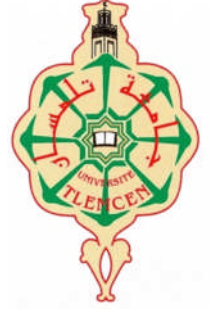


République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Abou-Bekr Belkaïd - Tlemcen
Faculté des Sciences



Département de Physique
Laboratoire de physique théorique



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option. Physique des gaz et des Plasmas

Thème

Etude des écarts à l'équilibre thermique dans les
plasmas d'arc

Présenté par :

Melle HAMDOUN Sabrina

Le mercredi 3 Juillet 2013

Devant le jury composé de MM.

- **Pr** INAL Mokhtar..... (Président)
- **Pr** LIANI Bachir..... (Encadreur)
- **Pr** LEMERINI Mostefa..... (Examineur)

Année universitaire : 2012-2013

Remerciements

Je remercie tout d'abord DIEU le tout puissant qui m'a éclairé le Bon chemin, et de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Le travail présenté a été réalisé au Laboratoire de Physique théorique. Je tiens à remercier l'ensemble des professeurs et les personnes que j'ai côtoyé tout au long de mes études et sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail.

Mes tous premiers remerciements sont adressés à Monsieur le professeur Bachir LIANI, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen, mon directeur de thèse qui a été présent pour moi au cours de la durée de thèse et au cours de cinq années d'étude, et qui a toujours été disponible aussi bien pour des questions scientifiques que personnelles et qui m'a permis de réaliser ce travail malgré les difficultés que j'ai pu rencontrer.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur M. INAL, professeur de l'université de Tlemcen, pour sa présence à ce jury et de bien avoir voulu le présider.

Je souhaite ensuite remercier Monsieur M. LAMERINI, professeur de l'université de Tlemcen, d'avoir examiné ce travail. Qu'il trouve ici ma plus sincère reconnaissance. Je le remercie également de m'avoir donné les premiers cours de bases sur les plasmas des décharges.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur Jean Denisse Parisse, pour leurs conseils avisés, leur compétence, leur patience, je vous remercie sincèrement pour toute l'aide que vous m'avez apporté.

Je tiens également à remercier un grand Monsieur, le professeur SARI Abdelhamid, pour son éternelle joie de vivre, sa générosité, ses compétences professionnelles et tous les échanges qui ont souvent dépassés le cadre scientifique.

J'ai également apprécié les moments passés avec les amis d'étude, je remercie: Nedjwa, Wafaa, Khadidja, Soher, Nesrine, Assia, et Zobida, sans oublier Mohammed et Zakaria.

Je voudrais saluer et remercier chaleureusement les doctorants Mr AILAS Ismail, Mr FATMI Abdelhamid, Melle AIT OUMEZIANE Amina et Docteur FAROUANI Karim, qui sont toujours disponible pour mes questions. Avec lesquels j'ai eu le plaisir de partager des moments rendus moins difficiles par leurs présences.

En dehors du cadre de cette thèse :

Je garderai des souvenirs inoubliables de ces cinq années passées à Tlemcen avec mes amies dans la cité universitaire de Chetouane : Siham, Nedjwa, Dounia, Amina, Souad, Chahrazed, Hizia, Soumia, sans oublier Wiam Zahdour...j'ai passé des moments agréables avec vous... Merci pour votre amitié!

Mes pensées vont également à ma famille. Je les remercie de leurs encouragements tout au long de mes études, et surtout, la lumière de ma vie mes chers parents, qui me donnent la force de continuer jusqu'au bout et grâce à eux ce travail a été réalisé...

Je vous souhaite une bonne lecture !

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas.....	4
I-1 Introduction.....	5
I-2 Définition d'un plasma.....	5
I-3 Notions fondamentales.....	6
I-3-1 La densité électronique.....	6
I-3-2 La température électronique.....	7
I-3-3 Degré d'ionisation.....	7
I-3-4 La longueur de Debye.....	7
I-4 Méthodes de production.....	8
I-5 Classification des plasmas.....	9
I-6 Applications des plasmas.....	10
I-7 Conclusion.....	12
Chapitre II : Les plasmas thermiques.....	13
II-1 Introduction.....	14
II-2 Aspect historique.....	14
II-3 Production des décharges électriques.....	15
II-4 Les différents régimes d'une décharge électrique.....	16
II-5 Classification des plasmas de décharge.....	17
II-6 L'arc électrique.....	19
II-6-1 Définition de l'arc électrique.....	19
II-6-2 Amorçage d'un arc électrique.....	20
II-6-2-1 Transition continue.....	20
II-6-2-2 Contact.....	20
II-6-2-3 Surtension.....	20
II-6-3 La colonne d'arc.....	20

II-6-4 Extinction de l'arc.....	21
II-7 Domaine d'application des arcs électriques.....	21
II-7-1 Appareils de coupure.....	22
II-7-2 Lampes à arc.....	22
II-7-3 Métallurgie.....	23
II-8 Conclusion.....	23
Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique.....	24
III-1 Introduction.....	25
III-2 L'équilibre thermodynamique.....	25
III-3 Équilibre Thermodynamique Complet (ETC).....	25
III-4 Lois vérifiées par un plasma à l'ETC.....	26
III-4-1 Loi de distribution de Maxwell.....	26
III-4-2 Loi de Boltzmann.....	26
III-4-3 loi de Saha-Eggert.....	27
III-4-4 Loi de Guldberg-Waage.....	27
III-4-5 Loi de Planck.....	28
III-5 Equilibre thermodynamique local.....	28
III-6 Composition d'équilibre.....	30
III-6-1 Loi de neutralité électrique.....	30
III-6-2 Loi de Dalton.....	30
III-6-3 Loi de conservation de la quantité de la matière.....	31
III-7 Résolution du système.....	31
III-8 Conclusion.....	34

Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique.....	35
IV-1 Introduction.....	36
IV-2 Fonction de partition des espèces présente dans un plasma en équilibre.....	36
IV-2-1 Fonction de partition de translation.....	37
IV-2-2 Fonction de partition de réaction.....	37
IV-2-3 Fonction de partition interne.....	38
IV-3 Composition d'un plasma.....	40
IV-4 Méthodes de calcul de composition.....	40
IV-5 Condition générale d'équilibre.....	40
IV-5-1 Equilibre d'ionisation : Loi de Saha - Eggert.....	42
IV-5-2 Equilibre de dissociation : Loi de Guldberg - Waage.....	43
IV-6 Plasma en déséquilibre thermique.....	44
IV-7 Fonctions de partition - plasma en déséquilibre thermique.....	44
IV-7-1 Fonction de partition de translation.....	45
IV-7-2 Fonction de partition de interne	45
IV-7-3 Fonction de partition réaction	46
IV-8 Résolution de la composition d'un plasma hors équilibre.....	47
IV-9 Conclusion.....	49
Conclusion générale.....	50
Références.....	52

INTRODUCTION

GENERALE

► *Introduction générale*

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux constitués de molécules ou d'atomes neutres, d'ions positifs et d'électrons. L'ensemble est supposé électriquement neutre. Leurs applications technologiques sont variées et diverses, à titre d'exemple, on peut citer : les appareils de coupures et disjoncteurs, la métallurgie, le traitement des déchets, la projection thermique, la production des nanotubes de carbone.

Pour maîtriser et contrôler ces procédés basés sur les plasmas, on a intérêt de connaître certaines propriétés de ces plasmas telles que les phénomènes de transport, les propriétés thermodynamique et radiative. Ces calculs sont très développés dans le cas de l'équilibre thermodynamique.

Dans un milieu en Equilibre Thermodynamique Local (ETL), les particules ont toutes la même énergie cinétique moyenne et on peut définir une température unique pour l'ensemble des espèces chimiques du mélange. Dans ces conditions, la composition du plasma ne peut évoluer librement puisqu'elle doit respecter les lois imposées par l'équilibre thermodynamique et qu'elle est assujettie à certaines contraintes (neutralité électrique et conservation de la pression et des proportions atomiques du mélange).

D'un autre côté, on sait aujourd'hui que l'ETL n'est plus valide dans certaines zones du plasma : au proche voisinage des électrodes (gaines cathodique et anodique) et des parois (tuyères de torche ou buses de disjoncteurs), et dans les zones périphériques externes de l'arc où les phénomènes de turbulence et de pompage du gaz froid environnant jouent un rôle important. L'ETL peut également être mis en défaut lors de la phase d'extinction de l'arc ou au sein de la colonne de plasma dans les cas d'arcs de faible puissance. La température sur l'axe du plasma reste alors relativement faible et les collisions ne sont pas suffisamment efficaces pour assurer une équipartition de l'énergie entre les différentes espèces chimiques. Les électrons ont alors une température cinétique T_e supérieure à celle des espèces lourdes T_g .

Le calcul de la composition est nécessaire pour la détermination des coefficients de transport et des propriétés thermodynamiques. A l'équilibre thermodynamique, lorsque l'on veut prendre en compte un grand nombre d'espèces, la méthode qui est habituellement employée, est basée sur la loi d'action de masse fondée par **Cato Guldberg** et **Peter Waage**. La résolution des équations obtenues est assurée par méthode de Newton-Raphson, tandis que

► *Introduction générale*

la minimisation de l'enthalpie libre utilise les multiplicateurs de Lagrange. Cette dernière étant au niveau numérique, plus puissante [1][2].

Le but du travail présenté ici a consisté à étudier les bases physiques et les méthodes numériques associées permettant d'obtenir la composition d'un plasma d'arc à l'équilibre et hors d'équilibre thermique.

Nous avons articulé notre mémoire autour de quatre chapitres:

Le premier chapitre est une introduction visant à présenter le domaine de la physique des plasmas, on citera les différents types des plasmas ainsi les divers applications correspondantes.

Le deuxième chapitre, comportera une partie assez importante sur les décharges électriques, et les plasmas d'arc, il sera une vocation purement introductive, nous commencerons par une présentation des quelques notions physiques fondamentales sur les décharges par plasmas ainsi des différents types de décharges plasmas.

Le troisième chapitre détaillera les deux types de l'équilibre thermique, l'Equilibre Thermodynamique Complet (ETC) et l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL), et nous décrirons les lois qui seront vérifiées pour chaque cas.

Dans le quatrième chapitre, nous montrerons, tout d'abord, les différentes méthodes qu'on peut avec elles, calculer la composition d'un plasma à l'équilibre et hors d'équilibre thermique, dans le but de comprendre le comportement des densités des différentes particules présentes dans un plasma. Enfin nous clôturerons ce chapitre par une synthèse des résultats numériques obtenus.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale qui synthétise les résultats obtenus et donne un aperçu de perspectives qui peuvent être développées pour mieux comprendre ce sujet.

Chapitre I :
Généralités sur la
physique des plasmas

► *Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas*

I-1 Introduction :

Dans la nature, les plasmas constituent le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Le terme plasma fut introduit par Langmuir pour désigner le gaz ionisé produit dans une décharge électrique et caractérisé par le comportement des particules chargées (électrons et ions).

Ils existent soit à l'état naturel (couronne solaire, Soleil, intérieur des étoiles, ionosphère, intérieur des naines blanches...), soit en laboratoire où ils sont généralement produits par des décharges électriques.

Dans ce chapitre, on va donner une brève introduction sur les plasmas, avec des définitions et des généralités de bases, ainsi une brève description des mécanismes de création de ces plasmas.

I-2 Définition des plasmas :

La matière connue de l'univers est composée à plus de 99 % de matière à l'état de plasma. A l'état naturel le plasma se retrouve sous différentes formes dans l'univers : les étoiles, le soleil, la matière interstellaire en font partie. Sur terre les plasmas à l'état naturel sont quant à eux plus rares : la flamme, les aurores boréales et la foudre en sont des exemples. Mais de nombreux plasmas sont développés en laboratoire car ils possèdent des propriétés singulières permettant des applications dans de très nombreux domaines [3].



Figure I.1 : Au début de l'Univers, tout était plasma [4].

► *Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas*

Le plasma est un mélange d'électrons, d'ions et de particules neutres. Étant donné que les électrons ont une masse beaucoup plus faible que celle des autres particules :

$$\frac{m_H}{m_e} = 1836$$

Avec m_H masse d'un atome d'hydrogène, m_e masse de l'électron.

Les ions et les neutres sont appelés les particules lourdes.

Les électrons, du fait de leur faible masse, sont beaucoup plus rapides que les particules lourdes. Compte tenu de l'énergie importante des particules dans un plasma, les particules lourdes, ou tout du moins certaines d'entre elles, peuvent se trouver dans un état excité pendant des temps de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} s. Elles se désexcitent vers un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon. Cette émission de photons est en grande partie responsable de la luminosité du plasma et, en quelque sorte, sa « signature ».

Le mélange : photons, électrons, ions et neutres (dans leurs états fondamentaux ou excités) ne peut être qualifié de plasma que si les charges positives et négatives s'équilibrent, c'est-à-dire si le plasma est globalement électriquement neutre.

