

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



*Université Abou Bekr Belkaid - Hamcen -
Faculté Des Sciences
Département de Physique*

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du titre de

Master

Domaine : Sciences de la Matière

Option : Physique des Gaz et des Plasmas

Par:

Mr. FATMI Abdelhamid

Etude des propriétés thermodynamiques d'un plasma faiblement ionisé

Soutenu le 22 Juin 2011 devant le jury composé de :

Président	Mr. M.K. INAL Professeur
Encadreur	Mr. B.LIANI professeur
Examineur	Mr. R.BENALLAL Maître de conférences
Examinatrice	Mme S.W.RACHEDI Maître de conférences

Résumé :

Cette étude porte sur le calcul de la fonction de partition interne des certaines espèces (Monoatomique, diatomique, polyatomique), ces fonctions sont sensiblement croissantes et stationnaires dans certaines intervalles de température.

Pour les molécules diatomique les niveaux excités deviennent de plus en plus peuplés des que la température augmente.

Et même pour les molécules polyatomiques linéaires les valeurs obtenues sont croissant en fonction de la température.

Le rôle important de la fonction de partitions réside dans le calcul des probabilités, des valeurs moyennes de certaines grandeurs physiques.

Mots clés :

- **Plasma.**
- **Molécules.**
- **Fonction de partition.**
- **Plasma thermique.**
- **Propriétés thermodynamiques.**



Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents.

A ma famille.

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont encouragé à aller jusqu'au bout.

Enfin tout ceux et celles qui me sont chères.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Physique Théorique du Département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Tlemcen dans le groupe « physique Théorique ».

Je remercie vivement mon Directeur de ce mémoire Monsieur le professeur M.B.LIANI professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Aboubekr Belkaïd de Tlemcen qui m'a soutenu avec beaucoup de patience dans la réalisation de ce Mémoire, je lui en suis profondément reconnaissante, et il trouve ici respect et considération.

Je remercie vivement Monsieur Mr.M.K.INAL, professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur R.BENALLAL pour sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse, merci pour ses conseils et son consentement à faire parti de ce jury.

Je tiens également à remercier Mme S.W.RACHEDI, pour son consentement à faire parti de ce jury.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements et toute mon affection et à ma famille pour leur participation précieuse à ma construction personnelle durant cette année, et pour leur soutien qui n'a jamais cessé, et à mes parents.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les plasmas	2
I-1-plasma et gaz ionisé.....	3
I-2-caractéristiques générales des plasmas :.....	4
I-3 Décharges électriques dans les gaz :.....	6
I-3-1 Définition général :.....	6
I-3-2 Décharge non autonome	7
I-3-3 Décharge Autonome	7
I-3-4 Décharge de Townsend :	8
I-3-5 Décharge luminescente.....	8
I-4.Les plasmas thermiques :.....	9
Chapitre II : plasma en équilibrethermodynamique.....	10
II-1.introduction.....	10
II-2.processus élémentaires dans un plasma :.....	10
II-2-1.Processus collisionnels :.....	10
II-2-2-processus radiatifs :.....	12
II-3.Equilibre thermodynamique :.....	13
III-2.1Equilibre thermodynamique complet (ETC) :.....	13
II-4.les lois d'équilibre thermodynamique :.....	14
II-4-1.Loi de distribution de Maxwell :.....	14
II-4-2.Loi de Boltzmann :.....	15
II-4-3.Loi de Saha-Eggert :.....	15
II-4-4.Loi de Guldberg-Waage.....	16
II-4-5.Loi de Planck.....	16
II-2-2.Equilibre thermodynamique local(ETL).....	17
Chapitre III Calcul des Fonctions de partitions.....	18
III-1. Introduction.	
III-2. DISTRIBUTION DE BOLTZMANN - ENSEMBLE CANONIQUE.....	19
III-3 Fonction de partition d'un système.....	20
III-4.Fonction de partition totale d'une particule.....	21
III-4-1. Fonction de partition de translation.....	22
III-5-2. Fonction de partition interne.....	23
a. Molécules monoatomiques	
b. Molécules diatomiques.	
c. Molécules polyatomique.	
III-5.Relation entre la fonction de partition et certaines fonctions.....	28
a. L'énergie interne.	
b. La pression.	
c. L'entropie.	
d. L'énergie libre.	
III-6. Résultats.....	32

INTRODUCTION

GENERALE

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 fiabilité et sa simplicité. De ce fait, durant la dernière décennie, le procédé plasma constitue l'évolution technologique majeure dans l'industrie. L'état plasma peut être considéré comme le quatrième état de la matière faisant suite dans l'échelle des température ,aux trois états classique ,solide ,liquide et gaz, les propriétés spéciale des plasmas sont dues au long rayon d'action de la force entre particules (force coulombienne) :un électron ou ion du plasma interagit à chaque instant avec beaucoup d'autres particules ,par suite de leur faible densité ,les plasmas conservent certaines propriétés des gaz (grande compressibilité énergie interne et pression proportionnelle à la température ...etc.)

En général, le plasma est crée par décharge dans un gaz entre la cathode chargé négativement et l'anode chargé positivement. Deux états d'équilibre thermique lorsque les deux équilibres sont réalisés alors le plasma est dit à l'équilibre thermodynamique.

L'équilibre chimique est atteint lorsque les concentrations des diverses espèces ne varient plus au court du temps et donc toutes les réactions chimiques sont équilibrées.

Différents équilibres thermodynamiques peuvent être définis les principales lois qui régissent l'état d'équilibre thermodynamique complet (ETC) sont :

La distribution des vitesses des particules suit une loi de maxwell.

La distribution de la population des niveaux excités d'un atome ou d'une molécule est donnée par la distribution de Boltzmann.

L'équilibre d'ionisation est donné par la loi de Saha.

La distribution spectrale du rayonnement est dictée par la loi de Planck.

La relation entre la température et la pression totale est donnée par la loi de dalton.

Lorsque l'équilibre thermodynamique complet n'est pas réalisé on peut considérer que l'équilibre est réalisé localement, c'est le que l'on appelle l'équilibre thermodynamique local (ETL).toutes les lois de l'ETC s'appliquent de manière locale sauf celle de Planck.

Le but de travail présenté ici à consiste à calculer la fonction de partition, on à consacré le premier chapitre à des généralités sur les plasmas et une description plus ou mois détaillée sur les décharges électriques.

Le deuxième chapitre présente les conditions d'un plasma en équilibre thermodynamique, le troisième chapitre présente le calcul de la fonction de partition et les grandeurs thermodynamique tel que : l'enthalpie, l'énergie libre, l'énergie interne, et on termine ce mémoire par une conclusion.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PLASMAS

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES PLASMAS

I-1-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 créés 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 près 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 :

- Les plasmas chauds (dit aussi plasmas de fusion) où la température peut dépasser 10^6 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 noyaux légers de deutérium et de tritium. La température de ces plasmas se chiffre en millions de degrés.

