

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I – COMPOSITION D’UN PLASMA A DEUX TEMPERATURES	9
<i>I-Fonctions de partition –plasma à l’équilibre thermique</i>	12
1.1. Fonction de partition interne	13
1.1.1. Espèces monoatomiques	13
1.1.2. Espèces diatomiques	13
1.1.3. Espèces polyatomiques	14
1.2. Fonction de partition de translation	15
1.3. Fonction de partition de réaction	15
1.4. Fonction de partition totale	15
<i>II-Fonctions de partition –plasma en déséquilibre thermique</i>	16
<i>III-Méthodes de calcul de composition</i>	18
3.1. Condition générale d’équilibre	19
3.2. Méthode pseudo-cinétique (PC)	22
3.3. Modèle collisionnel radiatif (CR)	24
<i>IV-Résultats : compositions de plasma d’air et d’argon en déséquilibre thermique</i>	31
4.1. Plasma d’argon	31
4.2. Plasma d’air	37
<i>IV-Conclusion</i>	41
<i>Références</i>	42
CHAPITRE II – PROPRIETES THERMODYNAMIQUES D’UN PLASMA A DEUX TEMPERATURES	47
<i>I-Rappel sur les propriétés thermodynamiques d’un plasma à l’équilibre</i>	50
1.1. Densité de masse	50
1.2. Fonction de partition totale d’un système	51
1.3. Energie libre de Helmholtz, énergie libre de Gibbs et entropie	52
1.4. Enthalpie et énergie interne	53
1.5. Chaleur spécifique à pression constante.	54
1.6. Propriétés thermodynamiques massiques	56
<i>II-Propriétés thermodynamiques d’un plasma à deux températures</i>	57
2.1. Densité de masse	57
2.2. Enthalpie	57
2.3. Chaleur spécifique à pression constante	59
2.4. Cas d’un plasma d’argon	60
2.5. Cas d’un plasma d’air	68
<i>III-Conclusion</i>	76
<i>Références</i>	77

CHAPITRE III – COEFFICIENTS DE TRANSPORT D’UN PLASMA A DEUX TEMPERATURES	81
<i>I-Notions de base pour le calcul des coefficients de transport</i>	85
1.1. Equation de Boltzmann et Méthode Chapman-Enskog.	85
1.2. Intégrales de collision.	86
<i>II-Rappel sur les coefficients de transport d’un plasma à l’équilibre</i>	90
2.1. Résolution pour un plasma à l’équilibre thermique	90
2.2. Conductivité électrique	91
2.3. Viscosité	94
2.4. Conductivité thermique	97
2.4.1. Conductivité thermique de translation	98
2.4.2. Conductivité thermique de réaction	99
2.4.3. Conductivité thermique interne	99
2.4.4. Cas d’un plasma d’argon et d’un plasma d’air	100
<i>III-Coefficients de transport d’un plasma à deux températures</i>	102
3.1. Résolution pour un plasma hors équilibre thermique	103
3.1.1. Méthode sans couplage électrons-lourds : Devoto et Bonnefoi	103
3.1.2. Méthode avec couplage électrons-lourds: Rat	105
3.2. Conductivité électrique d’un plasma à deux températures	106
3.3. Viscosité d’un plasma à deux températures	107
3.4. Conductivité thermique d’un plasma à deux températures	108
3.4.1 Conductivité thermique de translation des électrons	109
3.4.2 Conductivité thermique de translation des lourds	109
3.4.3 Conductivité thermique interne	110
3.4.4 Conductivités thermiques de réaction et conductivités thermiques totales	111
3.4.4.1 Méthode de Devoto-Bonnefoi	111
3.4.4.2 Méthode de Ghorui	116
3.4.4.3 Méthode de calcul adoptée	116
3.5. Résultats pour un plasma d’argon et un plasma d’air	118
3.5.1 Conductivité électrique et conductivité thermique de translation des électrons	118
3.5.2 Viscosité et conductivité thermique de translation des lourds	123
3.5.3 Conductivités thermiques de réaction et conductivités thermiques totales	127
<i>IV-Conclusion</i>	130
<i>Références</i>	134
 CONCLUSION GENERALE	 142
 ANNEXES	 144
Annexe 1 : Espèces chimiques et niveaux d’énergie considérés dans les modèles collisionnels radiatifs	146
Annexe 2 : Algorithme de résolution de l’équation de Boltzmann	154
Annexe 3 : Coefficients de transport d’un plasma à deux températures selon la théorie de Rat	156
Annexe 4 : Intégrales de collision selon les potentiels classiques d’interaction	160

INTRODUCTION GENERALE

Les arcs électriques et les plasmas thermiques (PT) sont utilisés dans de très nombreux procédés, et dans la plupart des cas ce sont les propriétés thermiques telles que l'enthalpie ou l'énergie interne, la haute température et les transferts d'énergie vers les matériaux dans le volume ou dans les parois et les électrodes, qui sont utilisées et mises en avant pour justifier l'utilisation de ces milieux, forts consommateurs en énergie électrique. Cette importance des propriétés thermiques est parfois évoquée à tort pour différencier les plasmas hors équilibre (qualifiés de « réactifs ») et les plasmas thermiques. En effet il y a en général beaucoup plus de réactions physico-chimiques dans les plasmas thermiques que dans les plasmas hors équilibre, mais comme souvent dans les PT il existe à peu près autant de réactions directes que de réactions inverses (micro-réversibilité des réactions telles que excitations-désexcitations, dissociations-recombinaisons moléculaires, etc.) le résultat de ces réactions est alors une composition proche de celle déduite des lois de la thermodynamique d'équilibre, et la réactivité chimique n'a pas lieu d'être prise en compte. Toutefois dans de nombreuses situations pratiques l'état caractéristique des PT qui est l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) sur lequel nous reviendrons un peu dans le *chapitre 1* de cette thèse, n'est pas systématiquement établi. Des écarts à l'équilibre sont traditionnellement rencontrés sur les bords des plasmas où la densité électronique est faible et dans les gaines près des électrodes. Par ailleurs les procédés chimiques fondés sur l'utilisation de plasmas thermiques (synthèse de l'acétylène, traitement des déchets, vitrification, synthèse de nanomatériaux, dépôt de couche) ne font pas appel directement aux régions de haute température du plasma ($T > 8000\text{K}$) mais plutôt à des régions intermédiaires en ajoutant des effets de trempe pour synthétiser des matériaux particuliers, et donc en faisant intervenir des écarts à l'équilibre. Signalons enfin un autre système d'arc, étudié au laboratoire LAPLACE, où les écarts à l'équilibre peuvent jouer un rôle déterminant : les arcs de disjoncteur, juste après le passage par zéro du courant alternatif à interrompre. Le plasma en se refroidissant a une conductance résiduelle due à la présence des électrons, qui peut être réactivée par une surtension et les conditions de composition du plasma, souvent hors équilibre, peuvent gouverner le comportement du milieu (refroidissement continu du plasma et extinction de l'arc si la recombinaison des électrons prédomine sur l'ionisation, et claquage dans le cas contraire).

Ces considérations conduisent la communauté des plasmas thermiques à s'intéresser aux écarts à l'équilibre, même si ces derniers ne sont pas aussi marqués que dans les plasmas dits « hors d'équilibre ». Cette préoccupation n'est pas récente. Ainsi dès le début des années 60 des théoriciens proposent des modèles plus ou moins complexes pour calculer les populations des niveaux excités de gaz monoatomiques (hydrogène, puis hélium et argon) en fonction de la température du plasma et de la densité électronique. Ce sont les modèles collisionnels-radiatifs de Bates et al [Ba1, Ba2] puis de Drawin et al [Dr1, Dr3]. D'autres modèles plus approchés permettent de déterminer des critères d'ETL [Gr1, Dr2] ou de calculer des coefficients d'ionisation et de recombinaison [Hi1, Bi1]. Notons que les écarts à l'équilibre qui sont étudiés par ces méthodes concernent essentiellement des écarts à l'équilibre statistique de Boltzmann : ils indiquent, en fonction de la densité électronique et des mécanismes de peuplement et dépeuplement des états excités, si la population de ces états et du niveau fondamental suit une loi de Boltzmann ou non. Les résultats montrent que lorsque la densité électronique est élevée la loi de Boltzmann est valide (à cause des

fréquences élevées de collisions électroniques inélastiques et super-élastiques), alors qu'en dessous d'une certaine valeur de cette densité, les niveaux les plus bas présentent des surpopulations par rapport à ce que donneraient les lois d'équilibre de Boltzmann et de Saha. Il faut toutefois ajouter que lorsque la densité électronique est faible, les fréquences de collisions élastiques entre les électrons et les particules lourdes risquent d'être insuffisantes pour assurer une bonne équipartition de l'énergie entre tous les types de particules. Nous avons alors un écart à l'équilibre thermique qui est souvent représenté par une différence entre l'énergie cinétique moyenne des électrons et l'énergie cinétique moyenne des particules lourdes, donc par une différence entre la température des électrons T_e et celle du gaz T_g . Ce phénomène est connu depuis longtemps pour les arcs et les plasmas thermiques, puisque Finkelnburg et Maecker [Fi1] le signale dans les années 50 et l'écriture des modèles de plasmas partiellement ionisés incluent dès les années 70 l'équation de conservation de l'énergie électronique [Mi1]. Toutefois, à cause de méconnaissance de propriétés de transport à deux températures et de la limitation des capacités de calcul numériques, les premiers modèles à deux températures ne sont effectivement développés qu'à partir des années 80 [Mo1] et ceci pour des gaz très simples, et en découplant le modèle à deux températures du modèle de cinétique chimique (collisionnel-radiatif par exemple), ce dernier étant remplacé par une équation de conservation des électrons avec un terme de recombinaison-ionisation.

La notion d'écarts à l'ETL peut donc être abordée sous deux aspects : le déséquilibre thermique et le déséquilibre chimique. En réalité un raisonnement simple montre que ces deux types d'effet sont liés car ils sont attribués au rôle des collisions électroniques, respectivement les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Une analyse très simple nous dit que lorsque la densité électronique est « faible » (notion vague mais suffisante ici pour le propos) l'équipartition est mal réalisée (donc $T_e \neq T_g$) 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). La conclusion de ce petit paragraphe est que les deux grands types d'écarts à l'équilibre sont liés et que l'on doit les traiter simultanément si on veut comprendre et modéliser ces effets. L'outil théorique est un modèle à deux températures incluant un modèle de cinétique chimique. Or ce type de modèle nécessite une connaissance préalable ou un calcul en boucle et itératif de certaines propriétés telles que les fonctions thermodynamiques et les coefficients de transport. L'objet de cette thèse est d'apporter une contribution au calcul de ces propriétés dans un plasma d'air à deux températures, en s'appuyant sur un calcul de composition hors d'équilibre.

Bien sûr depuis les années 90 et tout spécialement lors de la dernière décennie, de nombreux auteurs ont abordé les calculs de composition et de coefficients de transport dans des plasmas à deux températures. Nous ne reprenons pas ici dans cette introduction la bibliographie qui sera explicitée en début des chapitres correspondant à ces calculs. Cependant à partir des travaux développés dans le groupe AEPPT du LAPLACE et ceux d'autres équipes publiés dans la littérature, plusieurs points étaient ressortis et avaient conduit à démarrer cette thèse :

- les calculs de composition au moyen de la cinétique chimique ou de modèles collisionnels-radiatifs, réputés pour fournir la composition la plus proche de la réalité, sont lourds à mettre en place, et malgré tout, dans la plupart des cas, conduisent à des résultats fortement fonctions des hypothèses choisies. Ainsi les valeurs de la température d'ionisation (dans le terme d'Arrhenius de la loi de Saha) ou de la

température d'excitation (loi de Boltzmann) peuvent avoir une grande influence sur la micro-réversibilité des processus et *in fine*, sur la composition.

- parfois (voire souvent) la cinétique chimique à deux température est remplacée par l'utilisation de lois « d'équilibre à deux températures », qui sont en fait des généralisations des lois de dissociation (Guldberg-Waage) et d'ionisation (Saha). Or l'écriture formelle de ces lois généralisées est discutable et discutée et ne nous semble pas convenir à toutes les situations.
- une approche simplifiée (par exemple [G11]) avait permis de montrer que les températures de dissociation et d'ionisation pouvaient être évaluées sans faire intervenir une cinétique chimique poussée, et pouvait servir à calculer une composition acceptable de plasma en déséquilibre chimique.
- dans tous les cas, les hypothèses choisies pour les lois de réversibilité avaient dans certaines plages de température, une influence très importante sur des calculs de composition, qui se manifestaient par des résultats très différents.
- quelques théories de calcul des coefficients de transport avaient été développées et pouvaient être appliquées. En particulier l'école de Limoges a largement contribué aux avancées théoriques avec les travaux déjà anciens de Bonnefoi [Bo1] qui avait découplé les électrons et les particules lourdes et les travaux plus récents de Rat *et al.* en collaboration avec l'Université de Clermont Ferrand [Ra1, Ra2] pour une théorie plus généralisée, théories reprises ou corrigées par d'autres auteurs (voir bibliographie particulière dans le *chapitre III*).
- les résultats des théories sur le calcul des coefficients de transport étaient assez distincts mais les différences nous ont paru plus faibles que celles qui pouvaient être engendrées par des hypothèses différentes sur le calcul de la composition.

Cette analyse a permis de définir un sujet de thèse avec les objectifs suivants :

- calcul de composition de plasma à deux températures, au moyen d'un modèle complet de cinétique chimique et au moyen d'un modèle très simplifié essayant de rendre compte de façon schématique le rôle de la cinétique des électrons (modèle « pseudo-cinétique ») ;
- calcul des fonctions thermodynamiques et des coefficients de transport à deux températures en utilisant diverses approches proposées dans la littérature et en effectuant une étude critique ;
- à travers ces calculs donner des indications aux modélisateurs sur la pertinence des méthodes à utiliser, en particulier sur l'intérêt que pourrait présenter un modèle pseudo-cinétique pour remplacer un modèle cinétique complet qui est lourd à mettre en place.
- ces travaux seront appliqués au cas de l'argon (cas d'école ayant une chimie très simplifiée) et à l'air (nombreuses applications et milieu complexe) à la pression atmosphérique.

Dans ce contexte, le manuscrit de la thèse est divisé en trois chapitres. Le premier est consacré à la présentation des méthodes de calcul de composition d'un plasma d'abord à l'ETL qui sert de référence, puis dans le cas d'un plasma à deux températures. Une étude particulière porte sur le calcul des fonctions de partition. Les résultats seront présentés pour

les deux gaz et permettront de comparer la méthode approchée et les résultats d'un modèle cinétique complet. Le deuxième chapitre porte sur les méthodes de calcul et les résultats concernant les propriétés thermodynamiques, avec un rappel initial sur le calcul à l'équilibre thermodynamique suivi du calcul dans le cas à deux températures, avec une étude plus approfondie de la chaleur spécifique à pression constante. Enfin le dernier chapitre, qui occupe la moitié de la thèse porte sur les coefficients de transport. Là aussi nous commençons par une présentation du calcul à l'équilibre thermique avant d'aborder les différents coefficients et leurs contributions, la conductivité thermique de réaction étant l'objet d'un travail plus particulier et singulier.

Références

- [Ba1] Bates D.R, Kingston A.E, McWhirter R.W.P, *Recombination between electrons and atomic ions. I. Optically thin plasmas*, Proceedings of the Royal Society of London Series A, 267, 297-312 (1962)
- [Ba2] Bates D.R, Kingston A.E, *Collisional-radiative recombination at low temperatures and densities*, Proceedings of the Physical Society, 83, 43-47 (1964)
- [Bi1] Biberman L, Vorobev V.S, Yakubov I.T, *Thermoionic converters and low temperature plasma, Ch4:Kinetic phenomena in the plasma*, Soviet Physics, JETP (Journal of Experimental and Theoretical Physics of the Academy of Sciences of the USSR), 29, 1070 (1969)
- [Bo1] Bonnefoi C, *Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures: exemple le mélange argon-hydrogène*, Thèse de l'Université de Limoges, n° 15-83 (1983)
- [Dr1] Drawin H.W, *Collisional-radiative ionization and recombination coefficients for quasi-stationary homogeneous hydrogen and hydrogenic ion plasmas*, Zeitschrift für Physik, 225, 5, 470-482 (1969)
- [Dr2] Drawin H. W, *Validity conditions for local thermodynamic equilibrium*, Zeitschrift für Physik, 228, 2, 99-119 (1969)
- [Dr3] Drawin H.W, Emard F, Katsonis K, *Calculation of population densities of helium atoms in non-L.T.E. plasmas*, Zeitschrift für Naturforschung, 28a, 1422-1431 (1973)
- [Gr1] Griem H.R, *Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy*, Physical Review, 131, 3, 1170-1176 (1963)
- [Fi1] Finkelnburg W, Maeker H, *Electric arcs and thermal plasmas*, Handbook of Physics, Springer-Verlag, Vol 22, page 254 (1950)
- [Gl1] 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, 32, 16, 2060-2067 (1999)
- [Hi1] Hinnov E, Hirschberg J.G, *Electron-ion recombination in dense plasmas*, Physical Review, 125, 3, 795-801 (1962)
- [Mo1] Mostaghimi J.T, Proulx P, Boulos M.I, *A two temperature model of the inductively coupled plasma*, Journal of Applied Physics, 61, 5, 1753-1760 (1987)
- [Ra1] Rat V, *Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas thermiques hors équilibre en prenant en compte le couplage électrons - particules lourdes : applications à l'argon et au mélange Ar - H₂*, Thèse de l'Université de Limoges (2001)
- [Ra2] Rat V, Andre P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Transport properties in a two temperature plasma : theory and application*, Physical Review E, 64, 026409 (2001)

Chapitre I

Composition d'un plasma à deux températures

Table des matières

<i>I-Fonctions de partition –plasma à l'équilibre thermique</i>	12
1.1. Fonction de partition interne	13
1.1.1. Espèces monoatomiques	13
1.1.2. Espèces diatomiques	13
1.1.3. Espèces polyatomiques	14
1.2. Fonction de partition de translation	15
1.3. Fonction de partition de réaction	15
1.4. Fonction de partition totale	15
<i>II-Fonctions de partition –plasma en déséquilibre thermique</i>	16
<i>III-Méthodes de calcul de composition</i>	18
3.1. Condition générale d'équilibre	19
3.2. Méthode pseudo-cinétique (PC)	22
3.3. Modèle collisionnel radiatif (CR)	24
<i>IV-Résultats : compositions de plasma d'air et d'argon en déséquilibre thermique</i>	31
4.1. Plasma d'argon	31
4.2. Plasma d'air	37
<i>IV-Conclusion</i>	41
<i>Références</i>	42

Dans un milieu en équilibre 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 (gainés 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 .

Pour étudier théoriquement ce type de décharge en tenant compte de la présence éventuelle d'écarts à l'équilibre thermique, il est nécessaire de développer des modèles hydrodynamiques multi températures. On trouve d'ailleurs de plus en plus de publications scientifiques concernant la mise en place de modèles fluides 2T pour l'étude théorique de procédés plasma. On peut notamment citer les travaux de Belhaouari [Be1, Be2] liés aux disjoncteurs haute tension, ceux d'El Morsli et Proulx [Mo1] concernant une torche RF ICP ou ceux de Ghorui et al. [Gh1] pour l'étude de l'écoulement du gaz dans la tuyère d'une torche de découpe.

La mise en place de ces codes numériques est souvent fondée sur des banques de données 2T de propriétés thermodynamiques et de coefficients de transport en fonction de T_e et du rapport $\theta = T_e/T_g$ et l'étape initiale et incontournable pour l'obtention des propriétés 2T du plasma est le calcul de sa composition. Malheureusement, il n'existe pas à l'heure actuelle de consensus dans la littérature sur les méthodes de calcul de composition d'un plasma en déséquilibre thermique. En effet, malgré un assez grand nombre d'articles dédiés à cette problématique (on peut notamment citer les travaux de Van de Sanden et al. [Va1] pour l'argon, ceux de Laux et al. [La1], Sarrette [Sa1], André et al. [An1, An2] et Teulet [Te2] pour l'oxygène, l'azote et l'air ou ceux de Gleizes et al. [Gl1] et Rat et al. [Ra1] pour le SF_6), la question de la méthode de calcul permettant d'obtenir de façon sûre la composition d'un milieu en déséquilibre thermique n'est pas encore clairement tranchée. On trouve donc dans la littérature différentes techniques permettant de calculer une composition multi températures :

- les modèles collisionnel-radiatif (CR) ;
- la minimisation d'une fonction thermodynamique ;
- l'utilisation des lois de l'équilibre chimique (loi d'action de masse).

Les modèles CR constituent l'approche la plus réaliste mais c'est également la plus complexe car de tels modèles nécessitent la prise en compte explicite des différentes réactions chimiques susceptibles de se produire au sein du plasma, ce qui suppose la connaissance des taux de réactions de l'ensemble des processus collisionnels inélastiques considérés. La validité de la seconde technique utilisant la minimisation d'une fonction thermodynamique est assez discutable dans le cas d'un plasma hors d'équilibre. Par contre, la troisième méthode fondée sur les lois de l'équilibre chimique est simple à mettre en œuvre et elle donne des résultats cohérents avec ceux obtenus au moyen d'un code CR.

Dans ce premier chapitre, nous présentons les méthodes utilisées pour calculer les fonctions de partitions des différentes espèces chimiques à l'équilibre thermique (cas référence) et pour un milieu en déséquilibre thermique. Ces calculs sont en partie fondés sur la définition de températures spécifiques T_{ex} et T_v (variables entre T_e et T_g en fonction de la zone de température considérée) caractéristiques du peuplement des niveaux électroniques atomiques et moléculaires d'une part et des niveaux vibrationnels moléculaires d'autre part. La détermination de ces températures est basée sur des considérations de cinétique chimique (excitation-déexcitation) liées au peuplement des états électroniques ou vibrationnels par impact de particules lourdes ou d'électrons.

Nous présentons ensuite les différentes méthodes développées pour le calcul de composition de plasmas en déséquilibre thermique. Les gaz étudiés sont l'argon et l'air sous une pression de 1 bar. La composition 2T est tout d'abord déterminée au moyen d'un code pseudo-cinétique (PC) fondé sur une expression de la loi d'action de masse multi températures (T_e , T_g , T_{ex} , T_v et T_{rot}). Nous utilisons dans un second temps un modèle collisionnel-radiatif (CR) qui prend en compte un certain nombre de niveaux électroniques des espèces chimiques présentes dans les plasmas considérés.

I – Fonctions de partition – plasma à l'équilibre thermique

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. De manière générale, la fonction de partition totale d'une espèce chimique i s'écrit :

$$Q_{tot,i} = \sum_s g_s \times \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right) \quad (1.1)$$

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

La fonction de partition totale $Q_{tot,i}$ peut être scindée en trois termes :

$$Q_{tot,i} = Q_{trans,i} \times Q_{int,i} \times Q_{reac,i} \quad (1.2)$$

Où $Q_{trans,i}$, $Q_{int,i}$ et $Q_{reac,i}$ désignent respectivement les fonctions de partition de translation, interne et de réaction dont nous allons détailler les expressions dans quelques lignes. La fonction de partition interne $Q_{int,i}$ peut également être déclinée en 3 termes :

$$Q_{int,i} = Q_{elec,i} \times Q_{vib,i} \times Q_{rot,i} \quad (1.3)$$

Où $Q_{elec,i}$, $Q_{vib,i}$ et $Q_{rot,i}$ désignent respectivement les fonctions de partition électronique, vibrationnelle et rotationnelle de l'espèce chimique i .

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.

Ces fonctions peuvent être déterminées soit à partir de la littérature par lissage numérique de valeurs tabulées, soit à l'aide de formules appropriées pour les différents types d'espèces :

- monoatomique ;
- diatomique ;
- poly-atomique : - non - linéaire ;
- linéaire.

Dans ce travail, nous avons fait l'hypothèse que la pression n'avait pas d'influence sur les calculs des fonctions de partition (excepté au travers de l'abaissement du potentiel d'ionisation).

1.1 Fonction de partition interne

1.1.1 Espèces monoatomiques

Dans le cas d'une espèce monoatomique, il n'y a pas de niveaux de vibration et de rotation. La fonction de partition interne est alors simplement donnée par $Q_{\text{int},i} = Q_{\text{elec},i}$.

Le calcul des fonctions de partition internes est rendu possible à cause de l'existence d'un abaissement du potentiel d'ionisation (*API*), qui limite le nombre de niveaux électroniques à prendre en compte. L'*API* est calculé au moyen de la théorie de Debye-Hückel [Dr1, Bo1]. On l'exprime en eV de la manière suivante :

$$API(eV) = (r+1) \times 2.087 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{n_e + \sum_i z_i^2 n_i}{T}} \quad (1.4)$$

Où r est le degré d'ionisation de l'espèce considérée ($r = 0$ pour les neutres, $r = 1$ pour les ions une fois chargés, ...), z_i est la charge de l'espèce i et n_i est la densité exprimée en m^{-3} . La fonction de partition s'obtient alors par la relation :

$$Q_{\text{int},i} = \sum_{j=1}^N g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (1.5)$$

g_j et E_j sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du $j^{\text{ème}}$ niveau électronique, N est le nombre d'états électroniques atomiques considérés (limité par la valeur de l'*API*).

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

1.1.2 Espèces diatomiques

Nous avons utilisé la méthode « de minimisation du potentiel de Morse » [Ba2, Bo1, Dr1] pour calculer les fonctions de partition des molécules diatomiques. Cette méthode permet d'obtenir les valeurs des nombres quantiques limites de vibration $v_L(T_e')$ pour chaque état électronique T_e' et les valeurs des nombres quantiques limites de rotation $J_L(T_e', v)$ pour chacun des niveaux de vibration v de l'état électronique T_e' .

On définit, en fonction de la température T , une fonction de partition partielle interne pour chaque état électronique T_e' :

$$q(T_e', T) = \sum_{v=0}^{v_L(T_e')} \sum_{J=0}^{J_L(v)} (2J+1) \exp\left(-\frac{G(v) + F_v(J)}{kT}\right) \quad (1.6)$$

$G(v)$ et $F_v(J)$ sont respectivement les énergies de vibration et de rotation :

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (1.7)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.8)$$

$$\text{avec } B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (1.9)$$

$$\text{et } D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (1.10)$$

ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e , β_e , B_e et D_e sont des constantes spectroscopiques caractéristiques de chaque état électronique T_e . Ces données sont issues de la littérature [Ch1, Hu1].

La fonction de partition totale interne d'une espèce moléculaire diatomique i est obtenue à partir des fonctions de partition partielles internes des états électroniques T_e de cette molécule :

$$Q_{\text{int},i}(T) = \frac{1}{\sigma'} \sum_{T_e'} (2 - \delta_{0,\Lambda_e}) (2S_e + 1) q(T_e', T) \exp\left(-\frac{T_e'}{kT}\right) \quad (1.11)$$

Les niveaux électroniques T_e sont limités au nombre d'états pour lesquels nous avons trouvé suffisamment de données spectroscopiques dans la littérature permettant de les définir entièrement. σ' est la constante d'homonucléarité ($\sigma' = 1$ pour les espèces hétéronucléaires, $\sigma' = 2$ pour les molécules homonucléaires). Λ_e est le nombre quantique orbital, S_e le spin de l'état électronique T_e et δ_{0,Λ_e} le symbole de Kronecker.

1.1.3 Espèces polyatomiques

Si l'on néglige l'interaction vibration - rotation, la fonction de partition totale interne d'une molécule polyatomique i peut s'écrire :

$$Q_{\text{int},i} = Q_{\text{elec},i} \times Q_{\text{vib},i} \times Q_{\text{rot},i} \quad (1.12)$$

Les espèces polyatomiques n'existent qu'à basse température. On peut donc supposer que seul l'état électronique fondamental va être peuplé de façon significative. La contribution électronique $Q_{\text{elec},i}$ à la fonction de partition totale interne se réduit au poids statistique G_s du niveau électronique fondamental : $Q_{\text{elec},i} = G_s$.

En négligeant l'anharmonicité (ces molécules sont stables à basse température : seuls les niveaux de vibration les plus bas sont peuplés), on utilise l'approximation de l'oscillateur harmonique. Dans ces conditions la fonction de partition de vibration s'écrit :

$$Q_{\text{vib},i} = \prod_{j=1}^N \left[1 - \exp\left(\frac{-\omega_j hc}{kT}\right) \right]^{-d_j} \quad (1.13)$$

c est la vitesse de la lumière, h la constante de Planck et d_j le degré de dégénérescence de la fréquence de vibration ω_j . Les valeurs des d_j et ω_j sont issues des tables thermodynamiques JANAF [Ch1].

Pour la fonction de partition de rotation $Q_{rot,i}$ on distingue deux cas en fonction du type de la molécule polyatomique : linéaire ou non - linéaire. Dans tous les cas, on travaille avec les hypothèses et les formules simplifiées de Herzberg [He1].

Pour les molécules linéaires, les données nécessaires au calcul de $Q_{rot,i}$ sont la constante de rotation B et le nombre de symétrie σ extraits des tables JANAF [Ch1] :

$$Q_{rot,i} = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB} \quad (1.14)$$

Pour les molécules polyatomiques non – linéaires, les tables JANAF [Ch1] fournissent soit le produit des constantes de rotation A, B, C soit le produit des moments d'inertie I_A, I_B, I_C . D'après Herzberg on a :

$$Q_{rot,i} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3} = \frac{1}{\sigma} 6.935 \times 10^{57} \sqrt{T^3 I_A I_B I_C} \quad (1.15)$$

Remarques : Pour certaines espèces, il est nécessaire de corriger la fonction de partition à cause de l'existence d'un mouvement de rotation libre interne [He1].

1.2 Fonction de partition de translation

Elle est donnée par la relation :

$$Q_{trans,i} = \frac{kT}{P} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.16)$$

Où P est la pression et m_i est la masse de l'espèce chimique considérée.

1.3 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 :

$$Q_{reac,i} = \exp\left(\frac{-E_{ref,i}}{kT}\right) \quad (1.17)$$

$E_{ref,i}$ est l'énergie de référence de l'espèce chimique en question. Si on prend l'exemple d'un ion atomique une fois chargé A^+ , son énergie de référence $E_{ref}(A^+)$ est simplement donnée par l'énergie d'ionisation de l'atome A. En pratique, les énergies de référence de l'ensemble des espèces chimiques considérées ont été fixées égales aux enthalpies de formation à 0K [Ch1].

1.4 Fonctions de partition totale

A partir des différentes fonctions de partition définies ci-dessus, on peut écrire la fonction de partition totale d'une espèce chimique i sous la forme :

$$Q_{tot,i} = Q_{trans,i} \times Q_{int,i} \times Q_{reac,i} = \frac{kT}{P} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} Q_{int,i}(T) \exp\left(\frac{-E_{ref,i}}{kT}\right) \quad (1.18)$$

On définit également la fonction de partition totale volumique (exprimée en m⁻³) d'une espèce chimique i par la relation :

$$Q_{tot,i}^{vol} = \frac{Q_{tot,i}}{V} = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} Q_{int,i}(T) \times \exp\left(\frac{-E_{ref,i}}{kT} \right) \quad (1.19)$$

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

II – 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 moléculaires) T_{ex}, température de vibration T_v et température de rotation T_{rot}. On doit donc réécrire les différentes fonctions de partition présentées dans le paragraphe précédent sous la forme :

- fonction de partition de translation :

$$Q_{trans,i}(T_i) = \frac{kT_i}{P} \left(\frac{2\pi m_i kT_i}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.20)$$

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

- fonction de partition interne :

- espèces monoatomiques :

$$Q_{int,i}(T_{ex}) = \sum_{j=1}^N g_j \exp\left(\frac{-E_j}{kT_{ex}} \right) \quad (1.21)$$

- espèces diatomiques :

$$Q_{int,i}(T_{ex}, T_v, T_{rot}) = \frac{1}{\sigma} \sum_{T_e'} (2 - \delta_{0,\Lambda_e}) (2S_e + 1) \exp\left(-\frac{T_e'}{kT_{ex}} \right) \times \\ \times \sum_{v=0}^{v_L(T_e')} \exp\left(-\frac{G(v)}{kT_v} \right) \sum_{J=0}^{J_L(v)} (2J + 1) \exp\left(-\frac{F_v(J)}{kT_{rot}} \right) \quad (1.22)$$

- espèces polyatomiques linéaires :

$$Q_{int,i}(T_v, T_{rot}) = G_s \times \prod_{j=1}^N \left[1 - \exp\left(\frac{-\omega_j hc}{kT_v} \right) \right]^{-d_j} \frac{1}{\sigma} \frac{kT_{rot}}{hcB} \quad (1.23)$$

- espèces polyatomiques non-linéaires :

$$Q_{int,i}(T_v, T_{rot}) = G_s \times \prod_{j=1}^N \left[1 - \exp\left(\frac{-\omega_j hc}{kT_v} \right) \right]^{-d_j} \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \left(\frac{kT_{rot}}{hc} \right)^3 \quad (1.24)$$

- fonction de partition de réaction :

$$Q_{\text{reac},i}(T_{\text{ex}}) = \exp\left(\frac{-E_{\text{ref},i}}{kT_{\text{ex}}}\right) \quad (1.25)$$

Nous avons considérée que la température intervenant dans cette fonction de partition était 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-étapes : 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 8000K, elle est plutôt pilotée par T_g et nous verrons plus loin que T_{ex} est égale à T_g à basse température.

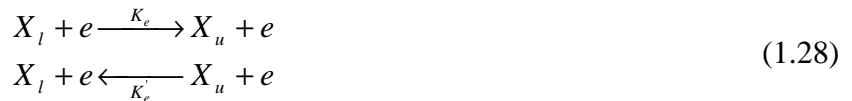
- fonctions de partition totales :

$$Q_{\text{tot},i}(T_i, T_{\text{ex}}, T_v, T_{\text{rot}}) = \frac{kT_i}{P} \left(\frac{2\pi m_i kT_i}{h^2} \right)^{3/2} Q_{\text{int},i}(T_{\text{ex}}, T_v, T_{\text{rot}}) \exp\left(\frac{-E_{\text{ref},i}}{kT_{\text{ex}}}\right) \quad (1.26)$$

$$Q_{\text{tot},i}^{\text{vol}}(T_i, T_{\text{ex}}, T_v, T_{\text{rot}}) = \left(\frac{2\pi m_i kT_i}{h^2} \right)^{3/2} Q_{\text{int},i}(T_{\text{ex}}, T_v, T_{\text{rot}}) \exp\left(\frac{-E_{\text{ref},i}}{kT_{\text{ex}}}\right) \quad (1.27)$$

Où T_i est la température cinétique de l'espèce chimique i .

Dans ce travail, T_{rot} sera prise égale à T_g car les collisions entre particules lourdes sont très efficaces pour les transitions rotationnelles. Par contre, T_{ex} et T_v seront déterminées à partir de considérations cinétiques liées au peuplement des niveaux excités électroniques et vibrationnels (compétition entre collisions électroniques et par impact de particules lourdes en fonction de la gamme de températures considérée) conformément aux travaux de Gleizes et al. [G11]. Pour fixer ces températures en fonction de T_e et T_g , il faut faire intervenir explicitement les processus d'excitation par collision électronique et par collision entre particules lourdes :



où e représente un électron, A est un atome ou une molécule et l et u sont les indices de deux niveaux électroniques ou vibrationnels de l'espèce chimique X considérée (l'état l étant situé plus bas en énergie que le niveau u). K_e , K'_e , K_a et K'_a sont les taux directs et inverses correspondants aux réactions (1.28) et (1.29). Dans le sens direct (excitation), ces taux sont supposés varier avec la température selon une Loi d'Arrhenius :

$$K \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.30)$$

où ΔE est une énergie caractéristique des transitions considérées. Dans l'équation (1.30), T est prise égale à T_e dans le cas de collisions électroniques et à T_g pour des processus entre particules lourdes. Les collisions électroniques sont également supposées 10^4 fois plus efficaces que les mécanismes lourd – lourd [G11] :

$$K_e(T) \cong 10^4 K_a(T) \quad (1.31)$$

Avec l'hypothèse que les niveaux électroniques (ou vibrationnels) de l'espèce X sont en équilibre de Boltzmann à une température T' , on a :

$$\frac{g_l n_u}{g_u n_l} \cong \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T'}\right) \quad (1.32)$$

Finalement, la micro-réversibilité des réactions (1.28) et (1.29) permet de réécrire l'équation (1.32) sous la forme [G11] :

$$\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT'}\right) \cong \left\{ \frac{10^4 n_e \exp\left[\frac{\Delta E(T_e - T_g)}{kT_e T_g}\right] + n_A}{10^4 n_e \exp\left[\frac{\Delta E(T_e - T_g)}{kT_e T_g}\right] \exp\left(\frac{\Delta E}{kT_e}\right) + n_A \exp\left(\frac{\Delta E}{kT_g}\right)} \right\} \quad (1.33)$$

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 $\Delta E = 1$ eV (qui est une valeur d'énergie caractéristique d'une transition électronique). Pour des niveaux vibrationnels, $T' = T_v$ et ΔE est fixée à 0.1 eV (énergie caractéristique d'une transition vibrationnelle). Si $n_e/n_A \gg 10^{-4}$ (plasma « chaud »), les températures T_{ex} et T_v sont égales à T_e . A l'inverse, si le milieu est « froid » ($n_e/n_A \ll 10^{-4}$), T_{ex} et T_v tendent vers T_g .

Il faut noter que les calculs de T_{ex} et T_v par la relation (1.33) dépendent de deux paramètres « ajustables » dont on ne connaît pas les valeurs avec certitude : il s'agit des énergies caractéristiques ΔE et du rapport des taux directs K_e/K_a . Les calculs de composition fondés sur cette approche pour la détermination de T_{ex} et T_v seront donc entachés d'une incertitude liée à ces grandeurs « ajustables ». Nous verrons toutefois qu'il est possible de faire varier les valeurs de ΔE et K_e/K_a afin d'en évaluer l'impact sur les résultats.

III – Méthodes de calcul de composition

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.

Dans ce travail, nous avons développé deux techniques permettant d'obtenir la composition (à l'équilibre et dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique) :

1) Une méthode dite « pseudo-cinétique » (PC). Cette technique est basée sur la loi d'action de masse et sur le concept de base chimique défini par Godin et Trépanier [Go1, Go2]. Nous l'avons baptisée « pseudo-cinétique » car, bien que principalement fondée sur les lois de la thermodynamique, elle nécessite également de considérer les températures d'excitation T_{ex} et T_v caractéristiques du peuplement des niveaux électroniques (atomiques et moléculaires) et des niveaux vibrationnels. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent sur les fonctions de partition, ces températures peuvent varier entre T_e et T_g et sont déterminées à partir de considérations cinétiques liées au peuplement des niveaux excités électroniques et vibrationnels.

2) Un modèle Collisionnel-Radiatif (CR). Dans ce cas, la composition du plasma est obtenue par la résolution d'un système constitué des équations de bilan de peuplement des principaux niveaux électroniques des différentes espèces chimiques considérées. Ce modèle est plus réaliste que le précédent car il fait intervenir un nombre plus restreint d'hypothèses simplificatrices mais il est beaucoup plus complexe à développer car il fait appel à un nombre important d'équations non linéaires (une pour chaque état électronique considéré) et il nécessite la mise en place d'une banque de données de taux de réaction (ou à défaut de sections efficaces) pour l'ensemble des processus collisionnels inélastiques et radiatifs intervenant dans la chimie du plasma.

3.1 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 :

$$dU = TdS - PdV \quad (1.34)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.35)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (1.36)$$

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 plasma thermique ou quasi-thermique (milieu réactif par excellence), ces 3 équations doivent être modifiées pour tenir compte de la chimie :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (1.37)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (1.38)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (1.39)$$

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 :

$$\mu_i = -kT_i \times \ln \left(\frac{Q_{tot,i}^{vol}}{n_i} \right) \quad (1.40)$$

Avec T_i la température cinétique de l'espèce i et n_i (m^{-3}) sa densité. Nous reviendrons un peu plus en détail sur la notion de potentiel chimique dans le paragraphe traitant du calcul des propriétés thermodynamiques du plasma.

En fonction des variables naturelles choisies pour décrire le système (U et V), (V et T) ou (P et T), l'équilibre thermodynamique va être caractérisé par :

$$\begin{array}{lll} (U, V) & \rightarrow & S = S_{\max} \\ (T, V) & \rightarrow & F = F_{\min} \\ (T, P) & \rightarrow & G = G_{\min} \end{array} \quad (1.41)$$

A partir de là, on peut constater qu'un système maintenu à la température T et de volume V constant aura pour condition d'équilibre $dF = 0$ alors que pour T et P constantes, nous aurons $dG = 0$.

En réalité, chacune des conditions données en (1.41) est équivalente aux autres. Quelles que soient les variables naturelles retenues pour décrire le système, la condition d'équilibre pourra toujours s'écrire sous la forme générale :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dN_i = 0 \quad (1.42)$$

Si l'on prend l'exemple d'un milieu à P et T constantes (cas le plus intéressant pour nous), la condition d'équilibre est $dG = 0$ ce qui, d'après l'équation (1.39) permet d'aboutir à la relation (1.42).

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 :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i X_i = 0 \quad (1.43)$$

où les nombres ν_i sont les coefficients stœchiométriques de la réaction considérée. Par exemple, pour le processus chimique : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, on a $\{X_i\} = \{\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ et $\{\nu_i\} = \{2, 1, -2\}$.

Puisqu'il est assujéti à des contraintes définies par l'équation (1.43), le nombre de particules N_i d'une espèce chimique i n'est pas complètement indépendant des densités des autres espèces présentes dans le mélange. Par conséquent, le nombre de particules N_i de l'espèce i ne peut pas varier de façon arbitraire puisque toutes les espèces du plasma sont liées entre elles au travers des différents processus collisionnels. Cela implique que 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 : $dN_i \propto \nu_i$. En reportant cette proportionnalité dans la relation (1.43), on obtient :

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = 0 \quad (1.44)$$

Cette équation résume la notion d'équilibre chimique.

Remarque : il y a autant d'équations (1.44) qu'il existe de réactions chimiques indépendantes dans le mélange. Chacune de ces réactions introduisant une contrainte sur les différentes concentrations des espèces.

Si on reporte à présent l'expression du potentiel chimique μ_i donnée par la relation (1.40) dans l'équation (1.44), on obtient (dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermique) :

$$\prod_{i=1}^N (Q_{tot,i}^{vol})^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N (n_i)^{\nu_i} \quad (1.45)$$

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.

Prenons un exemple concret avec la réaction $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Pour ce processus, la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{(Q_{H_2}^{vol})^2 Q_{O_2}^{vol}}{(Q_{H_2O}^{vol})^2} = \frac{n_{H_2}^2 n_{O_2}}{n_{H_2O}^2} \quad (1.46)$$

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

– Equilibre d'ionisation : Loi de Saha – Eggert

Ecrivons la loi d'action de masse dans le cas de la réaction d'ionisation $A \rightarrow A^+ + e^-$.

On a :

$$\frac{n_A^+ n_e}{n_A} = \frac{Q_{A^+}^{vol} Q_e^{vol}}{Q_A^{vol}} \quad (1.47)$$

En développant les expressions des fonctions de partition totales volumiques données par la relation (1.19), on aboutit finalement à :

$$\frac{n_A^+ n_e}{n_A} = \frac{2 \times Q_{int,A^+}}{Q_{int,A}} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i^A}{kT}\right) \quad (1.48)$$

Où m_e est la masse de l'électron et E_i^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.

– Equilibre de dissociation : Loi de Guldberg – Waage

Ecrivons la loi d'action de masse dans le cas d'une réaction de dissociation $AB \rightarrow A + B$:

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A^{vol} Q_B^{vol}}{Q_{AB}^{vol}} \Rightarrow \frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_{int,B} Q_{int,A}}{Q_{int,AB}} \left(\frac{2\pi\mu_{AB} kT}{h^2} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E_{diss}^{AB}}{kT}\right) \quad (1.49)$$

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).

Si l'on se place à présent dans le cas d'un système en déséquilibre thermique, la relation (1.44) doit être réécrite de la manière suivante conformément aux travaux de Van de Sanden et al. [Va1] :

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mu_i \cdot \nu_i}{T_i} = 0 \quad (1.50)$$

Si on développe cette équation au moyen des potentiels chimiques donnés par la relation (1.40), on obtient une expression de la loi d'action de masse multi-températures :

$$\prod_{i=1}^N [Q_{tot,i}^{vol}(T_e, T_g)]^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N [n_i(T_e, T_g)]^{\nu_i} \quad (1.51)$$

Remarque : la loi d'action de masse dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique conserve une expression identique à celle du cas équilibre (cf. [Va1] pour plus de détails) bien que les fonctions de partition et les densités intervenant dans cette équation dépendent des différentes températures permettant de caractériser le plasma.

3.2 Méthode pseudo-cinétique (PC)

Le formalisme matriciel utilisé pour calculer les compositions 2T avec la méthode PC présentée dans ce travail est fondée sur la loi d'action de masse et les équations de conservation (contraintes) associées au plasma : conservation de la pression, neutralité électrique et conservation des proportions atomiques du mélange. Cette technique est décrite en détail pour le cas d'un plasma en équilibre thermodynamique dans les références suivantes [Go1, Go2].

La première étape consiste à définir une matrice de composition C. Cette matrice permet de générer les N espèces présentes dans le plasma en fonction des M constituants élémentaires (atomes et charge électrique). Il faut ensuite choisir M espèces qui vont constituer la base chimique. On peut alors écrire une matrice de composition B permettant de générer les espèces de la base à partir des constituants élémentaires. On définit également une matrice de composition notée B^* relative aux espèces hors base. A partir de là, on peut obtenir la matrice de réaction ν :

$$\nu = B^* \times B^{-1} \quad (1.52)$$

v permet de générer les réactions chimiques aboutissant à la formation des espèces hors de base en combinant les espèces de la base.

La détermination de la composition va être fondée sur la résolution d'un système d'équations correspondant aux contraintes associées au plasma : conservation des rapports des nombres de noyaux atomiques du mélange, neutralité électrique et conservation de la pression données ci-dessous.

1) Conservation des rapports des nombres de noyaux :

La conservation des noyaux atomiques peut être écrite simplement en fonction des proportions ε_i de chaque élément atomique du mélange et des coefficients de la matrice de composition C :

$$\varepsilon_j \sum_{i=1}^N n_i C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_{i=1}^N n_i C_{i,j} \quad j, k \in \{1, M\} \text{ et } j, k \neq \text{charge} \quad (1.53)$$

Remarque : le plasma étant formé à partir de M constituants élémentaires (atomes et charge), il y a nécessairement M-2 équations de conservation des noyaux.

2) Neutralité électrique :

Le milieu plasma étant globalement neutre, l'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$\sum_{i=1}^N z_i n_i = 0 \quad (1.54)$$

z_i est la charge de l'espèce i. z_i peut être exprimée directement à partir des éléments $C_{i,\text{charge}}$ de la matrice de composition C.

3) Loi des gaz parfaits :

$$P = \sum_{i=1}^{N-1} n_i kT_g + n_e kT_e \quad (1.55)$$

Ces 3 équations peuvent être écrites sous une forme générale :

$$\sum_{i=1}^N A_{l,i} n_i = A_l^0 \quad l \in \{1, M\} \quad (1.56)$$

où $A_{l,i}$ et A_l^0 sont les coefficients des équations de conservation. Ils se rapportent aux matrices A et A^0 dont les coefficients sont récapitulés dans le *Tableau 1.1* ci-dessous.

Equations de conservation	$A_{l,i}$	A_l^0
1 - noyaux atomiques	$\varepsilon_j C_{i,k} - \varepsilon_k C_{i,j}$	0
2 - neutralité électrique	$C_{i,\text{charge}}$	0
3 - pression	1 pour les particules lourdes θ pour les électrons	$P/(kT_g)$

Tableau 1.1 : Coefficients des équations de conservation.

Les densités des M espèces de la base vont alors être obtenues par résolution itérative du système d'équations suivant :

$$\sum_{i=1}^M J_{l,i} \delta n_{b_i} = -R_l \quad l = 1, M \quad (1.57)$$

Les solutions de ce système sont les corrections δn_i sur les densités n_i des espèces de la base :

$$n_{b_i} = n_{b_i} + \delta n_{b_i} \quad (1.58)$$

Les éléments du Jacobien J et de la matrice résidu R sont donnés par les relations suivantes :

$$J_{l,i} = A_{l,b_i} + \frac{1}{n_{b_i}} \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} n_{b_j^*} \nu_{j,i} \quad (1.59)$$

$$R_l = -A_l^0 + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} n_{b_j^*} \quad (1.60)$$

Avec l et $i \in \{1, M\}$. La convergence est atteinte lorsque le critère suivant est vérifié pour les M espèces de la base :

$$\left\{ \frac{|R_l|}{\text{Max} \left[\{A_{l,i} n_i\}_{i=1}^N \right]} \right\} \leq \varepsilon_{\text{seuil}} \quad l = 1, M \quad (1.61)$$

La valeur du seuil de convergence $\varepsilon_{\text{seuil}}$ a été fixée à 10^{-5} .

A partir des densités des espèces de la base, il est dès lors possible de générer les densités des espèces hors base par la relation :

$$n_{b_j^*} = Q_{b_j^*} \times \exp \left(\sum_{i=1}^M \nu_{j,i} [\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i})] \right) \quad (1.62)$$

Avec la méthode PC, le calcul des densités des N espèces chimiques du plasma sera réalisé pour une gamme de température électronique T_e variant entre 1500K et 30000K avec un pas de 100K. Pour l'argon, les espèces prises en comptes sont Ar , Ar^+ , Ar^{++} , Ar^{+++} et les e^- . Dans le cas de l'air, nous considérerons 10 molécules polyatomiques (O_3 , N_3 , NO_2 , NO_2^- , N_2O , N_2O^+ , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 et N_2O_5), 7 molécules diatomiques (N_2 , O_2 , NO , O_2^- , O_2^+ , N_2^+ et NO^+), 11 espèces atomiques (N , O , Ar , O^- , O^+ , O^{++} , O^{+++} , N^+ , N^{++} , N^{+++} , Ar^+ , Ar^{++} , Ar^{+++}) et les électrons.

