

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

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le grade de Magister en physique des Plasmas & gaz ionisés

Par M^{elle} Sefsifi Latifa

Sur le Thème

Calcul de la composition chimique d'un plasma thermique formé de mélange CH_4 - H_2 et CH_4 - N_2

Soutenu en Juillet 2012 devant la commission d'examen :

BENTALHA Z M.C.Classe A (U. de Tlemcen) Président de Jury

LIANI BACHIR Professeur (U. de Tlemcen) Directeur du mémoire

LEMRINI Mustapha Professeur (U. de Tlemcen) Examinateur

BOUHAFS Benamar M.C.Classe A (U. de Tlemcen) Examinateur

Année universitaire 2011 / 2012

Remerciments

Je remercie Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce mémoire.

Ce Mémoire présente des résultats plus d'une année de recherche au laboratoire de Physique théorique L P T du département de physique de la faculté des sciences de l'université de TLEMCEN.

Je suis honorée autant qu'il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur LIANI BACHIR Maître de conférences à la faculté des sciences de l'université de Tlemcen, qui a bien voulu encadrer ce travail. Son soutien et ses conseils durant cette année m'ont permis de continuer à avancer. J'ai beaucoup apprécié sa gentillesse et sa bonne humeur qui ont facilité l'aboutissement de ce travail.

J'adresse aussi l'expression de mon grand respect et mes meilleurs remerciements à Monsieur BENTALHA.Z, maître de conférences à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury : LEMENI Mustapha, .BOUHAFS. B maîtres de conférences à la faculté des sciences de l'université de TLEMCEN, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Merci à tous pour le temps consacré à la lecture de ce document et les améliorations suggérées.

SOMMAIRE

introduction generale	
Chapitre I: Généralité sur les plasmas	
Introduction.	8
1-2. Classification des Plasma	9
1.2.1. Les Plasmas chauds	9
I.2.2.Les Plasmas thermiques (ETL)	9
1.2.3 Les Plasmas froids (hors ETL)	9
1.3 :Les plasmas thermiques	9
I.3 : Ionisation thermique d'un gaz	11
I.4 : Grandeurs caractéristiques :	11
I.4.1: Longueur de Debye λD	11
I.4.2 : Fréquence du plasma.	12
I.4.2 : Degré d'ionisation :	12
I.5 : La conductivité :	13
I.6 : Obtention d'un plasma à pression atmosphérique	15
I-3.Décharges électriques	16
I-3-1. Décharge non autonome	18
I-3-2.Décharge de Townsend	19
I-3-3. Décharge à haute pression	19
I-4. Etude de l'arc électrique	19
I-4-1. Historique de l'arc	20
I-4-2. Définition de la colonne positive	20
I-4-3. Caractéristique de l'arc	20
I-4-4. Classification	21
I-4-5. Génération de l'arc	21
II-5 : Amorçage de l'arc électrique :	22
Transition continue	22
b. Contact	22
c. Surtension:	22
II-6-Erosion des électrodes :	22
II-7- Décharges en courant continu à haute pression	23
II-8: Mode de fonctionnement continu: les torches à plasma d'arc	23

III. Propriétés et domaines d'applications des plasmas d'arc	24
III.1.Conclusion	25
Chapitre II: Processus élémentaires dans un plasma	
I.Introduction	26
I.1.Processus collisionels :	26
I.1.1. Excitation et désexcitation :	26
I.1.2. Ionisation et dissociation :	28
I.2. Processus radiatifs :	29
I2.1. Transition liée - liée (spectre des raies)	29
I.2.2. Transition libre - lié:	29
I-2-3.Transition libre – libre :	30
II-Les collisions :	31
II.1 :Les collisions élastiques :	33
II.2 : Les collisions inélastiques :	33
II.3 :Section efficace d'une collision ionisante	34
Chapitre III :plasma en équilibre thermodynamique	
I .Notions d'équilibre thermodynamique	35
II. Equilibre thermodynamique complet (ETC):	35
II .1Les lois d'équilibre :	35
II.1.1 La loi de Maxwell :	36
II.1.2. La loi de Boltzmann :	36
II.1.3.La loi de Saha	36
II.2.4. La loi de Planck :	37
II.2.5. La loi de Guldberg – Waage:	37
II.2.6.Loi annexes:	38
II.2.6.1. La loi de Dalton :	38
II.2.6.2. La loi de neutralité électrique :	38
II.2.6.3 Loi de conservation de la quantité de la matière :	38
II.3. Equilibre thermodynamique local (ETL):	39
II.4.Température plasma :	39
III. Fonction de partition :	42
Chapitre IV : Méthodes numérique	
I-Introduction:	43
I.1 Chois des espèces	43
I.2 Ecriture des équations:	43
II.Proportion en carbone	46
III. Résolution du système	47
III.1 Principe	47
III.2Conclusion	48

Chapitre V : Résultats et discussion

I.Evolution des densités avec la température (influence de température)	51
I.1.CH4 pur	52
I.2 Composition CH4-H2;	54
I.3 Composition CH4-N2;	58
II-Effet de la pression	65
III. conclusion	65
Conclusion générale	66

Introduction général

Introduction général.

Les plasmas thermiques sont crées typiquement, mais pas exclusivement, par des arcs électriques à la pression atmosphérique. Les régions les plus chaudes de ces plasmas dont la température dépasse en général 10000 K, sont dans un états très proche de l'équilibre thermodynamique local, ce qui permet de calculer les nombreuses propriétés intrinsèque du milieu(composition, fonction thermodynamique, coefficient de transport, propriétés radiatives)en fonction du couple température/pression.la nature des espèces chimiques qui le composent confère au plasma des propriétés spécifiques dont on se sert pour telle ou telle application industrielle.

Les plasmas thermiques, de par leurs propriétés spécifiques, à savoir une forte enthalpie, la présence de nombreuses espèces excitées et ionisées, une pression voisine de la pression atmosphérique, sont présents dans de nombreux systèmes, procédés et configurations.

Dans la physique des milieux ionisés, l'arc électrique toute particulier en raison de l'importance économique et de ces applications. Les ingénieurs ont rapidement vu l'intérêt de ces phénomènes capable de transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse ou thermique. La fin du 19 siècle et les premiers années du 20 siècle ont vu se développer des travaux de recherche remarquables sur le plan expérimental. A partir de là, la compréhension du rôle des électrons et des ions dans la décharge allait permettre de caractériser un milieu nouveau : le plasma Ce terme sert à définir un gaz totalement ionisé. Il est caractérisé par sa température élevée, son utilisation rationnelle de l'énergie et sa compatibilité avec les processus existant, ainsi que sa simplicité. De ce fait, durant la dernière décennie, le procédé plasma constitué l'évolution technologique majeure dans l'industrie. En effet, parmi les applications courantes des arcs électriques ou plus généralement des plasmas thermiques on cite : l'éclairage, le découpage, le soudage par procédé de plasma et micro-plasma, la métallurgie avec fusion – refusions de matériau, le traitement des fibres optiques par plasma micro – onde, traitement des déchets, l'hydrotraitement d'hydrocarbures lourds par des procédures basés sur les plasmas

La mise en œuvre de réacteurs chimiques à plasma exige, dans l'optique d'une application industrielle, de définir les variables d'action qui permettront de contrôler les rendements chimique et énergétique du réacteur. Des données spectroscopiques, ainsi que le calcul théorique des

coefficients de transport d'un plasma nécessitent la connaissance de sa composition chimique. Pour caractériser la composition d'un plasma formé d'un mélange de gaz, il faut indiquer les densités des différentes particules présentes. Si le plasma n'est pas en équilibre thermodynamique, les populations de ces particules peuvent varier dans d'assez larges limites et ce indépendamment les unes des autres. Lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique local, il s'établit des relations quantitatives déterminées entre les substances entrant dans la composition du plasma.

La température est une des grandeurs particulièrement pertinente à analyser, car elle est d'une part un élément de contrôle du bon déroulement des processus, et d'autre part un paramètre clé dans la connaissance des propriétés des plasmas.

En effet, cette étude permettra d'une part de justifier du rôle des paramètres : composition du mélange initial, température et pression sur la nature et la composition du mélange à l'équilibre, et d'autre part, d'envisager à partir des espèces moléculaires, atomiques et radicalaires.et, les mécanismes d'obtention des espèces-clés recherchées.

Le calcul de la composition à l'équilibre du mélange CH_4 - H_2 et CH_4 - N_2 a été réalisé pour des températures comprises entre 1500 et 30000 K, sous des pressions allant de 1 à 10 atmosphère et pour différentes valeurs du pourcentage de H_2 et N_2 .

Le méthaneCH₄ et l'azoteN₂ sont les composés majoritaires dans l'atmosphère, le CH₄ est un hydrocarbure de la famille des alcanes, c' est un gaz très couramment utilisé dans l'industrie est notamment en pétrochimie ,puisqu'il est le principal constituant du gaz naturel .Son activation en vue d'en faire la conversion en un réactif chimique ou en produit valorisables. Aussi c'est un gaz à effet de serre qui influe sur le climat.

Cette thèse est divisée en cinq chapitres. Dont le premier est essentiellement théorique, nous présentons une description générale des plasmas, ainsi qu'un aperçu sur les décharges électrique dans les plasmas ,tout en insistant sur la notion du régime d'arc puisqu'il est le type de décharge étudier dans ce travail

La description des phénomènes collectifs dans la colonne positive d'un arc électrique nécessite une bonne connaissance des processus élémentaires (radiatifs ou collisionnels) au niveau microscopique des particules .ces mécanismes sont présentés dans deuxième chapitre de ce mémoire.

Le chapitre suivante est une description des phénomènes élémentaire dans un plasma thermique.

Nous parlerons ensuite de l'équilibre thermodynamique complet qui n'est jamais réalisé dans un plasma de laboratoire puisqu'i existe des gradients de température et de densité, et la micro réversibilité des processus radiatifs n'est pas vérifiée. Ces écart à l'équilibre, nous conduit à l'idée d'introduire la notion d'équilibre thermodynamique local (ETL) dans le troisième chapitre

Dans le quatrième chapitre est consacré aux données des équations de base, la résolution est fait à l'aide de la méthode de Newton-Raphson qui permet de résoudre le système d'équation non linéaire avec une meilleure précision. Les fonctions de partitions utilisées dans le calcul sont tirées des tabulations de la littérature.

Les résultats des compositions chimiques des mélanges étudiés sont exposés dans le dernier chapitre.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale et perspective.

L'ensemble de ces applications fait apparaître le caractère pluridisciplinaire de ce domaine de la physique, puisque les caractères d'un plasma confine dans un reacteur dépendent de nombreux paramètres, et en particulier :

- du gaz : nature, concentration (dans le cas de mélange), pression (10-4 Torr a la pression atmosphérique), débit, température,
- de la géométrie : forme de réacteur, nature des parois (isolantes, conductrices), lois d'écoulement, électrodes (emplacement, écartement, forme, nombre, ...),
- de l'alimentation électrique : tension continue, alternative (fréquence, forme du signal, temps d'application, ...), régime de fonctionnement de la décharge, nature du couplage au plasma (direct, capacitif, inductif, ...).

Cependant il ne faut pas oublier que ces développements sont aussi conditionnes par une meilleure compréhension des phénomènes afin de contrôler les rendements de conversion et les consommations énergétiques.

On caractérise les plasmas a partir de leur degré d'ionisation, leur densité et leur température électronique. Cette première approche permet de constater que la physique des plasmas couvre un domaine de densité électronique allant de 10^6 m⁻³ (espace interstellaire) a 10^{30} m⁻³ (plasmas dans les métaux, étoiles) pour des températures comprises entre 10^2 °K (espace interstellaire) et 10^8 °K intérieur des étoiles, plasmas de fusion). La physique des plasmas tient donc une place importante dans l'étude des milieux naturels (astrophysique) et des gaz ionises produits en laboratoire.

2-1.4 Classification des Plasma

- a) Les Plasmas chauds (étoiles, plasma de fusion) : Dans ce cas la température des ions et des électrons est supérieure à 10 millions degrés. Le gaz est complètement ionisé en équilibre thermodynamique total (ET) .
- b) **Les Plasmas thermiques (ETL) :** Les électrons, les ions et les neutres ont une température températures entre 610^3 K et 2510^3 °K. Ils correspondent à des densités d'électrons comprises entre 10^{20} et 10^{24} m 3 le gaz est presque totalement ionisé (proche de l'équilibre thermodynamique local) sous des pressions autour de la pression atmosphérique.
- 1.5 **Les Plasmas froids (hors ETL) :** Ils se caractérisent par leur température ambiante et le gaz est ionisé par un champ électrique extérieur sous pression réduite (10⁻³ à 10⁻⁴ atmosphère) et hors équilibre thermodynamique local, dont seuls les électrons sont portés

à haute température, plus de 1 eV, les autres particules (ions, radicaux, fragments de molécules, neutres stables) restent à température ambiante. Voire figure 1-2

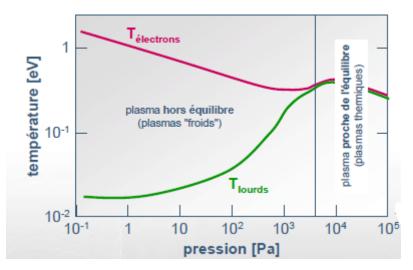


figure 1-2 :Evolution des température (électrons et lourds) avec la pression dans un plasma d'arc

Les plasmas thermiques

Les plasmas thermiques sont classifiés comme des plasmas chauds par la communauté des plasmas dis « hors équilibre » et comme plasma froids par la communauté des plasmas de fusion.

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux partiellement ionisés ou fortement ionisés ,dans lesquels toutes les particules(molécules, atomes, ions, électrons) ont à peut prés 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 chaudes peut atteindre 30000k et pour des pressions de l'ordre de celle de l'atmosphère , L'égalité des températures entre lourds et électrons est essentiellement assurée par les collisions élastiques lourds – électrons dont la densité électronique peut dépasser $10^{16} {\rm cm}^{-3}$, et elle est environs 1000 fois plus élevés que celle de bas pression .

La principale caractéristique des plasmas thermiques est qu'ils sont générés à la pression atmosphérique ou à son voisinage (10⁴-10⁶ Pa). Ils relèvent de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Leurs particules présentent une fonction de distribution Maxwellienne. Elles présentent donc une vitesse d'agitation thermique proportionnelle à leur température mais possèdent aussi une vitesse de dérive qui est bien plus petite que leur vitesse

d'agitation thermique. Du fait de la pression, les collisions entre particules sont très nombreuses et l'ionisation est essentiellement due à un effet thermique. Dans ces plasmas, le champ électrique disparaît, il crée du courant mais n'agit pas sur le centre de masse (et au voisinage des électrodes dans les plasmas arcs) et les libres parcours moyens sont trop faibles pour produire un état d'ionisation par collision inélastique directe. L'ionisation est alors essentiellement un phénomène thermique du aux collisions élastiques.

L'état de ces plasmas est très proche de l'équilibre thermodynamique local(ETL) 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 (plasma à deus températures par exemple),

On distingue deux types de plasma thermique sont :

- Les plasmas d'arc (avec électrodes),
- Les plasmas inductifs (sans électrode).

Dans la plus part des cas, les plasmas thermiques sont produits par des méthodes électriques : arcs à haute intensité, décharges Radio-Fréquence "RF" sans électrodes ou plus récemment décharges micro-ondes. Ils peuvent également être générées par onde de choc, par Laser ou par des faisceaux de particules de hautes énergies. Dans certains cas, les plasmas peuvent être produits par chauffage des gaz dans un four à haute température.

Pour le produire industriellement, on utilise deux procédés :

- les générateurs de plasmas à haute fréquence(HF) l'ionisation du gaz est réalisé 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
- **générateurs de plasmas à courant continue** : L'ionisation du gaz (Argon, Azote, Hélium)est obtenus par passage dans un arc électrique amorcé et maintenu entre une cathode thermo-émissive et anode servant de tuyère.

III-Ionisation thermique d'un gaz :

L'ionisation se comporte comme une roue d'inertie : une forte augmentation de l'enthalpie entraine un relativement faible accroissement de la température par contre elle se traduit par une forte augmentation de la vitesse

Lorsqu'on chauffe un gaz à une température (T) suffisamment élevée (de l'ordre de $10^4 K$), l'énergie moyenne (3kT/2) de translation de ses molécules peut devenir du même ordre que

leur énergie d'ionisation (E_i); dans ces conditions, lorsque deux molécules entrent en collision, il peut y avoir ionisation de l'une d'entre elles.

Si le gaz est en équilibre thermodynamique, l'ionisation par collisions est contrebalancée par des processus de recombinaison entre électrons et ions et il en résulte que les trois variables (α) , (n) et (T) ne sont pas indépendantes : l'ionisation est déterminée par la pression et la température ; on dit alors que le gaz est en état d'équilibre d'ionisation thermique. Les propriétés de cet équilibre sont décrites dans le cas simple d'un gaz monoatomique par une formule établie en 1920 par l'astrophysicien M.N. Saha

Grandeurs caractéristiques :

I.3-3 Longueur de Debye A_D

On appelle longueur de Debye A_D , la longueur sur laquelle les charges électriques (par exemple les électrons) écrantent le champ électrostatique dans un plasma ou un autre conducteur. Autrement dit, A_D est la distance en dessus de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu, il en résulte que la neutralité du plasma n'existe qu'une échelle d'observation supérieure aa_D . Afin d'assurer la quasi neutralité du plasma cette notion est importante pour concevoir leur dispositif (torche et réacteur).

Le paramètre A_d peut varier de quelques microns dans les plasmas de décharges (ou plasma denses) et plusieurs de mètres dans les plasmas spatiaux.

3 Fréquence du plasma.

Le comportement collectif des plasmas se manifeste lorsqu'on écarte le plasma l'équilibre pour lequel les densités des particules chargées sont spatialement homogènes. Le milieu retourne alors à l'équilibre en oscillant à la fréquence plasma électronique.