- Les plasmas froids hors équilibre sont des milieux faiblement ionisés dont lesquelles la température des particules ne dépasse pas quelque dizaines 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 champ 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.[1],[3].

I-2-caractéristiques générales des plasmas :

➤ Degrés d'ionisation :

Les gaz qui sont normalement des isolants électriques ,peuvent devenir conducteurs lorsqu'ils sont soumis par exemple à un champ électrique intense le gaz ainsi ionisé contient par unité de volume , n_e :électron libre , n_i :ions et n_0 : neutres . En général, le gaz reste neutre à l'échelle macroscopique ($n_e = n_i$)

en raison de la forte intensité des forces électrostatiques induites par un écart entre n_e et n_i . On définit le degré d'ionisation d'un plasma par le rapport :

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

On distingue généralement les plasmas faiblement ionisés, pour les quels la dynamique des particules chargées est essentiellement pilotée par les collisions binaires élastiques électron-neutre et ion-neutre et les plasmas fortement ionisés : dont le comportement dépend de la densité : lorsqu'ils sont très dilués (ex : le vent solaire), les particules chargées suivent leurs trajectoires essentiellement déterminées par le champ gravitationnel et les champs électromagnétiques. Par contre à haute densité (ex : les plasmas de fusion) chaque particule se trouvant à chaque instant en interaction avec d'autres particules chargées ce sont les interactions coulombiennes collectives qui déterminent la dynamique de plasma.

Nous verrons, en donnant les ordres de grandeur des fréquences de collision élastiques des électrons que la limite entre les deux catégories peut être fixée à la valeur : $\omega_{ion} \sim 10^4$.

➤ **Longueur de Debye :**

On a vu qu'un plasma est un par définition un milieu dans lequel les densités d'électrons et d'ions sont suffisamment grandes pour que les forces électrique associées à ces charges maintiennent une neutralité macroscopique du milieu. Plus précisément un milieu plasma peut supporter une non-neutralité mais uniquement sur des dimensions dont l'ordre de grandeur est fixé par la longueur de Debye. On comprend intuitivement que la longueur de Debye est d'autant plus faible que la densité de plasma est grande, et croit avec la température des particules chargées.

La longueur de Debye électronique est donnée par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}}$$

$\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ avec $k_B = 1,385 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, $T_e =$ température des électrons.

$q_e = -1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

En dessous de cette longueur, on peut observer des écarts à la neutralité.

➤ **Fréquence du plasma :**

Le comportement collectif des plasmas se manifeste lorsqu'on écarte le plasma de 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 [1]:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

I-3 Décharges électriques dans les gaz :

I-3-1 Définition général :

On sait que les gaz sont généralement des 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. On entend alors par décharge électrique l'ensemble des phénomènes qui accompagnent le passage d'un courant électrique dans un milieu gazeux. Les premières études sur les décharges effectuées par le physicien Britannique Michael Faraday. Le mot « plasma » apparaît lui même dans les années 1920, sous la plume de l'Américain I Langmuir, qui étudie la décharge dans les gaz. Le gaz que nous désirons ioniser, est injecté dans une enceinte confinée sous vide partiel ou à pression atmosphérique. Le plasma est ensuite généré par l'action d'une décharge électrique dans le gaz, qui a pour rôle de transférer de l'énergie à ce gaz pour l'exciter et l'ioniser. En effet, du fait de leur faible masse, les électrons libres récupèrent l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collisions avec les particules lourdes du gaz, leur excitation et ionisation et donc l'entretien du plasma.

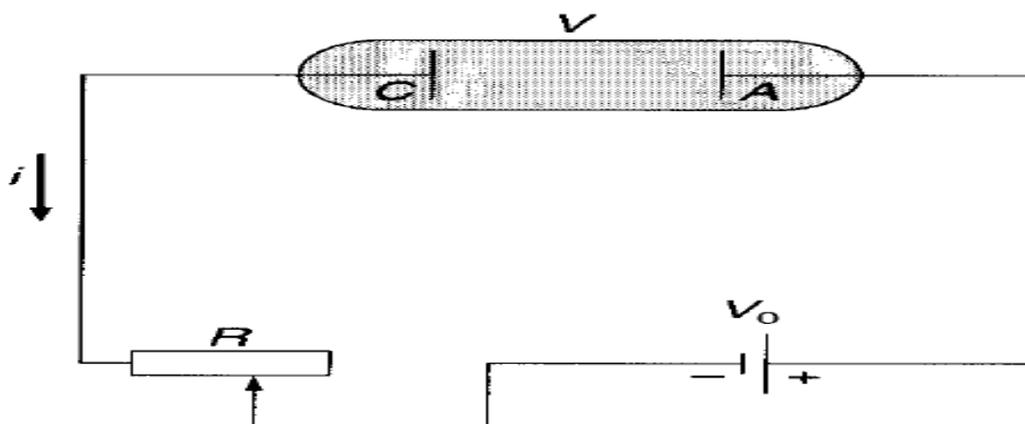


Figure 1.1 : Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu.

On distingue plusieurs types de décharges électriques [2] :

I-3-2 Décharge non autonome :

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 de ionisation extérieur est constitué par les rayons cosmiques (Figure I.2, Branche A.B). Si la cathode est éclairée par la lumière contenant des rayons ultraviolets, les courants obtenus sont plus intenses (Figure .1.2, partie 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'en supprime l'action. De l'agent extérieur (arrêt de l'éclairement), on constate que le courant disparaît, la décharge ne s'entretient pas par elle-même ou dit quelle est non autonome.