3.3 Modèle collisionnel-radiatif (CR)

Le développement d'un modèle CR est basé sur la prise en compte explicite de l'ensemble des processus collisionnels inélastiques et des mécanismes radiatifs susceptibles de se produire au sein du plasma. Le système d'équations de bilan de peuplement des différentes espèces chimiques (ou des niveaux électroniques atomiques et moléculaires) fait

intervenir les taux de réaction des processus liant entre elles les espèces dans le mélange. Un modèle CR permet d'obtenir la composition du plasma (supposé homogène et stationnaire), d'identifier les réactions chimiques prépondérantes et d'étudier l'influence des écarts à l'équilibre thermique et radiatif.

Pour obtenir les densités de population n_i des différentes espèces chimiques, il faut donc résoudre un système d'équations non linéaires de bilan de peuplement :

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{CR} = C_i - n_i D_i = 0 \quad (1.63)$$

où C_i et D_i sont les termes de création et disparition de l'espèce chimique i . Ils font intervenir les densités des autres particules du plasma ainsi que les taux de réaction des processus collisionnels de peuplement et de dépeuplement de l'espèce i .

Espèce chimique	Niveaux électroniques (cf. <i>Annexe 1</i> pour plus de détails)
O ₂	X ³ Σ _g ⁻ , a ¹ Δ _g , b ¹ Σ _g ⁺ , A ³ Σ _u ⁺ et B ³ Σ _u ⁻
N ₂	X ¹ Σ _g ⁺ , A ³ Σ _u ⁺ , B ³ Π _g et C ³ Π _u
NO	X ² Π, A ² Σ ⁺ , B ² Π, C ² Π, B' ² Δ et F ² Δ
O ₂ ⁺	X ² Π _g , a ⁴ Π _u , A ² Π _u et b ⁴ Σ _g ⁻
N ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺ , A ² Π _u , B ² Σ _u ⁺ et C ² Σ _u ⁺
NO ⁺	X ¹ Σ ⁺ , a ³ Σ ⁺ , b ³ Π, b' ³ Σ ⁻ et A ¹ Π
O ₂ ⁻	X ² Π _g
O	24 niveaux électroniques regroupés (mêmes nombres quantiques n et l)
N	35 niveaux électroniques regroupés
Ar	20 niveaux électroniques regroupés
O ⁺	état fondamental ⁴ S
N ⁺	état fondamental ³ P
Ar ⁺	état fondamental ² P
O ⁻	état fondamental ² P

Tableau 1.2. Liste des espèces chimiques et des niveaux électroniques pris en compte dans les modèles CR (cf. *Annexe 1* pour plus de détails).

Le plasma étant soumis à certaines contraintes, à savoir une pression constante, la neutralité électrique et la conservation des proportions atomiques initiales du mélange, il faut tenir compte dans le modèle de la loi des gaz parfaits, de l'équation de neutralité électrique et des équations de conservation des rapports des nombres de noyaux. Pour respecter ces impératifs, certaines équations de bilan de peuplement (1.63) ont été remplacées par les équations de conservation (1.53), (1.54) et (1.55). Le système obtenu, fortement non-linéaire, est alors résolu par une méthode itérative de type Newton-Raphson. [Pr1].

Il faut également préciser que les codes CR développés dans ce travail ne sont pas auto-cohérents. Les températures cinétiques des électrons et des particules lourdes (T_e et T_g), le rapport $\theta = T_e/T_g$, la pression P et les facteurs de fuite Λ associés aux processus radiatifs ($\Lambda = 0$ pour un plasma optiquement épais et $\Lambda = 1$ si le milieu est optiquement mince) sont des

paramètres d'entrée. Les densités de population des espèces chimiques et des niveaux électroniques obtenues seront donc fonction de ces variables initiales.

Les différentes espèces chimiques prises en compte dans les modèles CR d'air et d'argon développés dans ce travail sont présentées succinctement dans le *tableau 1.2* et de manière plus détaillée dans l'*Annexe 1*.

Le développement des modèles CR nécessite de disposer d'un jeu complet de taux de réaction pour l'ensemble des processus collisionnels et radiatifs considérés. Les banques de données de taux directs utilisées dans ce travail sont détaillées ci-dessous dans les *tableaux 1.3, 1.4 et 1.5*, respectivement pour les collisions inélastiques électroniques, les processus radiatifs et les collisions inélastiques entre particules lourdes. Ces taux sont principalement issus d'une large étude bibliographique mais il a également été nécessaire de mettre en œuvre des méthodes de calcul spécifiques pour certains mécanismes peu étudiés ou mal connus comme l'émission spontanée, la recombinaison radiative ou les processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation des états électroniques des molécules diatomiques.

Type de processus	Processus direct	Taux de réaction direct ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	références
Excitation atomique	$X(p) + e \rightarrow X(q) + e$	Formalisme de Drawin et Emard	Dr2
Ionisation atomique	$X(p) + e \rightarrow X^+(q) + e + e$	Formalisme de Drawin et Emard	Dr2
Excitation moléculaire	$AB(p) + e \rightarrow AB(q) + e$	Théorie S.E.P.T.	Te1
Ionisation moléculaire	$AB(p) + e \rightarrow AB^+(q) + e + e$	Théorie S.E.P.T.	Te1
Dissociation	$AB(p) + e \rightarrow A(i) + B(j) + e$	Théorie S.E.P.T.	Te1
Détachement atomique	$O(^2P) + e \rightarrow O(^3P) + e + e$	$DTO(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = 1,35 \cdot 10^{-19} (T_e)^{2,6} \exp\left(-\frac{5850}{T_e}\right)$	Pe1
Détachement moléculaire	$O_2^-(X) + e \rightarrow O_2(X) + e + e$	$DTM(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = 143,5 \times (T_e)^{-2,4} \exp\left(-\frac{15990}{T_e}\right)$	Ba1 Es1

Tableau 1.3. Processus collisionnels inélastiques électroniques.

$X=O, N$ ou Ar et $AB=O_2, N_2$ ou NO .

Type de processus	Processus direct	Taux de réaction direct ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})	Ref.
Emission spontanée atomique	$X(p) \rightarrow X(q) + h\nu$	N:Me1, O:Es1, Ar:Go3, Na:Gr1	-
Recombinaison radiative atomique	$X^+ + e^- \rightarrow X(q) + h\nu$	N:Me1, O:Es1, Ar:Gi1, Na:Ya1	-
Emission spontanée moléculaire	$AB(p) \rightarrow AB(q) + h\nu$	O_2 : Es1, N_2 : Me1, NO : Sa1	-
Recombinaison radiative moléculaire	$AB^+(p) + e^- \rightarrow AB(q) + h\nu$	O_2 : Es1, N_2 : Me1, NO : Sa1	-
Photo-attachement atomique	$O(^3P) + e^- \rightarrow O(^2P) + h\nu$	$BATO(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = 9,25 \cdot 10^{-20} \times T_e + 1,075 \cdot 10^{-15}$	Mi1
Photo-attachement moléculaire	$O_2(X) + e^- \rightarrow O_2^-(X) + h\nu$	$BMIN(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = 3,085 \cdot 10^{-20} \times T_e - 4,85 \cdot 10^{-17}$	Br1

Tableau 1.4. Processus radiatifs. $X = O, N, Ar$ ou Na ; $AB = O_2, N_2$ ou NO .

Type de processus	Processus direct	Taux de réaction direct ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$)	Ref.
Excitation	$\text{AB(p)} + \text{AB} \rightarrow \text{AB(q)} + \text{AB}$	Formalisme de Park	Pa2
	$\text{AB(p)} + \text{X} \rightarrow \text{AB(q)} + \text{X}$	Formalisme de Park	Pa2
	$\text{X(p)} + \text{AB} \rightarrow \text{X(q)} + \text{AB}$	Formalisme de Park	Pa2
	$\text{X(p)} + \text{X} \rightarrow \text{X(q)} + \text{X}$	Formalisme de Drawin et Emard	Dr3
Ionisation	$\text{X(p)} + \text{X} \rightarrow \text{X}^+ + \text{X} + \text{e}^-$	Formalisme de Drawin et Emard	Dr3
	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	$TD45(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = 7.55 \cdot 10^{-31} (T_g)^{3.9} \exp\left(-\frac{140930}{T_g}\right)$	Ut1
	$\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	$TD46(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = 4.74 \cdot 10^{-22} (T_g)^2 \exp\left(-\frac{180640}{T_g}\right)$	Ut2
	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}^+ + \text{e}^-$	$TD47(\text{cm}^3 \text{s}^{-1}) = \frac{1.38 \cdot 10^{20}}{N_a} (T_g)^{-1.84} \exp\left(-\frac{141000}{T_g}\right)$	Du1
Dissociation	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	$T_g \leq 3000\text{K} : TD4 = \frac{2.2 \cdot 10^{15}}{N_a} \exp\left(\frac{-59380}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-2240}{T_g}\right)\right]$ $T_g \geq 3000\text{K} : TD4 = \frac{3.6 \cdot 10^{19}}{N_a} T_g^{-1} \exp\left(\frac{-59380}{T_g}\right)$	Kr1
	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	$TD2 = 3.55 \times TD4$	Kr1
	$\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}$	$TD1 = 0.25 \times TD4$	Kr1
	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$TD3 = 0.25 \times TD4$	Kr1
	$\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{NO}$	$TD5 = 0.25 \times TD4$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$TD8 = \frac{3.2 \cdot 10^{16}}{N_a} \exp\left(\frac{-113200}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-3354}{T_g}\right)\right]$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}$	$TD6 = 2.23 \times TD8$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}_2$	$TD9 = TD8$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{NO}$	$TD10 = TD8$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}$	$TD7 = 2.23 \times TD8$	Kr1
	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}_2$	$TD13 = \frac{6.1 \cdot 10^{15}}{N_a} \exp\left(\frac{-75500}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-2700}{T_g}\right)\right]$	Kr1
	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$TD14 = TD13$	Kr1
	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}$	$TD12 = 20 \times TD13$	Kr1
	$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}$	$TD11 = 20 \times TD13$	Kr1
	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$	$TD15 = 20 \times TD13$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	$T_g \leq 6000\text{K} : ARTD1 = \frac{1.08 \cdot 10^{16}}{N_a} \exp\left(\frac{-113200}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-3354}{T_g}\right)\right]$ $T_g \geq 6000\text{K} : ARTD1 = \frac{1.86 \cdot 10^{29}}{N_a} T_g^{-3.6} \exp\left(\frac{-113200}{T_g}\right)$	Kr1
	$\text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{Ar}$	$\theta_g \leq 3000\text{K} : ARTD3 = \frac{1.1 \cdot 10^{15}}{N_a} \exp\left(\frac{-59380}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-2240}{T_g}\right)\right]$ $\theta_g \geq 3000\text{K} : ARTD3 = \frac{1.8 \cdot 10^{18}}{N_a} T_g^{-1} \exp\left(\frac{-59380}{T_g}\right)$	Kr1
	$\text{NO} + \text{Ar} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{Ar}$	$ARTD2 = \frac{6.1 \cdot 10^{15}}{N_a} \exp\left(\frac{-75500}{T_g}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-2700}{T_g}\right)\right]$	Kr1
	$\text{AB}^* + \text{AB} \rightarrow \text{A}^{(*)} + \text{B}^{(*)} + \text{AB}$	Théorie S.E.P.T.	Te2

	$AB^* + X \rightarrow A^{(*)} + B^{(*)} + X$	Théorie S.E.P.T.	Te2
Recombinaison dissociative	$N_2^+ + e^- \rightarrow N(^2D) + N(^2D)$	$TD16(cm^3 s^{-1}) = \frac{2.7 \cdot 10^{18}}{N_a} (T_e)^{-0.5}$	Qu1 Pa1
	$O_2^+ + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$TD17(cm^3 s^{-1}) = \frac{1.5 \cdot 10^{18}}{N_a} (T_e)^{-0.5}$	Qu2 Pa1
	$NO^+ + e^- \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$	$TD18(cm^3 s^{-1}) = 0.24 \frac{3 \cdot 10^{18}}{N_a} (T_e)^{-0.5} \left(1 - \exp\left(\frac{-3420}{T_e}\right) \right)$	Kl1 Ha1
	$NO^+ + e^- \rightarrow N(^2D) + O(^3P)$	$TD18B(cm^3 s^{-1}) = 0.76 \frac{3 \cdot 10^{18}}{N_a} (T_e)^{-0.5} \left(1 - \exp\left(\frac{-3420}{T_e}\right) \right)$	Kl1 Ha1
Attachement Détachement	$O_2 + O_2 + e^- \rightarrow O_2^- + O_2$	$TD19(cm^6 s^{-1}) = 1.4 \cdot 10^{-29} \left(\frac{300}{T_e}\right) \exp\left(\frac{-600}{T_g}\right) \exp\left(\frac{700(T_e - T_g)}{T_e T_g}\right)$	Ko1
	$O_2 + N_2 + e^- \rightarrow O_2^- + N_2$	$TD20(cm^6 s^{-1}) = 1.07 \cdot 10^{-31} \left(\frac{300}{T_e}\right)^2 \exp\left(\frac{-70}{T_g}\right) \exp\left(\frac{1500(T_e - T_g)}{T_e T_g}\right)$	Ko1
	$O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e^-$	$TD36(cm^3 s^{-1}) = 3.9 \cdot 10^{-21} (T_g)^{2.4} \exp\left(\frac{-6166}{T_g}\right)$	Co1
	$O_2 + e^- \rightarrow O + O^-$	$TAD(cm^3 s^{-1}) = 3.58 \cdot 10^{25} (T_e)^{-7.51} \exp\left(\frac{-77437}{T_e}\right)$	Ma2
Echange de charge	$N^+ + O_2 \rightarrow O_2^+(X) + N(^4S)$ $N^+ + O_2 \rightarrow O_2^+(X) + N(^2D)$ $N^+ + O_2 \rightarrow NO^+(X) + O(^3P)$ $N^+ + O_2 \rightarrow NO^+(X) + O(^1D)$ $N^+ + O_2 \rightarrow O^+(^4S) + NO(X)$	TD21=0.35×k ₁ TD21BIS=0.15×k ₁ TD27=0.09×k ₁ TD27BIS=0.36×k ₁ TD28=0.05×k ₁ Avec : $T_g < 4600K : k_1 = 5.5 \cdot 10^{-10}$ $T_g > 4600K : k_1 = 1.2 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.57}$	Ma1 Ke1
	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$TD22 = 1.73 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T_g}{11604.85}\right)^{-0.66}$	Sc1
	$O_2^+(a) + N_2 \rightarrow N_2^+ + O_2$	$TI22BIS = 4.5 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	Li2
	$N_2^+ + O \rightarrow O^+ + N_2$	$TD23 = 3.64 \cdot 10^{-12} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.41}$	Ma2
	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$TD30 = 5.2 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.2} - 3.64 \cdot 10^{-12} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.41}$	Ma2
	$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$TD29 = 8 \cdot 10^{-14} \left(\frac{T_g}{300}\right)^2$	Ma1 Bu1
	$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O$	$TD31 = 1.2 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	Fe1
	$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	$TD24 = 4.4 \cdot 10^{-10} cm^3 s^{-1}$	Li3
	$O_2^+(a) + NO \rightarrow NO^+(a) + O_2$	$TD24BIS = 1.1 \cdot 10^{-9} cm^3 s^{-1}$	Li3
	$NO^+(a) + N_2 \rightarrow N_2^+ + NO$	$TI32 = 1 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T_g}{11604.85}\right)^{0.17}$	Do1
	$NO^+ + O \rightarrow O^+ + NO$	$TD42 = \frac{3.63 \cdot 10^{15}}{N_a} (T_g)^{0.6} \exp\left(\frac{-50800}{T_g}\right)$	Du1

	$\text{NO}^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{NO}$	$TD43 = \frac{110^{19}}{N_a} (T_g)^{-0.93} \exp\left(\frac{-61000}{T_g}\right)$	Du1
	$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$	$TD33 = 3.81 \cdot 10^{-12} \left(\frac{T_g}{11604.85}\right)^{-0.56}$	Al1
	$\text{N}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+(\text{X}) + \text{N}(^2\text{D})$	$TD39A = 0.5 \times 2.024 \cdot 10^{-19} (T_g)^{2.06} \exp\left(\frac{-30057}{T_g}\right)$	Fr1
	$\text{N}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+(\text{A}) + \text{N}(^4\text{S})$	$TD39B = 0.5 \times 2.024 \cdot 10^{-19} (T_g)^{2.06} \exp\left(\frac{-30057}{T_g}\right)$	Fr1
	$\text{N}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{N}$	$TD40 = \frac{10^{10}}{N_a} (T_g)^{0.67}$	Ep1 Ru2
	$\text{O}^+ + \text{N}(^2\text{D}) \rightarrow \text{N}^+ + \text{O}$	$TI41 = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Zi1
	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$TD34 = 1.32 \cdot 10^{-18} (T_g)^{1.73} \exp\left(\frac{-4203}{T_g}\right)$	Li1
	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2(\text{a})$	$TD35 = 2.31 \cdot 10^{-11} (T_g)^{0.4} \exp\left(\frac{132}{T_g}\right)$	Ru1 Wo1
	$\text{NO}^+(\text{a}) + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{NO}$	$ARTI4 = a_0 + a_1 \left(\frac{T_g}{11605}\right) + \dots + a_5 \left(\frac{T_g}{11605}\right)^5$	Te2 Do1
	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$	$ARTD5 = a_0 + a_1 \left(\frac{T_g}{11605}\right) + \dots + a_3 \left(\frac{T_g}{11605}\right)^3$	Te2 Do2
	$\text{Ar}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{Ar}$	$ARTD6 = a_0 + a_1 \left(\frac{T_g}{11605}\right)^{-1} + \dots + a_5 \left(\frac{T_g}{11605}\right)^{-5}$	Te2 Do2
	$\text{Ar}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+(\text{a}) + \text{Ar}$	$ARTD7 = a_0 + a_1 \left(\frac{T_g}{11605}\right) + \dots + a_{12} \left(\frac{T_g}{11605}\right)^{12}$	Te2 Do2
	$\text{Ar}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{Ar}$	$ARTD8 = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Le1 Gal
Neutralisation et production de paires	$\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}(2\text{p}^4 \ ^3\text{P}) + \text{O}(2\text{p}^3 \ ^3\text{p})$	$TD37(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 0.88 \times 2.8 \cdot 10^{-7} \left(\frac{300}{T_g}\right)^{0.5}$	OI1
	$\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}(2\text{p}^4 \ ^1\text{D}) + \text{O}(2\text{p}^3 \ ^3\text{s})$	$TD38(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 0.12 \times 2.8 \cdot 10^{-7} \left(\frac{300}{T_g}\right)^{0.5}$	OI1
Réactions de Zeldovitch	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$	$TD25(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 2,5 \cdot 10^{-15} T_g \exp\left(\frac{-19500}{T_g}\right)$	Kr1
	$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{NO}$	$TD26(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = 1,26 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-38000}{T_g}\right)$	Kr1
Transfert d'excitation	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}(\text{A}) + \text{N}_2$	$TD44 = 1,5 \cdot 10^{-10}$	Ri1

Tableau 1.5. Processus inélastiques entre particules lourdes. N_a est le nombre d'Avogadro. Les taux de réaction sont donnés en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les collisions à 2 corps et en $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les collisions à 3 corps. Les espèces chimiques sont supposées dans leur état fondamental si aucun détail n'est donné en ce qui concerne leur niveau d'énergie. $X = \text{O}, \text{N}$ ou Ar et $\text{AB} = \text{O}_2, \text{N}_2$ ou NO .

Les bases de données de taux de réaction présentées dans les *tableaux 1.3, 1.4 et 1.5* ne comprennent que les taux des processus directs. Or pour développer un code CR il est nécessaire de connaître également les taux des processus inverses (peuplement et dépeuplement des espèces). Ceux-ci sont obtenus en appliquant le principe de micro-réversibilité, fondé sur les lois de l'équilibre chimique (action de masse, Boltzmann, Saha et Guldberg-Waage).

Dans le cas d'un plasma en déséquilibre thermique, il est donc nécessaire d'écrire des lois « d'équilibre » multi-températures pour calculer les taux inverses. Pour cela, nous avons développé la loi d'action de masse donnée par la relation (1.51) dans les cas particuliers des réactions d'excitation, d'ionisation et de dissociation afin d'obtenir des lois de Boltzmann, Saha et de Guldberg-Waage 2T :

- Loi de Boltzmann :

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{G_i}{G_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T^*}\right) \quad (1.64)$$

- Loi de Saha :

$$\left(\frac{n_e n_a^+}{n_a}\right) = \frac{2 G_a^+}{G_a} \frac{(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_a^{ion}}{k_B T^*}\right) \quad (1.65)$$

- loi de Guldberg-Waage :

$$\frac{n_a n_b}{m_{ab}} = \frac{G_a G_b}{G_{ab}} \frac{(2\pi \mu_{ab} k_B T_g)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{ab}^{diss}}{k_B T^*}\right) \quad (1.66)$$

G_i , G_j , G_a , G_b , G_a^+ et G_{ab} sont les dégénérescences (ou les fonctions de partitions internes) des niveaux électroniques regroupés ou des espèces chimiques considérées (atomes, ions, molécules). E_i et E_j sont les énergies des niveaux électroniques i et j . E_a^{ion} est l'énergie d'ionisation de l'espèce ou du niveau électronique a et E_{ab}^{diss} est l'énergie de dissociation de la molécule ab (éventuellement dans un état électronique excité). Dans leur principe, ces lois multi températures sont assez proches du formalisme établi par Van de Sanden et al. [Va1] dans le cas de la seule loi de Saha.

Dans ce travail, les taux de réaction des processus directs sont supposés dépendre de la température cinétique T_e si un électron intervient dans le sens direct. Par contre, si la réaction directe s'opère entre particules lourdes, le taux ne dépend que de T_g . Les seules exceptions à ces règles générales concernent les deux processus d'attachement moléculaires $O_2 + O_2 + e^- \rightarrow O_2^- + O_2$ et $O_2 + N_2 + e^- \rightarrow O_2^- + N_2$ pour lesquels nous avons trouvé dans la littérature des expressions de taux dépendants des deux températures cinétiques T_e et T_g . Mais comme ces mécanismes collisionnels jouent un rôle mineur dans la chimie du plasma, leur dépendance en température est globalement sans effet sur les résultats du modèle CR d'air.

Pour les processus inverses, les hypothèses suivantes ont été retenues pour l'utilisation des lois 2T (équations (1.64) à (1.66)) lors de la microréversibilité :

- si un électron intervient dans le processus inverse : $T^* = T_e$;
- si la collision s'effectue entre particules lourdes uniquement : $T^* = T_g$.

IV – Résultats : compositions de plasmas d’air et d’argon en déséquilibre thermique

4.1 Plasma d’argon

Les figures 1.1 et 1.2 présentent la composition d’un plasma d’argon 2T (pour $\theta = T_e/T_g = 2$) obtenue avec la méthode Pseudo-Cinétique et le modèle Collisionnel-Radiatif.

Avec le code PC (cf. figure 1.1), pour les particules chargées (électrons et ions Ar^+), on observe des sauts abrupts de densités aux alentours de 8100 K pour la convergence descendante (le calcul est réalisé avec un pas en température décroissant) et vers 10300 K pour le calcul en convergence ascendante (pas en température croissant). Cette cassure correspond à la transition entre la zone de température où prédominent les collisions entre particules lourdes et la zone où les processus collisionnels électrons-lourds deviennent majoritaires. Dans la gamme de température 8100 – 10300 K, il n’y a donc plus unicité de la solution lorsque l’on utilise le modèle pseudo-cinétique.

Les sauts en densités observés avec la méthode PC sont en lien direct avec la température d’excitation T_{ex} qui basculent brutalement de T_g à T_e en convergence ascendante et de T_e à T_g en convergence descendante. Ce basculement ne se produit toutefois pas à la même température dans les deux cas.

Ces évolutions des densités par sauts très abrupts à des températures différentes selon que le code converge par température croissante ou décroissante ont déjà été observées par Laux et al. [La1] dans le cas de l’air en utilisant le logiciel de cinétique chimique CHEMKIN (nous reviendrons sur le cas de l’air un peu plus loin dans ce manuscrit).

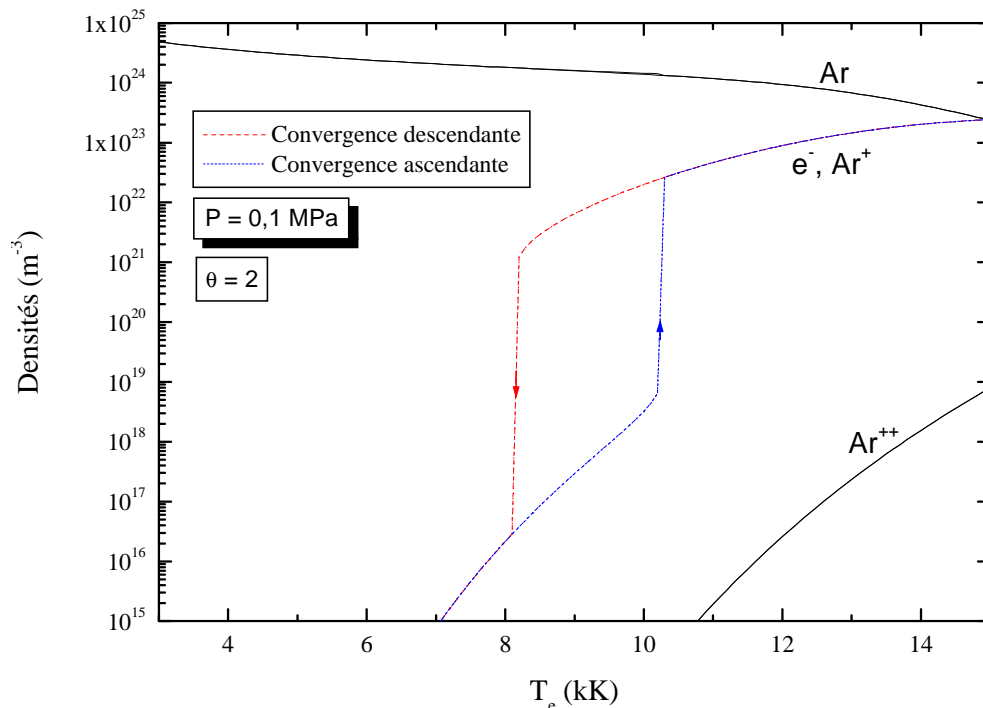


Figure 1.1. Composition d’un plasma d’argon 2T calculée avec la méthode PC. Les flèches indiquent les convergences ascendantes et descendantes.

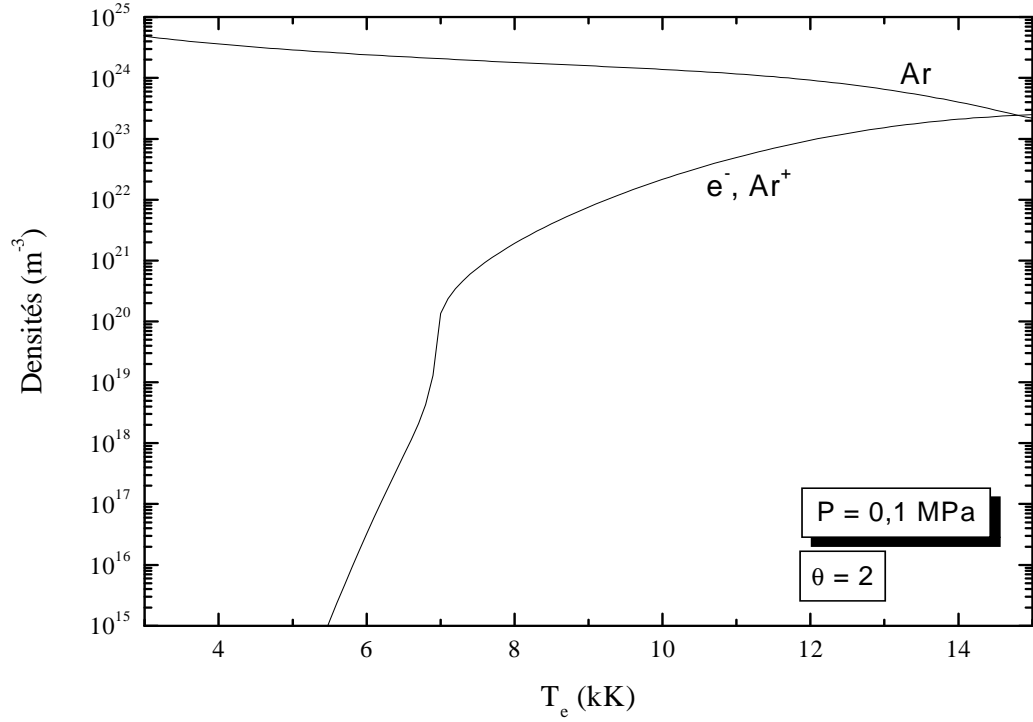


Figure 1.2. Composition d'un plasma d'argon 2T calculée avec le modèle CR.

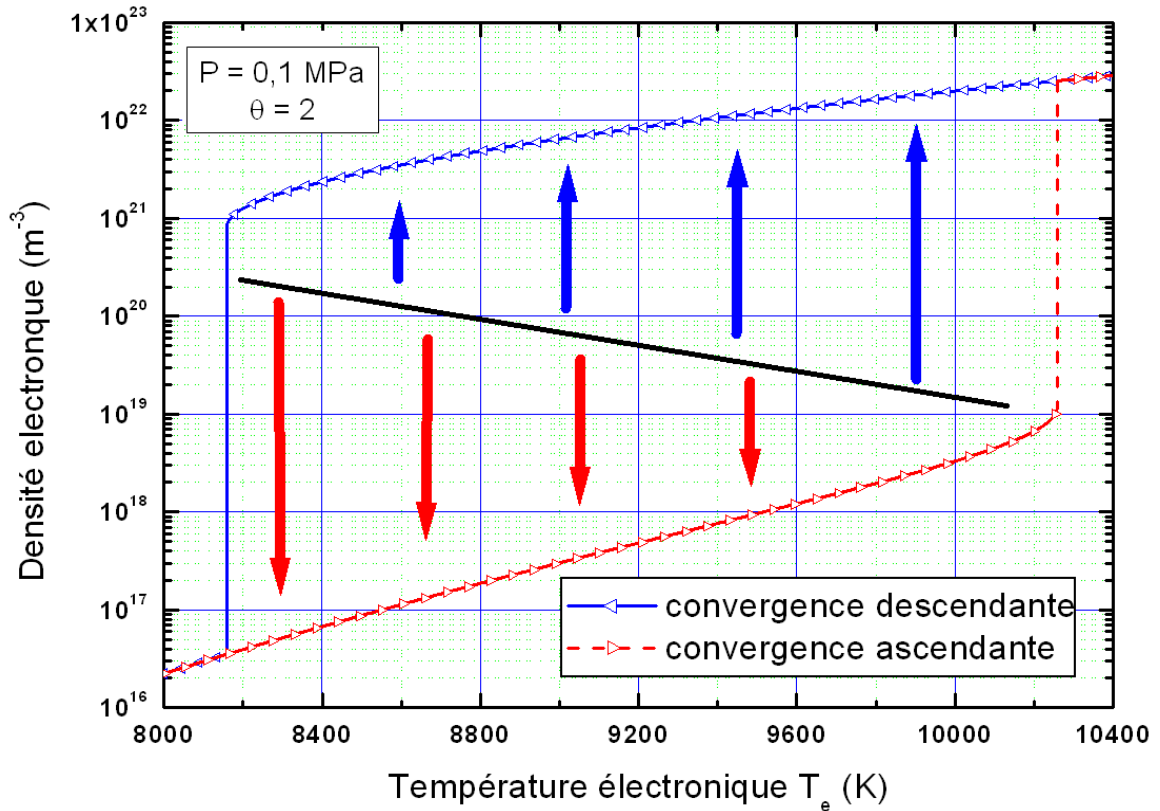


Figure 1.3. Densité d'électrons obtenue avec le code PC pour un plasma d'argon 2T en fonction de la valeur initiale de densité n_{e0} .

Par contre, avec le modèle CR (cf. figure 1.2), la composition du plasma d'argon 2T ($\theta = 2$) ne présente pas « d'hystérésis ». Autrement dit, on obtient le même jeu de densités

solutions en convergence montante et descendante. On remarque seulement un saut sur les densités d'électrons et d'ions Ar^+ aux environs de $T_e = 7000\text{K}$ qui correspond ici aussi à la transition entre la zone de température où prédominent les collisions entre particules lourdes et la zone où les processus collisionnels électrons-lourds deviennent majoritaires. Cette « cassure » est toutefois beaucoup moins marquée que précédemment et elle est positionnée plus bas en température : 7000K pour le modèle CR au lieu de 8100K (convergence descendante) ou 10300K (convergence ascendante) pour la méthode PC.

Afin d'étudier plus finement la région de l'« hystérésis » observée avec le code PC, la densité d'électrons initiale n_{e0} permettant d'amorcer la convergence a été fixée à différentes valeurs confinées à l'intérieur de cette zone. Les résultats obtenus sont reportés sur la *figure 1.3*. Ces calculs ont montré que lorsque la densité électronique initiale était située au dessus d'une certaine limite (trait en gras sur la *figure 1.3*), le système converge vers une solution obtenue en convergence descendante. A l'inverse, si on fixe n_{e0} à une valeur au dessous de la limite, le code tend vers un résultat de la convergence montante. Ces résultats montrent bien qu'il n'y a pas unicité de la solution dans la zone en question.

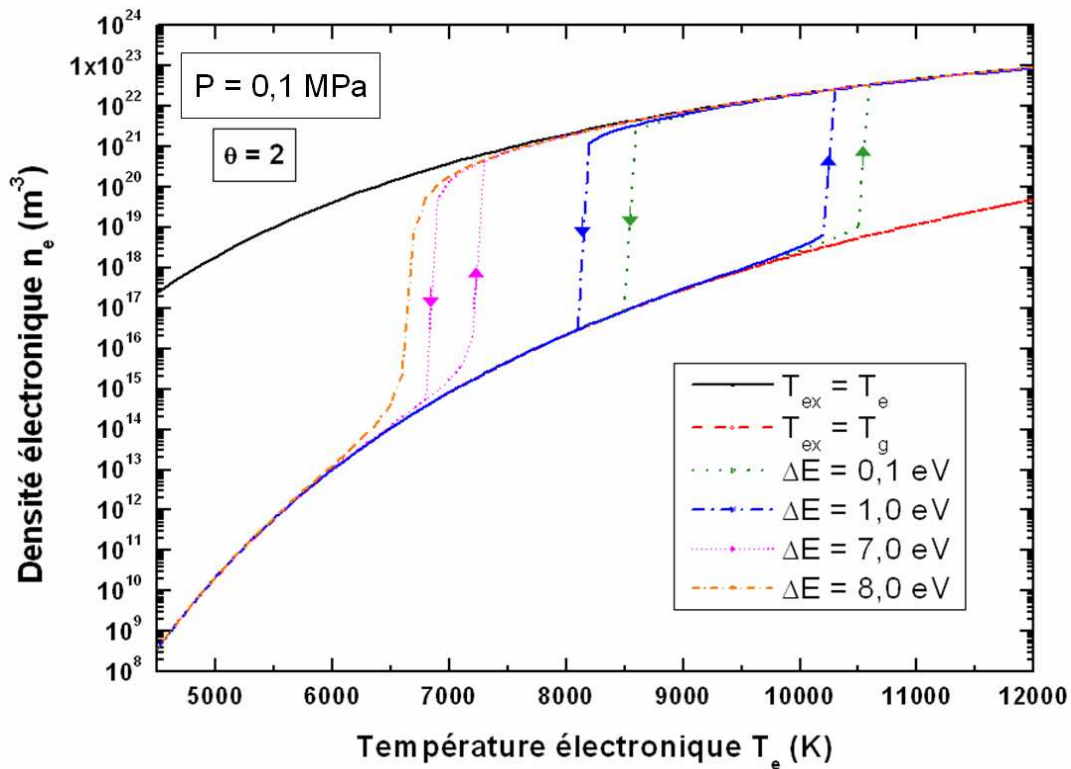


Figure 1.4. Densité d'électrons obtenue avec le code PC pour un plasma d'argon $2T$ et différentes valeurs du paramètre ΔE électronique. Les flèches indiquent les convergences ascendante ou descendante.

Lors de la présentation de la méthode de calcul PC, nous avons précisé qu'elle dépendait de paramètres « ajustables » : les énergies caractéristiques ΔE et le rapport entre taux d'excitation par impact électronique et entre particules lourdes K_e/K_a . Dans les calculs présentés jusqu'ici, ΔE a été fixé à 1eV et 0.1eV pour les niveaux électroniques et vibrationnels et K_e/K_a est pris égal à 10^4 . Afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les calculs de composition, une étude spécifique a été réalisée en faisant varier le ΔE électronique

et le rapport K_e/K_a (le ΔE vibrationnel a été maintenu à 0,1 eV car il n'a quasiment aucun effet sur les résultats du modèle). La *figure 1.4* présente les densités électroniques d'un plasma d'argon 2T ($\theta = 2$) obtenues avec le code PC pour différentes valeurs du ΔE (électronique) comprises entre 0,1 et 8eV (le rapport K_e/K_a est lui maintenu égal à 10^4). Les résultats obtenus en fixant la température d'excitation électronique T_{ex} à T_e puis à T_g sont également reportés sur ce graphe. Lorsque ΔE augmente, la zone d'« hystérésis » se resserre et se décale vers les basses températures. Elle disparaît même complètement lorsque ΔE passe au dessus de 7eV.

La *figure 1.5* présente quand à elle la densité d'électrons obtenue avec le code PC pour un plasma d'argon 2T ($\theta = 2$) en fixant $\Delta E = 1$ eV et en faisant varier le rapport des taux K_e/K_a entre 10^2 et 10^6 . On remarque que la zone d'« hystérésis » s'élargit et se déplace vers les basses températures lorsque K_e/K_a augmente (i.e. les collisions électroniques dominent à plus basse T).

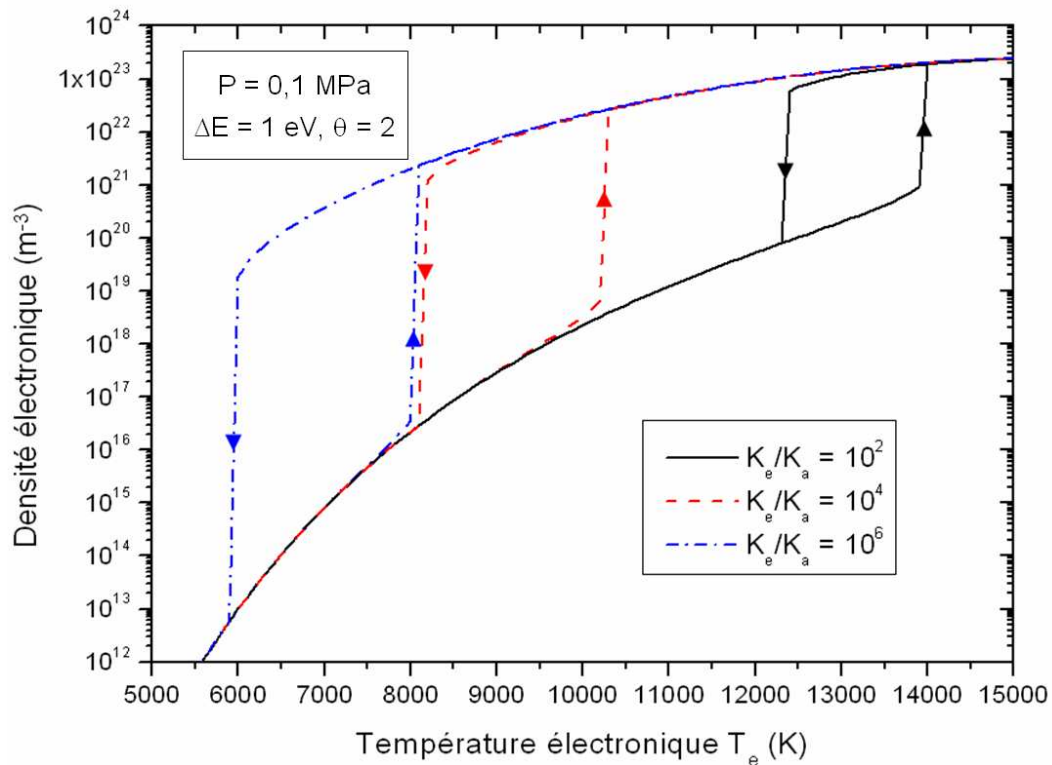


Figure 1.5. Densité d'électrons obtenue avec le code PC pour un plasma d'argon 2T et différentes valeurs du rapport K_e/K_a . Les flèches indiquent les convergences ascendante ou descendante.

L'analyse des *figures 1.4 et 1.5* permet de tirer quelques conclusions concernant la méthode PC :

- Les résultats obtenus avec cette technique sont très sensibles aux valeurs données aux paramètres ΔE et K_e/K_a .
- Il est par contre possible « d'ajuster » ces paramètres de manière à faire tendre les densités vers celles obtenues avec le modèle CR (qui constitue une méthode *a priori* plus fiable).

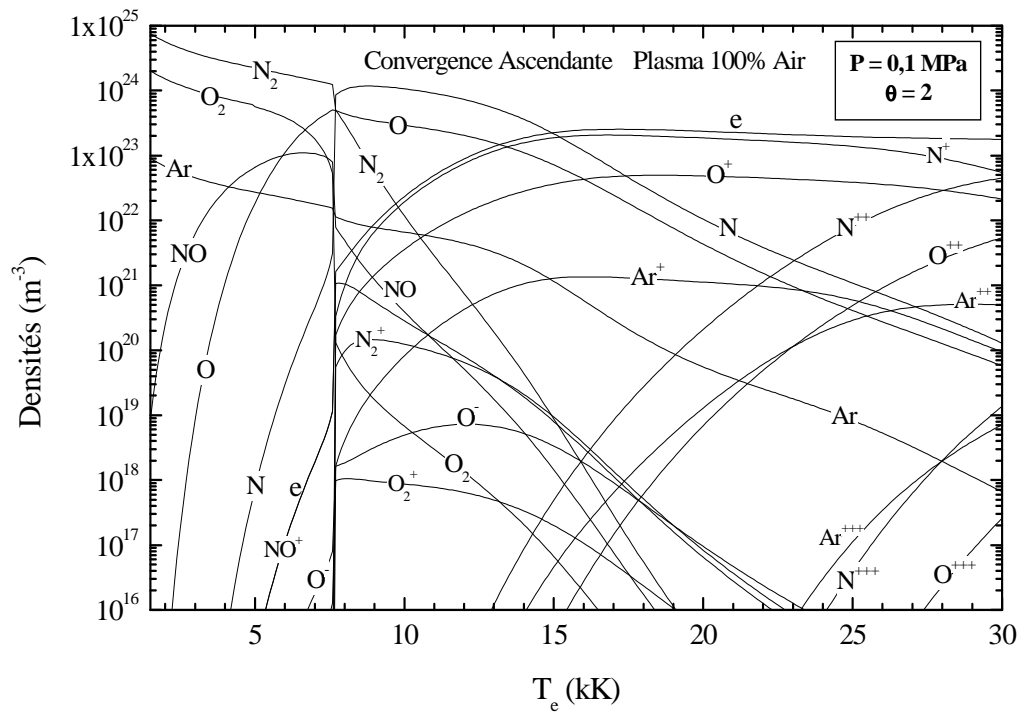


Figure 1.6. Composition d'un plasma d'air 2T ($\theta = 2$) calculée avec la méthode PC en convergence ascendante.

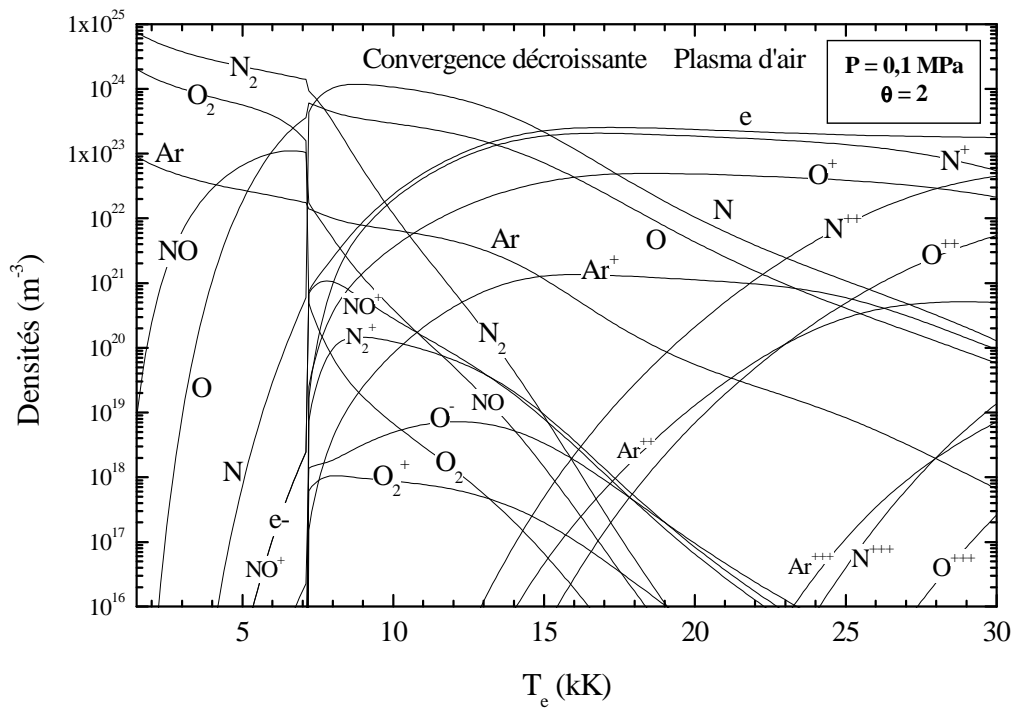


Figure 1.7. Composition d'un plasma d'air 2T ($\theta = 2$) calculée avec la méthode PC en convergence descendante.

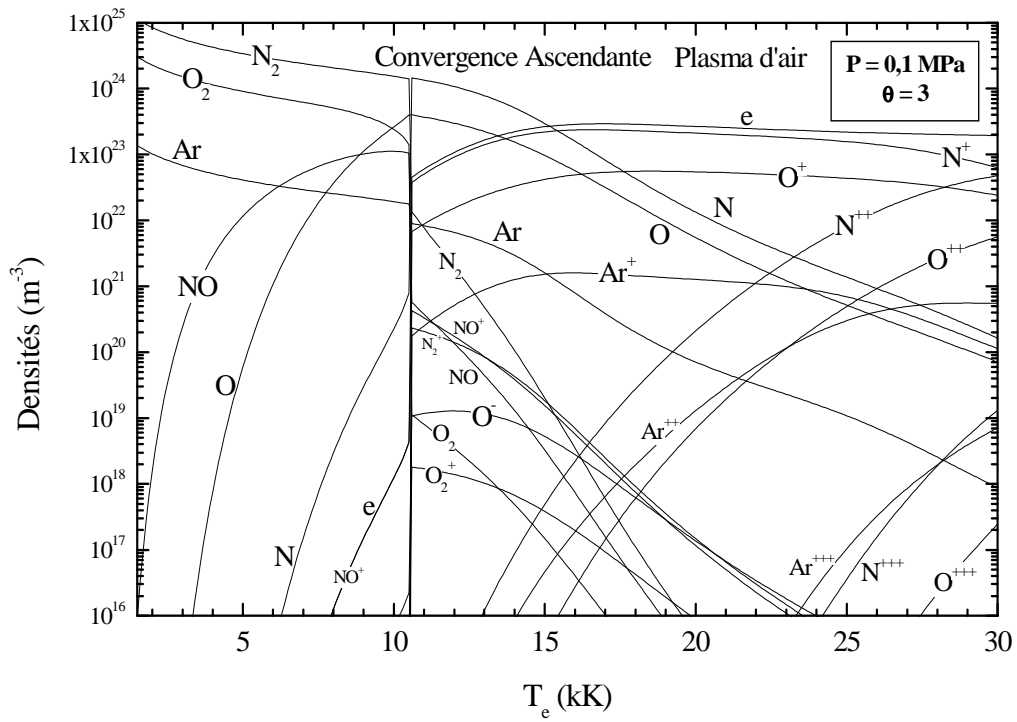


Figure 1.8. Composition d'un plasma d'air $2T$ ($\theta = 3$) calculée avec la méthode PC en convergence ascendante.

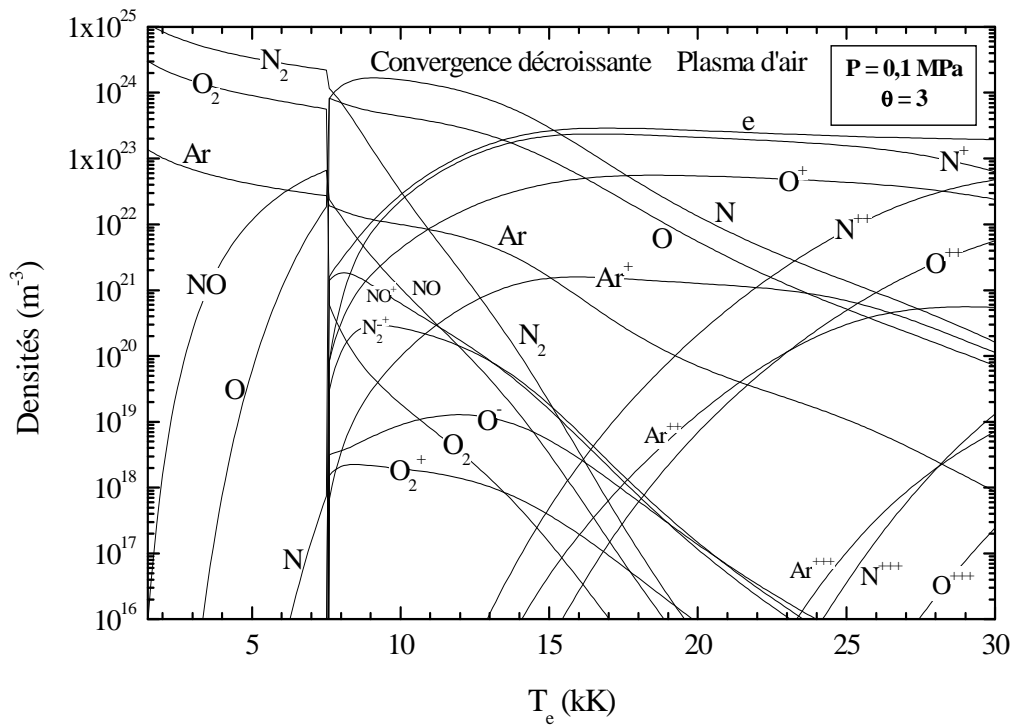


Figure 1.9. Composition d'un plasma d'air $2T$ ($\theta = 3$) calculée avec la méthode PC en convergence descendante.