Cette propriété est connue sous le nom de quasi-neutralité. Cependant, au voisinage d'une particule chargée (sphère de Debye) ou d'une surface (zone de gaine), la neutralité électrique n'est plus satisfaite. Contrairement à un gaz, un plasma est donc un conducteur électrique du fait de la présence des particules chargées libres [4].

I-3 Notions fondamentales :

I-3-1 Densité électronique :

La densité électronique n_e est le nombre d'électrons libres par unités de volume (cm^{-3}).

► Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas

I-3-2 La température électronique :

T_e est la température électronique qui correspond à la température absolue en *Kelvin* ($^{\circ}K$) des électrons. On utilise aussi parfois l'énergie électronique $k_B T_e$ (en électron-volt eV) avec k_B la constante de Boltzmann, sachant que $1k_B T_e \approx 1,14 \times 10^4 K$.

I-3-3 Degré d'ionisation :

Il est défini par la quantité α :

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n} \quad (\text{I-1})$$

Avec $n_e = n_i = n$ densité (nombre de particules par unité de volume) des électrons, égale à celles des ions, n_0 densité des neutres.

Un plasma est dit faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$.

❖ Dans un plasma faiblement ionisé, quelques ions et électrons se déplacent au milieu d'innombrables particules neutres. Ce sont alors les collisions binaires entre un électron (ou un ion) se déplaçant sous l'effet du champ électrique et une particule neutre qui déterminent la dynamique des particules ionisées [5].

❖ Les plasmas fortement ionisés ($\alpha > 10^{-4}$) peuvent être :

— *sans interactions entre les particules*, c'est-à-dire qu'ils sont fortement dilués (par exemple, le vent solaire) et les particules chargées suivent sans collisions une trajectoire essentiellement déterminée par les champs électromagnétiques externes.

— *avec interactions*; on démontre alors qu'un électron particulier peut être considéré comme en interaction avec un grand nombre d'autres particules chargées, c'est-à-dire que ce sont les interactions coulombiennes, dites collectives, qui déterminent essentiellement la dynamique du plasma.

I-3-4 La longueur de Debye :

Étant donné les forces de Coulomb agissant sur les particules chargées, un ion positif est en moyenne entouré par plus d'un électron. Ce nuage d'électrons produit un effet d'écran de la charge positive de l'ion. Cette accumulation de charges négatives autour de l'ion représente

► Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas

alors une charge d'espace nette négative, c'est-à-dire une déviation à la neutralité électrique, ce qui est le cas au-delà du nuage d'électrons. Ce nuage d'électrons correspond à la sphère de Debye. Ces sphères de Debye sont, par nature, dynamiques et se « surchappent » (c'est-à-dire qu'elles se recouvrent les unes les autres).

Donc on a:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_{e0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-2})$$

Longueur de Debye dépend essentiellement de la densité des électrons et varie de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la température des électrons T_e .

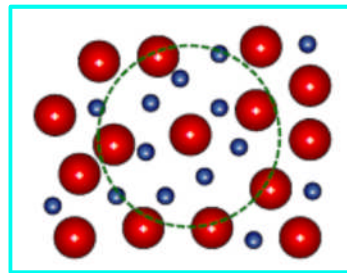
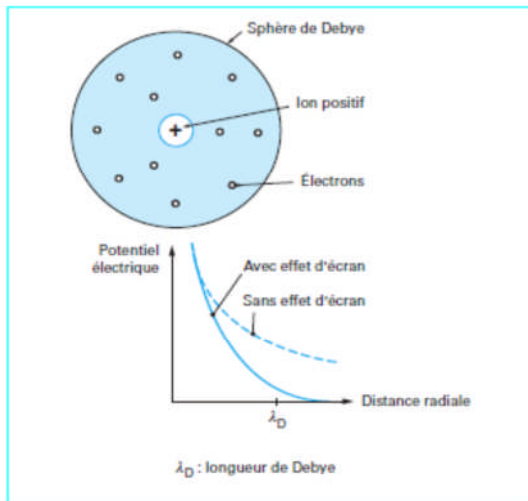


Figure I.2: Sphère de Debye et évolution du potentiel de Coulomb avec et sans effet d'écran.

I-4 Méthodes de production

Très souvent deux catégories de plasmas sont définies : les plasmas naturels et les plasmas créés par l'homme. Ils sont produits dans une gamme de pression si importante qu'on les caractérise généralement en fonction de la température des électrons T_e et de la densité des électrons n_e [4].

. *Les plasmas naturels* composent 99 % de l'Univers et les premiers connus furent la foudre et les aurores boréales.

Les plasmas créés par l'homme peuvent être générés en faisant passer un courant électrique à travers un gaz. Comme les gaz à température ambiante sont d'excellents isolants,

► *Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas*

il convient de générer un nombre suffisant de porteurs de charge pour rendre le gaz conducteur. Cela est connu sous le nom de phénomène *de claquage électrique* et peut être accompli de différentes manières (le claquage crée un chemin conducteur entre une paire d'électrodes et induit une décharge dans le gaz) [6].

La génération des plasmas par apport d'énergie électromagnétique n'est pas le seul processus de création des plasmas. L'apport direct de chaleur par élévation de la température (plasmas thermiques) ou par absorption de photons énergétiques (photo-ionisation) sont deux autres exemples de processus générateurs de plasmas.

Naturellement les plasmas peuvent être produits aussi par la focalisation de faisceaux laser, par des ondes de choc, par des flammes éventuellement dopées avec des matériaux facilement ionisables [MagnétoHydroDynamique (MHD)], par la fission ou la fusion nucléaire.

I-5 Classification des plasmas :

- *Plasmas froids hors équilibre thermodynamique :*

C'est un plasma froid ou faiblement ionisé qui n'est en équilibre thermodynamique et dont seuls les électrons sont chauffés. Ces plasmas induits électriquement sont appelés « décharges » et à cause de leurs basses températures, ils sont quelquefois assimilés aux plasmas froids. Dans le plasma froid, le degré d'ionisation est inférieur à 10^{-4} [7].

Ces plasmas non thermiques sont naturellement caractérisés par plusieurs températures. La température des électrons T_e est très grande devant celle de gaz T_g qui reste assez proche de la température ambiante, il y a également une température des ions qui peut être assez grande par rapport à celle du gaz surtout à basse pression ainsi qu'une température propre aux états excités notamment les états vibrationnels qui sont un réservoir d'énergie souvent à l'origine de la dynamique du gaz provoquée au sein de ces plasmas froids non-thermiques.

$$T_e \gg T_n \text{ et } T_e > T_i > T_n$$

- *Plasmas thermiques*

Les plasmas produits dans les arcs électriques ou dans des étincelles et des flammes se trouvent dans un état très proche de l'équilibre thermodynamique local, on peut l'appeler aussi les plasmas thermiques. Le gaz est chauffé à une température suffisamment élevée pour une

► *Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas*

ionisation partielle ou complète. Les espèces présentes sont alors en équilibre thermique les unes avec les autres [8], telles que :

$$T_e \sim T_i \sim T_n$$

Les plasmas thermiques sont caractérisés par une seule température de gaz T_g , les autres températures des électrons T_e , des ions T_i et des neutres T_n étant proches, voire égale à celle de gaz.

- *Plasmas chauds*

Les plasmas de fusion thermonucléaire sont totalement ionisés, formé uniquement d'ions et d'électrons dont la température peut atteindre plusieurs dizaines de millions de degrés. Ils peuvent atteindre un état très proche de l'équilibre thermodynamique local,

Les plasmas utilisés dans les réacteurs à fusion sont du type thermique. L'un des désavantages des plasmas thermiques est leur caractère destructif par leur température élevée au contact des matériaux [7].

Ce plasma se caractérise par le comportement collectif de ses composantes électriquement chargées, sous l'effet des forces d'interaction coulombiennes à longue portée. Ces phénomènes collectifs se traduisent notamment par l'apparition de comportements électrostatiques oscillatoires et instables. Par exemple, les plasmas magnétisés comme ceux que l'on trouve largement dans l'univers ou que l'on crée dans les expériences de fusion magnétique [9]. Et pour les plasmas chauds de laboratoire on peut parler aussi sur les tokamaks, le confinement du plasma est obtenu par de forts champs magnétiques dont les lignes de courant s'entourent sur un tore [10].

I-6 Applications des plasmas:

Les applications des plasmas peuvent être classifiées schématiquement en considérant le plasma comme un convertisseur de l'énergie électromagnétique reçue en diverses autres formes d'énergie (Figure I.3). Citons en particulier :

- la conversion « énergie électromagnétique/énergie lumineuse » où l'on tente d'optimiser un processus d'excitation électronique particulier qui conduira à l'émission de photons (éclairage, écrans à plasmas, lasers X à plasma ...)

► Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas

- la conversion « énergie électromagnétique/énergie cinétique » où le plasma est utilisé en tant que source de particules chargées (sources d'ions, faisceaux d'électrons, propulsion ionique ...)
- la conversion « énergie électromagnétique/énergie chimique » où l'on exploite le fait qu'un plasma peut être la source d'espèces chimiquement actives (traitement des matériaux, stérilisation, dépollution ...) [11].

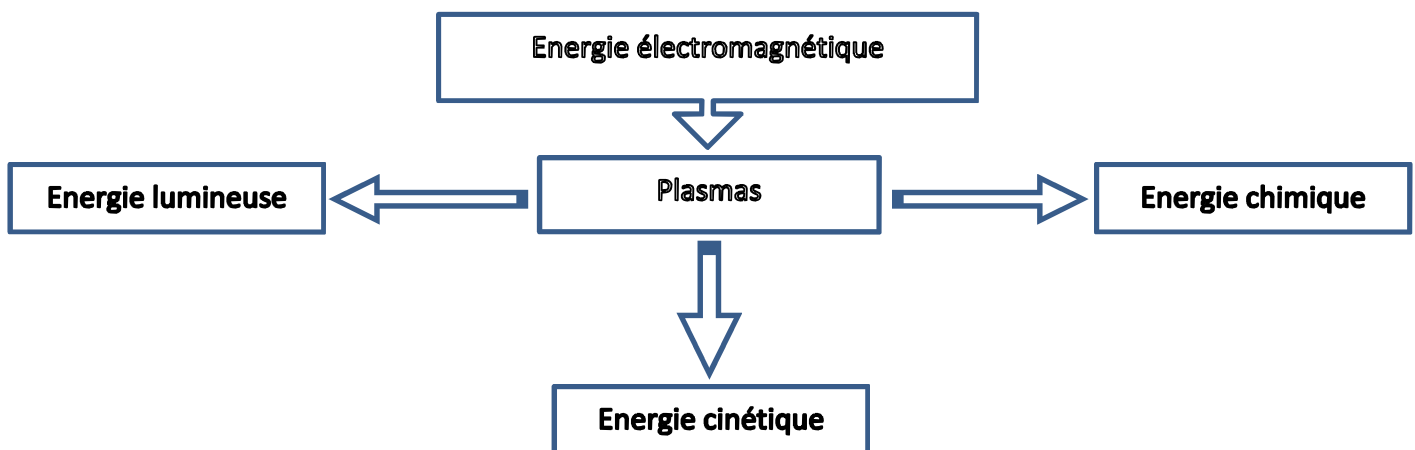


Figure I.3 : Classification des applications des plasmas [11].

La principale application des plasmas chauds, encore en développement, consiste en la production d'énergie par fusion thermonucléaire contrôlée d'éléments légers. Compte tenu des températures d'amorçages nécessaires aux réactions de fusion, l'utilisation de réacteurs à parois matérielles n'est pas envisageable, de sorte que le confinement par champs magnétiques (Tokamaks) ou par laser (fusion inertielle) semble une des seules voies possibles de production d'énergie par fusion [11].

► *Chapitre I : Généralités sur la physique des plasmas*

I-7 Conclusion :

Lorsqu'ils sont constitués de photons, d'électrons, d'ions et de particules neutres, dans leurs états fondamentaux ou excités, les mélanges gazeux sont qualifiés de plasma à condition que les charges présentes s'équilibrent de façon à ce que le milieu soit électriquement neutre.

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions simples sur les plasmas, la définition et les principales méthodes de production. Nous avons ensuite évoqué la classification des plasmas. Enfin, nous avons abordé les différentes applications des plasmas.

Chapitre II :
Les plasmas
thermiques

► *Chapitre II : Les plasmas thermiques*

II-1 Introduction :

De nos jours, les décharges électriques dans les gaz suscitent un regain d'intérêt qui tient à leurs applications potentielles ou déjà mises en œuvre au laboratoire et dans l'industrie. Ces applications utilisent tout ou partie des espèces présentes dans le plasma, électrons, ions, espèces neutres réactives qui sont les agents d'une physico-chimie de volume ou de surface peu coûteuse en énergie.

Les progrès réalisés simultanément dans la modélisation numérique et dans les techniques de caractérisation expérimentale rendent plus aisé aujourd'hui le choix d'une décharge et la maîtrise de sa phénoménologie, en fonction du but recherché.

