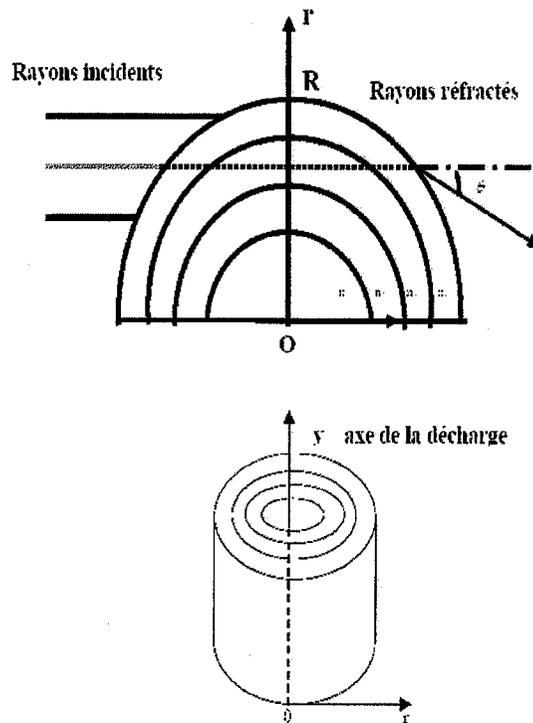


Figure 2 : Trajets des rayons lumineux à travers la décharge (méthode de Pearce)
Domaine d'étude de la décharge.

2. Propriétés thermodynamiques et composition chimique du plasma 37

2.5.4 Résultats

Les résultats obtenus sont représentés sur la Photo 2. Sur cette photo on observe deux images de franges d'interférence avec leurs déphasages. La température du gaz obtenue sur l'axe de la

décharge est représentée sur la figure 4. La photo de gauche représente le cas sans décharge et celle de droite avec décharge.

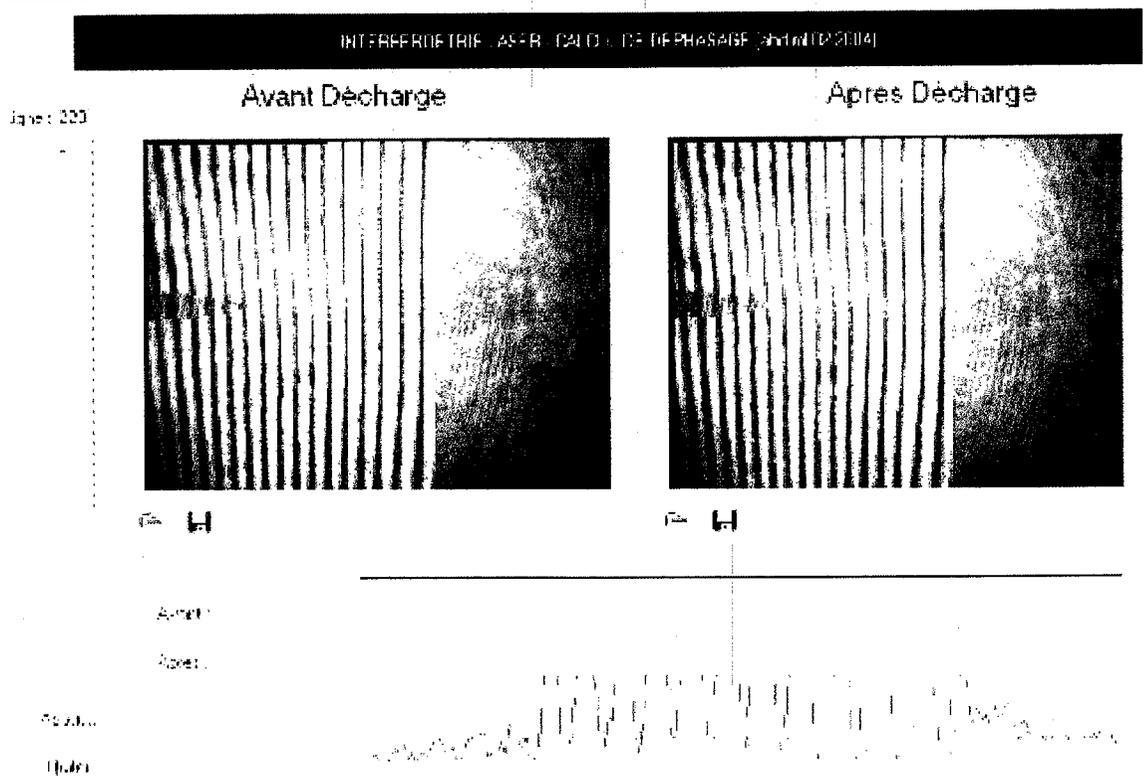


Photo2. Franges d'interférence obtenues

Ce travail, nous a permis de montrer que la technique d'interférométrie laser est très intéressante puisque les résultats obtenus sur l'évolution de la dynamique des neutres sont très proches de ceux dans la littérature [19],[20],[21] [22]. Ces résultats sur la distribution de la densité et de la température seront modélisés dans un prochain travail.

Chapter 3

Calcul des coefficients de transport dans les mélanges

$CH_4 - H_2$ et $CH_4 - Ar$

3.1 Introduction

L'étude théorique des coefficients de transport, que nous supposons linéaires, est basée sur la résolution de l'équation intégral-différentielle de *Boltzmann* par la méthode de *Chapman-Enskog* [23],[24]. L'équation de *Boltzmann* n'est valable que pour des densités suffisamment basses de façon à ce que les effets des collisions à trois corps ou plus soient négligeables. La méthode de *Chapman-Enskog* est désormais très classique et sa validité a été prouvée pour le gaz partiellement ionisés et le plasmas thermiques. Nous n'aborderons que succinctement cette méthode et nous donnerons les expressions finales des coefficients de transport.

Un plasma est un milieu gazeux électriquement neutre constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. Toutes ces particules sont en déplacement et en interaction entre elles; ceci est à l'origine du transport, à l'intérieur du gaz, de grandeurs telles que la masse, la quantité de mouvement, l'énergie, la charge électrique sont appelés phénomènes de transport. Dans le cadre de la théorie cinétique linéaire des gaz, la réaction d'un milieu est proportionnelle à son excitation, les facteurs de proportionnalité étant des coefficients dits de transport. Nous allons calculer les coefficients de conductivité électrique, de conductivité thermique et de viscosité qui font correspondre respectivement à des gradients de potentiel, de température et de la vitesse, des flux de densité de courant, de quantité de chaleur et de quantité de mouvement.

3.2 Méthode de *Chapman-Enskog*:

L'étude de ces coefficients se fait à l'aide de la théorie cinétique des gaz. Le développement de celle-ci est basé sur la connaissance de la fonction de distribution $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ de chacune des espèces chimiques contenue dans le gaz.

3.2.1 Fonction de distribution et équation de *Boltzmann*:

La fonction de distribution représente le nombre de particules i qui à un instant donné t se trouvent dans un volume unité de l'espace des positions et des vitesses, entourant le point (\vec{r}, \vec{v}_i) . S'il n'y a pas de gradient de composition, de température et vitesse, c'est à dire si le gaz est en équilibre, alors f_i se réduit à la fonction de distribution de *Maxwell*:

$$f_i^o = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi KT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2KT}\right) \quad (III - 91)$$

avec:

n_i densité numérique,

m_i masse, \vec{v}_i vitesse particulière,

K constante de *Boltzmann* et T température absolue.

Pour effectuer les calculs, on utilise les équations d'évolution microscopiques, qui à partir de la connaissance des fonctions de distribution des vitesses des particules, permettent le calcul des grandeurs recherchées. L'équation de *Boltzmann*. Elle a été établie initialement pour l'étude des gaz neutres non ionisés caractérisés par des interactions à courtes distances. Elle régit l'évolution de la fonction de distribution des particules i , f_i :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) + \frac{1}{m_i} \left(\vec{\chi}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{col} \quad (III - 92)$$

$\vec{\chi}_i$: forces appliquées

Le terme de droite $\left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{col}$ est dit terme de collision. Il traduit les collisions binaires avec les particules de l'espèce contribuant à la variation de population dans le volume $\partial \vec{r}, \partial \vec{v}_i$. Lorsque le second membre de l'équation *Boltzmann* est nul, les solutions sont les distributions des vitesses à l'équilibre, dites de *Maxwell*.

L'application de l'équation de Boltzmann à l'étude des gaz ionisés nécessite de faire les hypothèses de collisions binaires (les collisions que subit alors une particule donnée seront considérées comme une succession de collisions du type binaire de faible portée (potentiel coulombien écranté à la distance de *Debye*) et de trajectoires

intercollision rectilignes. Plusieurs études [25] sur les milieux ionisés ont montré un excellent accord entre les résultats utilisant l'équation de *Boltzmann* et ceux utilisant des équations théoriquement plus appropriées (équation de *Focker-pPlanck*, équations *B.B.G.K.Y.*). Ainsi pour des raisons de simplicité nous utiliserons l'équation de *Boltzmann*.

Diverses méthodes permettent d'obtenir des solutions approchées de l'équation de *Boltzmann*. Nous utiliserons la plus classique, celle dite de *Chapmann et Enskog*.

3.2.2 Résolution de l'équation de Boltzmann: Méthode de Chapmann et Enskog;

cette méthode a été très bien décrite par *Chapmann et Enskog* [23]. Elle suppose que les collisions sont élastiques. En toute rigueur, elle ne s'applique donc qu'au inélastiques, phénomènes conduisant à des corrections dites d'Eucken).