4.2 Plasma d'air

Les figures 1.6 à 1.9 présentent les compositions d'un plasma d'air sous une pression de 1 bar dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique ($\theta = 2$ et $\theta = 3$) obtenues avec la méthode PC en convergence ascendante (figures 1.6 et 1.8) et descendante (figures 1.7 et 1.9).

Comme pour l'argon, on observe la présence de cassures brutales sur les densités des différentes espèces chimiques représentatives de la transition entre la zone de température où prédominent les collisions entre particules lourdes et la zone où les processus collisionnels électrons-lourds deviennent majoritaires. Ces transitions s'opèrent toutefois à des températures électroniques différentes selon le type de convergence (montante ou descendante) et la valeur du déséquilibre ($\theta = 2$ ou $\theta = 3$) :

- $T_e = 7700$ K pour $\theta = 2$, convergence ascendante ;
- $T_e = 7200$ K pour $\theta = 2$, convergence descendante ;
- $T_e = 10600$ K pour $\theta = 3$, convergence ascendante ;
- $T_e = 7500$ K pour $\theta = 3$, convergence descendante.

En fait, avant la cassure (zone basse température), la composition du plasma est fixée par la température cinétique des particules lourdes T_g alors qu'au-delà (haute température), on a une composition de plasma pilotée par T_e .

Afin de comparer les deux techniques de calcul (PC et CR), nous avons reporté sur les figures 1.10 à 1.13 les mêmes compositions de plasma d'air ($P = 1$ bar, $\theta = 2$ et 3) mais cette fois-ci issues du modèle collisionnel-radiatif. Les comportements observés sont globalement identiques au cas précédent si ce n'est que les cassures se produisent plus haut en température :

- $T_e = 10200$ K pour $\theta = 2$, convergence ascendante ;
- $T_e = 9700$ K pour $\theta = 2$, convergence descendante ;
- $T_e = 10900$ K pour $\theta = 3$, convergence ascendante ;
- $T_e = 9400$ K pour $\theta = 3$, convergence descendante.

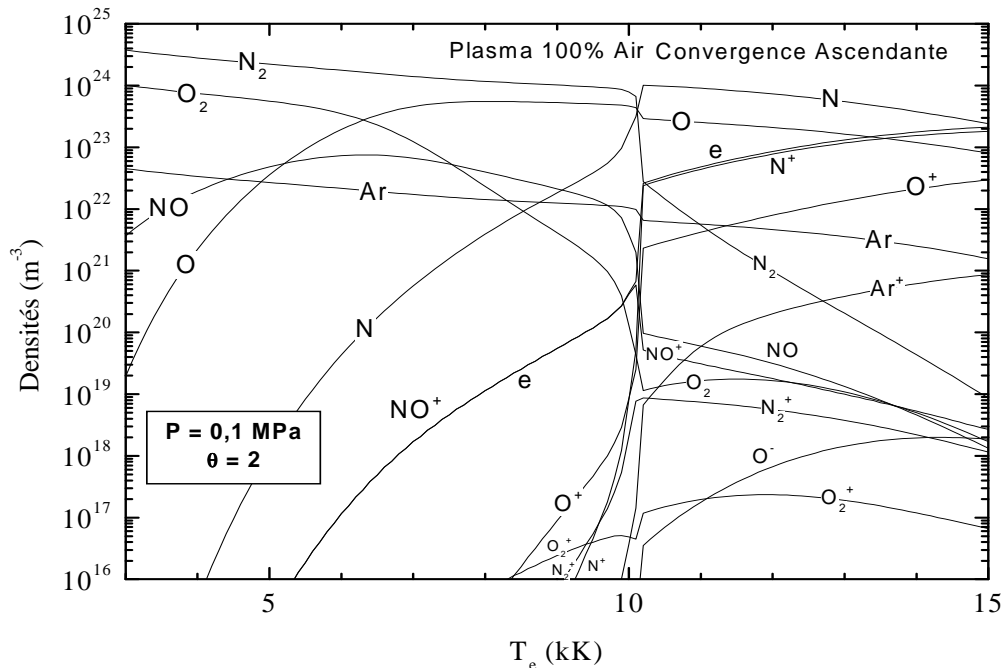


Figure 1.10. Composition d'un plasma d'air 2T ($\theta = 2$) calculée avec le modèle CR en convergence ascendante.

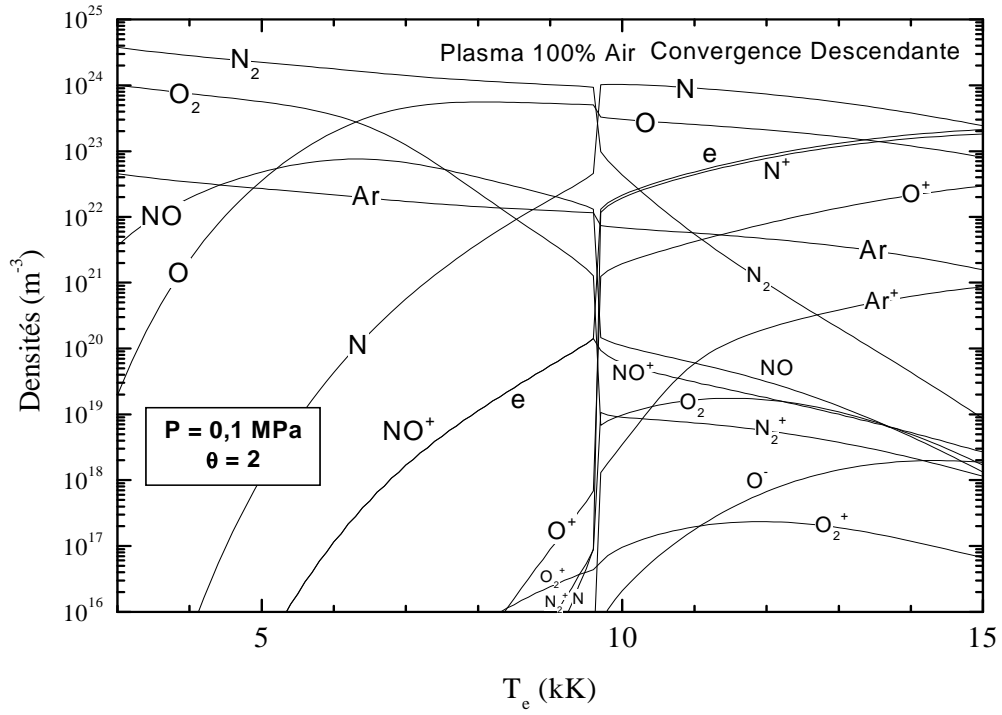


Figure 1.11. Composition d'un plasma d'air 2T ($\theta = 2$) calculée avec le modèle CR en convergence descendante.

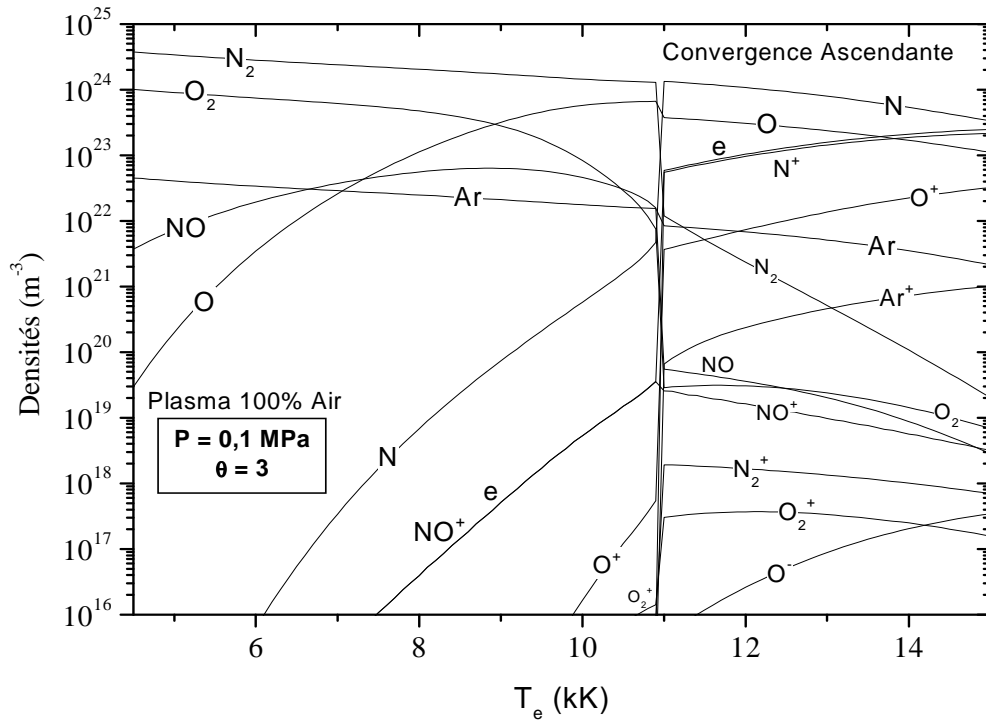


Figure 1.12. Composition d'un plasma d'air 2T ($\theta = 3$) calculée avec le modèle CR en convergence ascendante.

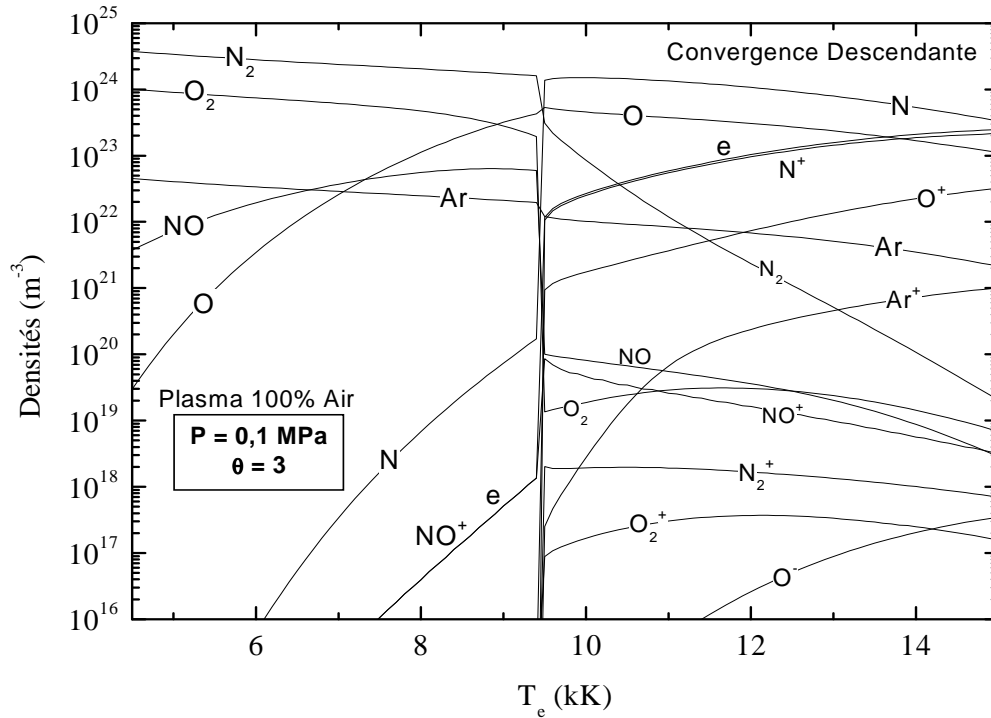


Figure 1.13. Composition d'un plasma d'air 2T ($\theta = 3$) calculée avec le modèle CR en convergence descendante.

Afin de visualiser plus précisément les différences concernant le positionnement des sauts en densité pour les deux types de convergence (montante ou descendante) et les deux approches théoriques (PC ou CR), nous avons représenté sur la *figure 1.14* les valeurs de densité électronique obtenues au moyen du modèle CR et de la méthode PC pour un plasma d'air en déséquilibre thermique ($\theta = 2$) sous 1 bar de pression.

On constate dans les deux cas la présence d'un « hystérésis » (définie par les deux convergences croissante et décroissante) qui correspond à une zone de non-unicité de la solution. Cette zone n'est toutefois pas située dans la même gamme de température pour les deux codes.

Enfin, pour mieux comprendre la formation de « l'hystérésis », nous avons reporté sur la *figure 1.15* les densités des espèces chargées (jouant un rôle au niveau de la neutralité électrique) obtenues avec le modèle CR pour $\theta = 2$.

Lors de la convergence ascendante, dans la zone de l'« hystérésis », c'est l'ion NO^+ qui assure la neutralité électrique avec les électrons. Par contre, en phase descendante, c'est l'ion atomique N^+ qui est dominant. Dans cette gamme de température, il y a en fait compétition entre la réaction de recombinaison dissociative ($\text{NO}^+ + e \rightleftharpoons \text{N} + \text{O}$) et l'ionisation directe par impact électronique ($\text{N} + e \rightleftharpoons \text{N}^+ + 2e$) pour la production d'électrons. Or le taux de recombinaison dissociative dépend de T_e dans le sens direct (puisque'un électron est impliqué) mais uniquement de T_g pour le processus inverse (seuls des particules lourdes interviennent). Cette particularité de la réaction de recombinaison dissociative (T_e dans le sens direct et T_g pour le processus inverse) est à l'origine de la formation de l'« hystérésis » dans le

cas du modèle CR. Ce résultat démontre l'importance des mécanismes de recombinaison dissociative sur la chimie du plasma dans le cas de l'air en tout cas en ce qui concerne les espèces chargées.

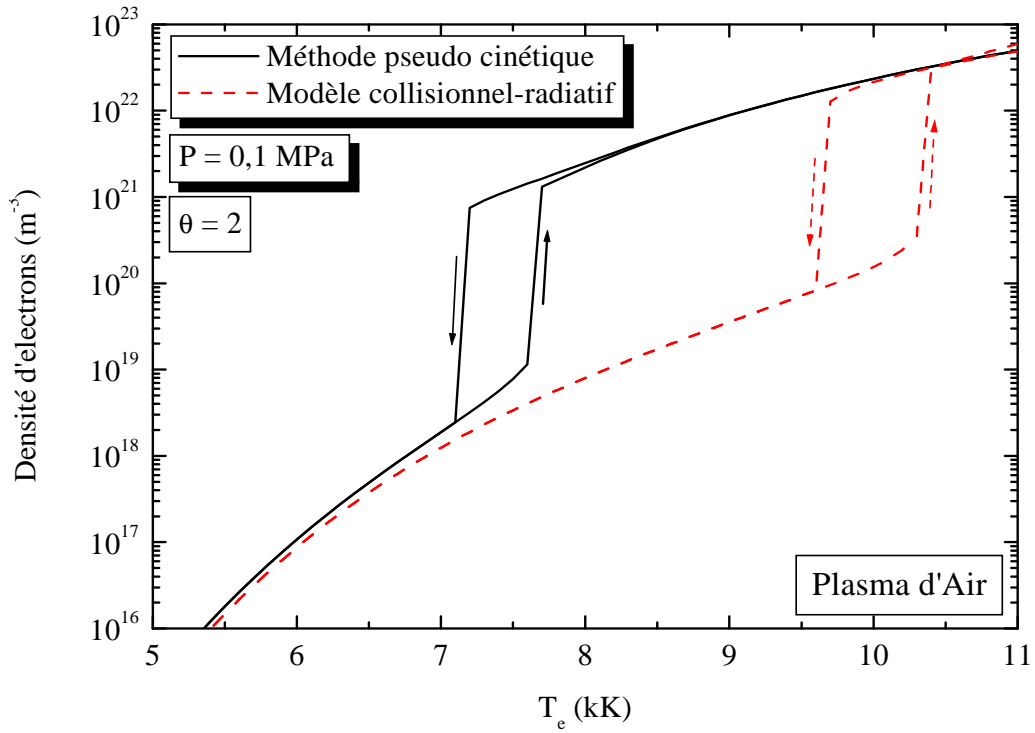


Figure 1.14. Comparaison des densités d'électrons obtenues avec le code PC et le modèle CR pour un plasma d'air 2T. Les flèches indiquent les convergences up ou down.

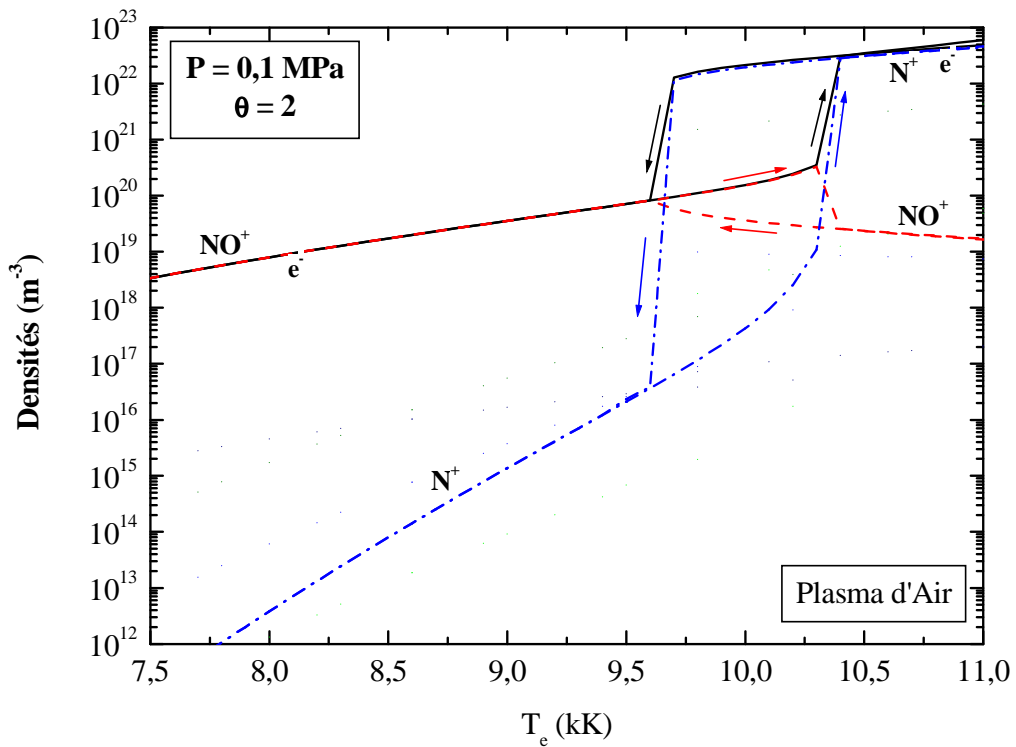


Figure 1.15. Densités des espèces chargées majoritaires obtenues avec le modèle CR pour un plasma d'air 2T. Les flèches indiquent les convergences up ou down.

V – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux approches théoriques développées dans ce travail afin d'obtenir la composition d'un plasma en déséquilibre thermique (2 températures) : (i) une méthode pseudo-cinétique (PC) fondée sur l'écriture d'une loi d'action de masse multi températures et sur le calcul d'une température d'excitation T_{ex} variant entre T_e et T_g sur la base de considérations cinétiques élémentaires (excitation par impact électronique et par collision avec des particules lourdes) concernant le peuplement des niveaux électroniques et vibrationnels et (ii) un modèle collisionnel-radiatif (CR) permettant de tenir compte de manière explicite des équations de bilan de peuplement des différents états électroniques pris en compte au travers des taux de réaction des différents processus collisionnels inélastiques considérés. Les deux gaz étudiés sont l'argon et l'air sous une pression de 1 bar, un rapport $\theta = T_e/T_g$ variant entre 1 et 3 et une gamme de température électronique T_e allant de 1500K à 30000K pour les codes PC et de 2500K à 15000K pour les modèles CR.

La méthode pseudo cinétique constitue une technique simple, rapide et robuste pour l'obtention de la composition. Elle présente toutefois l'inconvénient d'être dépendante de paramètres « ajustables » (ΔE et K_e/K_a) dont les valeurs ne sont pas évidentes à fixer *a priori*. On peut toutefois envisager d'ajuster ces paramètres en confrontant les résultats de la méthode PC avec ceux issus des modèles collisionnels-radiatifs. Ces derniers constituent sûrement l'approche la plus fiable pour obtenir la composition d'un plasma 2T mais ils sont bien plus compliqués à mettre en œuvre car il faut disposer d'une banque de données de taux de réaction pour l'ensemble des processus collisionnels inélastiques intervenant dans la chimie du plasma. Le système d'équations mis en place est également bien plus complexe et présente une forte non-linéarité ce qui ne favorise pas sa résolution (convergence parfois difficile). Malgré leur plus grande complexité et leur moindre modularité, les modèles CR constituent tout de même la meilleure approche pour obtenir la composition 2T d'un plasma puisqu'ils ne font appel à aucune hypothèse simplificatrice ni à aucun paramètre « ajustable », exception faite des températures considérées pour la micro-réversibilité de quelques réactions chimiques particulières telles que la recombinaison dissociative.

Les compositions et les banques de données de fonctions de partition des différentes espèces chimiques obtenues dans ce premier chapitre vont à présent servir de base à la mise en place du calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transports de plasmas d'air et d'argon en déséquilibre thermique.

Références

- [Al1] Albritton D.L, Dotan I, Lindinger W, McFarland M, Tellinghuisen J, Fehsenfeld F.C, *Effects of ion speed distributions in flow-drift tube studies of ion-neutral reactions*, Journal of Chemical Physics, 66, 2, 410 (1977)
- [An1] André P, *Numerical Method and Composition at and out of Chemical Equilibrium in a Multitemperature Plasma. Application to a Pure Nitrogen Plasma*, Contributions to Plasma Physics, 37, 1, 23-40 (1997)
- [An2] André P, Abbaoui M, Bessege R, Lefort A, *Comparaison between Gibbs free energy minimization mass action law for a multi-temperature plasma with application to nitrogen*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 17, 2, 207-217 (1997)
- [Ba1] Bacri J, Médani A, *Electron diatomic molecule weighted total cross section calculation: I. Principles for calculation*, Physica C, 101, 3, 399-409 (1980)
- [Ba2] Bacri J, Lagréca M, Médani A, *Composition of a quasi-homogeneous stationary nitrogen plasma at atmospheric pressure*, Physica C, 113, 3, 403-418 (1982)
- [Be1] Belhaouari J.B, Gonzalez J.J, Gleizes A, *Simulation of a decaying SF₆ arc plasma: hydrodynamic and kinetic coupling study*, Journal of Physics D: Applied Physics, 31, 1219-1232 (1998)
- [Be2] Belhaouari J.B, *Modélisation de l'extinction d'un arc de SF₆ hors d'équilibre thermodynamique local*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°97 (1997)
- [Bo1] Boulou M.I, Fauchais P, Pfender E, *Thermal plasmas fundamentals and applications - Volume I*, Plenum Press - New-York and London (1994)
- [Br1] Branscomb L.M, *In atomic and molecular processes*, Edited by D. R. Bates, Academic Press, New-York, Ch4, page 100 (1962)
- [Bu1] Burley J.D, Ervin K.M, Armentrout P.B, *Translational energy dependence of $O^+(4S) + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ from thermal energies to 30 eV c.m.*, Journal of Chemical Physics, 86, 4, 1944-1953 (1987)
- [Ch1] Chase Jr.M.W, Davies C.A, Downey Jr.J.R, Frurip D.J, McDonald R.A, Syverud A.N, *Janaf Thermochemical Tables*, Third Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14 (1985)
- [Co1] Comer J, Schulz G.J, *Measurements of electron detachment cross sections from O^-* , Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 7, 8, L249-L253 (1974)
- [Do1] Dotan I, Fehsenfeld F.C, Albritton D.L, *Rate constants for the reactions of metastable $NO^+(a^3\Sigma^+)$ ions with SO_2 , CO_2 , CH_4 , Ar, N_2 , H_2 , D_2 and O_2 at relative kinetic energies 0.04-2.5 eV*, Journal of Chemical Physics, 71, 8, 3280-3288 (1979)
- [Do2] Dotan I, Lindinger W, *Energy dependences of the reactions of Ar^+ with H_2 , N_2 , CO , CO_2 , N_2O and COS* , Journal of Chemical Physics, 76, 4972 (1982)
- [Dr1] Drawin H.W, Felenbok P, *Data for plasma in local thermodynamic equilibrium*, Ed. Gauthier-Villars, Paris (1965)
- [Dr2] Drawin H.W, Emard F, Rapport EUR-CEA-FC-534, Fontenay-aux-roses (1970)
- [Dr3] Drawin H.W, Emard F, *Influence of atom-atom collisions on the collisional-radiative ionization and recombination coefficients of helium plasmas*, Zeitschrift für Physik, 254, 3, 202-217 (1972)
- [Dr4] Drellishak K.S, Aeschliman D.P, Bulent Cambel A, *Partition functions and thermodynamic properties of Nitrogen and Oxygen plasmas*, Physics of Fluids, 8, 9, 1590-1600 (1965)
- [Du1] Dunn M.G, Kang S.W, *Theoretical and experimental studies of reentry plasmas*, Technical Report NASA CR-2232 (1973)
- [Ep1] Epifanie A, *Etude des écoulements visqueux hypersoniques en déséquilibre thermique, chimique et radiatif dans la haute atmosphère*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°2865, Toulouse (1997)

- [Es1] Essoltani A, *Modélisation d'un plasma d'oxygène homogène et stationnaire à la pression atmosphérique* $2000\text{K} < T < 15000\text{K}$, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°276 (1988)
- [Fe1] Fehsenfeld F.C, *The reaction of O^+_2 with atomic nitrogen and $\text{NO}^+\text{H}_2\text{O}$ and NO^+_2 with atomic oxygen*, Planetary and Space Science, 25, 2, 195-196 (1977)
- [Fr1] Freysinger W, Khan F.A, Armentrout P.B, Tosi P, Dmitriev O, Bassi D, *Charge transfer reaction of $^{14,15}\text{N}^+(\text{}^3\text{P}_j) + \text{N}_2(\text{}^1\Sigma_g^+)$ from thermal to 100 eV. Crossed-Beam and scattering-cell guided-ion beam experiments*, Journal of Chemical Physics, 101, 5, 3688-3695 (1994)
- [Ga1] Gaucherel P, Rowe B, *Measurement of rates of charge exchange and dissociative recombination reactions in ArN_2 , ArH_2 and ArO_2 mixtures*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 25, 2, 211-227 (1977)
- [Gh1] Ghorui S, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Thermodynamic and transport properties of two-temperature oxygen plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 27, 267-291 (2007)
- [Gl1] Gleizes A, Chervy B, Gonzalez J.J, *Calculation of a two-temperature plasma composition: bases and application to SF_6* , Journal of Physics D: Applied Physics, 32, 16, 2060-2067 (1999)
- [Gi1] Giannaris R.J, *Calculations for Coupled Radiative and Collisional Effects in a Cylindrically Confined Plasma*, Technical Report N° HTGOL-6, High Temperature Gas Dynamics Laboratory, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana (1972)
- [Go1] Godin D, *Calcul de compositions chimiques de plasmas à l'équilibre thermodynamique : application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs*, Master Sciences Appliquées, Université de Montréal (in French) (1998)
- [Go2] Godin D, Trépanier J.Y, *A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 24, 3, 447-473 (2004)
- [Go3] Gomes A.M, *Etude des écarts à l'équilibre thermodynamique local complet dans un arc d'argon à la pression atmosphérique*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°847 (1978)
- [Gr1] De Groot J.J, Van Vliet J.A.J.M, *The high pressure sodium lamp*, Deventer-Antwerpen: Philips Technical Library, Kluwer Technische Boeken B.V (1986)
- [Ha1] Hansen C.F, *Ionization of NO at high temperature*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 32, 3, 564-568 (1994)
- [He1] Herzberg G, *Molecular spectra and molecular structure: II-Infrared and Raman spectra*, 2nd Edn, Van Nostrand Reinhold, New York (1945)
- [Hu1] Huber K.P, Herzberg G, *Molecular spectra and molecular structure, IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New-York (1978)
- [Ke1] O'Keefe A, Mauclaire G, Parent D, Bowers M.T, *Product energy disposal in the reaction of $\text{N}^+(\text{}^3\text{P})$ with $\text{O}_2(\text{}^X^3\Sigma)$* , Journal of Chemical Physics, 84, 1, 215-219 (1986)
- [Kl1] Kley D, Lawrence G.M, Stone E.J, *The yield of $\text{N}(\text{}^2\text{D})$ atoms in the dissociative recombination of NO^+* , Journal of Chemical Physics, 66, 9, 4157-4165 (1977)
- [Ko1] Kossyi L.A, Kostinsky A.Y, Matveyev A.A, Silakov V.P, *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*, Plasma Sources Science and Technology, 1, 3, 207-220 (1992)
- [Kr1] Krivonosova O.E, Losev S.A, Nalivaiko V.P, Mukoseev Y.K, Shalatov O.P, *Recommended data on the rate constants of chemical reactions among molecules consisting of N and O*, in Review of Plasma Chemistry, edited by B. M. Smirnov, vol.1, p.1 (1991)

- [La1] Laux C.O, Yu L, Packan D.M, Gessman R.J, Pierrot L, Kruger C.H, Zare R, *Ionization mechanisms in two-temperature air plasmas*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 99-3476, 30th Plasma dynamics and Lasers Conference (Norfolk, VA, USA) (1999)
- [Le1] Lee C, Lieberman M.A, *Global model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ high density plasma discharges*, Journal of Vacuum Science and Technology A, 13, 2, 368-380 (1995)
- [Li1] Lin S.L, Bardsley J.N, Dotan I, Fehsenfeld F.C, Albritton D.L, *Cross section for the reaction O⁺+O₂ → O₂⁺+O at relative kinetic energies from threshold to 3eV*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 34, 113-124 (1980)
- [Li2] Lindinger W, Albritton D.L, Mac Farland M, Fehsenfeld F.C, Schmeltekopf A.L, Ferguson E.E, *Rate constants for the reactions of O₂⁺(a⁴Π_u) ions with N₂, Ar, CO, CO₂, H₂, and O₂ at relative kinetic energies 0.04–2 eV*, Journal of Chemical Physics, 62, 10, 4101-4110 (1975)
- [Li3] Lindinger W, Albritton D.L, Fehsenfeld F.C, Ferguson E.E, *Laboratory measurements of the ionospheric O₂⁺(X²Π_g) and O₂⁺(a⁴Π_u) reactions with NO*, Journal of Geophysical Research, 80, 25, 3725-3726 (1975)
- [Ma1] McFarland M, Albritton D.L, Fehsenfeld F.C, Ferguson E.E, Schmeltekopf A.L, *Flow-drift technique for ion mobility and ion-molecule reaction rate constant measurements. II. Positive ion reactions of N⁺, O⁺, and H₂⁺ with O₂ and O⁺ with N₂ from thermal to 2 eV*, Journal of Chemical Physics, 59, 6620-6628 (1973)
- [Ma2] McFarland M, Albritton D.L, Fehsenfeld F.C, Ferguson E.E, Schmeltekopf A.L, *Energy dependence and branching ratio of the N₂⁺ + O reaction*, Journal of Geophysical Research, 79, 19, 2925 (1974)
- [Ma3] O'Malley T.F, *Calculation of dissociative attachment in hot O₂*, Physical Review, 155, 1, 59-63 (1967)
- [Me1] Médani A, *Modélisation d'un plasma d'azote hors ETLC*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°2463 (1981)
- [Mi1] Mital H.P, Chandra S, Narain U, *Radiative attachment of electrons with some atoms*, Journal of the Physical Society of Japan, 42, 4, 1282-1286 (1977)
- [Mo1] El Morsli M, Proulx P, *Two temperature chemically non-equilibrium modeling of an air supersonic ICP*, Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 16, 4810-4828 (2007)
- [Ol1] Olson R.E, Peterson J.R, Moseley J, *Oxygen ion-ion neutralization reaction as related to tropical ultraviolet nightglow*, Journal of Geophysical Research, 76, 10, 2516-2519 (1971)
- [Pa1] Park C, *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics*, Wiley Interscience Publication, New York (1990)
- [Pa2] Park C, 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, June 1-4 (1986), Boston, Massachusetts; American Institute of Aeronautics and Astronautics, AIAA-86-1347 (1986)
- [Pe1] Peart B, Forrest R, Dolder K.T, *Measurements of cross sections for detachment of electrons from C⁺ and O⁺ ions by electron impact*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 12, 5, 847-853 (1979)
- [Pr1] Press W.H, Teukolsky S.A, Vetterling W.T, Flannery B.P, *Numerical recipes in Fortran, the art of scientific computing* Second Edition, Cambridge University Press (1992)
- [Qu1] Queffelec J.L, Rowe B.R, Morlais M, Gomet J.C, Vallée F, *The dissociative recombination of N₂⁺(v=0,1) as a source of metastable atoms in planetary atmospheres*, Planetary and Space Science, 33, 3, 263-270 (1985)
- [Qu2] Queffelec J.L, Rowe B.R, Vallée F J, Gomet J.C, Morlais M, *The yield of metastable atoms through dissociative recombination of O₂⁺ ions with electrons*, Journal of Chemical Physics, 91, 9, 5335-5342 (1989)

- [Ra1] Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature SF₆ atmosphere plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics, 34 2191-2204 (2001)
- [Ri1] Ricard A, *Plasmas Réactifs*, Edition de la Société Française du Vide (1995)
- [Ru1] Rutherford J.A, Vroom D.A, *The reaction of atomic oxygen with several atmospheric ions*, Journal of Chemical Physics, 61, 7, 2514-2519 (1974)
- [Ru2] Rutherford J.A, Neynaber R.H, Vroom D.A, *Measurements of selected charge transfer processes at low energies*, Final Report IRT Corporation, San Diego, California (1978)
- [Sa1] Sarrette J.P, *Modélisation d'un plasma d'air à la pression atmosphérique 2000K < T < 12000K*, Thèse de l'Université Paris-Sud Orsay, n°2936 (1993)
- [Sc1] Schultz R.H, Armentrout P.B, *Reactions of N₂⁺ and N₄⁺ with O₂ from thermal to 20 eV center of mass*, Journal of Chemical Physics, 95, 1, 121-129 (1991)
- [Te1] Teulet P, Sarrette J.P, Gomes A.M, *Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules. Application to air molecules*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 62, 5, 549-569 (1999)
- [Te2] Teulet Ph, *Etude des écarts à l'équilibre radiatif et thermique dans les plasmas air et air-sodium. Application au diagnostic spectroscopique*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°3298 (1998)
- [Ut1] Utterback N.G, *Ionization of Nitrogen and Oxygen molecules by Nitrogen and Oxygen molecules*, Physical Review, 129, 1, 219-224 (1963)
- [Ut2] Utterback N.G, Van Zyl B, *Low energy ionizing collisions between N₂ and CO beam molecules and CO, N₂, NO, CH₄, and CO₂ target molecules*, Journal of Chemical Physics, 68, 6, 2742-2752 (1978)
- [Va1] Van de Sanden M.C.M, Schram P.P.J.M, Peeters A.G, Van der Mullen J.A.M, Kroesen G.M.W, *Thermodynamic generalisation of the Saha equation for a two-temperature plasma*, Physical Review A, 40, 9, 5273-5276 (1989)
- [Wo1] Wolf F.A, Turner B.R, *Electron-electron double resonance of free radicals in solution*, Journal of Chemical Physics, 48, 9, 4226-4233 (1968)
- [Ya1] Yasuda H, Sekiguchi T, *Computational Studies on Ionization Processes of Laser-Produced High-Z Plasmas*, Japanese Journal of Applied Physics, 18, 2, 2245-2254 (1979).
- [Zi1] Zinn J, Sutherland C.D, Stone S.N, Duncan L.M, Behnke R, *Ionospheric effects of rocket exhaust products—heao-c, skylab*, Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, 44, 12, 1143-1171 (1982)

Chapitre II

Propriétés thermodynamiques d'un plasma à deux températures

Table des matières

<i>I-Rappel sur les propriétés thermodynamiques d'un plasma à l'équilibre</i>	50
1.1. Densité de masse	50
1.2. Fonction de partition totale d'un système	51
1.3. Energie libre de Helmholtz, énergie libre de Gibbs et entropie	52
1.4. Enthalpie et énergie interne	53
1.5. Chaleur spécifique à pression constante.	54
1.6. Propriétés thermodynamiques massiques	56
<i>II-Propriétés thermodynamiques d'un plasma à deux températures</i>	57
2.1. Densité de masse	57
2.2. Enthalpie	57
2.3. Chaleur spécifique à pression constante	59
2.4. Cas d'un plasma d'argon	60
2.5. Cas d'un plasma d'air	68
<i>III-Conclusion</i>	76
<i>Références</i>	77

La première partie de ce chapitre est consacrée à des rappels sur les calculs de propriétés thermodynamiques d'un plasma à l'équilibre. Ainsi, la densité de masse ρ , l'énergie libre de Helmholtz F , l'enthalpie libre de Gibbs G , l'entropie S , l'enthalpie H , l'énergie interne U et la chaleur spécifique à pression constante C_p sont brièvement redéfinies. Ces propriétés font toujours l'objet de nombreuses publications débutées il y a plus de 60 ans avec l'apparition des plasmas thermiques dans le monde industriel [De1, De2, Yo2]. En 1977 des chercheurs se réunissent sous l'impulsion du CNRS pour référencer les travaux réalisés entre 1950 et 1978 sur les propriétés de transport dans les plasmas thermiques à la pression atmosphérique. La publication en 1982 de cet état de l'art [Bo1] constitue une première source bibliographique importante à laquelle il faut ajouter les travaux sur N_2 [Ey1, Ra9], l'Air [Ba1], les mélanges ArH_2 [Au1, Au2] et ArO_2 [Au2, Au3] ou les plasmas SF_6N_2 [Gl1, Gl2, Ra9]. Le livre « Thermal Plasmas » publié en 1994 constitue une seconde référence majeure. Dans les années 90, on trouve également quelques travaux associés à la projection ArH_2 [Pa1], $ArHe$ [Pa1, Ch2], à la synthèse de poudre AlN_2 [El1] et aux disjoncteurs haute tension SF_6Cu [Ch3], $SF_6C_xF_y$ [Ch4, Ch5, Na1, Sa2] ou $CO_2C_xF_y$ [An1]. Enfin, dans les années 2000, on rencontre quelques publications concernant des mélanges de gaz comme ArH_2He [Au7, Fa1] et ArH_2Cu [Cr1] pour la projection thermique, l'air [Ca1, Da1, Te1] et les mélanges $C_wH_xO_yN_z$ [An2, Cr2, So1, Ta2, Te1] en présence ou non de vapeurs métalliques pour les disjoncteurs basse tension, SiO_2Ag [Bu-1] pour les disjoncteur moyenne tension et $CO_2C_xF_y$ [Cr2, Ta3, Yo1] pour les disjoncteurs haute tension. Malgré ces nombreuses sources bibliographiques (pour des plasmas en équilibre), les cas d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air sont proposés dans cette première partie pour rappeler brièvement l'influence de la température, de la pression et de la nature du gaz sur de ces propriétés.

Les propriétés thermodynamiques utiles aux développements des modèles hydrodynamiques (densité de masse, enthalpie et chaleur spécifique) sont ensuite définies pour un plasma à deux températures. Il existe dans la littérature deux théories permettant à ce jour le calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport de tels plasmas. La première développée par Tan [Ta1] en 1963 puis Devoto [De2] en 1967 propose de traiter séparément les particules lourdes et les électrons ce que font Miller [Mi1] en 1973 et Kannapan [Ka1] en 1977. Dans les années 80, Bonnefoi [Bo2] développe cette théorie afin de mieux comprendre les phénomènes de transport dans les applications industrielles comme la projection thermique (ArH_2 [Au1, Au2, Sa1]) ou la découpe (ArO_2 [Au2, Au3]). La théorie permettant de calculer la composition d'un plasma hors équilibre n'étant pas clairement définie et les ordinateurs ne possédant pas encore suffisamment de puissance pour considérer les phénomènes hors équilibre dans les modèles numériques, peu de travaux sont publiés durant les années 90 [Au4, Ca2]. Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'étude des plasmas à deux températures connaît un regain intérêt avec la publication d'une seconde théorie développée par Rat [Ra1, Ra2, Ra3, Ra8]. Cette méthode permet la prise en compte du couplage entre particules lourdes et électrons, amenant de nouvelles définitions des coefficients de transport et par conséquent de nouveaux termes de couplage dans l'expression des flux associés. Plusieurs résultats basés sur cette nouvelle approche sont disponibles dans la littérature pour des applications essentiellement liées à la projection plasma (Ar [Ra5], ArHe [Au6], ArCu [Au5], ArH_2He [Ra7]). Toutefois, des deux théories citées précédemment, celle de Devoto reste la plus utilisée. Colombo [Co1, Co2] et Ghorui [Gh1, Gh2] montrent d'ailleurs dans leurs récents travaux que la méthode simplifiée de Devoto s'avère suffisante pour déterminer les propriétés de transport mais devient inadaptée pour le calcul de la diffusion dans les plasmas multi-température [Ra6]. Ainsi, les travaux de Rat couplés à l'apparition de nouveaux calculateurs plus puissants ont permis de relancer les études sur les plasmas hors équilibre, qu'ils soient purs comme l'Argon [Co1, Tr1], l'Oxygène [Co1, Gh1,

Gh2], l'Azote [Co1] et l'Hydrogène [Ca2], ou constitués d'un mélange de gaz comme l'Air [Co1, Gh2] ou les mélanges ArH₂ [Fa1], ArO₂ [Co1], ArN₂ [Co1] ou N₂H₂ [Co2].

I – Rappel sur les propriétés thermodynamiques d'un plasma à l'équilibre

1.1 Densité de masse

La densité de masse ou masse volumique est une grandeur qui intervient dans les équations de la mécanique des fluides. Elle mesure la quantité de masse contenue dans 1m³ de plasma et s'exprime en kg/m³. Pour un plasma supposé à l'équilibre thermodynamique et comprenant N espèces chimiques i, de masse m_i (kg) et de densités n_i (m⁻³), la densité de masse ρ s'écrit :

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i m_i \quad (2.1)$$

Les densités des particules étant des fonctions de la température et de la pression, la densité de masse varie également suivant ces deux paramètres. Pour des températures comprises entre 300K et 30000K et des pressions variant de 1atm à 16atm, les figures 2.1 et 2.2 montrent l'évolution de cette propriété dans le cas d'un plasma d'argon (fig.2.1) et d'un plasma d'air (fig.2.2). Ces résultats sont cohérents avec les travaux antérieurs réalisés à la pression atmosphérique par Colombo [Co1], Cressault [Cr1] et Trelles [Tr1] sur l'argon, et par Cressault [Cr3], Capitelli [Ca1] et Ghorui [Gh2] sur l'air.

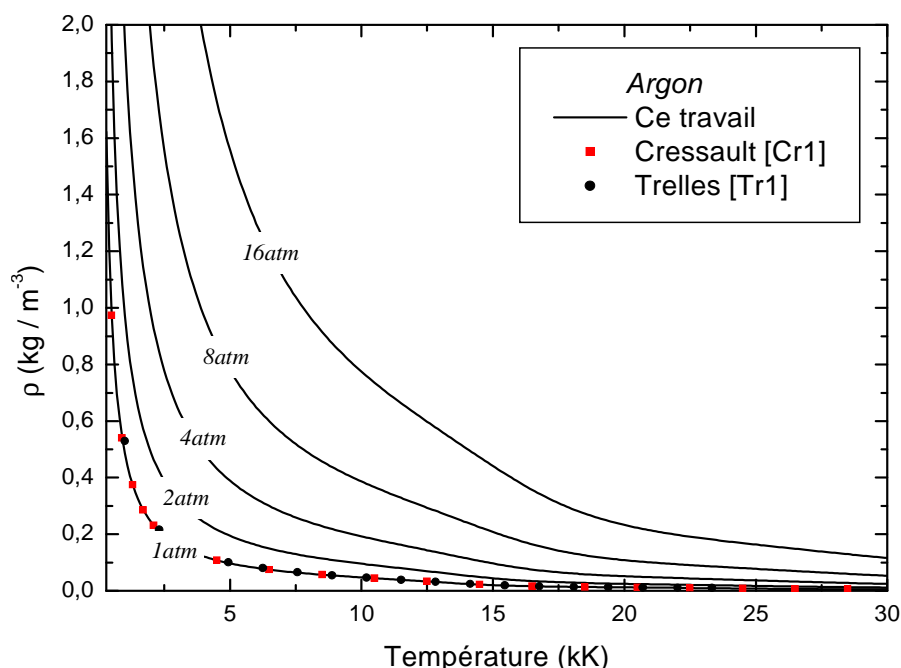


Figure 2.1. Densité de masse d'un plasma d'argon à l'équilibre.

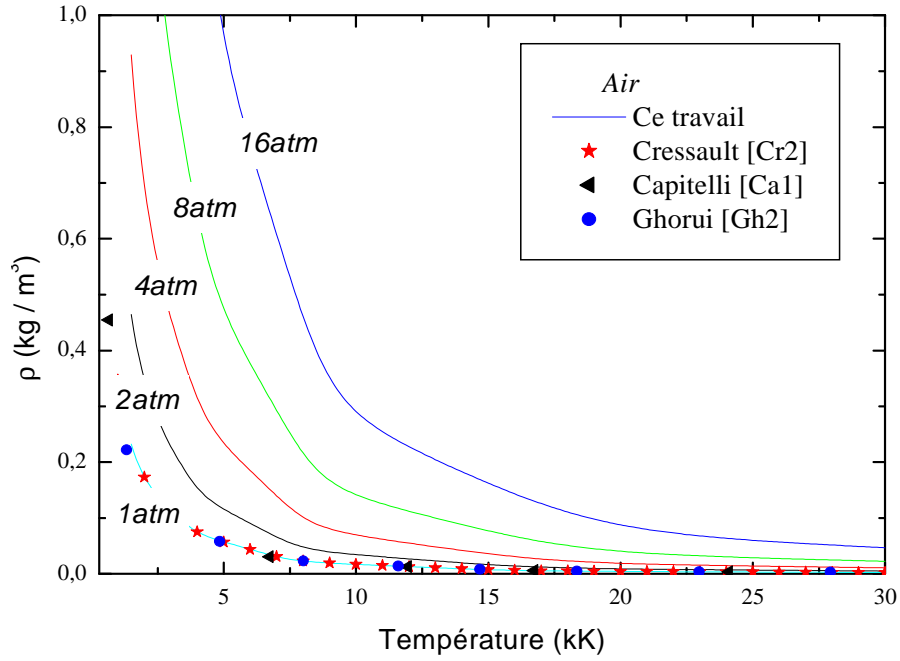


Figure 2.2. Densité de masse d'un plasma d'air à l'équilibre.

Les deux figures montrent des résultats bien connus de la littérature : une variation en fonction de la température, de la pression et du gaz étudié. La décroissance suivant la température s'explique à la fois par l'effet de raréfaction lié à la loi des gaz parfaits (à pression constante le nombre total de particules diminue en $1/T$) et par la dissociation et l'ionisation des molécules (lorsqu'elles existent dans le milieu) remplacées progressivement à hautes températures par des atomes et des électrons plus légers. L'augmentation en fonction de la pression s'explique non seulement par l'augmentation des densités des espèces du milieu mais aussi par des réactions chimiques (dissociation et ionisation) qui se réalisent à plus haute température. Enfin, la comparaison des deux figures à pression constante montre que plus le gaz initial est lourd, plus la densité de masse est élevée : la densité de masse d'un plasma d'argon est donc plus élevée que celle d'un plasma d'air pour un couple (T, P) donné.

1.2 Fonction de partition totale d'un système

Hirschfelder, Curtis et Bird [Hi1] définissent la fonction de partition totale d'un système comprenant i particules par la relation suivante :

$$Z_{tot}(T) = \prod_{i=1}^N \frac{(Q_{tot,i})^{N_i}}{N_i!} = \prod_{i=1}^N \frac{(Q_{trans,i})^{N_i} (Q_{int,i})^{N_i} (Q_{reac,i})^{N_i}}{N_i!} = \prod_{i=1}^N \frac{(Q_i)^{N_i}}{N_i!} \times \exp\left(\frac{-N_i E_i^{ref}}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Où $Q_{tot,i}$, $Q_{trans,i}$, $Q_{int,i}$ et $Q_{reac,i}$ représentent respectivement les fonctions de partition totale, de translation, interne et de réaction définie au chapitre 1. Q_i est égale au produit des fonctions de partition interne et de translation ($Q_i = Q_{trans,i} \times Q_{int,i}$). N_i est le nombre de particules i dans le système et $E_{ref,i}$ l'énergie de référence [Ch1] de l'espèce i égale à l'enthalpie de formation à 0K. A partir de cette fonction de partition globale, il est possible de définir l'ensemble des grandeurs thermodynamiques du système telles que le l'énergie libre

de Helmholtz F , l'enthalpie libre de Gibbs G , l'entropie S , l'enthalpie H , l'énergie interne U ainsi que la chaleur spécifique à pression constante C_p .