La pulsation plasma électronique s'écrit, si l'on ne considère pas les collisions, avec(n_e) densité électronique et (m_e) masse de l'électron:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$$
 hhhhhhhhh

IV-Degré d'ionisation:

Dans leur état normal, les gaz sont des isolants électriques. Cela tient au fait qu'ils ne contiennent pas de particules chargées libres, mais seulement des molécules neutres.

Cependant, si on leur applique des champs électriques assez intenses, ils deviennent conducteurs ; les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharges dans les gaz et sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres.

Le résultat d'une décharge dans un gaz est donc la production d'un gaz ionisé contenant par exemple (n_e) électrons, (n_i) ions positifs et (n_0) neutres : atomes ou molécules par unité de volume. La haute atmosphère terrestre, les atmosphères stellaires et nébuleuses sont également constituées de gaz ionisés ; en général, le gaz est macroscopiquement neutre. On a alors :

$$n_e = n_i = n$$

Cette neutralité est la conséquence des forces électrostatiques très intenses qui apparaissent dès que l'on a :

 $n_e \neq n_i$

Le degré d'ionisation d'un gaz est défini par le rapport :

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n}$$

Où (n_0) est la densité (nombre de particules par unité de volume) des neutres et (n) celle des électrons(ou des ions positifs). La valeur du degré d'ionisation dans les divers types de gaz ionisés varie en pratique depuis des valeurs très faibles, de l'ordre de (10^{-10}) , par exemple, jusqu'à (1). On peut classer les gaz ionisés en deux grandes familles selon le degré d'ionisation, en prenant comme critère la nature des interactions dominantes : Les gaz faiblement ionisés dans lesquels la fréquence des collisions (v_{eo}) entre les électrons et

les neutres est supérieure aux deux fréquences de collisions ($v_{ee}pprox v_{ei}$)

> des électrons entre eux ou avec les ions.

Cette inégalité ($v_{eo} > v_{ee}$, v_{ei}) correspond à des degrés d'ionisation (α) inférieurs à une valeur critique (α_0).

Les gaz fortement ionisée dans lesquels on a au contraire $(v_{eo} < v_{ee}, v_{ei})$; qui correspondent à des degrés d'ionisation $(\alpha > \alpha_0)$.

Le calcul du degré d'ionisation critique (α_0) doit se faire à partir de la théorie cinétique des gaz ionisés qui permet de donner des définitions précises des fréquences de collision et de calculer leurs valeurs. Celles-ci peuvent se mettre sous la forme :

$$v_{e-\epsilon} = n_{\epsilon} \sigma_{e-\epsilon} v_{e}$$

Où $\boldsymbol{v_e}$ est la vitesse des électrons considérés, $\boldsymbol{n_e}$ la densité des particules cible $\boldsymbol{(\epsilon)}$ et $\boldsymbol{\sigma_{e-\epsilon}}$ la section efficace(en général fonction de $\boldsymbol{v_e}$) pour les collisions $\boldsymbol{(e-\epsilon)}$

Il suffit donc : de degrés d'ionisation très faibles pour que le gaz soit dans la famille des ''fortement ionisés''. Ce paradoxe tient au fait que le potentiel d'interaction coulombienne entre deux particules chargées est à très longue portée (faible décroissance avec la distance $\sim 1/r$) de sorte que les sections efficaces d'interaction correspondantes sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux sections efficaces électron-neutre.

Quand le degré d'ionisation est égal à l'unité, la densité des molécules neutres est nulle ; on dit que le gaz est totalement ionisé, ou encore qu'il constitue un plasma. Ce nom rappel que le milieu peut alors être le support d'oscillations de charge d'espace, qu'on appelle ''oscillations de plasma'', et qui ressemblent à des vibrations d'un milieu gélatineux. En fait, on désigne maintenant souvent sous le nom de plasma n'importe quel gaz ionisé.

Conductibilité d'un gaz

La conductivité thermique: qui représente le flux d'énergie thermique sous l'effet d'un gradient de température.

La conductivité électrique: qui décrit le flux des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique.

L'évolution avec la température de la conductivité électrique et de la conductivité thermique des plasmas dite thermique

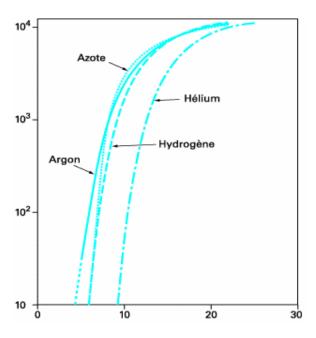


Figure I.15: Évolutions avec la température de la conductivité

La figure 1.1 représente, dans la figure de gauche ,l'évolution de la conductivité électrique δ avec T (à p=1atm) .L'influencé de l'ionisation est évident ;le plasma est un conducteur électrique lorsque le gaz est suffisamment ionisé N2 ,H2et Ar, dont les potentiel d'ionisation sont voisins, ont approximativement la même évolution de δ avec T,à 1000 k les valeurs de sont de l'ordre de 2000S/m .,alors que, pour l'hélium à la même température ne veut que 50 S/m, δ augmente rapidement avec T (pratiquement, pour N2, H2et Ar, en dessous de 6000k le plasma ne peut pas être considéré comme un conducteur électrique)et atteint une limite de quelque 104 S/m Vers 20000k. Dans la figure de droite, il est représenté l'évolution de t de la conductivité thermique k du plasma. Les piques rencontrés correspondent successivement à la dissociation, puis à l'ionisation. On constate ainsi l'importance des conductivités thermique réactionnelles de l'hydrogène et de l'azote (à T<10000K)

On constate que:

La conductivité thermique est l'image de la capacité du plasma à conduire la chaleur

La conductivité électrique est directement dépendante de la densité électronique

La condensation des électrons en fonction de la distance est illustré dans la figure

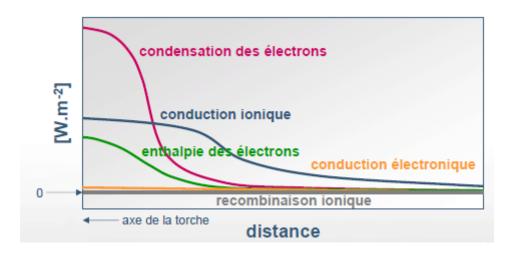


Figure I.15: Évolutions avec a distance de la condensation des électrons, conduction ionique, l'enthalpie des électrons, conduction électronique et la recombinaison ionique

1.1.3.1 Obtention d'un plasma à pression atmosphérique

Les plasmas à pression atmosphérique permettent de s'affranchir des désavantages des opérations sous vide. Cependant, la difficulté de maintenir une décharge luminescente sous ces conditions est grande et mène à de nouveaux défis. Des tensions très élevées sont requises pour obtenir une décharge du gaz à 101,3 kPa et mène souvent à la formation d'un arc entre les électrodes.

Pour allumer un plasma, la tension de claquage V_b pour le gaz doit être dépassée. Cette tension dépend de l'espacement entre les électrodes d et de la pression et est décrite par la loi de Paschen [26,32]:

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln\left[\ln(1 + \frac{1}{\gamma_{sc}})\right]}$$

Où A et B sont des constantes expérimentales et Yse est le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. Les courbes de Paschen, montrant la dépendance de cette tension de claquage en fonction de l'espacement et de la pression pour certains gaz sont présentées à la Figure 1.5. On observe qu'une augmentation de la pression au-delà de 1-10 cm. Torr implique une augmentation très rapide du champ électrique minimum pour obtenir l'ignition de la décharge. Par exemple, la tension de claquage pour l'argon est estimée à 2500 V à 760 Torr avec une distance inter-électrodes de 5mm. Pour pouvoir travailler avec des valeurs de tension raisonnables, il est donc important de réduire la distance entre les électrodes.

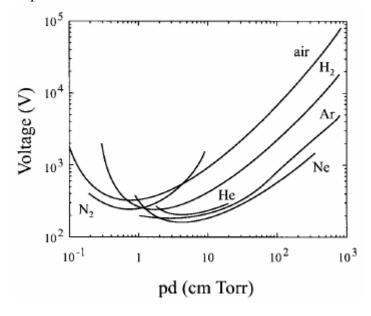


Figure 1.5 : Relation entre le potentiel de claquage de différents gaz en fonction de la pression et distance

Les sources plasma à pression atmosphérique peuvent être classées selon leur mode d'excitation. Trois groupes se dégagent :

Les décharges continues (DC) et basse fréquence

Les plasmas initiés par radio-fréquence

Les décharges micro-ondes

2.1.1. Mode de fonctionnement continu : les torches à plasma d'arc

Les torches à plasma d'arc₁₇ sont alimentées en courant continu. Elles sont divisées en deux catégories :

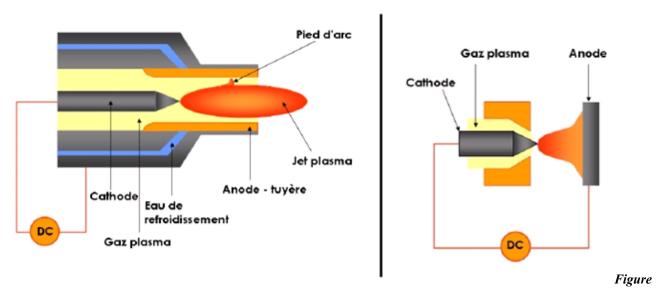
Les plasmas d'arc soufflé et les plasmas d'arc transféré (voir Figure 1-4). Elles comprennent :

Une cathode où sont émis les électrons,

Un système d'injection du gaz plasmagène,

Une tuyère pour canaliser le plasma.

Dans le cas d'un arc soufflé, la tuyère est polarisée positivement et joue le rôle d'anode. Inversement, pour un arc transféré, le matériau à traiter sert d'anode alors que la tuyère est portée à un potentiel flottant.



1-4 : Principe des torches à plasma d'arc (gauche : arc soufflé, droite : arc transféré)

I-2-7. Propriétés et domaines d'applications des plasmas d'arc

Les corps à l'état de plasma se comportent comme des conducteurs de l'électricité. Sous l'effet des courants parcourant la veine gazeuse et des forces électromagnétiques qui en découlent, il se produit une striction de la veine gazeuse, il en résulte une très forte élévation de température. La température des plasmas utilisés dans l'industrie varie entre 6000 et 20000 K; la luminosité du jet du plasma est donc très intense et il faut s'en protéger. Le plasma peut être mit à profit pour le mettre en forme et l'adapter à l'application envisagée.

Un plasma est de plus sensible aux effets de paroi ; une paroi froide a en particulière tendance à le contracter. Les parois des générateurs de plasma qui doivent être refroidies pour avoir une durée de vie suffisante, renforcent donc l'effet de striction des forces électromagnétiques.

Les plasmas peuvent donc permettre d'améliorer les performances de certains processus thermiques de fabrication, mais aussi rendre possible des applications délicates:

- dans les applications qui nécessite de très hautes températures comme par exemple, la fusion de matériaux très réfractaires.
- réactions très endothermiques.
- réaction présentant une cinétique trop lente aux températures usuelles.
- réactions résultant de l'excitation des molécules et atomes ce qui peut conduire à de nouveaux produits
- réactions nécessitant une grande énergie spécifique dans le volume restreint

Les spécificités de ce type des plasmas sont alors utilisés dans nombreuses applications :

- La soudure électrique à l'arc produit une grande quantité de chaleur localisée engendrant la fusion des matériaux, ce qui réalise des liaisons résistantes après refroidissement.
- Les fours à arc sont utilisés en métallurgie pour la fusion des métaux.
- Les lampes à décharge utilisent les propriétés des arcs électriques pour la production de lumière (éclairage public, projecteurs, etc.).
- Les disjoncteurs sous vide génèrent un arc, et l'extinction de cet arc coupe le courant. Il y a
 eu beaucoup de travail consacré au développement de ces disjoncteurs, qui a demandé une
 assez bonne compréhension des processus dans les arcs, et
- La réalisation de nanotubes du carbone.

I.1. Introduction

C'est aux environs de 1800 que Humphry Davy fit, pour la première fois, éclater une décharge continue entre deux charbons horizontaux. Les flux convectifs donnant à la colonne une forme courbée caractéristique, elle fut appelée « arc électrique ». Ce fut là le véritable point de départ d'une activité très intense qui se développera autour de ce phénomène. Dans la physique des milieux ionisés, l'arc électrique occupe une place toute particulière en raison de nombre, et de l'importance économique, de ses applications. Dans ce chapitre, nous allons donnés des généralités sur le plasma et les gazes ionisés, ensuite une étude de l'arc électrique.

I-2.Plasma et gaz ionisé

C'est vers 1923, que Langmuir à donner le nom plasma, à un milieu gazeux globalement neutre composé d'ion et d'électron (à cause de la similarité avec le sang). Plus généralement, il est employé pour décrire un milieu gazeux ionisé pouvant contenir une forte proportion de particules électriquement neutre (atomes, molécules). Le plasma est l'état de la matière la plus répandu dans l'univers. Il entre dans la composition des étoiles, des ionosphères et des magnétosphères, ainsi que dans la composition des décharges électriques naturelles (foudre) ou crées par l'homme (lasers, lampes, arcs, etc.).

On peut dire que le plasma est une collection de particules chargées, localisées dans l'espace, avec la densité des charges positives à peu prés égale à la densité des charges négatives. Les charges positives sont généralement des ions, des atomes ou des molécules d'où on a enlevé un ou plusieurs électrons. Les charges négatives sont généralement des électrons, mais dans certains milieux, on peut rencontrer des espèces électronégatives.

On distingue deux types de plasmas :

Le plasma chaud (dit aussi plasmas de fusion) où la température peut dépasser 10⁶ K,
 il peut être complètement ionisé. Les plasmas de fusion sont l'objet du pari ambitieux des hommes de réaliser un réacteur nucléaire utilisant l'énergie de fusion entre des

Chapitre I

Généralité sur les plasmas

- noyaux légers de deutérium et de tritium. la température de ces plasmas se chiffre en millions de degrés.
- Les plasmas froids sont des milieux faiblement ionisés dont lesquelles la température des particules ne dépasse pas quelque dizaines de milliers de degrés. Dans les plasmas froids, on distingue les plasmas thermiques où toutes les espèces de particules (électrons, ions, atomes et molécules) ont des températures voisines, et les plasmas hors d'équilibre où les électrons ont des températures beaucoup plus élevées que celles des particules lourdes, A cause de leur grande mobilité, les électrons sont beaucoup accélérés dans le champs électrique et acquièrent une énergie cinétique importante, alors que les particules lourdes gardent une température ambiante. Les électrons peuvent céder une partie de leur énergie cinétique aux particules lourdes par l'intermédiaire des collisions élastiques. Le milieu atteint un état d'équilibre thermodynamique lorsque la température de l'ensemble est la même.

Durant la dernière décennie de nouveaux procédés fondés sur l'utilisation des plasmas thermiques ont pénétré dans de nombreuses industries, nous citons : la métallurgie avec fusion - refusions de matériaux, le traitement des fibres

Chapitre I

Généralité sur les plasmas

optiques par plasmas micro-onde, la reproduction du film de diamant des surfaces par plasma; soudage; découpage de matériaux, éclairage, l'hydropyrolyse et l'hydrotraitement d'hydrocarbures par des procédés basés sur les plasmas. Ce développement industriel est du aux avantages propres aux plasmas:

- Température élevée.
- Utilisation rationnelle de l'énergie.

• Fiabilité et simplicité.

• Compatibilité avec les processus existant.

Cependant il ne faut pas oublier que ces développements sont aussi conditionnés par une meilleure compréhension des phénomènes afin de contrôler les rendements de conversion et les consommations énergétiques.

I-3. Décharges électriques

On sait que les gaz sont généralement de bons isolants néanmoins, sous certaines conditions, il est possible de les faire traverser par un courant de particules chargées, on dit alors que le gaz est le siège d'une décharge. Puisque l'arc électrique peut être défini (de manière volontairement imprécise) comme une décharge à fort courant, il est possible de crée un arc entre deux électrodes en amorçant une décharge à courant faible et en le faisant croître progressivement. Cela est théoriquement possible en utilisant le montage représenté sur la figure (1.1). En définissant rapidement chaque type de décharge, nous montrerons qu'il existe une continuité des phénomènes qui permet de passer des décharges non autonomes aux décharges d'arcs.

Chapitre I Généralité sur les plasmas

I-3-1. Décharge non autonome

On considère le montage expérimental dans la figure (1.1). Par un procédé thermique direct ou indirect ou par un rayonnement ultraviolet, on provoque une émission thermoélectronique ou photoélectrique à la cathode, les électrons émis font une charge d'espace prés de la cathode. Si l'on augmente le potentiel V, on collecte de plus en plus les électrons (partie A de la figure (1.2)) jusqu'à ce qu'il y aura une saturation (partie B de la

figure (1.2)). Le caractère essentiel de cette décharge est qu'elle n'est pas auto - entretenue et

que le courant cesse dés que l'on arrête la production d'électrons par un processus extérieur.

Lorsqu'on continue à faire croître la tension, un phénomène nouveau apparaît. Les

électrons accélérés dans le champ inter électrodes acquièrent une énergie suffisante pour

ioniser les atomes ou les molécules du gaz de remplissage. Ils créent ainsi de nouveaux

électrons qui sont à leurs tours accélérés et peuvent ioniser autre atomes ou molécules. C'est

une avalanche qui entraîne une augmentation extrêmement rapide de courant (partie C de la

figure (1.2)), il peut atteindre la valeur de 1A°.

Le courant électrique n'est plus conditionné par l'existence d'un agent ionisant

extérieure et n'est limité que par les résistances internes de la source, on passe ainsi en régime

de la décharge de Townsend (partie D de la figure (1.2)) qui est une décharge autonome ou

auto - entretenue.