Notre étude se base sur l'arc électrique, c'est pour ça, dans ce chapitre, nous donnerons une partie assez détaillée pour la décharge électrique et la décharge d'arc, dans laquelle on citera les différents régimes de décharge ainsi les différents types des plasmas de décharge, et sans oublier les principales applications de l'arc électrique.

I-2 Aspect historique :

L'étude scientifique des décharges électriques a commencé au XVIIIème siècle par l'observation expérimentale d'étincelles produites par des générateurs électrostatiques et des éclairs d'orages.

Ensuite l'invention de piles suffisamment puissantes a permis à **V.V. Petrov** de produire le premier arc électrique en 1803 dans l'air.

Lorsque, au cours de l'année 1813, le physicien anglais **Humphrey Davy** fit fonctionner le premier arc électrique artificiel (par opposition à l'éclair de la foudre), il venait d'ouvrir la porte à un immense champ d'applications. En effet, les ingénieurs ont rapidement compris le parti qu'ils pouvaient tirer d'un phénomène capable de transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse intense, de créer un milieu à très haute température et d'être un réacteur de choix pour certaines applications chimiques, et ce fut **Michael Faraday** qui, entre 1831 et 1835, découvrit et commença l'étude des décharges lumineuses en utilisant des tubes contenant des gaz à une pression de l'ordre de 100 Pa sous 1000 Volt.

► *Chapitre II : Les plasmas thermiques*

Dès 1844, le physicien français **Léon Foucault** mettait au point une lampe à arc à haut flux pour des expériences de physique. En 1862, **Marcellin Berthelot** réalisait la synthèse de l'acétylène en atmosphère d'hydrogène. En 1880, **Louis Clerc** eut l'idée de remplacer la flamme d'un chalumeau par le plasma d'un arc électrique pour les applications au soudage.

Ainsi, dès 1880, les trois propriétés fondamentales de l'arc électrique (*flux radiatif intense, flux thermique élevé, possibilité de favoriser les réactions chimiques*) avaient reçu des applications.

La physique des décharges électriques dans les gaz a permis à la physique atomique de faire ses premiers progrès avec les travaux de **William Crookes** et de **Thomson**, avec en particulier la mise en évidence du rôle fondamental des électrons dans la décharge et la mesure du rapport e/m . Vers 1900, un élève de Thomson, **Townsend**, réalisa la première modélisation d'une décharge, correspondant au cas de la décharge luminescente en champ uniforme. **Langmuir** travailla aussi sur ces décharges et introduisit le concept du plasma. Au cours du XX^{ème} siècle on passa à l'exploration des décharges électriques en fonction de la fréquence, tandis que la modélisation progressait en raison du développement d'applications de plus en plus nombreuses des décharges.

Il est remarquable que ces réalisations n'aient été que le fruit de l'intuition et du savoir-faire, car réalisées en dehors de toute théorie préconçue des phénomènes physiques. Ces découvertes, ces inventions, ces idées nouvelles ouvraient la voie à l'utilisation industrielle des plasmas thermiques [12].

II-3 Production des décharges électriques :

Dans la vie quotidienne, les gaz sont connus pour être des isolants électriques. Cela vient du fait qu'ils ne contiennent que des espèces neutres (des molécules et des atomes). Par contre, en présence d'un champ électrique assez intense, ils peuvent devenir conducteurs. Un événement extérieur, par exemple le rayonnement cosmique, peut créer des électrons qui sont accélérés par le champ électrique appliqué et qui peuvent alors ioniser les molécules du gaz par impact. Cette création de charges électriques fait passer le gaz à l'état conducteur. Il en résulte donc la création d'un gaz partiellement ionisé contenant n_g neutres, n_p ions positifs et n_e électrons par unité de volume. [12]

► Chapitre II : Les plasmas thermiques

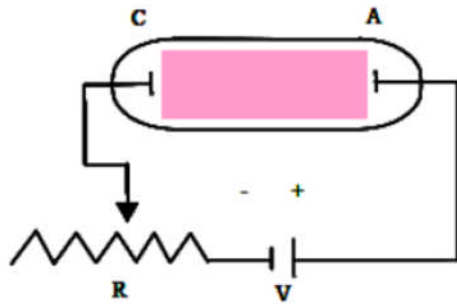


Figure II.1 : Configuration initiale du circuit électrique utilisé pour la réalisation et l'étude des décharges électriques. Le circuit est composé d'une source de tension V , d'une résistance variable R , qui permet de contrôler et de limiter le courant

II-4 Les différents régimes d'une décharge électrique :

Le premier régime : correspond aux décharges non autonomes. La décharge ne peut exister qu'en présence d'un moyen extérieur, souvent une source lumineuse, assurant la production d'électrons primaires à la cathode par effet photoélectrique.

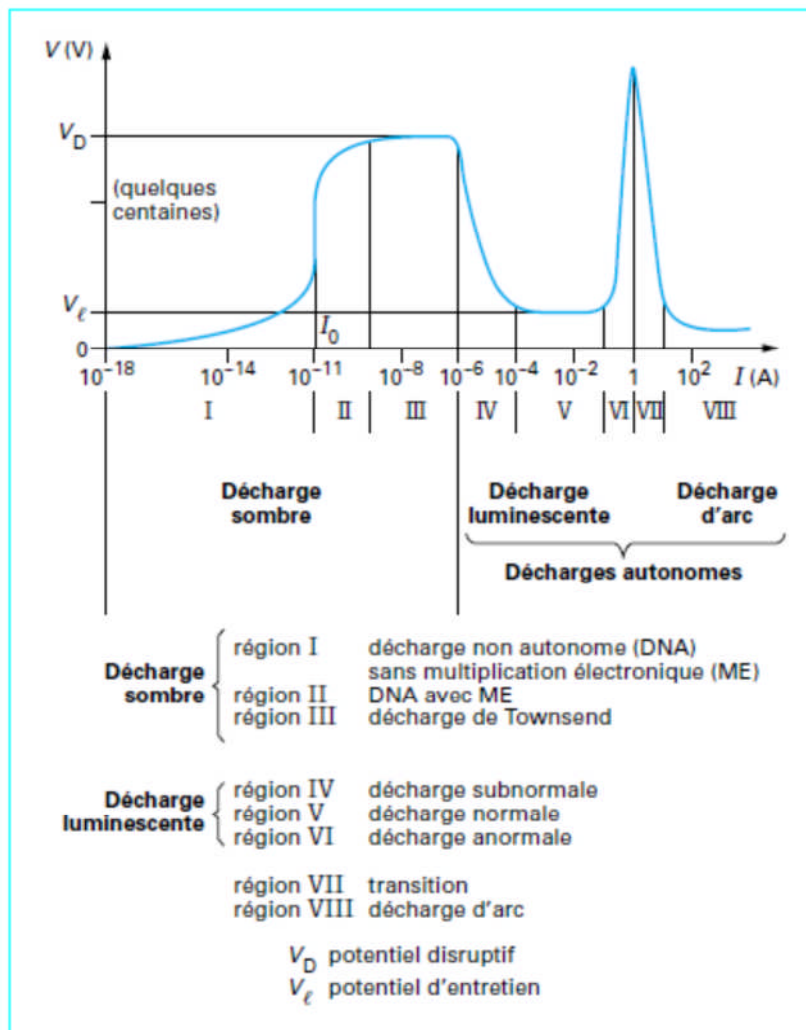


Figure II.2 : Caractéristique courant-tension et différents régimes de la décharge à courant continu

[13] [14] [15].

► *Chapitre II : Les plasmas thermiques*

Le second régime : correspond à ce que l'on appelle les *décharges de Townsend*. Il est caractérisé par une croissance quasi-verticale du courant pour une valeur de tension appelée tension disruptive. Cette croissance correspond au passage d'un régime où la multiplication des électrons est principalement gouvernée par l'ionisation par impact d'électrons sur les molécules du gaz à un régime où l'essentiel de la multiplication est assurée par l'augmentation du flux d'électrons extraits par bombardement ionique de la cathode. Dans le régime de Townsend, la charge d'espace générée par le plasma est faible et le champ électrique reste égal au champ Laplacien.

Le troisième régime : correspond aux *décharges luminescentes*. Dans le cas des basses pressions considérées, ces décharges sont également généralement entretenues par un mécanisme de type Townsend. La grande différence qu'elles présentent avec les décharges dites de Townsend réside dans le fait que c'est le champ de charge d'espace et non pas le champ Laplacien qui gouverne la dynamique des espèces chargées.

Le quatrième régime : correspond au régime d'arc (région VIII). Celui-ci est caractérisé par une très faible tension de maintien (quelques dizaines de volts), de fortes densités de courant et un échauffement important de la décharge dont la température peut facilement atteindre plusieurs milliers de Kelvin. Le maintien du régime d'arc est également gouverné par des processus élémentaires à la cathode. Ces processus très complexes sont cependant différents de ceux rencontrés dans le cas des décharges luminescentes. On cite souvent des effets comme l'effet thermoionique, l'émission de champ, ..., etc. Le maintien d'un régime d'arc impose également de fortes contraintes sur l'alimentation électrique qui doit pouvoir assurer la circulation de courants forts [16] [17] [18].

II-5 Classification des plasmas de décharge :

On peut classer les plasmas de décharge suivant des différents paramètres comme la densité et la température ou le degré d'ionisation et la densité de puissance.

Une classification usuelle des plasmas de décharge utilise le diagramme $n_e(T_e)$ (Densité et température) de la figure II.3. La densité électronique joue, à l'évidence, un rôle dominant dans les processus d'excitation et de transport. Associée à la température électronique, elle permet le tracé des droites $\lambda_D = Cte$ qui fixent le volume minimal à considérer pour qu'il y

► Chapitre II : Les plasmas thermiques

ait neutralité électrique. Elle permet aussi de déterminer le degré d'équilibre thermodynamique, en utilisant la relation:

$$10^{11} \leq \frac{n_{eL}}{T_e^2 V_I^3} \leq 10^{12} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- n_{eL} densité électronique limite (cm^{-3}), au-delà de laquelle il y a équilibre thermodynamique local (ETL),
- V_I potentiel d'ionisation du gaz,
- T_e exprimé en kelvins.

Parmi les types de décharges les plus courants qui apparaissent sur la figure II.3, la condition $n_e > n_{eL}$ n'est donc réalisée que pour certaines décharges micro-ondes ou certaines décharges d'arc que l'on qualifie alors de plasmas thermiques. [19]

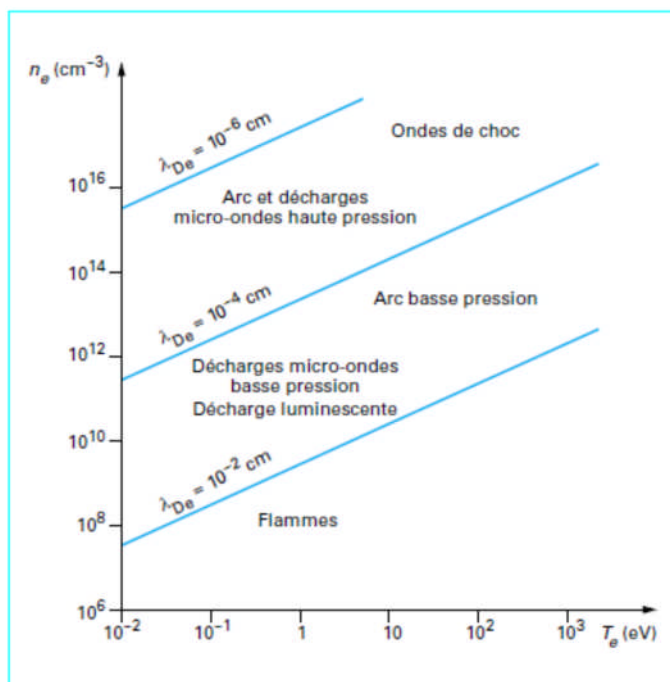


Figure II.3: Densité et température électroniques de décharges usuelles et droites correspondant à une valeur constante de la longueur de Debye. [19]

A titre d'exemple, la figure II.4 illustre le passage progressif d'un arc à l'équilibre thermodynamique lorsque le courant ou la pression augmente [20].