1.3 Energie libre de Helmholtz, enthalpie libre de Gibbs et entropie

L'énergie libre de Helmholtz est une fonction d'état qui permet de déterminer le travail mis en jeu au sein d'un système thermodynamique fermé dans une configuration où la température reste constante. Pour un plasma supposé à l'équilibre thermodynamique, elle s'exprime en Joules (J) de la manière suivante :

$$F = -k_B T \cdot \ln Z_{tot}(T) \quad \text{soit} \quad F = -kT \sum_{i=1}^N N_i \left[\ln \left(\frac{Q_i}{N_i} \right) + 1 \right] + \sum_{i=1}^N N_i E_i^{ref} \quad (2.3)$$

L'enthalpie libre de Gibbs G est une fonction thermodynamique permettant l'étude des systèmes évoluant à température variable et pression constante, conditions que l'on rencontre dans la plupart des plasmas que nous nous proposons d'étudier. L'enthalpie libre G s'exprime (en J) sous la forme :

$$G = F + PV = F + kT \sum_{i=1}^N N_i = -kT \sum_{i=1}^N N_i \ln \left(\frac{Q_i}{N_i} \right) + \sum_{i=1}^N N_i E_i^{ref} \quad (2.4)$$

L'état d'équilibre d'un système évoluant à pression constante correspond au minimum de la fonction G . Mais en réalité, la relation (2.4) n'est pas très commode à utiliser car elle fait intervenir le rapport Q_i/N_i . On peut obtenir une expression plus simple pour G à partir de la différentielle dG qui s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (2.5)$$

Ce qui, dans le cas d'un système évoluant à P et T constantes, se résume à :

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i \quad (2.6)$$

Soit finalement :

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot N_i \quad (2.7)$$

Où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i donné par :

$$\mu_i = -kT \times \ln \left(\frac{Q_{tot,i}}{N_i} \right) = -kT \times \ln \left(\frac{Q_{tot,i}^{vol}}{n_i} \right) \quad (2.8)$$

Avec $Q_{\text{tot},i}^{\text{vol}}$ la fonction de partition totale volumique (m^{-3}) définie dans le *chapitre 1*. L'enthalpie libre de Gibbs permet également d'obtenir l'entropie S (J/K) du système qui est alors donnée par :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N_i} = k \sum_{i=1}^N N_i \left[\ln\left(\frac{Q_i}{N_i}\right) + \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln T} \right] \quad (2.9)$$

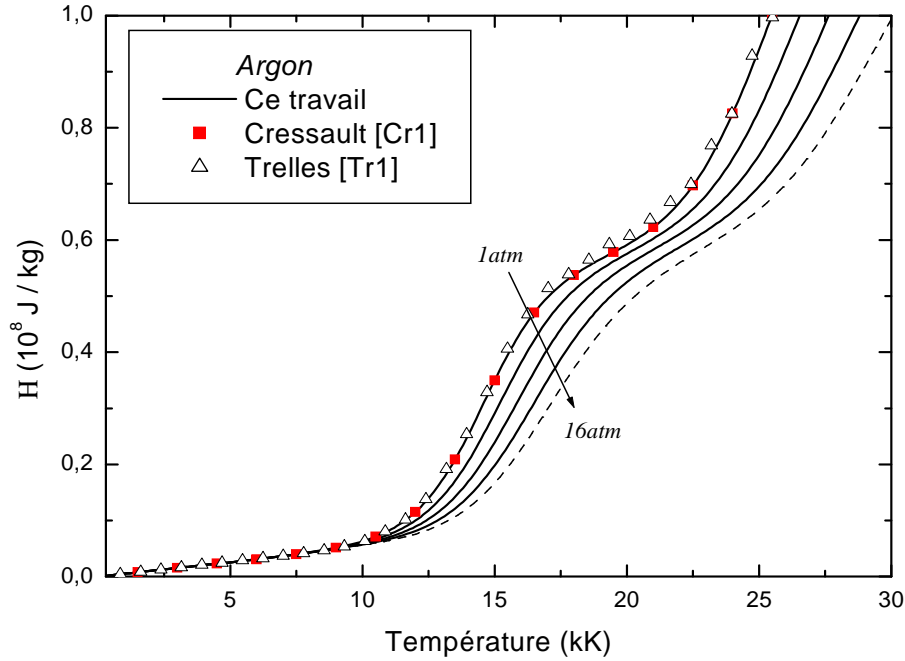


Figure 2.3. Enthalpie d'un plasma d'argon à l'équilibre.

1.4 Enthalpie et énergie interne

L'enthalpie H est une fonction thermodynamique qui permet d'exprimer la quantité de chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur lors d'une transformation à pression constante. Pour un plasma à l'équilibre, l'enthalpie H (en J) s'exprime sous la forme :

$$H = G + TS = kT \sum_{i=1}^N N_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln T} + \sum_{i=1}^N N_i E_{\text{ref},i} \quad (2.10)$$

On peut développer cette expression de manière à faire apparaître les trois composantes de l'enthalpie (translation, interne et réaction) :

$$H = \frac{5}{2} kT \sum_{i=1}^N N_i + kT^2 \sum_{i=1}^N N_i \frac{\partial \ln Q_{\text{int},i}}{\partial T} + \sum_{i=1}^N N_i E_{\text{ref},i} \quad (2.11)$$

Les *figures 2.3 et 2.4* représentent la variation de l'enthalpie massique (cf. paragraphe 1.6) en fonction de la température et de la pression pour un plasma d'argon et un plasma d'air à l'équilibre. Quelques références récentes sont également reportées sur ces graphes pour comparaison.

On retrouve une allure bien connue de la littérature, à savoir une fonction continue et croissante de la température présentant des phases d'évolution plus ou moins rapides qui correspondent à la réactivité du milieu et plus particulièrement aux phénomènes de dissociation et d'ionisation. On constate également que l'enthalpie varie à l'inverse de la densité de masse et de la pression : plus le gaz est léger plus les valeurs correspondantes sont élevées (l'enthalpie d'un plasma d'air est donc supérieure à celle d'un plasma d'argon), plus la pression augmente plus l'enthalpie diminue.

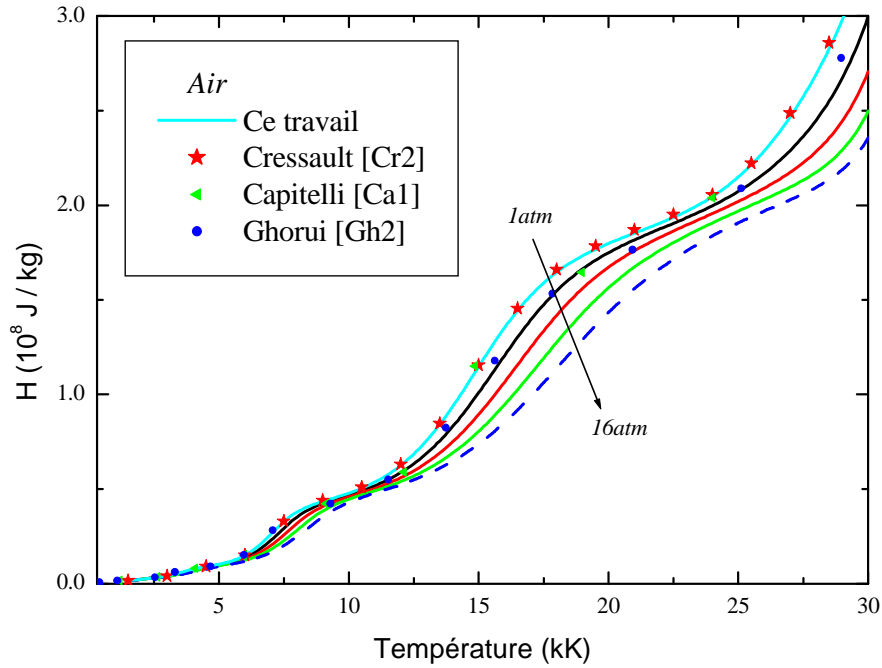


Figure 2.4. Densité de masse d'un plasma d'air à l'équilibre.

Lorsque l'on s'intéresse à un système évoluant à pression variable et volume constant, c'est l'énergie interne U qui permet de quantifier les échanges de chaleur entre le système et le milieu extérieur. Comme pour l'enthalpie, l'énergie interne U (J) se décompose en trois termes :

$$U = H - PV = \frac{3}{2}kT \sum_{i=1}^N N_i + kT^2 \sum_{i=1}^N N_i \frac{\partial \ln Q_{\text{int},i}}{\partial T} + \sum_{i=1}^N N_i E_{\text{ref},i} \quad (2.12)$$

1.5 Chaleur spécifique à pression constante.

Par définition, la chaleur spécifique est égale à la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever de un degré la température du milieu. Elle représente la capacité d'un système à emmagasiner de la chaleur. Si la transformation thermodynamique du système s'effectue à pression constante, on définit alors la chaleur spécifique C_p à partir de la variation d'enthalpie par :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.13)$$

Dans ce travail, la chaleur spécifique C_p a été obtenue au moyen d'une dérivation linéaire de l'enthalpie (cette approximation donne de bons résultats si le pas en température utilisé lors des calculs de composition est suffisamment petit) :

$$C_p \approx \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{H(T + \Delta T / 2) - H(T - \Delta T / 2)}{\Delta T} \quad (2.14)$$

Les figures 2.5 et 2.6 représentent la variation de la chaleur spécifique massique (cf. paragraphe 1.6) à pression constante en fonction de la température et de la pression pour un plasma d'argon et un plasma d'air à l'équilibre.

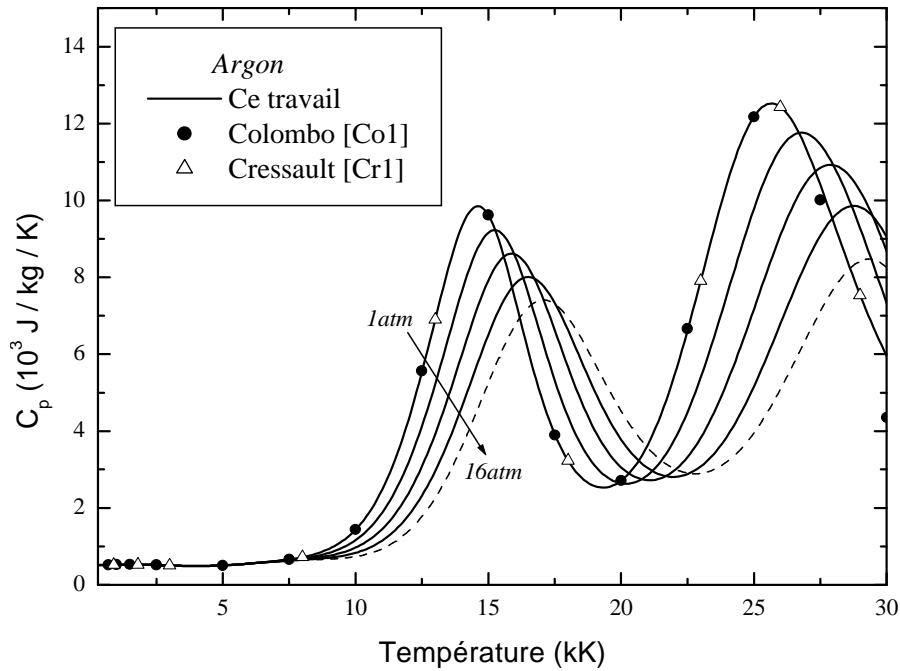


Figure 2.5. Chaleur spécifique à pression constante d'un plasma d'argon à l'équilibre.

On constate d'après ces figures que la chaleur spécifique C_p dépend fortement de la nature du gaz et de la température avec l'apparition de pics dans les régions où l'enthalpie varie rapidement. Ces pics traduisent les dissociations successives des molécules à basse température (N_2 et O_2 notamment pour le cas d'un plasma d'air) et les ionisations successives des atomes à plus hautes températures. On peut remarquer que les pics de première ionisation de l'azote N, de l'oxygène O et de l'argon Ar interviennent à des températures voisines du fait d'énergie d'ionisation relativement proches ($E_{Ar}^{ionis} = 15.755\text{eV}$, $E_O^{ionis} = 13.614\text{eV}$, $E_N^{ionis} = 14.54\text{eV}$). L'augmentation de la pression, quant à elle, tend à déplacer ces maxima vers les hautes températures tout en diminuant leur amplitude. Ce comportement général, quel que soit le type de gaz étudié, s'explique par des phénomènes de dissociation et d'ionisation retardés conformément à la loi d'action de masse.

Les nombreuses sources disponibles dans la littérature pour la chaleur spécifique à pression constante présentent souvent de légères différences entre elles qui se traduisent soit par des températures différentes pour les pics de dissociation et d'ionisation, soit par une amplitude plus ou moins grande de ces derniers. Le décalage en température s'explique par

des fonctions de partition internes $Q_{int,i}$ et des densités de particules n_i légèrement différentes alors que l'écart en amplitude est essentiellement dû à la dérivée de l'enthalpie H . Néanmoins, ces écarts sont faibles et n'influent pas de manière importante sur les calculs ultérieurs des coefficients de transport et des flux associés.

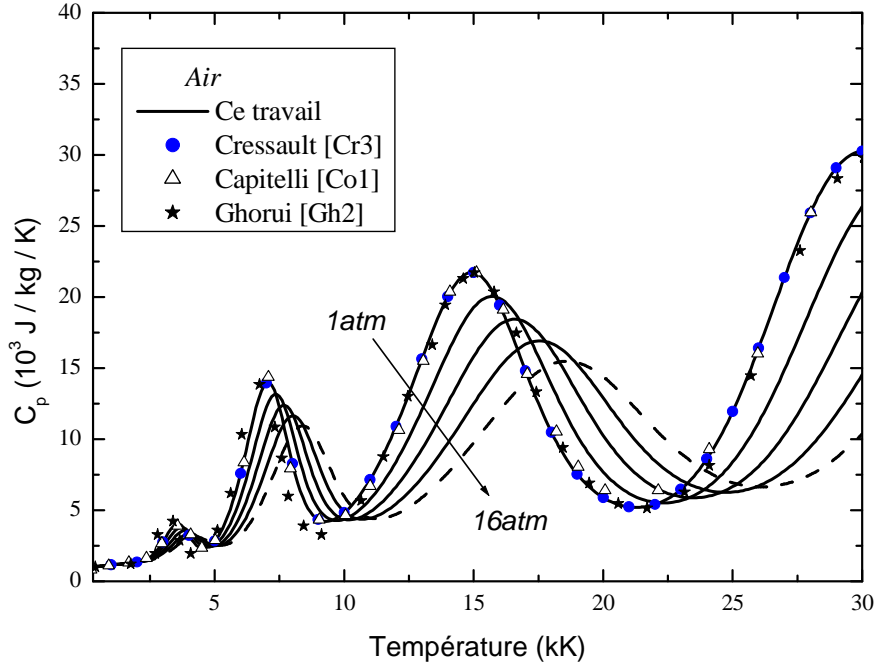


Figure 2.6. Chaleur spécifique à pression constante d'un plasma d'air à l'équilibre.

1.6 Propriétés thermodynamiques massiques

En physique des arcs et des plasmas thermiques, les équations de conservation utilisées dans les modèles hydrodynamiques font appel aux propriétés thermodynamiques **massiques**. Afin d'obtenir ces données, on définit la densité massique $N_{i,m}$ qui correspond à la densité de l'espèce chimique i par kg de mélange :

$$N_{i,m} (kg^{-1}) = \frac{n_i}{\rho} = \frac{n_i}{\sum_i n_i m_i} \quad (2.15)$$

A partir de ces densités, on peut calculer l'enthalpie massique H ($J \cdot kg^{-1}$) et l'équation (2.11) peut être réécrite sous la forme :

$$H = \frac{5}{2} kT \sum_{i=1}^N N_{i,m} + kT^2 \sum_{i=1}^N N_{i,m} \frac{\partial \ln Q_{int,i}}{\partial T} + \sum_{i=1}^N N_{i,m} E_{ref,i} \quad (2.16)$$

On peut également déterminer la chaleur spécifique massique C_P ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) qui s'écrit comme précédemment :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \approx \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{H(T + \Delta T / 2) - H(T - \Delta T / 2)}{\Delta T} \quad (2.17)$$

II – Propriétés thermodynamiques d'un plasma à deux températures

Nous présentons dans cette partie les propriétés thermodynamiques d'un plasma en déséquilibre thermique. Nous avons défini dans le chapitre précédent le paramètre $\theta = T_e/T_g$ représentatif du déséquilibre du plasma (avec T_e la température cinétique des électrons et T_g celle des particules lourdes). Comme nous venons de le voir (cf. paragraphe I), les propriétés thermodynamiques sont des fonctions de la température. Dans le cas d'un plasma 2T où coexistent un « gaz d'électrons » à T_e et des particules lourdes à T_g , il est nécessaire de définir les propriétés thermodynamiques comme des fonctions dépendantes de ces deux températures en dissociant la contribution des électrons (particules de faible masse) de celle des autres espèces chimiques.

Dans ce travail, les propriétés thermodynamiques ont été calculées pour l'air et l'argon sous une pression de 1 bar à partir des compositions issues des deux méthodes présentées dans le *chapitre 1* : méthode pseudo-cinétique (down, up) et modèle collisionnel-radiatif (down, up). Lorsque cela sera possible, les propriétés obtenues dans le cadre de cette thèse seront confrontées aux valeurs publiées par Ghorui et al [Gh1, Gh2] pour l'air et Colombo et al [Co1, Co2] pour l'argon.

Dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique, il n'est pas évident de développer une approche thermodynamique permettant d'accéder à des expressions analytiques simples pour l'ensemble des propriétés thermodynamiques comme nous l'avons fait dans le paragraphe précédent. En effet, outre le fait que le système est en quelque sorte constitué de deux « gaz » (deux sous-systèmes) ayant des températures cinétiques différentes (gaz d'électrons à T_e et particules lourdes à T_g), le peuplement des niveaux internes (états électroniques, vibrationnels et rotationnels) est lui aussi piloté par des températures variables (respectivement T_{ex} , T_v et T_{rot}) entre T_e et T_g en fonction de la gamme de température dans laquelle on se trouve. Face à ce problème, nous avons choisi de limiter nos calculs 2T aux propriétés thermodynamiques réellement utiles au développement des modèles hydrodynamiques, à savoir la densité de masse ρ (kg/m³), l'enthalpie massique H (J/kg) et la chaleur spécifique massique à pression constante C_p (J.kg⁻¹.K⁻¹), pour lesquelles il est possible d'écrire des expressions analytiques multi-températures sur la base des relations obtenues dans le cas d'un milieu en équilibre thermodynamique.

2.1 Densité de masse

L'écriture de la densité de masse dans le cas d'un plasma hors d'équilibre thermique ne pose pas de problème. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho(\theta, T_e) = \sum_{i=1}^N m_i n_i(\theta, T_e) = m_e n_e(\theta, T_e) + \sum_{i=1(i \neq e)}^N m_i n_i(\theta, T_e) \quad (2.18)$$

2.2 Enthalpie

Les travaux récents concernant le développement de modèles hydrodynamiques de plasmas en déséquilibre thermique font appel à deux équations couplées mais distinctes de conservation de l'énergie (une pour les électrons, l'autre pour les particules lourdes). Il est donc nécessaire de calculer l'enthalpie propre à chaque sous-système constituant le mélange (électrons et espèces lourdes). L'enthalpie globale du plasma a également un sens physique mais elle présente peu d'intérêt puisque les chaleurs spécifiques à pression constante C_{pe} et C_{pg} des électrons et des lourds devront être déterminées à partir des enthalpies de chaque sous-système et pas à partir de l'enthalpie totale.

L'expression analytique de l'enthalpie des électrons dans le cas d'un milieu ditherme semble assez simple à établir de façon intuitive. En effet, les électrons n'ayant pas de structure interne, leur énergie se limite à une composante cinétique. Par contre, l'enthalpie des particules lourdes n'est pas évidente à obtenir de manière rigoureuse. Toutefois si l'on analyse la relation (2.16) donnant l'enthalpie d'un plasma à l'équilibre, on observe la présence de 3 composantes associées respectivement à :

1) **la translation** : ce terme présente une dépendance en $\frac{5}{2}kTN_{m,i}$ qui n'a *a priori* aucune raison d'être différente dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique à condition de considérer la température cinétique correspondante aux particules en question (T_e pour les électrons et T_g pour les particules lourdes) ainsi que les densités massiques $N_{m,i}(T_e, \theta)$ issues des calculs de composition 2T.

2) **l'énergie interne** : cette composante est plus délicate à transposer dans le cas hors d'équilibre mais nous avons choisi de conserver la même expression en remplaçant la température T par T_g et en utilisant les fonctions de partition internes $Q_{int,i}(T_e, \theta)$ ainsi que les densités massiques $N_{m,i}(T_e, \theta)$ obtenues dans le cas 2T. L'incertitude associée à l'écriture de ce terme énergétique n'est pas trop problématique puisque la contribution de cette composante à l'enthalpie globale des particules lourdes est plus faible que celle des deux autres.

3) **l'énergie associée aux réactions chimiques** : ce 3^{ème} terme (qui représente l'énergie stockée par les différentes espèces du plasma via les réactions chimiques) n'a également aucune raison d'être modifié dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique puisqu'il dépend uniquement des enthalpies de formation $E_{ref,i}$ (supposées indépendantes des températures) et des densités massiques $N_{m,i}$ qui sont données par les calculs de composition 2T.

On peut alors écrire les enthalpies des particules lourdes H_g et des électrons H_e dans le cas d'un plasma hors d'équilibre thermique sous la forme :

$$H_g(\theta, T_e) = \frac{5}{2}kT_g \sum_{i=1 (i \neq e)}^N N_{i,m}(T_e, \theta) + kT_g^2 \sum_{i=1 (i \neq e)}^N N_{i,m}(T_e, \theta) \frac{\partial \ln Q_{int,i}(T_e, \theta)}{\partial T_g} + \sum_{i=1 (i \neq e)}^N N_{i,m}(T_e, \theta) E_{ref,i} \quad (2.19)$$

$$H_e(\theta, T_e) = \frac{5}{2}kT_e N_{e,m}(T_e, \theta) \quad (2.20)$$

Cette dernière relation est en fait identique à l'équation (2.19) sauf que les deux derniers termes sont nuls. En effet, pour les électrons, l'énergie de référence $E_{ref,e}$ est égale à zéro tout comme la dérivée de la fonction de partition interne puisque $Q_{int,e} = Cte = 2$. On peut finalement comparer les expressions des enthalpies proposées dans ce travail avec celles que l'on rencontre dans la littérature. Colombo et al [Co1, Co2] donnent par exemple une écriture de l'enthalpie totale du système (électrons + particules lourdes) tout à fait similaire à la notre :

$$H_{tot} = H_g + H_e = \frac{5}{2} \frac{k}{\rho} T_i \sum_{i=1}^N n_i + \frac{k}{\rho} T_i^2 \sum_{i=1}^N n_i \frac{\partial \ln Q_{int,i}}{\partial T_i} + \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i E_{ref,i} \quad (2.21)$$

Ghorui et al [Gh1, Gh2] ont également publié une expression très proche de celle de Colombo et al mais avec quelques variantes. Ces auteurs proposent notamment de considérer que les dérivées des fonctions de partition interne (dans le second terme) dépendent de T_e plutôt que de T_g pour les atomes et les ions atomiques. Ils définissent également des températures spécifiques pour le peuplement des niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules diatomiques et des ions moléculaires présents dans l'air. Ces différences n'ont toutefois pas d'effet majeur sur les résultats obtenus car elles ne concernent que la part interne qui est le terme énergétique le moins influent sur la valeur de l'enthalpie globale des particules lourdes. En fait, les écarts observés entre nos résultats et ceux issus de ces travaux antérieurs viendront principalement des densités de particule n_i qui peuvent être très différentes selon la méthode de calcul de composition 2T que l'on utilise.

2.3 Chaleur spécifique à pression constante

Puisque les contributions énergétiques des électrons et des particules lourdes sont séparées dans les modèles numériques au travers de deux équations de conservation couplées, nous proposons dans ce travail de calculer indépendamment les chaleurs spécifiques à pression constante des électrons C_{Pe} et des particules lourdes C_{Pg} au moyen des relations suivantes :

$$C_{Pe}(\theta, T_e) = \left(\frac{\partial H_e}{\partial T_e} \right)_P \quad (2.22)$$

$$C_{Pg}(\theta, T_e) = \left(\frac{\partial H_g}{\partial T_g} \right)_P \quad (2.23)$$

En pratique, les chaleurs spécifiques C_{Pe} et C_{Pg} ont été obtenues en utilisant les expressions ci-dessous :

$$\begin{aligned} C_{Pe}(\theta, T_e) &= \frac{5}{2} k N_{e,m} + \frac{5}{2} k T_e \left(\frac{\partial N_{e,m}}{\partial T_e} \right) \approx \frac{5}{2} k N_{e,m} + \frac{5}{2} k T_e \left(\frac{\Delta N_{e,m}}{\Delta T_e} \right) \\ &= \frac{5}{2} k N_{e,m} + \frac{5}{2} k T_e \left(\frac{N_{e,m}(T_e + \Delta T_e / 2) - N_{e,m}(T_e - \Delta T_e / 2)}{\Delta T_e} \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$C_{Pg}(\theta, T_e) \approx \frac{\Delta H_g}{\Delta T_g} = \frac{H_g(T_g + \Delta T_g / 2) - H_g(T_g - \Delta T_g / 2)}{\Delta T_g} \quad (2.25)$$

Ce découpage de la chaleur spécifique en deux termes distincts pour les électrons et les particules lourdes est également l'approche retenue par Ghorui et al [Gh1, Gh2]. Par contre, plusieurs auteurs [Au3, Co1, Co2] proposent de calculer une chaleur spécifique C_p unique en dérivant l'enthalpie totale $H_{tot} = H_e + H_g$ par rapport à la température électronique T_e :

$$C_p(\theta, T_e) = \left(\frac{\partial H_{tot}}{\partial T_e} \right)_P \quad (2.26)$$

Cette approche n'a pas été choisie pour notre étude car la chaleur spécifique totale obtenue dans ce cas n'a pas de signification physique évidente et elle est de toute façon inadaptée au développement des modèles hydrodynamiques 2T.

2.4 Cas d'un plasma d'argon.

Nous présentons sur la *figure 2.7* la densité de masse d'un plasma d'argon sous une pression de 1 bar obtenue à partir des calculs de composition avec la méthode pseudo-cinétique (PC). Ce graphe met clairement en évidence l'influence du paramètre θ ainsi que les effets associés au type de convergence (montante ou descendante). Pour des valeurs de T_e inférieures à 10000K, le paramètre θ influence fortement la densité de masse alors que la méthode de convergence utilisée pour déterminer la composition du plasma (up ou down) est globalement sans effet. Ces deux résultats peuvent être interprétés à partir des courbes de composition présentées dans le *chapitre 1* qui montrent que la densité des atomes d'argon neutre est majoritaire dans le plasma pour de telles températures.

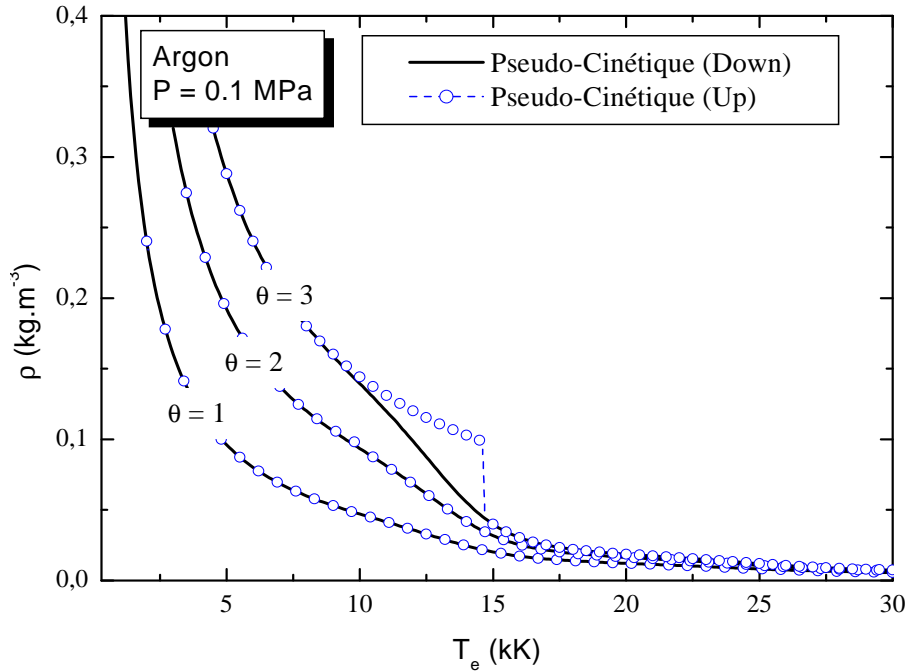


Figure 2.7. Densité de masse d'un plasma d'argon à $2T$: modèle pseudo-cinétique.

Pour la méthode pseudo-cinétique, les *figures 2.8 et 2.9* (qui présentent les contributions de chaque espèce chimique à la densité de masse) montrent que le terme $n_{Ar}m_{Ar}$ représente plus de 90% de la densité de masse lorsque T_e est inférieure à 10000K. La masse volumique ρ dépend donc étroitement de la densité des atomes neutres n_{Ar} qui varie elle-même fortement en fonction du paramètre θ dans cette gamme de température. Cette observation étant valable quel que soit le type de convergence (croissante ou décroissante), les valeurs obtenues pour la densité de masse sont proches les unes des autres dans les deux cas. Pour des températures électroniques comprises entre 10000K et 20000K (cf. *figure 2.7*), la masse volumique augmente avec le paramètre θ et présente des résultats différents selon le type de convergence utilisé pour le calcul des densités de particules lorsque le déséquilibre thermique est important ($\theta \geq 3$). Dans ce cas, en convergence montante, on observe la présence d'une « cassure » à une température $T_e = 15000$ K liée à un changement brutal de composition (ionisation $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$, cf. *figure 2.9*) qui engendre une augmentation de la densité électronique, ce qui provoque une décroissance brutale de la masse volumique puisque les électrons sont des particules de faible masse. Ce phénomène n'est pas observé pour $\theta = 3$ en convergence descendante car la transition brutale dans la composition se produit aux alentours de $T_e = 8000$ K, température pour laquelle l'atome d'argon neutre est largement dominant.

Enfin, pour des températures électroniques supérieures à 20000K, la *figure 2.7* montre que la densité de masse varie peu en fonction du paramètre θ quel que soit le type de convergence considéré. Dans ce cas, le terme $n_{Ar^{++}}m_{Ar^{++}}$ augmente avec T_e pour représenter près de 50% de la densité de masse à 25000K et 80% à 30000K (cf. *figure 2.8* et 2.9). A ces températures, le plasma est dominé par les électrons et les ions Ar^+ et Ar^{++} qui ont des masses très voisines.

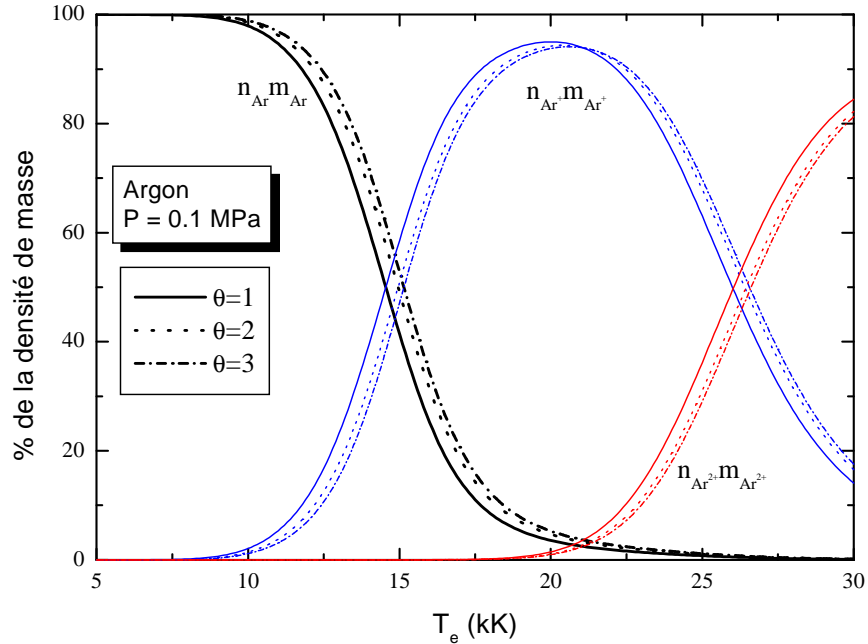


Figure 2.8. Contribution (en %) des espèces à la densité de masse d'un plasma d'argon 2T : modèle pseudo-cinétique « down ».

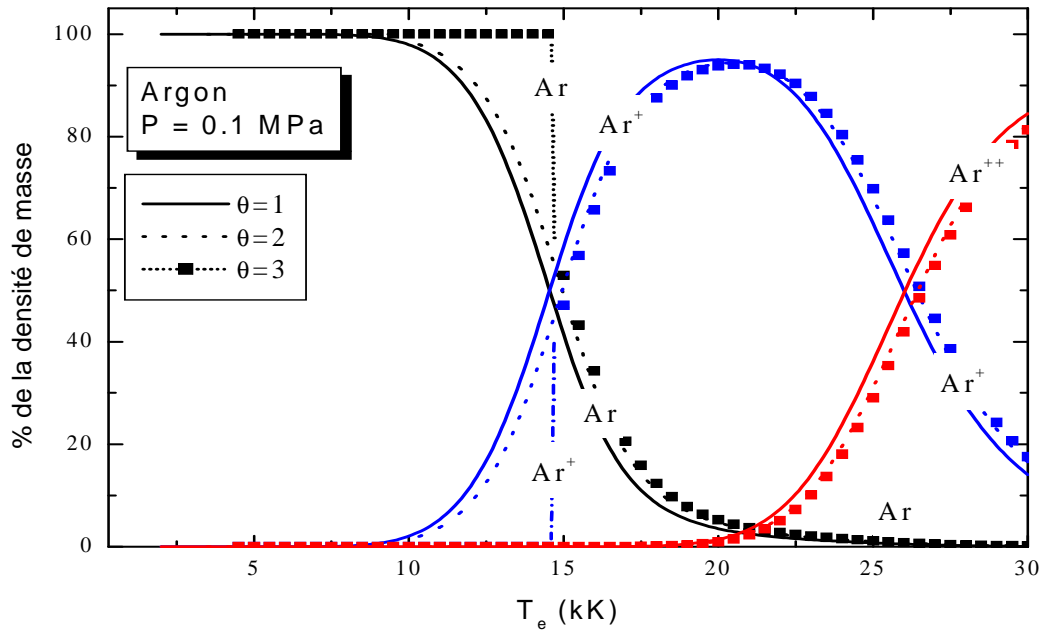


Figure 2.9. Contribution (en %) des espèces à la densité de masse d'un plasma d'argon 2T : modèle pseudo-cinétique « up ».

Les figures 2.10, 2.11, 2.12 et 2.13 présentent les enthalpies des électrons et des particules lourdes obtenues avec la méthode pseudo-cinétique (sous une pression de 1 bar) en convergence « up » et « down » en fonction du paramètre θ . Pour l'enthalpie des électrons (cf. figures 2.10 et 2.11), il n'y a pas de différences notables entre les deux types de convergence excepté en $\theta = 3$ où on observe un saut abrupt un peu avant $T_e = 15000\text{K}$ en convergence montante. Cette « cassure » est encore une fois liée aux transitions brutales (d'autant plus marquées que le déséquilibre thermique est important) qui se produisent au niveau de la composition avec le modèle PC.

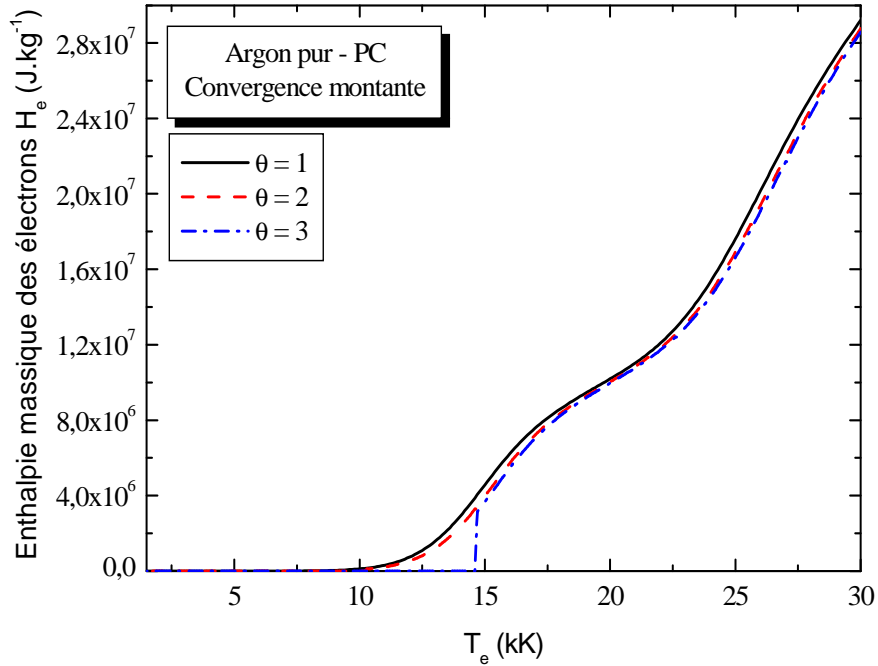


Figure 2.10. Enthalpie massique des électrons pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence montante.

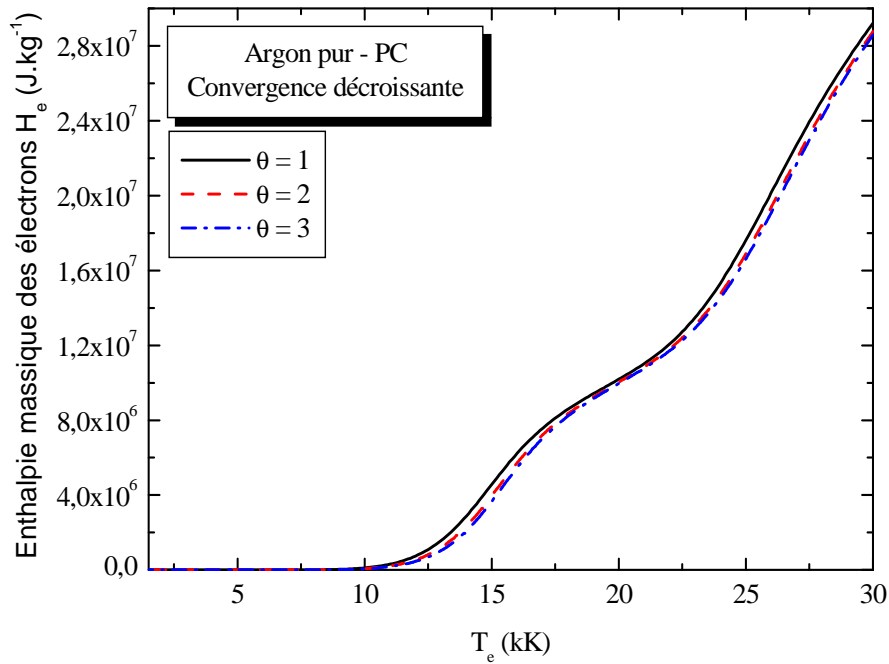


Figure 2.11. Enthalpie massique des électrons pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence descendante.

En convergence « down » (cf. *figure 2.13*), l'enthalpie des particules lourdes semble croître de manière progressive avec la température mais elle présente tout de même une cassure (peu visible sur le graphe) pour $\theta = 2$ et 3 aux alentours de 8000K. Dans le cas « up » (cf. *figure 2.12*), ce saut d'enthalpie (vers 10000K pour $\theta = 2$ et 15000K pour $\theta = 3$) est beaucoup plus visible puisqu'il se produit à plus haute température lorsque H_g a atteint des valeurs importantes.

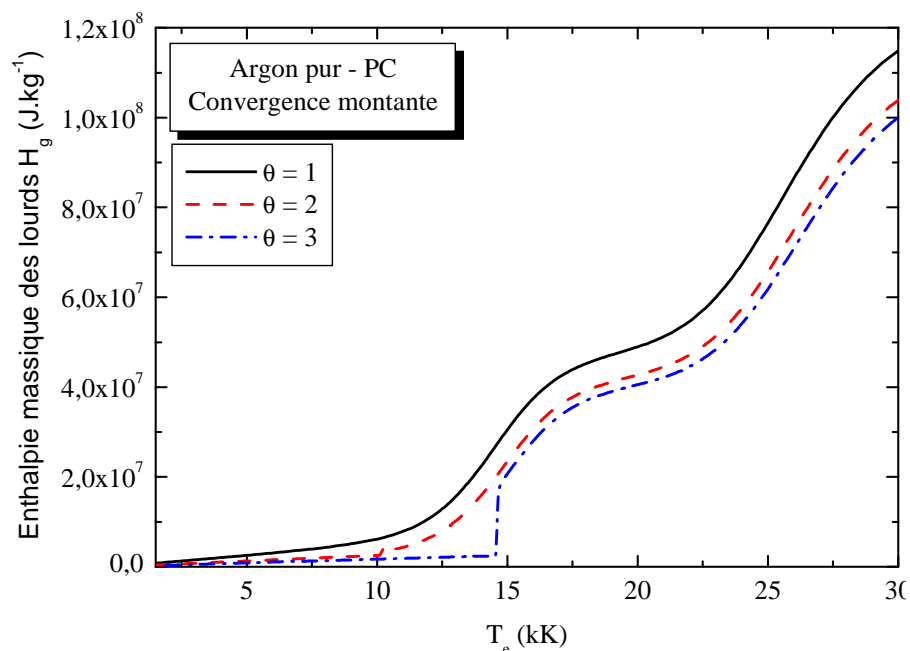


Figure 2.12. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence montante.

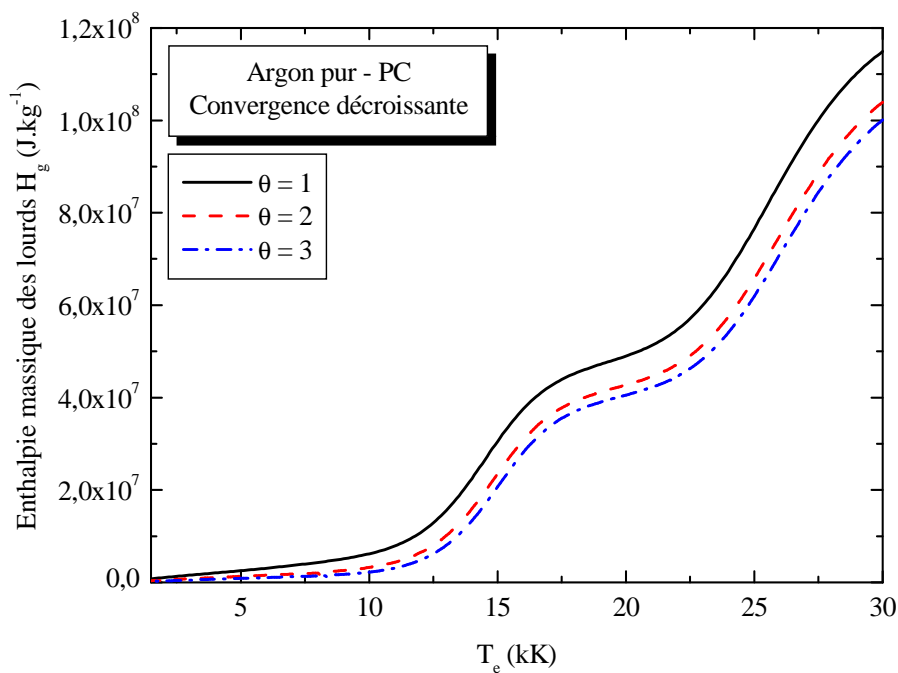


Figure 2.13. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence descendante.

Les figures 2.14 et 2.15 permettent de comparer les valeurs des enthalpies des électrons et des lourds obtenues pour $\theta = 2$ avec les codes PC et CR. On remarque que le modèle CR donne des valeurs systématiquement inférieures à celles de la méthode PC. Ces écarts proviennent d'une part des calculs de composition (les ions multichargés ne sont pas considérés dans le modèle CR) et d'autre part des fonctions de partition internes qui ont des dépendances en température différentes dans les deux approches.

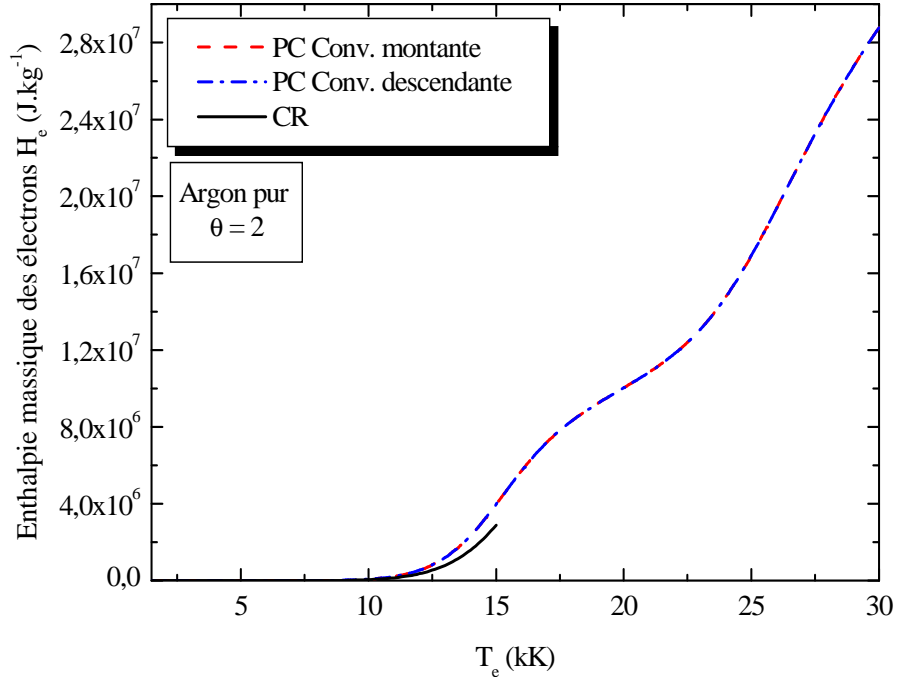


Figure 2.14. Enthalpie massique des électrons pour un plasma d'argon 2T. Modèles PC (up et down) et CR.

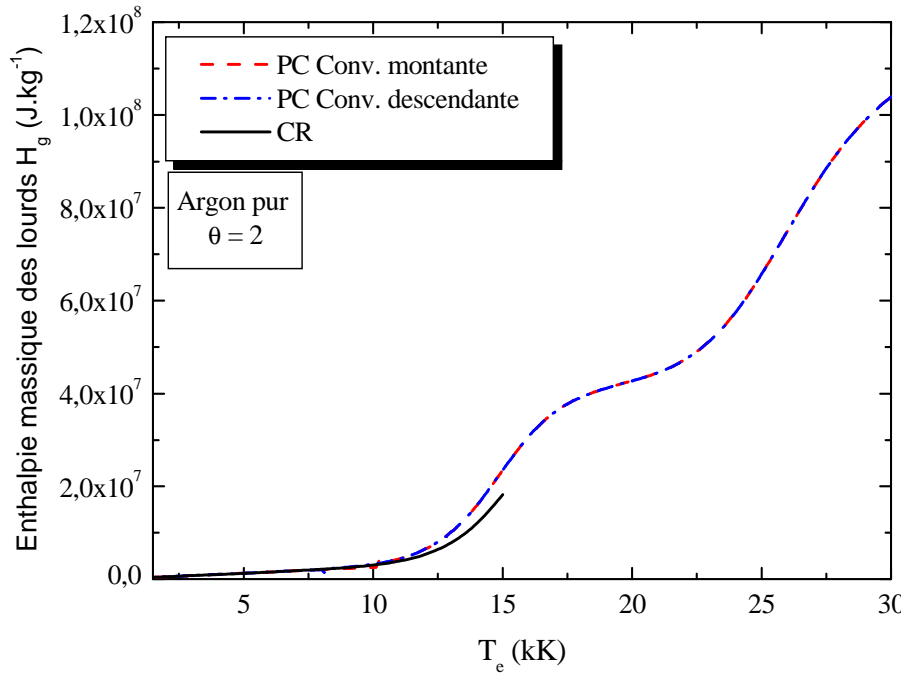


Figure 2.15. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'argon 2T. Modèles PC (up et down) et CR.

Enfin, Il existe dans la littérature des valeurs d'enthalpie totale ($H_{\text{tot}} = H_g + H_e$) pour un plasma d'argon pur hors d'équilibre thermique publiées par Trelles et al [Tr-1] et Colombo et al [Co-1]. Comme nous l'avons déjà dit, cette grandeur présente peu d'intérêt mais nous l'avons tout de même calculé afin de pouvoir confronter nos données avec celles proposées par ces auteurs (cf. *figure 2.16*). Nos résultats issus de la méthode PC sont en assez bon accord avec ceux Trelles et al et Colombo et al (exception faite de la transition brutale à 15000K avec la convergence « up »).

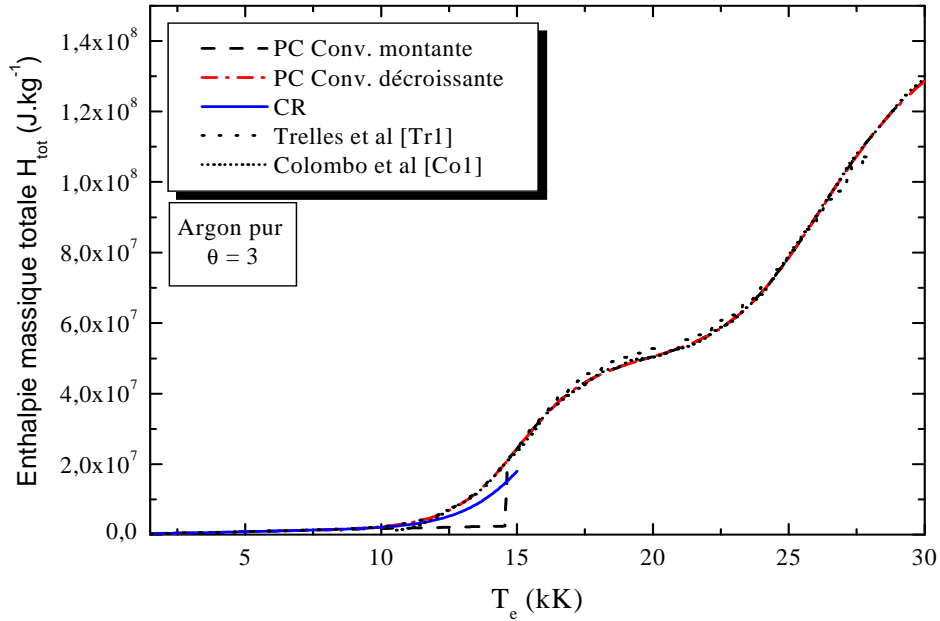


Figure 2.16. Comparaison de l'enthalpie massique totale pour un plasma d'argon 2T avec les données de la littérature.

Les *figures 2.17, 2.18, 2.19 et 2.20* présentent les chaleurs spécifiques des électrons C_{Pe} et des particules lourdes C_{Pg} obtenues avec la méthode pseudo-cinétique (pour une pression de 1 bar) en convergence « up » et « down » en fonction du paramètre θ .