Dans cette méthode, les fonctions de distribution inconnues f_i sont obtenues à des niveaux d'approximation d'ordre 0, 1, 2,.....etc, à l'aide de séries de fonctions orthogonales. On écrit dans l'approximation du premier ordre, la fonction de distribution réelle f_i comme étant une perturbation de f_i^0 sous la forme:

$$f_i = f_i^0 (1 + \Phi_i) \quad (III - 93)$$

Φ_i est une fonction de perturbation permettant de passer de la distribution de *Maxwell* f_i^0 à celle du premier ordre f_i^1 telle que:

$$f_i^1 = f_i^0 \cdot \Phi_i \quad (III - 94)$$

Nous allons voir comment se démontrent les expressions de ces fonctions approchées et comment trouver l'expression de Φ_i .

Les équations de *Boltzmann* (III - 91) peuvent être écrites sous la forme:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) + \frac{1}{m_i} \left(\vec{x}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) = \sum_{j=1}^v J(f_i, f_j) \quad (III - 95)$$

avec v : nombre d'espèces constituant le plasma; $J(f_i, f_j)$ est la forme bi-linéaire représentant les intégrales de collision. La série solution de l'équation de *Boltzmann* proposée par *Enskog*, s'obtient en divisant le second membre des équations par un paramètre de perturbation ζ de telle manière que la fréquence des collisions puisse varier arbitrairement sans pour autant affecter le nombre relatif des collisions d'une espèce particulière. On parle alors de série de *Enskog*. Ainsi, l'équation de *Boltzmann* associée à l'espèce i se présente sous la forme:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) + \frac{1}{m_i} \left(\vec{x}_i \frac{\partial f_i}{\partial t} \right) = \frac{1}{\zeta} \sum_{j=1}^v J(f_i \cdot f_j) \quad (III - 96)$$

où $\frac{1}{\zeta}$ mesure la fréquence des collisions.

La fonction de distribution, solution de l'équation de *Boltzmann* s'écrit sous la forme d'une série en ζ :

$$f_i = f_i^{(0)} + \zeta f_i^{(1)} + \zeta^2 f_i^{(2)} + \dots + \zeta^r f_i^{(r)} + \dots \quad (III - 97)$$

L'indice r représente le degré de l'approximation de $f_i \cdot f_j^{(0)}$ représente la fonction de distribution de *Maxwell*, solution de l'équation de *Boltzmann* pour un système en équilibre. Si le gaz se comporte comme un milieu continu faiblement écarté d'une position d'équilibre local généralisé, la fréquence des collisions est très élevée et donc ζ est très petit. la valeur de ζ^2 est négligeable, la solution de l'équation de *Boltzmann* se réduit à l'approximation du 1^{er} ordre:

$$f_i = f_i^{(0)} + \zeta f_i^{(1)} \quad (III - 98)$$

La détermination de f_i revient à calculer $f_i^{(1)}$. En reportant l'expression de $f_i^{(1)}$ dans l'équation de *Boltzmann*, puis en remplaçant f_i par $f_i^{(0)}$ dans les intégrales des vecteurs flux qui interviennent dans les équations de transfert, *Hirschfelder et al* [26] ont donné une solution générale pour la fonction de perturbation Φ_i .

Les vecteurs et tenseurs intervenant dans l'expression de la solution générale sont solutions d'équations intégrales résolues en utilisant la méthode de *Chapman et Cowling* [23]. les fonctions scalaires correspondantes sont développées en série de polynômes de sonine. L'évolution de Φ_i , et donc de la fonction de distribution f_i de non équilibre, correspond à la détermination d'un jeu de termes nommées intégrales de collision qui expriment les coefficients du développement en polynômes de *Sonine*. Elle permet de déterminer les vecteurs flux de transport et par conséquent les coefficients de transport pour l'approximation désirée. Ce qui sera appelé par la suite ordre d'approximation du calcul d'un coefficient de transport particulier correspond au nombre de termes retenue dans le développement en polynômes de *Sonine*.

3.3 Conductivité thermique.

3.3.1 Conductivité thermique totale:

La conductivité thermique d'un mélange gazeux κ , est définie par la relation qui existe entre le flux de chaleur \vec{q} et le gradient de température (loi de Fourier):

$$\vec{q} = -\kappa \frac{\partial \vec{T}}{\partial r} \quad (III - 99)$$

Le calcul de la conductivité thermique totale κ_T pour un gaz à v composants, est basé sur l'équation du vecteur flux de transport d'énergie \vec{q} . Il a été montré [28], [29] que le vecteur \vec{q} s'écrit sous la forme:

$$\vec{q} = -(\kappa_{Tr} + \kappa_{Int} + \kappa_{Ré}). \vec{\nabla} T = -\kappa_T. \vec{\nabla} T \quad (III - 100)$$

La conductivité thermique totale d'un plasma s'écrivant alors comme la somme de plusieurs composantes:

$$\kappa_T = \kappa_{Tr} + \kappa_{Int} + \kappa_{Ré} \quad (III - 101)$$

où κ_{Tr} , κ_{Int} et $\kappa_{Ré}$ sont respectivement les coefficients de conductivité thermique de translation, interne et réaction.

κ_{Tr} est la conductivité thermique due aux énergies de translation des particules. C'est la conductivité thermique ne considérant que le mouvement de translation des particules supposées être des sphères sans vibration ni rotation. Elle correspond en fait, à celle d'un mélange de gaz monoatomiques ne réagissant pas entre eux, les collisions élastiques entre les degrés internes de liberté des particules assurant alors le transfert de l'énergie cinétique.

κ_{Int} est la conductivité thermique due aux divers réaction chimiques (dissociation, ionisation).

3.3.2 Conductivité thermique de translation:

Devoto [30] a développé la conductivité thermique de translation d'un gaz partiellement ionisé sous la forme de deux termes κ_{Tr}^e et κ_{Tr}^h , correspondant respectivement aux électrons et aux particules lourdes. La contribution à la conductivité thermique totale de translation de κ_{Tr}^h est indépendante des propriétés des électrons et aux électrons et aux particules lourdes. La contribution à la conductivité thermique totale de translation de κ_{Tr}^e est indépendante des propriétés des électrons. En effet si nous considérons une collision binaire e-neutre ou e-ion, il est évident qu'après la collision, la quantité de mouvement et la vitesse des particules lourdes (neutre ou ion) restent sensiblement inchangées et que la quantité de mouvement de l'électron varie de façon appréciable. Par conséquent, les collisions (électron-particule lourde) auront peu d'effet sur la fonction de distribution d'équilibre des électrons. Dans le calcul des coefficients de transport

des atomes et manière nous négligerons la variation de la fonction de distribution des vitesses des espèces lourdes lors du calcul des coefficients de transport des électrons.

Ainsi donc pour un gaz partiellement ionisé, la contribution des vitesses des particules lourdes peut être calculée indépendamment de celle des électrons, et on a :

$$\kappa_{Tr} = \kappa_{Tr}^h + \kappa_{Tr}^e \quad (III - 102)$$

La convergence de la méthode de résolution est moins bonne pour les électrons en raison de leur masse. *Devoto* [30] a montré qu'il suffisait d'utiliser l'approximation d'ordre 3 pour les électrons et 2 pour les particules lourdes (la principale cause de la faible convergence de la méthode *Chapman-Enskog* ne provient pas de κ_{Tr}^h),

$$\kappa_{Tr} = (\kappa_{Tr}^h)_2 + (\kappa_{Tr}^e)_3 \quad (III - 103)$$

Muckenfuss et *Curtiss* [31] ont montré que la conductivité thermique de translation κ_{Tr} pouvait être calculée avec une bonne précision, à la deuxième approximation de la méthode de *Chapman-Enskog*, à partir de l'expression :

$$(k_{Tr}^h)_2 = 4 \frac{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1v} & x_1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_{v1} & \dots & L_{vv} & xv \\ x_1 & \dots & xv & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1v} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ L_{v1} & \dots & L_{vv} \end{vmatrix}} \quad (III - 104)$$

x_i représentant la fraction molaire du constituant i :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^v n_j} \quad (III - 105)$$

L'ensemble des termes L_{ij} a été développé et *Muckenfuss* et *Curtis* [31] sous la forme d'expression littérale faisant intervenir les intégrales de collision $\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)}$, les masses M_i et la composition x_i . Ces termes s'écrivent :

$$L_{ii} = -\frac{4x_i^2}{k_{ii}} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{2x_i x_k}{k_{ik}} \frac{1}{(M_i + M_k)^2} \frac{1}{A_{ik}^*} \left(\frac{15}{2} M_i^2 + \frac{25}{4} M_k - 3M_k^2 B_{ij}^* + 4M_i M_k A_{ik}^* \right)$$

$$L_{ij} = \frac{2x_i x_k}{k_{ik}} \frac{M_i \times M_k}{(M_i + M_k)^2} \frac{1}{A_{ik}^*} \left(\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4A_{ij}^* \right) \quad (III - 106)$$

Ce sont dans les coefficients A_{ij}^* et B_{ij}^* qu'apparaissent les intégrales de coefficient

$$A_{ij}^* = \frac{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad \text{et} \quad B_{ij}^* = \frac{5\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)} - 4\bar{\Omega}_{ij}^{(1,3)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad (III - 107)$$

k_{ij} représente la conductivité thermique d'un mélange binaire de gaz [26].

$$k_{ij} = \frac{25 D_{ij} P}{8 A_{ij}^* T} \quad (III - 108)$$

P est la pression, T la température, D_{ij} le coefficient de diffusion mutuelle (binaire) en m^2/s à la première approximation de la méthode de *Chapman-Enskog*:

$$D_{ij} = \frac{2,6628 \cdot 10^{-2} T^{\frac{3}{2}}}{P} \frac{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \left(\frac{(M_i + M_j)}{2M_i M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III - 109)$$

$\bar{\Omega}$ est en $A^{\circ 2}$, P en Pa et T en $^{\circ}K$.