► Chapitre II : Les plasmas thermiques

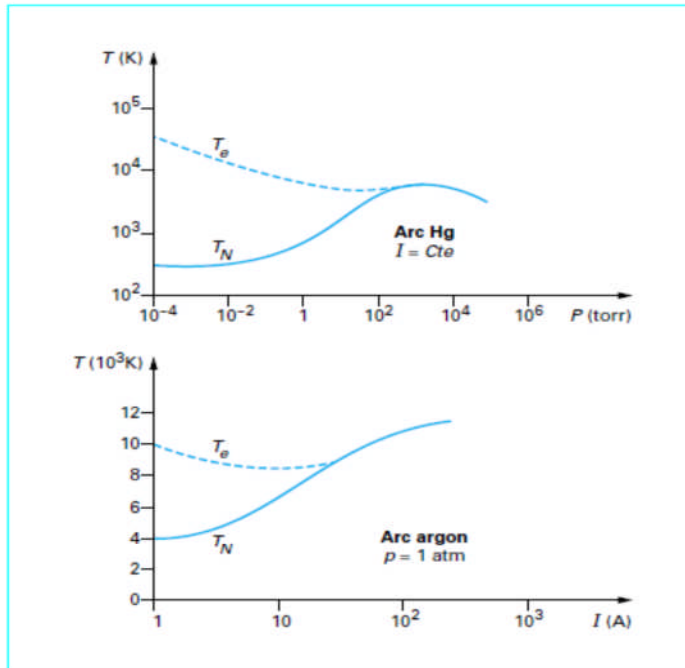


Figure II. 4 : Evolution de la température des électrons (T_e) et des neutres (T_N) dans une décharge d'arc à pression et à courant variables. [20]

II-6 L'arc électrique :

L'arc électrique est un des moyens les plus utilisés pour créer des plasmas thermiques artificiels. Ils sont actuellement présents dans de nombreux procédés et systèmes, ou dans des configurations destinées à des applications plus fondamentales.

II-6-1 Définition de l'arc électrique :

Bien qu'il soit possible de trouver des exceptions à toute définition trop précise, on admet généralement que le nom d'arc électrique est associé à une décharge à forte densité de courant pour laquelle les processus thermiques sont dominants.

L'émission des électrons à la cathode à partir de sites émissifs généralement rassemblés en un spot est également une caractéristique de ce type de décharge. Les phénomènes aux électrodes ont une importance suffisante pour que certains aient classé les divers types d'arcs en fonction du processus dominant d'émission [21].

Ils existent pour les conditions suivantes:

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

► *Chapitre II : Les plasmas thermiques*

II-6-2 Amorçage d'un arc électrique :

Il existe trois grandes méthodes pour amorcer un arc électrique [12]:

II-6-2-1 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 thermoélectronique devient majoritaire. On arrive ainsi, d'une manière continue, à passer d'une décharge luminescente à un arc électrique.

II-6-2-2 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'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.

II-6-2-3 Surtension :

Lorsque la tension appliquée entre deux conducteurs dépasse la tension de claquage, la présence d'un électron germe conduit à une multiplication des charges par collisions dans un processus complexe où les phénomènes radiatifs sont impliqués. Une décharge se forme très rapidement entre les électrodes et dégénère en arc de façon irréversible si la source d'alimentation ne limite pas le courant. On obtient alors un arc par phénomène d'avalanche. C'est le phénomène des contournements d'isolateurs et, dans une certaine mesure, de l'éclair de la foudre [12].

II-6-3 La colonne d'arc :

La colonne positive est la partie inter-électrode, 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 charges négatives se neutralisent à l'échelle macroscopique:

► Chapitre II : Les plasmas thermiques

$n_e = n_i = n$; elles sont animées de vitesses d'agitation thermique grande devant leurs vitesse (diffusion de concentration ou entraînement par le champ). La densité électronique dans cette zone supérieure à $10^{20}m^{-3}$, est maintenue par la haute température régnant dans cette région, supérieure à 10000 K et l'échange de l'énergie avec l'extérieur se fait par convection, conduction, rayonnement et ablation.

Les propriétés de la colonne d'arc sont différentes de celles de la colonne lumineuse tant que la densité de courant n'est pas très élevée et que la pression ne dépasse pas 0,1atm (arc à basse pression) [21].

II-6-4 Extinction de l'arc :

Quand on annule le champ électrique entre les électrodes, le courant disparaît, mais le plasma subsiste encore quelque temps. Le temps de subsistance dépend de la vitesse de recombinaison électrons - ions et du refroidissement du gaz. Au départ, on suppose que toutes les particules sont à la même température. Un bilan d'enthalpie donne, au final, (en supposant $\frac{dp}{dt} = 0$, c'est-à-dire que la pression ne varie pas dans le temps) l'équation :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p v \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{II-2})$$

Avec: ρ la masse volumique, c_p la capacité calorifique à pression constante, v la vitesse des particules et λ la conductivité thermique. On peut résoudre cette équation numériquement pour obtenir les variations de $T(t)$.

II-7 Les applications des arcs électriques :

Les nombreuses applications de l'arc électrique (et plus généralement des plasmas thermiques) sont, pour la plupart anciennes dans leur principe. Ainsi, malgré l'aspect très novateur de certains procédés récents – en particulier la projection par plasma –, l'effort a été essentiellement réalisé sur l'amélioration et l'optimisation des applications existantes. Nous n'en donnerons ici que les grands principes [22] [23].

► *Chapitre II : Les plasmas thermiques*

II-7-1 Appareils de coupure :

Le principe de fonctionnement d'un disjoncteur est simple. L'ouverture du circuit se fait par séparation de contacts. Un arc se forme avec l'amorçage par contact.

II-7-2 Lampes à arc :

C'est au cours des années 20 que les lampes au mercure à haute pression et les tubes fluorescents vinrent apporter une technique différente de celle dont l'usage s'était universellement répandu : la lampe à incandescence. Depuis, les ingénieurs et les chercheurs n'ont cessé d'améliorer la qualité, la fiabilité et le rendement des lampes à décharge. Notons cependant que, compte tenu de leur coût relativement faible et de leur facilité d'emploi, les lampes à incandescence resteront encore longtemps les plus utilisées pour l'usage domestique.

En particulier, dans les lampes à décharge, le choix des atomes émetteurs est très important puisque le rayonnement émis est discontinu, contrairement aux lampes à filament. Cependant les contraintes d'ordre physiologique ne sont pas les seules à résoudre. Les difficultés technologiques pour la réalisation matérielle des lampes sont tout aussi considérable : nécessité de réaliser une enveloppe transparente, étanche, chimiquement compatible avec le gaz excité, résistante à la chaleur et aux chocs thermiques ; possibilité de réaliser des passages d'électrodes émissives, chimiquement stables, etc [22].

Le rôle de l'arc est de convertir l'énergie électrique en photons et non en énergie thermique qui ne présente ici que des inconvénients. On favorise cette conversion par des remplissages appropriés.

Les avantages de ce type de lampes sont :

- un rendement élevé
- une très longue durée de vie (parfois supérieure à 10 000 h) ;
- une bonne maintenance du flux lumineux (en fin de vie, la chute n'est que de 20 à 40 %) ;
- la possibilité de présenter un choix de couleurs permettant de satisfaire les applications.

► *Chapitre II : Les plasmas thermiques*

II-7-3 Métallurgie :

Le traitement métallurgique par plasma thermique est un immense domaine d'application dont le poids économique est considérable : chauffage des répartiteurs de coulée des poches d'aciérie (ce procédé devrait rapidement s'étendre à toute la sidérurgie mondiale), production de ferroalliages à partir de minerai ou de fines, décapage de surfaces métalliques, fusion de ferraille, fusion purification (titane, superalliages), production de matériaux ultra-purs. On peut y ajouter la production de poudres métalliques fines.

Ces traitements sont effectués par des torches, des arcs transférés et des torches radiofréquences.

II-8 Conclusion:

Dans ce chapitre une synthèse bibliographique a été effectuée généralisée la décharge électrique dans les gaz, et aussi était consacré à un aperçu sur la décharge d'arc et les phénomènes cathodique et anodique. On y trouve notamment la description des différents régimes de décharge et les décharges luminescentes avec leurs caractéristiques et propriétés.

Concernant les décharges d'arc, les propriétés thermiques (température élevée du milieu) et chimiques des arcs (conditions idéales pour certaines réactions) leur donnent de multiples applications, en particulier dans le secteur de la métallurgie.

Dans le chapitre suivant, nous nous proposerons d'étudier les plasmas thermiques, et ces processus collisionnels et radiatifs, aussi nous donnerons les différents lois utilisées à l'équilibre thermodynamique complet et local.

Chapitre III :
Plasmas en équilibre
thermodynamique

► *Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique*

III-1 Introduction :

Les plasmas d'arc sont souvent décrits dans le cadre de l'équilibre thermodynamique local (ETL), hypothèse qui permet de simplifier très nettement les calculs et de déterminer plus simplement des grandeurs macroscopiques comme les densités de particules. Sa prise en compte nécessite uniquement la connaissance de deux paramètres thermodynamiques que sont la température et la pression. Nous consacrerons donc ce chapitre aux rappels des caractéristiques des milieux supposés en Equilibre Thermodynamique Complet (ETC) et en Equilibre Thermodynamique Local (ETL) [12].

III-2 L'équilibre thermodynamique :

Les plasmas thermiques sont en générale en équilibre thermodynamique complet ou local. Toutes les espèces constituant ces plasmas sont caractérisées par une température unique, autrement dit l'énergie cinétique est bien répartie entre toutes ces particules. L'état d'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque le nombre de collisions est assez important et aussi lorsque chaque processus qui se produit dans le plasma est équilibré par son processus inverse.

III-3 Équilibre Thermodynamique Complet (ETC) :

Dans le cas d'un plasma ayant un gradient de température nul, une seule température caractérise le milieu. Les différentes espèces de particules ont alors la même énergie cinétique moyenne dépendant de la température T . 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 photons. Pour exemple, par unité de temps, le nombre de transitions radiatives de l'état d'énergie E_2 vers l'état d'énergie E_1 est égal au nombre de transitions de l'état d'énergie E_1 vers l'état d'énergie E_2 par absorption du rayonnement. Il doit en être de même pour les transitions dues à des chocs électroniques ou atomiques. Le rayonnement émis est donc entièrement réabsorbé par le plasma. La distribution du rayonnement est alors régie par la loi de Planck et la distribution des atomes sur leurs niveaux d'excitation ou d'ionisation par les lois de Boltzmann et Saha [24].

► *Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique*

En conclusion, quand chaque processus microscopique est exactement contrebalancé par son processus inverse, les termes de microréversibilité des processus élémentaires et d'Equilibre Thermodynamique Complet noté ETC sont employés pour caractériser le plasma.

Les lois qui en régissent le fonctionnement sont les suivantes :

- La loi de Maxwell donnant la distribution des vitesses des particules.
- La loi de Boltzmann donnant la distribution de population des états excités.
- La loi de Saha-Eggert liant les espèces chargées aux espèces neutres et donnant le degré d'ionisation et permet de déterminer le degré d'ionisation du milieu.
- La loi de Guldberg-Waage liant les espèces moléculaires aux espèces atomiques.
- La loi de Planck donnant la distribution spectrale du rayonnement.

III-4 Lois vérifiées par un plasma à l'ETC :

III-4-1 Loi de distribution de Maxwell :

Un plasma à l'ETC est isotrope : les particules ne privilégient aucune direction de propagation. Les normes des vecteurs vitesses de ces particules sont donc distribuées autour d'une valeur moyenne nulle ; cette distribution stationnaire est décrite par la loi de Maxwell : le nombre dn de particules d'une espèce donnée dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ dans un plasma de température T vérifie la relation suivante :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] 4\pi v^2 dv \quad (\text{III-1})$$

m est la masse de la particule et n le nombre total de particules.

III-4-2 Loi de Boltzmann :

D'après la loi de Boltzmann, pour une espèce donnée il existe une relation entre la densité de population des niveaux excités d'une particule (niveaux indicés j ici) et les énergies d'excitation associées :

$$\frac{n_j}{n} = \frac{g_j}{Q^{int}} \exp \left[-\frac{E_j}{k_B T} \right] \quad (\text{III-2})$$

► Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique

n_j , g_j et E_j sont respectivement la densité de population, le poids statistique et l'énergie associés au niveau j , n est la densité totale de l'espèce, et Q^{int} est la fonction de partition interne de l'espèce considérée. Elle est définie par la relation $Q^{int} = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right]$.

III-4-3 lois de Saha-Eggert :

Cette loi permet de déterminer le degré d'ionisation du milieu :

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2Q_i^{int}}{Q_0^{int}} \left[\frac{2\pi k_B T m_e}{h^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{III-3})$$

n_e , n_i et n_0 sont les densités des électrons, des espèces chargées, et des espèces neutres d'un même élément ; Q_0^{int} et Q_i^{int} sont les fonctions de partition internes associées. Le facteur 2 est le poids statistique associé à l'électron, E_i est l'énergie d'ionisation de l'espèce, et ΔE est l'abaissement du potentiel d'ionisation, dû aux effets des champs électriques créés par les particules chargées. Ce terme est proportionnel à la densité électronique du plasma [25] :

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

III-4-4 Guldberg-Waage :

Cette loi traduit l'état d'équilibre de dissociation qui existe entre les densités des espèces de départ et des espèces formées :

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = \frac{Q_a^{int} Q_b^{int}}{Q_{ab}^{int}} \left[\frac{2\pi k_B T M_a M_b}{(M_a + M_b) h^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{D_{ab}}{k_B T}\right) \quad (\text{III-5})$$

n_a , n_b , et n_{ab} sont respectivement les densités des espèces a , b et ab , et Q_a^{int} , Q_b^{int} et Q_{ab}^{int} les fonctions de partition internes associées (relatives à la distribution des différentes espèces dans le plasma). M_a et M_b sont les masses atomiques des espèces a et b , et D_{ab} est l'énergie de dissociation de la molécule ab .

► Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique

III-4-5 Loi de Planck :

Lorsque le flux radiatif absorbé par un élément de volume du plasma est égal au flux émis par ce même élément de volume, l'équilibre thermodynamique est atteint. Le milieu est alors un corps noir s'il absorbe tous les rayonnements à toutes les longueurs d'onde. Toutes les radiations contribuent à son équilibre thermique.

La fonction de Planck $L_{\lambda}^0(T)$, décrit la luminance spectrale d'un corps noir à la température T :

$$L_{\lambda}^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{III-6})$$

Nous avons reporté sur la figure III.1 les valeurs de la fonction de Planck pour quelques températures. Lorsque la température croit de 5 kK à 30 kK, le maximum de la fonction se déplace du visible vers l'ultra-violet [26].

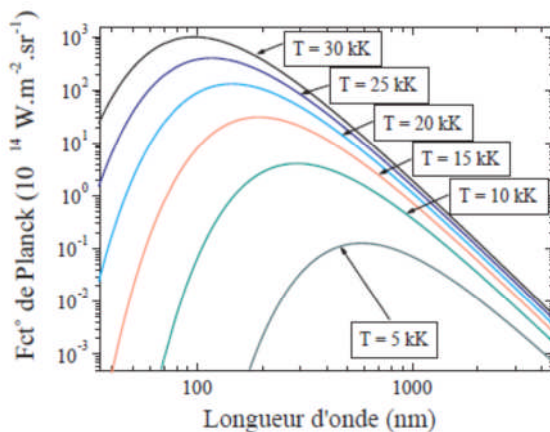


Figure III.1: Valeurs de la fonction de Planck pour différentes températures

III-5 Equilibre Thermodynamique Local :

Dans la réalité, les conditions précédentes ne sont jamais réalisées dans le cas des plasmas d'arc. Nous savons qu'il existe au sein du plasma des gradients de températures non nuls, la température étant plus élevée sur l'axe. Des résultats montrent également que le rayonnement émis n'est pas complètement réabsorbé et qu'un équilibre du rayonnement ne peut exister que pour un plasma optiquement épais sur toutes les longueurs d'onde étudiées, condition très rarement observée. En effet, celui-ci se comporte le plus souvent comme un plasma optiquement mince aux ailes des profils des raies mais optiquement épais au voisinage

► *Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique*

immédiat des raies caractéristiques de sorte que chaque élément de volume du plasma émet et absorbe à la fois le rayonnement. Il ne peut donc y avoir microréversibilité des processus dus au rayonnement dans la mesure où cet équilibre fait intervenir des échanges à longue distance dans un milieu à température non uniforme. Par conséquent, la distribution spectrale du rayonnement ne suit plus la loi de Planck [27].

Pourtant, si les densités électroniques sont supérieures à $10^{22}m^{-3}$ pour des températures au-dessus de 9000 K, les travaux de Griem [28][29] nous indiquent que les phénomènes collisionnels électroniques sont prépondérants devant les phénomènes radiatifs, qu'il y a microréversibilité des processus collisionnels et que certaines lois sont toujours valables :

- la loi de Maxwell (fonction de distribution des vitesses).
- la loi de Saha (distribution des atomes et degré d'ionisation).
- la loi de Guldberg-Waage (dissociation).

Dans ce cas, nous pouvons supposer que l'Equilibre Thermodynamique est établi localement en chaque point du milieu. Le plasma est alors considéré à l'Equilibre Thermodynamique Local (ou ETL). En conclusion, lorsque l'équilibre du plasma est entièrement déterminé par les collisions électroniques, le principe de l'ETL permet d'obtenir la composition du plasma en utilisant ces lois pour température unique T et pour énergie rayonnée celle régie par la loi de Kirchhoff.

• **Loi de Kirchhoff :**

À l'équilibre thermodynamique, la loi de Kirchhoff définit une relation entre le coefficient d'émission spectral (relatif au flux émis) et le coefficient d'absorption spectral (relatif au flux absorbé) :

$$\varepsilon_{\nu}(r, T) = k'_{\nu}(r, T)L_{\nu}(T) \quad \text{(III-7)}$$

Avec :

ε_{ν} : Le coefficient d'émission spectral ($W \cdot m^{-3} \cdot s^{-1} sr^{-1}$);

k'_{ν} : Coefficient d'absorption (m^{-1}) ;

► *Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique*

$L_\nu(T)$: C'est la luminance spectrale ou monochromatique (ou la densité de flux spectrale elle s'exprime en $(W \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} sr^{-1})$).

III-6 Composition d'équilibre:

A l'équilibre thermodynamique local, les densités des différentes espèces constituant le plasma ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par les lois d'équilibre. La composition du plasma est une donnée fondamentale pour l'étude de ses propriétés radiatives. Elle est calculée pour des plasmas supposés en équilibre, à partir des lois d'équilibre et aussi d'autres lois annexes qui sont vérifiées pour n'importe quel type de plasma et qui sont : la loi de neutralité électrique, la loi de Dalton et les lois de conservation de la matière.

III-6-1 Loi de neutralité électrique :

En dehors des zones de gaine où il persiste une charge d'espace, on peut considérer que le plasma est globalement neutre. Ceci signifie qu'il y a autant de particules chargées positivement que de particules chargées négativement au sein du plasma :

$$n_e = \sum_i z_i n_i \quad (\text{III-8})$$

n_e : La densité électrique de charge z_e .

n_i : La densité des ions de charge z_i .

III-6-2 Loi de Dalton :

On suppose souvent que les plasmas thermiques se comportent comme un mélange de gaz parfaits. Compte-tenu du degré d'ionisation des plasmas thermiques, une meilleure approximation de la pression est donnée par l'expression :

$$P = \sum_j^n n_j K T - \Delta P_d - \Delta P_v \quad (\text{III-9})$$

Avec :

- n_j est la densité de l'espèce j ,
- ΔP_d est la correction de Debye-Hückel.

► *Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique*

- ΔP_V est la correction du Viriel.

Le terme ΔP_d permet de tenir compte du champ coulombien généré par les particules chargées du plasma, qui tend à écarter le plasma de l'état de gaz parfait. Cet effet est prépondérant à haute température, lorsque les densités des particules chargées sont importantes.

ΔP_V permet de compenser les écarts à l'idéalité du gaz engendrés par les interactions entre particules neutres. Ce terme devient important pour de faibles températures de plasma et de fortes pressions.

III-6-3 Loi de conservation de la quantité de la matière :

Elle exprime la conservation de nombre de moles ou de la quantité de la matière dans le mélange, est donné par la relation : (exemple Ar-He)

$$(1 - P_1)N_{Ar} = P_1N_{He} \quad \text{(III-10)}$$

La résolution du système d'équations formé de toutes ces lois est réalisée par la méthode de Newton-Raphson.

III-7 Résolution du système :

La résolution du système d'équation non linéaire obtenu à partir des lois d'équilibre et les lois annexes a été réalisée par la méthode de Newton – Raphson. Nous avons linéarisé celles-ci en faisant un développement limité en série de Taylor.

La figure III.2 présente l'évolution des densités d'espèces en fonction de la température pour un plasma d'argon pur à la pression atmosphérique. En examinant ces courbes, on constate la forte présence de Ar jusqu'à une température proche de 15000 K, où elle commence à diminuer, En effet, les espèces Ar^+ et e^- deviennent majoritaires à une température proche 15000 K jusqu'à la température 30000 K. Il faut également noter que l'ion Ar^+ assure la neutralité électrique du plasma avec les électrons dans l'intervalle de température [15000 K-30000K], l'espèce Ar^{++} commence à apparaitre à partir de 12000 K, d'autre par l'espèce Ar^{+++} reste très faible dans l'intervalle de température considéré.

► Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique

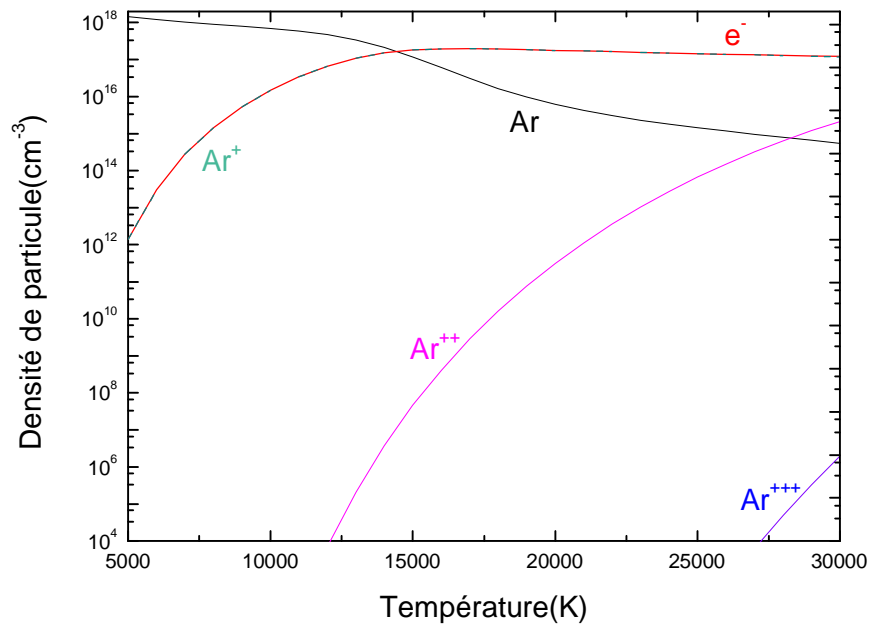


Figure III.2: Composition chimique d'un plasma d'argon pur à la pression atmosphérique

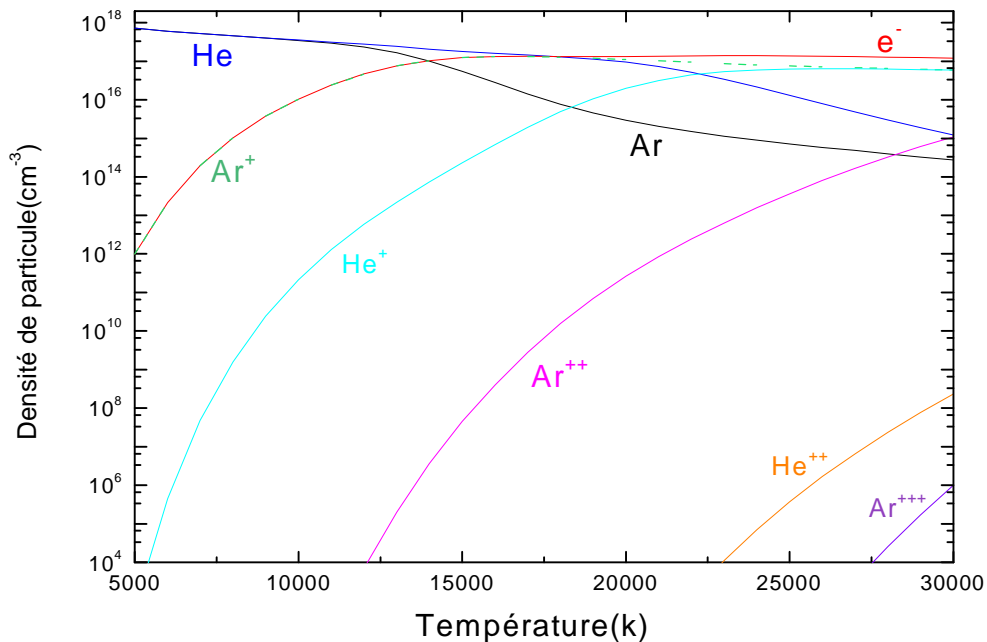


Figure III.3: Composition d'un mélange 50%Ar-50%He à la pression atmosphérique

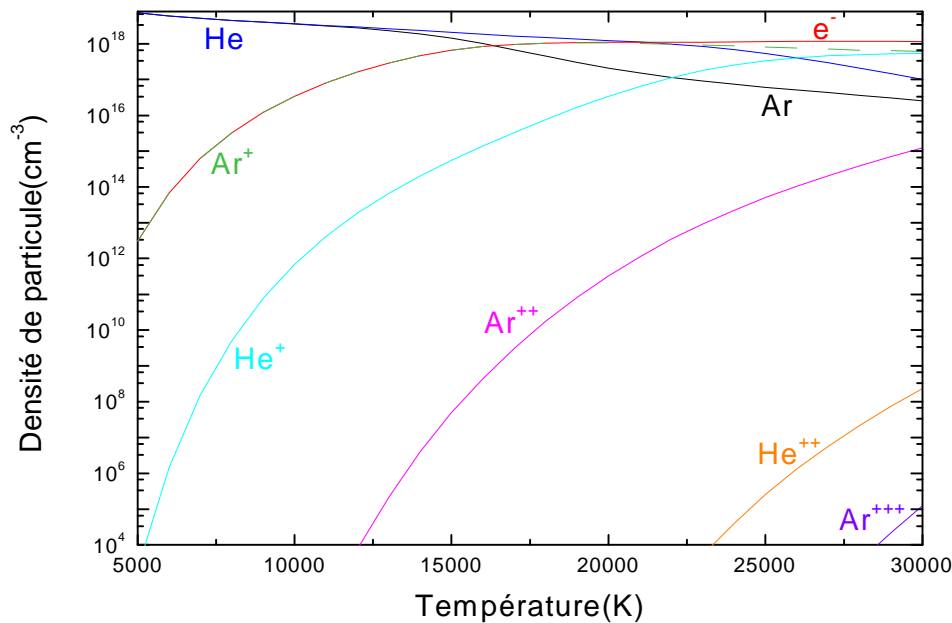


Figure III.4: Composition d'un mélange 50%Ar-50%He à une pression de 10 atm

La figure III-3 représente la composition d'un plasma formé des mélanges 50%Ar-50%He à la pression atmosphérique. La première phase est caractérisée par les dominations des espèces Ar, He, dans un intervalle de température allant de 5000 K jusqu'à 15000 K, avec l'apparition progressive des espèces He^+ , Ar^+ , Ar^{++} .