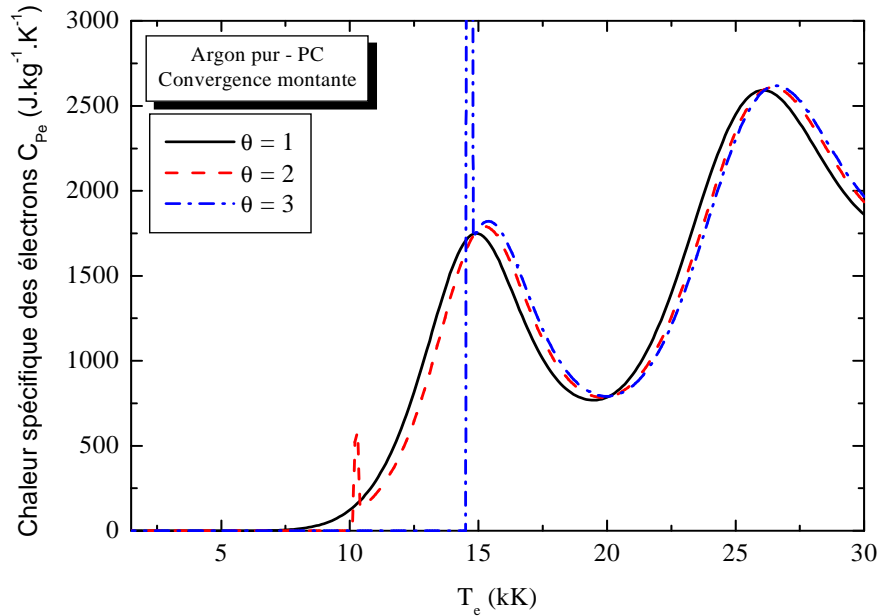


Figure 2.17. Chaleur spécifique des électrons pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence montante.

Sur l'ensemble des courbes, on note la présence de maximums aux alentours de 15000K et 26000K respectivement associés à la première et à la seconde ionisation de l'atome d'argon. A l'exception de la chaleur spécifique des électrons en convergence « down », on remarque également l'apparition de pics plus étroits avec une valeur crête parfois très élevée vers 8000K (« down », $\theta = 2$ et 3), 10000K (« up », $\theta = 2$) et 15000K (« up », $\theta = 3$). Ces pics de C_p sont bien évidemment associés aux transitions brutales de composition obtenues avec la méthode PC (cf. *chapitre 1*).

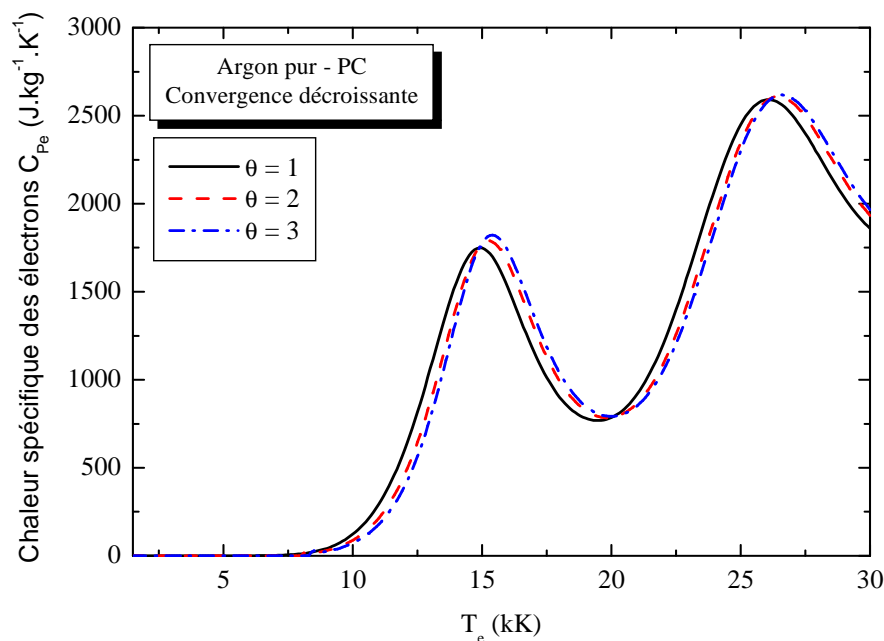


Figure 2.18. Chaleur spécifique des électrons pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence descendante.

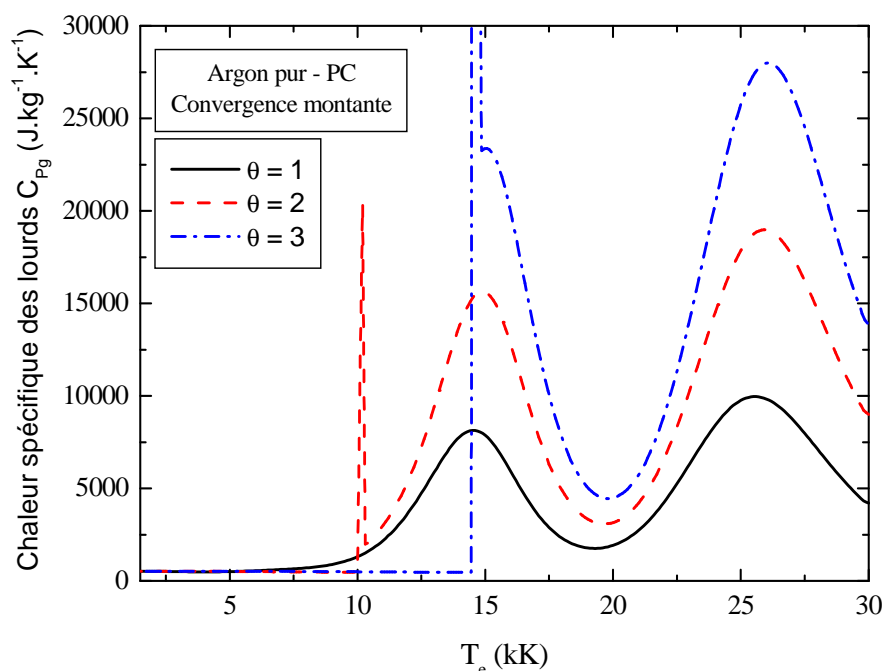


Figure 2.19. Chaleur spécifique des lourds pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence montante.

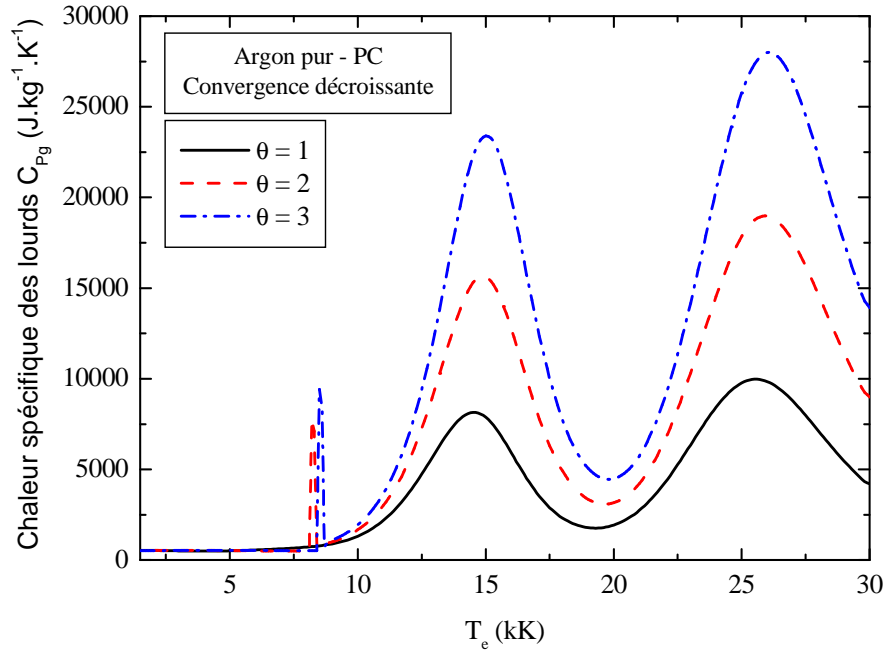


Figure 2.20. Chaleur spécifique des lourds pour un plasma d'argon 2T. Méthode PC en convergence descendante.

Enfin, les chaleurs spécifiques des électrons et des particules lourdes obtenues pour $\theta = 2$ et $P = 1$ bar avec les méthodes PC et CR sont reportées sur les figures 2.21 et 2.22. Les valeurs issues du modèle CR ne présentent pas de pics abrupts et sont inférieures à celles de la méthode PC. Ce résultat est directement associé aux enthalpies présentées sur les figures 2.14 et 2.15 qui étaient elles-mêmes plus faibles avec le code CR.

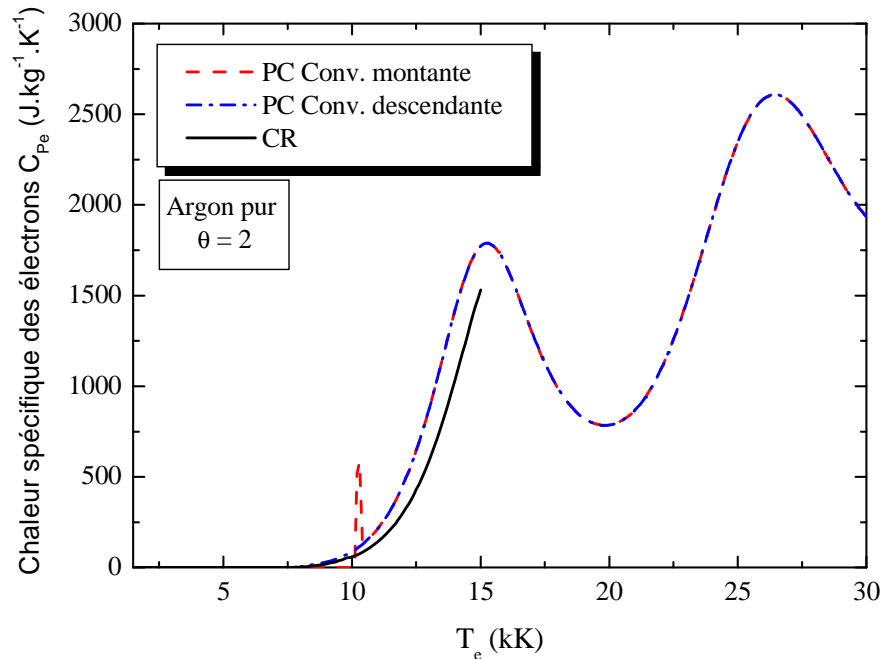


Figure 2.21. Chaleur spécifique des électrons pour un plasma d'argon 2T. Modèles PC (up et down) et CR.

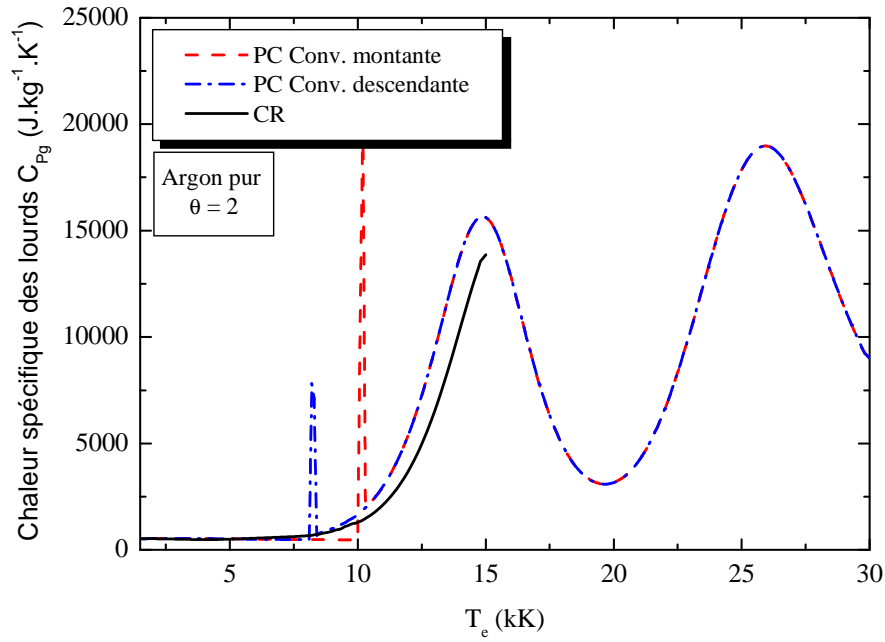


Figure 2.22. Chaleur spécifique des lourds pour un plasma d'argon 2T. Modèles PC (up et down) et CR.

2.5 Cas d'un plasma d'air.

La figure 2.23 présente la masse volumique d'un plasma d'air ($P = 1$ bar) obtenue avec la méthode pseudo-cinétique. Dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique ($\theta = 2$ et 3), on constate la présence de sauts abrupts associés aux transitions sur les densités de particules (notamment les électrons) observées lors des calculs de composition avec la méthode PC (cf. chapitre 1).

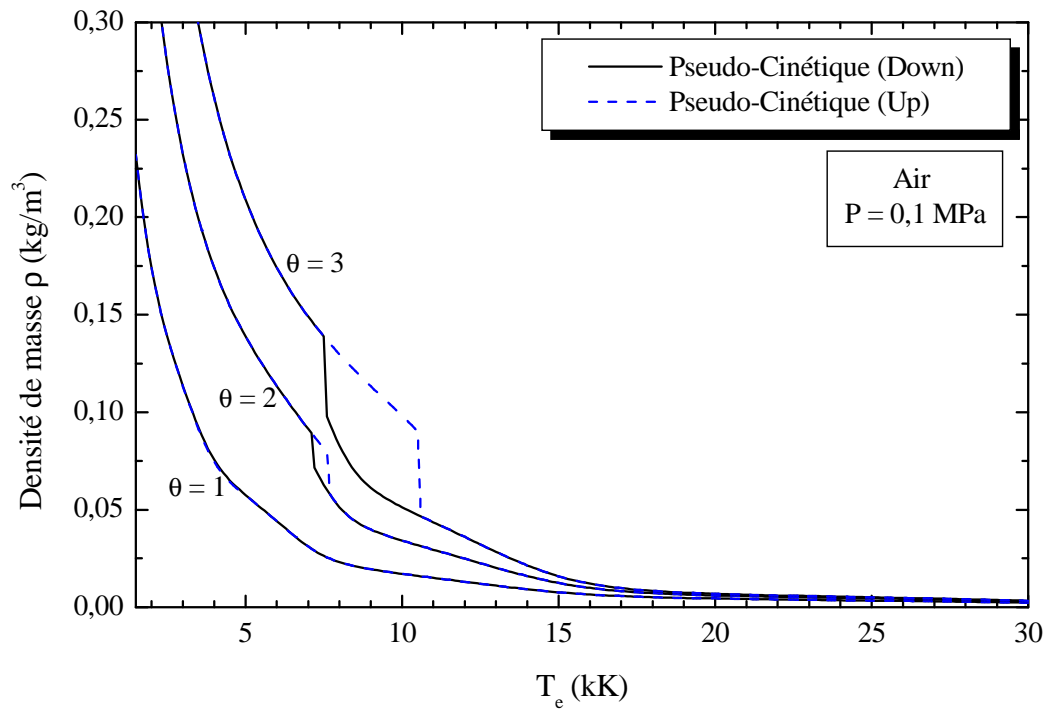


Figure 2.23. Densité de masse d'un plasma d'air à 2T : modèle pseudo-cinétique.

En ce qui concerne les calculs d'enthalpie massique pour un plasma d'air sous une pression de 1 bar et pour trois valeurs du paramètre θ ($\theta = 1, 2$ et 3), nous présentons dans ce manuscrit les résultats suivants :

- l'enthalpie des électrons avec le code PC en convergence Up sur la *figure 2.24*.
- l'enthalpie des électrons avec le code PC en convergence Down sur la *figure 2.25*.
- l'enthalpie des lourds avec la méthode PC en convergence Up sur la *figure 2.26*.
- l'enthalpie des lourds avec la méthode PC en convergence Down sur la *figure 2.27*.
- l'enthalpie des lourds avec le modèle CR en convergence Up sur la *figure 2.28*.
- l'enthalpie des lourds avec le modèle CR en convergence Down sur la *figure 2.29*.

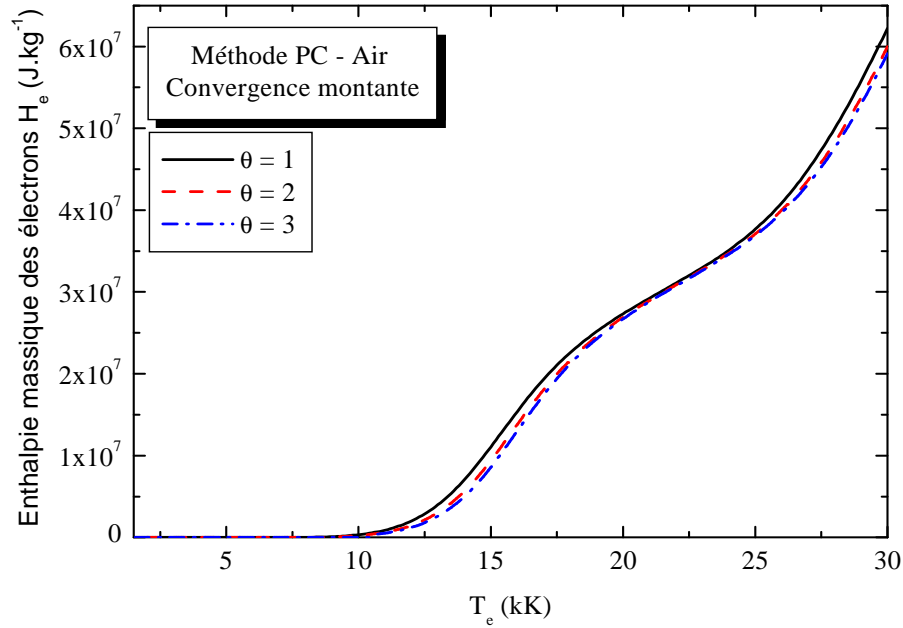


Figure 2.24. Enthalpie massique des électrons pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence montante.

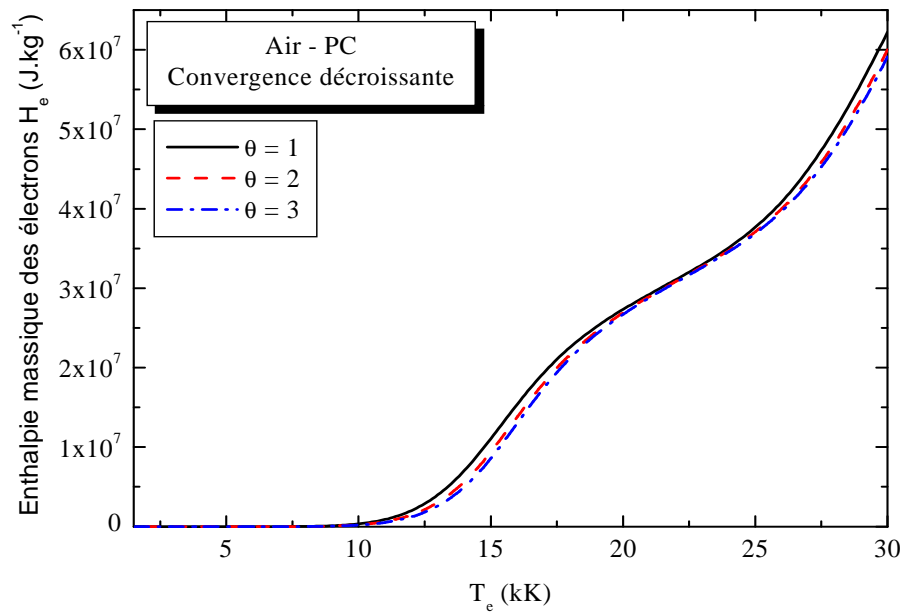


Figure 2.25. Enthalpie massique des électrons pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence descendante.

Les figures 2.24 et 2.25 semblent montrer qu'il n'y a peu de différences entre les enthalpies des électrons obtenues en convergence montante et descendante avec la méthode PC. En réalité, il existe des écarts entre ces deux séries de calculs (up et down) mais ceux-ci ne sont pas visibles sur les graphes car ils se produisent à basse température lorsque la valeur de H_e est faible. Par contre, pour l'enthalpie des lourds calculée avec les modèles PC ou CR (cf. figures 2.26, 2.27, 2.28 et 2.29), on observe clairement des variations brutales à des températures électroniques différentes en convergence « up » (7500K pour PC et $\theta = 2$, 11000K pour PC et $\theta = 3$, 10000K pour CR et $\theta = 2$ et 11000K pour CR et $\theta = 3$) et « down » (7000K pour PC et $\theta = 2$, 7500K pour PC et $\theta = 3$, 9600K pour CR et $\theta = 2$ et 9400K pour CR et $\theta = 3$) liées encore une fois aux saut de densités obtenus lors des calculs de composition 2T.

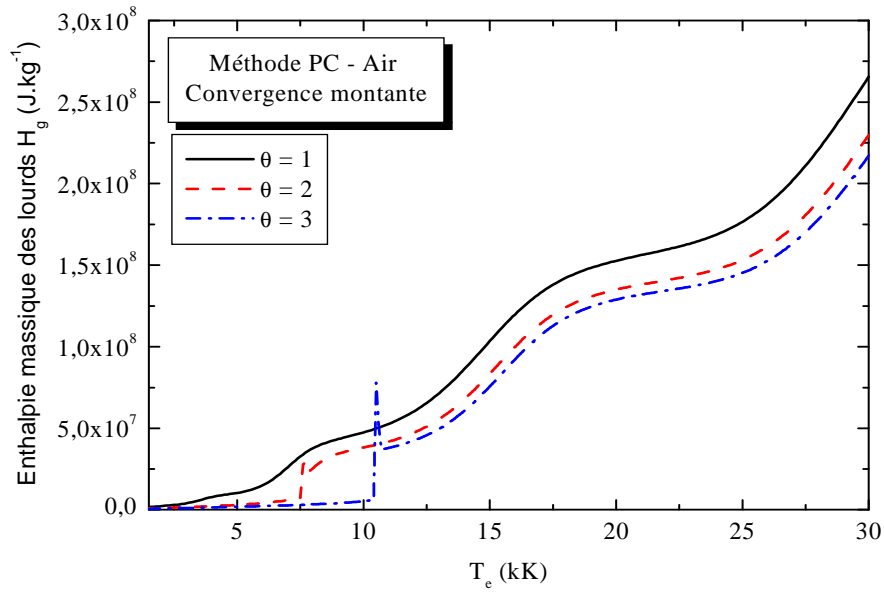


Figure 2.26. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence montante.

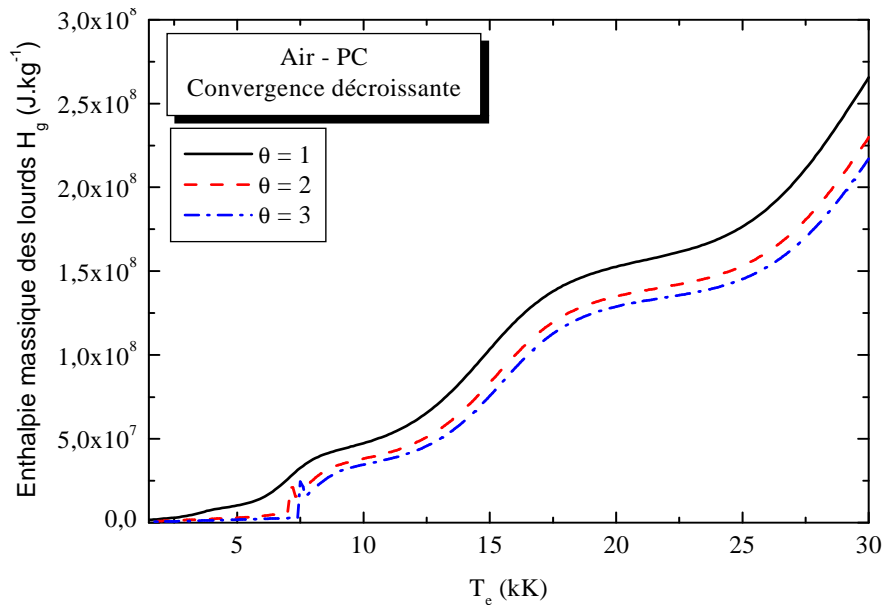


Figure 2.27. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence descendante.

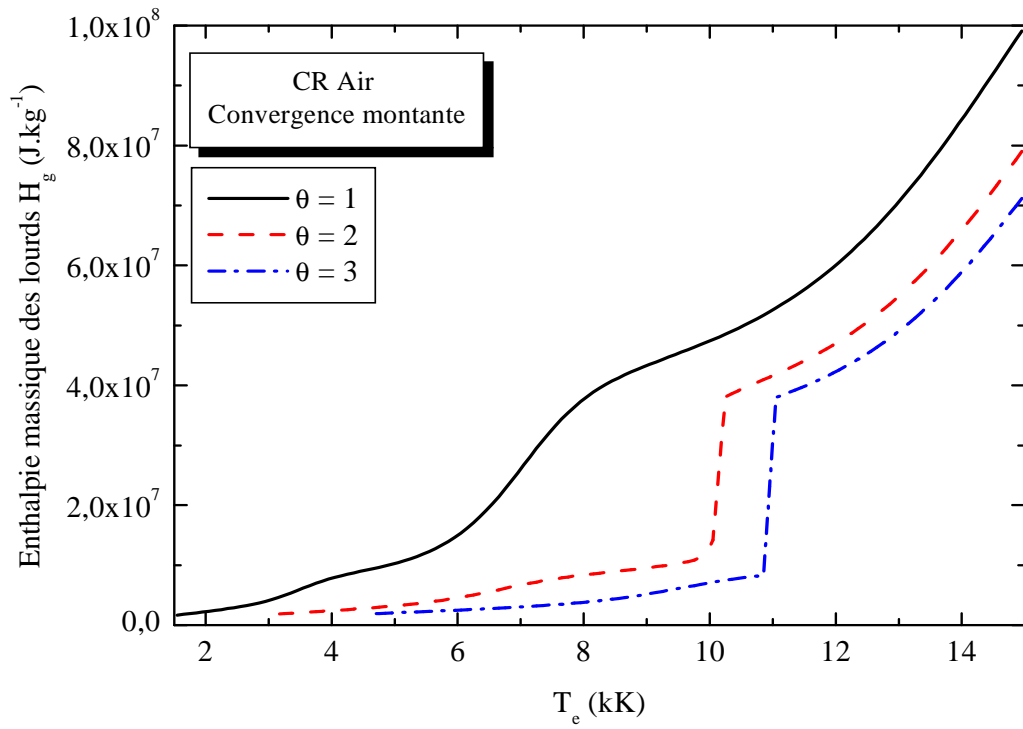


Figure 2.28. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'air 2T. Modèle CR en convergence montante.

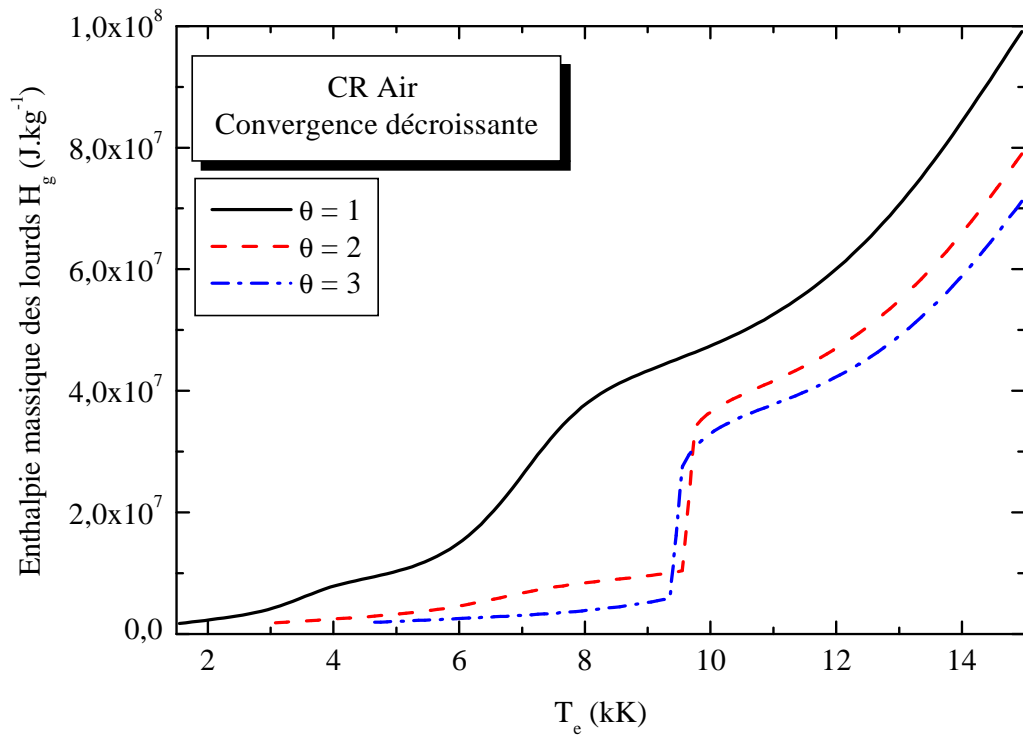


Figure 2.29. Enthalpie massique des lourds pour un plasma d'air 2T. Modèle CR en convergence descendante.

Les chaleurs spécifiques des électrons et des particules lourdes d'un plasma d'air sous une pression de 1 bar obtenus avec la méthode PC en convergence montante et descendante sont reportées sur les *figures 2.30, 2.31, 2.32 et 2.33*. Les pics de C_p observés sur l'ensemble de ces 4 graphes aux environs de 15000K et 30000K sont dus respectivement à la première et à la seconde ionisation des atomes O et N. Pour la chaleur spécifique des électrons, il n'y a pas d'autre singularité notable excepté en convergence montante pour $\theta = 3$, où l'on distingue un pic étroit vers $T_e = 11000K$ associé à un changement brutal de la composition du plasma. Pour le C_p des lourds, on observe par contre dans tous les cas des pics localisés très marqués (aux mêmes températures électroniques où se produisent les cassures sur les enthalpies) correspondants à des sauts importants de densité et plus particulièrement à la dissociation abrupte des molécules O_2 et N_2 comme le montrent les figures de composition 2T présentées dans le *chapitre 1*.

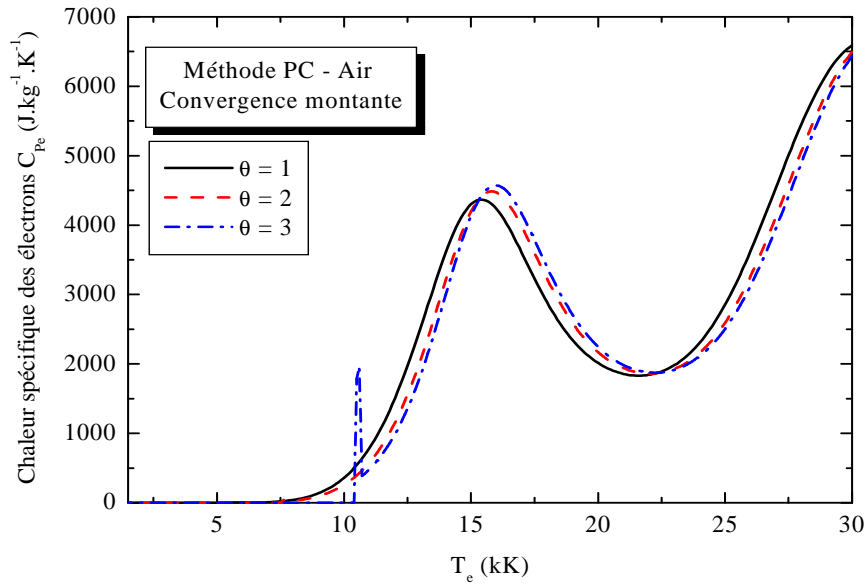


Figure 2.30. Chaleur spécifique des électrons pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence montante.

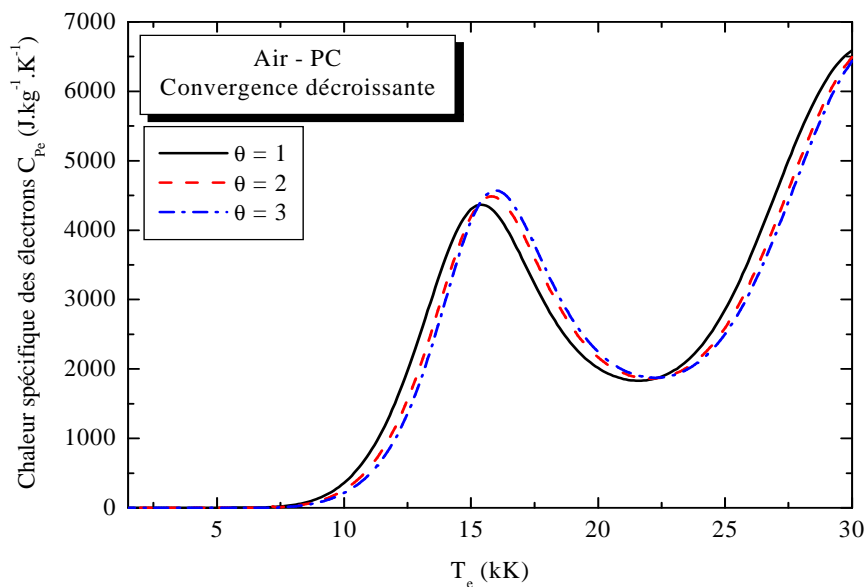


Figure 2.31. Chaleur spécifique des électrons pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence descendante.

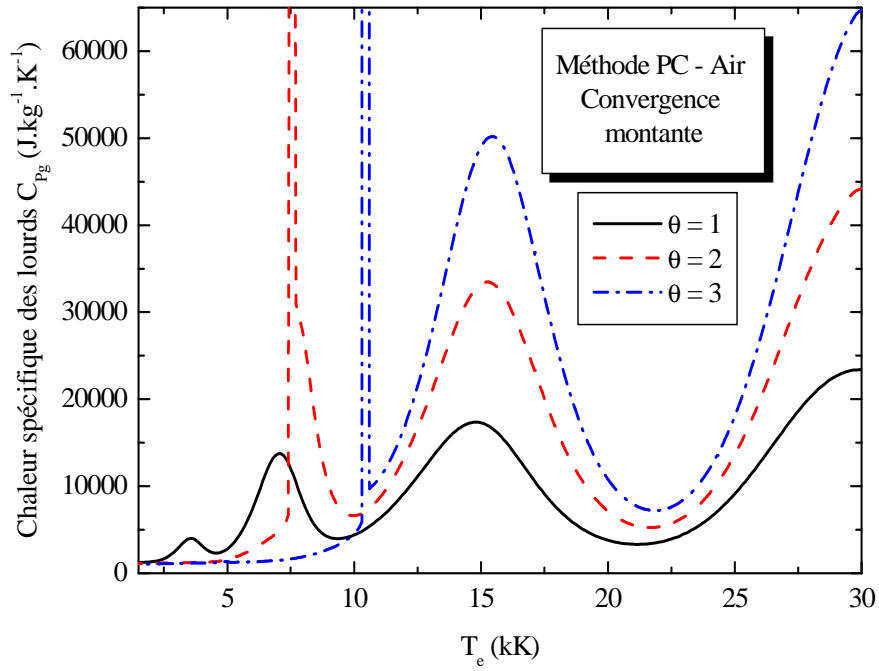


Figure 2.32. Chaleur spécifique des lourds pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence montante.

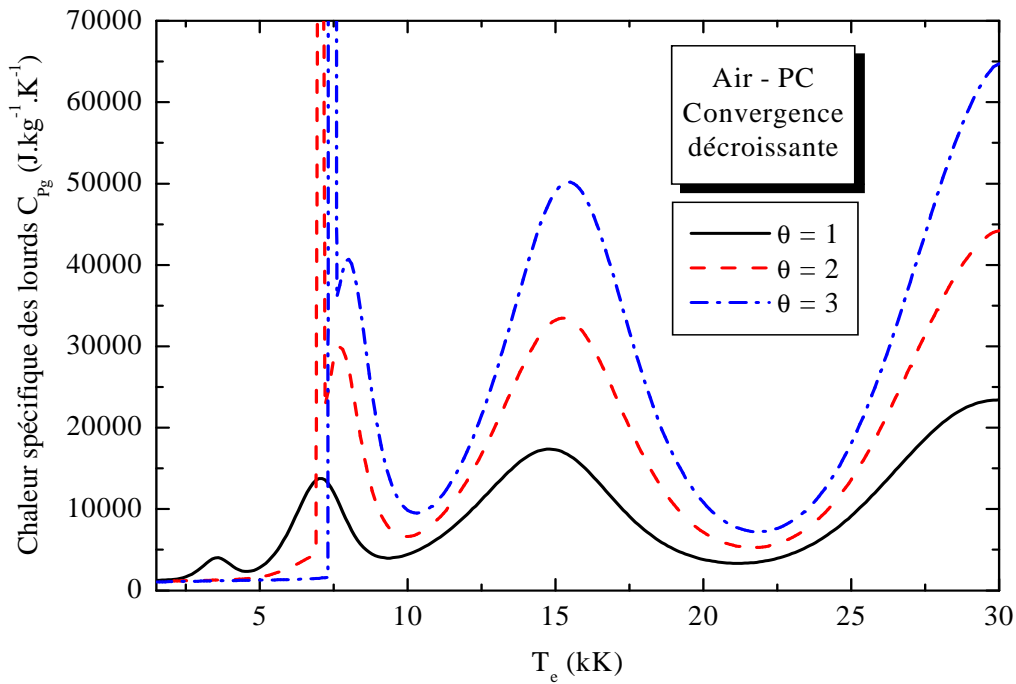


Figure 2.33. Chaleur spécifique des lourds pour un plasma d'air 2T. Méthode PC en convergence descendante.

Pour visualiser les différences sur les enthalpies et les chaleurs spécifiques obtenues à partir des deux techniques de calcul développées dans ce travail (méthode PC et modèle CR), nous présentons respectivement sur les figures 2.34, 2.35, 2.36 et 2.37 l'enthalpie des électrons, l'enthalpie des particules lourdes, la chaleur spécifique des électrons et le C_p des lourds déterminées pour $\theta = 2$ au moyen des deux techniques. Nous donnons également sur les figures 2.36 et 2.37 les chaleurs spécifiques publiées par Ghorui et al [Gh2].

Les enthalpies des électrons (cf. *figure 2.34*) présentent en apparence un bon accord quel que soit la méthode et le type de convergence utilisés car les cassures qui se produisent en dessous de 10000K ne sont pas visibles sur ce graphe. Pour l'enthalpie des lourds et les chaleurs spécifiques C_{Pe} et C_{Pg} (*figures 2.35, 2.36 et 2.37*), l'accord entre les deux approches théoriques est également acceptable excepté dans la zone correspondant à « l'hystérésis » (cf. figures de composition données dans le *chapitre 1*) au sein de laquelle les cassures brutales (sur H_g) ou les pics (pour C_P) se produisent à des températures électroniques différentes.

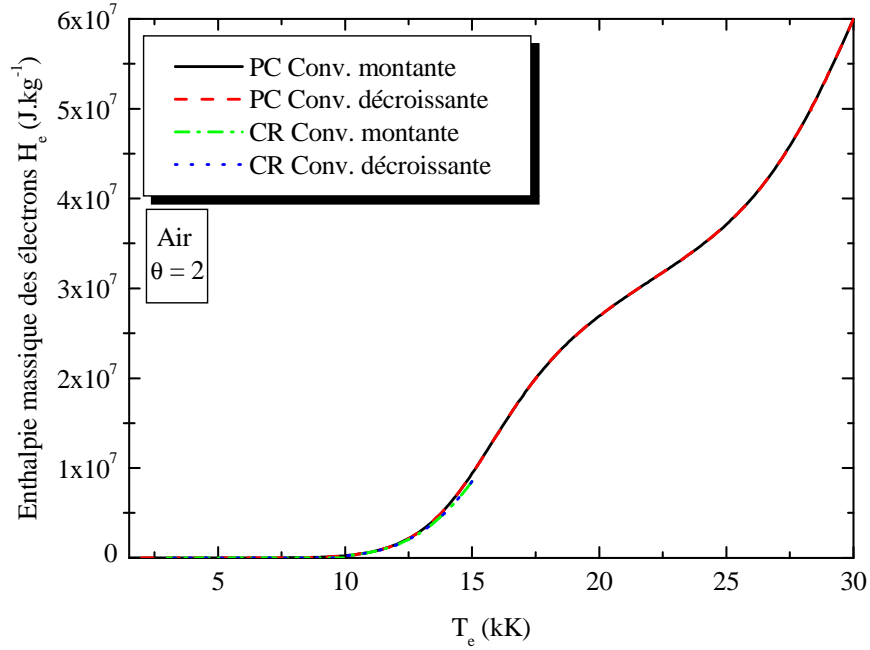


Figure 2.34. Enthalpie des électrons pour un plasma d'air 2T. Modèles PC et CR (up et down).

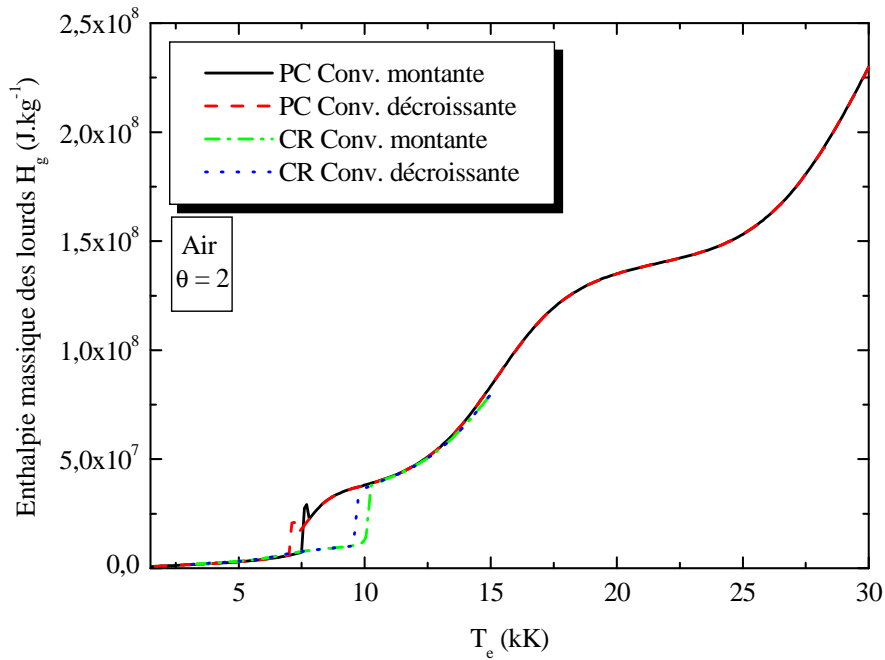


Figure 2.35. Enthalpie des lourds pour un plasma d'air 2T. Modèles PC et CR (up et down).

Enfin, si l'on compare nos valeurs de C_p avec celles publiées par Ghorui et al [Gh2], on constate un très bon accord au niveau de la chaleur spécifique électronique et un écart un peu plus marqué en ce qui concerne le C_p des lourds.

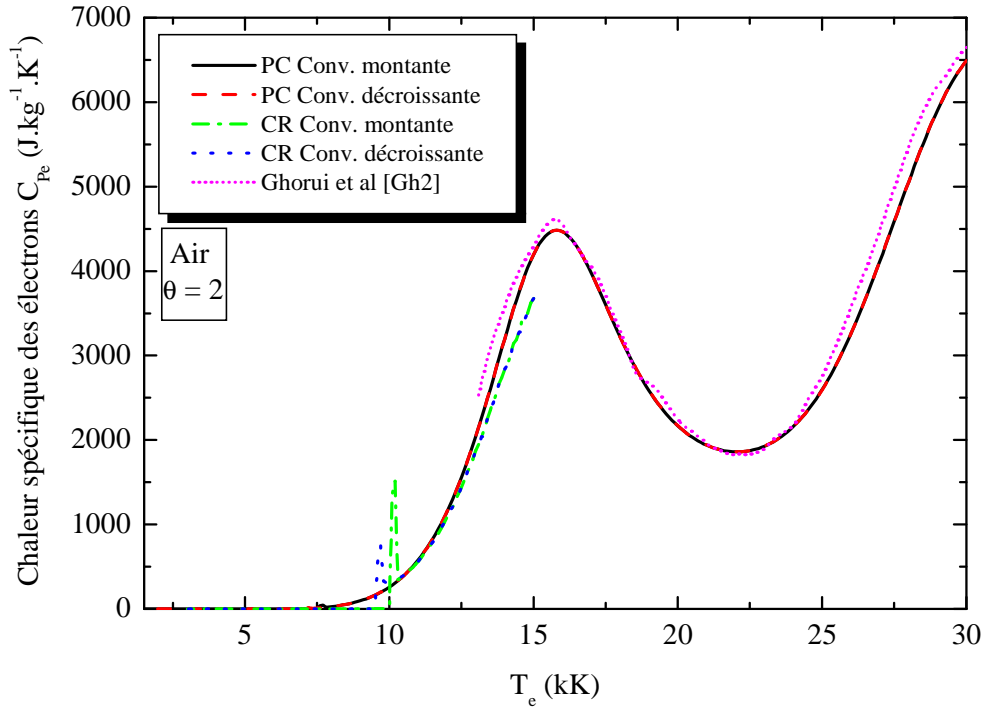


Figure 2.36. Chaleur spécifique des électrons pour un plasma d'air 2T. Modèles PC et CR.

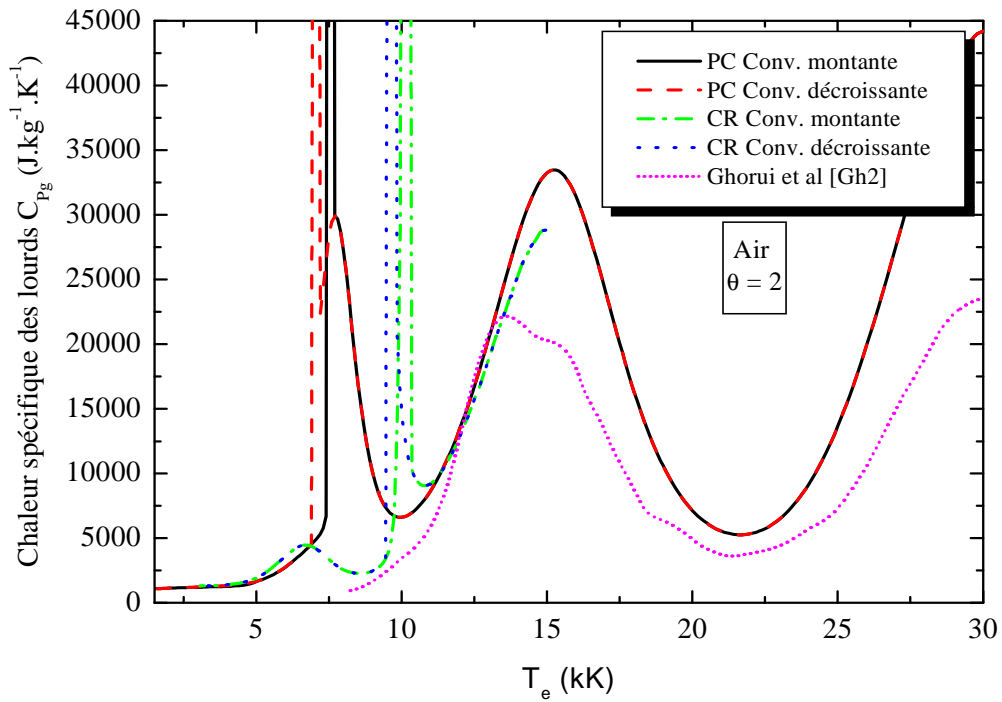


Figure 2.37. Chaleur spécifique des lourds pour un plasma d'air 2T. Modèles PC et CR.

III – Conclusion

Nous venons de présenter les propriétés thermodynamiques de plasmas d'argon et d'air à deux températures, à une pression de 0,1MPa. Nous avons mis en évidence l'influence de la méthode de calcul de composition (modèle PC ou CR) et du paramètre θ à la fois sur l'allure de ces propriétés en fonction de la température électronique T_e mais aussi sur les valeurs prises par ces dernières. Cependant, d'autres critères n'ont pas été pris en considération comme l'influence de la méthode de calcul des fonctions de partition ou l'influence des différentes lois de peuplement régissant les phénomènes d'ionisation et de dissociation notamment pour la mise en œuvre de la microréversibilité pour le modèle CR.

Pour le calcul des fonctions de partition, le critère d'arrêt dans la sommation sur les états d'énergie consiste le plus souvent à limiter la sommation aux niveaux ayant un rayon inférieur ou égal à la moyenne de la distance entre deux particules. Cette distance varie toutefois rapidement en fonction de la pression et de température au sein d'un plasma et il faut normalement tenir compte de ce phénomène dans le calcul des fonctions de partition. Dans un travail récent, Capitelli [Ca3] met parfaitement en évidence l'influence des critères de limitation sur la détermination finale des densités de particules. Néanmoins, Ghorui [Gh2] précise dans ces travaux de 2008 que les fonctions thermodynamiques, et notamment la chaleur spécifique à pression constante, sont faiblement dépendantes de ce critère de limitation ce qui serait dû à une compensation des contributions du C_p « frozen » et du C_p réactif [De1]. Toutefois, Ghorui indique que cette approximation n'est plus valable à haute pression ($P > 10$ atm), lorsque les processus d'ionisation sont moins efficaces et les niveaux hauts en énergie affectés par cette limitation.

Capitelli [Ca3] et Colombo [Co1] montrent dans leurs travaux l'influence du choix des équations de peuplement dans le calcul de la composition d'un plasma à deux températures. Ainsi, Colombo calcule les propriétés thermodynamiques à partir des densités de particules déduites selon deux équations de Saha : une basée sur les travaux de Ghorui [Gh2] et Van de Sanden [Va1] correspondant à l'équilibre chimique pour les processus d'ionisation, l'autre basée sur les travaux de Rat [Ra5] utilisant une toute autre définition. Il montre alors que les propriétés thermodynamiques varient différemment selon l'équation choisie dans le calcul de la composition. Ainsi, pour un plasma d'argon, alors que l'enthalpie décroît lorsque θ augmente avec la première équation, il constate l'effet inverse avec la seconde équation. De même, le pic d'ionisation observé sur le C_p se décale vers les hautes températures T_e pour un θ croissant et la première équation. Avec la seconde équation, ce pic se décale vers les basses températures T_e . Les résultats que nous avons présentés dans le cas de l'argon sont en accord avec les résultats de Colombo [Co1] lorsque celui-ci utilise la première loi de Saha dans le calcul de la composition du plasma.