Ce qui nous donne :

$$\kappa_{ij} = 8,3224 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T \left(\frac{M_i + M_j}{2M_i M_j} \right)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \quad (III - 110)$$

et pour un gaz pur:

$$\kappa_{ii} = 8,3224 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{\frac{T}{M}}}{\bar{\Omega}_{ii}^{(2,2)}} \quad (III - 111)$$

κ_{ii} et κ_{ij} étant exprimées en $J \cdot m^{-1} \cdot S^{-1} \cdot K^{-1}$.

Devoto[30] a montré que la conductivité thermique de translation due aux électrons, k_{tr}^e , pouvait être calculée avec une bonne précision, à la troisième approximation de la méthode *Chapman-Enskog*, à partir de l'expression:

$$(k_{tr}^e)_3 = \frac{75}{8} n_e^2 \left(\frac{2\pi K T}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{q_{ej}^{22}}{q_{ej}^{11} q_{ej}^{22} - (q_{ej}^{12})^2} \quad (III - 112)$$

m_e représente la masse des électrons et n_e leur densité numérique. Si k_{tr}^h est indépendant des électrons, k_{tr}^e dépend des propriétés des électrons aussi bien que de celles des particules lourdes. Les termes q_{ej}^{11} , q_{ej}^{12} et q_{ej}^{22} ont été développés par *Devoto*[30] et sont donnés en annexe

3.3.3 Conductivité thermique interne:

La conductivité thermique interne d'un gaz est due à la présence des degrés de liberté de vibration et de rotation des molécules constituant le gaz. Elle est nulle dans le cas d'un plasma ne contenant pas de molécule. On la calcule en étendant la théorie d'Eucken formulée pour un gaz pur. Vanderslice et al [29] donne ainsi:

$$k_{int} = \sum_{K=1}^V \frac{(k_{Int})_i}{1 + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}} \frac{D_{kk} X_l}{D_{kl} X_k}} \quad (III - 113)$$

$(k_{Int})_i$ est la conductivité thermique interne du i^{eme} composant que l'on définit comme étant:

$$(k_{int})_i = \frac{P D_{kk}}{RT} (C_{pk} - \frac{5}{2} R) \quad (III - 114)$$

C_{pi} est la chaleur spécifique molaire à pression constante du gaz pur i , D_{kk} et D_{kl} les coefficients de diffusion mutuelle en m^2/s .

Il a été montré qu'on ne peut pas négliger la contribution de la chaleur spécifique d'excitation électronique. Chaque mode d'excitation est considéré comme une espèce nouvelle avec un coefficient de diffusion D_{ij}^* donné. La détermination des sections efficaces pour les états excités est difficile. L'utilisation D_{ij} à la place de D_{ij}^* conduit ainsi à une surestimation de k_{Int} et l'expression (III - 114) donne la limite de k_{Int} .

3.3.4 Conductivité thermique réaction:

La conductivité thermique de réaction qui représente la contribution due aux réactions chimiques (dissociation, ionisation) intervenant dans le plasma, n'est pas normalement calculée dans la théorie originelle de Chapman-Enskog qui ne tient compte que de collisions élastiques. Elle joue un très grand rôle dans le transfert d'énergie pour les décharges amorcées dans le gaz réagissant les uns avec les autres, cette réaction peuvent se recombiner dans les régions froides de la décharge en libérant ainsi leur enthalpie de recombinaison. Réciproquement les molécules ainsi obtenue vont diffuser vers les zones chaudes de la décharge. Pour des températures suffisamment élevées, les atomes et les molécules vont aussi subir les phénomènes d'ionisation qu'il faut donc tenir compte par leurs variations d'enthalpie. On peut résumer tout ceci en disant que les produits d'une réaction endothermique, telle que la dissociation ou l'ionisation, peuvent diffuser et se recombiner par la réaction inverse qui est exothermique, contribuant ainsi à la diffusion de l'énergie interne dans la décharge.

Pour un gaz constitué de v espèces chimiques entre lesquelles il peut se produire μ réactions chimiques, la conductivité thermique de réaction peut être calculée au moyen

de la théorie de *Butler* et *Brokaw* étendue aux cas des gaz partiellement ionisés [27] et [32]:

$$k_{reac} = -\frac{1}{RT^2} \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1\mu} & \Delta H_1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{\mu 1} & \dots & A_{\mu\mu} & \Delta H_\mu \\ \Delta H_1 & & \Delta H_\mu & \end{vmatrix} / \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1\mu} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{\mu 1} & \dots & A_{\mu\mu} \end{vmatrix} \quad (III-115)$$

On désigne par ΔH_i la variation d'enthalpie de la i^{ieme} réaction, par R la constante des gaz parfait. Les coefficient A_{ij} s'écrivent de la manière:

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{v-1} \sum_{l=k+1}^v \frac{RT}{D_{kl}P} x_i x_l \left(\frac{a_{ik}}{x_k} - \frac{a_{il}}{a_l} \right) \left(\frac{a_{jk}}{x_k} - \frac{a_{jl}}{a_l} \right) \quad (III-116)$$

P est la pression en Pa . Le coefficient a_{ik} est le coefficient stoechiométrique relatif à l'espèce k lors de la i^{ieme} qui engendre une variation qui engendre une variation d'enthalpie ΔH_i écrite sous la forme:

$$\sum_{k=1}^{v-1} a_{ik} B_k = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, \mu) \quad (III-117)$$

B_k représente la k^{ieme} espèce chimique, D_{kl} est le coefficient de diffusion binaire entre les particules k et l (100).

La variation d'enthalpie d'une réaction se calcule de la manière suivante:

Soit la réaction:



on a:

$$\Delta H_R = v\Delta H_C + \mu\Delta H_D - n\Delta H_A - m\Delta H_B \quad (III-118)$$

soit pour une réaction de dissociation $AB \longrightarrow A + B$, d'énergie de dissociation E_d :

$$\Delta H_d = E_d + [Z_A + Z_B - Z_{AB}]RT \quad (III-119)$$

soit pour une réaction de dissociation $A \longrightarrow A^+ + e^-$, d'énergie de dissociation E_d :

$$\Delta H_d = E_i + [Z_{A^+} + Z_e - Z_A]RT = E_i + [Z_e - Z_A]RT + \frac{5}{2}RT \quad (III-120)$$

R est la constante des gaz parfaits, Z_k la dérivée logarithmique première par rapport à la température de la fonction de partition totale de l'espèce κ :

$$Z_k = \frac{\partial \ln Q_{ik}}{\partial \ln T} + \frac{5}{2} \quad (III - 121)$$

Q_k et Q_{ik} sont les fonctions de partition totale et interne de l'espèce κ .

Les valeurs des enthalpies de formation ΔH des diverses espèces sont connues et tabulées [13].

Avec ces données de base, il est maintenant possible de calculer la conductivité totale en additionnant les valeurs de trois composantes κ_{Tr} , κ_{Int} , $\kappa_{Ré}$.

3.4 Conductivité électrique.

la conductivité électrique, σ , d'un gaz partiellement ionisé, supposé à l'E.L.T. , utilisant l'approximation d'ordre 3 de la méthode de *Chapman* et *Enskog*, a été donnée par *Devoto* [30] et [33].

$$\sigma = \frac{3}{2} e^2 n_e^2 \left(\frac{2\pi}{m_e k T} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \begin{array}{cc} q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{array} \right| / \left| \begin{array}{ccc} q_{ej}^{00} & q_{ej}^{01} & q_{ej}^{02} \\ q_{ej}^{10} & q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{20} & q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{array} \right| \quad (III - 122)$$

m_e et n_e représentent respectivement la masse et la densité numérique des électrons. Les coefficients q_{ej}^{nk} formulés par [30] et [33] et donnés en annexe II (e représente les électrons et j n'importe quelle particule) sont fonctions des densités des particules et des intégrales de collisions $\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)}$. Cette expression (III - 107) néglige la contribution des ions à la conductivité électrique et ne prend donc en compte que le courant dû aux électrons. Cette approximation se justifie en considérant que les électrons de densité majoritaire ont une mobilité toujours très supérieure à celle des ions. Elle peut être mise en défaut en présence importante d'ions négatifs. En effet, lorsque ceux-ci ont capturé l'ensemble des électrons par attachement, ce sont eux et les ions positifs qui assurent le transport de charge.

3.5 Viscosité.

La viscosité peut être calculée avec une bonne précision à l'ordre de 1 de la méthode de *Chapman* et *Enskog*. En raison du rapport des masses la viscosité ne dépend pas des électrons. On a :

$$\eta = \eta_h + \eta_e \cong \eta_h \quad (III - 123)$$

η_h et η_e étant respectivement les viscosités relatives aux particules lourdes et aux électrons. η s'exprime sous la forme [26]:

$$\eta = \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & \dots & H_{1v} & X_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{v1} & \dots & H_{vv} & X_v \\ X_1 & \dots & X_v & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11} & \dots & H_{1v} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{v1} & \dots & H_{vv} \end{vmatrix}} \quad (III-124)$$

avec:

$$H_{ii} = \frac{x_i^2}{\eta_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^v \frac{2x_i x_j}{\eta_{ik}} \frac{M_i M_k}{(M_i + M_k)^2} \left(\frac{5}{3A_{ij}^*} + \frac{M_k}{M_i} \right)$$

$$H_{ij} = \frac{2x_i x_j}{\eta_{ik}} \frac{M_i M_k}{(M_i + M_k)^2} \left(\frac{5}{3A_{ij}^*} - 1 \right) \quad (III - 125)$$

η_i et η_{ij} sont respectivement les viscosités d'un gaz pur et d'un mélange binaire de gaz [26].

$$\eta_i = 276693.10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \quad \text{et} \quad \eta_{ij} = 276693.10^{-6} \frac{\sqrt{T}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \sqrt{\frac{2M_i M_k}{(M_i + M_k)}} \quad (III-126)$$

avec η en $kg.m^{-1}.s^{-1}$, $\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)}$ en A^2 et M en uma .