A cause de leur faible potentiel d'ionisation, les espèces Ar^+ sont plus dominantes par rapport à l'ion He^+ . Lorsque la température est située entre 15000 K et 30000 K, Nous remarquons que, les électrons sont les dominant.

D'autre part dans la figure III.4 (pour le même pourcentage), nous avons tracé l'évolution des densités en fonction de la température pour une valeur supérieure de pression. Nous remarquons que les densités des espèces sont sensiblement proportionnelles à la pression du plasma.

► *Chapitre III : Plasmas en équilibre thermodynamique*

III-8 Conclusion:

Dans ce chapitre, on a donné des définitions générales de l'ETC et l'ETL, ainsi les lois vérifiées pour chaque cas, le calcul de la composition à l'équilibre nécessite d'autres lois qui sont des lois annexes.

Le calcul de la composition d'un plasma en équilibre thermodynamique montre que les densités des espèces présentes dans le plasma ne sont pas indépendantes, elles sont en fonctions de la température et de la pression.

Pour la pression, on peut dire que les densités des espèces sont sensiblement proportionnelles à la pression du plasma, et pour la température, on voit que la densité des espèces atomiques va diminuer (légèrement) pour des grandes températures (à cause de l'ionisation), par contre, les densités des espèces chargées va augmenter.

Chapitre IV :
Plasmas en déséquilibre
thermique

► *Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique*

IV-1 Introduction :

La notion d'écarts à l'ETL peut être abordée sous deux aspects : le déséquilibre thermique et le déséquilibre chimique. Ces deux types d'effet sont liés car ils sont attribués au rôle des collisions électroniques, respectivement les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Lorsque la densité électronique est « faible » l'équipartition est mal réalisée et les désexcitations radiatives ou les collisions inélastiques entre particules lourdes ne sont plus négligeables (donc la distribution des populations des niveaux excités ne suit plus la loi de Boltzmann à la température T_e).

IV-2 Fonction de partition des espèces présentes dans un plasma en équilibre :

La notion de fonction de partition est un concept fondamental de la thermodynamique, il s'agit d'une grandeur (généralement sans dimension) qui permet de faire le lien entre les propriétés microscopiques d'un système et ses propriétés thermodynamiques macroscopiques.

La connaissance des fonctions de partition est impérative pour permettre la mise en place des calculs de composition, de propriétés thermodynamiques et de coefficients de transport. La réalisation des banques de données de fonction de partition constitue un travail assez fastidieux car il nécessite le recueil d'un grand nombre de données spectroscopiques

Le calcul des fonctions de partitions pour les systèmes atomiques, diatomiques et polyatomiques tient compte de toutes les formes d'énergies présentes dans la particule. Si on suppose que l'énergie totale d'une espèce (i) est la somme de son énergie de translation et de son énergie interne, alors la fonction de partition totale de cette espèce peut s'écrire sous la forme :

$$Q_i^{tot} = \sum_s g_s \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-1})$$

Où E_s et g_s sont respectivement les différentes formes d'énergie de la particule et les dégénérescences associées et k_B la constante de Boltzmann.

La fonction de partition totale Q_i^{tot} peut être scindée en trois termes :

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

$$Q_i^{tot} = Q_i^{tran} Q_i^{int} Q_i^{reac}$$

Où Q_i^{tran} , Q_i^{int} et Q_i^{reac} sont respectivement les fonctions de partition de translation, interne et de réaction. La fonction de partition interne peut également être déclinée en 3 termes :

$$Q_i^{int} = Q_i^{elc} Q_i^{vib} Q_i^{rotc}$$

Où Q_i^{elc} , Q_i^{vib} et Q_i^{rotc} désignent respectivement les fonctions de partition électronique, vibrationnelle et rotationnelle de l'espèce chimique i .

IV-2-1 Fonction de partition de translation :

Grace aux lois de la physique statistique on arrive à calculer la fonction de partition de translation, dans le cas d'un gaz dilué et pour des températures suffisamment élevées on peut utiliser l'approximation classique.

Dans ces conditions cette fonction s'écrit sous la forme [30] :

$$Q_i^{trans} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{k_B T}{P} \quad (\text{IV-2})$$

où m_i (en kg) est la masse de l'espèce (i), V (en m^3) le volume et P la pression (en Pa).

IV-2-2 Fonction de partition de réaction :

La fonction de partition de réaction d'une espèce chimique i est liée aux énergies mises en jeu lors de réactions chimiques (ionisation, dissociation, ...). Elle est simplement donnée par la relation :

$$Q_i^{reac}(T) = \exp\left(-\frac{E_i^{ref}}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-3})$$

Où E_i^{ref} est l'énergie de référence de l'espèce chimique (i) en question qui est égales à enthalpie de formation à 298°K.

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

IV-2-3 Fonction de partition interne :

- **Fonction de partition interne monoatomique :**

Si la particule est un atome (ou un ion atomique), la fonction de partition interne se réduit à la fonction de partition électronique :

$$Q^{\text{int}}(T) = Q^{\text{elc}}(T) = \sum_n g_n \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-4})$$

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

A haute température, cette somme peut être divergente.

Pour limiter le nombre de niveaux, on introduit l'abaissement du potentiel d'ionisation. Celui-ci est dû à la présence de particules chargées. Le potentiel d'ionisation est alors diminué de la quantité [31]:

$$\Delta E_i^z = (z_i + 1) \frac{1}{4\pi k_B \epsilon_0} \frac{e^2}{\lambda_D} \quad (\text{IV-5})$$

Avec λ_D la longueur de Debye qui vaut [5] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e \sum z_i n_i^2}} \quad (\text{IV-6})$$

z_i et n_i sont la charge et la densité de l'espèce chargée i .

Remarques : pour les électrons la fonction de partition interne vaut 2 ($Q_i^{\text{int}} = 2$).

- **Fonctions de partition internes diatomiques :**

Dans le cas d'une molécule diatomique, la fonction de partition est égale au produit de trois contributions [32], [26], [33] :

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

$$Q_j^{\text{int}} = \sum_i g_{i,j}^{\text{elec}} \exp\left(-\frac{hcT_e(i)}{k_B T}\right) \cdot \left[\sum_\nu g_{\nu,j}^{\text{vib}} \exp\left(-\frac{hcG(\nu)}{k_B T}\right) \cdot \sum_J g_{J,j}^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{hcF_\nu(J)}{k_B T}\right) \right] \quad (\text{IV-7})$$

Le premier terme représente la fonction de partition électronique, le deuxième la fonction de partition de vibration et le dernier la fonction de partition de rotation. Les expressions de chacune de ces fonctions de partition sont :

- La fonction de partition électronique :

$$Q_j^{\text{elec}} = \sum_i g_{i,j}^{\text{elec}} \exp\left(-\frac{hcT_e(i)}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-8})$$

Avec $T_e(i)$ énergie électronique réduite d'un niveau :

$$T_e(i) = T_0(i) - \frac{\omega_e(i)}{2} - \frac{\omega_e(i)X_e(i)}{4} \quad (\text{IV-9})$$

- La fonction de partition de vibration :

$$Q_j^{\text{vib}} = \sum_\nu g_{\nu,j}^{\text{vib}} \exp\left(-\frac{hcG(\nu)}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-10})$$

Avec $G(\nu)$ énergie d'un sous niveau de vibration :

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e(i) - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e X_e(i) + \dots \quad (\text{IV-11})$$

- La fonction de partition de rotation :

$$Q_j^{\text{rot}} = \sum_J g_{J,j}^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{hcF_\nu(J)}{k_B T}\right) \quad (\text{IV-12})$$

Avec $F_\nu(J)$ énergie de rotation d'un sous niveau:

$$F_\nu(J) = J.(J+1)B_\nu - J^2.(J+1)^2 D_\nu + \dots \quad (\text{IV-13})$$

$\omega_e(i)$, $\omega_e X_e(i)$, B_ν et D_ν Sont des constantes moléculaires exprimées en cm^{-1} .

► *Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique*

▪ Fonctions de partition interne polyatomiques :

Pour les molécules polyatomiques linéaires, la fonction de partition interne est donnée par la relation suivante:

$$Q_j^{\text{int}} = g_0 \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{hcB} \frac{1}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{k_B T} \right) \right)^{d_i}} \quad (\text{IV-14})$$

d_i : le degré de dégénérescence du niveau de vibration ω_i , σ est le nombre de symétrie et B la constante de rotation [34].

IV-3 Composition d'un plasma :

Le calcul de la composition du plasma constitue l'étape initiale et incontournable permettant de déterminer les propriétés thermodynamiques, les coefficients de transport et les propriétés radiatives du mélange étudié.

IV-4 Méthodes de calcul de composition :

On distingue essentiellement deux catégories de méthodes de calcul de la composition du plasma. D'une part, on peut utiliser les méthodes thermodynamiques telles que la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs [35], [36]. Cette loi aboutit à d'autres lois qui concernent l'équilibre d'excitation (loi de Boltzmann), de dissociation (loi de Guldberg-Waage) ou bien d'ionisation (loi de Saha-Eggert). D'autre part, pour les plasmas en déséquilibre chimique, on peut aussi avoir recours à une méthode cinétique [3] basée sur le suivi individuel de chaque particule au travers des réactions chimiques dans lesquelles les espèces sont mises en jeu.

IV-5 Condition générale d'équilibre :

Dans le cas d'un système en équilibre thermodynamique, les première et seconde lois de la thermodynamique permettent d'écrire les 3 différentielles suivantes :

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

$$dU = TdS - PdV$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = VdP - SdT \quad (\text{IV-15})$$

Où U, F, G, S, V et P sont respectivement l'énergie interne, l'énergie libre, l'enthalpie libre, l'entropie, le volume et la pression au sein du système. Dans le cas d'un système ouvert ces équations se mettent sous la forme :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (\text{IV-16})$$

Où N est le nombre total d'espèces chimiques dans le système. N_i est le nombre de particules de l'espèce chimique i et μ_i le potentiel chimique de cette espèce donné par :

$$\mu_i = -k_B T_i \exp\left(\frac{Q_i^{tot}}{n_i}\right) \quad (\text{IV-17})$$

Avec T_i la température cinétique de l'espèce i et n_i (m^{-3}) sa densité.

Un système maintenu à la température T et de pression P constante aura pour condition d'équilibre $dG = 0$.

La condition d'équilibre chimique pourra toujours s'écrire sous la forme générale :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{IV-18})$$

Considérons maintenant un milieu homogène dans lequel cohabitent différentes espèces chimiques et notons X_i leur symbole chimique respectif. De façon générale, toute réaction ou processus chimique peut être décrit par l'équation :

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

$$\sum_{i=1}^N \nu_i dX_i = 0$$

Où les nombres ν_i sont les coefficients stœchiométriques de la réaction considérée.

Pour une réaction chimique donnée, les variations du nombre de particules dN_i doivent être proportionnelles aux coefficients stœchiométriques ν_i de la réaction soit :

$$dN_i \propto \nu_i$$

Donc la condition d'équilibre prend la forme suivante :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = 0 \quad (\text{IV-19})$$

Si on remplace le potentiel chimique μ_i par son expression donnée par la relation (VI-17), on obtient (dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermique) :

$$\prod_{i=1}^N (Q_i^{tot})^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N (n_i)^{\nu_i} \quad (\text{IV-20})$$

Cette équation est appelée **Loi d'Action de Masse**. Il s'agit de la relation centrale de l'équilibre chimique. Elle permet de générer autant d'équations qu'il existe de réactions chimiques indépendantes susceptibles de se produire dans le plasma.