I-3-2. Décharge de Townsend

Comme on peut le voire sur la figure (1.2), cette décharge est caractérisé par une résistance

interne dynamique $\frac{dV}{dI} = 0$. La différence de potentiel aux

Chapitre I

Généralité sur les plasmas

bornes de la décharge est fixe et constant. Elle est appelée tension d'amorçage statistique V_{s} . la

courbe de la figure (1.2) ne peut être décrite que si en fait varier le courant I.

3

Lorsque le courant de la décharge augmente la tension commence par décroître, cette partie constitue une zone de transition entre la décharge de Townsend et la décharge luminescente. Dans cette zone on a $\frac{dV}{dI}$ < 0.

La décharge luminescente est dite normale lorsque $\frac{dV}{dI} = 0$, et anormale lorsque $\frac{dV}{dI} > 0$. La décharge luminescente normale se caractérise par l'apparition de plusieurs zones luminescentes diffusées par une différence de potentiel constantes entre électrodes.

I-3-3. Décharge à haute pression (décharge d'arc)

L'augmentation du courant de la décharge s'accompagne d'une augmentation d'une part de la densité du courant j et d'autre part de la gaine cathodique, les ions perdent leurs énergies par collision et ils en fournissent d'avantage à la cathode dont la température s'élève localement. L'émission thermoïonique de la cathode s'effectue à partie d'une région très localisée, appelée spot cathodique. Lorsque cette émission devienne stable la partie de la courbe V=f (I) devienne négative. On est donc en régime d'arc.

La différence essentielle entre la décharge d'arc et la décharge luminescente se situe au niveau de l'émission cathodique, l'apparition de l'arc est conditionnée par celles des phénomènes thermiques. Lorsque l'émission de courant devient très intense, la température s'élève localement, et

Chapitre I Généralité sur les plasmas

contrairement au cas de la décharge luminescente (ou la totalité de la cathode est émissive), l'émission s'effectue ici à partir du spot cathodique.

I-4. Etude de l'arc électrique

I-4.1. Historique de l'arc

En 1774 un savant britannique constate l'action chimique d'une décharge électrique dans l'air entre un fil de fer et la liqueur (solution de suc de tournesol dans l'eau) la partie supérieure commença à apparaître rouge et au bout de deux mn elle le fut parfaitement, mais l'état de connaissances de l'époque ne permettait pas encore d'établir les relation entre l'arc dans l'air et la production d'acide d'azote puis d'acide nitrique. Néanmoins l'expérimentation fondamentale sur l'arc électrique fut réalisée par Davy en 1813, il chercha à obtenir une étincelle entre deux petit cônes de charbon placés aux extrémités de deux conducteurs métalliques, en approchant les charbon très prés l'un de l'autre ,il parvient à créer cette étincelle extraordinairement brillantes et a 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 non d'arc électrique.

Les expériences menées à l'air n'avaient qu'une durée très courtes en raison de La combustion rapide des charbons .Pour rendre ce phénomène permanent DAVY eut l'idée de placer les deux pointes de charbon dans le mauvais

Chapitre I	Généralité sur les plasmas
Chapter	Generalite sur les plusinus

vide fourni par les machines pneumatiques c'est ainsi qu'il construit l'appareil dite l'œuf électrique de DAVY.

I-4-2. Définition de la colonne positive.

C'est la partie inter électrodes, cette zone de la décharge est la plus étendue spatialement, stationnaire. C'est l'archétype du plasma neutre faiblement ionisé, dans lequel le champ électrique est faible et relativement homogène, on en déduit que les charges positives et les charge négatives se neutralisent a l'échelle macroscopique: $n_e = n_i = n$; elle sont animées de vitesse d'agitation thermique grande devant leurs vitesse (diffusion de concentration ou entraînement par le champ). Les propriétés de la colonne d'arc différent peut de celles de la

colonne luminescente tant que la densité de courant n'est pas très élevée et que la pression ne dépasse pas 0.1 atm (arc à basse pression).

I-4-3. Caractéristiques de l'arc

L'arc électrique est une décharge électrique caractérisée par :

- 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 autre types de décharges : quelques dizaines de volts en générale.

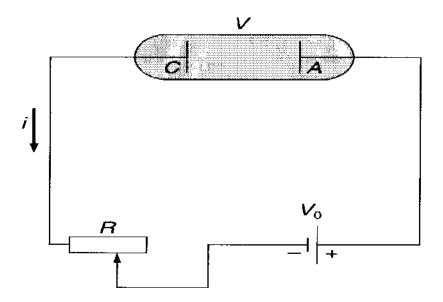


Figure (1-1). Circuit d'alimentation d'un courant continu

tube à décharge en

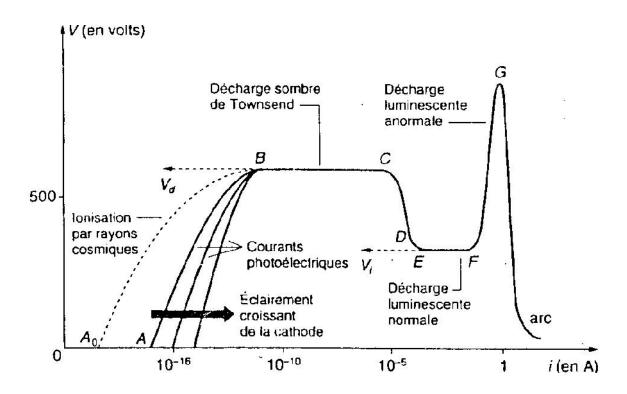


Figure (1-2). Régimes de décharge en courant continu.

Chapitre I

Généralité sur les plasmas

I-4-4. Classification

On distingue deux types d'arc, en premier on a les arc thermoïoniques, où l'émission cathodique est d'origine thermique; les électrodes doivent être en matériaux réfractaires : C, W, Ta, Mo, etc. Parmi les arcs thermoïoniques, qui sont les plus courant, on distingue les arcs autonomes et les arcs non autonomes selon que la haute température de la cathode est maintenue par l'impacte des ions accéléré par des moyens extérieurs de chauffage.

Secondau, les arcs à émission du champ, où les électrons sont extraits de la cathode sous l'effet d'un champ très élevé, qui peut due, 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 chargerai d'ions et serai ainsi portée à un potentiel positif très élevé. Ce genre d'émission électronique doit prévaloir dans le cas des arcs dits métalliques, où le matériau de la cathode n'est pas réfractaire : interrupteurs divers en Cu, Ag, Au et redresseurs à cathode liquide de mercure.

En fin, l'on peut faire fonctionner les arcs à basse pression (10⁻² mmhg) ou chute pression, la ligne de démarcation étant située entre 0.1 et 1 atm. La distance entre électrode peut varier de quelques microns à quelques maîtres ; enfin la tension qui leur est appliquée est continue ou alternative.

I-4-5. 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 d'un 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 forment sont accélérés dans la direction opposée et viennent frapper la cathode, ils lui cèdent alors leurs énergies, ce qui permet d'entretenir l'émission thermoélectronique.

I-5. Domaine d'application des arcs électriques

Le plasma ce comporte comme un conducteur de l'électricité sous l'effet des courant parcourant la vaine gazeuse et des forces électromagnétiques qui en découlent, ce qui va provoquer une forte évaluation de la température. La température du plasma utilisé dans l'industrie varie entre 6000 et 20000K ; la luminosité du jet de plasma est donc très intense et il faut s'en protéger.

Le plasma est plus sensible aux effets de paroi, il a tendance à se contracter s'il rencontre une paroi froide. Les parois des générateurs de plasma qui doivent être refroidie pour avoir une durée de vie suffisante renforcent donc l'effet de striction des forces électromagnétiques. Les plasmas peuvent donc permettre d'améliorer les performances de certains processus thermique de fabrication, mais surtout rendent possible des applications délicates ou impossibles à réaliser avec d'autres méthodes :

- application nécessitant de très hautes températures comme par exemple, la fusion de matériaux très réfractaires.
- Réaction très endothermique.
- Réaction présentant de l'excitation trop lente aux températures usuelles.

 Réaction résultante de l'excitation des molécules et atomes, ce qui peut conduire à de nouveaux produits.

Chapitre I Généralité sur les plasmas

- Réaction nécessitant une grande énergie spécifique dans le volume restreint (pyrolyse, volatilisation).
- Changement de phase modifiant les propriétés physiques des matériaux.

1.1 Décharge électrique :

1.1.1 Définition :

On sait bien que les gaz sont généralement de bons isolants, mais qu'il est possible sous certaines conditions de les faire traverser par un courant de particules chargées. On dit que le gaz est le siége d'un décharge électrique.

1.1.2 Description macroscopique de la décharge :

Considérons un gaz à une pression P compris entre deux électrodes métalliques planes parallèles séparées par une distance d (Figure 1.1). Une tension V est appliquée entre les deux électrodes. Les gaz étant de bons isolants, aucun courant ne traverse le gaz.

Des instruments perfectionnés peuvent détecter un courant de l'ordre de $10^{-15}\,A$ dû aux charges générées par les rayons cosmiques ou la radioactivité. Mais des que la tension dépasse une valeur critique V_d dite tension disruptive, il y a claquage : on mesure brutalement une intensité dans le circuit et on observe une émission lumineuse. Tant que la source ne limite pas le courant, le gaz reste conducteur, une décharge électrique autonome se produit.

La valeur de la tension disruptive est donnée par la courbe de Paschen qui est une fonction du produit de l'épaisseur d par la pression P et dépend de la composition du gaz. Le phénomène observé s'interprète comme la traversée du gaz par des électrons accélérés par le

champ électrique, provenant initialement de la cathode (électrode négative) et qui par un phénomène d'avalanche se multiplient en produisant une ionisation partielle du gaz.

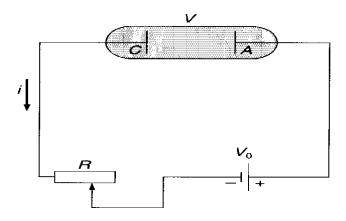


Figure 1.1 : gaz compris en deux électrodes

Décharge électrique dans les gaz – plasmas d'arc

1.1.3 Classification des décharges électriques :

On distingue plusieurs types de décharges électriques autonomes générées par une tension continue (figure 2.1). A faible pression de l'ordre de 1000*Pa* et courant faible inférieur au dixième d'ampère,

on observe dans les tubes appropriés une colonne neutre uniforme lumineuse diffuse constituée d'un plasma faiblement ionisé occupant le volume total du tube, sauf au voisinage des électrodes. On parle alors de décharge lumineuse. Ce type de décharges se rencontre par exemple dans les tubes Néon ou les lampes à vapeur de sodium.

Pour une pression plus importante proche de la pression atmosphérique et une intensité importante de l'ordre de l'ampère, on obtient rapidement une décharge d'arc ou arc électrique, qui sont produits en général à partir d'une tension modérée d'une dizaine de volts. L'arc se présente comme un filament incandescent qui dégage une forte puissance thermique.

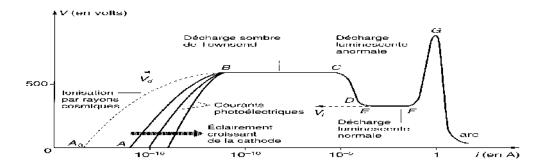


Figure 2.1 : Types des décharges électriques

La décharge électrique se caractérise donc par la formation d'un plasma, dans lequel les particules chargées se meuvent en présence du champ électrique.

Décharge électrique dans les gaz – plasmas d'arc

1.2 L'arc électrique (Plasmas d'arcs) :

1.2.1 Définition et conditions d'existence :

Il s'agit d'une décharge électrique à forte densité de courant continu ou (alternatif) pour laquelle les processus thermiques sont dominants (Figure 3.1). Ils existent pour les conditions suivantes:

- une pression de l'ordre de la pression atmosphérique.
- une intensité de l'ordre de 1A.



Figure 3.1 : Arc électrique

On peut résumer les caractéristiques qui distinguent un arc :

- L'arc porte un courant élevé, de 1 à 100,000 ampères.
- Le voltage est relativement faible, de 20 à 60V, typiquement de l'énergie d'excitation ou d'ionisation des atomes ou molécules.
- Normalement (mais pas toujours) la caractéristique V-I est décroissante.
- La densité de courant est très élevée, variant de 10^2 à 10^4 A cm^{-2} dans certains cas, jusqu'à 10^4 à 10^7 A cm^{-2} dans d'autres. Ceci résulte en une densité de puissance très élevée, et une tache de très haute température.
- Les mécanismes d'émission de courant fournissent un courant élevé à basse tension.
- Les électrodes sont généralement fortement érodées et le matériau des électrodes est vaporisé.
- Le spectre d'émission près de la cathode (et des fois près de l'anode) est caractéristique du matériau de l'électrode, et pas le gaz.

Décharge électrique dans les gaz – plasmas d'arc

On peut avoir dans des arcs de différents types qui marchent sous différentes conditions et pour des fins différents:

- arcs « transférés » entre deux électrodes ; la cathode peut être chaude (thermoionique), ou chauffée « indirectement », ou être « froide » avec des taches cathodiques.
- arcs « confinés » avec un « jet de plasma »
- arcs à haute pression
- arcs sous « vide »
- arcs « unipolaires » où il n'y a pas d'anode évident

1.2.2 Amorçage d'un arc électrique :

Il existe trois grandes méthodes pour amorcer un arc électrique:

1.2.2.1 Transition continue:

Il est possible de créer un arc électrique en amorçant une décharge à courant faible de 10^{-15} (décharge non autonome) aux décharge d'arc dont le courant peut dépasser $10^5 A$.

Le système est au départ dans un état de décharge luminescente. La cathode est recouverte par le plasma de décharge. Si on augmente l'intensité, la tension d'extraction des électrons augmente et la température s'élève. L'émission thermo-électronique devient majoritaire. On arrive ainsi, d'une manière continue, à passer d'une décharge luminescente à un arc électrique.

1.2.2.2 Surtension:

Les gaz sont généralement de bons diélectriques, lorsque la tension appliquée dépasse une valeur critique V_d appelée tension de claquage entre les électrodes de l'ampoule

représentée sur la une décharge s'amorce et si la source ne limite pas le courant, cette décharge dégénère en arc de façon irréversible (Figure 1.1).

Décharge électrique dans les gaz – plasmas d'arc

Aux fortes surtensions, une seule impulsion apparaît suivie d'un accroissement rapide du courant en raison de l'influence de la charge d'espace. Le temps d'apparition de l'arc est de l'ordre de la centaine de nanosecondes après la formation de la charge d'espace.

1.2.2.3 Contact:

Lorsqu'on sépare deux contacts initialement parcourus par un courant, la conduction est maintenue par une décharge électrique qui s'amorce dans l'espace inter électrode, grâce aux irrégularités de la surface, le courant passe par un contact très fin et la température s'élève par effet joule jusqu'à la fusion du métal. On a donc un filet de métal fondu très fin par lequel passe tout le courant. Lors de la rupture du pont fondu, on est dans les conditions de formation d'un arc électrique.

Nous verrons dans le chapitre suivant que dans les disjoncteurs, un arc de puissance est naît au moment de l'ouverture du circuit est doit être éteint rapidement.

1.3 Erosion des électrodes :

Les densités de courant ont des valeurs élevées au niveau des électrodes. L'énergie est suffisante pour dégrader de manière significative la surface des électrodes. Cette érosion est due majoritairement à l'éjection de gouttelettes de métal fondu (différents processus tels que le bombardement par des ions ou des électrons font fortement chauffer les électrodes). Il existe des formules empiriques selon les types d'arcs qui donnent la vitesse de l'érosion des électrodes en fonction de l'intensité dans le circuit. Dans l'industrie, l'érosion des électrodes impose le remplacement régulier de celles-ci.

Décharge électrique dans les gaz – plasmas d'arc

Les spécificités de ce type des plasmas sont alors utilisés dans nombreuses applications :

- La soudure électrique à l'arc produit une grande quantité de chaleur localisée engendrant la fusion des matériaux, ce qui réalise des liaisons résistantes après refroidissement.
- Les fours à arc sont utilisés en métallurgie pour la fusion des métaux.
- Les lampes à décharge utilisent les propriétés des arcs électriques pour la production de lumière (éclairage public, projecteurs, etc.).
- Les disjoncteurs sous vide génèrent un arc, et l'extinction de cet arc coupe le courant. Il y a eu beaucoup de travail consacré au développement de ces disjoncteurs, qui a demandé une assez bonne compréhension des processus dans les arcs, et
- La réalisation de nanotubes du carbone.

V- Décharges électriques dans les gaz :

Si le champ électrique appliqué à un gaz est suffisamment intense, celui-ci devient plus ou moins conducteur et les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharge dans les gaz : ils sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres [3].

V-1-Décharges en courant continu à basse pression :

Un tube à décharge classique est constitué d'un tube de verre de quelques centimètres de diamètre, muni à ses extrémités de deux électrodes planes distantes de (d) et rempli d'un gaz sous une pression de l'ordre de

(1. Torr). Au moyen du circuit représenté sur la figure (I-2), on peut appliquer entre les deux électrodes une différence de potentiel continue (*V*).

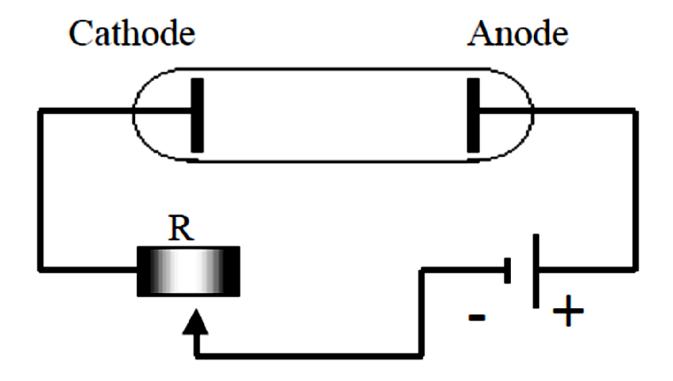


Figure (I-2): Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu.