3.6 Intégrales de collision.

3.6.1 Définition

Intégrales de collision:

Chapman et Cowling [23] ont introduit dans les expressions de coefficients du développement en polynôme de *Sonine*, un groupe d'intégrales de collision notées $\Omega^{(l,s)}$. Si on considère une fonction de distribution *Maxwellienne* $\Omega^{(l,s)}$, est définie par l'expression:

$$\Omega^{(l,s)} = \left(\frac{2\pi KT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp(-g^2) g^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b \times db \times dg \quad (III - 127)$$

avec g : vitesse relative réduite des particules.

b : paramètre d'impact.

l et s : ordre de l'intégrale de collision. Ces termes dépendent du degré d'approximation retenu dans la théorie de *Chapmann* et *Enskog*.

$$\mu = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \text{ : masse réduite des particules. } (g^2 = \frac{\varepsilon}{KT})$$

χ : angle de déflexion, son expression est :

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{\frac{dr}{r^2}}{\left[1 - \frac{v(r)}{1/2\mu g^2} - \frac{b^2}{r^2}\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (III - 128)$$

Section efficace de transport:

On voit apparaître dans cette expression le potentiel de l'interaction considérée : $V(r)$. r_m représente la distance de plus courte approche.

$$Q^{(1)}(\varepsilon) = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma(\varepsilon, \chi) (1 - \cos^2 \chi) \sin \chi d\chi \quad (III - 129)$$

$\sigma(\varepsilon, \chi)$ représente la section efficace différentielle de collision élastique. On note que pour $l = 1$ on retrouve la section efficace de transport de la quantité de mouvement. On remarque alors que l'intégrale de collision peut être en fonction de $Q^{(1)}$, ce qui nous donne:

$$\Omega^{(l,s)} = \left[\frac{KT}{2\pi\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp(-g^2) g^{2s+3} Q^{(1)}(\varepsilon) . dg \quad (III - 130)$$

Intégrale sphères rigides:

L'intégrale de collision dans le cas des sphères rigides se calcule de la manière suivante:

Pour deux sphères de rayons R_i et R_j , la section efficace différentielle de collision s'écrit :

$$\sigma(\chi) = \frac{1}{4} R_{ij}^2 \quad \text{avec } R_{ij} = R_i + R_j \quad (III - 131)$$

Dans ce cas la section efficace de transport et l'intégrale de collision pour le modèle des sphères rigides sont alors définies en fonction de l et s , par:

$$Q_{sr}^{(1)} = \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \pi R_{ij}^2 \quad \text{et} \quad Q_{sr}^{(1,s)} = \left[\frac{KT}{2\pi\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(s+1)!}{2} Q_{sr}^{(1)} \quad (III-132)$$

Ce qui permet à partir de la relation (III - 117) d'obtenir l'intégrale de collision suivante:

$$\Omega_{sr}^{(l,s)} = \left[\frac{KT}{2\pi\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(s+1)!}{2} \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \pi R_{ij}^2 \quad (III - 133)$$

Intégrale de collision réduite:

Cette notion permet de caractériser l'écart entre les collisions de particules réelles et celles de particules décrites par un potentiel réel et celles décrites par un potentiel «sphères rigides».

$$\Omega^{*(l,s)} = \frac{\Omega^{(l,s)}}{\Omega_{sr}^{(l,s)}} \quad (III - 134)$$

Moyenne pondérée.

Sur une distribution de *Maxwell*, on définit la moyenne pondérée de

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = R_{ij}^2 \Omega^{*(l,s)} \quad (III - 135)$$

On a alors:

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = \frac{4(l+1)}{\pi(s+1)! [2l+1 - (-1)!]} \int_0^\infty \exp(-g^2) g^{2s+3} Q^{(1)}(g) dg \quad (III - 136)$$

Dans ce qui suit nous utiliserons cette forme $\bar{\Omega}^{(l,s)}$ dans le calcul des coefficients de transports. On donne le nom *d'intégrales de collisions effectives* à cette nouvelle forme d'intégrale.

On peut rencontrer également dans différents travaux l'intégrale $\bar{\Omega}^{(l,s)}$ définie comme suit:

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = \pi \cdot \bar{\Omega}^{(l,s)} \quad (III - 137)$$

Le calcul des intégrales de collision effectives est différent suivant le type d'interaction considéré. Nous allons les déterminer avec les méthodes les plus appropriées dans chaque cas. Pour cela, il faut classer les interactions en quatre catégories: interactions neutre-neutre, neutre-chargé, neutre-électron et chargé-chargé.

Relation récurrence:

Hirschfelder et al [26] ont donné une relation de récurrence portant sur l'indice s de

$\Omega^{(l,s)}$:

$$\Omega^{(l,s+1)} = T \frac{\partial \Omega^{(l,s)}}{\partial T} + \left(s + \frac{3}{2}\right) \Omega^{(l,s)} \quad (III - 138)$$

et *Razafinimanana* [35] la relation équivalente avec $\bar{\Omega}^{(l,s)}$:

$$\Omega^{(l,s+1)} = \Omega^{(l,s)} + \frac{T}{s+2} \frac{\partial \bar{\Omega}^{(l,s)}}{\partial T} \quad (III - 139)$$

Ces deux relations qui ne dépendent que de la température, sont applicables quelle que soit la nature des particules i et j , mais elles ne sont rigoureusement exactes que si les sections efficaces de transport $Q^{(i)}$ sont indépendantes de g . On peut cependant les appliquer lorsque $Q^{(i)}$ varie très peu en fonction de g .

3.6.2 Interaction neutre-neutre.

On classe dans cette catégorie les interactions entre atomes, entre molécules et entre atomes et molécules. Selon le cas, plusieurs types de potentiels sont utilisés, nous détaillons dans ce qui suit.

Potentiel de *Lennard-Jones*.

Les interactions entre particules neutres sont des interactions de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle. En effet une particule neutre ne porte pas de charge; ainsi elle n'engendre pas de champ coulombien autour d'elle. De ce fait, on serait tenté de décrire l'interaction par un modèle «*sphère dure*». Cependant, en réalité, cela est plus compliqué car la structure interne de l'atome ou de molécule, qui est constituée de charges négatives et positives, peut se réorganiser sous l'effet de chocs. Il apparaît alors un déséquilibre entre les charges de la particule, ce qui se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire ou quadrupolaire propre à la particule neutre. Lorsque deux particules neutres entrent en collision, on ne peut pas ne pas tenir compte de l'interaction. Généralement à grande distance la force d'interaction entre particules neutres est une force de *Van der Waals* attractive. Par contre à courte distance, cette force est répulsive et varie très rapidement. Ceci se traduit avec un potentiel de *Lennard-Jones* [26].

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (III - 140)$$

ϵ et σ sont des constantes caractéristiques des particules considérées. *Hirschfelder et al* [26] ont tabulé les intégrales de collisions réduites en fonction de la température

réduite du milieu T^* :

$$T^* = \frac{KT}{\epsilon} \quad (III - 141)$$

ϵ représente alors la profondeur du puits de potentiel ou l'énergie d'attraction maximum ,

K la constante de Boltzmann.

La valeur ε_{ij} du potentiel représentant l'interaction entre particules neutres i, j . Il existe une première loi empirique donnant la valeur de ε_{ij} en fonction des valeurs de ε_i et ε_j représentant les potentiels de Lennard-Jones [26] des espèces mises en jeu:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j)^{\frac{1}{2}} \quad (III - 142)$$

une loi empirique plus précise mais faisant intervenir des données a été donnée par Ferziger et Kapper [9- Fe-1]:

$$\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 = (\varepsilon_i \sigma_i^6 \times \varepsilon_j \sigma_j^6)^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (III - 143)$$

On désigne par σ_{ij} la distance entre les centres des deux particules de diamètres σ_i et σ_j .

Ces données peuvent être obtenues dans la littérature. Pour notre étude les interactions $Ar - C$, et $H_2 - C$ sont calculées par cette méthode, les valeurs de σ/K et σ et leurs sources sont données en annexe I. Une valeur approchée pour des molécules sphériques non polarisées obéissant au potentiel de Lennard-Jones est donnée par l'expression:

$$\frac{k}{\varepsilon} = \frac{0.87}{T_b} \quad (III - 144)$$

T_b est la température d'ébullition du constituant étudié. il existe une relation entre T_b la température critique T_c :

$$T_b = \frac{2}{3} T_c \quad (III - 145)$$

Ce qui donne pour ε :

$$\varepsilon = 0.77k \left(\frac{2}{3} T_c \right) \quad (III - 146)$$

Potentiel exponentiel.

Ce potentiel peut être soit attractif, soit répulsif, il prend la forme:

$$V = \pm V_0 \exp(-br) \quad (III - 147)$$

Dans le cas d'un potentiel exponentiel attractif (soit pour $V < 0$), Brokaw [34] donne les intégrales de collision suivantes:

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = \left[\frac{\alpha}{B} \right]^2 J(l, s) \quad (III - 148)$$

avec:

$$\alpha = \text{Log} \left[\frac{V_0}{KT} \right] \quad (III - 149)$$

Les fonctions $J(l, s)$ sont tabulées en fonction de l et de s .

Dans le cas d'un potentiel répulsif ($V > 0$) nous utilisons les travaux de *Monchick* [35].

Potentiel de Morse.

Le potentiel de *Morse* obéit à la relation suivante:

$$V(r) = D_e(1 - \exp(-\beta(r - r_m)))^2 \quad (III - 150)$$

avec:

$$r_0 = r_m - \frac{1}{\beta} \text{Log} 2 \quad (III - 151)$$

On désigne par D_e la profondeur du puit de potentiel,

r_m la distance entre les particules correspondant à $V = 0$ et r_0 la distance pour laquelle le potentiel admet un minimum. Les intégrales de collision ont été tabulées par *Smith* et *Munn* [37] en fonction de deux paramètres qui sont:

$$C = \beta r_0 \text{ et } T^* = \frac{kT}{D_e} \quad (III - 152)$$

Potentiel «sphères dures».