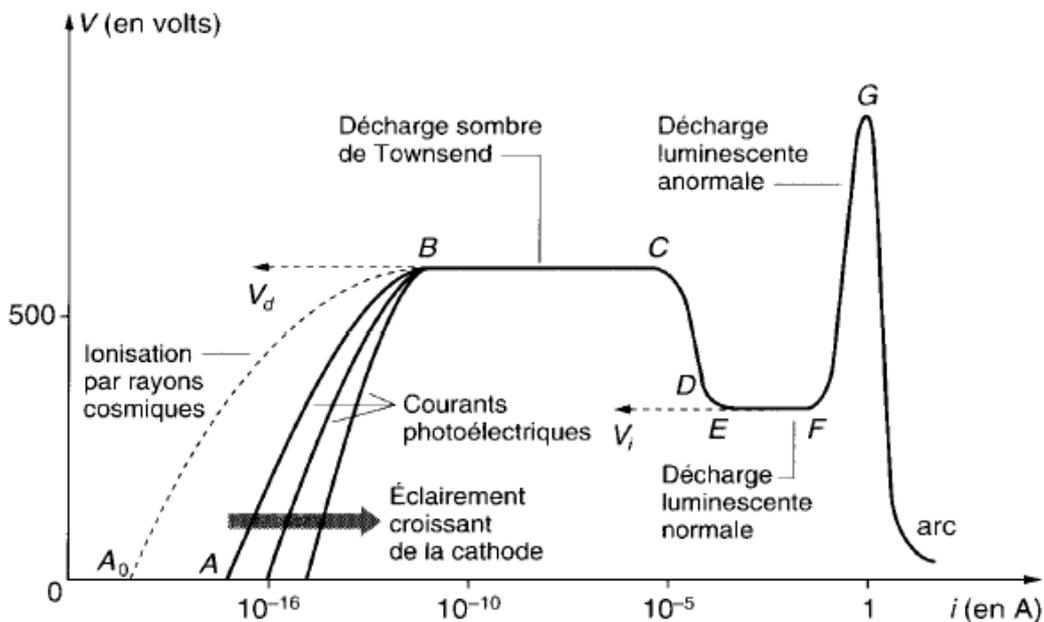


Figure I.2: Régimes de décharge en courant continu.

I-3-3 Décharge Autonome (Zone de collection avec multiplication) :

Lorsqu'on continue à faire croître la tension, un nouveau phénomène apparaît. Les électrons accélérés dans le champ inter électrodes acquièrent une énergie suffisante pour ioniser les atomes ou les molécules du gaz. Ils créent ainsi de nouveaux électrons qui sont aussi accélérés et peuvent ioniser d'autres 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 1 A si la pression est suffisante, le courant électrique n'est plus conditionné par existence d'un agent ionisant extérieure et n'est limité que par les résistances internes de la source, ou pense ainsi en régime de la décharge de Townsend (partie D de la figure 1.2), qui est une décharge autonome.

I-3-4 Décharge de Townsend :

Comme on peut le voir sur la figure 2, cette décharge est caractérisée par une résistance interne dynamique

$dV/dI=0$. Quelque soit la force électromotrice de la source la différence de potentiel aux 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 on fait varier le courant.

I-3-5 Décharge luminescente : [3]

Lorsque le courant de la décharge augmente la tension commence de 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 et par une différence de potentiel constante entre les électrodes.

En repérant la position par un axe OX dirigé de la cathode vers l'anode, on observe successivement :

- L'espace sombre cathodique (dit de Crookes).
- La lueur négative : c'est une zone d'ionisation intense où sont produites les espèces de l'émission secondaire.
- L'espace sombre de Faraday.
- La colonne positive, repérée par sa forte luminosité : c'est la zone de loin la plus étendue. Elle est constituée d'un plasma neutre d'électrons et d'ions positifs dans laquelle le champ électrique reste constant.

I-3-6 Décharge à haute pression (décharge d'arc) :

L'augmentation de 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 ils en fournissent d'avantage à la cathode dont la température s'élève localement. L'émission thermoïonique de la cathode s'effectue à partir d'une région très localisées appelée spot cathodique .lorsque cette émission devienne stable la partie de la courbe $V = f(I)$ devient décroissante. 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 celle des phénomènes thermiques. Lorsque l'émission de courant devient très intense, la température s'élève localement, et 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. Les plasmas thermiques :

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux partiellement ionisés ou fortement ionisés, dans lesquels toutes les particules (molécules, atomes, ions, électrons) ont à peu près la même énergie cinétique moyenne .pour cette raison, on peut considérer qu'il existe un équilibre thermique ce qui permet de définir une température unique, dont la valeur dans les régions les plus chaudes peut atteindre 30000k et pour des pressions de l'ordre de celle de l'atmosphère, dont la densité électronique peut dépasser 10^{16}cm^{-3} , et elle est environs 1000 fois plus élevée que celle des plasmas bas pression. [4]

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 deux températures par exemple),mais ce qui caractérise ces milieux par rapport aux plasmas hors d'équilibre ,c'est que l'on suppose toujours que les fonction de distribution de toutes les espèces sont maxwelliennes ou ,lorsqu'on veut calcules certains coefficients de transport ,que les écarts à la distribution maxwellienne sont très faibles .

CHAPITRE II :

PLASMA EN ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE I

PLASMA EN ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

II-1.introduction

Lorsque le plasma est en équilibre thermodynamique les densités des différentes espèces constituant 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 dites lois d'équilibre thermodynamique.

On sait que le plasma est un mélange de diverses particules qui sont toujours en interaction .Il est donc le siège de plusieurs phénomènes collisionnels ou radiatifs .l'étude de ces phénomènes permet de calculer la composition de mélange et de déterminer les propriétés macroscopiques de ce milieu.

II-2.processus élémentaires dans un plasma :

On 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 collisionnels soit radiatifs.

II-2-1.Processus collisionnels :

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 produire dans le plasma.

II-2-1. 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 cortège électronique de passer d'un niveau d'énergie E_n (qui n'est pas nécessairement l'état fondamental) à un niveau supérieur d'énergie E_m . On dit alors que cette particule a été excitée.



Avec

n : le niveau initial ; m : le niveau final. ; B : la particule incidente.

A : la particule cible dans l'état d'énergie inférieur E_n ; A^* : la particule excitée (dans l'état d'énergie E_m) .

Inversement, un atome dans un niveau supérieur peut se désexciter spontanément vers le niveau fondamental, en libérant un photon $h\nu = \Delta E$. une telle transition est connue sous le nom 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 $3 \cdot 10^{-3}$ s. Les atomes restent piégés jusqu'à ce que une collision électronique arrive les désexcite vers leurs niveaux fondamentaux, ce phénomène correspond à l'émission induite. Les états métastables sont importants dans un plasma, parce qu'ils peuvent stocker de l'énergie interne, et la livrer à une autre espèce dans le plasma ou à une surface [2].

II-2-2. Ionisation et dissociation :

Sous l'effet d'une collision un atome ou une molécule peut libérer un électron (le plus éloigné du noyau), lorsqu'elle absorbe suffisamment d'énergie. Le phénomène observé est l'ionisation. Son processus inverse s'appelle la recombinaison à 3 corps.



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.



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

II-2-2-processus radiatifs :

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

II-2-2-1.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 :

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n$$

II-2-2-2.Transition libre –lié :

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



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

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

Certains atomes neutres peuvent capturer un électron et former un ion négatif. Le champ 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 forme ainsi des ions négatifs 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 ;



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

E_a Représente l'affinité électronique de l'atome A.

Le processus inverse est la photo détachement.

II-2-2-3. 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.



Avec
$$h\nu = \frac{1}{2} m_e (v_i^2 - v_f^2)$$

M : la masse de l'électron.