Si (V) est assez élevée, on observe un courant (i) dans le tube qui devient d'ailleurs plus ou moins lumineux. En agissant sur la f.e.m. (V_o) du générateur et sur la résistance de charge (R), on peut faire varier (i), depuis des valeurs très faibles de l'ordre de $(10{\text -}18A)$, jusqu'à des valeurs de quelques dizaines d'ampères. A chacune des valeurs de (i) correspond une valeur de (V); la courbe sur la figure (I-3) obtenue, en portant (i) en abscisse et (V) en ordonnée est appelée la caractéristique (i,V) du tube (coordonnées logarithmiques pour i); elle fait apparaître divers régimes de décharges que nous allons décrire plus bas.

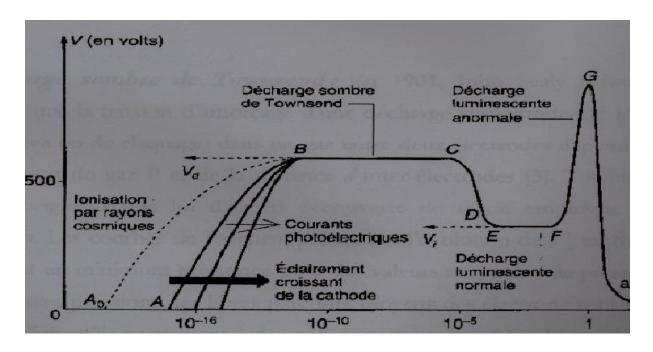


Figure (I-3) : Régimes de décharge en courant continu. Néon, électrodes en Cu de 10 cm²,p=1 torr,d=50 cm

Si on diminue encore plus la pression dans le tube, jusqu'à quelques centièmes de Torr, la lumière violacée semble disparaître totalement en s'éloignant de la cathode tandis qu'une lueur verdâtre illumine les parois du tube. Cette lueur est due à un rayonnement de fluorescence du verre excité par des électrons. A (0.01 Torr), l'intérieur du tube devient presque totalement obscur : espace obscur de Crookes, voir figure (I-4). A (0.001 Torr), la phosphorescence des parois s'estompe et c'est le noir complet.

V-1-1- Décharges non autonomes :

Aux courants très faibles, la décharge ne se produit que s'il existe une source extérieure produisant des charges électriques dans le gaz. Si la cathode est dans l'obscurité, l'agent d'ionisation extérieur est constitué par les rayons cosmiques : Figure (I-3), branche *AB*. Si la cathode est éclairée par de la lumière contenant des rayons ultraviolets, les courants obtenus sont plus intenses : branche *A'B* et croissent avec l'éclairement de la cathode. Ils sont dus à l'émission photoélectrique de la cathode. Dans les deux cas, si l'on supprime l'action de l'agent extérieur (blindage du tube, arrêt de l'éclairement), on constate que le

courant disparaît ; la décharge ne s'entretient pas par elle-même : on dit qu'elle est non autonome.

V-1-2- Décharge sombre de Townsend :

En 1901, John Sealy Edward Townsend montre que la tension d'amorçage d'une décharge auto-entretenue (V_d) (tension dite disruptive ou de claquage) dans un gaz entre deux électrodes dépend du produit de la pression du gaz (P)et de la distance (d) inter-électrodes [4]. Townsend expliquait ainsi l'origine d'une loi d'abord découverte de façon empirique par Friedrich Paschen. Les courbes de Paschen, présentant l'évolution de (V_d) en fonction de (P.d), accusent un minimum prononcé pour des valeurs moyennes de pression à (d) donné. Aux basses pressions, les libres parcours moyens des électrons sont très longs et la probabilité qu'ils participent à des collisions est très faible : (V_d) est donc élevé. Aux fortes pressions, les libres parcours moyens deviennent si courts que les électrons ne peuvent acquérir une grande énergie entre deux collisions successives : la probabilité d'ionisation est là aussi faible. Ou en d'autres termes, pour une certaine valeur optimale $(P.d)_m$ de ce produit, le potentiel disruptif passe par un minimum (V_m) (minimum de Paschen). On peut expliquer qualitativement l'existence de ce minimum en disant : qu'aux faibles valeurs de (P.d), il n'y a pas assez de molécules dans le tube pour que l'ionisation soit importante et qu'aux fortes valeurs de (P.d), la présence d'un trop grand nombre de molécules empêche les électrons d'atteindre des énergies suffisantes pour produire l'ionisation. On distingue aujourd'hui à droite du minimum de (P.d) les décharges dites : classiques s'établissant entre les parties des électrodes les plus rapprochées. A gauche, tant que la pression dépasse (10Pa), la décharge s'établit le long des distances les plus grandes entre les électrodes (on parle de pseudodécharges).

Si on s'intéresse à la figure (I-3), on remarque qu'en s'approchant du point (B), de petites variations de (V) correspondent à des accroissements très importants de (i); dans cette région on montre que le courant est de la forme :

$$m{i} = m{i_0} igg(rac{e^{m{eta}d}}{1 - m{\gamma}(e^{m{eta}d} - 1)} igg)$$

Dans cette formule, (*io*) représente le courant dû aux sources extérieures, le facteur () décrit un effet de multiplication des électrons dans le gaz par les collisions ionisantes électron-molécule, le facteur () décrit divers effets secondaires de production de nouveaux électrons (exemple émission d'électrons secondaires due au bombardement de la cathode par les ions produits dans le gaz). Les coefficients de Townsend (et) décrivent un cycle de deux réactions en

chaîne. Lorsque le rendement de ce cycle est égal à l'unité, le dénominateur de l'équation (I-3) s'annule (condition de claquage), la décharge devient autonome et le courant n'est plus limité que par le circuit extérieur. La valeur (Va) correspondante est « le potentiel disruptif ». Tant que l'on n'atteint pas le point (C) sur la figure (I-3), les densités électroniques restent toutefois relativement faibles ; il en résulte que les phénomènes de charge d'espace sont négligeables et que la luminosité du gaz reste faible : Décharge sombre de Townsend.

V-1-3- Décharges luminescentes :

Si l'on augmente le courant, on constate que le tube devient assez lumineux et que le potentiel (V) décroît. La luminosité n'est pas homogène, voir figure (I-4). Cela tient au fait que les effets de charge d'espace sont maintenant importants : le champ électrique entre les électrodes n'est plus uniforme ; il est concentré au voisinage de la cathode ; ce réarrangement du champ le rend plus efficace pour l'ionisation, d'où la diminution de (V). Après les régions de transition (CDE), on atteint le palier (EF) qui correspond à la décharge luminescente dite : décharge luminescente normale.

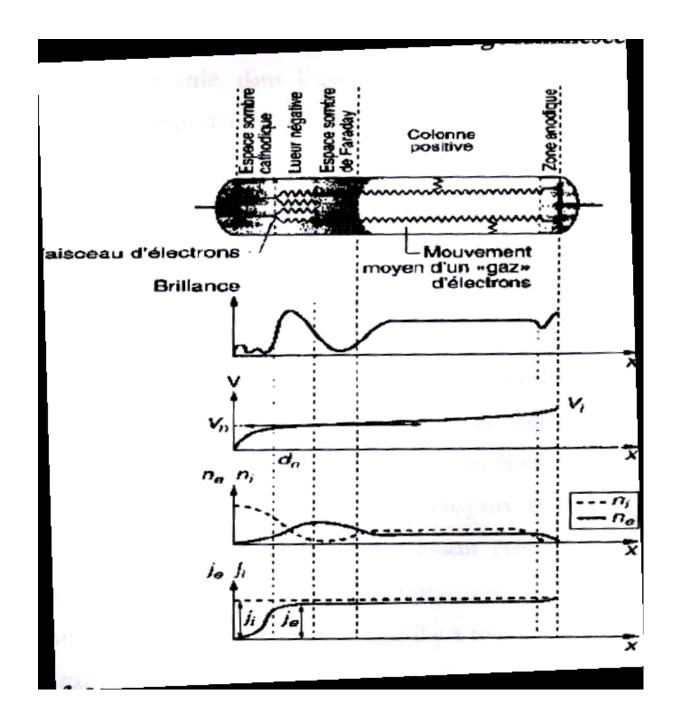


Figure (I-4) : Régions et mécanismes dominants dans une décharge luminescente

Les propriétés de ces décharges luminescentes sont résumées sur la figure (I-4), qui montre la répartition, le long du tube, de la brillance, du potentiel (V), des densités électroniques et ioniques (n_e) et (n_i) et des densités de courant correspondantes (J_e) et (J_i).

La chute de potentiel et l'entretien de la décharge se produisent principalement dans la région cathodique qui est caractérisée par les paramètres (V_n :chute de potentiel cathodique normale) et (d_n :longueur de l'espace cathodique normal). De la cathode à l'anode, on peut observer essentiellement trois zones de couleurs et de tailles différentes. La cathode semble enveloppée d'une gaine bleue, dite : lueur négative, puis vient une région sombre de quelques centimètres de long, appelée espace sombre de Faraday. Elle est suivie par une longue colonne lumineuse rouge orangé striée, s'étendant jusqu'à la proximité de l'anode : c'est la colonne positive. En fait, à proximité de la cathode, on trouve un espace sombre cathodique où se répartit la chute de potentiel électrique et règne un fort champ électrique, espace qui se décompose lui-même en trois zones : l'espace d'Aston, mince, obscur et strié, dans lequel les électrons sont peu nombreux et peu énergétiques, est situé directement au contact de la cathode. Puis apparaît une gaine cathodique mince et lumineuse, précédant l'espace de Crookes-Hittorf, d'apparence sombre.

Comment expliquer cette succession de zones présentes dans le tube ?

Il s'agit en fait de régions de plasma quasi neutres séparées par des zones non neutres où les champs électriques varient rapidement, formant des gaines électriques. Elles sont directement liées à des processus dans lesquels des électrons vont ioniser et exciter des atomes à des niveaux d'énergie élevés. Ces atomes retournent par la suite à leur état fondamental en émettant un rayonnement. Les électrons, très légers, sont en effet les principaux responsables des transferts internes d'énergie dans le gaz : ils redistribuent l'énergie acquise via le champ extérieur appliqué et entretiennent la décharge.

Au commencement d'une décharge, il y a toujours quelques électrons libres dans le gaz dus à l'ionisation par rayons cosmiques ou à la radioactivité naturelle. Dès qu'on applique une tension entre les électrodes, un processus de multiplication de ces charges s'active, créant de nombreux couples ions-électrons. Les ions sont attirés par la cathode et accélérés. La grande différence de masse et de vitesse entre les ions et les électrons a pour conséquence un excès d'ions et donc une charge d'espace nette positive, la gaine cathodique, où il apparaît peu de collisions. Puis les ions vont arracher des électrons secondaires à la cathode, qui sont accélérés dans la gaine cathodique vers l'anode et entrent en collision avec les nombreux ions

Chapitre I Généralités sur les plasmas thermiques

présents. Leur recombinaison lumineuse crée la lueur négative, partie la plus brillante de la décharge, aussi épaisse que l'espace sombre cathodique, et où règne un champ électrique quasi nul. Les électrons ont perdu leur énergie cinétique lors des chocs et ne peuvent plus exciter ou ioniser les atomes, d'où l'existence de l'espace sombre de Faraday, mais en sortant de cette zone, ils ont

récupéré suffisamment d'énergie pour pouvoir à nouveau le faire. Leur action produit alors une colonne lumineuse qui couvre la plus grande partie de la longueur du tube. Cette colonne, un peu moins luminescente que la lueur négative, est un plasma quasi neutre qui épouse la forme du tube. Si l'on augmente le courant dans une décharge luminescente normale, toute la surface de la cathode est utilisée et on pénètre avec l'arc :la branche (FG), figure (I-3) dite : décharge luminescente anormale caractérisé par une augmentation rapide de (V).

V-1-4-Régime d'arc :

Si l'on augmente encore le courant, (V) recommence à décroître et, après une région de transition, on atteint le régime d'arc. Ce régime peut prendre des formes diverses, mais il est toujours caractérisé par l'apparition d'effets thermiques importants : le gaz est fortement chauffé, les électrodes également, la cathode peut émettre des électrons par effet thermo-ionique. La tension devient très basse (quelques dizaines de volts) et le courant n'est en général limité que par la résistance de charge. Un tube fonctionnant en régime d'arc devra être en général robuste et sérieusement refroidi. Cet arc peut être divisé en trois parties : la colonne d'arc, électriquement neutre, présente un faible champ électrique ainsi qu'une forte température et joue un rôle important dans le chauffage du gaz alors que les régions de la cathode et de l'anode sont riches en particules chargées, et présentent des champs électriques et des gradients de températures très élevés. Chapitre I Généralités sur les plasmas thermiques $\frac{1}{3}$

En effet il s'agit d'une décharge à forte densité de courant pour laquelle les processus thermiques sont dominants. Ils existent pour les conditions suivantes:

- une pression de l'ordre de la pression atmosphérique;
- une intensité de l'ordre de quelques Ampères.

Les propriétés thermiques (température élevée du milieu) et chimiques (conditions idéales pour certaines réactions) des arcs leur donnent de multiples applications.

V-1-5- Amorçage de l'arc électrique :

Il existe trois grandes méthodes pour amorcer un arc électrique:

- a. Transition continue,
- b. Contact,
- c. Surtension.

a. Transition continue:

Le système est au départ dans un état de décharge luminescente. La cathode est recouverte par le plasma de décharge. Si on augmente l'intensité, la tension d'extraction des électrons augmente et la température s'élève. L'émission thermo-électronique devient majoritaire. On arrive ainsi, d'une manière continue, à passer d'une décharge luminescente à un arc électrique (Le cas décrit dans le paragraphe si dessus)

b. Contact:

Il est possible (c'est une méthode fréquente), de déclencher l'arc par contact. On considère deux pastilles de métal traversées par un courant suffisant. Lorsqu'on les sépare, grâce aux irrégularités de la surface, le courant passe par un contact très fin; la température s'élève par effet joule jusqu'a la fusion du métal. On a donc un filet de métal fondu très fin par lequel passe tout le courant. Lors de la rupture du pont fondu, on est dans les conditions de formation d'un arc électrique.

Chapitre I Généralités sur les plasmas thermiques 34

c. Surtension:

Lorsque la tension dépasse la tension de claquage, une étincelle apparait. On obtient alors un arc par phénomène d'avalanche.

V-1-6-Erosion des électrodes :

A ce niveau, nous ne manquerons pas de signaler le phénomène d'érosion des Électrodes. Pour la cathode, elle s'usait assez rapidement, faisant chuter la tension d'arc de quelques volts alors que l'anode présente une usure plus lente et moins régulière. Cette dernière, est sensible aux conditions de fonctionnement (nombre de redémarrages et à la façon dont ceux-ci sont effectués). Cette usure est préjudiciable pour le transfert de quantités de mouvement et d'énergie plasma-particules, car ceux-ci dépendent entre autres de l'enthalpie du plasma, c'est-à-dire de la puissance dissipée pour un débit de gaz plasmagène donné. En effet, les densités de courant ont des valeurs élevées au niveau des électrodes. L'énergie est suffisante pour dégrader de manière significative la surface des électrodes. Cette érosion est due majoritairement à l'éjection de gouttelettes de métal fondu .Il existe des formules empiriques selon les types d'arcs qui donnent la vitesse de l'érosion des électrodes en fonction de l'intensité dans le circuit.

Dans l'industrie, l'érosion des électrodes impose le remplacement régulier de celles-ci.

V-2- Décharges en courant continu à haute pression :

Lorsque dans un tube à décharge le produit (*P.d*) est supérieur à (500 Torr.cm), les propriétés de la décharge sont profondément modifiées. Les modifications portent essentiellement sur le régime de Townsend et sur la décharge luminescente, tandis que les arcs à haute pression ne diffèrent pas essentiellement des arcs à basse pression. Enfin, dans de nombreux cas, on voit apparaître les décharges filamentaires appelées étincelles : il s'agit de régimes essentiellement transitoires qui conduisent à l'amorçage d'un arc si le générateur est assez puissant. Les

décharges à haute pression ont été analysées beaucoup plus récemment que les décharges à basse pression car certains des processus fondamentaux qui s'y produisent se font à une échelle spatiale ou temporelle difficile à observer (gaines cathodiques ayant des épaisseurs de l'ordre du micron, constantes de temps de l'ordre de la nanoseconde).

Conclusion:

Au dessous d'une certaine température, la concentration en particules chargées dans les plasmas est faible par rapport à celles des espèces neutres. Lorsque la température augmente, leur concentration croît et des propriétés spécifiques à cet état plasma apparaissent.

CHAPITRE II

I. Introduction:

On ne peut pas décrire l'équilibre thermodynamique sans avoir étudié tous les processus élémentaires qui se produisent dans un plasma. En effet le plasma a le siège de divers processus élémentaires qui décrivent les interactions entre ces particules. Ces phénomènes sont soit collisionels soit radiatifs.

I.1.Processus collisionels:

En dehors des collisions élastiques qui sont les causes des transferts d'énergie entre les particules et l'établissement d'un équilibre thermique, d'autres collisions inélastiques peuvent se produisent dans le plasma

I.1.1. Excitation et désexcitation :

Sous l'effet d'un choc ou collision une particule A (neutre ou chargée) peut absorber une énergie cédée par la particule B (qui peut être aussi un électron). Cette énergie va modifier l'état interne de la particule A et permettre à un électron de son cortége électronique de passer d'un niveau d'énergie En à un niveau supérieur d'énergie Em. On dit alors que cette particule a été excitée.

$$B + A(n) \longleftrightarrow B + A^*(m)$$

Avec

n: le niveau initial; m: le niveau final.