Lorsqu'aucune méthode plus précise n'est applicable, nous utilisons la méthode dite sphères rigides couramment nommée méthode des sphères rigides ou des boules de billard. Cette méthode utilise un potentiel idéal qui est défini pour des distances inférieures aux rayons des particules et nul au delà. Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons dans ce cas:

$$\Omega^{*(l,s)} = \frac{\Omega^{(l,s)}}{\Omega_{gr}^{(l,s)}} = 1 \quad \text{et} \quad \bar{\Omega}^{(l,s)} = (R_i + R_j)^2 \quad (III - 153)$$

Ainsi par cette méthode, les seules données pour les calculs sont les rayons des constituants. Nous rappelons que pour les méthodes complexes de type $A_n B_m$, le rayon peut se calculer à partir de la formule [36]:

$$R_{A_n B_m} = [n.r_{A^3} + m.r_{B^3}]^{\frac{1}{3}} \quad (III - 154)$$

3.6.3 Interaction électron-neutre

Ce genre d'interaction ne peut se traiter que par la mécanique quantique. Aussi nous utiliserons les résultats issus de cette théorie afin d'obtenir les sections efficaces de collision $Q^{(1)}$ calculées dans la littérature. Il nous faut donc travailler à partir des résultats de celle-ci, précisément en passant par les sections efficaces de collision élastique. Ainsi, les intégrales de collision effectives pour les interactions électron-neutre sont calculées par intégration numérique la relation (III - 115). Pour cela, il faut connaître les sections efficaces $Q^{(1)}$.

Nous faisons l'hypothèse que la diffusion est isotrope, c'est à dire que section efficace différentielle $\sigma_{diff}(\chi, \varepsilon)$ est indépendante de χ :

$$\sigma_{diff}(\chi, \varepsilon) = \sigma_{diff}(\varepsilon) = \frac{\sigma_{total}}{4\pi} \quad (III - 155)$$

Nous avons vu que la section efficace de transport dans le cas $l=1$ correspond à la section efficace de transfert de quantité de mouvement qui est donc égale à la section efficace totale de collision élastique, résultat que l'on peut retrouver par la relation (III - 114) :

$$Q^{(1)}(\varepsilon) = \sigma_{total}(\varepsilon) = 4\pi\sigma_{diff}(\varepsilon) \quad (III - 156)$$

De même façon, pour $l = 2$, l'expression (III - 123) nous donne l'expression suivante:

$$Q^{(2)}(\varepsilon) = \frac{8}{3}\pi\sigma_{diff}(\varepsilon) = \frac{2}{3}Q^{(1)} \quad (III - 157)$$

Par conséquent les valeurs de $Q^{(2)}$ se déduisent de celles de $Q^{(1)}$. En appliquant ce résultat à l'expression (III - 117), l'hypothèse d'une diffusion isotrope implique que:

$$\bar{\Omega}^{(1,s)} = \bar{\Omega}^{(2,s)} \quad (III - 158)$$

Pour faire le calcul d'intégration (III - 117), nous pouvons utiliser la méthode d'intégration de la *Laguerre* qui permet d'écrire:

$$\int_0^\infty e^{-x} f(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) \quad (III - 159)$$

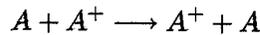
Les valeurs x_i représentent les zéros du polynôme de *Laguerre*,

w_i sont des fonctions poids. Ces deux grandeurs sont tabulées, ce qui nous permet d'obtenir le calcul des intégrales de collisions à l'approximation désirée. Ainsi à partir

des valeurs des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement publiées dans la littérature, nous pouvons déterminer par intégration numérique intégrales de collision effectives correspondantes aux interactions électron-neutre.

3.6.4 Interaction ion-neutre

Les collisions du type $(A-B^+)$ sont toujours purement élastiques. Par contre, les collision du type $(A-A^+)$ peuvent se dérouler suivant deux voies différentes: soit par une collision purement élastique, soit par un transfert de charge.



Il s'agit d'un transfert de charge et non plus d'une collision élastique, bien que l'état final d'une telle réaction ne laisse supposer qu'un transfert d'énergie cinétique signature d'une collision élastique. On peut considérer qu'il s'agit d'une collision "pseudo-élastique". Mais dans ce cas, la section efficace relative au transfert de charge n'impliquent que des effets similaires aux phénomènes élastiques et qu'ils peuvent être en nombre beaucoup plus importante que les collisions purement élastique, ils doivent être pris en compte dans tout calcul impliquant l'ensemble des collisions élastiques.

Collision élastique

Lorsqu'un ion se trouve à proximité d'une particule neutre, celle-ci se retrouve polarisée par le champ coulombien issu de l'ion. Ce champ de polarisation va alors interagir avec le champ provenant de la particule chargée. Le potentiel d'interaction est de la forme:

$$V_{AB}(r) = -\frac{\xi_B(Z_A e)^2}{2r^4} \quad (III - 160)$$

ξ_B représente la polarisabilité de la particule neutre B ,

Z_A le nombre de charge de la particule chargée A . *Hirschfelder* [26] ainsi que *Kihara* [38] ont traité des potentiels de la forme:

$$V(r) = d.r^{-\delta} \quad (III - 161)$$

On écrit alors l'angle de déflexion sous la forme:

$$\chi(y_0) = \pi - 2 \int_0^{y_m(r_0)} \left[1 - y^2 - \left(\frac{1}{\delta}\right) \left(\frac{y}{y_0}\right)^\delta \right]^{\frac{1}{2}} dz \quad (III - 162)$$

avec $y = \left(\frac{b}{r}\right)$, y_m et $y_0 = b\left[\frac{\epsilon}{\delta d}\right]^{\frac{1}{\delta}}$

b représente le paramètre d'impact, r_m la distance de plus courte approche. Si on considère un potentiel de polarisation, on a:

$$\delta = 4$$

$$d = -\frac{\xi e^2}{8\pi\epsilon_0}, \quad V(r) = \frac{\xi e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \quad \text{et} \quad Q^{(1)} = \left[\frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{\epsilon}\right]^{\frac{1}{2}} A^{(1)}(4) \quad (III-163)$$

avec:

$$A_{(\delta)}^{(1)} = \int_0^\infty [1 - \cos^2 \chi] y_0 dy_0 \quad (III-164)$$

On peut donc avoir les expressions générales des intégrales de collisions effectives [39].

$$\bar{\Omega}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{Z^2 e^2 \xi}{2\pi\epsilon_0 kT}} \frac{\Gamma(s + \frac{3}{2}) A_{(4)}^{(1)}}{\frac{(s+1)!}{2} \left[1 - \frac{1+(-1)^l}{2(l+1)}\right]} \quad (III-165)$$

Kihara et al [38] ont calculé pour différentes valeurs de l ,

$\Gamma(s + \frac{3}{2})$ la fonction gamma.,

$$\begin{aligned} \text{Kihara et al [38] ont calculé pour différentes valeurs de } l, & A_{(4)}^{(1)}/ = 0.65466 \\ & A_{(4)}^{(2)}/ = 0.38521 \end{aligned}$$

$\Gamma(s + \frac{3}{2})$ la fonction gamma

$$\begin{aligned} \Gamma(s + \frac{1}{2}) &= \frac{1 * 2 * \dots * (2n-1)}{2^n} \sqrt{\pi} \Gamma \\ \Gamma(s + \frac{3}{2}) &= \Gamma[(n+1) + \frac{1}{2}] \end{aligned} \quad (III-166)$$

Cette formule qu'à une température donnée, les intégrales de collision effective d'une interaction entre un atome neutre donné et un ion sont identiques, pour un même nombre de charge, quelle que soit la nature de l'ion considéré. Elles ne sont fonction en effet que de la probabilité de l'atome et du nombre de charge de l'ion.

On peut alors écrire pour $l=1$ et 2 , et pour $s = 1$ à 5 :

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}^{(1,1)} &= \frac{3}{4} \cdot C_1 & \bar{\Omega}^{(2,2)} &= \frac{15}{16} \cdot C_2 \\ \bar{\Omega}^{(1,1)} &= \frac{3}{4} \cdot C_1 & \bar{\Omega}^{(2,3)} &= \frac{105}{128} \cdot C_2 \\ \bar{\Omega}^{(1,2)} &= \frac{5}{8} \cdot C_1 \\ \bar{\Omega}^{(1,3)} &= \frac{105}{192} \cdot C_1 \\ \bar{\Omega}^{(1,4)} &= \frac{945}{1920} \cdot C_1 \\ \bar{\Omega}^{(1,5)} &= \frac{10395}{23040} \cdot C_1 \end{aligned} \quad (III-167)$$

avec $C_1 = (0; 65466) \sqrt{\frac{Z_A^2 e^2 \xi}{2\pi \epsilon_0 k T}}$ et :
 $C_1 = (0.38521) \sqrt{\frac{Z_A^2 e^2 \xi}{2\pi \epsilon_0 k T}}$
 Nous utilisons les valeurs de polarisabilité suivantes [40]: $\alpha_{Ar.} = 1,6411 \times 10^{-30} m^3$. $\alpha_{CH_4.} = 2.593 \times 10^{-30} m^3$. $\alpha_{H_2.} = 0.8059 \times 10^{-30} m^3$.

. Transfert de charge.

Pour une interaction ion-neutre, Mason [41] a montré que la section efficace de transport se met sous la forme:

$$Q^{(l)} = 2\pi \int_0^\pi (1 - P_{tc}) ((1 - \cos^1 \chi) b db + 2\pi \int_0^\pi P_{tc} ((1 - \cos^1(\pi - \chi)) b db \quad (III-168)$$

P_{tc} représentant la probabilité de transport de charge.