Vi : vitesse initiale de l'électron.

Vf : vitesse finale de l'électron.

III-2. Equilibre thermodynamique :

III-2.1 Equilibre thermodynamique complet (ETC) :

Le plasma peut atteindre un état d'équilibre thermodynamique complet en absence des gradients de température et de pression. On peut alors parler d'une température unique, le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique est alors vérifié : 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 et donc tous les processus collisionnels et radiatifs sont micro-réversibles.

L'état microscopique du plasma peut être décrit au moyen des variables macroscopiques (température) en utilisant les lois de la mécanique statistique. 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_{exc}^{at}) ; dans le cas des molécules, les

températures d'excitation diatomique (T_{exc}^{diat}) ; de rotation (T_{rot}) et de vibration (T_{vib}) interviennent ;

L'équilibre des réactions d'ionisation –recombinaison et de dissociation –association est donné par les lois d'action de masse (respectivement la loi de Saha et la loi de Goldberg-Waage), ou 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 unique T ; à L'ETC, toutes les températures énoncées précédemment sont identiques :

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

L'équilibre thermodynamique complet n'est en général pas applicable dans le cas des plasmas de laboratoire .cet écart à l'ETC est principalement du à la perte d'énergie de la décharge sous forme de radiations qui ne sont pas réabsorbées dans les limites du plasma .ainsi, la loi de Planck n'est pas vérifiées. On définit alors un équilibre thermodynamique local (ETL) ou toutes les lois de l'ETC, hormis celle de Planck, s'appliquent localement :

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

III-4.les lois d'équilibre thermodynamique :

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 [3] :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{mv^2}{2\pi K_B T} \right] 4\pi v^2 dv$$

(II-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 :

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

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

$$Q^{\text{int}} = \sum_i g_i \exp \left[-\frac{E_i}{K_B T} \right] \quad (\text{II} - 3)$$

III-4-3.Loi de Saha-Eggert :

Cette loi permet de déterminer le degré d'ionisation du milieu [3] :

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = 2 \frac{Q_i^{\text{int}}}{Q_0^{\text{int}}} \left[\frac{2\pi K_B T m_e}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i - \Delta E}{K_B T}\right) \quad (II-4)$$

n_e , n_i et n_0 sont les densités des électrons, des espèces chargées, et des espèces neutres d'un même élément ; Q_i^{int} et Q_0^{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 [3] :

$$\Delta E = \frac{(Z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda_D} \quad (II-5)$$

III-4-4.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.

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

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.

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 se comporte alors comme un corps noir, la densité du rayonnement suit alors la loi de Planck [4] :

$$L_{\lambda}^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda K_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (II - 7)$$

$L_{\lambda}^0(T)$ décrit la luminance spectrale d'un corps noir à la température T

III-2-2.Equilibre thermodynamique local(ETL) :

Seuls les plasmas rencontrés en astrophysique, dans les étoiles notamment, peuvent être considérés à l'équilibre thermodynamique complet .les échanges de matière et d'énergie avec le milieu environnant sont alors totalement négligeables devant les phénomènes internes à ces systèmes .prenons par exemple le soleil : sur 10^{12} photons émis à l'intérieur du soleil, seul un ne sera pas réabsorbé et sortira du soleil pour aller dans l'espace.

Les plasmas utilisés au laboratoire ne sont pas à L'ETC. Ils présentent des gradients de température et de concentration. Des phénomènes de transport de masse et d'énergie non réversibles ont lieu au sein de ces plasmas .et le rayonnement n'y est pas totalement réabsorbé. L'équilibre entre la matière et le rayonnement n'existe plus, c'est le champ électrique extérieur qui fournit L'énergie nécessaire au maintien du plasma.

Cependant lorsque les phénomènes collisionnels sont prépondérants devant les phénomènes radiatifs, la micro réversibilité des processus se conserve, pour cela il faut que la densité électronique soit élevée ($n_e \geq 10^{16} \text{cm}^{-3}$). On définit alors une température unique mais localement réalisable, ce qui permet d'introduire la notion d'équilibre thermodynamique local .dans ces conditions les lois de maxwell, Boltzmann, Saha et de Guldberg -Waage restent valables.

CHAPITRE IV:
CALCUL DES FONCTIONS DE PARTITIONS

III-1. Introduction

La fonction de partition (quantité sans dimension) résume de façon mathématique commode la façon avec laquelle l'énergie d'un système de molécules est répartie parmi les individus moléculaires. Sa valeur dépend du poids moléculaire, de la température, du volume moléculaire, des distances inter nucléaires, des mouvements moléculaires et des forces intermoléculaires. La fonction de partition est le point le plus commode entre les propriétés microscopiques des molécules individuelles (niveaux d'énergie, moments d'inertie) avec les propriétés macroscopiques (chaleur spécifique, entropie) d'un système contenant un grand nombre de molécules.[8]

La fonction de partition a été canoniquement introduite en statistique de Boltzmann qui s'applique à un ensemble canonique dans lequel le système étudié est en contact avec un thermostat qui lui impose sa température ou d'autres systèmes, ceux-ci influencent sur ses propriétés et son comportement.

III-2. Distribution de Boltzmann – Ensemble canonique

Soit un système s (microscopique au macroscopique) en équilibre thermique avec un grand système R appelé réservoir, T la température commune à s et R . Le système total $s+R$ est un système fermé et isolé. Si on néglige l'interaction entre le système s et le réservoir, l'énergie interne totale $U = U_R + E$ est constante. Si l'on précise que s est dans un état i d'énergie E_i [8].

Le nombre d'états accessibles du système total se réduit à celui du réservoir avec l'énergie appropriée .

$$g_{R+s} = g_R \times 1 = g_R(U-E_i) \quad (\text{III-1})$$

Le rapport des probabilités d'avoir s dans un état 1 d'énergie E_1 et dans un état 2 d'énergie E_2 est donc égal à :

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{g_R(U-E_2)}{g_R(U-E_1)} \quad (\text{III-2})$$

Qui peut s'écrire en fonction de l'entropie statistique :

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{\exp \sigma_R(U-E_2)}{\exp \sigma_R(U-E_1)} \quad (\text{III-3})$$

Le réservoir étant grand, les multiplicités g_R sont énormes, on peut écrire le développement suivant :

$$\sigma_R(U-E) = \sigma_R(U) - E \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (\text{III-4})$$

Ou
$$\sigma_R(U-E) = \sigma_R(U) - \frac{E}{k_B T} \quad (\text{III-5})$$

Puisque
$$\left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{III-6})$$

T : étant la température du réservoir qui s'identifie à la température d'équilibre du système S+R supposé isolé.