B: la particule incidente.

A : la particule cible dans l'état d'énergie inférieur En qui n'est pas nécessairement l'état fondamental

A*: la particule excité (dans l'état d'énergie Em)

Inversement, un atome dans un niveau supérieur peut se désexcité spontanément vers le niveau fondamental, en libérant un photon $h\nu = \Delta E$. une telle transition est connue sous le non de l'émission spontanée.

Par ailleurs, ces processus ne sont pas toujours réalisables car il existe des niveaux métastables dont la durée de vie est de l'ordre de 3 10⁻³ s. Les atomes restent piégés jusqu'à ce que une collision électronique arrive les désexcité vers leurs niveaux fondamental, ce phénomène corresponds à l'émission induite. Les états métastables sont importants dans un plasma, parce qu'ils peuvent stoker de l'énergie interne, et la livrer à une autre espèce dans le plasma ou à une surface .

Sous l'effet de choc ou de collision d'un électron avec un atome, un électron du cortège de l'atome peut gagner de l'énergie cinétique transmise de la particule incidente. Ce gain d'énergie va permettre à cet électron de passer à un niveau d'énergie supérieure. Inversement l'électron peut revenir ou tomber sur un niveau d'énergie inférieure jusqu'à ce qu'il arrive au niveau fondamental, la particule incidente emmagasine alors l'énergie potentielle sous forme d'énergie cinétique. Cette réaction est représenté par la figure II.1

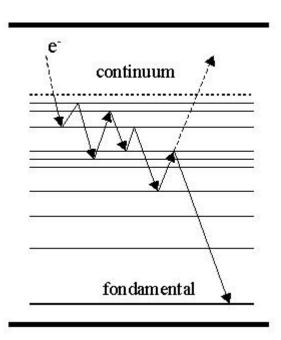


Figure II.1. Trajectoires probables d'un électron dans l'espace d'énergies d'un atome.

I.1.2. Ionisation et dissociation :

Sous l'effet d'une collision un atome ou une molécule peut libérer un électron (le plus éloigner du noyau), lorsqu'elle absorbe suffisamment d'énergie. Le phénomène observé : est l'ionisation. Son processus inverse s'appel la recombinaison

$$A + e^{-} \leftarrow \stackrel{ionisation}{\longleftrightarrow} A^{+} + e^{-} + e^{-}$$

La dissociation d'une molécule est un phénomène qui nécessite un apport d'énergie qui peut être cédé à la molécule par une autre particule lors d'une collision inélastique.

$$AB \stackrel{E_{AB}}{\longleftrightarrow} A + B$$

Avec E_{AB} est l'énergie de dissociation.

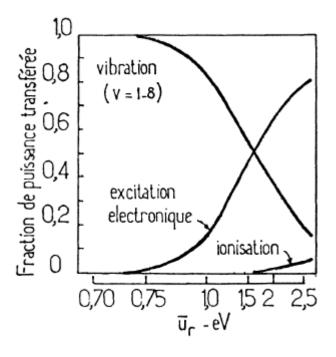


Fig II.2 — Transfert aux molécules par collisions électroniques dans une décharge d'azote

I.2. Processus radiatifs:

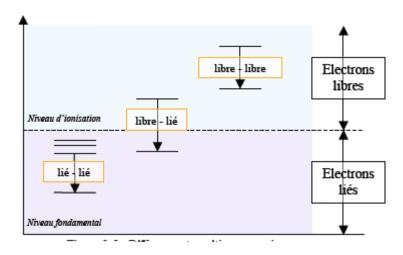


Fig II.3 Déférentes transitions radiatives

Plusieurs mécanismes sont responsables de l'émission du rayonnement total, leurs importances relatives dépendent de la température, de la fréquence et de la nature des atomes émetteurs. Les différents processus radiatifs sont les suivants :

I..2.1. Transition liée - liée (spectre des raies) :

Un électron dans un atome peut effectuer une transition d'un niveau d'énergie supérieur E_m vers un autre niveau d'énergie inférieur E_n , en émettant un photon de fréquence proportionnelle à la variation de l'énergie :

$$hv_{mn} = Em - En$$

I.2.2. Transition libre - lié:

Un électron libre peut être capturé par un ion de charge Ze en émettant un photon hy Il forme ainsi un atome neutre ou un ion de charge (Z-1) e se phénomène correspond à la recombinaison radiative Son processus inverse est la photo - ionisation.

$$A^+ + e^- \longleftrightarrow A + h\nu$$

Si la particule formée est dans son état fondamental, l'équation de la conservation d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 + E_{ion} = h v$$

Certains atomes neutres peuvent capturer un électron et former un ion négatif. Le champ moyen du noyau positif de l'atome neutre s'étend au delà de l'écran formé par le cortège électronique. Les gaz rares qui ont une couche externe saturé ont un écran particulièrement efficace et ne forme pas donc d'ion négatif (sauf l'hélium). Par contre les halogènes (Cl, F,...) auxquels il manque un électron pour avoir une couche externe saturée ont le plus for champ attractif et forma ainsi des ions négatifs. Le phénomène de la capture d'électron est accompagné par l'émission d'un photon ou d'un rayonnement continue ;

$$A^+ + e^- \longleftrightarrow A + h\nu$$

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 + E_a = h v$$

E_a représente l'affinité électronique de l'atome A

Le processus inverse est la photo détachement.

I-2-3.Transition libre – libre:

Un électron peut céder une partie de son énergie cinétique, lorsqu'il est freiné dans un champ d'un atome ou d'un ion (en restant libre). Ce processus est accompagné d'une émission d'un photon.

$$A + [e^{-}]_{vi} \longleftrightarrow A + [e^{-}]_{vf} + hv$$

Avec

$$hv = \frac{m}{2} (V_i^2 - V_f^2)$$

m : la masse de l'électron.

V_i: vitesse initiale de l'électron.

V_f: vitesse finale de l'électron.

II-Les collisions:

Toutes les particules du gaz interagissent entre elles par des forces dépendant de leurs positions et éventuellement, de leurs vitesses. On admet que le gaz est assez dilué (c'est-à-dire que les collisions à deux corps sont dominantes et que la durée d'une collision est petite devant l'intervalle de temps entre deux collisions successives), de sorte que les trajectoires des particules soient rectilignes (comme dans le modèle des boules de billard). On dit qu'il y a collision entre deux particules si elles se rapprochent à des distances assez faibles pour que les énergies d'interaction deviennent comparables aux énergies cinétiques. Les particules concernées auront des trajectoires courbées aussi longtemps qu'elles resteront à courte distance les unes des autres. On distingue deux catégories principales de collisions :

- Les collisions élastiques, il y a juste échanges de quantité de mouvement et d'énergie cinétique
- Les collisions inélastiques, il y a modification de l'énergie interne d'au moins une des particules et même création ou destruction des particules.

II.1 :Les collisions élastiques :

Tout d'abord, les collisions élastiques ; dans lesquelles une portion de l'énergie cinétique est transférée vers les autres particules qui gagnent ainsi de la vitesse. Ces collisions peuvent se produire aussi bien entre deux électrons qu'entre un électron et un atome. Ce type de collision est donc source de chaleur et la cause majeur des transferts d'énergie entre les particules. Pour décrire cela, on a recours à une grandeur statistique : la section efficace. Nous allons définir cette grandeur : Supposons que l'on ait un faisceau parallèle de particules monocinétiques qui entre en collision avec une particule cible fixe. Soit $\phi(r)$ le flux de particules qu'emporte ce faisceau (N_1), est le nombre de particules incidentes de vitesse v.

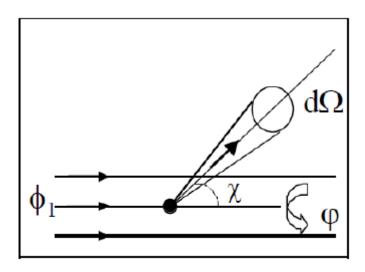


Figure (II-4): Diffusion des particules incidentes par la cible, angle de déviation

Les particules incidentes sont diffusées dans diverses directions. La notion de section efficace différentielle va permettre de déterminer exactement leur distribution.

Soit dN_1/dt le nombre de particules diffusées par unité de temps à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$. Nous définissons alors la section efficace différentielle de collision élastique par le rapport du nombre de particules incidentes qui sont déviées dans l'angle solide $d\Omega$ par unité de temps sur le flux total de particules incidentes. Nous avons l'expression ci-dessous :

$$dN_1/dt = \phi(r)\sigma(\chi,\Gamma) d\Omega$$
 (II.1)

Une équation aux dimensions montre que la quantité (σ) a les dimensions d'une surface. De plus, on pourra considérer qu'elle ne dépend pas de l'azimut (Γ) mais uniquement de l'angle de déviation (x) (grandeur cinématique, angle sous le quel sont déviées les particules après la collision), donc on aura finalement la définition suivante :

$$dN_1/dt = \phi(r)\sigma(\chi) 2\pi \sin \chi$$

Qui exprime le nombre de particules dont l'angle de déviation est compris entre (χ) et $(\chi + d\chi)$.

Avec (b) le paramètre d'impact, la distance minimale d'approche $\phi(r)$, le potentiel, (v) la vitesse relative des particules entrant en interaction et $\mu_{ij}g_{ij}^2/2$ l'énergie cinétique du mobile fictif. Toute la dynamique des collisions entre dans la description des coefficients de transport à travers les intégrales de collisions, plus particulièrement à travers l'évolution de l'angle (x) qui dépend fortement du potentiel d'interaction entre les particules.

De plus la section efficace différentielle peut s'exprimer également à l'aide du

Paramètre d'impact ; considérons toutes les particules du faisceau incident dont le paramètre d'impact est compris entre (b) et (b db) ; et qui sont diffusés dans un angle solide compris entre (x) et (x + dx) Le nombre de collisions de ce type par seconde est donné:

$$b db = \sigma(\chi, v) \sin \chi d\chi$$
 (II.3)

D'où finalement l'expression qui lie la section efficace différentielle au paramètre d'impact et à l'angle de déviation :

$$Q_{ij} = \int_{4\pi} \sigma_{ij}^{diff}(\chi, \Gamma) d\Omega \qquad (II.4)$$

La grandeur ainsi calculée nous permet de définir une collision. Nous allons à présent nous intéresser à la description de l'ensemble des collisions élastiques qui se produisent et pour cela nous allons introduire les notions de sections efficaces intégrées.

La section efficace différentielle est liée à la section efficace intégrée ; est la suivante :

$$Q_{ij} = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma_{ij}^{diff}(\chi) \sin \chi d\chi \qquad (II.5)$$

Dans la plupart des cas, il y a symétrie suivant l'axe azimutal, l'expression de la section efficace totale de collision élastique sera alors :

Cependant, la grandeur particulièrement la plus intéressante pour les collisions élastiques est la section efficace de transfert de quantité de mouvement. Elle est définie par :

$$Q_{ij}^{m} = \int_{4\pi} (1 - \cos \chi) \sigma_{ij}^{diff}(\chi) d\Omega$$
 (II.6)

La section efficace de transfert de quantité de mouvement joue un rôle fondamental dans le calcul des coefficients de transport.

II.2 : Les collisions inélastiques :

En dehors des collisions élastiques et par suite, l'établissement d'un équilibre thermique, le deuxième canal de dissipation de l'énergie est lié aux collisions inélastiques qui peuvent y avoir lieu suite à l'exé de vitesse des particules engendrant un apport d'énergie élevé entre particules et molécules en collision.

Au cours de ces collisions, les atomes d'un état initial sont excités vers un niveau d'énergie supérieur grâce à l'énergie fournie par les électrons. Si l'énergie apportée est suffisante, les atomes peuvent être ionisés. Les électrons perdent alors l'énergie équivalente à celle cédée. A l'opposée, les électrons peuvent gagner de l'énergie lors des collisions inélastiques de seconde espèce. En effet, l'atome excité peut par suite de collision se désexciter vers un niveau inférieur. L'excédent d'énergie est alors transféré à l'électron qui a provoqué la collision.

II.3 : Section efficace d'une collision ionisante

On peut écrire la section efficace d'une collision ionisante sous la forme suivante :

$$\sigma_{i}(\varepsilon) = \frac{1}{n_{g} \lambda_{i}(\varepsilon)} \tag{II.7}$$

ng: la densité de nombre des atomes d'un gaz

 $\lambda_i(\epsilon)$: le libre parcours moyen d'ionisation c'est-a-dire la distance en moyen pour qu'un électron participe a une collision ionisante.

La quantité σ_i(ε) décrit commodément la probabilité des collisions ionisante, étant zéro au-dessous de l'énergie du seuil La figureII. 5 montre les sections efficaces d'ionisation pour différents gaz

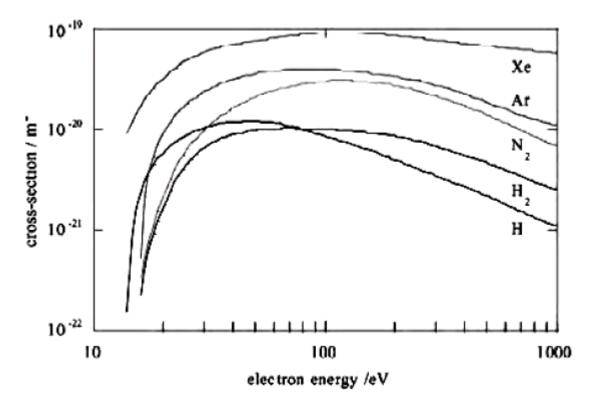


Fig II.5: Sections efficaces d'ionisation pour différents gaz.

I. Notions d'équilibre thermodynamique

La notion d'équilibre local thermodynamique est essentielle, surtout dans le cadre d'études spectroscopiques du plasma, puisque la détermination des paramètres plasma (fonctions de distribution des particules, températures d'excitation, électronique, vibrationnelle...) est basée sur des équations qui diffèrent selon que le plasma est LTE ou non.

D'une manière générale, un état d'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'absence de toute modification au cours du temps, par l'égalité des variables intensives en tout point du système et le minimum d'une fonction potentiel.

Dans le cas des plasmas thermiques, il convient de définir deux états d'équilibre, l'équilibre thermique et l'équilibre chimique. Lorsque les deux équilibres sont réalisés, le plasma est dit en équilibre thermodynamique.

- ➤ L'équilibre chimique est atteint lorsque la concentration des espèces présentes au sein du plasma n'évolue plus au cours du temps. Chaque réaction chimique directe est compensée par la réaction chimique inverse.
- L'état microscopique du plasma peut être décrit au moyen des variables macroscopiques (température) en utilisant les lois statistiques.

II. Equilibre thermodynamique complet (ETC):

Le plasma peut atteindre un état d'équilibre thermodynamique complet en absence des gradients de température est de pression. On peut alors parler d'une température unique, le théorème de l'équipartition est vérifier : les différentes espèces de particules du milieu ont alors la même énergie cinétique moyenne. Il s'ajoute à cette condition un équilibre entre les phénomènes de création et de disparition comme l'ionisation et la recombinaison, l'excitation et la désexcitation ou l'émission et l'absorption de photon. Autrement dit chaque processus est contrebalancé par son processus inverse. Dans ces conditions le plasma doit suivre les lois d'équilibre .

II .1Les lois d'équilibre :

Nous pouvons compter cinq lois importantes dont quatre régissent l'émission du rayonnement thermique à l'équilibre : la loi de Maxwell, la loi de Boltzmann, la loi de Saha et

la loi de Guldberg-Waage, la loi de Planck donne la distribution spectrale. Comme on peu ajouter des lois complémentaire tel que : la loi de neutralité électrique et la loi de Dalton.

II.1.1 La loi de Maxwell:

A l'équilibre la loi de distribution de vitesse est celle de Maxwell, elle permet de déterminer le nombre de particules dN d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre v et v + dv (pour une température fixée).

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right)$$
 (II-1)

m : étant la masse de la particule et K la constante de Boltzmann.

II.1.2. La loi de Boltzmann:

Dans un système composé de plusieurs particules en équilibre thermodynamique à une température T, la distribution canonique de l'équation de Boltzmann permet de donner les populations des différents niveaux d'énergies.

$$N_m = \frac{N}{U(T)} g_m \exp\left(-\frac{E_m}{KT}\right)$$
 (II-2)

II.2.3. La loi de Saha:

Elle régie l'équilibre d'ionisation dans un plasma, elle peut donc donner le degré d'ionisation du milieu.

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = 2 \frac{U_i}{U_a} \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{KT} \right) \tag{II-3}$$

CHAPITRE III

N_e, N_i et N_a sont respectivement les densités de l'électron, de l'ion et de l'atome neutre.

 U_i (T) et U_a (T) sont les fonctions de partition de l'ion et de l'atome, celle de l'électron est égale à 2.

h est la constante de Planck.

E_i est le potentiel d'ionisation de l'espèce considérée.

 ΔE est l'abaissement du potentiel d'ionisation du à la présence des particules chargées, son expression est donnée par Bruner :

$$\Delta E = 1.2110^{-6} \sqrt[3]{N_e} + 2.510^{-8} \sqrt{\frac{N_e}{T}}$$
 (II-4)

II.2.4. La loi de Planck:

Lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique pour une température T, chaque processus élémentaire est équilibré par son processus inverse. Cette condition exige que le rayonnement émis par le plasma est totalement absorbé. Autrement dit, le rayonnement émis subit une certaine distribution spectrale, c'est celle du corps noir donné par Planck.

$$B_0 = n^2 \frac{2hv^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{hv}{KT}\right) - 1}$$
 (II-5)

B₀: puissance monochromatique émise par unité de surface, d'angle solide et de fréquence.

c : vitesse de la lumière dans le vide.

h : constante de Planck

II.2.5. La loi de Guldberg - Waage:

La loi de Guldberg - Waage lie les espèces moléculaires aux espèces atomiques. Elle exprime également l'équilibre de dissociation des espèces moléculaires. C'est une autre forme de la loi de Saha.