Envisageons à présent quelques réactions chimiques particulièrement importantes pour les plasmas thermiques :

IV-5-1 Equilibre d'ionisation : Loi de Saha - Eggert :

Ecrivons la loi d'action de masse dans le cas de la réaction d'ionisation



On a :

$$\frac{n_A^+ n_e}{n_A} = \frac{Q_{A^+} Q_e}{Q_A}$$

En développant les expressions des fonctions de partition totales volumiques données par la relation suivante :

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

$$Q_i^{tot,vol} = \frac{Q_i^{tot}}{V} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} Q_i^{int}(T) \times \exp\left(\frac{-E_i^{ref}}{k_B T} \right)$$

Cette dernière fonction de partition est très importante car c'est celle qui intervient dans l'expression de la loi d'action de masse.

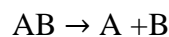
On aboutit finalement à :

$$\frac{n_e n_A^+}{n_A} = \frac{2Q_{A^+}^{int}}{Q_A^{int}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}^A}{k_B T} \right)$$

Où m_e est la masse de l'électron et E_{ion}^A l'énergie d'ionisation de l'espèce A. Cette loi est connue sous le nom de **Loi de Saha – Eggert**. Elle régit l'équilibre d'ionisation dans un plasma thermique.

IV-5-2 Equilibre de dissociation : Loi de Guldberg – Waage :

Ecrivons la loi d'action de masse dans le cas d'une réaction de dissociation :



$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}}$$

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A^{int} Q_B^{int}}{Q_{AB}^{int}} \left(\frac{2\pi \mu_{AB} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{diss}^{AB}}{k_B T} \right)$$

Où μ_{AB} et E_{diss}^{AB} sont respectivement la masse réduite et l'énergie de dissociation de la molécule AB. Cette loi porte le nom de **Loi de Guldberg – Waage**. Elle gouverne l'équilibre de dissociation.

La loi d'action de masse est donc plus générale que les lois de Saha-Eggert et de Guldberg-Waage car elle est valable quelle que soit la réaction chimique considérée alors que les deux autres sont restreintes à un type donné de processus (ionisation et dissociation).

► *Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique*

IV-6 Plasma en déséquilibre thermique :

Si l'on se place à présent dans le cas d'un système en déséquilibre thermique, la relation (IV-19) doit être réécrite de la manière suivante conformément aux travaux de Van de Sanden et al [37] :

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mu_i \nu_i}{T_i} = 0 \quad (\text{IV-21})$$

Si on développe cette équation au moyen des potentiels chimiques donnés par la relation (IV-17), on obtient une expression de la loi d'action de masse multi-températures :

$$\prod_{i=1}^N [Q_i^{tot}(T_e, T_g)]^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N [n_i(T_e, T_g)]^{\nu_i} \quad (\text{IV-22})$$

Pour prendre en compte ces déséquilibres thermiques dans le calcul de la composition, on trouve dans la littérature diverses formulations de l'équation de Saha généralisée à deux températures :

$$n_e \left(\frac{n_{Ar^{(z+1)}}}{n_{Ar^{(z)}}} \right) = \frac{2Q_{Ar^{(z+1)}}^{int}}{Q_{Ar^{(z)}}^{int}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Ar^{(z+1)}}}{kT_{ex}}\right) \quad (\text{IV-23})$$

Dans les travaux de Gleizes *et al* [38] ou bien de Van der Mullen *et al* [39], les formulations proposées d'une part par Potapov [40] et d'autre part par Van de Sanden *et al* [41], ont été confrontées. Gleizes *et al* expliquent que celle proposée par Van de Sanden est la mieux adaptée pour les calculs de compositions hors équilibre thermique. Cette formulation est donnée par l'équation (IV-23) dans laquelle T_{ex} désigne la température d'excitation. T_{ex} sera identifiée à celle des électrons si ces derniers interviennent dans la réaction d'ionisation, sinon elle représentera la température des particules lourdes.

IV-7 Fonctions de partition – plasma en déséquilibre thermique :

Dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique, il est nécessaire de réévaluer les fonctions de partition à partir des différentes températures permettant de caractériser le système : températures cinétiques de translation des électrons et des particules lourdes T_e et T_g , température caractéristique du peuplement des états excités électroniques (atomiques ou

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

moléculaires) T_{ex} , température de vibration T_{vib} et température de rotation T_{rot} . On doit donc réécrire les différentes fonctions de partition présentées dans le paragraphe précédent (voir le paragraphe IV-2) sous la forme :

IV-7-1 Fonction de partition de translation :

$$Q(T_i) = \frac{k_B T_i}{P} \left(\frac{2\pi m k_B T_i}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{IV-24})$$

Où T_i est la température cinétique de l'espèce chimique i (T_e pour les électrons et T_g pour les particules lourdes).

IV-7-2 Fonction de partition interne :

Dans le cas d'une molécule diatomique, la fonction de partition est égale au produit de trois contributions [32], [26], [33] :

$$Q_i^{\text{int}}(T_{ex}, T_{vib}, T_{rot}) = \sum_j g_{i,j}^{\text{elec}} \exp\left(-\frac{hcT_e(i)}{k_B T_{ex}}\right) \cdot \left[\sum_v g_{v,j}^{\text{vib}} \exp\left(-\frac{hcG(v)}{k_B T_{vib}}\right) \cdot \sum_J g_{J,j}^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{hcF_v(J)}{k_B T_{rot}}\right) \right] \quad (\text{IV-25})$$

Le premier terme représente la fonction de partition électronique, le deuxième la fonction de partition de vibration et le dernier la fonction de partition de rotation.

Pour les molécules polyatomiques linéaires, la fonction de partition interne est donnée par la relation suivante:

$$Q_i^{\text{int}}(T_{vib}, T_{rot}) = g_0 \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T_{vib}}{hcB} \frac{1}{\prod_j \left(1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_j}{k_B T_{rot}}\right) \right)^{d_j}} \quad (\text{IV-26})$$

d_j : le degré de dégénérescence du niveau de vibration ω_j , σ est le nombre de symétrie et B la constante de rotation.

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

IV-7-3 Fonction de partition de réaction :

La fonction de partition de réaction d'une espèce chimique i est liée aux énergies mises en jeu lors de réactions chimiques (ionisation, dissociation, ...). Elle est simplement donnée par la relation :

$$Q_i^{reac} = \exp\left(-\frac{E_i^{ref}}{k_B T_{ex}}\right) \quad (IV-27)$$

E_i^{ref} est l'énergie de référence de l'espèce chimique en question qui est égale à l'enthalpie de formation à 298°K.

La température T_{ex} intervenant dans cette fonction de partition est supposée la même que la température caractéristique du peuplement des niveaux excités électroniques T_{ex} . Cette hypothèse semble légitime car, dans les plasmas thermiques, l'ionisation se produit à partir des niveaux hauts excités (processus multi-étages : création des états excités, transition entre ces niveaux excités et finalement ionisation à partir de ces états). Quand à la dissociation, qui se produit en dessous de 8000 K, elle est plutôt pilotée par T_g .

T_{rot} sera prise égal à T_g car les collisions entre particules lourdes sont très efficaces pour les transitions rotationnelles. Par contre, T_{ex} et T_{vib} seront déterminées à partir de considérations cinétiques liées au peuplement des niveaux excités électroniques et vibrationnels :

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T'}\right) = \frac{\left\{ 10^4 n_e \exp\left[\frac{\Delta E(T_e - T_g)}{k_B T_e T_g}\right] + n_A \right\}}{\left\{ 10^4 n_e \exp\left[\frac{\Delta E(T_e - T_g)}{k_B T_e T_g}\right] \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_e}\right) + n_A \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T_g}\right) \right\}} \quad (IV-28)$$

Cette relation permet de calculer la température d'équilibre T' caractéristique du peuplement des niveaux considérés (électroniques ou vibrationnels), en fonction de T_e , T_g , n_e et n_A pour une pression donnée. Pour des niveaux électroniques (atomiques ou moléculaires), la température $T' = T_{ex}$ est obtenue en considérant $\Delta E = 1 \text{ eV}$ (qui est une valeur d'énergie

► *Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique*

caractéristique d'une transition électronique). Pour des niveaux vibrationnels, $T' = T_{vib}$ et ΔE est fixée à 0.1 eV (énergie caractéristique d'une transition vibrationnelle) [41].

Si $n_e/n_A \gg 10^{-4}$ (plasma « chaud »), les températures T_{ex} et T_{vib} sont égales à T_e . A l'inverse, si le milieu est « froid » ($n_e/n_A \ll 10^{-4}$), T_{ex} et T_{vib} tendent vers T_g .

IV-8 Résolution de la composition d'un plasma hors équilibre :

Le calcul des compositions hors équilibre s'appuie d'abord sur celui des fonctions de partition et sur la généralisation des expressions à l'équilibre, pour des milieux à deux températures. Par contre, les valeurs des concentrations sont désormais fonction de la température électronique ($T=T_e$) et du paramètre de déséquilibre θ .

Les variables $n_e(T, \theta)$ et $n_i(T, \theta)$ désignent donc les densités hors ETL des électrons et des particules lourdes. Le paramètre de déséquilibre θ est introduit dans les formulations de température électronique telle que :

$$\theta = \frac{T_e}{T_g}$$

La détermination de la composition est réalisée en résolvant le système d'équations non linéaires obtenues en écrivant la relation (IV-23) pour chaque réaction (ionisation ou dissociation). Ces équations sont couplées aux lois annexes. Dans l'écriture de ces équation on tient compte du déséquilibre thermique, nous aurons affaire à des systèmes à des températures différentes.

Le calcul des densités des espèces présentes dans le plasma exige la connaissance des fonctions partitions, l'évaluation des fonctions de partition se complique sérieusement à cause du déséquilibre thermique. La résolution du système d'équations non linéaires est assurée par une procédure de Newton- Raphson

Nous avons calculé la composition d'un plasma hors équilibre dans un plasma d'argon en fonction de la température électronique T et le paramètre θ , les résultats présentés sur la figure IV.1 montrent que la densité électronique croit rapidement à partir de $T= 15000$ k, Aussi on constate que l'effet du paramètre θ sur la densité des électrons est très ressenti surtout à haute température.

► Chapitre IV : Plasmas en déséquilibre thermique

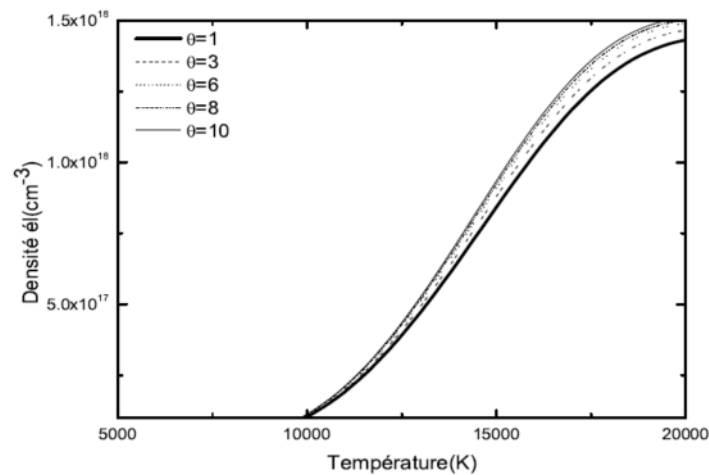


Figure IV.1 : Densité électronique en fonction de la température

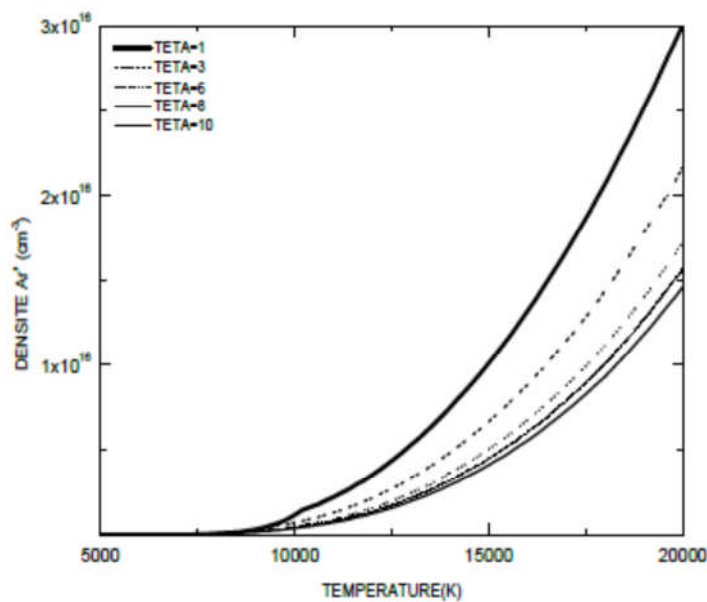


Figure IV.2 : Densité des ions Ar^+ en fonction de la température

Sur la figure IV.2 nous avons présenté l'évolution de la densité des ions Ar^+ en fonction de T et θ . ces résultats montrent que la densité de cet ion croit aussi rapidement à partir de $T=15000$ k, Aussi on constate que l'effet du paramètre θ s'est inversé par rapport précédent.