On a donc :

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{\exp(-E_2 / k_B T)}{\exp(-E_1 / k_B T)} \quad (\text{III-7})$$

Le terme $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ s'appelle le facteur de Boltzmann

III-3 Fonction de partition d'un système

Soit un système s (microscopique au macroscopique) en équilibre un réservoir R, on vient de démontrer que la probabilité d'avoir s dans un état d'énergie E est proportionnel au facteur de Boltzmann :

$$p(E) = A \exp(-E / k_B T) \quad (\text{III-8})$$

Pour déterminer la constante A, on utilise la condition de normalisation : $\sum_i p(E_i) = 1$

Ce qui conduit à :
$$A = \frac{1}{\sum_i \exp(-E_i / k_B T)}$$

Ainsi, La probabilité s'écrit sous la forme :

$$p(E_i) = \frac{\exp(-E_i / k_B T)}{Z(T, N, V)} \quad (\text{III-9})$$

Avec Z la fonction de partition, elle est donnée par :

$$Z(T, N, V) = \sum_i \exp(-E_i / k_B T) \quad (\text{III-10})$$

On posant $\beta = 1/k_B T$, on peut écrire :

$$p(E_i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z(T, N, V)} \quad (\text{III-11})$$

La somme porte sur tous les niveaux d'énergie, elle tient compte de la dégénérescence des niveaux, si un niveau E_i est de multiplicité g_i , sa contribution à la fonction de partition est :

$$g_i \exp(-E_i / k_B T)$$

La fonction de partition prend ainsi la forme suivante :

$$Z(T, N, V) = \sum_i g_i \exp(-E_i / k_B T) \quad (\text{III-12})$$

III-4. Fonction de partition totale d'une particule

La notion de fonction de partition et surtout celle de fonction de partition interne se rencontre fréquemment en physique des plasmas, et tout particulièrement dans l'étude des propriétés thermodynamiques ou dans le calcul des densités des espèces composant le plasma. Le nombre d'atomes, d'ions ou de molécules, N_n à l'équilibre se trouvant sur un niveau d'énergie E_n de poids statistique g_n est proportionnel au facteur de Boltzmann [9].

La fonction de partition totale d'une particule est donnée par

$$Z(T, N, V) = \sum_i g_i \exp(-E_i / k_B T)$$

E_n : représente l'énergie totale d'un niveau : ce n'est autre que la somme de l'énergie de translation (E_{tr}) et de l'énergie interne (E_{int}).

$$E_i = E_{tr} + E_{int} \quad (\text{III-13})$$

L'énergie interne d'une espèce est l'énergie électronique du niveau sur lequel il est excité (cas monoatomique) ou bien la somme des énergies de rotation, de vibration et électronique du niveau étudié si la particule est une molécule.

g_i : représente la dégénérescence totale de chaque niveau qui équivaut au produit du poids statistique de translation et du poids statistique interne.

$$g_n = g_{tr} \cdot g_{int} \quad (\text{III-14})$$

Donc la fonction de partition totale d'un gaz peut se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction de partition de translation par une fonction de partition interne, elle-même est égale au produit de trois fonctions de partition (fonction partition électronique, de rotation et de vibration):

$$Z = Z^{tr}(T) \cdot Z^{int}(T)$$

$$Z = Z^{tr}(T) \cdot Z^{el}(T) Z^{rot}(T) Z^{vib}(T) \quad (\text{III-15})$$

III-4-1. Fonction de partition de translation

La fonction de partition de translation est déterminée en exprimant les niveaux d'énergie de translation. ceux-ci peuvent être déduits de l'étude quantique d'une particule contenue dans une boîte cubique d'arête a et de volume $V=a^3$ et T la température du gaz.

Grace aux lois de la mécanique quantique le niveau d'énergie d'une telle particule est donné par :

$$E_i^{tr} = \frac{h^2}{8ma^2} [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad (\text{III-16})$$

Posons

$$\alpha = \frac{h^2}{8ma^2 kT}$$

$$Z^{tr} = \sum_{n_x} \exp(-\alpha n_x^2) \sum_{n_y} \exp(-\alpha n_y^2) \sum_{n_z} \exp(-\alpha n_z^2) \quad (\text{III-17})$$

On a toujours $\alpha \ll 1$ (même pour les objets microscopiques), dans ces conditions, le facteur de Boltzmann devient une variable continue, la somme discrète de l'expression (III-17) peut être remplacée par une intégrale :

$$Z^{tr}(T) = \left\{ \int \exp(-\alpha n_x^2) dn_x \right\}^3 \quad (\text{III-18})$$

Après le calcul, on trouve :

$$Z^{tr}(T) = \frac{a^3}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}$$

Où

$$Z^{tr}(T) = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \quad (\text{III-19})$$

III-4-2. Fonction de partition interne

a- Molécules monoatomiques

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

$$Z^{inc}(T) = Z^{élec}(T) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (\text{III-20})$$

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 :

$$\Delta E = (Z + 1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\lambda_D} \quad (\text{III-21})$$

Avec λ_D la longueur de debye qui vaut :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_D T}{e^2 \sum_i Z_i n_i^2}} \quad (\text{III-22})$$

Z_i et n_i sont la charge et la densité de l'espèce chargée (i).

Ce qui implique que la fonction de partition $Z^{élec}$ est calculée en introduisant les niveaux d'énergies d'excitation électronique.

Pour l'hydrogène ou les atomes hydrogénéoïdes (chargée Z fois) :

$$E^{élec} = Z^2 R h c \left[1 - \frac{1}{n^2}\right] \quad (\text{III-23})$$

Où n est le nombre quantique principal, R la constante de Rydberg définie par :

$$R = \frac{n q^4}{4\pi h^3 c}$$

La dégénérescence d'un niveau est donnée par :

$$g^{élec} = 2n^2$$

D'où

$$Z^{élec}(T) = \sum_{n=1}^{n_f} 2n^2 \exp\left\{-Z^2 \cdot \frac{R h c}{kT} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right\} \quad (\text{III-24})$$

Où n_f est la limite du dernier état lié avant le seuil d'ionisation.

b-Molécules diatomiques

Si la particule est une molécule diatomique, on prend en compte la fonction de partition de rotation, on peut pour une première approximation, la représentée comme un rotateur rigide, ceci dit il n'y aura pas de vibration. La fonction de partition de rotation est trouvée en calculant les niveaux d'énergies de rotation [11].

$$E^{\text{rot}} = B_r J(J+1)hc \quad (\text{III-25})$$

Où :

J : est le nombre quantique de rotation de la molécule.