Deux termes composent cette section efficace de collision élastique, le premier représentant la section efficace de collision élastique l'ion, le second représentant la section efficace de transfert de charge. Si dans une collision classique l'ion considéré subit une déviation de χ , l'effet d'un transfert de charge est tel que l'on déviara de $\pi - \chi$. Mason et al [41] ont montré que suivant la parité de l . l'influence de transfert de charge diffère:

-Pour l pair (dans ntre cas $l = 2$), seule la contribution des collisions élastiques entre dans le calcul de $Q^{(l)}$. Il s'agit là contribution de collision effectives prépondérantes dans le calcul de la viscosité et de la conductivité thermique. Nous pouvons ainsi utiliser la méthode précédente traitant la diffusion élastique.

-Pour l impair(dans ntre cas $l = 1$), cette section efficace est alors entièrement calculée grâce à la contribution du tranfert de charge.

Dans le cas $A_r - A_r^+$, nous utilisons les travaux de Gorse [42], pour $H - H^+$ et $C - C^+$ nous utilisons les travaux de Devoto [30], [33] (voir Annexe I pour les constantes). Dans le cas $Ar^+ - Ar^{2+}$ et $C - C^{2+}$ les intégrales de collision effectives de transfert de charge ont été considérées égales à celles obtenues pour $A_r - A_r^+$ et $C - C^+$. Pour leur calcul dans le cas de collisions élastiques nous utilisons un potentiel de polarisation.

3.6.5 .Interaction entre les particules chargées

Les particules chargées exercent les unes sur les autres des forces électrostatiques dérivant d'un potentiel Coulombien. Ce potentiel a une portée infinie. Cependant, dans un plasma la présence de particules chargées positivement et négativement fait que le potentiel a tendance à être écranté. Ainsi sa portée est limitée dans l'espace, on écrit alors ce potentiel a tendance à être écranté. Ainsi sa portée est limitée dans l'écpace, on écrit alors ce potentiel de la manière suivante:

$$V(r) = \pm V_0 \frac{r}{\rho} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (III - 169)$$

Une étude réalisée de ce type d'interaction ne peut, en fait, se réaliser qu'avec une équation de type *Okker-Plank* et non du type *Boltzmann*. Néanmoins, des résultats corrects sont obtenus avec l'équation de *Boltzmann* à condition que le potentiel Coulombien soit écarté à longueur de *Debye* ($\rho = \lambda_D$) [43]. Afin d'obtenir les intégrales de collision nous avons utilisé les travaux de *Mason* et al [43]. Dans lesquels les intégrales de collision réduites sont données en fonction d'une température sans dimension que l'on note:

$$T^* = 4\pi\epsilon_0 \frac{KT}{Z_i Z_j e^2} \lambda_D \quad (III - 170)$$

Z_i et Z_j sont respectivement la charge de la particule i , et celle de la particule j , λ_D est la longueur de *Debye*. Deux cas sont considérés: les potentiels attractif et répulsif. Signalons que pour ce type d'interaction, il n'est pas tenu compte du processus de transfert de charge. Il a en effet été montré que les sections efficaces des collision ainsi définies, dépend de la charge électrique des particules et non de leur nature.

3.6.6 Conclusion

Nous venons de voir, suivant les quatre types d'interactions à considérer, les différentes méthodes de calcul de ces intégrales de collision effectives. Ces méthodes vont permettre de calculer les conductivités électrique et thermique à partir des expressions qui sont données dans ce chapitre.

Nous exploiterons au maximum les résultats présents dans la littérature. Dans les quatre types d'interaction que nous venons de voir, il nous suffit d'avoir les expressions de $\bar{\Omega}^{(1,1)}(T)$ et de $\bar{\Omega}^{(2,2)}(T)$ pour déduire toutes les autres les autres intégrales de collision nécessaires, grâce à la relation de recurrence (III - 139). Pour l'ensemble des cas traités, nous allons préciser pour chaque interaction les méthodes et les données utilisées.

3.7 Résultats Et Discussions

3.7.1 Conductivité thermique totale

Les figures IV-8 et IV- 9 représentent l'évolution de la conductivité thermique totale obtenue pour des mélanges $CH_4 - Ar$ et $CH_4 - H_2$ en fonction de température à $P = 1$

atm. On peut constater sur ces figures que la conductivité thermique de l'hydrogène pur est toujours la plus élevée, excepté entre 1000 et 2000 K où intervient la dissociation du méthane. La conductivité thermique de Ar augmente d'une façon monotone. 1^{ère} pic apparaît sur tout les courbes (sauf celle de H_2) corespand à la conductivité de réaction de dissociation de la molécule C_2 , de même lorsque la molécule H_2 se dissocie la conductivité de réaction augmente (2^{ième} pic)

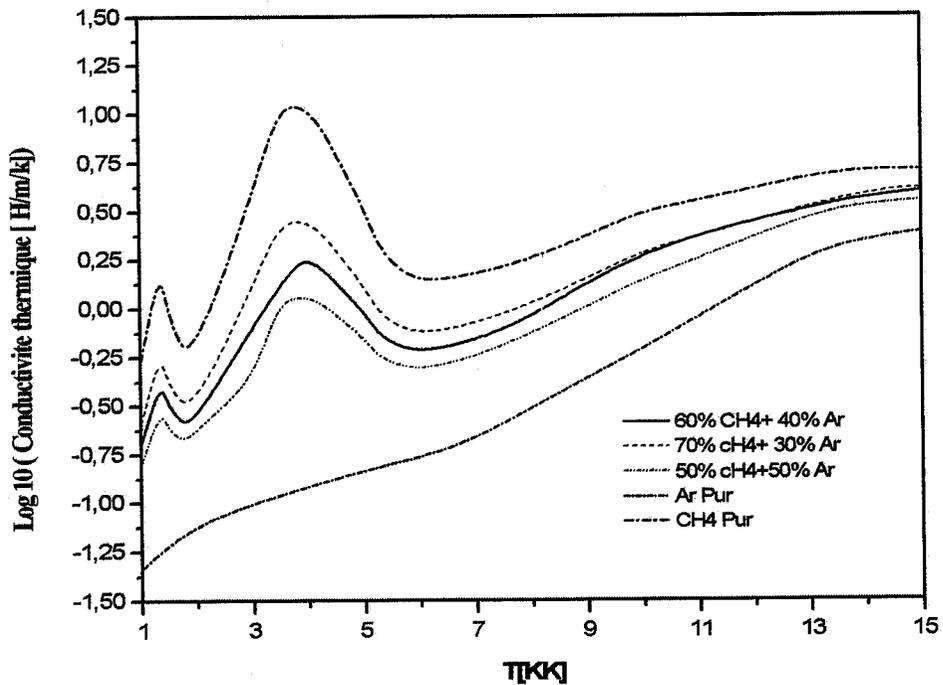


Figure III-8: Evolution de la conductivité thermique des mélanges $CH_4 - Ar$, en fonction de température à $P = 1 atm$.

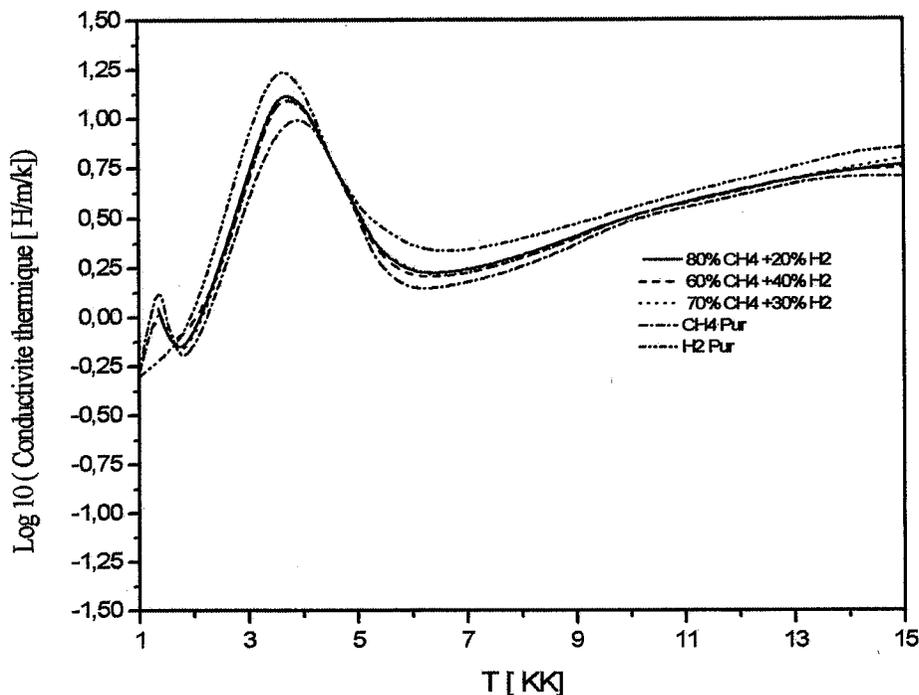


Figure III-9 Evolution de la conductivité thermique de différents systèmes $CH_4 - H_2$ en fonction de température à $P = 1 atm$.