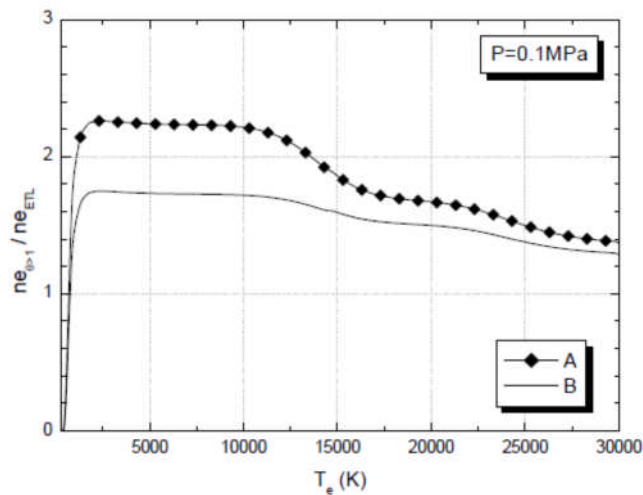


Figure IV.3 : Rapport des densités électroniques hors équilibre par rapport aux densités électroniques en équilibre, $A = n_e(\theta = 5) / n_e(\theta = 1)$, $B = n_e(\theta = 3) / n_e(\theta = 1)$

La densité des électrons va jouer un rôle essentiel dans le calcul des coefficients tels que la conductivité électrique ou bien le terme d'échange d'énergie. A titre d'illustration de l'influence du déséquilibre sur les densités de concentration, la figure IV.3 représente le rapport des densités électroniques hors ETL ($\theta = 3$ et $\theta = 5$) sur la densité électronique à l'ETL ($\theta = 1$).

L'influence du déséquilibre sur la densité électronique est prépondérante en dessous de 12500 K. Cette influence s'atténue aux hautes températures grâce à de plus nombreuses collisions élastiques électrons - particules lourdes assurant une meilleure équipartition de l'énergie.

IV-9. Conclusion :

On peut conclure que, avec le calcul de la composition d'un plasma hors équilibre, on peut savoir les variations de la densité pour chaque espèce présente dans le plasma. On peut calculer ces densités à partir de l'évaluation des fonctions de partitions.

Le paramètre de déséquilibre θ est très important pour étudier la variation de densité en fonction de la température.

CONCLUSION GENERALE

► *Conclusion générale*

Les calculs thermodynamiques appliqués aux plasmas thermiques sont des guides précieux pour la prévision des phénomènes physico-chimiques. Ces calculs sont très développés dans le cas de l'équilibre thermodynamique mais des nombreux phénomènes physiques et chimiques complexes vont éloigner le plasma de cet équilibre. Il faut citer dans ce cas :

- Les équilibres chimiques et thermiques non réalisés,
- La distribution des vitesses éloignée de la distribution maxwellienne,
- Les phénomènes de transport qui nuisent à l'obtention d'un plasma homogène,
- Pour les arcs électriques, le champ électrique appliqué dans une direction tend à éloigner le plasma des conditions de l'équipartition de l'énergie,
- Le plasma non optiquement épais.

La présente étude avait pour objet de formuler et de résoudre les équations nécessaires pour le calcul des concentrations dans un plasma en équilibre et hors d'équilibre thermique en phase gazeuse et homogène. Au cours de ce développement il est nécessaire de déterminer les fonctions de partition des espèces diatomiques de façon complète afin de développer des fonction de partition modifiées prenant en compte l'existence de températures internes différentes.

Nous avons établi le formalisme permettant de calculer la composition des plasmas d'arc en équilibre et hors équilibre thermique. A l'équilibre, la composition du plasma est réalisé soit en appliquons une méthode basée sur la minimisation de l'enthalpie libre ou en utilisant les différentes lois d'équilibre.

Lorsque le plasma se trouve dans état hors d'équilibre thermique, deux approches sont utilisées. L'une, simple mais critiquable quant à ses bases physiques, est fondée sur l'utilisation de lois d'équilibre généralisées à deux températures qui ont un domaine limité d'utilisation et qui font appel à des températures d'excitation souvent fixées a priori ce qui influence fortement les résultats. L'autre plus générale mais beaucoup plus exigeante en terme de travail à effectuer, consiste à résoudre les équations de conservation des espèces (voire des niveaux d'excitation dans les modèles CR) ce qui nécessite un calcul préalable de très nombreux taux de réactions.

Références

- [1] CAYET S. « *Densité des espèces dans un jet à basse pression de plasma air-vapeur d'eau en proportions variables. Expérience et modélisation.* », Thèse d'université, Paris-sud centre d'Orsay (1993).
- [2] AUBRETON J. « *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).
- [3] BOULOS, FAUCHAIS ET PFENDER. « *Thermal plasmas, fundamentals and applications* ». Vol. 1, Plenum Press New York (1994).
- [4] Jean-Luc Raimbault. « *Introduction à la Physique des Plasmas* », Master 1 Physique Appliquée et Mécanique, Université Paris-Sud II (2011).
- [5] Jean Loup Delcroix, Abraham Bers. « *Physique des plasmas 2* », EDP Sciences (1994).
- [6] Solomenko and A.I.Fedorechenko. « *High temperature Dust-Leden jets in plasma technology* », VSP (1990).
- [7] Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa. « *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications* » (Materials Science and Process Technology Series), Noyes Publications (1992).
- [8] Souheng Wu. « *Polymer Interface and Adhesion* », CRC Press (1982).
- [9] Pascal Bradu. « *L'univers des plasmas: Du big bang aux technologies du IIIe millénaire* », Flammarion (2002).
- [10] JOURNAL DE PHYSIQUE. « *Plasma in laboratory and space* », Colloque C7, supplément au n° 7, Tome 40 (Juillet 1979).
- [11] Indrek Jõgi. « *Characteristics and classification of plasmas* », University of Tartu, PlasTEP (2011).
- [12] HANANE BAHOUH. « *Contribution à la modélisation d'une décharge continue d'un gaz moléculaire* », thèse de magister de l'université de Constantine (2010).
- [13] M. J. Druyvesteyn and F. M. Penning. « *The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure* », Rev. Mod. Phys.87 (1940).

► Références

- [14] Essam Nasser, John Wiley & Sons Canada. « *Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics* » (1971).
- [15] J. M. Meek and J. D. Craggs. « *Electrical breakdown of gases* », Oxford (1953).
- [16] A. Fridman and Y. I. Cho. « *Transport Phenomena in Plasma* », ELSEVIER (2007).
- [17] J. S. Townsend. « *Electricity in Gases* », Clarendon Press, Oxford (1915).
- [18] Jean Loup Delcroix, Abraham Bers, « *Physique des plasmas 1* », EDP Sciences (1994).
- [19] LELEVKIN, ORTOBAEV et SCHRAM. « *Physics of non-equilibrium plasmas* », North Holland (1992).
- [20] ELENBASAS. « *The high pressure mercury vapor discharge* », Interscience (1951).
- [21] DROUET et GRUBER. « *Dynamic measurements of cathodic emission in a moving arc* », IEEE Trans. On Plasma Science, (1976).
- [22] Club EDF Arc Électrique. « *L'arc électrique et ses applications* » Tome 2, Éditions du CNRS (1984).
- [23] Electra-DOPEE 85 Coll. « *Les plasmas dans l'industrie* », EDF (1991).
- [24] PECKER et SCHATZMAN. « *Astrophysique Générale* ». Masson et Cie Éditeurs (1959).
- [25] Gleizes A, Chervy B, Gonzalez J.J, « *Calculation of a two temperature plasma composition: bases and applications to SF6* », Journal of Physics D: Applied Physics (1999).
- [26] Cressault Y. « *Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogènes-cuivre* », Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (2001).
- [27] Riadh HANNACHI. « *Etude expérimentale et propriétés radiatives d'un plasma thermique induit par impact Laser à la surface de milieux aqueux H₂O-CaCl₂/MgCl₂/NaCl* » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III (2007).
- [28] Griem H.R. « *Spectral line Broadening by Plasma* », Phys. Rev, n°3 (1962).
- [29] Griem H.R. « *Plasma Spectroscopy* », Mc Graw-Hill, New York (1964).
- [30] Ailas Ismail, « *Propriétés radiatives d'un plasma thermique forme de mélange Argon-Helium* » thème de magister université de Tlemcen (2010).
- [31] Morse P.M. « *Diatomic molecules according to the waves mechanics. II. Vibrational levels* », Physical review. vol. 34, 57-64 (1929).
- [32] Naghizadeh-Kashani Y. « *Calcul du transfert radiatif dans un plasma d'air* », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier (1999).

► Références

- [33] Marie-Émilie ROUFFET, « *nouvelle méthode de diagnostic optique des plasmas thermiques : application au mélange ARGON-HYDROGÈNE-HÉLIUM* ». Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2008).
- [34] Herzberg G. « *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* ». New York: Van Nostrand (1945).
- [35] P. André, M. Abbaoui, R. Bessege, « *Comparison Between Gibbs Free Energy Minimization and Mass Action Law for a Multitemperature Plasma with Application to Nitrogen* » Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 17, No. 2, (1997).
- [36] R. Girard « *Modélisation bi-dimensionnelle d'un arc de SF6 en extinction, en déséquilibre thermique et chimique* » Thèse – Université de Toulouse III – Paul Sabatier
- [37] Van den Sanden M.C.M, Schram P.P.J.M, Peeters A.G, Van der Mullen, Kroesen G.M.W, « *Thermodynamic generalization of the Saha equation for two-temperature plasma* », Physical Review A, 40, 5273-5276 (1989).
- [38] Gleizes A, Razafinimanana M, Vacquie S, « *Transport coefficients in arc plasma of SF6-N2 mixtures* », Journal of Applied Physics, 54, 7, 3777-3787, (1983).
- [39] J.A.M. Van der Mullen, D.A. Benoy, F.H.A.G. Fey, B. Van der Sijde, « *Saha equation for a two-temperature plasma: theory, experimental evidence, and interpretation* », Physical Review E. Vol 50 – 5, (1994).
- [40] E. Richley and D. T. Tuma. « *On the determination of particle concentrations in multitemperature plasmas* », J. Appl. Phys. 53, 8537 (1982).
- [41] M.C.M. Van de Sanden, P.P.J.M. Schram, « *Generalized law of mass action for a two-temperature plasma* » Physical Review. Vol 44 – 8 (1991).

Titre : « Etude des écarts à l'équilibre thermique dans les plasmas d'arc ».

Résumé :

Dans certaines conditions les plasmas considérés comme thermiques, peuvent présenter certains écarts à l'équilibre qui se manifestent de deux façons: déséquilibre thermique qui conduit à des plasmas « à deux températures » dans lesquels la température des électrons est supérieure à celle des particules lourdes car le transfert d'énergie par collisions élastiques entre ces deux catégories manque d'efficacité; déséquilibre chimique dû soit à la présence de réactions non réversibles (transitions radiatives en particulier), soit à l'existence de réactions qui mettent en jeu les électrons dans un sens mais pas dans l'autre sens. La partie la plus importante dans ce travail concerne le calcul de la composition du plasma en fonction de paramètres tels que les températures des particules et la pression.

Dans le cas des plasmas à l'équilibre thermodynamique, la méthode de la minimisation de l'enthalpie libre est employée. pour cela une banque de données thermodynamiques, nécessitant le calcul des fonctions de partitions de chaque espèces prise en compte, est constituée.

Dans le cas des plasmas hors d'équilibre thermique, l'enthalpie libre totale est établie en associant une température à chaque degré de liberté. Les fonctions de partition des espèces diatomiques doivent alors être modifiées. Cette méthode de calcul permet plusieurs hypothèses sur les températures internes : rotation, vibration, et excitation électronique.

Mots clés : Décharge d'arc, Composition chimique, Plasmas thermiques, Minimisation de l'enthalpie libre, Déséquilibre thermique, Fonctions de partition.



Title: "Study of the departures from thermal equilibrium in arc plasmas".

Summary:

Under certain conditions the thermal plasmas considered, may be some discrepancies in the balance manifested in two ways: thermal imbalance that leads to plasma "two temperatures" in which the electron temperature is higher than for heavy particles energy transfer by elastic collisions between these two categories inefficiencies; chemical imbalance is due to the presence of non-reversible reactions (radiative transitions in particular) or the existence of reactions that involve electrons in a direction, but not in the other direction. The most important part of this work concerns the calculation of the composition of the plasma parameters such as particle temperatures and pressure.

In the case of the plasmas in equilibrium thermodynamics, the method of Gibbs energy minimization is used. For this a library of thermodynamic data, requiring the calculation of functions of each species sheets taken into account, is formed.

In the case of non-thermal equilibrium plasmas, the total enthalpy is determined by associating a temperature at each degree of freedom. The partition functions of diatomic species must be changed. This method makes several assumptions about the internal temperatures: rotational, vibrational, and electronic excitation.

Keywords: Arc discharge, chemical composition, thermal plasmas, minimization of the free energy, thermal imbalance, Partition Functions.