B_r : la constante de rotation :

$$B_r = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$$

Avec $I_B = \mu \cdot r^2$

En introduisant le degré de dégénérescence des états de rotation :

$$g^{\text{rot}} = 2J+1$$

La fonction de partition s'écrit alors :

$$Z^{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-B_r J(J+1) \frac{hc}{kT}\right] \quad (\text{III-26})$$

Mais en posant $\alpha = \frac{B_r hc}{kT}$

L'écart d'énergie entre deux niveaux de rotation successifs étant très faible, on a toujours : $\alpha \ll 1$, cette condition justifie de remplacer la somme par une intégrale :

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-\alpha J(J+1)] = \int_0^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-\alpha J(J+1)] dJ \quad (\text{III-27})$$

D'où :

$$Z^{\text{rot}}(T) = \frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \quad (\text{III-28})$$

Une correction doit cependant être introduite pour tenir compte de la symétrie σ

$$f_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}$$

Si la molécule n'est pas rigide, on ne peut pas négliger la vibration, Les fonctions de partition de vibration et de rotation sont plus compliquées à calculer en raison des couplages apparaissant entre ces états. Ayant déjà donné l'allure de la fonction de partition de rotation, On détermine à présent celle de vibration.

La fonction de partition de vibration est déterminée en exprimant Les niveaux d'énergies de vibration.

$$E^{vib} = \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\text{III-29})$$

Où ϑ est le nombre quantique de vibration.

Donc :

$$U^{vib}(T) = \sum_{\vartheta=0}^{\infty} \exp \left\{ - \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) \frac{h\nu}{KT} \right\} \quad (\text{III-30})$$

En posant :

$$\beta = \frac{h\nu}{KT}$$

On trouve :

$$U^{vib}(T) = \exp \left(-\frac{\beta}{2} \right) \cdot \sum_{\vartheta=0}^{\infty} \exp (-\beta \vartheta)$$

On trouve :

$$U^{vib}(T) = \frac{\exp \left(-\frac{\beta}{2} \right)}{1 - \exp (-\beta)} \quad (\text{III-31})$$

b-Molécules polyatomique :

Dans le cas de particules polyatomique, la fonction de partition interne s'écrit sous la forme d'un produit de : [14]

$$Z^{int}(T) = Z^{elec}(T) \cdot Z^{rot}(T) \cdot Z^{vib}(T) \quad (\text{III-32})$$

Pour la plupart des molécules polyatomiques, seul le niveau fondamental est peuplé de manière significative (la molécule se dissocie dès que la température augmente), on peut donc réécrire l'équation (III-28) sous la forme :

$$Z^{int}(T) = g_0 \cdot Z^{rot}(T) \cdot Z^{vib}(T) \quad (\text{III-33})$$

Où

g_0 : est le poids statistique du niveau électronique fondamental.

Pour les molécules polyatomiques linéaires, la fonction de partition interne est donnée par la formule suivante [He-3] :

$$Z^{\text{in}}(T) = g_0 \frac{\frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{hcB}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{hcw_i}{k_B T}\right) \right)^{d_i}} = 69,50 g_0 \frac{1}{\sigma} \frac{T}{B} \frac{1}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{hcw_i}{k_B T}\right) \right)^{d_i}} \quad (\text{III-34})$$

d_i est le degré de dégénérescence de la vibration, w_i , s est le nombre de symétrie et B la constante de rotation [He-2].

Pour les molécules polyatomiques non linéaires, la fonction de partition interne se met sous la forme [11] :

$$Z^{\text{in}}(T) = g_0 \frac{\frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{A.B.C} \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{hcw_i}{k_B T}\right) \right)^{d_i}} = g_0 \frac{1}{\sigma} 6.94.10^{57} \frac{\frac{1}{\sigma} \sqrt{T^3 I_A I_B I_C}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{hcw_i}{k_B T}\right) \right)^{d_i}} \quad (\text{III-35})$$

avec I_A, I_B, I_C les moments d'inertie de la molécule et A, B, C les constantes de rotation associées

($A = \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{1}{I_A}$) et extraites des tables JANAF [15].

III-5.Relation entre la fonction de partition et certaines fonctions

La fonction de partition dépend de T et des niveaux d'énergie qui dépendent du volume V et du nombre de particules N, par conséquent : $Z = Z(T, V, N)$

A partir de la connaissance de la fonction de partition d'un système, nous allons déterminer ses propriétés thermodynamiques.

a - L'énergie interne

L'énergie interne d'un système est la valeur moyenne de l'énergie prise sur l'ensemble canonique :

$$\bar{E} = \sum_i E_i p(E_i) \quad (III-36)$$

$$\bar{E} = \sum_i E_i \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z(T, N, V)} = \frac{1}{Z(T, V, N)} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \quad (III-37)$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z(T, V, N)} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\sum_i \exp(-\beta E_i) \right]_{N, V} \quad (III-38)$$

Et finalement, on obtient :

$$\bar{E} = -\left[\frac{\partial \ln z(T, V, N)}{\partial \beta} \right]_{N, V} \quad (III-39)$$

Pour N systèmes identiques en contact avec R l'énergie interne sera :

$$U = N\bar{E} = -N \left[\frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial \beta} \right]_{N, V} \quad (III-40)$$

Remarquons qu'on peut écrire l'équation sous la forme :

$$U = -Nk_B T^2 \left[\frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial T} \right]_{N, V} \quad (III-41)$$

A partir de l'expression de l'énergie interne, on peut déduire l'enthalpie H et déterminer les chaleurs spécifiques C_V et C_P .

b - La pression

La pression d'un système mesurée à l'échelle macroscopique est la valeur moyenne prise sur l'ensemble canonique :

$$\bar{P} = \sum_i P_i p(E_i)$$

Avec
$$P_i = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Donc

$$\bar{P} = \frac{1}{z} \sum_i - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N} \exp - \beta E_i$$

Or

$$\left(\frac{\partial z}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_i \left(\frac{\partial z}{\partial E_i} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial V} \right)_{T,N} = \sum_i \left(\frac{\partial z}{\partial E_i} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{1}{K_B T} \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{T,N} \exp - \beta E_i$$

$$\bar{P} = \frac{K_B T}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial V} \right)_{T,N} = K_B T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T,N}$$

(III-42)

c - L'entropie :

Supposons le nombre de particules constant, la fonction de partition ne dépend que de la température T et du volume V, sa différentielle totale est donnée par :

$$d \ln z = \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)_{V,N} d\beta + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T,N} dV \quad (\text{III-43})$$