Références

- [Ab1] Abdullah Al-Mamun S, Tanaka Y, Uesugi Y, *Two temperature two-dimensional non equilibrium modelling of Ar-CO₂-H₂ induction thermal plasmas at Atmospheric pressure*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 30, 141-172 (2010)
- [An1] Andre P, *Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique*, Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, n° 771 (1995)
- [An2] Andre P, Brunet L, Duffour E, Lombard J.M, *Composition, pressure and thermodynamic properties calculated in plasma formed in insulator vapours of PC and POM at fixed volume*, The European Physical journal, 17, 53-64 (2002)
- [Au1] Aubreton J, Fauchais P, *Influence des potentiels d'interaction sur les propriétés de transport des plasmas thermiques : exemple d'application le plasma argon hydrogène à la pression atmosphérique*, Revue de Physique Appliquée, 18, 51-56 (1983)
- [Au2] Aubreton J, *Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans les plasmas thermiques à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique - Applications aux plasmas de mélanges Ar-H₂ et Ar-O₂*, Thèse de l'Université de Limoges (1985)
- [Au3] Aubreton J, Bonnefoi C, Mexmain J.M, *Calculation of thermodynamic and transport properties in an Ar-O₂ atmospheric pressure plasma out of equilibrium*, Revue de Physique Appliquée, 21, 365-376 (1986)
- [Au4] Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, *New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma : application to N₂ plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18, 1, 1-27 (1998)
- [Au5] Aubreton A, Elchinger M.F, *Transport properties in non-equilibrium argon, copper and argon-copper thermal plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 36, 15, 1798-1805 (2003)
- [Au6] Aubreton J, Elchinger M. F, Rat V, Fauchais P, *Two-temperature transport coefficients in argon-helium thermal plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37 :34-41 (2004)
- [Au7] Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Rat V, Andre P, *Thermodynamic and transport properties of a ternary Ar-H₂-He mixture out of equilibrium up to 30000K at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 2232-2246 (2004)
- [Ba1] Bacri J, Raffanel S, *Calculation of some thermodynamic properties of air plasmas: internal partition functions, plasma composition, and thermodynamic functions*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 7, 1, 53-87 (1987)
- [Bo1] Bonet C, Boulos M, Fauchais P, Gauvin W.H, Matsumoto O, Pfender E, Panfilov A, Talandier F, Waldie B, *Thermodynamic and transport properties of pure and mixed thermal plasmas at local thermodynamic equilibrium*, Pure And Applied Chemistry, 54, 6, 1221-1238 (1982)
- [Bo2] Bonnefoi C, *Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures: exemple le mélange argon-hydrogène*, Thèse de l'Université de Limoges, n° 15-83 (1983)
- [Bo3] Boulos M.I, Fauchais P, Pfender E, *Thermal Plasmas Fundamentals and Applications - Volume 1*, Plenum Press - New-York and London (1994)
- [Bu1] Bussière W, Andre P, *Evaluation of the composition, the pressure, the thermodynamic properties and the monatomic spectral lines at fixed volume for a SiO₂-Ag plasma in the temperature range 5000-25000K*, Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 1657-1664 (2001)
- [Ca1] Capitelli M, Colonna G, Gorse C, D'Angola A, *Transport properties of high temperature air in local thermodynamic equilibrium*, European Physical Journal D, 11, 2, 279-289 (2000)

- [Ca2] Capitelli M, Colonna G, Gorse C, Minelli P, Pagano D, Giordani D, *Thermodynamic and transport properties of two temperature H_2 plasmas*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2001)
- [Ca3] Capitelli M, Bruno D, Colonna G, Catalfamo C, Laricchiuta A, *Thermodynamics and transport properties of thermal plasmas: the role of electronic excitation*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 19, 194005 (2009)
- [Ch1] Chase Jr.M.W, Davies C.A, Downey Jr.J.R, Frurip D.J, McDonald R.A, Syverud A.N, *Janaf Thermochemical Tables*, Third Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14 (1985)
- [Ch2] Chen W.L.T, Oberlein J, Pfender E, Pateyron B, Delluc G, Elchinger M.F, Fauchais P, *Thermodynamic and transport properties of argon/helium plasmas at atmospheric pressure*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 15, 3, 559-579 (1995)
- [Ch3] Chervy B, Gleizes A, Razafinimanana M, *Thermodynamic properties and transport coefficients in SF_6 -Cu mixtures at temperatures of 300-3000K and pressures of 0.1-1MPa*, Journal of Physics D: Applied Physics, 27, 1193-1206 (1994)
- [Ch4] Chervy B, *Calcul des propriétés de transport et étude du pouvoir de coupure des mélanges hexafluorure de soufre (SF_6) - fluorure de carbone (CF_4 ou C_2F_6) et hexafluorure de soufre - vapeurs de cuivre*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°1997 (1995)
- [Ch5] Chervy B, Riad H, Gleizes A, *Calculation of the interruption capability of SF_6 - CF_4 and SF_6 - C_2F_6 mixtures-Part I: Plasma properties*, 1.E.E.E. Transactions on Plasma Science, 24, 1, 198-209 (1996)
- [Co1] Colombo V, Ghedini E, Sanibondi P, *Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas », Progress In Nuclear Energy*, 50, 921-933 (2008)
- [Co2] Colombo V, Ghedini E, Sanibondi P, *Two-temperature thermodynamic and transport properties of argon-hydrogen and nitrogen-hydrogen plasmas*, Journal of Physics D : Applied Physics, 42, 055213 (2009)
- [Cr1] Cressault Y, Gleizes A, *Thermodynamic properties and transport coefficients in Ar- H_2 -Cu plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 5, 560-572 (2004)
- [Cr2] Cressault Y, Teulet Ph, Gonzalez J.J, Gleizes A, Robin-Jouan Ph, *Transport and radiative properties of CO_2 arc plasma : application for circuit-breaker modelling*, XVIth Symposium on Physics of Switching Arc (FSO) , Brno University of Technology (Czech Republic), I, 46-49 (2005)
- [Cr3] Cressault Y, Hannachi R, Teulet Ph, Gleizes A, Gonnet J.P, Battandier J.Y, *Influence of metallic vapours on the properties of air thermal plasmas*, Plasma Sources Science and Technology, 17, 4, 035016 (2009)
- [Da1] D'Angola A, Colonna G, Gorse C, Capitelli M, *Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range*, The European Physical Journal D, 46, 129-150 (2008)
- [De1] De Palma F, Casavola A.R, Capitelli M, *Influence of electronic excitation on the thermodynamic properties of hydrogen plasmas*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 20, 4, 921-925 (2006)
- [De2] Devoto R.S, *The transport properties of a partially ionized monoatomic gas*, Thèse de l'Université de Stanford (1965)
- [De3] Devoto R.S, *Simplified expressions for the transport properties of ionized monoatomic gases*, Physics of Fluids, 10, 2105-2112 (1967)
- [El1] Elchinger M.F, Pateyron B, Delluc G, Fauchais P, *Calculs des propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas Al- N_2 et Al- NH_3 à la pression atmosphérique*, Journal de Physique Colloque, 51, 18, C5-3 (1990)

- [Ey1] Eymard M, *Etude des coefficients de transport et des coefficients de diffusion ambipolaire dans l'azote*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°3101 (1984)
- [Fa1] Fauchais P, Elchinger M.F, Aubreton J, *Thermodynamic and transport properties of thermal plasmas*, Journal of High Temperature Materials and Processes, 4, 21-42 (2000)
- [Gh1] Ghorui S, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Thermodynamic and transport properties of two-temperature oxygen plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 27, 267-291 (2007)
- [Gh2] Ghorui S, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Thermodynamic and transport properties of two-temperature nitrogen-oxygen plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 28, 553-582 (2008)
- [Gl1] Gleizes A, Razafinimanana M, Vacquie S, *Transport coefficients in arc plasma of SF₆-N₂ mixtures*, Journal of Applied Physics, 54, 7, 3777-3787 (1983)
- [Gl2] Gleizes A, Razafinimanana M, Vacquie S, *Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients for SF₆-N₂ mixtures in the temperature range 1000-30000K*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 6, 65-78 (1986)
- [Hi1] Hirschfelder J.O, Curtis C.F, Bird R.B, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons, New York (1964)
- [Ka1] Kannapan D, Bose T.K, *Transport properties of a two-temperature argon plasma*, Physics of Fluids, 20, 10, 1668-1673 (1977)
- [Mi1] Miller E.J, Sandler S.I, *Transport properties of two-temperature partially ionized argon*, Physics of Fluids, 16, 491-494 (1973)
- [Na1] Nakanishi K, *Switching phenomena in high-voltage circuit breakers*, Electrical Engineering and Electronic, 75, Edited by Kunio Nakanishi, New York (1991)
- [Pa1] Pateyron B, Elchinger M.F, Delluc G, Fauchais P, *Thermodynamic and transport properties of Ar-H₂ and Ar-He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure. I: Properties of the mixtures*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 12, 4, 421-448 (1992)
- [Ra1] Rat V, *Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas thermiques hors équilibre en prenant en compte le couplage électrons - particules lourdes : applications à l'argon et au mélange Ar - H₂*, Thèse de l'Université de Limoges (2001)
- [Ra2] Rat V, Andre P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Transport properties in a two temperature plasma : theory and application*, Physical Review E, 64, 026409 (2001)
- [Ra3] Rat V, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, *Calculation of combined diffusion coefficients from the simplified theory of transport properties*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 21, 355-364 (2001)
- [Ra4] Rat V, Andre P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas-II: Inelastic processes and influence of composition*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 22, 4, 475-493 (2002)
- [Ra5] Rat V, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, Vacher D, *Transport coefficients including diffusion in two-temperature argon plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics, 35, 981-999 (2002)
- [Ra6] Rat V, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Murphy A.B, *Diffusion in two-temperature thermal plasmas*, Physical Review E, 66, 056407 (2002)
- [Ra7] Rat V, Aubreton J, Andre A, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Transport Coefficients in non equilibrium argon-hydrogen thermal plasmas*, 7th European Conference on Thermal Plasma Processes, France (2003)
- [Ra8] Rat V, Murphy A.B, Elchinger M.F, Fauchais P, *Treatment of non-equilibrium phenomena in thermal plasma flows*, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 183001 (2008)

- [Ra9] Razafinimana M, *Etude des coefficients de transport dans les mélanges hexafluorure de soufre-azote application à l'arc électrique*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (1982)
- [Sa1] Sanon A, *Contribution au calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport de plasmas thermiques du mélange ArH*, Thèse de l'Université de Limoges (1988)
- [Sa2] Sakuta T, Takashima T, *Multi-mixing effects of nozzle and electrode materials on transport and thermodynamic properties of SF₆ under current interrupting condition*, 10th International Conference on Gas Discharge Applications (GD), Swansea, W.T Williams Edition, 1, 110 (1992)
- [So1] Sourd B, Aubreton J, Elchinger M.F, Labrot M, Michon U, *High temperature transport coefficients in e/C/H/O/N mixtures*, Journal of Physics D: Applied Physics, 39, 1105-1119 (2006)
- [Ta-1] Tan C.W, *Thermodynamic and transport properties of non equilibrium partially ionized monoatomic gases*, Thèse de l'Université de l'Illinois, n°64-6163 (1963)
- [Ta2] Tanaka Y, Numada T, Kaneko S, Okabe S, *Thermodynamic and Transport Properties of Ar Thermal Plasmas with Polymer Ablated Vapors and Influence of Their Inclusions on Plasma Temperature*, JSME International Journal Series B, 48, 3, 417-424 (2005)
- [Ta3] Tanaka Y, Yamachi N, Matsumoto S, Kaneko S, Okabe S, Shibuya M, *Thermodynamic and transport properties of CO₂, CO₂-O₂, CO₂-H₂ mixtures at temperatures of 300 to 30000K and pressures of 0.1 to 10 MPa*, Electrical Engineering in Japan, 163, 4, 18-29 (2008)
- [Te1] Teulet Ph, Gonzalez J.J, Mercado-Cabrera A, Cressault Y, Gleizes A, *One-dimensional hydro-kinetic modelling of the decaying arc in air-PA66-copper mixtures :1. Chemical kinetics, thermodynamics, transport and radiative properties*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 175201 (2009)
- [Tr1] Trelles J.P, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Non-equilibrium modelling of arc plasma torches*, Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 5937-5952 (2007)
- [Va1] 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)
- [Yo1] Yokomizu Y, Ochiai R, Matsumura T, *Thermodynamic Properties at High Temperatures and Particles Present After Arc Extinction in CO₂-CF₃I Mixture*, I.E.E.J. Transactions on Power and Energy, 129, 10, 1187-1193 (2009)
- [Yo2] Yos J.M, *Transport properties of nitrogen, hydrogen, oxygen and air to 30000K*, Research and advances development division AVCO corporation, Wilmington, Massachusetts (1963)

Chapitre III

Coefficients de transport d'un plasma à deux températures

Table des matières

<i>I-Notions de base pour le calcul des coefficients de transport</i>	85
1.1. Equation de Boltzmann et Méthode Chapman-Enskog.	85
1.2. Intégrales de collision.	86
<i>II-Rappel sur les coefficients de transport d'un plasma à l'équilibre</i>	90
2.1. Résolution pour un plasma à l'équilibre thermique	90
2.2. Conductivité électrique	91
2.3. Viscosité	94
2.4. Conductivité thermique	97
2.4.1. Conductivité thermique de translation	98
2.4.2. Conductivité thermique de réaction	99
2.4.3. Conductivité thermique interne	99
2.4.4. Cas d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air	100
<i>III-Coefficients de transport d'un plasma à deux températures</i>	102
3.1. Résolution pour un plasma hors équilibre thermique	103
3.1.1. Méthode sans couplage électrons-lourds : Devoto et Bonnefoi	103
3.1.2. Méthode avec couplage électrons-lourds: Rat	105
3.2. Conductivité électrique d'un plasma à deux températures	106
3.3. Viscosité d'un plasma à deux températures	107
3.4. Conductivité thermique d'un plasma à deux températures	108
3.4.1 Conductivité thermique de translation des électrons	109
3.4.2 Conductivité thermique de translation des lourds	109
3.4.3 Conductivité thermique interne	110
3.4.4 Conductivités thermiques de réaction et conductivités thermiques totales	111
3.4.4.1 Méthode de Devoto-Bonnefoi	111
3.4.4.2 Méthode de Ghorui	116
3.4.4.3 Méthode de calcul adoptée	116
3.5. Résultats pour un plasma d'argon et un plasma d'air	118
3.5.1 Conductivité électrique et conductivité thermique de translation des électrons	118
3.5.2 Viscosité et conductivité thermique de translation des lourds	123
3.5.3 Conductivités thermiques de réaction et conductivités thermiques totales	127
<i>IV-Conclusion</i>	130
<i>Références</i>	134

Les coefficients de transport sont des données indispensables à la modélisation des phénomènes de transport présents au sein des plasmas thermiques ou des plasmas hors équilibre. En effet, l'application ou l'existence d'un gradient de densité, de vitesse, de température ou de potentiel électrique peut modifier considérablement le milieu par l'apparition d'un courant de particules, d'un flux de chaleur ou d'un courant électrique. Ces modifications sont caractérisées par des facteurs proportionnels à ces gradients que l'on appelle coefficients de transport. Ces derniers sont obtenus par la résolution de l'équation différentielle de Boltzmann selon la méthode de Chapman-Enskog adaptée aux gaz ionisés. Cette dernière permet de déterminer les fonctions de distribution de toutes les espèces à partir d'une fonction de perturbation que l'on exprime en première approximation sous la forme d'une somme de plusieurs flux qui déterminent l'expression finale de la fonction de distribution. Il est alors possible d'obtenir les coefficients de transport que sont la diffusion, la viscosité et la conductivité thermique, la conductivité électrique étant déduite séparément. Chapman [Ch1, Ch2, Ch3] montre que ces expressions dépendent d'autres fonctions appelées intégrales de collision qui varient fortement suivant la température, le potentiel d'interaction utilisé pour caractériser la collision entre deux particules i et j , et l'ordre d'approximation choisi pour le développement des polynômes de Sonine. Ce niveau d'approximation fixe le nombre de paire (ℓ, s) à considérer dans le calcul des intégrales de collision. La première partie de ce chapitre est donc consacrée à de brefs rappels sur l'équation de Boltzmann ainsi que les expressions et sources bibliographiques permettant le calcul des intégrales de collision selon les différents types de collisions dans le milieu.

Pour les plasmas à l'équilibre, les coefficients de transport furent tout d'abord étudiés (théoriquement ou expérimentalement) dans le cas de plasmas purs comme l'hydrogène [Mo1], l'oxygène [Mu2], l'azote [Au4, Ca7, Ke1, Mo1, Mu2, Pe1], les gaz rares [Dy1, Mo1, Mu2], l'air [Ba1, Ca3, Ca5, Da1, Mu4, Wr1] ou dans le cas de mélanges binaires ArO_2 [Au2, Mu2] et ArN_2 [Ca2, Mu2] par exemple. Grâce à l'évolution de l'informatique, aux calculs ou mesures de nouvelles sections efficaces, ainsi qu'aux développements de nouvelles études expérimentales, les coefficients de transport pour des plasmas purs et binaires ont donc fait l'objet de nombreuses publications dont les plus importantes réalisées avant 1994 sont recensées dans [Bo1, Bo3]. En parallèle aux calculs, des laboratoires comme le SPCTS de Limoges ont conçu des logiciels tels que T&TWinner (<http://ttwinner.free.fr/>) qui regroupent des données de base permettant notamment le calcul de ces coefficients pour les plasmas thermiques les plus couramment utilisés. Toutefois, les limites de ces logiciels (pressions, températures, mélanges de gaz ou nombre d'espèces) et la progression des modèles numériques demandent un développement plus rigoureux lorsque les milieux deviennent plus complexes selon les applications industrielles concernées. Ainsi, pour la projection de particules par plasmas thermiques, on rencontre généralement les plasmas ArH_2 [Au2, Ca1, Fa1, Mu6, Pa1, Sa1] soit en présence d'hélium [Ch6, Ja1, Mu5, Pa1] soit en présence de poudres de cuivre [Au5, Cr1] ou de fer lorsqu'il s'agit de dépôts de films, de revêtements (voilures d'avion, prothèses médicales, céramiques). On rencontre également des mélanges particuliers comme AlN_2 [El1] pour des dépôts sur semi-conducteurs, ArSi [Gu1] pour la production de poudres ultrafines ou AlN pour la synthèse de poudres d'alumine par décharges RF ou RC [Da2]. Pour les disjoncteurs (basse tension, moyenne tension et haute tension), les premières études ont concerné les propriétés de transport des plasmas formés à partir des gaz de remplissage tels que le SF_6 [Be3, Be4, Ch8], $\text{SF}_6\text{-N}_2$ [Gl1, Gl2] ou le CO_2 [Av1, Cr2, Ke1, Ta2, Ve1, Ve2]. Puis, la présence de vapeurs métalliques fut prise en compte suite aux études théoriques de Shayler et Fang [Sh1] et expérimentales de Ram et Airey [Ai1, Ja2] qui mirent en évidence la forte influence des vapeurs métalliques issues des électrodes sur les propriétés du plasma. Kuhlbrodt [Ku1] a d'ailleurs publié les coefficients de transport des métaux constituant le plus souvent ces électrodes, à savoir l'Aluminium [Ap1], le Carbone [De3], le

Fer, le Cuivre, auxquels on associe souvent soit du Nickel, soit du Zinc, soit du Tungstène. En présence de vapeurs métalliques, le calcul des coefficients de transport est alors indispensable pour prendre en compte l'influence de l'érosion des électrodes, de l'ablation des parois et permettre ainsi une meilleure caractérisation de l'arc lors de son extinction. En fonction du gaz de remplissage et du type de disjoncteur, la littérature propose des données sur les mélanges SF_6 -Cu [Ch7, Co3, Co4, Kr1], N_2 -Cu [Ab1], SF_6 - C_xF_y [Ch8, Ch9], CO_2 - C_2F_4 pour les disjoncteurs haute tension; les mélanges Ag- SiO_2 [Bu1] pour les disjoncteurs moyenne tension; les mélanges Air-métaux [Ch5, Cr5], CHON [An1, An2, So1] ou CHON-Cu [Te1] pour les disjoncteurs basse tension. Dans le domaine de l'aéronautique et plus particulièrement la rentrée atmosphérique (Mars, Terre ou Jupiter), on trouve notamment les travaux de Stallcop pour les plasmas stellaires H-N [St1, St2], ceux de Kenney, Romanov et Catalfamo pour le CO_2 - N_2 [Ca8, Ke1, Ro1], et les travaux d'Abdulkadirova pour les plasmas Ar- CO_2 [Ab2]. Enfin, les dernières technologies consistant à produire des biocarburants et du gaz de synthèse (CO/H_2) à partir de biomasse, à convertir des hydrocarbures, à optimiser l'efficacité lumineuse des lampes, à traiter les déchets ou à détecter des polluants, à étudier les nanostructures sont en plein essor. On trouve dans la littérature quelques données sur les mélanges Ar-C ou He-C [Po1], Hg-Tl-I [Tr2], Ar-Na [No2], $\text{CO}-\text{H}_2$ [Au10], H_2O [Au9] ou Air-Fe/Ca/Mg/ H_2O [Ta1]. Parmi les différentes sources bibliographiques citées précédemment, rares sont celles qui proposent des résultats sur les coefficients de diffusion. Si le lecteur le souhaite, celui-ci pourra se reporter aux travaux de Raffanel pour l'azote [Ey1], de Cressault et son équipe [Be1, Cr3, Cr6] pour les mélanges S-F, Ar-Cu, Ar-Fe, Ar-He, Ar- N_2 et Air-métaux, ceux de Rat [Ra5] pour Ar- H_2 , ceux de Novakovic pour la diffusion du fluor dans l'argon Ar- F_2 [No1], ceux de Redsun ou Chung pour la diffusion de l'hélium dans l'hydrogène H_2 -He [Re1, Ch11] ou ceux de Murphy [Mu3] pour les plasmas Ar-He. Notons également que le calcul des coefficients de transport pour des plasmas binaires peut se faire à partir de relations nécessitant la connaissance des coefficients de transport des gaz purs constituant le mélange. Le lecteur est invité à se reporter aux travaux de Gleizes et Cressault [Cr4] qui ont étudié plus particulièrement le cas d'un plasma d'air et d'un plasma d'argon en présence de vapeurs métalliques. La seconde partie de ce chapitre rappelle donc la méthode de résolution de l'équation de Boltzmann dans le cas d'un plasma à l'équilibre ainsi que les expressions permettant le calcul de la conductivité thermique, de la conductivité électrique et de la viscosité pour un plasma à l'équilibre thermique. Elle montre également l'influence de la température et de la pression dans le cas d'un plasma d'argon et un plasma d'air.

Enfin, la dernière partie est consacrée aux propriétés de transport pour des plasmas à deux températures. Cette étude est nécessaire pour modéliser correctement les phénomènes physiques présents dans des régions du plasma où la température des électrons peut s'avérer nettement supérieure à celle des particules lourdes. Malheureusement, peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature car aucune méthode développée à ce jour ne fait l'unanimité. Les deux théories les plus utilisées avant les années 2000 traitaient séparément les électrons des particules lourdes en calculant les coefficients de transport soit à partir des expressions de Hirschfelder [Hi1] adaptées au cas d'un plasma à deux températures, soit à partir des expressions de Devoto modifiées par Bonnefoi. En 2001, les travaux de Rat ont montré que ces théories ne traitaient pas correctement la diffusion dans les plasmas hors équilibre car elles ne tiennent pas compte du couplage entre les électrons et les particules lourdes. Cet auteur propose une nouvelle méthode qui conserve ce couplage et permet de calculer les coefficients de diffusion dans de tels plasmas. On trouve ainsi plusieurs publications de coefficients de transport hors équilibre pour des plasmas purs comme l'argon [Co1, Ka1, Mi1, Ra8], l'hydrogène [Ca6], l'oxygène [Co1, Gh1], l'azote [Au4, Co1], l'hélium [Ka2], le SF_6 [Ch10], pour des mélanges binaires comme Ar- O_2 [Au3], Ar-Cu [Au6],

Ar-H₂ [Au3, Bo2, Co2, Ra4, Ra6, Ra7], Ar-He [Au7], N₂-O₂ [Gh2], N₂-H₂ [Co2] ou pour des mélanges ternaires comme Ar-H₂-He [Au8].

La méthode de Rat reste cependant complexe à mettre en œuvre. Ghorui en 2008 [Gh2] et Colombo en 2009 [Co2] ont comparé la méthode de Bonnefoi à celle de Rat pour quelques plasmas hors équilibre et ont ainsi montré que la méthode de Devoto suffisait amplement pour calculer la conductivité thermique, la conductivité électrique et la viscosité d'un plasma à deux températures à condition d'utiliser les coefficients de diffusion définis par Ramshaw par une approche hydrodynamique. Dans ses derniers travaux appliqués aux mélanges N₂O₂, Ghorui calcule donc les coefficients de transport d'après les relation de Bonnefoi et fournit dans cette publication les expressions permettant de calculer la conductivité thermique réactionnelle des électrons $\kappa_{r,e}$ et des particules lourdes $\kappa_{r,h}$, ce que ne font ni Bonnefoi ni Devoto qui calculent une conductivité thermique de réaction globale. La dernière partie est entièrement consacrée au calcul des coefficients de transport d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air à deux températures selon la méthode de Devoto [De5, De6] et Bonnefoi [Bo2], la méthode de Rat [Ra3] étant brièvement rappelée. Dans cette partie, nous avons décidé d'étudier plus particulièrement l'impact du choix de la méthode de calcul des densités de particules (cf. chapitre 1) sur les valeurs prises par les coefficients de transport (conductivité thermique, conductivité électrique et viscosité) plutôt que l'impact du choix de la méthode de calcul de ces coefficients. La conductivité électrique, la viscosité, la conductivité thermique des électrons et la conductivité thermique des particules lourdes sont donc calculées avec les densités obtenues selon les différentes méthodes de calcul de composition présentées au premier chapitre.

I – Notions de base pour le calcul des coefficients de transport

1.1 Equation de Boltzmann et Méthode Chapman-Enskog.

La détermination des coefficients de transport est basée sur la résolution de l'équation de Boltzmann. La littérature propose quatre méthodes majeures permettant de résoudre cette équation dans le cas de plasmas plus ou moins thermiques. La première approche est basée sur les relations de Stefan-Maxwell généralisées aux plasmas multi-température mais très peu utilisées dans les plasmas thermiques. Cette méthode est issue de travaux russes de l'Université de Moscou dans les années 70 [Ko2, Ko3, Ko4, Ti1]. La seconde méthode est celle de Grad [Gr1] plutôt conçue pour les systèmes très éloignés de l'équilibre. La troisième est celle de Chapman-Enskog qui reste aujourd'hui la mieux adaptée pour traiter les gaz ionisés (Cf *Annexe 2*). Initialement conçue pour les gaz monoatomiques [Ch1, En1], elle fut étendue aux gaz polyatomiques grâce aux travaux de Chapman et Cowling [Ch4] et Muckenfuss et Curtiss [Mu1]. Enfin, la dernière méthode et la plus récente est celle de Magin [Ma1] qui associe les deux approches précédentes pour traiter les faibles écarts à l'équilibre mais qui reste cependant peu employée. L'équation de Boltzmann s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \frac{\partial f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \left(\frac{\partial f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)}{\partial \vec{v}_i} \right) = \sum_j \iiint (f'_i f'_j - f_i f_j) \cdot g_{ij} \cdot b db \cdot d\Sigma \cdot d\vec{v}_j \quad (3.1)$$

où $f_i = f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ représente le nombre de particules de l'espèce i à l'instant t contenues dans l'élément de volume $d\vec{r}$ et ayant un vecteur vitesse \vec{v}_i compris entre \vec{v}_i et $\vec{v}_i + d\vec{v}_i$. On note $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ la fonction de distribution de l'espèce i avant collision et $f'_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ cette même fonction après collision. g_{ij} correspond à la vitesse relative initiale des espèces i et j , b est le paramètre d'impact et Σ l'angle d'incidence azimutal dans le disque d'impact. Le terme

de droite de l'équation (3.1) est associé au bilan de particules qui peuplent et dépeuplent un élément de volume de l'espace des phases par collisions élastiques.

Spitzer et Härm [Sp1] ont montré que le terme collisionnel de l'équation (3.1) ne pouvait exister que sous certaines conditions décrites ci après. Ils ont notamment montré que l'effet des collisions à courtes distances à l'origine de grandes déviations restait négligeable devant l'effet total des collisions à longues distances provoquant pourtant de faibles déviations individuellement. Toutefois, nous pouvons supposer qu'il n'existe plus de collisions au-delà d'une certaine distance voisine de la longueur de Debye λ_D , le potentiel d'interaction Coulombien devenant très faible comme l'indique la théorie de Debye-Hückel. On notera également que cette méthode trouve ses limites à hautes pressions où les interactions à trois corps deviennent importantes. La résolution de l'équation suppose donc :

- des conditions proches de l'équilibre
- des interactions binaires, à courtes distances, et indépendantes
- des collisions purement élastiques (la masse, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique se conserve durant les collisions)
- aucune phase liquide ni de fortes pressions
- une force \vec{F}_i petite devant les forces intermoléculaires
- l'isotropie des coefficients de transport

1.2 Intégrales de collision.

Nous avons précisé en introduction de ce chapitre que les coefficients de transport d'un plasma à l'équilibre ou hors équilibre ne pouvaient se calculer sans la connaissance préalable de fonctions $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ appelées intégrales de collision, ij indiquant une collision entre deux espèces i et j, (ℓ,s) précisant l'approximation de l'ordre de développement des polynômes de Sonine. L'intégrale de collision $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ (m²) s'écrit sous la forme :

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = \frac{4(\ell+1)}{\pi(s+1) [2\ell+1-(-1)^\ell]} \int_0^\infty \exp(-\gamma_{ij}^2) \cdot \gamma_{ij}^{2s+3} \cdot Q_{ij}^{(\ell)}(\epsilon_r) d\gamma_{ij} \quad (3.2)$$

avec $\gamma_{ij} = (\epsilon_r/k_B T)^{1/2}$, ϵ_r l'énergie cinétique du mobile fictif ($\mu_{ij} g_{ij}^2/2$), $Q_{ij}^{(\ell)}(\epsilon_r)$ la section efficace de transport qui dépend de la section efficace différentielle de collision, de l'angle de déviation (angle sous lequel sont déviées les particules après la collision) et par conséquent d'autres paramètres comme le paramètre d'impact, la distance minimale d'approche, la vitesse relative des particules entrant en interaction, la masse réduite μ_{ij} et le potentiel d'interaction. Murphy [Mu4] et Boulos [Bo3] montrent clairement l'influence du choix du potentiel d'interaction pour caractériser une collision sur la précision des coefficients de transport obtenus. Murphy met en évidence cet effet sur la conductivité thermique de réaction qui varie majoritairement en $1/\Omega_{lourds-lourds}^{(\ell,s)}$.

Nous rappelons ci-dessous les différentes données utilisées pour calculer les intégrales de collision d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air. Nous traitons les quatre types d'interaction en rappelant brièvement les sources permettant de calculer ces intégrales lorsque les potentiels d'interaction utilisés pour les obtenir sont bien connus de la littérature. Le lecteur est invité à se reporter à l'Annexe 4 pour de plus amples détails sur l'expression de ces potentiels et les intégrales de collision correspondantes.

▪ Interaction électron-neutre

Ces intégrales de collision sont calculées par intégration de la section efficace de quantité de mouvement $Q_{ij}^{(1)}$. Cette dernière s'obtient par le calcul direct [Am1] ou par intégration des mesures de sections efficaces de collision différentielles $\sigma_{diff}(\chi, \varepsilon_r)$ que l'on suppose indépendantes de l'angle de déviation χ [It1-3]. On obtient :

$$Q_{ij}^{(1)}(\varepsilon_r) = 4\pi\sigma_{ij}^{diff}(\varepsilon_r) = \frac{3}{2}Q_{ij}^{(2)}(\varepsilon_r) \Rightarrow \overline{\Omega}_{ij}^{(1,s)} = \overline{\Omega}_{ij}^{(2,s)} \quad (3.3)$$

Il suffit donc de connaître la section efficace de transfert de quantité de mouvement ($\ell=1$) pour déterminer les intégrales de collisions correspondantes à ce type d'interaction. Dans le cas contraire, la collision est caractérisée soit par un potentiel de polarisabilité si cette constante est connue, soit par un potentiel de type sphères rigides.

Pour un plasma d'air, les intégrales de collision correspondant aux collisions e-O, e-N, e-O₂, e-N₂ et e-NO ont été calculées d'après les polynômes de lissage de Capitelli [Ca4]. Pour les collisions e-O₃, elles ont été déduites des expressions et coefficients de lissage de Andre [An3] qui détermine la section efficace de collision $\overline{Q}_{e-O_3}^{(1,1)}$ à partir de la section efficace de collision $\overline{Q}_{e-O}^{(1,1)}$, les autres termes $(1,s)$ étant obtenus selon les relations de récurrence de Hirschfelder [Hi1]. Enfin, les collisions restantes (e-N₂O, e-NO₂, e-N₂O₃, e-N₂O₄, e-N₂O₅) ont été caractérisées par un potentiel de polarisabilité.

Pour un plasma d'argon, nous avons repris les travaux de Cressault [Cr1] basés sur l'intégration des sections efficaces de Itikawa [It1, It2, It3], Bell [Be2] et Frost [Fr1].

▪ Interaction neutre-neutre.

Ces collisions sont généralement caractérisées par des potentiels classiques de type Lennard-Jones, Morse, Buckingham ou Stockmayer. Il suffit pour cela de connaître les paramètres nécessaires au calcul des intégrales de collision (σ , ε/k_B , distance minimale d'approche r_m , profondeur du puits D_e ...). Dans le cas contraire, les collisions sont caractérisées par un potentiel de type sphères dures.

Pour un plasma d'air et les interaction O-O, O-N, O-O₂, O-N₂, O-NO, N-N, N-O₂, N-N₂, N-NO, O₂-O₂, O₂-NO, N₂-N₂, N₂-NO et NO-NO, les intégrales de collisions ont été de nouveau calculées à partir des coefficients de lissage de Capitelli [Ca4]. Les récents travaux de d'Angola [Da1] pour des températures inférieures à 50000K reprennent ces mêmes données. Toutefois, une étude intéressante publiée par Wright [Wr1], qui recense une grande partie des intégrales de collision pour le calcul des coefficients de transport d'un plasma d'air et qui compare ses résultats et ceux obtenus à partir des données de Capitelli, montre que l'on peut avoir près de 30% de différences sur les valeurs finales des coefficients de transport. Comme toutes les interactions citées précédemment ne sont pas traitées dans [Wr1], nous avons choisi de conserver les données de Capitelli pour rester homogène par rapport aux autres interactions. Les interactions restantes ont été traitées par un potentiel de Lennard-Jones (cf *Annexe 4*) dont les paramètres ε et σ sont issus de la littérature [Li2] ou déduits des relations empiriques de Hirschfelder [Hi1] et de Chervy [Ch8] et reportés dans le *tableau 3.1*.

Pour un plasma d'argon, les travaux de Cressault [Cr1] recensent les principales sources bibliographiques utilisées jusqu'en 2001 pour le calcul des intégrales de collision. Selon les températures et le couplage (ℓ, s) , Cressault utilise les données de Pateyron [Pa1], de Aubreton [Au1, Au2] ou le potentiel de Lennard-Jones pour caractériser ces collisions.

▪ Interaction neutre-chargé.

Les collisions ion-neutre sont scindées en deux types de processus qui peuvent toutefois intervenir simultanément ($A^+ + A \rightarrow A + A^+$) :

- des collisions purement élastiques ($<1\text{eV}$) dont les intégrales de collision de type viscosité ($\ell=2$) sont calculées à partir d'un potentiel de polarisation, la particule neutre se retrouvant polarisée par le champ Coulombien créé par la présence de l'ion. Ce potentiel surestime légèrement les intégrales de collision obtenues à partir des tables de Kihara [Ki2] et des constantes de polarisabilité données dans le *tableau 3.1*. C'est pourquoi on trouve dans la littérature d'autres potentiels de type puissance, exponentiel ou Maxwell (cf *Annexe 4*) pour les caractériser.
- des transferts de charge ($>1\text{eV}$) dont les intégrales de collision de type diffusion ($\ell=1$) sont calculées par Rapp [Ra2]. Ce transfert est caractérisé par une collision entre une particule neutre (atome ou molécule) et un ion de la même famille ($X-X^+$). Le transfert de charge revient à dévier la particule (ici l'ion) de $(\pi-\chi)$ avec χ l'angle de déviation de l'ion dans une collision élastique. La section efficace de transfert de charge étant plus importante que la section efficace élastique, les intégrales de collision correspondantes ont des valeurs plus élevées.

Dans le cas d'un plasma d'air, nous avons calculé les intégrales de collision des interactions $O-N^+$, $O-O^+$, $N-O^+$, $O_2^-O_2^-$, $N_2-N_2^+$, $NO-NO^+$ à partir des expressions de Capitelli [Ca4] alors que celles des interactions $O-O^+$ et $O_2-O_2^+$ l'ont été d'après les données de Andre [An3] qui les a calculées à partir des paramètres A et B donnés par Capitelli. Pour les collisions entre des particules chargées et les espèces neutres N_3 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 , et N_2O_5 , les intégrales de collision ont été déduites des expressions fournies en *Annexe 4* dans le cas d'un potentiel de polarisation. Les constantes de polarisabilité des espèces atomiques sont pour la plupart issues de la littérature [Li2], celles des molécules étant pour la plupart calculées d'après la relation de Andre qui les obtient des polarisabilités de chaque constituant. Pour un plasma d'argon ($Ar-Ar^+$, $Ar-Ar^{2+}$, $Ar-Ar^{3+}$), nous avons repris les travaux de Cressault [Cr1] qui calcule ces intégrales de collision d'après les données de Aubreton [Au1, Au2] et les relations de récurrence de Hirschfelder [Hi1].

▪ Interaction chargé-chargé.

Ces interactions sont caractérisées par un potentiel de Coulomb écranté à la longueur de Debye. Les expressions des intégrales de collision sont données par Devoto [De7] qui les établit à partir du modèle de Liboff [Li1] sans toutefois distinguer les potentiels attractifs des potentiels répulsifs. A faibles énergies, les intégrales de collision diffèrent donc sensiblement des intégrales de collision tabulées par Mason [Ma2] qui prennent en compte cette distinction.

Nous retiendrons finalement que les intégrales de collision s'obtiennent de différentes façons :

- soit par intégration successives des sections efficaces différentielles de collision élastiques sur une maxwellienne pour deux espèces entrant en collision, puis par intégration des sections efficaces de transport ;
- soit par des expressions empiriques ou des tables lorsque les potentiels d'interaction sont de type Morse, Lennard-Jones, Buckingham, Stockmayer, Polarisabilité, Coulombien (cf *Annexe 4*);
- soit par des polynômes de lissages, résultat final d'un travail reprenant les deux points précédents ;

- soit par récurrence à partir de la relation de Hirschfelder [Hi1]:

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s+1)} = \overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} + \frac{T_{ij}}{(s+2)} \cdot \frac{\partial \overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}}{\partial T_{ij}} \quad (3.4)$$

- soit par des moyennes pondérées (plusieurs courbes de potentiels) où g_n correspond au poids statistique du $n^{\text{ième}}$ état [Go1]:

$$\langle \overline{\Omega}^{(\ell,s)} \rangle = \frac{\sum_n g_n \overline{\Omega}_n^{(\ell,s)}}{\sum_n g_n} \quad (3.5)$$

- soit à partir de l'intégrale de collision définie pour une collision de type sphères rigides (cf *Annexe 4*) lorsque le potentiel d'interaction ou les données nécessaires au calcul des intégrales tabulées sont méconnus. On a alors :

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = (r_i + r_j)^2 \quad (3.6)$$

Sphères Rigides

Où r_i et r_j sont les rayons de Van der Waals des espèces i et j impliquées dans la collision. Pour un plasma d'argon et un plasma d'air, ces rayons sont reportés dans le *tableau 3.1*.

Toutes ces intégrales de collision sont définies pour une température effective T_{ij} associée à une collision entre deux espèces i et j de température respective T_i et T_j :

$$T_{ij} = \frac{m_i T_j + m_j T_i}{m_i + m_j} \quad (3.7)$$

Pour un plasma à l'équilibre thermique, cette température n'est autre que la température cinétique des électrons. Pour un plasma à deux températures, la masse de l'électron étant beaucoup plus faible comparée à celle des particules lourdes, on considèrera cette température équivalente à T_e lorsque l'électron sera une des particules en interaction, et T_g lorsque la collision s'effectuera entre deux particules lourdes.

Espèce	r (Å)	ε (K)	σ (Å)	ξ (Å ³)
Ar	1,5600	93,300 [Sv1]	3,542 [Sv1]	1,6411 [Li2]
O	1,5200	106,700 [Sv1]	3,050 [Sv1]	0,802 [Li2]
N	1,5500	71,400 [Sv1]	3,298 [Sv1]	1,100 [Li2]
O₂	1,9150	113,000 [Sv1]	3,433 [Sv1]	1,5812 [An3]
N₂	1,9528	71,400 [Sv1]	3,798 [Sv1]	1,7403 [An3]
NO	1,9342 (A)	116,700 [Sv1]	3,492 [Sv1]	1,700 [An3]
O₃	2,1921 (A)	100,000 (C)	3,576 (C)	3,210 [La1]
N₃	2,2354 (A)	71,400 (C)	3,548 (C)	2,700 [La1]
N₂O	2,2212 (A)	232,400 [Sv1]	3,828 [Sv1]	3,030 [La1]
NO₂	2,2067 (A)	338,330 (C)	4,060 (C)	3,020 [La1]
NO₃	2,4248 (A)	114,835 (C)	3,4625 (C)	3,281 (B)
N₂O₃	2,6198 (A)	163,053 (C)	3,6305 (C)	4,720 (B)
N₂O₄	2,7803 (A)	128,815 (C)	3,5347 (C)	6,690 [Li2]
N₂O₅	2,9241 (A)	135,737 (C)	3,5317 (C)	6,3012 (B)

A : calculée selon [Hi1] : $r_{A_n B_m} = (n \cdot r_A^3 + m \cdot r_B^3)^{\frac{1}{3}}$; B : estimée selon [An3] ; C : fournie par Hirschfelder [Hi1].

Tableau 3.1 : paramètres pour le calcul des intégrales de collision $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$

i, j	$e - e$	$e - neutre$	$neutre-neutre$	$neutre-charge$	$charge$ $charge$ $(sauf\ electron)$
T_{ij}	T_e	T_e	T_g	T_g	T_g

Tableau 3.2 : température de collision pour le calcul des intégrales de collision $\bar{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$

II – Rappel sur les coefficients de transport d'un plasma à l'équilibre

2.1 Résolution pour un plasma à l'équilibre thermique.

Dans le cas d'une distribution maxwellienne, il n'existe par conséquent aucun gradient de température, de pression, de densité, de force ou de vitesse ni de variation temporelle, ce qui implique un terme collisionnel nul dans l'équation (3.1). Pour calculer les coefficients de transport d'un plasma à l'équilibre, l'approche consiste par conséquent à perturber la fonction de distribution maxwellienne des espèces $f_i^{(o)}(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ par une fonction de perturbation du premier ordre Φ_i qui traduit la répartition non uniforme de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique :

$$f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) = f_i^{(o)}(\vec{r}, \vec{v}_i, t)(1 + \Phi_i) \quad \text{avec } \Phi_i \ll 1 \quad (3.8)$$

On suppose que les deux fonctions $f_i^{(o)}(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ et Φ_i varient lentement en fonction du temps et de l'espace de sorte que les termes $\frac{\partial \Phi_i}{\partial \vec{r}}$, $\frac{\partial \Phi_i}{\partial t}$, $\Phi_i \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}}$ et $\Phi_i \frac{\partial f_i}{\partial t}$ deviennent négligeables dans les développements. La linéarisation de l'équation (3.1) par la méthode de Chapman-Enskog permet d'écrire :

$$\frac{\partial f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)}{\partial t} + \left(\vec{v}_i \frac{\partial f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \left(\frac{\partial f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)}{\partial \vec{v}_i} \right) = \frac{1}{\xi} \sum_j \iiint (f_i' f_j' - f_i f_j) \cdot g_{ij} \cdot b db \cdot d\Sigma \cdot d\vec{v}_j \quad (3.9)$$

Avec ξ un paramètre lié au nombre de Knudsen [Ce1] qui dépend de la probabilité de la collision propre à chaque processus et tel que $\xi \ll 1$ (collisions fréquentes). Si l'on considère que tout processus peut se réaliser avec la même probabilité (la fréquence de collision peut varier arbitrairement sans affecter le nombre de collision d'un type particulier de particules), le terme $1/\xi$ se met en facteur ce qui permet le découpage de l'équation de Boltzmann en plusieurs termes représentatifs des ordres d'approximation (l'ordre zéro est équivalent à un état d'équilibre, une fonction de distribution maxwellienne et des flux nuls). Connaissant l'expression de $f_i^{(o)}(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$, il est alors possible d'exprimer les différents ordres d'approximation de l'équation de Boltzmann les uns en fonction des autres pour déterminer finalement l'expression de Φ_i . Cette dernière s'écrit comme la somme de plusieurs forces liées à des gradients de densité $\vec{\nabla} n$, de pression $\vec{\nabla} p$, de température $\vec{\nabla} T$, de vitesse $\vec{\nabla} \vec{v}$ ou de force $\vec{\nabla} F$:

$$\Phi_i = \vec{A}_i \cdot \vec{\nabla} \ln T - \vec{B}_i : \vec{\nabla} \vec{v}_o + \sum_{j=1}^N \vec{C}_i^j \cdot \vec{d}_j \quad (3.10)$$

Les vecteurs \vec{A}_i et \vec{C}_i^j et les tenseurs \vec{B}_i s'écrivent sous la forme de combinaisons linéaires finies de polynômes de Sonine $S^{(n,m)}(x)$ d'ordre n (x étant la vitesse réduite) dont les propriétés mathématiques permettent d'aboutir à un système d'équations linéaires. Les coefficients de transport peuvent s'exprimer à partir des solutions obtenues selon l'ordre d'approximation choisi pour le développement des polynômes.

	Diffusion	Viscosité	Conductivité thermique	Conductivité électrique
Unité	m ² / s	kg / m / s	W / m / K	S / m
Transport	particules	quantité de mouvement moyenne	énergie cinétique moyenne	Charges électriques
Cause	concentration	Vitesse	température	potentiel électrique
Flux	$J_z = -D \frac{\partial m_i}{\partial z}$	quantité de mouvement $p_{zy} = -\eta \frac{\partial u_y}{\partial z}$	chaleur $q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}$	densité courant $J = \sigma \cdot E_z$
Coefficient	$D = \frac{1}{3} \cdot \ell \cdot \langle v \rangle$	$\eta = \frac{1}{3} \cdot n M \ell \cdot \langle v \rangle$	$\kappa = \frac{1}{3} \cdot n M \ell \cdot C_v \cdot \langle v \rangle$	$\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{q^2}{n M \langle v \rangle}$

Tableau 3.3 : Coefficients de transport à l'ordre zéro [Hi1].

A l'ordre zéro, les expressions des coefficients de transport sont données dans le *tableau 3.3* où M représente la masse molaire, p la pression, d le diamètre pour une particule élémentaire, n la densité volumique de l'espèce, $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne telle que $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ et ℓ le libre parcours moyen défini par $\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \cdot p \pi d^2}$.

2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique mesure la capacité d'un plasma à conduire le courant. La mobilité des électrons étant supérieure à celle des ions, ce coefficient se calcule généralement en considérant uniquement la contribution des électrons. Le transfert des charges électriques étant principalement dû aux électrons, la conductivité électrique est obtenue à partir du système d'équation linéaire relatif aux collisions entre électrons et particules lourdes ce qui simplifie considérablement le problème en supprimant le calcul des intégrales de collisions entre particules lourdes. Ainsi, la conductivité électrique s'écrit à partir de l'approximation à l'ordre 3 de la méthode de Chapman-Enskog sous la forme [De5, De6] :

$$\sigma(T) = \frac{3}{2} e^2 n_e^2 \left[\frac{2\pi}{m_e k_B T} \right]^{1/2} \cdot \frac{\begin{vmatrix} q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} q_{ej}^{00} & q_{ej}^{01} & q_{ej}^{02} \\ q_{ej}^{10} & q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{20} & q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}} \quad (3.11)$$

avec n_e et m_e la densité et la masse des électrons, q_{ej}^{mn} les fonctions d'intégrales de collision données par Devoto [De5] ou Bonnefoi [Bo2] et reportées dans le *tableau 3.4*.

La relation (3.11) n'est qu'une approximation négligeant l'effet des ions négatifs. En effet, lorsque ces derniers ont capturé l'ensemble des électrons par attachement, ils assurent avec les ions positifs le transport de charge. Toutefois, ce phénomène se produit bien souvent pour des températures inférieures à 2000K pour lesquelles la conductivité électrique peut être supposée nulle. Pour obtenir un courant électrique à des températures si faibles, les électrons doivent se mouvoir principalement dans une direction, ceci pouvant se faire sous l'application d'un champ électrique exerçant une force sur les électrons pour les diriger dans une direction préférentielle. En l'absence de champ électrique, les électrons sont certes mobiles, mais leur mouvement se fait au hasard. Pour un électron se déplaçant dans une direction, un autre ira dans la direction opposée, le tout sans déplacement de charge.

Les variations de la conductivité électrique en fonction de la température et de la pression sont représentées sur la *figure 3.1* pour un plasma d'argon et la *figure 3.2* pour un plasma d'air. L'allure de la conductivité électrique est conforme à celles publiées dans la littérature avec trois caractéristiques principales : une forte augmentation pour des températures inférieures à 10000K suivie d'une variation quasi-linéaire (l'échelle logarithmique est trompeuse) puis d'un « plateau » pour des températures supérieures à 25000K; des valeurs peu différentes suivant le gaz étudié pour des températures supérieures à 10000K ; une augmentation en fonction de la pression jusqu'à une température limite où le phénomène s'inverse.