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{U_A U_B}{U_{AB}} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB}}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi KT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{AB} - \Delta E_{AB}}{KT}\right)$$
(II-6)

 $U_{A,}$ U_{B} et U_{AB} sont les fonctions de partitions de A, B et AB, m_{A} , m_{B} et m_{AB} leurs masses respectivement. E_{AB} est l'énergie de dissociation et ΔE_{AB} l'abaissement de potentiel de cette énergie de réaction.

$$AB \stackrel{E_{AB}}{\longleftrightarrow} A + B$$

II.2.6.Loi annexes:

II.2.6.1. La loi de Dalton:

Elle relie la densité des espèces à la pression et à la température

$$P = \sum_{i} n_{i} KT \tag{II-7}$$

II.2.6.2. La loi de neutralité électrique :

Le plasma est crée à partir d'un gaz neutre, alors il est évident que cette propriété se conserve, et on aura toujours

$$n_e = \sum_i z_i n_i \tag{II-8}$$

n_e: la densité électrique.

n_i: la densité des ions de charge z_i.

II.2.6.3 Loi de conservation de la quantité de la matière :

Elle exprime la conservation de nombre de moles au de la quantité de la matière dans le mélange.

II.3. Equilibre thermodynamique local (ETL):

Les lois que nous venons de voir s'appliquent à des milieux dont la température est uniforme. Il n'existe pas de gradient de température. Les flux sont isotropes et donc algébriquement nuls en un point. Dans la réalité, les conditions précédentes ne sont jamais réalisées dans le cas des plasmas d'arc. Il existe des gradients de température et de densité, il ne peut donc y avoir micro - réversibilité des processus radiatifs. Par conséquent, la distribution spectrale du rayonnement ne suit pas la loi de Planck.

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet n'est donc plus valable pour ce type de plasma. Mais, si les densités électroniques sont supérieures à 10^{22} m⁻³ pour des températures au dessus de 9000K, les travaux de Griem nous indiquent que les phénomènes collisionnels électroniques sont prépondérants devant les phénomènes radiatifs, qu'il y a micro - réversibilité des processus collisionnels et que certaines lois sont toujours valables (la loi de Maxwell, la loi de Boltzmann, la loi de Saha, la loi de Guldberg - Waage)

Dans ce cas, nous pouvons supposer que l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du milieu. Le plasma est donc considéré à l'équilibre thermodynamique local (ou ETL).

II.4. Température plasma :

L'état microscopique est caractérisé par des fonctions de distribution qui définissent des températures différentes :

Une distribution maxwellienne des vitesses de chaque espèce du plasma, qui définit une température de translation (T^{tr});

Une distribution de Boltzmann, donnant la population des niveaux excités d'un atome, qui définit une température d'excitation atomique

 $(T \xrightarrow{at})$; Dans le cas des molécules, les températures d'excitation diatomique $(T \xrightarrow{diat})$; de rotation (T^{rot}) et de vibration (T^{vib}) interviennent

l'équilibre des réactions d'ionisation-recombinaison et de dissociation-recombinaison donné par les lois d'action de masse (respectivement la loi de Saha et la loi de Guldberg-Waage), où intervient la température de réaction (T^{reac}) ;

une distribution spectrale du rayonnement émis suivant la loi de Planck qui définit une température de radiation (T^{rad}).

Le plasma est dit en équilibre thermodynamique complet (ETC) lorsque toutes les fonctions de distribution sont définies par une température uniqueT; à l'ETC, toutes les températures énoncées sont identiques :

$$T^{tr} = T_{exc}^{at} = T_{exc}^{diat} = T_{rot} = T_{vib} = T_{reac} = T_{rad}$$

Lors de collisions entre deux espèces, les échanges d'énergie cinétique sont proportionnels au rapport des masses des deux espèces et à la fréquence de collision. Un état d'équilibre est rapidement atteint si les masses sont voisines

les électrons qui ont une masse nettement inférieure à celle des particules lourdes, accélérés par le champ électrique, vont transférer avec plus ou moins de facilité leur énergie cinétique. Il en résulte un milieu où l'on considère une température de translation pour les électrons (

 T_e^{tr}) et une température de translation pour les espèces lourdes (T_l^{tr}). La relaxation vers un état d'équilibre s'effectue en deux étapes [7] :

dans un premier temps, les électrons et les particules lourdes relaxent séparément vers deux distributions de Maxwell :

$$T_{e^{-}}^{tr} = \frac{\overline{m_e v_e^2}}{3k}$$
 $T_l^{tr} = \frac{\overline{m_l v_l^2}}{3k}$

Où:

 v_e et v_l : sont respectivement la vitesse de l'électron et celle de l'espèce lourde Les deux systèmes relaxent ensuite vers un équilibre thermodynamique si aucune force n'est appliquée au milieu.

Lorsque le temps caractéristique du deuxième processus de relaxation est très inférieur à tous les autres temps caractéristiques du milieu, l'ETL est atteint dans le plasma.

Lorsque ceci n'est pas vérifié, le plasma est dit : hors équilibre thermique (non-ETL) , et il se caractérise généralement par deux températures qui sont les températures de translation des électrons et des espèces lourdes. Les températures internes (vibration, excitation électronique, rotation) prennent généralement des valeurs intermédiaires entre ces deux températures.

Le facteur :

CHAPITRE III

$$\theta = \frac{T_{e-}^{tr}}{T_{l}^{tr}}$$

qui est le rapport entre les deux températures de translation, détermine alors le degré de déséquilibre thermique du plasma.

Si l'on définit alors la température comme correspondant à l'énergie cinétique moyenne des particules :

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}\overline{mv^2}$$

pour une distribution Maxwellienne des vitesses, on peut établir [9] que pour un gaz monoatomique l'écart à l'équilibre entre la température des électrons et celle des particules lourdes T_1 est défini par la relation :

$$\frac{T_{e^-} - T_l}{T_{e^-}} = \frac{\pi M}{24m} \left(\frac{\lambda_e eE}{kT_{e^-}}\right)^2$$

Où:

 λ_e : est le libre parcours moyen des électrons,

E: est le champ électrique.

L'ETL n'est pas valide quand les processus comme les pertes radiatives ou la diffusion des particules deviennent importants ou lorsque le transfert d'énergie collisionnel entre les électrons et les particules lourdes est inefficace.

$$T^{tr} = T_{exc}^{at} = T_{exc}^{diat} = T_{rot} = T_{vib} = T_{reac} \neq T_{rad}$$

III. Fonction de partition :

La fonction de partition joue un rôle très important dans la physique des plasmas, en dehors de son utilisation dans le calcul de la composition elle permet de déterminer plusieurs propriétés thermodynamiques des plasmas. Cette fonction à été introduite par la statistique de Boltzmann :

$$U_{tot} = \sum g_{tot} \cdot \exp\left(\frac{-E_{tot}}{KT}\right)$$
 (II-9)

La fonction de partition totale d'un système c'est le produit de plusieurs contributions :

- la fonction de partition de translation elle est donnée par la statistique classique :

$$U_i^{Tran}(T) = \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{3/2}$$
 (II-10)

-la fonction de partition interne

$$U_i^{Int}(T) = \sum_n g_n \cdot \exp\left(\frac{-E_n}{KT}\right)$$
 (II-11)

où $U(T)_i^{lnt}$ est la fonction de partition interne du l'espèce i. E_n représente l'énergie interne (quantifiée) de la particule. Si la particule est monoatomique son énergie interne se réduit à l'énergie d'excitation électronique, sa fonction de partition interne est égale à :

$$U_i^{elec}(T) = \sum_n g_k \cdot \exp\left(\frac{-E_k}{KT}\right)$$
 (II-12)

S'il s'agit d'une molécule polyatomique il faut ajouter à l'énergie électronique les énergies de vibration et de rotation. Ainsi la fonction de partition interne peut se mettre sous la forme d'un produit de ces trois contributions :

$$U_{Int} = U_{elec}U_{vib}.U_{rott}$$
 (II-13)

Introduction:

L'intérêt que l'on porte aux plasmas augmente de plus en plus du fait de leurs nombreuses applications dans l'industrie (sidérurgie, fusion de ferrailles, torches et fours à plasmas, micro-électronique, cémentation, production de films diamants etc....)

Très souvent, on utilise un plasma pour combiner les avantages apportés par chaque constituant. Le plasma soumis aux décompositions, aux ionisations et aux recombinaisons se compose de multiples espèces. Nous avons établi une méthode qui détermine la concentration des différentes espèces pour une pression donnée, pour toutes les températures et pour toutes les proportions du mélange. Pour une meilleure précision, nous avons tenu compte de toutes les espèces dans chaque domaine de la température. Nous avons ensuite appliqué cette méthode dans le cas des mélanges CH₄-N₂ et CH₄-H₂. Dans ce cas, dans une gamme de température allant de 1500 K à 30000 K

I.1 Chois des espèces

La composition du plasma étant une donnée nécessaire au calcul des propriétés thermodynamiques qui seront à leur tour fondamentales pour le calcul des coefficients de transport, il est important de bien choisir les espèces atomiques, ionique ou molécules qui vont apparait dans le plasma. Le critère principal d'un tel choix est la température du plasma.

Après une série de calculs préliminaires, nous avons fixé notre choix sur les espèces suivantes :

-Molécules : C_2H_2 , C_2H , C_2 , H_2 , N_2

- Atomes: H, N, C.

 $-\quad \text{Radicaux}:\ C^{^{+}}\!,C^{^{++}}\!,\ C^{^{+++}}\ ,H^{^{+}}\!,N^{^{+}}$

Les électrons : é

I.2 Ecriture des équations:

Les molécules d'azote reste présentes dans le mélange jusqu'à10.000 k, à 7.000 k, il y a que la moitié des molécules N₂ qui sont dissociées On néglige également les ions négatifs(C,H⁻,N⁻)

Les densités de différentes espèces sont liées par les équations suivantes:

1- Lois de Saha

Cette loi est appliquée aux réactions suivantes:

$$C \longrightarrow C^{+} + e^{-}$$

$$\frac{n_{e}n_{C^{+}}}{n_{c}} = 2 \frac{U_{C^{+}}}{U_{C}} \left(\frac{2\pi m_{e}k_{\beta}T}{h^{2}}\right) exp\left(\frac{-E_{i} - \Delta E}{k_{\beta}T}\right)$$

$$C^{+} \longrightarrow C^{++} + e^{-}$$

$$\frac{n_{e}n_{C^{++}}}{n_{C^{+}}} = 2 \frac{U_{C^{++}}}{U_{C^{+}}} \left(\frac{2\pi m_{e}k_{\beta}T}{h^{2}}\right) exp\left(\frac{-E_{i} - \Delta E}{k_{\beta}T}\right)$$

$$C^{+++} \longrightarrow C^{+++} + e^{-}$$

$$\frac{n_{e}n_{C^{+++}}}{n_{C^{++}}} = 2 \frac{U_{C^{+++}}}{U_{C^{++}}} \left(\frac{2\pi m_{e}k_{\beta}T}{h^{2}}\right) exp\left(\frac{-E_{i} - \Delta E}{k_{\beta}T}\right)$$

$$H \longrightarrow H^{+} + e^{-}$$

$$\frac{n_{e}n_{H^{+}}}{n_{H}} = 2 \frac{U_{H^{+}}}{U_{H}} \left(\frac{2\pi m_{e}k_{\beta}T}{h^{2}}\right) exp\left(\frac{-E_{i} - \Delta E}{k_{\beta}T}\right)$$

$$N \longrightarrow N^{+} + e^{-}$$

$$\frac{n_{e}n_{N^{+}}}{n_{N}} = 2 \frac{U_{N^{+}}}{U_{N}} \left(\frac{2\pi m_{e}k_{\beta}T}{h^{2}}\right) exp\left(\frac{-E_{i} - \Delta E}{k_{\beta}T}\right)$$

4 – Loi de Guldberg et Waage: Ce qui permet d'écrire les équations suivantes:

$$\frac{n_{C_2H}n_H}{n_{C_2H_2}} = \frac{U_{C_2H}U_H}{U_{C_2H_2}} \left(\frac{m_{C_2H}m_H}{m_{C_2H_2} + m_H}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi k_{\beta}T}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-E_D}{k_{\beta}T}\right)$$

$$C_2H_2 \qquad \qquad C_2 + H_2$$

$$\frac{n_{\text{C}_2} n_{H_2}}{n_{\text{C}_2 H_2}} = \frac{U_{\text{C}_2} U_{H_2}}{U_{\text{C}_2 H_2}} \left(\frac{m_{\text{C}_2} \ m_{H_2}}{m_{\text{C}_2} + m_{H_2}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi k_\beta \ T}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-E_D}{k_\beta \ T}\right)$$

$$C_2 \longrightarrow C + C$$

 C_2H_2 $C_2H + H$

$$\frac{n_c^2}{n_{C_2}} = \frac{U_C^2}{U_{C_2}} \left(\frac{m_C^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi k_{\beta} T}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-E_D}{k_{\beta} T}\right)$$

$$H_2 \longrightarrow H + H$$

$$\frac{{n_H}^2}{{n_{\rm H_2}}} = \frac{{U_H}^2}{{U_{\rm H_2}}} \left(\frac{{m_H}^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right)$$

$$N_2 \longrightarrow N + N$$

$$\frac{{n_N}^2}{{n_{\rm N_2}}} = \frac{{U_N}^2}{{U_{\rm N_2}}} \left(\frac{{m_H}^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right)$$

2-Lois des gaz parfaits(de Dalton) :

$$P = KT (N_e + N_{C_2H} + N_{C_2H_2} + N_{C_2} + N_{H_2} + N_{N_2} + N_N + N_H + N_{H^+} + N_{N^+} + N_{C^{++}} + N_{C^{$$

3-Lois de neutralité électrique :

$$N_{\rm g} = N_{\rm H^+} + N_{\rm N^+} + N_{\rm C^+} + 2N_{\rm C^{++}} + 3N_{\rm C^{+++}}$$

4-Loi de conservation de la quantité de la matière :

Elle exprime la conservation de nombre de moles au de la quantité de la matière dans le mélange. Cette loi est vérifiée dans deus situations :

Dans le cas d'un gaz moléculaire, tel que CH₄, cette molécule se décompose en donnant naissance aux atomes et aux ions, leurs densités sont liées par la relation suivante :

$$N_{H2}^{tot} = 2 N_C^{tot}$$

$$2N_{H2} + N_H + N_{H^+} = 4(NC + N_{C^+} + N_{C^{++}} + N_{C^{+++}})$$

Dans le cas d'un plasma formé d'un mélange de gaz, par exemple, dans un mélange de pourcentage p1 d'azote ,on a toujours un rapport fixé entre le nombre de mol total d'azote et celui de CH₄ .Donc on aura :

$$(1 - P_1)N_{N2}^{tot} = P_1 N_{CH4}^{tot}$$

$$(1-P_1)(2N_{N2} + N_N + N_{N^+}) = P_1(NC + N_{C^+} + N_{C^{++}} + N_{C^{+++}})$$

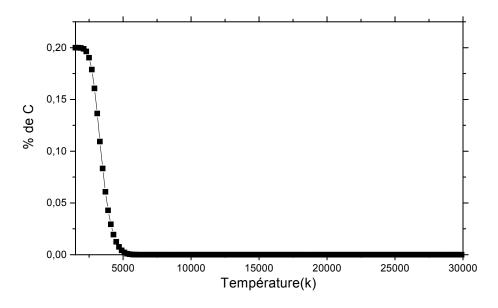
II.Proportion en carbone

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

$$\frac{N_c}{N_c + N_x}$$

$$N_{c} = 2N_{C_{2}H} + 2N_{C_{2}H_{2}} + 2N_{C_{2}} + N_{c} + N_{c^{+}} + N_{c^{++}} + N_{c^{+++}})$$

 $N_c + N_x$: représente alors le nombre total de molécules ou d'atomes



Proportion de C transféré en C2H2 en fonction de température

III. Résolution du système

L'intérêt de la simulation d'une expérience de laboratoire réside essentiellement dans la validation de la modélisation qu'elle est susceptible d'apporter.

La résolution de ce système d'équations non linéaires a été réalisée par la méthode de Newton – Raphson. Nous avons linéarisé celles- ci en faisant un développement limité en série de Taylor.