Soit $d \ln z = -E d\beta + \beta P dV$

Si on ajoute le terme $d(E\beta)$, on obtient :

$$d \ln z + d(E\beta) = \beta dE + \beta P dV = \beta (dE + P dV)$$

Or $TdS = dE + P dV$

d'où $\beta d(\ln z + E\beta) = K_B \beta dS$

ce qui conduit à :

$$S = K_B (\ln z + E\beta)$$

$$\text{Pour } N \text{ particules on a : } S = NK_B (\ln z + E\beta) \quad (\text{III-44})$$

d - L'énergie libre

L'équation (III-36) peut s'écrire sous la forme :

$$F = E - TS \quad (\text{III-45})$$

d'où $F = E - K_B T (\ln z + E\beta)$

ou $F = -K_B T \ln z$

$$F = -NK_B T \ln z \quad (\text{III-46})$$

On peut donc trouver aussi les expressions de H et G :

$$H = U + PV \quad (\text{III-47})$$

$$= KT^2 \left(\frac{\delta \ln z(T)}{\delta T} \right)_V + KTV \left(\frac{\delta \ln z(T)}{\delta V} \right)_T \quad (\text{III-48})$$

$G = F + PV$

$$= -KT \ln Z(T) + KTV \left(\frac{\delta \ln z(T)}{\delta V} \right)_T \quad (\text{III-49})$$

Résultats

III-6. Résultats

Nous avons calculer les fonctions de partition de quelques molécules monoatomique, diatomique, et plyatomiques, pour plusieurs valeurs de la température, [10],[10][10],.A titre d'exemple nous donnons les valeurs de l'entropie qui est liée à la fonction de partition.

III-6-1. Fonction de partition interne électronique pour les espèces atomiques :

Nous avons calculé les fonctions électronique des trois espèces, en calculant la somme de l'expression (III-23), à partir du niveau fondamental jusqu'à la limite d'ionisation.

D'une manière générale les valeurs de ces fonctions sont sensiblement croissantes et stationnaires dans certains intervalles de température

T(K)	C	C+	C++
2000	8.825	5.786404688012832	1.000945481465600
3000	8.959	5.857726198989693	1.002533941249350
4000	9.069	5.904014916762624	1.002423688753600
5000	9.197	5.932536839221875	1.001336408843750
6000	9.359	5.949465870142176	9.9994468486560E-001
7000	9.558	5.959971139900857	9.9887199864535E-001
8000	9.782	5.968304326195968	9.9869273048960E-001
9000	10.017396681895230	5.977886974764399	9.9993215918535E-001
10000	10.255866192000000	5.991397820100000	1.003066462000000
11000	10.501350167960740	6.010860106171702	1.008522714681350
12000	10.774437338574200	6.037728907141633	1.016678891457600
13000	11.115012148972930	6.072978448083243	1.027863865037350
14000	11.581925281325990	6.117189425699424	1.042357406609600
15000	12.249832880437490	6.170636329040625	1.060390185843750
16000	13.203361960720750	6.233374760222977	1.082143770889600
17000	14.528990190119730	6.305328755146408	1.107750628377350
18000	16.305258965640940	6.386378104212769	1.137294123417600
19000	18.592169414252560	6.476445673043950	1.170808519601350
20000	21.420841671999970	6.575584723200000	1.208278979000000

Tableau III.1 fonctions de partition électronique des espèces monoatomique C, C⁺ et C⁺⁺ en fonction de la température

III-6-2. Fonction de partition interne pour les espèces diatomiques :

De même pour les molécules diatomiques (C₂, CH et CH⁺), nous avons calculé les fonctions de partition interne, dans ce calcul, nous avons négligé la vibration puisque ces molécules ont été supposées rigides.

T(K)	Z(int) C ₂	CH	CH ⁺
300	58.6195020410	1.32221433096E-007	3.1727238336366E-008
400	80.8065236112	2.59720211519E-005	6.3109338680583E-006
500	108.606204116	6.53992688285E-004	1.5907733943835E-004
600	251.351004903	5.86549293361E-003	1.4163693467761E-003
700	409.014510078	2.90820059219E-002	6.9311092214379E-003
800	573.049168905	9.93576583426E-002	2.328373843429E-002
900	744.784151181	2.64397308409E-001	6.079112470588E-002
1000	925.435664491	5.89885650011E-001	1.329355953560E-001
1100	1116.11670798	1.156437703689642	2.553806305185E-001
1200	1317.84628392	2.055662866697416	4.449784578539E-001
1300	1531.55808769	3.38634608391485	7.189753762395E-001
1400	1758.10869638	5.251240403237569	1.094468512234352
1500	1998.28527561	7.754622958653648	1.58090064402914
1600	2252.81282345	11.000581434494320	2.215867809287354
1700	2522.36097020	15.091917413728720	2.993208737757980
1800	2807.55035175	20.129531324866570	3.934960857613329
1900	3108.95857425	26.212161310311570	5.055518857649568
2000	3427.12578684	33.436368049971340	6.368949268469663
2100	3762.55987915	41.896680227175830	7.889118890871187
2200	4115.74131942	51.685836488124220	9.629816445466274
2300	4487.12764879	62.895077620761290	11.604861846624540
2400	4877.15764703	75.614456847998060	13.828200549814590
2500	5286.25518404	89.933146847985280	16.313982394344800
2600	5714.83277155	105.93972991054580	19.076625551609380
2700	6163.29482867	123.72246310951150	22.130866826263120
2800	6632.04067461	143.36951407376990	25.491799825495810
2900	7121.46726152	164.96916535224650	29.174902544912080
3000	7631.97165996	188.60998687377222	33.196055815858770

Tableau III.2 fonctions de partition interne des molécules C₂, CH et CH⁺ en fonction de la température

Les valeurs obtenus sont croissantes en fonction de la température, les niveaux excités deviennent de plus en plus peuplés dès que la température augmente.

III-6-3. Fonction de partition interne pour les espèces polyatomiques linéaires :

Le calcul des fonctions à été réalisé Pour certaines molécules polyatomoque (C₂H₂, C₂H) supposées linéaires. De même, les valeurs obtenues sont croissante en fonction de la température

T(K)	C ₂ H ₂	C ₂ H
300	3263.105192577907000	19672.821760723300000
400	3540.744874844158000	18576.998588746360000
500	3913.444364386319000	17945.034930524390000
600	4397.003414299293000	17694.083426817160000
700	5012.829291780332000	17772.496836420910000
800	5788.853860252674000	18150.554321016760000
900	6760.787188369885000	18814.654496716480000
1000	7973.730611105080000	19763.660673537700000
1100	9484.187889920911000	21006.613876021020000
1200	11362.525098807490000	22561.334301910410000
1300	13695.939309427800000	24453.611124460890000
1400	16592.003608408610000	26716.787867196420000
1500	20182.861621780290000	29391.615924556390000
1600	24630.148504543220000	32526.289192221940000
1700	30130.717134372230000	36176.598102431650000
1800	36923.247859800000000	40406.157511371840000
1900	45295.817461869670000	45286.673426732750000
2000	55594.497944133210000	50898.220705059950000
2100	68233.048439836360000	57329.508984655310000
2200	83703.754136194610000	64678.118138373390000
2300	102589.455045630900000	73050.687995207920000
2400	125576.795247587200000	82563.050337034870000
2500	153470.710574851300000	93340.294423643380000
2600	187210.160435574100000	105516.760622980500000
2700	227885.098430027900000	119235.960132224800000
2800	276754.667542081500000	134650.422218555500000
2900	335266.599819373400000	151921.473795630500000
3000	405077.798358939600000	171218.959367711700000