$q_{ej}^{00} = 8\pi \cdot n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i_e}}^N n_j \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)}$
$q_{ej}^{01} = 8\pi \cdot n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i_e}}^N n_j \cdot \left(\frac{5}{2} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - 3 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} \right)$
$q_{ej}^{02} = 8\pi \cdot n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i_e}}^N n_j \left(\frac{35}{8} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 6 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} \right)$
$q_{ej}^{11} = 8\pi \sqrt{2} n_e^2 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,2)} + 8\pi \cdot n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i_e}}^N n_j \left(\frac{25}{4} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - 15 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 12 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} \right)$
$q_{ej}^{12} = 8\pi \sqrt{2} n_e^2 \left(\frac{7}{4} \bar{\Omega}_{ee}^{(2,2)} - 2 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,3)} \right) + 8\pi \cdot n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i_e}}^N n_j \left(\frac{175}{16} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 57 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} - 30 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,4)} \right)$
$q_{ej}^{22} = 8\pi \sqrt{2} n_e^2 \left(\frac{77}{16} \bar{\Omega}_{ee}^{(2,2)} - 7 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,3)} + 5 \bar{\Omega}_{ee}^{(2,4)} \right) +$ $8\pi \cdot n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i_e}}^N n_j \left(\frac{1225}{64} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + \frac{399}{2} \bar{\Omega}_{ej}^{(1,3)} - 210 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,4)} + 90 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,5)} \right)$

i_e représente l'indice de l'électron.

Tableau 3.4 : expressions des fonctions q_{ej}^{mn} [De6]

Où n_j représente la densité de l'espèce j , i_e l'indice correspondant à l'électron et $\overline{\Omega}_{ej}^{(\ell,s)}$ l'intégrale de collision électron-particule (\AA^2).

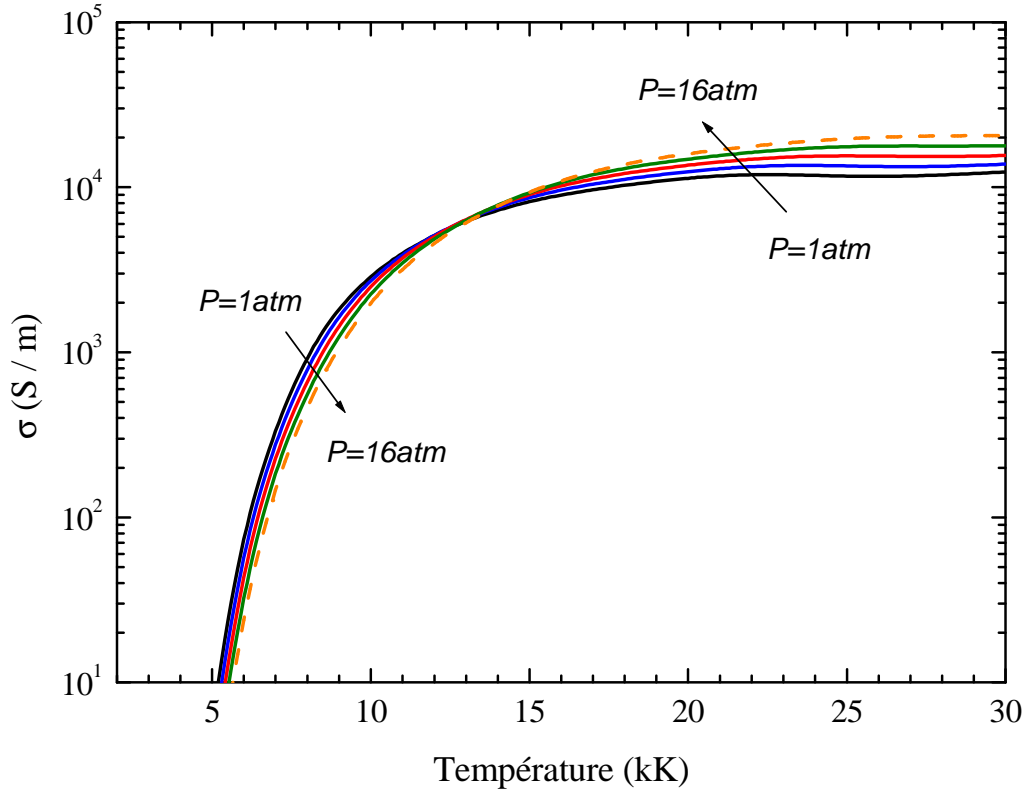


Figure 3.1. Conductivité électrique d'un plasma d'argon à l'équilibre.

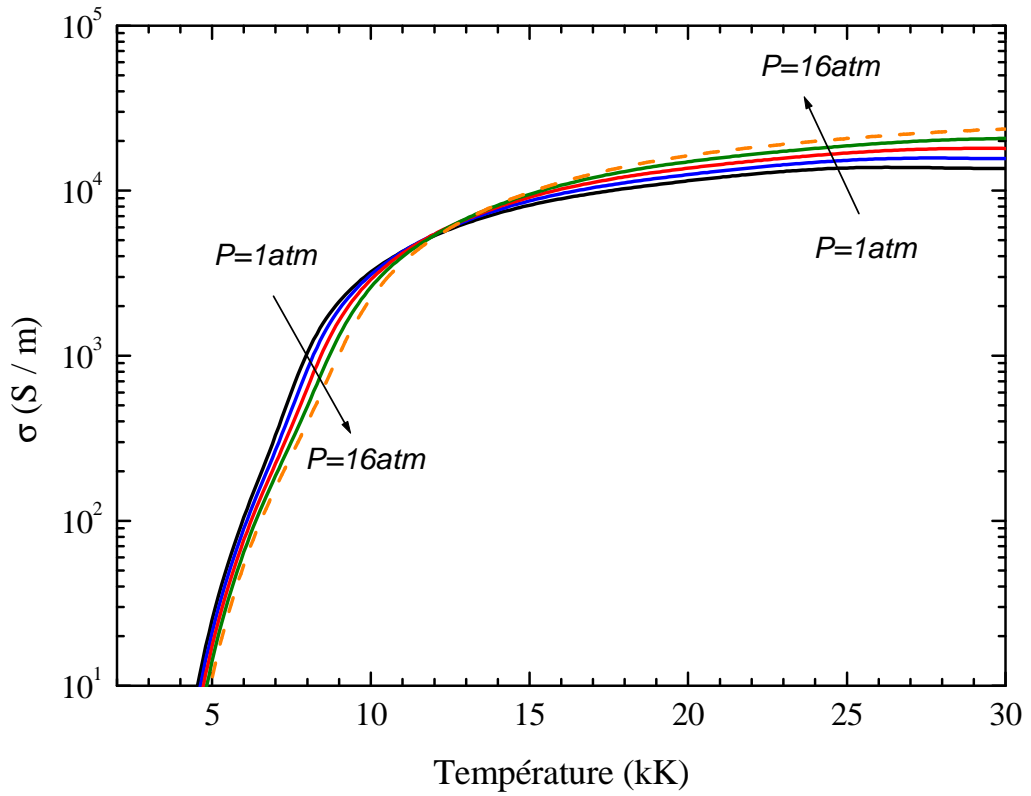


Figure 3.2. Conductivité électrique d'un plasma d'air à l'équilibre.

Pour des températures inférieures à 10000K, les collisions électron-neutre ont une forte influence sur le comportement de la conductivité électrique. Pour ces températures, la densité électronique varie rapidement suite aux phénomènes d'ionisation (la conductivité électrique est proportionnelle au carré de cette densité dans cette gamme de température). Les valeurs prises sont d'autant plus grandes à basse température que les espèces constituant le gaz ont une énergie d'ionisation faible.

Pour des températures supérieures à 10000K, la conductivité électrique atteint des valeurs proches pour la plupart des gaz ou mélanges. Les collisions entre particules chargées régies par l'attraction Coulombienne deviennent majoritaires entraînant une densité électronique croissante puis quasi-constante pour un nombre de collisions sans cesse décroissant. Ce phénomène provoque alors un « plateau » que l'on observe bien dans le cas d'un plasma d'argon ou d'un plasma d'air pour des températures supérieures à 25000K. Lorsque des écarts sont observés par comparaison avec la littérature, ces derniers sont le plus souvent dus aux sections efficaces caractéristiques des interactions Coulombiennes électron-ion, des valeurs plus faibles entraînant une conductivité électrique plus élevée.

Enfin, pour des températures inférieures à une température limite ($T \approx 13000K$ pour l'argon et $T \approx 12000K$ pour l'air), la conductivité électrique diminue lorsque la pression augmente alors que ce phénomène s'inverse au-delà de cette température. Ce comportement s'explique par l'analyse de la variation de la densité électronique dans un premier temps, et celle de la mobilité électronique dans un second temps. En dépit du fait que la densité électronique augmente continuellement avec la pression pour une température fixée, les courbes de la conductivité électrique se croisent alors que les principales collisions élastiques impliquant les électrons (responsables de leur mobilité) changent : à basse température nous avons principalement des collisions de type électron-neutre alors qu'à plus haute température, les collisions électron-ions sont prédominantes. Les réactions d'ionisation sont alors réalisées pour des températures plus grandes lorsque la pression augmente.

2.3 Viscosité

La viscosité est reliée au transport de la quantité de mouvement et ne dépend, en première approximation, que des collisions entre particules lourdes. Elle s'écrit sous la forme [Hi1] :

$$\eta(T) = - \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & \dots & H_{1\mu} & X_1 \\ & H_{22} & H_{ij} & \dots & \dots \\ & \dots & H_{ii} & \dots & \dots \\ H_{\mu 1} & \dots & \dots & H_{\mu\mu} & X_\mu \\ X_1 & \dots & \dots & X_\mu & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11} & \dots & \dots & H_{1\mu} \\ \dots & H_{22} & H_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & H_{ii} & \dots \\ H_{\mu 1} & \dots & \dots & H_{\mu\mu} \end{vmatrix}} \quad (3.12)$$

Avec μ le nombre d'espèces considérées dans le milieu, X_i la fraction molaire de l'espèce i . A partir des viscosités des gaz purs η_i et des gaz binaires η_{ij} , les éléments matriciels H_{ii} et H_{ij} s'expriment sous la forme :

$$\bullet H_{ii} = \frac{X_i^2}{\eta_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{\mu} \left(\frac{2X_i X_k}{\eta_{ik}} \cdot \frac{M_i M_k}{(M_i + M_k)^2} \cdot \left[\frac{5\overline{\Omega}_{ij}^{(1,1)}}{3\overline{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} + \frac{M_k}{M_i} \right] \right) \quad (3.13)$$

$$\bullet H_{ij} = -\frac{2X_i X_j}{\eta_{ij}} \cdot \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \cdot \left[\frac{5\overline{\Omega}_{ij}^{(1,1)}}{3\overline{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} - 1 \right] \quad i \neq j \quad (3.14)$$

$$\bullet \eta_{ij} = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{2 \left(\frac{M_i M_j}{M_i + M_j} \right) T}}{\overline{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \quad (3.15)$$

Avec $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ l'intégrale de collision (en \AA^2), M_i la masse molaire de l'espèce i en unité de masse atomique ($1u=1,66055 \cdot 10^{-27}$ kg), η_i la viscosité d'un gaz pur en (kg/m/s) et η_{ij} la viscosité d'un gaz binaire en (kg/m/s).

Nous avons représenté sur les *figures 3.3 et 3.4* la variation de la viscosité d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air en fonction de la température et de la pression. On retrouve la forme caractéristique de la viscosité : une courbe en « cloche » présentant un maximum (parfois plusieurs maxima) situé à des températures correspondant au phénomène de première ionisation. La viscosité reflète donc la transition d'un plasma neutre ou partiellement ionisé vers un plasma totalement ionisé. Pour mieux comprendre le comportement de la viscosité, il faut également noter que celle-ci varie pour un gaz pur selon $\sqrt{\text{Masse} \cdot \text{Temperature}} / \overline{\Omega}_{ij}^{(2,2)}$ ce qui donne un rôle primordial aux sections efficaces de transfert de quantité de mouvement.

Pour des températures inférieures aux températures de première ionisation, la viscosité du plasma est contrôlée par les collisions entre particules neutres atomiques et moléculaires puis entre particules atomiques neutres uniquement lorsque les molécules se dissocient ($\sim 3500\text{K}$ pour O_2 , $\sim 7500\text{K}$ pour N_2 à la pression atmosphérique). Elle augmente alors en \sqrt{T} puisqu'elle dépend très peu des intégrales de collision. Pour des températures supérieures aux températures de première ionisation ($\sim 10500\text{K}$ pour l'air et l'argon), c'est-à-dire quand les ions deviennent majoritaires dans le plasma suite aux différentes ionisations, la viscosité diminue en fonction de la température. Cette chute s'explique non seulement par la diminution des diffusions binaires, mais aussi par les interactions entre particules chargées (forces coulombiennes) pour lesquelles les intégrales de collision correspondantes sont nettement plus élevées. Suivant le type de gaz, cette décroissance peut s'amorcer plus tôt en température lorsque les énergies d'ionisation des espèces neutres le constituant sont plus faibles (cuivre, argent, aluminium, fer...) ou beaucoup plus tard pour des énergies d'ionisation élevées (hélium par exemple). Dans le cas d'un plasma d'argon ou d'air, les énergies d'ionisation des espèces atomiques neutres étant proches, on observe un seul maximum pour des températures voisines de 10000K pour la pression atmosphérique et 13000K pour 16atm . Pour des mélanges composés de plusieurs gaz, la viscosité présente parfois plusieurs maxima dont les positions et les amplitudes dépendent à la fois des

proportions du mélange et des énergies d'ionisation des diverses espèces neutres le constituant.

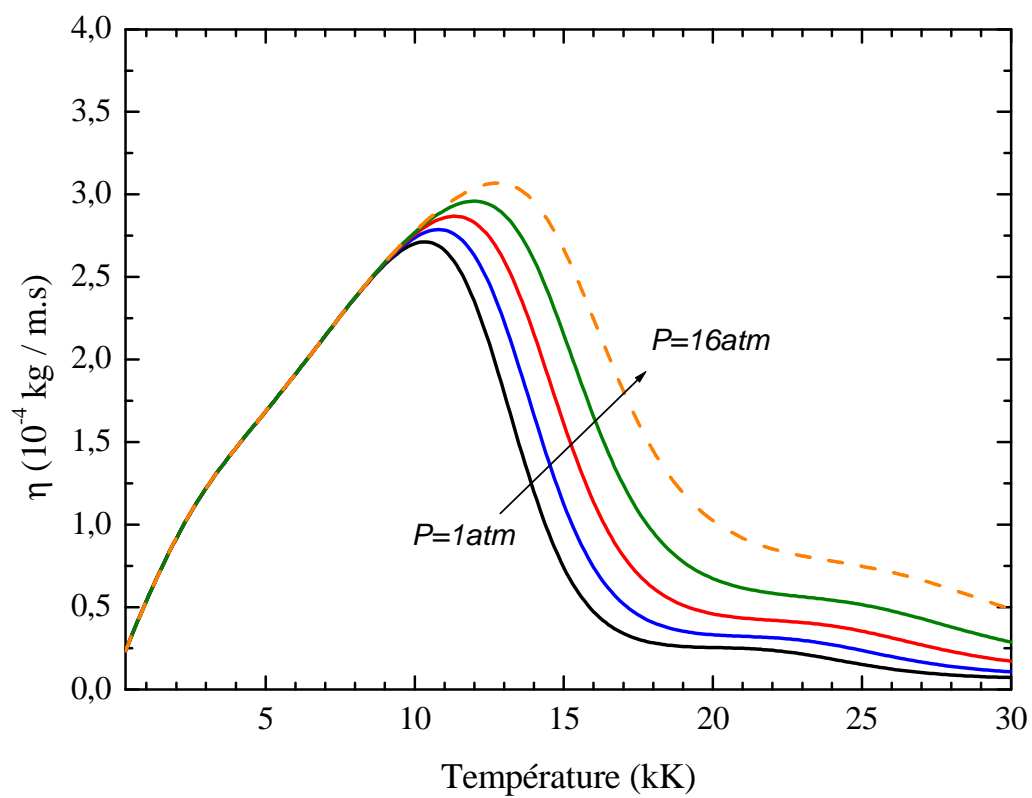


Figure 3.3. Viscosité d'un plasma d'argon à l'équilibre.

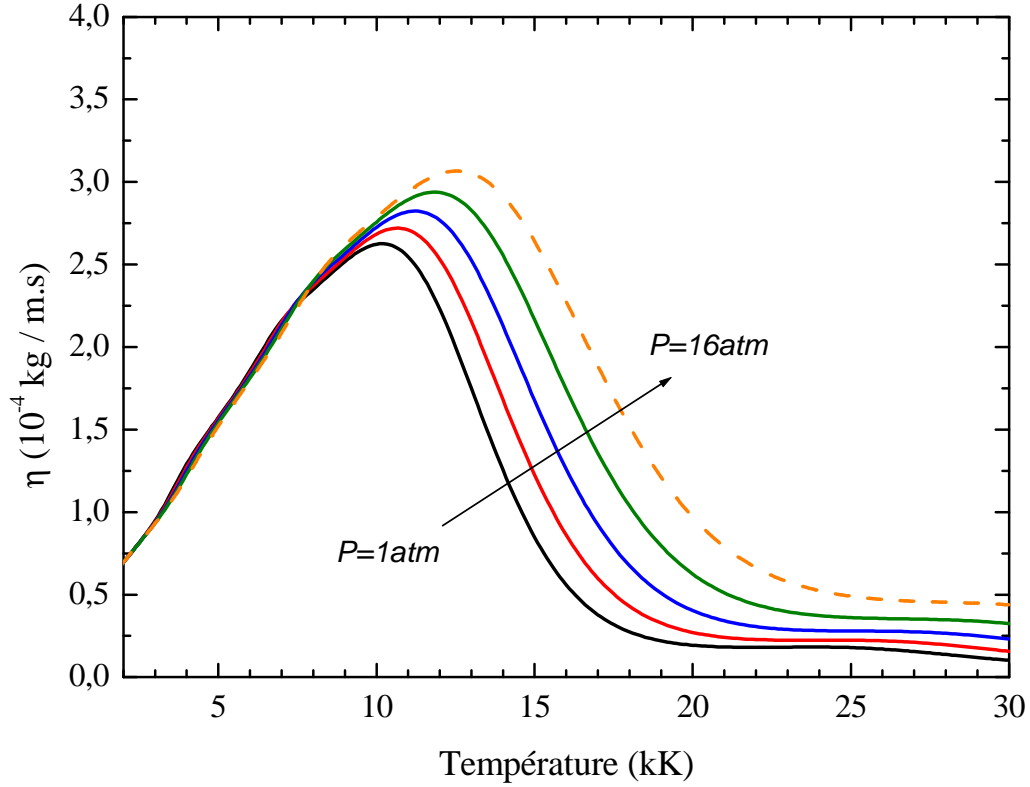


Figure 3.4. Viscosité d'un plasma d'air à l'équilibre.

D'après les relations (3.13) et (3.14), la viscosité dépend également de la pression à travers les fractions molaires X_i . Nous savons d'après la composition d'un plasma à l'équilibre que l'augmentation de la pression retarde les phénomènes d'ionisation et de dissociation. Nous savons également que la somme des densités augmente avec la pression pour une température fixée. Par conséquent, l'augmentation de la densité des espèces neutres entraîne des valeurs plus importantes de la viscosité et le déplacement vers les hautes températures de son maximum (ou de ses maxima).

La comparaison des sources bibliographiques montre très souvent un excellent accord pour les faibles températures étant donné le seul paramètre clé qu'est la température. Pour des températures proches ou supérieures à celle du maximum, les différences avec la littérature sont parfois plus prononcées. Deux raisons peuvent expliquer ces écarts : la première serait l'oubli de certaines molécules dans le calcul de la composition qui modifierait les densités des espèces neutres et par conséquent surestimerait l'amplitude du maximum [Mu4]; la seconde serait due à des jeux d'intégrales de collision différentes dont les valeurs dépendent du potentiel choisi pour caractériser le type de collision. Ce choix serait alors responsable des écarts observés aux températures intermédiaires lorsque les intégrales de collision électron-neutre et neutre-neutre sont concernées, et aux températures plus élevées lorsqu'il s'agit des intégrales de collision neutre-ions (interactions Coulombiennes).

2.4 Conductivité thermique.

La conductivité thermique κ d'un plasma thermique représente sa capacité à conduire la chaleur. Définie par la loi de Fourier $\vec{q} = \kappa \vec{\nabla} T$ où \vec{q} est le flux de chaleur et $\vec{\nabla} T$ le gradient de la température, elle s'écrit comme la somme de trois termes : la conductivité thermique κ_{tr} due à la translation des particules lourdes et des électrons, la conductivité

thermique κ_{reac} due aux diverses réactions chimiques, et la conductivité thermique κ_{int} due aux énergies internes, soit :

$$\kappa(T) = \kappa_{\text{tr}}(T) + \kappa_{\text{reac}}(T) + \kappa_{\text{int}}(T) \quad (3.16)$$

2.4.1 Conductivité thermique de translation.

La conductivité thermique de translation est due aux énergies de translation des particules et ne considère que leur mouvement sans vibration ni rotation, les particules étant représentées par des sphères. Les collisions élastiques entre particules assurent alors le transfert de l'énergie cinétique. Devoto [De5] calcule la conductivité thermique de translation en découplant la contribution du mouvement de translation des particules lourdes κ_{tr}^h de celle des électrons κ_{tr}^e .

L'expression de la conductivité thermique de translation des particules lourdes est obtenue par une approximation à l'ordre 2 de la méthode de Chapman-Enskog [Mu1]. Le mouvement de translation des particules lourdes décrit par κ_{tr}^h est indépendant des propriétés des électrons ce qui donne peu d'importance aux collisions électron-particule lourde sur la fonction de distribution des particules lourdes mais beaucoup plus sur la fonction de distribution des électrons. Pour les électrons, la conductivité thermique de translation κ_{tr}^e est obtenue par approximation à l'ordre 3 de la méthode de Chapman-Enskog dans le but d'obtenir des résultats satisfaisants suite à la faible masse des électrons [De6]. Cette expression fait intervenir la température, les densités de particules et les intégrales de collision effectives de chaque interaction binaire associant au moins un électron. Ces deux conductivités thermiques de translation s'écrivent sous la forme :

$$\kappa_{\text{tr}}^h(T) = 4 \cdot \frac{\begin{vmatrix} L_{11} & L_{1\mu} & X_1 \\ \dots & L_{ii} & L_{ij} & \dots \\ L_{\mu 1} & \dots & L_{\mu\mu} & X_\mu \\ X_1 & \dots & X_\mu & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1\mu} \\ \dots & L_{ii} & \dots \\ L_{\mu 1} & \dots & L_{\mu\mu} \end{vmatrix}} \quad \text{et} \quad \kappa_{\text{tr}}^e(T) = \frac{75}{8} n_e^2 k_B \left(\frac{2\pi k_B T}{m_e} \right)^{1/2} \frac{q_{ej}^{22}}{q_{ej}^{11} q_{ej}^{22} - (q_{ej}^{12})^2} \quad (3.17)$$

où les termes $q_{ej}^{(\ell,s)}$ sont ceux déjà reportés dans le *tableau 3.3*. Les coefficients L_{ij} sont donnés par Muckenfuss [Mu1] pour un milieu composé de μ espèces tels que :

$$\bullet L_{ii} = -4 \frac{X_i^2}{K_{ii}} - \sum_{k=2}^{\mu} \left[\frac{2X_i X_k}{K_{ik} \cdot (M_i + M_k)^2} \cdot \frac{\overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)}}{\overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)}} \cdot \left(\frac{15}{2} M_i^2 + \frac{25}{4} M_k^2 - 3M_k^2 \frac{5\overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} - 4\overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)}}{\overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)}} + 4M_i M_k \frac{\overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)}}{\overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)}} \right) \right] \quad (3.18)$$

$$\bullet L_{ij} = \frac{2X_i X_j}{K_{ij}} \cdot \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \cdot \frac{\overline{\Omega}_{ij}^{(1,1)}}{\overline{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \cdot \left[\frac{55}{4} - 3 \frac{5\overline{\Omega}_{ij}^{(1,2)} - 4\overline{\Omega}_{ij}^{(1,3)}}{\overline{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} - 4 \frac{\overline{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}{\overline{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \right] \quad (3.19)$$

Avec $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ l'intégrale de collision, M_i la masse molaire de l'espèce i en unité de masse atomique ($1u = 1,66055 \cdot 10^{-27}$ kg), X_i sa fraction molaire, K_{ii} et K_{ij} respectivement la conductivité thermique de translation d'un gaz pur et celle d'un mélange binaire [Hi1] :

$$K_{ij} = 8,3224 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_{ij}^{(2,2)}} \left(\frac{M_i + M_j}{2M_i M_j} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

2.4.2 Conductivité thermique de réaction.

La conductivité thermique de réaction représente une part essentielle de la conductivité thermique totale. Elle caractérise le transport d'énergie par dissociation et recombinaison des molécules ou par ionisation des espèces. La chaleur peut alors être transportée soit par collision élastique soit sous forme d'enthalpie chimique. Afin de ne pas surestimer la conductivité thermique de réaction, Butler et Brokaw [Bu2] en 1957 propose de considérer chacune des réactions indépendamment les unes des autres. Pour une phase gazeuse contenant μ espèces chimiques constituées à partir de p éléments, il existe $M = \mu - p$ réactions chimiques possibles. κ_{reac} s'exprime alors au premier ordre de la méthode de Chapman-Enskog par :

$$\kappa_{\text{reac}}(T) = -\frac{1}{RT^2} \cdot \frac{\begin{vmatrix} A_{p+1,p+1} & A_{p+1,\mu} & \Delta H_{p+1} \\ \dots & A_{ii} & A_{ij} & \dots \\ A_{\mu,p+1} & \dots & A_{\mu,\mu} & \Delta H_{\mu} \\ \Delta H_{p+1} & \Delta H_i & \Delta H_{\mu} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{p+1,p+1} & \dots & A_{p+1,\mu} \\ \dots & A_{ii} & \dots \\ A_{\mu,p+1} & \dots & A_{\mu,\mu} \end{vmatrix}} \quad (3.21)$$

Avec R la constante des gaz parfaits (8,31448 J/K/mol), P la pression du milieu (Pa), ΔH_i la variation de l'enthalpie liée à la formation de l'espèce i , $p+1$ l'indice de la première des M réactions chimiques et μ le nombre d'espèces considérées dans le milieu, a_{jk} les coefficients stœchiométriques de l'espèce k dans la $j^{\text{ème}}$ réaction, X_k la fraction molaire de l'espèce k et $D_{k\ell}$ le coefficient de diffusion binaire (espèces k et ℓ). Les termes matriciels A_{ij} se calculent à partir de la somme de quatre incréments [Bu3] dont on ne retient que le premier terme dans les publications :

$$\bullet A_{ij} = A_{ji} = \sum_{k=1}^{\mu-1} \sum_{\ell=k+1}^{\mu} \left(\frac{RT}{PD_{k\ell}} \right) X_{\ell} X_k \left[\frac{a_{ik}}{X_k} - \frac{a_{i\ell}}{X_{\ell}} \right] \left[\frac{a_{jk}}{X_k} - \frac{a_{j\ell}}{X_{\ell}} \right] \quad (3.22)$$

$$\bullet D_{ij} = \frac{2,628 \cdot 10^{-2}}{P} \cdot \frac{T^{3/2}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} \left(\frac{M_i + M_j}{2M_i M_j} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

2.4.3 Conductivité thermique interne.

Enfin, la conductivité thermique interne représente la libération ou le stockage d'énergie sous forme d'énergie potentielle, le transport par excitation ou désexcitation des atomes et des molécules sur des niveaux électroniques de rotation et de vibration liés à l'existence des degrés de liberté internes des particules constituant le gaz. Selon Hirschfelder [Hi1], elle s'écrit par extension de la théorie d'Eucken [Eu1] formulée pour un gaz pur à partir

de la conductivité interne de chaque constituant $(\kappa_{\text{int}})_i$ dont l'expression est donnée par Vanderslice [Va1], en fonction de la masse molaire X_i de l'espèce i et des coefficients de diffusion binaires D_{ii} et D_{ij} . Au premier ordre d'approximation de la méthode Chapman-Enskog, nous obtenons :

$$\kappa_{\text{int}}(T) = \sum_{i=2}^{\mu} \frac{\frac{PD_{ii}}{RT} \cdot \left(Cp_i - \frac{5}{2}R \right)}{1 + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^{\mu} \frac{D_{ii}}{D_{ij}} \cdot \frac{X_j}{X_i}} \quad (3.24)$$

avec

$$Cp_i = \frac{\partial \Delta H_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{5}{2}RT + RT^2 \frac{\partial \log(Q_i^{\text{int}})}{\partial T} \right) \quad (3.25)$$

où R est la constante des gaz parfait, Cp_i la chaleur spécifique de la $i^{\text{ème}}$ espèce, μ le nombre d'espèces considérées dans le milieu, ΔH_i la variation de l'enthalpie de la réaction i et Q_i^{int} la fonction de partition interne de l'espèce i .

2.4.4 Cas d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air

Les figures 3.5 et 3.6 montrent la variation de la conductivité thermique d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air en fonction de la température et de la pression.

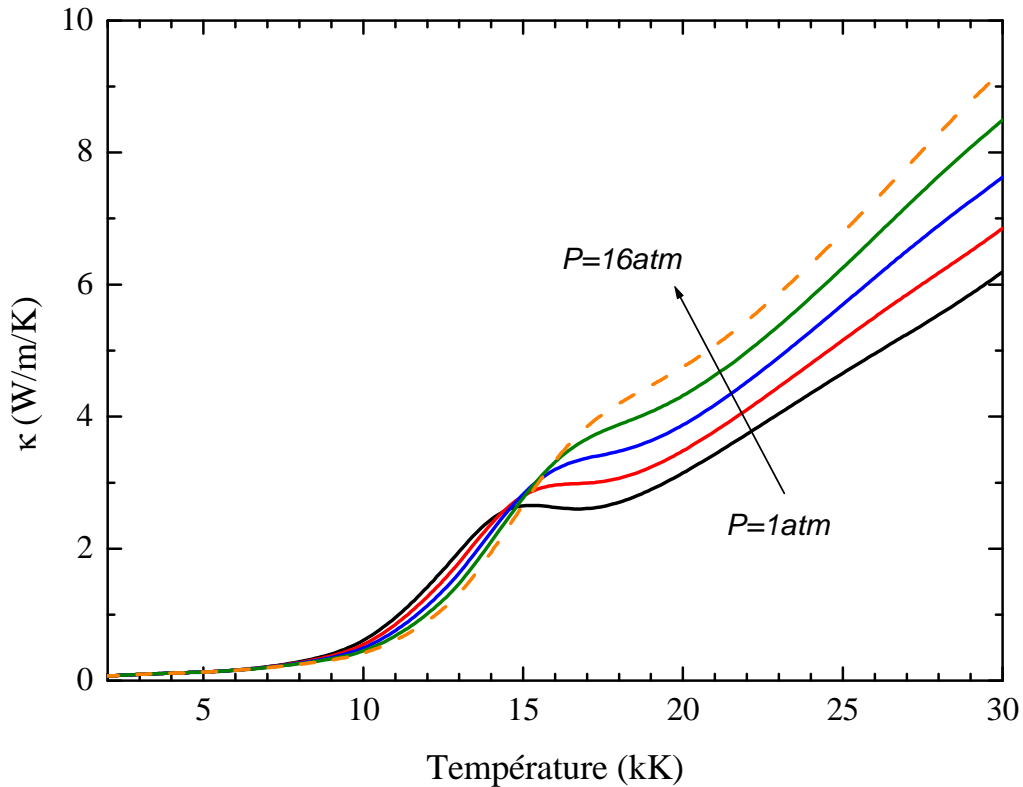


Figure 3.5. Conductivité thermique d'un plasma d'argon à l'équilibre.

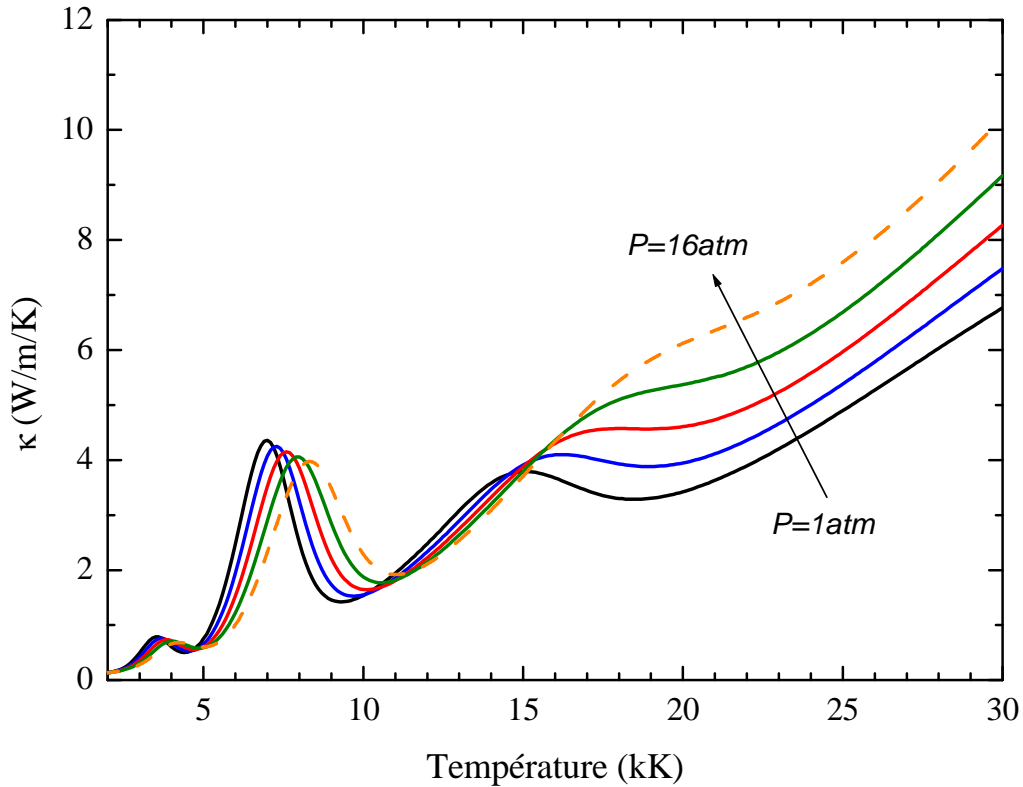


Figure 3.6. Conductivité thermique d'un plasma d'air à l'équilibre.

Nous retrouvons là encore un résultat classique de la littérature avec un comportement de la conductivité thermique que l'on peut découper en trois zones de températures :

- une première zone à très faibles températures ($T < 3000\text{K}$) où la conductivité thermique est principalement dominée par la conductivité thermique de translation des particules lourdes et la conductivité thermique interne ce que l'on explique simplement par la présence majoritaire de ces espèces dans le plasma ;
- une seconde zone correspondant à des températures intermédiaires ($3000 < T < 20000\text{K}$) où la conductivité thermique dépend des deux contributions précédentes mais surtout de la conductivité thermique de réaction responsable de la présence de « pics » dans cette gamme de température pour des pressions proches de la pression atmosphérique. Ces « pics » similaires à ceux observés pour la chaleur spécifique à pression constante sont également représentatifs des phénomènes de dissociation dans un premier temps puis des phénomènes de d'ionisation dans un second temps. Ces différentes ionisations engendrent une augmentation de la densité des électrons dans le plasma qui entraîne des valeurs de plus en plus importantes pour la conductivité thermique de translation des électrons et du même coup de la conductivité thermique totale. Lorsque l'on compare la conductivité thermique issue des diverses données de la littérature dans cette gamme de température, les écarts observés sur les pics de dissociation et d'ionisation sont généralement justifiés par la méthode de calcul des intégrales de collision, la conductivité thermique de réaction variant approximativement en $1/\Omega_{X-X}^{(1,1)}$ lorsqu'elle est associée aux phénomènes de dissociation, et en $1/\Omega_{X^+-X}^{(1,1)}$ pour les phénomènes d'ionisation. De plus, la conductivité thermique des gaz purs, qui est une fonction en T^*M pour des

températures supérieures à 10000K [So1], présente des valeurs supérieures les unes par rapport aux autres lorsque la masse du gaz est plus grande. La comparaison de la conductivité thermique d'un plasma d'air et d'un plasma d'argon pour une pression donnée confirme cette observation.

- une dernière zone correspondante aux températures élevées pour lesquelles la conductivité thermique de translation des électrons représente la part essentielle de la conductivité thermique totale. Pour de telles températures, les collisions s'effectuent entre particules chargées devenues majoritaires dans le plasma. Certains écarts avec la littérature sont donc possibles quand les espèces chargées prises en compte dans la composition ne sont pas les mêmes (ou en nombre différent) ou que les intégrales de collision correspondantes sont calculées différemment.

On remarque également que la conductivité thermique dépend de la pression avec un décalage des pics de dissociation et d'ionisation vers les hautes températures ainsi qu'une diminution de leur amplitude lorsque la pression augmente. Les raisons d'un tel comportement sont identiques à celles déjà mentionnées pour justifier les variations du C_p en fonction de la pression (cf Ch.2).

III – Coefficients de transport d'un plasma à deux températures

On dénombre à ce jour plusieurs approches permettant le calcul des coefficients de transport d'un plasma à deux températures.

La première fut celle de Hirschfelder [Hi1] utilisée dans les années 1950 et maintenant abandonnée. Elle permet notamment de comparer les nombreuses mesures de viscosité, conductivité électrique et conductivité thermique dans les gaz purs.

La seconde fut celle de Devoto développée en 1965 [De4] puis modifiée par Bonnefoi en 1983 [Bo2], dans laquelle la contribution des électrons est découplée de celles des particules lourdes. Les expressions de Devoto-Bonnefoi deviennent alors une solution acceptable pour calculer les propriétés de transport d'un plasma hors équilibre comme le font Kruger [Kr2] ou Daybelge [Da3] en présence d'un champ magnétique. Cette approche nécessite l'introduction d'une température des électrons notée T_e différente de celle du reste du gaz constitué des particules lourdes notée T_g . En effet, si nous considérons une collision binaire e-neutre ou e-ion, on peut supposer qu'après la collision, la quantité de mouvement et la vitesse des particules lourdes (neutre ou ion) restent sensiblement inchangées contrairement à la quantité de mouvement de l'électron qui peut varier de façon significative. Ainsi dans le cas d'un gaz partiellement ionisé et pour la majorité des propriétés, la contribution des particules lourdes peut être calculée indépendamment de celle des électrons, et inversement. Pour les électrons, il est alors possible de calculer la conductivité électrique, la conductivité thermique de translation et la viscosité des électrons en fonction de T_e . Pour les particules lourdes, les conductivités thermiques internes et de translation ainsi que la viscosité des particules lourdes sont des fonctions de T_g . La plus grande difficulté concerne alors la conductivité thermique de réaction qui fait intervenir des réactions de dissociation fonctions de T_g et d'ionisation fonctions à la fois de T_e et de T_g .

Kolesnikov montre au début des années 70 [Ko1] que ce découplage de l'énergie ne permet plus de traiter correctement la diffusion thermique car les vitesses de diffusion ne respectent plus la conservation de la masse. Le premier modèle développé à deux

températures qui respecte les phénomènes de diffusion est publié par Kolesnikov en 1974. Les électrons et les particules lourdes ayant des temps de relaxation différents, plusieurs auteurs constatent également les limites de la méthode de Chapman-Enskog [Pe2] pour traiter les propriétés de transport d'un plasma à deux températures. Au début des années 90, Degond et Lucquin-Desreux partent donc de ce constat pour établir une nouvelle approche [De1, De2, Lu2]. En parallèle Ramshaw développe un nouveau modèle pour la diffusion [Ra0, Ra1].

Au début des années 2000, Rat [Ra3] publie à son tour une nouvelle approche qui permet cette fois-ci de tenir compte du couplage électrons-particules lourdes. Il reprend l'équation de Boltzmann et les équations de conservation pour aboutir à l'expression finale de la fonction de perturbation Φ_i . En 2004, Magin [Ma1] publie également une nouvelle approche adaptée aux plasmas en faible déséquilibre thermique.

Outre la théorie de Rat, la plupart des approches publiées dans la littérature s'accordent pour dire que les coefficients de transport peuvent se calculer à partir des expressions simplifiées de Devoto-Bonnefoi, hormis la conductivité thermique de réaction. Pour calculer celle-ci, plusieurs expressions sont disponibles dans la littérature sans que l'une d'elles fasse l'unanimité au sein de la communauté. Nous proposons donc dans cette partie de rappeler brièvement les approches de Devoto-Bonnefoi et Rat, la résolution de l'équation de Boltzmann par ces deux derniers aboutissant à une expression différente de la fonction de perturbation Φ_i . Nous présentons ensuite les expressions utilisées pour calculer les coefficients de transport d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air à deux températures. Afin de montrer la difficulté de calculer la conductivité thermique de réaction pour un plasma hors équilibre, nous rappelons les principales méthodes utilisées dans la littérature. Bien que l'approche de Rat soit récente et novatrice, les récents calculs réalisés par Ghorui [Gh1, Gh2] et Colombo [Co1] ou les récents modèles développés par Colombo [Co2] et Trelles [Tr1] montrent que les expressions simplifiées de Devoto-Bonnefoi sont amplement suffisantes pour déterminer les propriétés de transport à conditions de calculer les coefficients de diffusion d'après les travaux de Ramshaw et Chang [Ra0, Ra1]. Nous avons donc calculés les coefficients de transport d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air à deux températures selon la méthode de Devoto-Bonnefoi et les recommandations faites dans ces récentes études.

3.1 Résolution pour un plasma hors équilibre thermique.

3.1.1 Méthode sans couplage électrons-lourds : Devoto et Bonnefoi.

Cette approche considère les électrons et les particules lourdes séparément du fait de leurs masses respectives très différentes. Le transfert de charges électriques est assuré uniquement par les électrons alors que les particules lourdes sont responsables des transferts de quantité de mouvement. Comme la vitesse des électrons est nettement supérieure à celles des particules lourdes, Devoto réécrit l'équation de Boltzmann en supposant $\Phi_e \ll \Phi_{lourds}$ puisque la fonction Φ_{lourds} liées aux espèces lourdes varie plus lentement que celle des liée aux électrons Φ_e . On obtient alors des sous-systèmes d'équations linéaires indépendants les uns des autres dont Devoto ne conserve que ceux liés aux collisions électron-électron et lourds-lourds, les équations linéaires électron-lourds étant négligées. Partant de ces équations linéaires et montrant que la somme des vecteurs force de diffusion de chaque espèce (responsable de leur diffusion) n'est pas nul, Bonnefoi modifie en 1983 la théorie simplifiée de Devoto. Après développement, il réécrit les équations de conservation de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie cinétique propre aux électrons et aux particules lourdes :

- équation de continuité :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_o) = -\vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{V}_i) \quad (3.26)$$

- équation de conservation de quantité de mouvement :

$$\rho \frac{D\vec{v}_o}{Dt} = -\vec{\nabla} p - \vec{\nabla} \cdot \vec{p} + \sum_{i=1}^N n_i \vec{F}_i \quad (3.27)$$

- équation de conservation de l'énergie cinétique des électrons:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} n_e k_B \frac{DT_e}{Dt} = & \frac{3}{2} n_e k_B T_e \vec{\nabla} \cdot (n_e \vec{V}_e) - \vec{\nabla} \cdot \vec{q}_e - n_e m_e \vec{V}_e \cdot \frac{D\vec{v}_o}{Dt} + n_e \vec{V}_e \cdot \vec{F}_e - p_e \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_o \\ & - \vec{p}_e : \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_o + Q_e \end{aligned} \quad (3.28)$$

- équation de conservation de l'énergie cinétique des particules lourdes:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} (n - n_e) k_B \frac{DT_g}{Dt} = & \frac{3}{2} k_B T_h \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=2}^N n_i \vec{V}_i \right) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{q} - \vec{q}_e) - \sum_{i=2}^N n_i \vec{V}_i \cdot \vec{F}_i - (p - p_e) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_o \\ & - (\vec{p} - \vec{p}_e) : \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_o + \left(n_e m_e \vec{V}_e \cdot \frac{D\vec{v}_o}{Dt} - Q_e \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

avec

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_{v_i};$$

$$\vec{v}_o \text{ la vitesse moyenne du mélange telle que } \vec{v}_o = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N n_i m_i \vec{v}_i;$$

$$\vec{v}_i \text{ la vitesse moyenne de l'espèce } i \text{ telle que } \vec{v}_i = \frac{1}{n_i} \int \vec{v}_i f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{v}_i;$$

$$n_i \text{ le nombre densité de l'espèce } i \text{ telle que } n_i = \int f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{v}_i;$$

$$\vec{V}_i \text{ la vitesse particulière pour la température } T_i \text{ telle que } \vec{V}_i = \vec{v}_i - \vec{v}_o;$$

$$W_i = \left(\frac{m_i}{2k_B T_i} \right)^{\frac{1}{2}} \vec{V}_i \text{ la vitesse réduite pour la température } T_i;$$

$$Q_e = \sum_{i=2}^N \iiint \frac{1}{2} m_e (v_e^2 - v_i^2) (f_e f_i) (g b d b) (d\epsilon) (d\vec{v}_e d\vec{v}_i);$$

$$\text{et } p \text{ la pression totale du plasma telle que } p = \sum_{i=1}^N p_i \text{ avec } p_e = n_e k_B T_e \text{ et } p_{i>2} = n_i k_B T_g;$$

En supposant que les électrons relaxent vers une fonction de distribution maxwellienne à T_e et les particules lourdes vers une fonction de distribution maxwellienne à T_g , Bonnefoi obtient

les expressions de $\frac{Df_e^{(o)}}{Dt}$ et $\frac{Df_{i>1}^{(o)}}{Dt}$ à l'ordre zéro [Bo2]. La fonction Φ_i s'écrit alors sous la forme :

$$\Phi_i = \vec{A}_i \cdot \vec{\nabla} \ln T_g - \vec{B}_i : \vec{\nabla} \vec{v}_o + \sum_{j=1}^N \vec{C}_i^j \cdot \vec{d}_j + D_i Q_i^{(o)} \quad (3.30)$$

où \vec{A}_i et \vec{C}_i^j sont des vecteurs, \vec{B}_i un tenseur de second ordre et D_i un scalaire à déterminer.

3.1.2 Méthode avec couplage électrons-lourds : Rat

Rat montre dans ses travaux de thèse [Ra3] et ses nombreuses publications sur l'étude des coefficients de transport d'un plasma hors équilibre [Ra4, Ra5, Ra6, Ra7, Ra8, Ra9] que la théorie simplifiée de Devoto modifiée par Bonnefoi ne traite pas correctement la diffusion hors équilibre. Il propose alors une nouvelle approche dans laquelle il conserve néanmoins certaines hypothèses : collisions binaires élastiques, collisions indépendantes, isotropie des propriétés de transport et loi des gaz parfaits valable à la pression atmosphérique. Il dérive alors les vitesses de diffusion, le flux de chaleur des espèces et le tenseur de pression et montre finalement qu'il existe un gradient supplémentaire noté $\nabla \theta$ nécessaire à la définition des coefficients de diffusion d'un plasma hors équilibre (ici à deux températures). Ce terme $\nabla \theta$ permet de prendre en considération le couplage entre les électrons et les particules lourdes lors de la résolution des sous-systèmes d'équations linéaires ce que ne faisaient ni Devoto, ni Bonnefoi dans leurs travaux. Il reprend alors les mêmes développements que Bonnefoi en conservant ce terme $\nabla \theta$ pour aboutir finalement aux deux équations de Boltzmann suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{Df_e^{(o)}}{Dt} = f_e^{(o)} & \left[\left(W_e^2 - \frac{5}{2} \right) (\vec{V}_e \cdot \vec{\nabla} \ln T_g) + 2 \vec{W}_e^o \vec{W}_e : \vec{\nabla} \vec{v}_o + \frac{\vec{V}_e}{n_e k_B T_e} \cdot \vec{d}_e \right] \\ & + f_e^{(o)} \left[\frac{g_e}{n_e k_B T_g} \vec{V}_e \cdot \vec{\nabla} \ln \theta + \left(W_e^2 - \frac{5}{2} \right) \vec{V}_e \cdot \vec{\nabla} \ln \theta \right] \\ & + \frac{Q_e^{(o)} f_e^{(o)}}{n_e k_B T_e} \left(\frac{2}{3} W_e^2 - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{Df_{i>1}^{(o)}}{Dt} = f_{i>1}^{(o)} & \left[\left(W_i^2 - \frac{5}{2} \right) (\vec{V}_i \cdot \vec{\nabla} \ln T_g) + 2 \vec{W}_i^o \vec{W}_i : \vec{\nabla} \vec{v}_o + \frac{\vec{V}_i}{n_i k_B T_g} \cdot \vec{d}_i \right] \\ & + f_{i>1}^{(o)} \left[\frac{\theta g_i}{n_i k_B T_g} \vec{V}_i \cdot \vec{\nabla} \ln \theta \right] + \frac{Q_e^{(o)} f_{i>1}^{(o)}}{(n - n_i) k_B T_g} \left(1 - \frac{2}{3} W_i^2 \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

avec

$$g_e = \frac{x_e p (1 - x_e)}{(1 + x_e (\theta + 1))^2} \quad \text{et} \quad g_i = - \frac{x_i x_e p}{(1 + x_e (\theta + 1))^2} ;$$

$$\vec{d}_e = \frac{\rho_e}{\rho} \sum_{j=1}^N n_j \vec{F}_j - n_e \vec{F}_e + \left(\frac{\theta x_e}{(1 + x_e (\theta + 1))} - \frac{\rho_e}{\rho} \right) \vec{\nabla} p + \frac{\theta \cdot p}{(1 + x_e (\theta + 1))^2} \vec{\nabla} x_e ;$$

$$\vec{d}_i = \frac{\rho_i}{\rho} \sum_{j=1}^N n_j \vec{F}_j - n_i \vec{F}_i + \left(\frac{x_i}{(1+x_e(\theta+1))} - \frac{\rho_i}{\rho} \right) \vec{\nabla} p + \frac{p}{1+x_e(\theta+1)} \vec{\nabla} x_i - \frac{x_e(\theta-1)p}{(1+x_e(\theta+1))^2} \vec{\nabla} x_e ;$$

$$\text{et } Q_e^{(o)} = 4k_B n_e (T_g - T_e) \left(\frac{8\pi k_B T_e}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=2}^N n_j \frac{m_e}{m_j} \overline{\Omega_{ij}^{(1,1)}}$$

Ces expressions sont plus complexes que celles obtenues par la théorie simplifiée de Devoto par l'apparition d'un terme supplémentaire $\vec{\nabla} \ln \theta$ qui caractérise l'échange de masse, de quantité de mouvement et d'énergie entre les sous-systèmes composés d'électrons et de particules lourdes. La résolution finale des équations (3.31) et (3.32) permet d'écrire la fonction de perturbation Φ_i sous la forme :

$$\Phi_i = -\vec{A}_i \cdot \vec{\nabla} \ln T_g - \vec{B}_i : \vec{\nabla} \vec{v}_o + \sum_{j=1}^N \vec{C}_i^j \cdot \vec{d}_j + D_i Q_e^{(o)} + \sum_{j=1}^N g_j \vec{E}_i^j \cdot \vec{\nabla} \ln \theta - \vec{F}_i \cdot \vec{\nabla} \ln \theta \quad (3.33)$$

Ainsi, les coefficients de transport d'un plasma hors équilibre s'obtiennent à partir de nouvelles expressions synthétisées en *Annexe 3*.