Principe

Soit $X^* = (X^*1, X^*2, \dots, X^*10)$ vecteur solution du système non linéaire

$$F_i(X)=0$$
 $i=1,...,10$

Si chaque fonction f_i est continue et différentiable, alors par développement (de premier ordre) en série de Taylor dans le voisinage d'une estime $X^{(K)}$ (valeur initiale) proche de la solution X^* .

$$f_{1}(X^{*}) = f_{i}(X^{(k)}) + \sum_{j=1}^{10} \frac{\partial f_{i}(X)}{\partial X_{j}} \Big|_{X = X^{(k)}} (X_{ij}^{*} - X_{j}^{(t)}) = 0$$
 (III-1)

Où

$$\left. \sum_{j=1}^{10} \frac{\partial f_{i}(X)}{\partial X_{j}} \right|_{X=X^{(k)}} \left(X_{ij}^{*} - X_{j}^{(t)} \right) = -f(X^{(k)})$$
 (III-2)

Cette dernière relation peut se mettre sous la forme

$$E^{(K)}.\Delta X^{(K)} = F^{(K)}$$
 (III-3)

En posant la matrice

$$E_{ij} = \frac{\partial f_i(X)}{\partial X_i}$$

Le vecteur

$$\Delta X^{(k)} = X^* - X^{(k)}$$

Et le vecteur

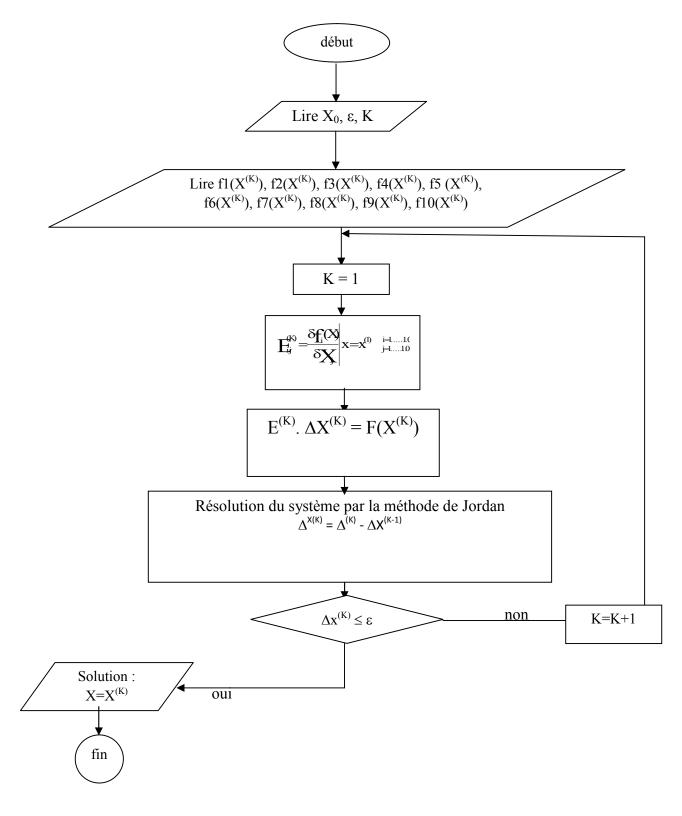
$$F(k) = -f(X^{(k)})$$

Le système linéaire ainsi obtenu est résolu par la méthode de Jordan. On peut alors calculer $\Delta X^{(K)}$ qui est une estimation de l'erreur commise en approximant X^* par $X^{(k)}$. On peut donc obtenir une meilleure estimation $x^{(K+1)}$ de X^* par

$$x^{(K+1)} = X^{(k)} + \Delta X^{(K)}$$

On continue jusqu'à ce que l'erreur $\Delta X^{\,(K+1)}$ tende vers 0.

$$\left|X^{\left(k+1\right)}-X^{\left(k\right)}\right|<\epsilon$$



Organigramme de la méthode de Newton – Raphson pour la résolution de système non linéaire.

III. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'écriture des équations de base et la méthode numérique de résolution de ces équations et l'algorithme de résolution du système.

I. Evolution des densités avec la température (influence de température)

I.1.CH₄ pur

Une observation des diagrammes d'équilibre permet de distinguer quatre domaines de température, caractérisé par la présence de composés de structure différente.

L'évolution de la population des différentes particules en présence dans un plasma de CH₄ pur a basse température (1500-5000K) apparait sur la figure 06, pour une pression égale à 1 atm. la molécule CH₄ est dissociée en acétylène C₂H₂,l' acétylène C₂H₂ est le corps carboné majoritaire accompagné de H₂. La molécule H₂dissociée vers 3000K donnant principalement l'hydrogène sous forme atomique et la molécule C₂H. Cette dernière a une densité moins importante dans le milieu.la dissociation de H₂ se fait vers 3500 en hydrogène atomique, lequel devient majoritaire.

Ce premier domaine est particulièrement intéressant pour les chimistes, car il correspond à la synthèse de C_2H_2 l'apparition de C vers 3200K

(5000 -13000 K) le plasma est essentiellement constitué de particules neutres .il y a peut de particules chargées les densité de H et C chute brutalement à partir de 13000 K pour donner naissance au ions C⁺ et H⁺ .Toujours pour (T <13000K) 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 cm-1),crée peut d'électrons et la densité de H⁺ reste faible devant celle de C⁺

Pour les températures relativement hautes (1300 -25000 K), les électrons sont les particules majoritaires, leur émission est due essentiellement à l'hydrogène. Alors nous avons plus d'ions d'hydrogène que d'ions de carbone car les atomes de carbone s'épuisent partiellement mais continue de produire des électrons et ceci par ionisation de C⁺ qui se transforme en C++. Mais c'est l'hydrogène qui libère plus des électrons.

Aux hautes températures T >25.000 K nous avons pratiquement autant d'électrons que d'ions d'hydrogène (avec une petit variation car les courbes ne se rejoignent pas)

On remarque que l'augmentation de la température provoque la disparition de molécules saturées au profit d'espèces insaturées puis de radicaux, d'atomes et d'ions

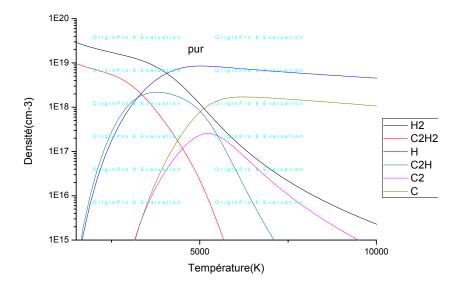


Figure (I.1). Composition chimique du CH₄ pur a basse température, pour P=1atm.

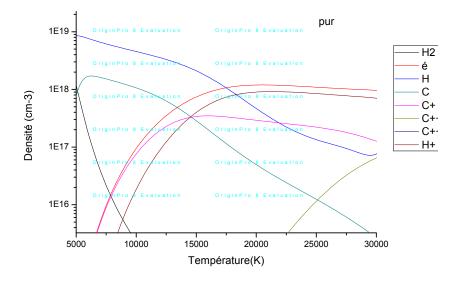


Figure (I.2). Composition chimique du mélange CH₄ pur, pour P=1 atm.

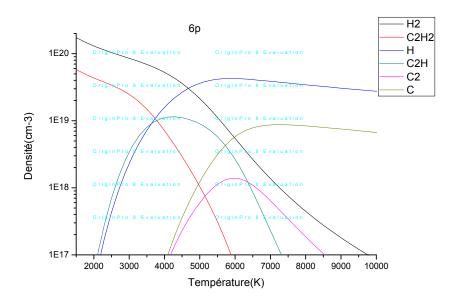


Figure (I.3). Composition chimique du CH₄ pur a basse température, pour P=6atm.

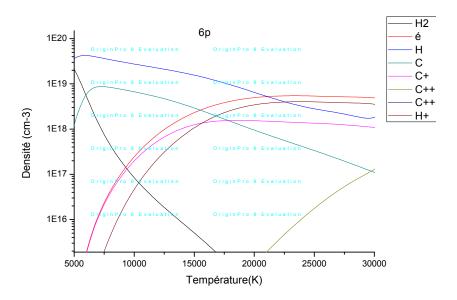


Figure (I.4). Composition chimique du mélange CH₄ pur , pour P=6 atm.

1.2 Composition CH₄-H₂;

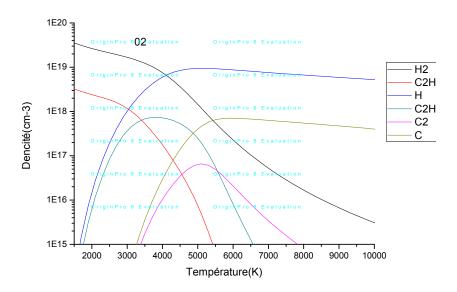


Figure (II.1). Composition chimique du mélange 20% H₂ a basse température, pour P=1atm.

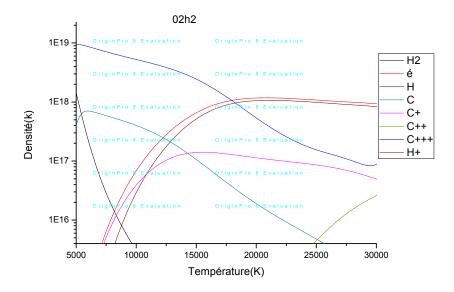


Figure (II.2). Composition chimique du mélange 20% H₂, pour P=1atm.

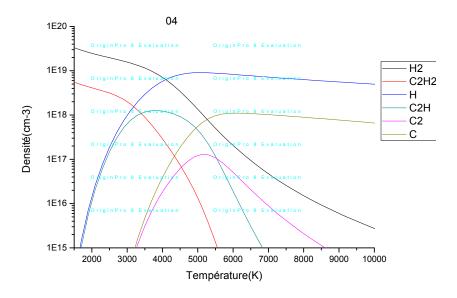


Figure (II.3). Composition chimique du mélange 40% H₂ a basse température, pour P=1atm.

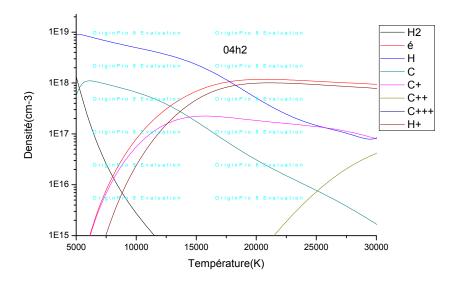


Figure (II.4). Composition chimique du mélange 40% H₂, pour P=1atm.

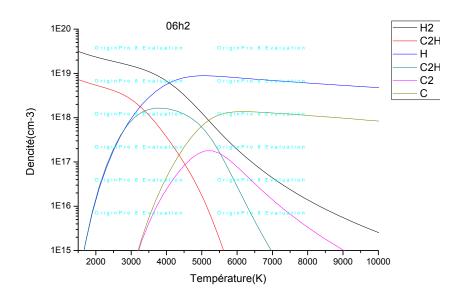


Figure (II.5). Composition chimique du mélange 60% H₂ a basse température, pour P=1atm.

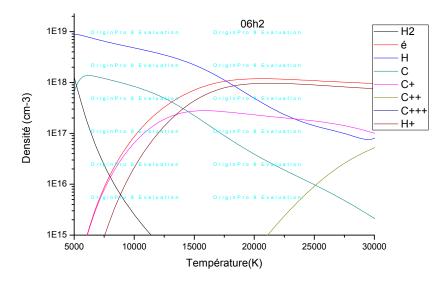


Figure (II.6). Composition chimique du mélange 60% H₂, pour P=1atm.

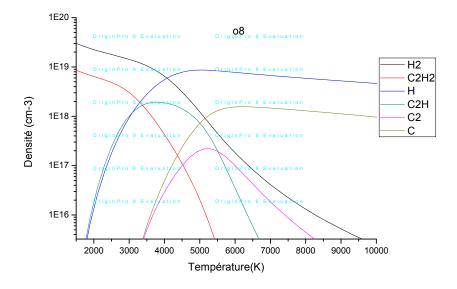


Figure (II.7). Composition chimique du mélange 80% H₂ a basse température, pour P=1atm.

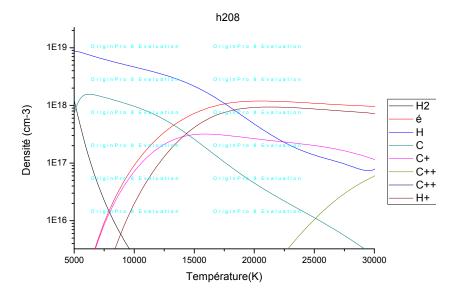


Figure (II.8). Composition chimique du mélange 80% H₂, pour P=1atm.

1.3 Composition CH₄-N₂;

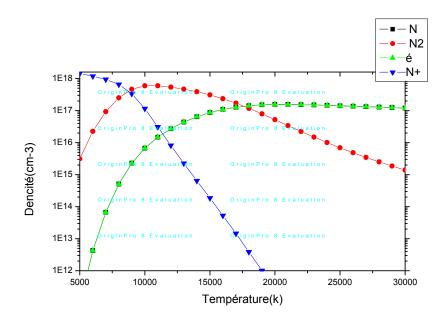


Figure (III.1). Composition chimique du mélange100% N₂, pour P=1atm

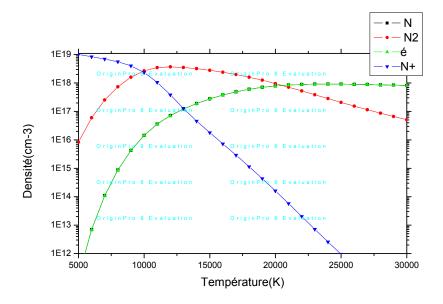


Figure (III.2).

Composition chimique du mélange100% N₂, pour P=7atm

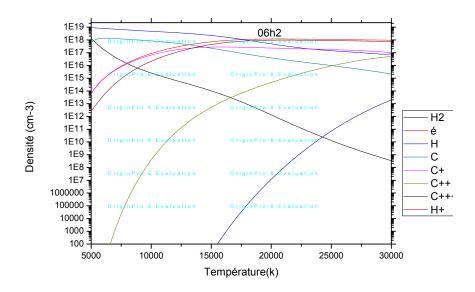


Figure (II.3). Composition chimique du mélange 60% H₂, pour P=1atm.

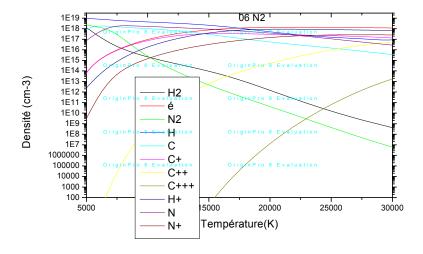


Figure (III.4). Composition chimique du mélange 60% N₂, pour P=1atm.

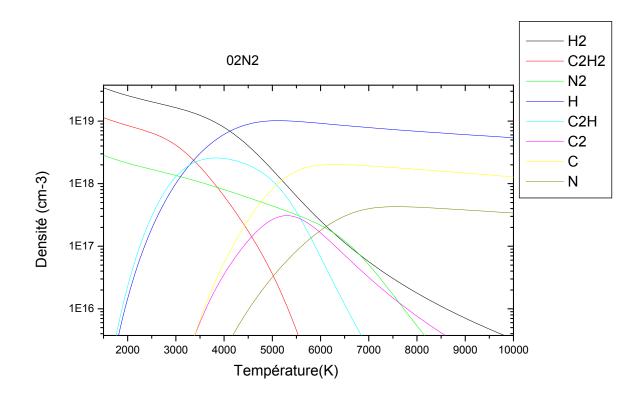


Figure (III.5). Composition chimique du mélange 20% N₂, pour P=1atm.

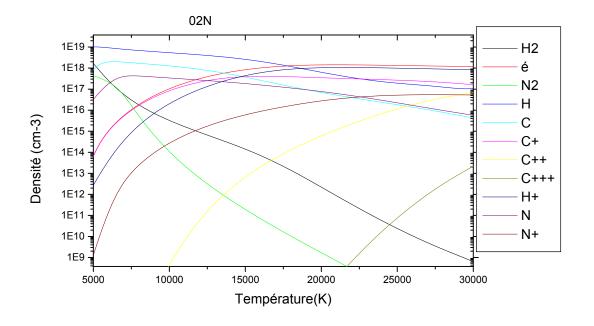


Figure (III.6). Composition chimique du mélange 20% N₂, pour P=1atm.

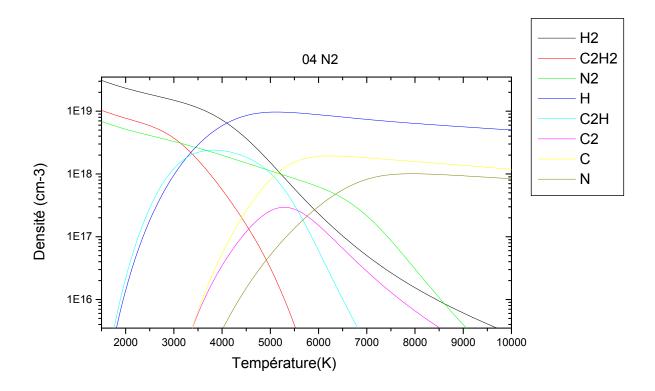


Figure (III.7). Composition chimique du mélange 40% N₂, pour P=1atm.

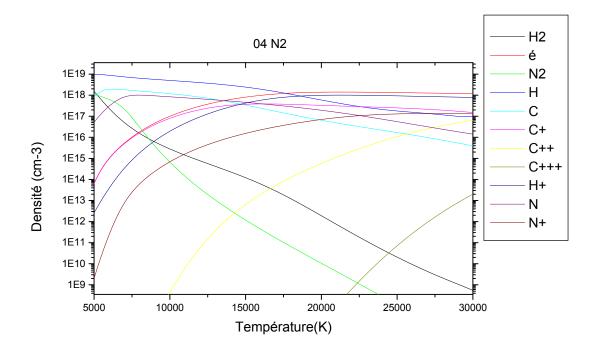


Figure (III.8). Composition chimique du mélange 40% N₂, pour P=1atm.

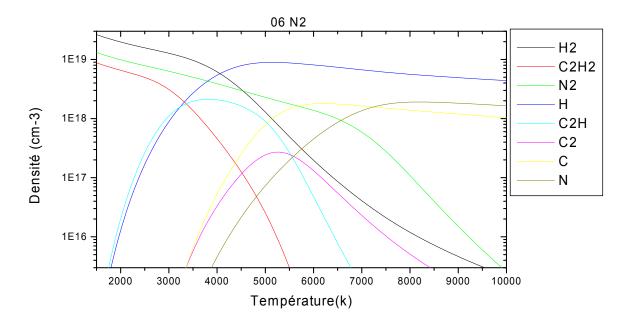


Figure (III.9). Composition chimique du mélange 60% N₂, pour P=1atm.

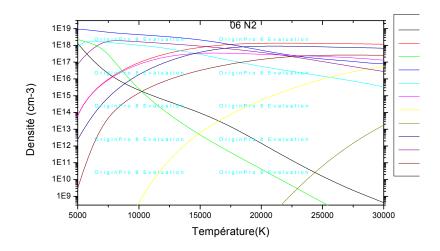


Figure (III.10). Composition chimique du mélange $60\% N_2$, pour P=1atm.