3.7.2 La conductivité électrique

Les collisions électrons - neutre ont une forte influence sur le comportement de la conductivité électrique que nous avons représentée pour les différents mélanges sur les figures III- 10 et III-11. Nous constatons que la conductivité augmente considérablement pour des températures inférieures à $10000K$. Les interactions électroniques sont en majorité de type coulombiennes, après $10000K$ cette conductivité augmente lentement, on peut dire qu'elle est proportionnelle à la densité électronique elle devrait rester constante (comme le montre la figure II-2). La conductivité électrique de l'argon est comparable à celle de CH_4 , par contre la conductivité de l'hydrogène est sensiblement faible à celle de CH_4 . à partir de $13000K$, les figures III-10 et III-11 se rejoignent parce que les électrons deviennent majoritaires dans le mélange $CH_4 - H_2$ et devient indépendant des pourcentage de CH_4 (elle est proportionnelle à $\frac{P}{T}$)

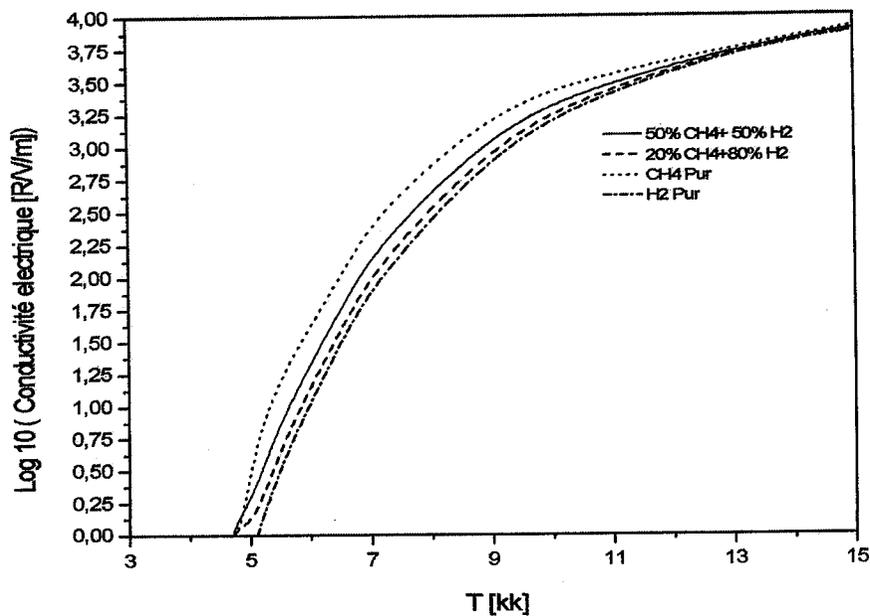


Figure III-10 Evolution de la conductivité électrique des mélanges $CH_4 - H_2$ en fonction de température à $P = 1 atm$.

Part II

Chapter 4

Calcul des profils radial de température d'un plasma d'arc

4.1 Introduction

La connaissance des coefficients de transport dans un plasma est nécessaire pour toute modélisation dans le plasma, est utiliser dans la détermination du profil de température, des vitesses d'écoulement ces coefficients apparaissent dans des équations de conservation de l'énergie. Dans ce chapitre nous allons déterminé les champs de température dans un plasma formé de mélanges de $CH_4 - H_2$.

4.2 Bilan des énergie des électrons

On nomme interactions gaz -particules tous les processus qui constituent. Ces échanges peuvent se faire au profit de la phase particulaire et, dans ce cas, le volume des particules s'accroît ou de nouvelles particules apparaissent. Si les échanges se font au détriment de la phase particulaire, les particules disparaissent. Si le gaz est sous la pression atmosphérique ou à haute pression, il est partiellement ionisé, bien qu'il subsiste des atomes et des molécules neutres, et les collisions entre toutes les particules qui le composent sont nombreuses, ce qui tend à homogénéiser la température. Ce milieu en équilibre thermodynamique local est appelé " plasma thermique". C'est dans cette catégorie que se rangent les arcs électriques et les torches à plasma industrielles utilisées pour la fusion et la projection de matériaux très réfractaires, pour la découpe ou, dans le domaine de l'environnement, pour la vérification des déchets. Lors d'une décharge électrique se produit dans un gaz à faible pression et que la formation de l'arc est "entravée", le milieu reste très faiblement ionisé. Les ions étant peu nombreux (moins de 10^{-2} par espèce neutre), les électrons, qui ont absorbé l'énergie de la

décharge, rencontrent essentiellement des molécules non chargées et les " bousculent " un peu, sans toutefois les briser. On obtient alors un milieu très original, caractérisé par deux températures différentes : c'est ce milieu particulier qu'on appelle "plasma froid" dans le langage courant.

Considérant un arc à l'état stationnaire en l'absence de convection. L'énergie totale fournie aux électrons est σE^2 , sachant qu'une fraction de cette énergie est transférées aux ions et aux neutres par collisions élastiques W_{col} , le reste étant perdu par conduction thermique et par diffusion ambipolaire vers les parois ainsi, que par collision inélastique et sous forme rayonnement.

L'énergie transmise à une particule lourde est donnée par :

$$W_{col} = 3 \frac{m_e}{M} k(T_e - T_g) n_e f \quad (V-1)$$

f étant la fréquence des collisions,

m_e et T_e respectivement la masse et la température des électrons,

M et T_g la masse et la température des particules lourdes.

L'énergie perdue par conduction thermique des électrons est :

$$W_{Th} = -\vec{\nabla}(\lambda_e \vec{\nabla}) \quad (V-2)$$

En géométrie cylindrique, avec un gradient longitudinal ($\frac{dT}{dz} = 0$), on a :

$$W_{Th} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r}) \quad (V-3)$$

λ_e étant le coefficient de conductivité thermique des électrons.

L'énergie associée à la perte par diffusion ambipolaire est :

$$W_{amb} = (E_i + \frac{5}{2} k T_e) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_a \frac{\partial n_e}{\partial r}) \quad (V-4)$$

D_a étant le coefficient de diffusion ambipolaire.

L'énergie perdue par rayonnement pourra être désignée par U_{rad} , alors si cette énergie n'est très forte, l'énergie correspondante aux collisions inélastiques est négligeable.

Le bilan total d'énergie des électrons s'écrit sous la forme :

$$\sigma E^2 = 3 \frac{m_e}{M} k(T_e - T_g) n_e f - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda_e \frac{\partial T}{\partial r}) - (E_i + \frac{5}{2} k T_e) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_a \frac{\partial n_e}{\partial r}) + U_{rad} \quad (V-5)$$

4.3 Hypothèses

Pour tout le calcul du profil de température, on suppose que: [44],[1]

- La décharge d'arc est stationnaire, donc tous les termes dépendant du temps sont nuls.
- Un plasma a une symétrie cylindrique, et qu'il est en équilibre thermodynamique local ETL, à la température $T(r)$ qui ne dépend que de la distance radiale r .
- La pression atmosphérique est constante ($P = cst$) à l'intérieur de la décharge.
- Nous supposons que le fluide est caractérisé par écoulement laminaire et que seuls les termes de conduction gouvernent. La convection axiale et radiale sont négligeable.
- Les termes de diffusion sont négligés, chaque type de particule à une vitesse égale à la vitesse moyenne dirigée de l'ensemble des particules.
- Le milieu se comporte comme un gaz parfait.

4.4 Profils de température

Cette partie est consacrée aux calculs de profil radial de température $T(r)$, et ceci obtenu en résolvant l'équation de conservation de l'énergie.[44],[1]

4.4.1 Equations de base

Pour calculer le profil radiale de température on doit résoudre les deux équations de la conservation de la masse et de l'énergie [45]:

l'équation de conservation de la masse est la suivante:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v) = 0 \quad (V-6)$$

Equation de conservation de l'énergie:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p v \frac{\partial T}{\partial r} = \sigma E^2 - U + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda \frac{\partial T}{\partial r}) \quad (V-7)$$

De l'équation (V-7), on a:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho C_p} (\sigma E^2 - U + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda \frac{\partial T}{\partial r})) - v \frac{\partial T}{\partial r} \quad (V-8)$$

Dans un milieu stationnaire, le premier membre de l'équation (V-8) est nul, et on négligeant l'écoulement ainsi que les pertes par convection, notre équation se réduit à la forme simplifiée:

$$\sigma E^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda \frac{\partial T}{\partial r}) - U_{rad} = 0 \quad (V-9)$$

Avec $U_{rad} = 4\pi\epsilon_N$.

Ces équations qui permettent de déterminer les valeurs théoriques des paramètres aussi fondamentaux comme le profil de la température qui constitue l'axe de notre étude, nécessite. La méthode de résolution est celle de *Range-Kutta*[46].

la connaissance d'un certain nombre de grandeurs qui ne sont pas toutes aisément calculables. C'est le cas des conductivités électrique et thermique et des pertes radiatives. Si on pose l'hypothèse que le rayonnement à une influence négligeable dans le bilan d'énergie, l'équation se réduit à l'équation d'Elembaars historiquement cette forme de l'équation de conservation de l'énergie est resté célèbre, elle fait l'objet de nombre travaux analytique(avant l'apparition des ordinateurs).

En plus le profil de température, ce modèle permet de calculer le champ électrique en fonction de la distance radiale, pour un courant et diamètre fixé, le champ dépend de la nature du gaz. En effet un courant constant, le terme source d'énergie σE^2 est d'autant plus important que les termes de pertes d'énergie sont élevés. L'évaluation de E en fonction de r est donnée par la loi d'*Ohm*:

$$I = E \int_0^R \sigma(r) R \, dr \quad (V - 10)$$

R étant le rayon de la décharge.

Ce calcul dépend des propriétés. Du plasma tel que les coefficients de conductivité électrique σ et λ la conductivité thermique, et aussi la puissance radiative. Celle-ci est liée au coefficients d'émission net. Dont les valeurs sont tirées dans la littérature [47]

4.4.2 Condition aux limites

Les conditions aux limites s'énoncent comme suit:

1- A cause de la symétrie de révolution, on pour $r = 0$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$$

r étant le rayon de la décharge

2- Au bord: $T(R) = T_p$.

4.5 Résultats et discussions

Les résultats présentés dans ce chapitre concernant surtout la distribution de température $T(r)$, la densité électronique $n_e(r)$ aussi que la densité des neutres.