Tableau III.3 fonctions de partition interne des molécules C₂H₂, C₂H en fonction de la température

III-6-4 Entropie de certaines molécules

Température (K)	Translation	Rotation	Vibration
100	$1,233 \times 10^{30}$	89,17	1,00
200	$3,486 \times 10^{30}$	178,3	1,02
300	$6,405 \times 10^{30}$	267,5	1,09
400	$6,996 \times 10^{30}$	356,7	1,22
500	$9,862 \times 10^{30}$	445,9	1,41
600	$1,812 \times 10^{31}$	535,0	1,64
700	$2,283 \times 10^{31}$	624,2	1,94
800	$2,789 \times 10^{31}$	713,4	2,29
900	$3,328 \times 10^{31}$	802,6	2,71
1 000	$3,898 \times 10^{31}$	891,7	3,19

Tableau III.4 Fonctions de partition d'une molécule en fonction de la température : O=C=O en fonction de la température.

Température (K)	Entropie: J/(K·mol)	Entropie: J/(K·mol)	Entropie: J/(K·mol)	Total	Littérature
	Translation	Rotation	Vibration		
100	141,61	45,65	0,01	187,27	
200	150,25	51,41	0,80	202,47	
300	155,31	54,78	3,06	213,15	213,60
400	158,90	57,18	5,99	222,06	
500	161,68	59,03	9,10	229,81	
600	163,95	60,55	12,18	236,68	
700	165,88	61,83	15,17	242,88	
800	167,54	62,94	18,03	248,51	
900	169,01	63,92	20,75	253,67	
1 000	170,32	64,79	23,32	258,44	

Tableau III.5 Entropie de translation, rotation et de vibration de la molécule O=C=O en fonction de la température.

Température (K)	Translation	Rotation	Vibration
100	$8,746 \times 1029$	141,78	1,00
200	$2,274 \times 1030$	283,56	1,02
300	$4,544 \times 1030$	425,34	1,07
400	$6,996 \times 1030$	567,12	1,15
500	$9,778 \times 1030$	708,91	1,25
600	$1,285 \times 1031$	850,69	1,35
700	$1,620 \times 1031$	992,47	1,46
800	$1,979 \times 1031$	1 134,2	1,57
900	$2,361 \times 1031$	1 276,0	1,68
1 000	$2,766 \times 1031$	1 417,8	1,80

Tableau III.6 Fonctions de partition d'une molécule : Cl—Cl en fonction de la température.

Température (K)	Entropie: J/(K·mol)	Entropie: J/(K·mol)	Entropie: J/(K·mol)	Total	Littérature
	Translation	Rotation	Vibration		
100	138,75	49,51	0,002	188,28	188,52
200	147,40	55,27	0,74	203,41	209,42
300	152,45	58,64	2,19	213,29	222,79
400	156,04	61,03	3,73	220,81	232,83
500	158,82	62,89	5,15	226,87	240,77
600	161,10	64,40	6,42	231,92	247,46
700	163,02	65,68	7,55	236,25	252,89
800	164,69	66,79	8,55	240,04	257,91
900	166,16	67,77	9,46	243,39	262,50
1 000	167,47	68,65	10,29	246,41	266,27

Tableau III.7 Entropie de translation, rotation et de vibration de la molécule Cl—Cl en fonction de la température (P=1 atm).

**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

L'objectif de notre étude était de déterminer les fonctions de partition des espèces atomiques ; diatomiques, et polyatomique de façon complète.

Pour cela une banque de données thermodynamiques, nécessitant le calcul des fonctions de partitions internes de chaque espèce.

Le rôle important de la fonction de partitions réside dans le calcul des probabilités, des valeurs moyennes de certaines grandeurs physiques, aussi

- Le calcul de la composition chimique du plasma, la détermination des densités des différentes espèces présente dans les mélanges.
- La détermination des propriétés thermodynamiques et de transport du milieu
- L'Etude du rayonnement émis par le plasma (recombinaison radiative).

Cette fonction dépend de la température et d'autres paramètres, tel que le volume contenant un gaz par exemple la plupart des variables thermodynamiques du système peuvent être exprimées avec cette fonction. les fonctions de partition peuvent être déterminées soit à partir de littérature par lissage numérique de valeurs tabulées, soit à l'aide des formules appropriées pour les différents types d'espèces :

- Monoatomiques.
- Diatomiques.
- Polyatomiques.

Pour vérifier le calcul des fonctions de partition interne il est possible d'utiliser les données thermodynamiques tabulées dans littérature .Quelle que soit l'espèce considérée (atomique, diatomique ou polyatomique).

Références Bibliographiques

[1] : Théorie cinétiques des gaz.

[2] : J.L. Delcroix et A.Bers, Physique des plasmas.1 et t.2, inter éditins,paris (1994) .

[3] : PROPRIETES RADIATIFS D'UN PLASMA THERMIQUE FORME DE
MÉLANGES ARGON-HÉLIUM aïlas ismail thème de magister université de Tlemcen 2010.

[4] :JL.DELCROIX, A.BERS, Physique des plasmas, CNRS édition 1994.

[5] : Y.NAGHIZADEH-KASHANI Thèse de doctorat .UNIVERSITE PAUL
SABATIER .TOULOUSE III .centre de physique des plasmas de TOULOUSE-ESA 5002,
septembre 1999.

[6] : Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges Argon- Hydrogène- Cuivre,
Y.Cressault, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (2001).

[7] : nouvelle méthode de diagnostic optique des plasmas thermiques : application au
mélange ARGON-HYDROGÈNE-HÉLIUM- Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier
Toulouse III (2008).

[8] :W .GREINER Thermodynamics and statistical Mechanics.

[9]:cours de Mr. LIANI professeur de l'université de abou-bekr belkaid TLEMCEN.

[10] : calcul de la composition chimique d'un plasma Hors d'équilibre thermodynamique
R.benallal l'université d'abou-bekr belkaid TLEMCEN.

[11]:étude de la composition et des propriétés thermodynamiques d'un plasmas a l'équilibre
et hors d'équilibre thermodynamique. Université BLAISE PASCAL.

[14] : Herzberg G.

“Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”.New York: Van Nostrand. (1945)

Thesehanachi

[15] Herzberg G.

“Spectra of Diatomic Molecules”. New York: Van Nostrand Reinhold. (1950)