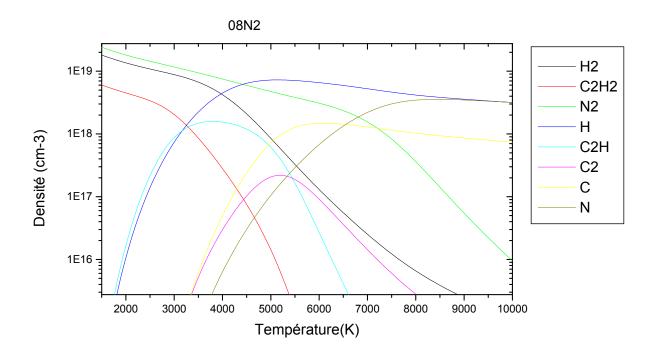


Figure (III.11). Composition chimique du mélange $80\% N_2$, pour P=1atm.

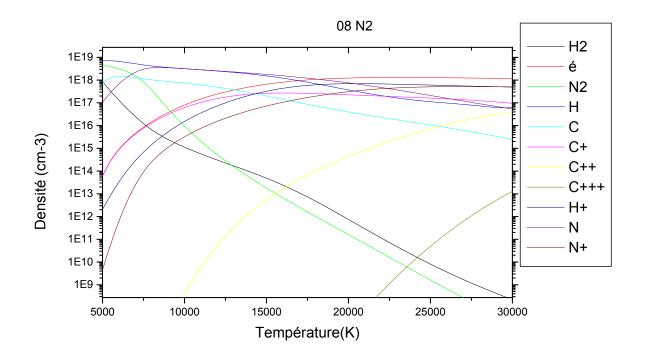


Figure (III.12). Composition chimique du mélange $80\% N_2$, pour P=1atm.

Sur les figures IIIon représente les populations des particules présentes dans le mélange CH_4 - N_2 , pour plusieurs valeurs de la teneur en azote .L'énergie de dissociation de la molécule d'azote est la plus élevée, ce qui explique la présence de molécules N_2 .leur densité reste important jusqu'à 7000k(comme le confirme la figure)ensuite elle chute brutalement .A basse température ,les principaux constituants du mélange sont donc les atomes C,H, et N et la molécule N_2 ,Les électrons sont dus a l'atome C,(si la température est inferieure à 1000k),à cause de son faible potentiel d'ionisation. Lorsque la température augmente les principaux constituants du mélange sont les ions H^+ , N^+ et C^+ et les électrons qui sont les particules majoritaires.

L'augmentation de la proportion de l'azote dans le mélange a pour effet de réduire la densité électronique à basse température .Le seul responsable de la création des électrons est le carbone, or la fraction molaire de celui-ci diminue .A haute température les électrons sont majoritaires leur densité est donc indépendante du pourcentage d'azote

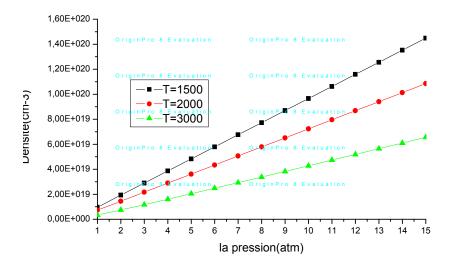


Figure (IV.1). Evolution des densités avec la pression (dans le CH_4 pur) pour T=2000K

II Effet de la pression :

Une augmentation de la pression entraine une hausse des densités de toutes les espèces qui sont majoritaires cet effet peut se voir à partir de la loi de dalton. Celles-ci montre que les populations de ces particules sont proportionnelles à la pression ce qui est confirmé par les figuresI,II,III , **IV**

L'influence de la pression dans le plasma est de retarder les processus en fonction de la température. Ainsi les processus d'ionisation des atomes (voire les figure et) et de dissociation de la molécule d'azote (voire les figure et) se font à une température plus élevée quand la pression augmente par la loi de Saha

La comparaison de ces diagrammes

La comparaison de ces diagrammes permet de conclure que l'augmentation de pression de 1à 10 ne modifier pas sensiblement la répartition à l'équilibre

Nous pouvons expliquer le déplacement des réactions d'ionisation et de dissociation par la loi des gaz parfait : p=n kT .En effet, pour une température donnée, lorsque la pression augmente le nombre de particules par unité de volume n augmente. L'énergie nécessaire pour que les réactions chimiques d'ionisation et de dissociation s'effectuent est plus élevée

$$(E_{\substack{ionisation \\ dissociation}})_{\substack{des \ particules}} \approx n * E_{\substack{ionisation \\ dissociation}})_{\substack{de \ la \ particule}})$$

Par conséquent, ces réactions chimiques s'effectuent à une température plus élevée.

III. conclusion

L'analyse de ces graphes montre que l'influence de la température et la pression sur la composition chimique des espèces est très importante pour toutes les espèces, surtout pour les hautes pressions et les hautes températures. Néanmoins, elle dépend de chaque espèce, par exemple pour les radicaux N, H et C l'influence est très importante à partir de 5000K. Alors que pour les autres espèces N₂, h₂ et C₂, elle influe différemment. Cette influence est différente à cause des énergies de dissociation et d'ionisation qui sont différentes pour toutes ces espèces.

Conclusion générale

Les calculs thermodynamiques appliqués aux plasmas thermiques sont des guides précieux pour la prévision des phénomènes physico-chimiques. En effet, ces calculs de la composition sont nécessaires pour la détermination des coefficients de transport et des propriétés thermodynamiques d'un gaz.. L'énergie thermique issue de l'arc provoque la dissociation des molécules de gaz et l'ionisation partielle de ses atomes.

Les réactions chimiques dans tel plasma sont nombreuses et complexes. Nous pouvons néanmoins expliquer le déplacement des réactions d'ionisation et de dissociation par la loi de gaz parfaits. En effet, pour une température donnée. Les réactions chimiques de dissociation et d'ionisation sont endothermiques.

Nous développent dans cette étude un modèle de calcul de la composition du plasma à l'état stationnaire avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée au recueil et au calcul des données nécessaires pour l'obtention de la composition du plasma. Les fonctions de partition des différentes espèces chimiques, les conditions de l'équilibre. A l'issue de ce travail préliminaire, nous avons constitué une base de donnés dont les champs d'utilisation vont au de la du cadre de travail.

Le calcul de la composition du plasma à l'équilibre du mélange CH₄-H₂ et CH₄-N₂ est nécessaire et important car il servira dans la suite à déterminer le coefficient d'émission nette et aussi les propriétés thermodynamique et celles de transport du plasma. Ce calcul consiste à déterminer la densité des différentes particules présentes dans le plasma. Le plasma est supposé en équilibre thermodynamique local pour des valeurs de température variant de 1500 à 300000 K, une pression atmosphérique et des pourcentages d'hydrogène et d'azote variables.

nos conditions de température et de pression, on doit tenir compte des espèces moléculaires (C₂H₂, C₂, H₂ et N₂) qui sont présente jusqu'à des température de 5000 K. Au-delàs de cette température ce sont espèces atomique et ioniques C, C⁺, C⁺⁺, C⁺⁺⁺, H, H⁺, N, N⁺) qui deviennent majoritaire La résolution du système est réalisée par la méthode de Newton - Raphson. Les fonctions de partitions utilisées dans le calcul sont calculées ou tirées de la littérature Dans ces conditions, les lois d'équilibre utilisées sont la loi de Maxwell, la loi de

Saha et la loi de Guldberg - Waage. Le système doit contenir certaine équation appelée lois annexes (loi de neutralité électrique, loi de Dalton et la loi de conservation de la matière

Des résultats obtenus nous pouvons dire que la connaissance de la composition chimique d'un plasma pour tous les calculs et modélisations dans un plasma. Lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique les densités des différentes espèces présentes dans le plasma ne sont fonctions que de la température et de la pression .Elles ne sont plus indépendantes puisqu'elles sont liée par certains lois dites d'équilibre thermodynamique.

La présence de certain gaz dans un plasma dépend non seulement de gaz lui-même mais également du type de gaz additif.

L'outil numérique constitue une approche très efficace pour l'étude des plasmas thermiques. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (ETL) a souvent été considérée dans l'étude de ces milieux, bien que seule la description de la colonne du plasma satisfasse cette condition.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les calculs thermodynamiques appliqués aux plasmas thermiques sont des guides précieux pour la prévision des phénomènes physico-chimiques. En effet, ces calculs de la composition sont nécessaires pour la détermination des coefficients de transport et des propriétés thermodynamiques d'un gaz.. L'énergie thermique issue de l'arc provoque la dissociation des molécules de gaz et l'ionisation partielle de ses atomes.

Les réactions chimiques dans tel plasma sont nombreuses et complexes. Nous pouvons néanmoins expliquer le déplacement des réactions d'ionisation et de dissociation par la loi de gaz parfaits. En effet, pour une température donnée. Les réactions chimiques de dissociation et d'ionisation sont endothermiques.

Nous développent dans cette étude un modèle de calcul de la composition du plasma à l'état stationnaire avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée au recueil et au calcul des données nécessaires pour l'obtention de la composition du plasma. Les fonctions de partition des différentes espèces chimiques, les conditions de l'équilibre. A l'issue de ce travail préliminaire, nous avons constitué une base de donnés dont les champs d'utilisation vont au de la du cadre de travail.

Le calcul de la composition du plasma à l'équilibre du mélange CH₄-H₂ et CH₄-N₂ est nécessaire et important car il servira dans la suite à déterminer le coefficient d'émission nette et aussi les propriétés thermodynamique et celles de transport du ce plasma. Ce calcul consiste à déterminer la densité des différentes particules présentes dans le plasma. Le plasma est supposé en équilibre thermodynamique local pour des valeurs de température variant de 1500 à 300000 K, une pression atmosphérique et des pourcentages d'hydrogène et d'azote variables.

Nos conditions de température et de pression, on doit tenir compte des espèces moléculaires (C₂H₂, C₂, H₂ et N₂) qui sont présente jusqu'à des température de 5000 K. Au-delàs de cette température ce sont espèces atomique et ioniques (C, C⁺, C⁺⁺⁺, C⁺⁺⁺, H, H⁺, N, N⁺) qui deviennent majoritaire La résolution du système est réalisée par la méthode de Newton -

Raphson. Les fonctions de partitions utilisées dans le calcul sont calculées ou tirées de la littérature Dans ces conditions, les lois d'équilibre utilisées sont la loi de Maxwell, la loi de Saha et la loi de Guldberg - Waage. Le système doit contenir certaine équation appelée lois annexes (loi de neutralité électrique, loi de Dalton et la loi de conservation de la matière

Des résultats obtenus nous pouvons dire que la connaissance de la composition chimique d'un plasma pour tous les calculs et modélisations dans un plasma. Lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique les densités des différentes espèces présentes dans le plasma ne sont fonctions que de la température et de la pression .Elles ne sont plus indépendantes puisqu'elles sont liée par certains lois dites d'équilibre thermodynamique.

La présence de certain gaz dans un plasma dépend non seulement de gaz lui-même mais également du type de gaz additif.

L'outil numérique constitue une approche très efficace pour l'étude des plasmas thermiques. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (ETL) a souvent été considérée dans l'étude de ces milieux, bien que seule la description de la colonne du plasma satisfasse cette condition.

Références

Références

- [1]:M.N. Saha, phil. Mag,40,472(1920) et Proc.Roy. Soc.London,A 99 135 (1921).
- [2] Nabil IKHLEF MODELISATION NUMERIQUE D'UNE INSTALLATION CONVERTISSEUR –PLASMA D'INDUCTION EN VUE D'UNE COMMANDE OPTIMALE THESE DE DOCTORAT UNIVERSITE DE BATNA
- [3]: Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy, H.R.Griem, Phys.
- [4] :Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy, T.Fujimoto et R.W.P.McWhirter, Phys. review A, 42 (1990) 6588-6601.
- [5] Y.NAGHIZADEH-KASHANI Thèse de Doctorat, UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III, centre de physique des plasmas et de leurs applications de Toulouse-ESA5002, Septembre 1999
- [6] Y.CRESSAULT Thèse de Doctorat, UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III, centre de physique des plasmas et de leurs applications de Toulouse-UMR 5002, Novembre 2001 « PROPRIETES DES PLASMAS THERMIQUE DANS DES MELANGES ARGON- HYDROGENE-CUIVRE »
- [7] S.VACQUIE et al L'arc électrique, Collection « Sciences et technologie de l'ingénieur », 118(2000)
- [8] C.BREZINSKI Introduction à la pratique du calcul numérique
- [9] Propriétés des appareils de coupureYann Cressault : Laboratoire LAPLACE Master M1 SYGELEC
- [10] Bensenane Amel Calcul des coefficient de transport dans in plasma thermique formé d'un mélange Ch4-Ar et Ch4-H2 Thèse de doctorat
- [11] Pascal ANDRE .Etude de la composition et des proprietes thermodynamique des plaqsmas thermique a l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique
- [12] : J. AUBRETON "Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans des plasmas à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique : applications aux plasmas de mélange Ar-H2 et Ar-O2" Thèse d'état, Limoges, (1985).

- [13] : Y.NAGHIZADEH-KASHANI :Thèse de Doctorat, Université PAUL SABATIER, TOULOUSE III, centre de physique des plasmas et de leurs application de Toulouse-ESA 5002, Septembre 1999.
- [14]: PHYSIQUE ET INGENIERIE DES PLASMAS DE DECHARGE LABORATOIRE PLASMA ET CONVERSION D'ENERGIE, UMR 5213 118 ROUTE DE NARBONNE 31026 TOULOUSE CEDEX 9.
- [15] : Applications physico-chimiques des plasmas d'arc ;Laboratoire Céramiques

Nouvelles, LA 320, Université de Limoges, U.E.R. des sciences, 87060 Limoges Cedex,

France.UDE THERMODYNAMIQUE ET EXPÉRIMENTALE

[16] Etude thermodynamique et expérimentale du système CH₄-N₂ dans réacteur a plasma J.AMOUROUX et RAPAKOULIAS

Résumé

La connaissance de la composition chimique d'un plasma est nécessaire pour les calculs et modélisations dans les plasmas thermiques. En effet, a partir de la connaissance de cette composition on peut calculer les propriétés thermodynamiques, les coefficients de transport et les propriétés radiatives d'un milieu plasma .dans ce travail, on se propose d'étudier à l'équilibre thermodynamique l'influence de la pression et de la température et de la de la concentration d'azote et d'hydrogène dans un mélange gazeux CH4-N2 et CH4-H2 .on étudie tout particulièrement l'évolution de la densité des espèces créées dans ce plasma en fonction de la température (1500-30000k) et de la pression (1 bar -10 bar) pour des mélanges variables à l'équilibre thermodynamique ,lorsqu'on veut prendre un grande nombre d'espèce , deux grandes méthodes sont habituellement employées , l'une est basée sur la loi d'action de masse et l'autre sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs .nous avons opté dans notre étude pour la loi d'action de masse et la méthode de newton –Raphson . Les résultats obtenus montrent que lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique les densités des différentes espèces présentes dans le plasma ne sont fonctions que de la température et de la pression. Elles ne sont plus indépendantes puisque elles sont liées par certaines lois d'équilibre thermodynamique.

Mots clés : mélange gazeux équilibre thermodynamique, loi d'action de masse, équilibre chimique, méthode de newton raphson

Abstract

The knowledge of the chemical composition of plasma is necessary for the calculations and the modelling in thermal plasmas. From this composition we can calculate the thermodynamic properties, transport coefficients and the radiative properties of a plasma medium. In this work, we suggest studying the influence of thermodynamic equilibrium pressure and concentrations of azote and hydrogene in a gas mixture CH4-N2 et CH4-H2. We study quite particularly die evolution of the density of species. created in this plasma according to the temperature (1500 - 30000K) and of the pressure (1bar - 10 bar) for variable mixtures. In the thermodynamic equilibrium, when one wants to take into account a large number of species, two main methods are usually employed, one based on the law of mass action sud the other on die minimization of free enthalpy. We opted in our study for the law of mass action sud the Newton-Raphson. Ïbe results show that when the plasma is in thermodynamic equilibrium densities of different species present in plasma are functions of temperature and pressure. They are no longer independent because they are bound by certain laws of equilibriumthermodynamics.

Kay words: gas mixture- thermodynamic equilibrium- mass action law - chemical equilibrium- Newton / Raphson method

ملخص

معرفة التركيب الكيميائي للبلازما ضروري لإجراء العمليات الحسابية و النموذجية في البلازما الحرارية 0 من هذه التركيبة بيكننا حساب الخصائص الحرارية و تركيزات في النقل و الخصائص الاشعاعية لوسط البلازما في هذا العمل ، ونقترح لدراسة تأثير ضغط التوازن الحرارية و تركيزات في هذا البلازما بوصفها ندرس و خاصة تطور كثافة الأنواع في الخليط الغازي في التوازن وظيفتها من درجة الحرارة (3000-500) و الضغط (1 بار—10 بار) لخلائط مختلفة ، عندما يريد أحد أن يأخد في عين الإعتبار عدد كبير من الأنواع ، ويعمل عادة بطريقتين رئيستين ، واحدة استنادا إلى قانون العمل الجماعية و غير ها على التقليل من الطاقة الحرة . اخترنا في لدينا دراسة لقانون العمل الجماعية و طريفة رافسون نيوتن. وتظهر النتائج أنه عندما البلازما هي أنها لم تعد مستقلة لأنها ملزمة . في الكتافة التوازن الحرارية من الأنواع المختلفة الموجودة في البلازما هي وظائف في درجة الحرارة و الضغط بعض قوانين الديناميكا الحرارية التوازن

الكلمات الرئيسية: خليط الغاز – الحرارية التوازن –قانون العمل الجماعي التوازن الكيميائي طريقة رافسون نيوتن)