4.5.2 Densité des neutres

Les figures (IV-4),(IV-5) et (IV-6) montrent l'évolution de la population des différentes particules en présence dans un plasma de CH_4 pur et de mélange de CH_4-H_2 , pour une pression égale à 1 atm. A basse température(5000-10000K) le plasma est essentiellement constitué de particules neutres. les densités de H et de C chute brutalement à partir de 10000K . A basse température les atomes neutres C à cause de leur faible potentiel ionisation s'ionisent fortement pour créer des électrons, ces derniers proviennent donc essentiellement de l'ionisation de l'atome de carbone. A partir de 10000 K, les électrons sont due à l'ionisation est plus petit que celui de C^+ ou de C^{++} ,sa densité va donc diminuer.

4.5.3 Densité électronique

Dans la figure (7) montre l'évolution de la densité électronique pour le mélange de $CH_4 -H_2$, dans ces résultats on observe que la densité électronique varie de la même façon que le profil de température, l'écart entre les différent courbes est important, le nombre des électrons libérés sont important, l'hydrogène donne naissance à un grand nombre d'électron car son potentiel d'ionisation est plus faible. [1][44].

la présence des molécules très électronégatives, ayant une très forte section efficace d'attachement électrique peut conduire à une disparition soudaine des électrons, ce qui modifie profondément la résistance du milieu, et d'autre part l'augmentation de la densité électronique entraîne la disparition de certaines espèces par attachement dissociatif..

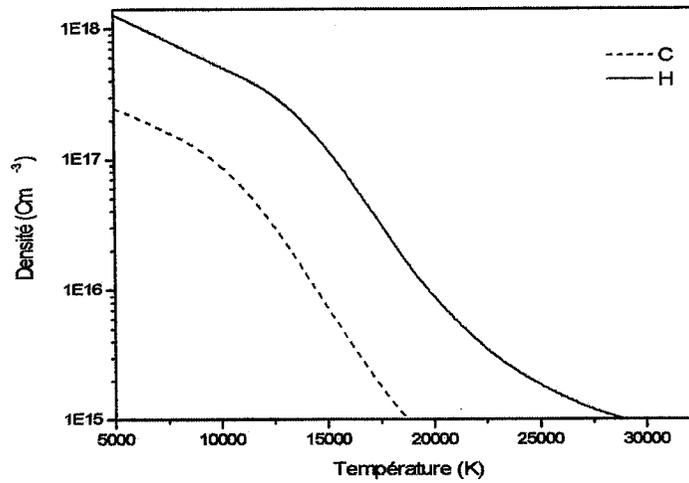


Figure IV-5: Densité des neutres dans le mélange 60% $\text{CH}_4 - \text{H}_2$

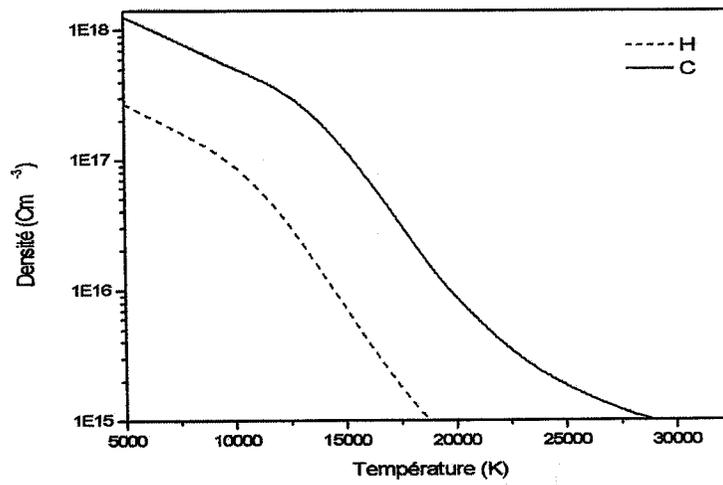


Figure IV-6: Densité des neutres dans le mélange 80% $\text{CH}_4 - \text{H}_2$

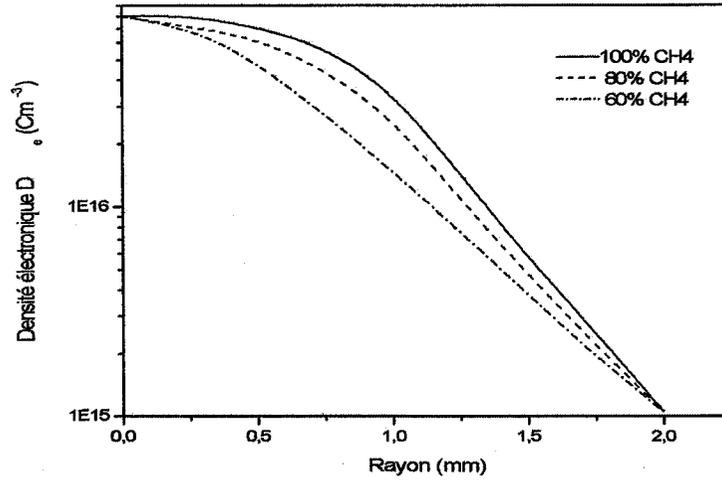


Figure IV-7 : Densité électronique de $\text{CH}_4 - \text{H}_2$

Part III

Conclusion Générale

Ce travail consiste à calculer les coefficients transport à étudier certaines propriétés thermodynamiques d'un plasma thermique formé de CH_4 pur et de mélanges $CH_4 - H_2$ et $CH_4 - Ar$. La méthode de calcul était basée sur la résolution de l'équation intégral-différentielle de *Boltzmann* et l'évaluation du second membre de cette équation, on utilise l'approximation de *Chapman* et *Enskog*. Dans tout le plasma est supposé en Equilibre Thermodynamique Local. La détermination des coefficients de transport nécessite la connaissance de la composition chimique des plasmas.

Deux méthodes sont proposées. La première est théorique s'appuyant sur la résolution d'un système d'équation non linéaire obtenues à partir des lois d'équilibre, celle-ci exige le calcul des fonctions de partitions des différents espèces présentes dans le plasma. Ces fonctions de partitions font partie des propriétés thermodynamiques du plasma elles sont liées à l'enthalpie libre. La deuxième méthode expérimentale peut également déduire les densités électroniques et les densités des neutres, en analysant le spectre de raies émises par le plasma en utilisant l'interférométrie de type *Mach-Zehnder*.

Les résultats obtenus montrent que la teneur en hydrogène peut modifier les coefficients de transport. En effet elle réduit légèrement la conductivité électrique et augmente la conductivité thermique du plasma, par contre la présence d'argon laisse inchangée la conductivité électrique.

Les résultats ont servi dans une modélisation du plasma d'arc et à la détermination des champs de température dans un plasma d'arc formé de mélanges $CH_4 - H_2$. Le calcul a été réalisé dans le cas d'un plasma cylindrique supposé en équilibre thermodynamique local. La résolution de l'équation de l'hydrogène (Bilan d'énergie) a conduit à l'évaluation du profil radial de température, la méthode de résolution était celle de *Runge-Kutta*.

Les résultats obtenus montrent que la présence de l'hydrogène dans un plasma de CH_4 conduit à un refroidissement ou un abaissement de température, parce que l'hydrogène possède une conductivité électrique qui est sensiblement faible par rapport à celle de CH_4 , en plus les pertes d'énergie par conductivité thermique augmentent lorsque la proportion de l'hydrogène augmente (la conductivité thermique étant supérieure).

ANNEXE I

		Sigma (A°)	Eps (k/particule)
C	C	3	100
CH ₄	CH ₄	3.8	144
C ₂ H	C ₂ H	4	235
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	4.221	184
H	H	2.6	40
H ₂	H ₂	2.968	37.30

Table 1: quelques Paramètres de Lennard-Johns utilisés dans nos calculs

ANNEXE II

Expression des termes q_{ij}^{ab}

Ces termes que l'on rencontre dans le calcul de la conductivité électrique ont été développés par *Devoto* en fonction de la masse de l'électron m_e , de la densité électronique n_j et des intégrales de collision effectives des interactions électron-électron et électron-particule lourde.

$$\begin{aligned}
 q_{ej}^{00} &= 8 \sum_j n_e n_j \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} \\
 q_{ej}^{01} &= 8 \sum_j n_e n_j \left[\frac{5}{2} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - 3 \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} \right] \\
 q_{ej}^{02} &= 8 \sum_j n_e n_j \left[\frac{35}{8} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + 6 \bar{Q}_{ej}^{(1,3)} \right] \\
 q_{ej}^{11} &= 8 \sqrt{2} n_e^2 \bar{Q}_{ee}^{(2,2)} + 8 \sum_j n_e n_j \left[\frac{25}{4} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - 15 \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + 12 \bar{Q}_{ej}^{(1,3)} \right] \\
 q_{ej}^{12} &= 8 \sqrt{2} n_e^2 \left[\frac{7}{4} \bar{Q}_{ee}^{(2,2)} - 2 \bar{Q}_{ej}^{(2,3)} \right] + 8 \sum_j n_e n_j \left[\frac{175}{16} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + 57 \bar{Q}_{ej}^{(1,3)} - \right. \\
 &\quad \left. 30 \bar{Q}_{ej}^{(1,4)} \right] \\
 q_{ej}^{22} &= 8 \sqrt{2} n_e^2 \left[\frac{77}{4} \bar{Q}_{ee}^{(2,2)} - 7 \bar{Q}_{ej}^{(2,3)} + 5 \bar{Q}_{ee}^{(2,4)} \right] + 8 \sum_j n_e n_j \left[\frac{1225}{64} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \bar{Q}_{ej}^{(1,2)} + \right. \\
 &\quad \left. \frac{399}{2} \bar{Q}_{ej}^{(1,3)} - 210 \bar{Q}_{ej}^{(1,4)} + 90 \bar{Q}_{ej}^{(1,5)} \right]
 \end{aligned}$$

avec:

$$\bar{Q}_{ej}^{(l,s)} = \pi \bar{Q}_{ej}^{(l,s)}$$