3.2 Conductivité électrique d'un plasma à deux températures

Nous avons vu dans la partie précédente que la conductivité électrique σ d'un gaz partiellement ionisé, supposé à l'E.T.L., se calculait le plus souvent en négligeant la contribution des ions, c'est à dire en ne considérant que le courant dû aux électrons. Dans le cas d'un déséquilibre thermique, les ionisations sont favorisées et les captures électroniques défavorisées suite aux températures des électrons supérieures à celle des particules lourdes. Par conséquent, le rapport entre les densités électroniques et celles des ions augmente ce qui permet toujours de considérer un courant ionique négligeable pour la plupart des plasmas.

La conductivité électrique ne dépend donc que de la température de translation des électrons, des densités de particules et des intégrales de collision effectives de chaque interaction binaire associant au moins un électron :

$$\sigma_e(T_e, T_g) = \sigma_e(T_e) + \sigma_h(T_g) \cong \sigma_e(T_e) \quad (3.34)$$

Nous avons donc calculé la conductivité électrique d'un plasma à deux températures à partir de la relation (3.11) donnée à l'équilibre en remplaçant dans l'expression la température T par celle des électrons T_e [Bo2] :

$$\sigma(T_e) = \frac{3}{2} e^2 n_e^2(T_e) \cdot \left[\frac{2\pi}{m_e k_B T_e} \right]^{1/2} \cdot \frac{\begin{vmatrix} q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} q_{ej}^{00} & q_{ej}^{01} & q_{ej}^{02} \\ q_{ej}^{10} & q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{20} & q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}} \quad (3.35)$$

où les termes q_{ej}^{mn} (cf *tableau 3.3*) dépendent des intégrales de collision $\overline{\Omega}_{ej}^{(\ell,s)}$. Ces intégrales de collision, la densité électronique n_e et les densités des particules lourdes n_i intervenant dans le calcul des termes q_{ej}^{mn} sont calculées pour un θ fixé.

3.3 Viscosité d'un plasma à deux températures

Nous avons vu précédemment que la viscosité totale d'un plasma à l'équilibre ne dépendait pas des électrons en première approximation. Pour un plasma à deux températures, cette hypothèse reste valable, la viscosité des particules lourdes ne dépendant alors que des températures de translation, des masses et des densités des particules lourdes, et des intégrales de collision entre particules lourdes. Le lecteur pourra néanmoins se reporter aux travaux d'Aubreton [Au2] et Bonnefoi [Bo2] concernant l'expression de la viscosité liée aux électrons.

Pour calculer la viscosité d'un plasma à deux températures, la méthode la plus simple consiste donc à appliquer la relation (3.12) dans laquelle il suffit de remplacer la température T d'un plasma à l'équilibre par la température des particules lourdes T_g . Pour notre calcul, nous lui avons préféré la relation fournie par Bonnefoi [Bo2] et récemment reprise par Ghorui [Gh1, Gh2] et Colombo [Co1] :

$$\eta(T_g) = -\frac{5}{2} \sqrt{2\pi k_B T_g} \cdot \begin{vmatrix} \hat{q}_{ij}^{00} & \hat{q}_{ij}^{01} & \hat{q}_{ij}^{02} & n_i \sqrt{m_i} \\ \hat{q}_{ij}^{10} & \hat{q}_{ij}^{11} & \hat{q}_{ij}^{12} & 0 \\ \hat{q}_{ij}^{20} & \hat{q}_{ij}^{21} & \hat{q}_{ij}^{22} & 0 \\ n_j & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (3.36)$$

Avec \hat{q}_{ij}^{mn} les blocs matriciels définis par Bonnefoi [Bo2] et reportés dans le *tableau 3.5* dans lequel n_j représente la densité de l'espèce j et $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ l'intégrale de collision particule-particule (en \AA^2).

$\hat{q}_{ij}^{00} = 8\pi n_i \cdot \frac{m_i}{m_j} \cdot \sum_{k=2}^N \left[\frac{n_k \sqrt{m_k}}{(m_i + m_k)^{3/2}} \cdot \left(\frac{10}{3} m_j \cdot \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} \cdot (\delta_{ij} - \delta_{jk}) + 2 m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} \cdot (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \right) \right]$
$\hat{q}_{ij}^{01} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^2 \cdot \sum_{k=2}^N \left[\frac{n_k m_k^{3/2}}{(m_i + m_k)^{5/2}} \cdot \left(\left(\frac{35}{3} \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - 14 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right) \cdot m_j \cdot (\delta_{ij} - \delta_{jk}) \right. \right. \\ \left. \left. + (7 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} - 8 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)}) \cdot m_k \cdot (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \right) \right]$
$\hat{q}_{ij}^{02} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^3 \cdot \sum_{k=2}^N \left[\frac{n_k m_k^{5/2}}{(m_i + m_k)^{7/2}} \cdot \left((\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot m_j \cdot \left(\frac{105}{4} \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - 63 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} + 36 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot m_k \cdot \left(\frac{63}{4} \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} - 36 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)} + 20 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,4)} \right) \right) \right]$
$\hat{q}_{ij}^{10} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right) \cdot \hat{q}_{ij}^{01}$

$\hat{q}_{ij}^{11} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^2 \sum_{k=2}^N \frac{n_k m_k^{1/2}}{(m_i + m_k)^{7/2}} \cdot \left[\begin{aligned} &(\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{140}{6} m_j^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} + \frac{245}{6} m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - 98 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right) \\ &+ 64 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} + 24 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,3)} \\ &+ (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{154}{6} m_j^2 m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} + \frac{147}{6} m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} \right) \\ &- 56 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)} + 40 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,4)} \end{aligned} \right]$
$\hat{q}_{ij}^{12} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^3 \sum_{k=2}^N \frac{n_k m_k^{3/2}}{(m_i + m_k)^{9/2}} \cdot \left[\begin{aligned} &(\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(105 m_j^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} + \frac{735}{8} m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - \frac{504}{4} m_j^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1323}{4} m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} + 414 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} + 108 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,3)} \right. \\ &\quad \left. - 180 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,4)} - 120 m_j m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,4)} \right) \\ &+ (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{924}{8} m_j^2 m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} + \frac{441}{8} m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} - 132 m_j^2 m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)} \right. \\ &\quad \left. - 189 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)} + 250 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,4)} - 120 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,5)} \right) \end{aligned} \right]$
$\hat{q}_{ij}^{20} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right)^2 \cdot \hat{q}_{ij}^{02} \quad \text{et} \quad \hat{q}_{ij}^{21} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right) \cdot \hat{q}_{ij}^{12}$
$\hat{q}_{ij}^{22} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^3 \sum_{k=2}^N \frac{n_k m_k^{1/2}}{(m_i + m_k)^{11/2}} \cdot \left[\begin{aligned} &(\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{2520}{32} m_j^5 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} + \frac{15120}{32} m_j^3 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{6615}{32} m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - \frac{4536}{4} m_j^3 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{3969}{4} m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} + 756 m_k^2 m_j^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} + 1863 m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} \right. \\ &\quad \left. + 252 m_j^3 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,3)} + 486 m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,3)} - 1620 m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,4)} \right. \\ &\quad \left. - 1080 m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,4)} + 540 m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,5)} + 720 m_j m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,5)} \right) \\ &+ (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{4536}{32} m_j^4 m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} + \frac{16632}{32} m_j^2 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} + \frac{3969}{32} m_k^5 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} \right. \\ &\quad \left. - 1188 m_j^2 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)} - 567 m_k^5 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)} + 780 m_j^2 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,4)} \right. \\ &\quad \left. + 1125 m_k^5 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,4)} + 96 m_j^2 m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(4,4)} - 1080 m_k^5 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,5)} - 420 m_k^5 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,6)} \right) \end{aligned} \right]$

L'indice $i, j, k=1$ est réservé aux électrons.

Tableau 3.5 : expressions des fonctions \hat{q}_{ij}^{mn} [De5].

3.4 Conductivité thermique d'un plasma à deux températures

Dans un plasma en déséquilibre thermique, il devient impossible de définir une conductivité thermique totale lorsque T_e et T_g sont des variables indépendantes car le flux total de chaleur présente deux composantes distinctes que sont le flux de chaleur des électrons \vec{q}_e et le flux de chaleur des particules lourdes \vec{q}_h :

$$\vec{q} = \vec{q}_e + \vec{q}_h = -\kappa_e \vec{\nabla} T_e - \kappa_h \vec{\nabla} T_g \quad (3.37)$$

κ_e et κ_h étant les conductivités thermiques dues aux électrons et aux particules lourdes. Pour un plasma à deux températures, il faut donc déterminer pour chaque type de conductivité thermique, c'est à dire pour chaque type de transfert de flux de chaleur (par translation, par réaction et par degré de liberté interne), une composante électronique et/ou une composante due aux particules lourdes. Cela ne pose pas de problème pour les conductivités thermiques interne et de translation. Par contre, la communauté se divise concernant le calcul de

conductivité thermique de réaction puisque l'on recense plusieurs théories dont les trois principalement utilisées sont rappelées dans cette partie.

3.4.1 Conductivité thermique de translation des électrons

Nous avons vu à l'équilibre que la conductivité thermique de translation due aux électrons ne dépendait que des électrons et que son expression faisait intervenir la température, les densités de particules et les intégrales de collision de chaque interaction binaire associant au moins un électron. Ces intégrales de collisions n'étant pas fonction de la température des particules lourdes T_g , la conductivité thermique de translation des électrons pour un plasma à deux températures présente donc la même expression qu'à l'équilibre (3.17) avec pour température celle des électrons T_e [Co1, Gh1, Gh2] :

$$\kappa_{tr}^e(T) = \frac{75}{8} n_e^2 k_B \left(\frac{2\pi k_B T_e}{m_e} \right)^{1/2} \frac{q_{ej}^{22}}{q_{ej}^{11} q_{ej}^{22} - (q_{ej}^{12})^2} \quad (3.38)$$

3.4.2 Conductivité thermique de translation des lourds

Nous avons vu à l'équilibre que Muckenfuss et Curtiss [Mu1] exprimait la conductivité thermique de translation des lourds en fonction de la température, de la pression, des densités et des masses des particules lourdes et des intégrales de collision associant deux particules lourdes. Par conséquent, l'introduction d'une température électronique T_e différente de celle du reste du gaz T_g n'affecte pas l'expression de la conductivité thermique de translation des lourds qui n'est finalement fonction que de T_g . Calculer ce coefficient consiste donc à reprendre l'expression (3.17) définie à l'équilibre en remplaçant la température T par la température de translation des particules lourdes T_g . L'autre méthode consiste à appliquer l'expression fournie par Devoto [De5] reprises de nombreuses fois [Bo2, Gh1, Gh2]:

$$\kappa_{tr}^h(T_g) = -\frac{75}{8} k_B \frac{(2\pi k_B T_g)^{1/2}}{|q|} \begin{vmatrix} q_{ij}^{00} & q_{ij}^{10} & q_{ij}^{20} & 0 \\ q_{ij}^{10} & q_{ij}^{11} & q_{ij}^{21} & n_i \\ q_{ij}^{20} & q_{ij}^{12} & q_{ij}^{22} & 0 \\ 0 & \frac{n_j}{\sqrt{m_j}} & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (3.39)$$

Où les termes q_{ij}^{mp} sont fournis par Bonnefoi [Bo2] et reportés dans le *tableau 3.6*.

$q_{ij}^{00} = 8\pi \sum_{k=2}^N \left[\frac{n_k \sqrt{m_i}}{\sqrt{m_i + m_k}} \cdot \bar{\Omega}_{ik}^{(1,1)} \cdot \left(n_i \cdot \sqrt{\frac{m_k}{m_j}} \cdot (\delta_{ij} - \delta_{jk}) - n_j \cdot \frac{\sqrt{m_k m_j}}{m_i} \cdot (1 - \delta_{ik}) \right) \right]$
$q_{ij}^{01} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{3/2} \sum_{k=2}^N \left[\frac{n_k m_k^{3/2}}{(m_i + m_k)^{3/2}} \cdot \left(\frac{5}{2} \bar{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - 3 \bar{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right) \cdot (\delta_{ij} - \delta_{jk}) \right]$
$q_{ij}^{02} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{5/2} \sum_{k=2}^N \left[\frac{n_k m_k^{5/2}}{(m_i + m_k)^{5/2}} \cdot (\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{35}{8} \bar{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{\Omega}_{ik}^{(1,2)} + 6 \bar{\Omega}_{ik}^{(1,3)} \right) \right]$

$q_{ij}^{10} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right) \cdot q_{ij}^{01}$	
$q_{ij}^{11} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{3/2} \sum_{k=2}^N \frac{n_k m_k^{1/2}}{(m_i + m_k)^{5/2}} \cdot \left(\begin{aligned} &(\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{30}{4} m_j^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} + \frac{25}{4} m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - 15 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right) \\ &+ (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot 4 m_j m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} \end{aligned} \right)$	
$q_{ij}^{12} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{5/2} \sum_{k=2}^N \frac{n_k m_k^{3/2}}{(m_i + m_k)^{7/2}} \cdot \left(\begin{aligned} &(\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{420}{16} m_j^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} + \frac{175}{16} m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - \frac{63}{2} m_j^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{195}{8} m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} + 57 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} - 30 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,4)} \right) \\ &+ (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot (14 m_j m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} - 16 m_j m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,3)}) \end{aligned} \right)$	
$q_{ij}^{20} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right)^2 \cdot q_{ij}^{02} \text{ et } q_{ij}^{21} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right) \cdot q_{ij}^{12}$	
$q_{ij}^{22} = 8\pi \cdot n_i \cdot \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{5/2} \sum_{k=2}^N \frac{n_k m_k^{1/2}}{(m_i + m_k)^{9/2}} \cdot \left(\begin{aligned} &(\delta_{ij} - \delta_{jk}) \cdot \left(\frac{1400}{64} m_j^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} + \frac{5880}{64} m_j^2 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} \right. \\ &\quad + \frac{1225}{64} m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,1)} - \frac{1764}{8} m_j^2 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} \\ &\quad - \frac{735}{8} m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,2)} + 162 m_k^2 m_j^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} + \frac{399}{2} m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,3)} \\ &\quad \left. - 210 m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,4)} + 90 m_k^4 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,5)} + 24 m_j^2 m_k^2 \overline{\Omega}_{ik}^{(3,3)} \right) \\ &+ (\delta_{ij} + \delta_{jk}) \cdot \left(28 m_j^3 m_k \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} + 49 m_j m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,2)} - 112 m_j m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(1,5)} \right. \\ &\quad \left. + 80 m_j m_k^3 \overline{\Omega}_{ik}^{(2,4)} \right) \end{aligned} \right)$	

L'indice i=1 est réservé aux électrons, n_j représente la densité de l'espèce j et $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ l'intégrale de collision particule-particule.

Tableau 3.6 : expressions des fonctions q_{ij}^{mp} [De5].

3.4.3 Conductivité thermique interne

Nous avons vu précédemment que la conductivité thermique interne d'un gaz dépendait essentiellement des particules lourdes et très peu des électrons. La littérature s'accorde donc pour dire qu'il suffit de calculer ce coefficient à partir de son expression définie à l'équilibre (3.24) dans laquelle la température T doit être remplacée par la température des particules lourdes T_g [Gh2] :

$$\kappa_{\text{int}}(T_g) = \sum_{i=2}^{\mu} \frac{\frac{PD_{ii}}{RT} \cdot \left(Cp_i - \frac{5}{2} R \right)}{1 + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^{\mu} \frac{D_{ii}}{D_{ij}} \cdot \frac{X_j}{X_i}} \quad (3.40)$$

avec

$$Cp_i = \frac{\partial \Delta H_i}{\partial T_g} = \frac{\partial}{\partial T_g} \left(\frac{5}{2} RT_g + RT_g^2 \frac{\partial \log(Q_i^{\text{int}})}{\partial T_g} \right) \quad (3.41)$$

3.4.4 Conductivités thermiques de réaction et conductivités thermiques totales

La conductivité thermique de réaction représente la contribution due aux réactions chimiques (dissociation, ionisation) intervenant dans le plasma. Elle ne peut pas être calculée dans le seul cadre de la théorie de Chapman-Enskog puisque celle-ci ne tient compte que des collisions élastiques. Elle joue un très grand rôle dans le transfert d'énergie pour les mélanges de gaz réactifs. Pour une température et une pression données, une molécule peut se dissocier en deux constituants. Ces deux éléments de la réaction diffusent et peuvent se recombiner dans les régions froides de la décharge en libérant ainsi leur enthalpie de recombinaison. Réciproquement les molécules ainsi obtenues vont diffuser vers les zones chaudes de la décharge. De même, pour des températures suffisamment élevées, les atomes et les molécules vont subir les phénomènes d'ionisation dont il faut également tenir compte. Les produits d'une réaction endothermique, telle que la dissociation ou l'ionisation, peuvent diffuser et se recombiner par la réaction inverse qui est exothermique, contribuant ainsi à la diffusion de l'énergie interne dans la décharge. Contrairement aux autres coefficients de transport, il devient impossible dans ce cas de projeter l'expression obtenue pour l'équilibre au cas d'un plasma à deux températures. En effet, les transferts de quantité de chaleur par réaction impliquent des dissociations ne faisant intervenir que des particules lourdes alors que les ionisations et les captures électroniques font intervenir à la fois des électrons et des particules lourdes. Deux approches sont alors possibles : considérer les températures T_e et T_g comme indépendantes l'une de l'autre ou non indépendantes dont le rapport est représenté par le paramètre θ . Dans cette étude nous avons considéré la seconde approche.

Alors que la littérature montre une cohérence dans les expressions utilisées pour calculer les conductivités thermiques de translation et internes, la viscosité et la conductivité électrique pour un plasma à deux températures, aucune méthode de calcul à ce jour ne fait l'unanimité pour le calcul de la conductivité thermique de réaction. Par conséquent, il existe autant de façons de calculer la conductivité thermique totale d'un plasma hors équilibre que de théorie élaborée pour traiter la conductivité thermique de réaction. Nous présenterons dans un premier temps l'approche de Bonnefoi [Bo2] qui permet de calculer la conductivité thermique (réaction et totale) sans donner la possibilité de calculer la part liée aux électrons et celle liée aux particules lourdes. Cependant, avec quelques hypothèses supplémentaires, nous montrerons qu'il est possible d'obtenir ces expressions pour permettre leur utilisation dans les modèles. Dans un deuxième temps, nous présenterons les travaux de Ghorui [Gh2] qui définit deux conductivités thermiques de réaction (κ_r^e relative au flux des électrons $\vec{q}_r^e = -\kappa_r^e \vec{\nabla} T_e$ et κ_r^h relative au flux des particules lourdes $\vec{q}_r^h = -\kappa_r^h \vec{\nabla} T_g$) et calcule la conductivité thermique totale du plasma par leur somme. Le lecteur pourra se reporter à l'Annexe 3 pour l'expression de la conductivité thermique totale obtenue selon la méthode de Vincent Rat.

3.4.4.1 Méthode de Devoto-Bonnefoi

Dans leur approche, Devoto et Bonnefoi considère les deux températures T_e et T_g comme des variables non indépendantes, permettant ainsi de lier les gradients de température au déséquilibre θ :

$$\vec{\nabla} T_e = \theta \vec{\nabla} T_g \quad (3.42)$$

Cette hypothèse facilite le calcul de la conductivité thermique de réaction lorsque les variations de θ par rapport aux coordonnées d'espace sont négligeables vis à vis des variations de température. On définit alors le coefficient κ_r par le flux de réaction suivant [Bo2]:

$$\vec{q}_r = -\kappa_r \cdot \vec{\nabla} T_e \quad (3.43)$$

Bonnefoi calcule alors le flux total de réaction comme la somme des flux de réaction des électrons et des particules lourdes :

$$\vec{q}_r = \vec{q}_r^e + \vec{q}_r^h = -\kappa_r^e \vec{\nabla} T_e - \kappa_r^h \vec{\nabla} T_g = -(\kappa_r^e + \frac{\kappa_r^h}{\theta}) \vec{\nabla} T_e \quad (3.44)$$

Il advient :

$$\kappa_r = \kappa_r^e + \frac{\kappa_r^h}{\theta} \quad (3.45)$$

Pour un nombre total de v constituants et p constituants élémentaires, il existe un nombre $M=v-p$ de réactions à prendre en compte. Dans le cas d'un plasma d'argon par exemple, nous avons 2 constituants indépendants que sont les atomes Ar et les électrons, et 3 réactions définissant tous les autres constituants (Ar^+ , Ar^{++} , Ar^{+++}). On définit alors les coefficients stoechiométriques a_{mi} des constituants i dans une réaction m , les M lois d'actions de masse faisant intervenir les potentiels chimiques μ_i :

$$\sum_{k=1}^v a_{mk} \mu_k = 0 \quad ; \quad m = 1, \dots, M \quad (3.46)$$

Les coefficients stoechiométriques α_{mi} sont définis comme ceux des constituants indépendants i dans une réaction m écrite en fonction des seuls p constituants indépendants. Les M équations des potentiels chimiques μ_i s'écrivent alors :

$$\sum_{k=1}^p \alpha_{mk} \mu_k - \mu_m = 0 \quad ; \quad m = 1, \dots, M \quad (3.47)$$

A partir de ces considérations, le développement donné par Bonnefoi [Bo2] permet d'écrire M équations de la forme :

$$a_{m1} \theta \vec{\nabla} \ln p_1 + \sum_{l=2}^p a_{ml} \vec{\nabla} \ln p_l + \sum_{i=1}^M a_{mi} \vec{\nabla} \ln p_i = \frac{\theta \Delta h_{mm}^*}{k_B T_e^2} \vec{\nabla} T_e ; \quad m = 1, \dots, M \quad (3.48)$$

où p_i est la pression partielle de l'espèce i et Δh_m^* la variation d'enthalpie engendrée par la réaction m . κ_r peut alors se mettre sous la forme [Bo2]:

$$\kappa_r(T_e) = -\frac{\theta}{k_B T_e^2} \cdot \frac{\begin{vmatrix} 0 & n_1 \Delta h_1 & \cdots & n_M \Delta h_M \\ \Delta h_1^* & A_{1,1} & \cdots & A_{1,M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta h_M^* & A_{M,1} & \cdots & A_{M,M} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{1,1} & \cdots & A_{1,M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{M,1} & \cdots & A_{M,M} \end{vmatrix}} \quad (3.49)$$

Les variations d'enthalpie de chaque réaction m étant définies par :

$$\Delta h_m = \sum_{k=1}^p \alpha_{mk} h_k - h_m \quad \text{et} \quad \Delta h_m^* = \sum_{k=1}^v a_{mk} h_k \quad (3.50)$$

Les expressions des coefficients A_{nm} étant :

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \frac{a_{n1} \theta}{D_{ee}} \alpha_{m1} \frac{x_n}{x_1} \\ &+ \sum_{i=2}^p a_{ni} \frac{x_n}{D_{in}} + \sum_{i=2}^p \sum_{k=2}^v a_{ni} \alpha_{ml} \frac{x_n}{x_i} \frac{x_k}{D_{ik}} - \sum_{i=2}^p \sum_{k=2}^v a_{nk} \alpha_{mk} \frac{x_n}{D_{ik}} \\ &+ \sum_{i=p+1}^v a_{ni} \frac{x_n}{D_{in}} - \sum_{i=p+1}^v \sum_{k=2}^v a_{ni} \alpha_{mk} \frac{x_n}{D_{ik}} \\ &- \sum_{j=2}^v a_{nn} \frac{x_j}{D_{nj}} \end{aligned} \quad (3.51)$$

où $v = M + p$, X_i représente la fraction molaire du constituant i. D_{ij} représente le coefficient de diffusion binaire entre les espèces i et j alors que D_{ee} représente le coefficient de diffusion ordinaire électron-électron qui se calcule à la troisième approximation de la méthode de Chapman-Enskog. L'expression de D_{ee} est fournie par Ferziger et Kaper [Fe1] ou Curtiss [Cu1] (à ne pas confondre avec la définition plus couramment employée [Hi1] qui n'utilise pas les mêmes expressions concernant les flux de diffusion) :

$$\text{Avec} \quad D_{ij}(T_g) = \frac{2,628 \cdot 10^{-2}}{P} \cdot \frac{T_g^{3/2}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} \left(\frac{M_i + M_j}{2M_i M_j} \right)^{1/2} \quad \text{pour } i, j > 1. \quad (3.52)$$

et

$$D_{ee}(T_e) = \frac{3n_e}{2} \left(\frac{2\pi k_B T_e}{m_e} \right)^{1/2} \frac{\begin{vmatrix} q_{ee}^{11} & q_{ee}^{12} \\ q_{ee}^{21} & q_{ee}^{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} q_{ee}^{00} & q_{ee}^{01} & q_{ee}^{02} \\ q_{ee}^{10} & q_{ee}^{11} & q_{ee}^{12} \\ q_{ee}^{20} & q_{ee}^{21} & q_{ee}^{22} \end{vmatrix}} \quad (3.53)$$

m_e étant la masse de l'électron, n_e la densité numérique des électrons et q_{ee}^{mp} les coefficients reportés dans le *tableau 3.4*.

Pour calculer la conductivité thermique totale lorsque les températures T_e et T_g sont couplées (non indépendantes), Bonnefoi définit les flux totaux de chaleur relatifs aux électrons et aux particules lourdes sous la forme :

$$\vec{q}_e = -(\kappa_{tr}^e + \kappa_r^e) \vec{\nabla} T_e = -\theta (\kappa_{tr}^e + \kappa_r^e) \vec{\nabla} T_g \quad (3.54)$$

$$\vec{q}_h = -(\kappa_{int} + \kappa_{tr}^h + \kappa_r^h) \vec{\nabla} T_g = -(\kappa_{int} + \kappa_{tr}^h + \kappa_r^h) \frac{\vec{\nabla} T_e}{\theta} \quad (3.55)$$

De ces deux relations, il en déduit le flux total comme étant la sommation des deux précédents flux ramenés au même gradient de température, soit :

$$\vec{q} = \vec{q}_h + \vec{q}_e = -(\kappa_{tr}^h + \kappa_{int} + \theta \kappa_{tr}^e + \theta \kappa_r^e) \vec{\nabla} T_g \quad (3.56)$$

Ou

$$\vec{q} = \vec{q}_h + \vec{q}_e = -\left(\frac{\kappa_{tr}^h}{\theta} + \frac{\kappa_{int}}{\theta} + \kappa_{tr}^e + \kappa_r^e\right) \vec{\nabla} T_e \quad (3.57)$$

On peut noter que les relations (3.56) ou (3.57) ne permettent pas de calculer les flux de chaleur propres aux électrons et aux particules lourdes mais un flux total de chaleur puisque Bonnefoi ne donne pas l'expression exacte des termes κ_r^e et κ_r^h . Cependant et selon la gamme de température étudiée, il est possible d'écrire ces deux flux \vec{q}_h et \vec{q}_e .

Pour les basses températures, lorsque la densité des électrons est faible (à des températures plus faibles que celles correspondant aux réactions d'ionisation), on peut admettre qu'il intervient majoritairement des réactions de dissociation. Par conséquent, les collisions s'effectuent essentiellement entre particules lourdes ce qui leur confère plus d'importance par rapport aux électrons. Nous pouvons alors considérer que la conductivité thermique totale de réaction est entièrement liée à celle des particules lourdes :

$$\kappa_r(T_e) = \kappa_r^e(T_e) + \frac{\kappa_r^h(T_e)}{\theta} \cong \frac{\kappa_r^h(T_e)}{\theta} \quad (3.58)$$

Comparée aux conductivités thermiques de translation des particules lourdes et à la conductivité thermique interne, la conductivité thermique de réaction totale n'aura de l'influence que par les pics de dissociation dont les densités des espèces seront non négligeables. Ainsi les réactions faisant intervenir des électrons pour de telles températures (ionisation moléculaire essentiellement) n'auront pas d'influence sur le flux de chaleur des particules lourdes. Si au moins une des trois inégalités suivantes est toujours vérifiée (à basse température avant toute ionisation) : $\kappa_{int} \gg \kappa_r^e$; $\kappa_{tr}^h \gg \kappa_r^e$; $\kappa_r \gg \kappa_r^e$, ce flux de chaleur peut donc s'écrire sous la forme:

$$\vec{q}_h \cong -(\kappa_{int} + \kappa_{tr}^h + \theta \kappa_r) \vec{\nabla} T_g \quad (3.59)$$

Pour les électrons, il paraît légitime de supposer que la conductivité thermique de réaction associée aux électrons reste inférieure à la conductivité thermique de translation des électrons, soit :

$$\vec{q}_e \cong -\kappa_{tr}^e \vec{\nabla} T_e \quad (3.60)$$

Pour les hautes températures, la conductivité thermique de réaction dépend fortement des réactions d'ionisation qui font intervenir à la fois les particules lourdes et les électrons. Le problème est donc plus délicat à traiter. Pour cela, reprenons la définition du flux thermique de réaction en fonction des vitesses de diffusion :

$$\vec{q}_r = -\sum_{i=1}^N n_i h_i \vec{V}_i \quad (3.61)$$

n_i , h_i et \vec{V}_i étant la densité de particule, l'enthalpie particulière et la vitesse moyenne de diffusion de l'espèce i . Dans le cas d'un plasma d'argon constitué d'électrons notés e , d'ions Ar^+ et de neutres Ar , une seule réaction existe et le flux de réaction vaut alors :

$$\vec{q}_r = -n_e h_e \vec{V}_e - n_{Ar^+} h_{Ar^+} \vec{V}_{Ar^+} - n_{Ar} h_{Ar} \vec{V}_{Ar} \quad (3.62)$$

Sachant que la conservation de l'espèce chimique implique :

$$n_{Ar^+} \vec{V}_{Ar^+} + n_{Ar} \vec{V}_{Ar} = \vec{0} \quad (3.63)$$

Le flux s'écrit finalement :

$$\vec{q}_r = -n_e h_e \vec{V}_e - n_{Ar^+} (h_{Ar^+} - h_{Ar}) \vec{V}_i = -\kappa_{r,e} \vec{\nabla} T_e - \kappa_{r,h} \vec{\nabla} T_g \quad (3.64)$$

Si l'on considère la vitesse de diffusion des électrons proportionnelle au gradient de température des électrons et celle des particules lourdes proportionnelle de gradient de température des particules lourdes, le facteur de proportionnalité étant le même (en remarquant que la diffusion ambipolaire implique une vitesse identique pour les électrons et les ions mais que l'on suppose fonction d'un gradient de température différent dans les deux cas), nous pouvons écrire :

$$\frac{\kappa_r^e}{n_e h_e} = \frac{\kappa_r^h}{n_{Ar^+} (h_{Ar^+} - h_{Ar})} \quad (3.65)$$

Soit :

$$\frac{\kappa_r^e}{\kappa_r^h} \cong \frac{\frac{5}{2} k T_e^2}{k_B T_g^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{Ar^+}^{\text{int}}}{\partial T_g} - \frac{\partial \ln Q_{Ar}^{\text{int}}}{\partial T_g} \right) + E_{ref, Ar^+} - \epsilon E_{ref, Ar}} \quad (3.66)$$

Sachant que les dérivées par rapport à la température des logarithmes népérien des fonctions de partition interne sont très faibles (< 0.001) et que les énergies de référence sont en valeurs numériques encore plus petites, on peut dire que :

$$\kappa_r \cong \kappa_r^e \quad \text{puisque} \quad \kappa_r^e \gg \kappa_r^h \quad (3.67)$$

Les flux s'écrivent alors :

$$\vec{q}_h \cong -\kappa_{tr}^h \vec{\nabla} T_g \quad \text{et} \quad \vec{q}_e \cong -(\kappa_{tr}^e + \kappa_r) \vec{\nabla} T_e \quad (3.68)$$

On montre ainsi, avec quelques hypothèses toutefois, que la conductivité thermique de réaction affecte en majorité le flux des électrons.

Ces raisonnements sont facilement extensibles au cas d'un mélange complexe qui présente des énergies d'ionisation suffisamment distinctes des énergies de dissociation pour que ces réactions ne se chevauchent pas trop, et dont les espèces les moins importantes d'un point de vue stoechiométrie sont plus facilement ionisables que les autres.

3.4.4.2 Méthode de Ghorui

Nous avons précisé dans le chapitre dédié au calcul des propriétés thermodynamiques que de récents travaux sur la modélisation des plasmas multi-températures imposaient une séparation des enthalpies et des chaleurs spécifiques dues aux particules lourdes et aux électrons pour mieux traiter les phénomènes de déséquilibre dans les plasmas. Par conséquent, nous avons calculé la conductivité thermique de réaction en découplant la part liée aux particules lourdes de celle liée aux électrons sur la base des travaux de Ghorui [Gh1]. Ce dernier exprime le flux d'une particule i dans un mélange multi-espèces à volume constant sous la forme suivante :

$$\vec{\Psi}_i = \frac{n}{\rho k_B T_i} \sum_{j=1}^v \frac{T_i}{T_j} m_j D_{ij}^a \vec{\nabla} p_j \quad (3.69)$$

Avec n la densité totale des v espèces, ρ la densité de masse du plasma ; T_i , p_i et m_i la température, la pression partielle et masse de la particule i , D_{ij}^a le coefficient de diffusion binaire ordinaire entre les deux particules i et j , corrigé des effets ambipolaires. Après plusieurs développements, l'expression du flux thermique total s'écrit finalement sous une forme comparable à celle de Bonnefoi (3.44) mais qui permet cette fois-ci de calculer séparément la conductivité thermique de réaction liée aux électrons et celle liée aux particules lourdes, telles que pour N_R réactions :

$$\kappa_r^e = \sum_{q=1}^{N_R} \Delta h_q \frac{n}{\rho k_B T_q} \sum_{j=1}^v \frac{T_q}{T_j} m_j D_{qj}^a \frac{\partial p_j}{\partial T_e} \quad \text{et} \quad \kappa_r^h = \sum_{q=1}^{N_R} \Delta h_q \frac{n}{\rho k_B T_q} \sum_{j=1}^v \frac{T_q}{T_j} m_j D_{qj}^a \frac{\partial p_j}{\partial T_h} \quad (3.70)$$

3.4.4.3 Méthode de calcul adoptée

D'après les relations précédentes dédiées au calcul des conductivités thermiques de réaction, il est nécessaire de calculer les coefficients de diffusion binaires D_{qj}^b , les coefficients

de diffusion binaires ordinaires D_{qj} puis les coefficients de diffusion binaires ordinaire ambipolaires D_{qj}^a .

Coefficients de diffusion binaires : nous avons recensé dans la littérature plusieurs relations permettant de calculer ces coefficients pour des milieux hors d'équilibre thermique : l'expression de Devoto [De5] pour l'équilibre où la température T est remplacée par T_{ij} et la masse m par la masse réduite μ_{ij} ; celle de Ghorui qui reprend les travaux de Ramsaw [Ra1] et calcule ces coefficients en fonction des intégrales de collision $\Omega_{ij}^{(\ell,s)}$ et de la pression totale du système ($p = \sum_i n_i k_B T_i$), celles de Colombo [Co2] et Rat [Ra8] qui font de même en fonction

des intégrales de collision $\bar{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ et de la densité totale du système, enfin celles de Belinov [Be5] qui différencie les collisions electron-atome et atome-atome. Conformément aux récents travaux de Rat qui préconise l'utilisation des expressions de Ramsaw, nous avons calculé les coefficients de diffusion binaires comme suit :

$$D_{ij}^b = \frac{3k_B^2 T_i T_j}{16 p m_{ij}^* \Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad \text{avec} \quad \Omega_{ij}^{(1,1)} = \left(\frac{k_B T_{ij}}{2\pi m_{ij}^*} \right)^{1/2} \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)} \quad (3.71)$$

Coefficients de diffusion binaires ordinaires : pour le calcul de ces coefficients, nous disposons des expressions de Hirschfelder [Hi1] et Devoto [De5]. Conformément aux recommandations faites dans les travaux de Rat et Ghorui, nous avons calculé ces coefficients d'après la relation suivante :

$$D_{ij} = \frac{F^{ji} - F^{ii}}{m_j |F|} \quad \text{avec} \quad F_{ij} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{n_i}{D_{ij}^b} + \sum_{\ell \neq i} \frac{n_\ell m_j}{m_i D_{i\ell}^b} \right] (1 - \delta_{ij}) \quad (3.72)$$

Où F^{ij} est le cofacteur de F_{ij} défini par Hirschfelder. Pour ce calcul, tous les travaux de la littérature sont cohérents et précisent que les expressions de Devoto sont inadaptées au cas d'un plasma hors d'équilibre thermique.

Coefficients de diffusion binaires ordinaires ambipolaires: nous avons constaté l'existence de plusieurs expressions permettant de corriger les coefficients de diffusion binaires ordinaires par les effets ambipolaires. Malheureusement, chacune d'elles aboutit à une expression finale différente pour le calcul du coefficient. Nous disposons ainsi des expressions de Rat [Ra10], de ses expressions simplifiées [Ra5], de celles de Ghorui [Gh2] ou de celles de Benilov [Be5]. Nous avons décidé de calculer ces coefficients selon les relations de Ghorui :

$$D_{ij}^a = D_{ij} + \frac{\alpha_i}{\beta} \sum_{k=1} Z_k D_{kj} \quad \text{avec} \quad \alpha_i = \sum_{\ell} \frac{m_\ell n_\ell Z_\ell D_{i\ell}}{T_\ell} \quad \text{et} \quad \beta = - \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{m_j n_j Z_i Z_j D_{ij}}{T_j} \quad (3.73)$$

Conductivités thermiques de réactions: souhaitant découpler la part relative aux électrons de celle des lourds, nous avons calculé les conductivités thermiques de réaction (électrons et

lourds) selon le concept de Ghorui [Gh2]. Toutefois, nous n'avons pas utilisé exactement les mêmes relations. En effet, concernant la sommation sur les réactions dans les relations (3.71) et (3.72), nous avons différencié les réactions de dissociation des réactions d'ionisation, de sorte que nous avons :

$$\kappa_r^e = \sum_{q=1}^{Nr\acute{e}actions_ionisation} \Delta h_q \frac{n}{\rho k_B T_q} \sum_{j=1}^v \frac{T_q}{T_j} m_j D_{qj}^a \frac{\partial p_j}{\partial T_e} \quad (3.74)$$

et

$$\kappa_r^h = \sum_{q=1}^{Nr\acute{e}actions_dissociation} \Delta h_q \frac{n}{\rho k_B T_q} \sum_{j=1}^v \frac{T_q}{T_j} m_j D_{qj}^a \frac{\partial p_j}{\partial T_h} \quad (3.75)$$

Conductivités thermiques totales: contrairement aux différents auteurs cités précédemment, nous n'avons pas calculé de conductivité thermique totale par la somme de toutes les contributions mais deux conductivités thermiques : une liée aux électrons et l'autre liées aux particules lourdes telles que :

$$\kappa_{tot}^e = \kappa_{tr}^e + \kappa_r^e \quad \text{et} \quad \kappa_{tot}^h = \kappa_{tr}^h + \kappa_r^h + \kappa_{int} \quad (3.76)$$

3.5 Résultats pour un plasma d'argon et un plasma d'air

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus pour chacun des coefficients de transport dans le cas d'un plasma d'argon et d'un plasma d'air en présence de déséquilibre thermique : $\theta = 2$ et $\theta = 3$. Nous verrons qu'il est possible d'obtenir des généralités sur le comportement de ces propriétés suivant ce paramètre. Nous montrerons également que le choix de la méthode de calcul de composition peut conduire à des résultats différents dans certaines gammes de température que nous préciserons.

3.5.1 Conductivité électrique et conductivité thermique de translation des électrons

Nous avons vu dans la partie précédente que la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons étaient les deux coefficients de transport les plus influencés par la densité des électrons. Par conséquent, les valeurs obtenues dépendront plus des énergies d'ionisation et de la structure électronique des espèces constituant le gaz que de sa nature (monotatomique ou polyatomique). Ces coefficients présenteront donc les mêmes discontinuités que celles observées pour la densité électronique lors des calculs de compositions (*cf chapitre 1*).

Dans le cas de l'argon pur, les résultats montrent des comportements identiques quelque soit la méthode de calcul de composition utilisée :

- (1) plus la valeur du déséquilibre θ augmente, plus les températures correspondant aux discontinuités sont élevées. Toutefois, entre $\theta = 2$ et $\theta = 3$, l'écart entre les deux températures « seuil » est nettement plus marqué dans le cas de la méthode Pseudo-Cinétique Up. Les figures 3.7 et 3.9 illustrent ce comportement alors que le tableau 3.7 récapitule les températures « seuil » observées pour chaque méthode.
- (2) pour un jeu de densités fixées (donc pour une méthode de calcul de composition donnée) et de faibles températures ($T_e < 12500K$), plus le déséquilibre θ augmente, plus les valeurs des coefficients diminuent par rapport à l'équilibre. Ce phénomène

s'explique en particulier par une baisse de la population électronique avec le déséquilibre thermique. La mobilité électronique est faible et le plasma est principalement dominé par les collisions entre particules lourdes (neutres) réalisées à la température T_g . Au-delà de cette température, ce phénomène s'inverse donnant des valeurs plus élevées que l'équilibre. Pour ces températures, la densité électronique est supérieure à celle obtenue pour l'équilibre, la mobilité électronique est nettement plus grande, le plasma est alors dominé par les collisions entre électrons et particules lourdes (ions) caractérisées par la température électronique T_e . Les *figures 3.8 et 3.10* illustrent ce comportement alors que le *tableau 3.8* précise les variations des coefficients aux températures « seuil » en fonction de la méthode de calcul de composition utilisée et du déséquilibre considéré.

- (3) pour l'équilibre, les calculs effectués avec les densités déduites des méthodes Pseudo-Cinétique (Up, Down) aboutissent à des valeurs plus élevées que celles obtenues par le modèle Collisionnel Radiatif (cf *figure 3.9* pour exemple). Le constat est identique pour les températures supérieures aux températures « seuil » lorsque le déséquilibre augmente. Ces différences se justifient par la non prise en compte des espèces multichargées dans le modèle Collisionnel Radiatif.

	$\theta = 2$	$\theta = 3$
Collisionnel Radiatif	7400 K	7800 K
Pseudo-Cinétique Up	10200 K	15000 K
Pseudo-Cinétique Down	8100 K	8400 K

Tableau 3.7 : Températures « seuil » obtenues pour l'argon suivant la méthode de calcul de composition et le déséquilibre thermique.

	σ		λ_{tr}		Commentaires
	$\theta = 2$	$\theta = 3$	$\theta = 2$	$\theta = 3$	
C.Radiatif	$\Delta=+41$	$\Delta=+58$	-	-	mais les valeurs restent faibles
P.Cinétique Up	$\Delta=+3021$	$\Delta=+8080$	$\Delta=+0,29$	$\Delta=+1,473$	
P.Cinétique Down	$\Delta=+590$	$\Delta=+685$	$\Delta=+0,039$	$\Delta=+0,047$	mais les valeurs restent faibles

Tableau 3.8 : Variations de σ et λ_{tr}^e pour un plasma d'argon suivant la méthode de calcul de composition et le déséquilibre thermique.

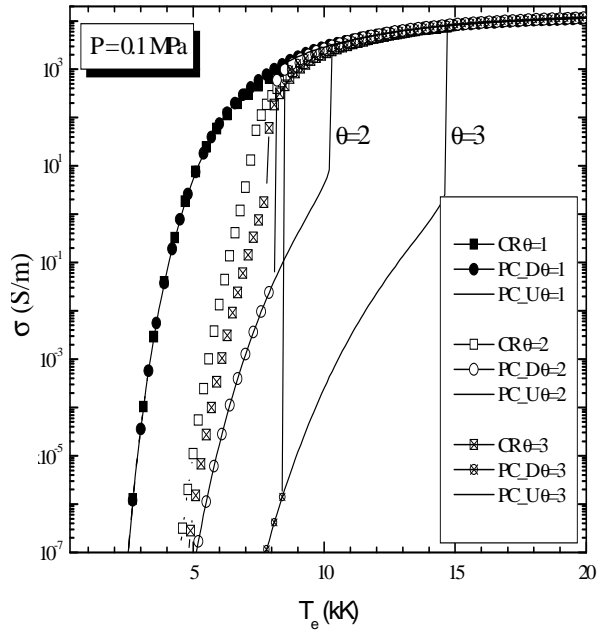


Fig.3.7 Conductivité électrique d'un plasma d'argon hors équilibre

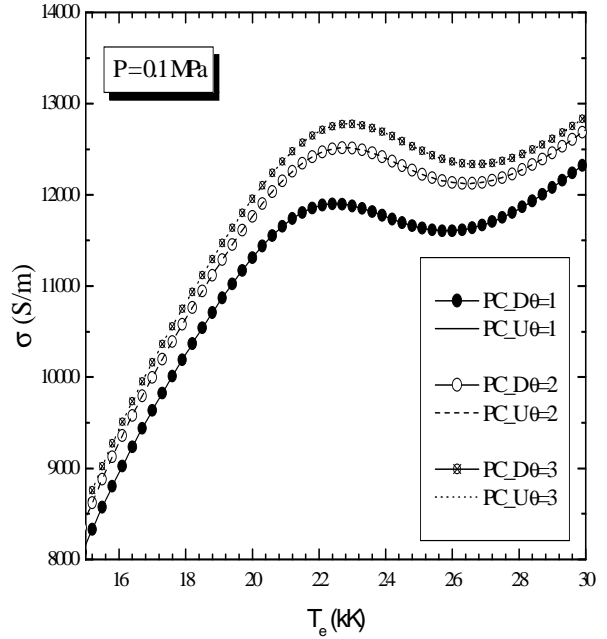


Fig.3.8 Conductivité électrique d'un plasma d'argon hors équilibre

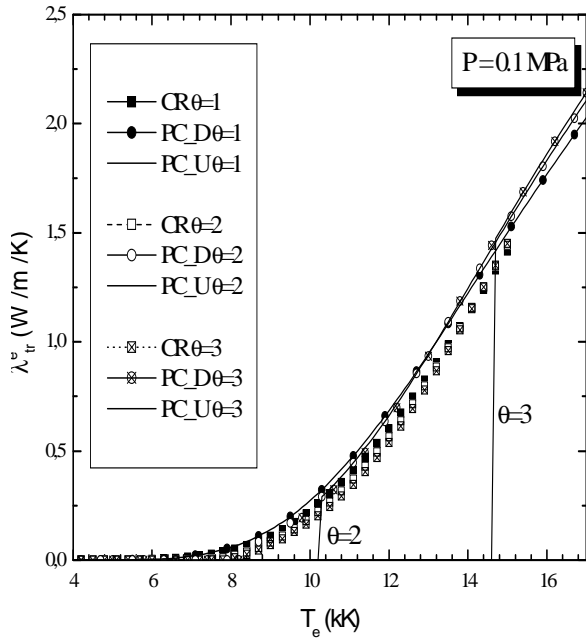


Fig.3.9 Conductivité thermique de translation des électrons d'un plasma d'argon hors équilibre

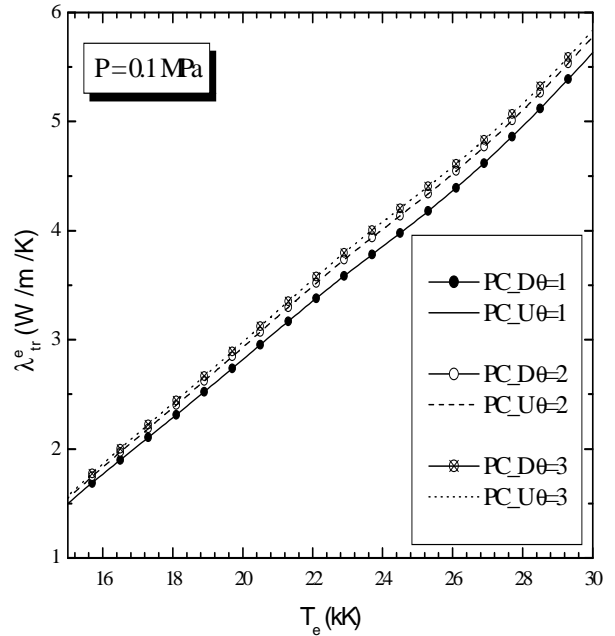


Fig.3.10 Conductivité thermique de translation des électrons d'un plasma d'argon hors équilibre

Ces figures montrent également l'impact du choix de la méthode de calcul de la composition sur la conductivité thermique de translation des électrons. Les conséquences ne seront donc pas les mêmes sur la conductivité thermique totale due aux électrons λ_{tot}^e dont λ_{tr}^e est une des composantes :

- pour des températures comprises entre 300K et 8100K, les valeurs les plus élevées seront obtenues à partir des densités issues du modèle Collisionnel Radiatif ;
- entre 8100K et 10200K, le modèle Pseudo-Cinétique Down fournira les valeurs les plus grandes devant le modèle CR en raison du point (3) et des valeurs quasi-nulles obtenues à partir du modèle Pseudo-Cinétique Up;
- pour des températures supérieures à 10200K, les valeurs seront identiques pour les méthodes Pseudo-Cinétique et légèrement supérieures à celles déduites à partir du modèle Collisionnel Radiatif.

Dans le cas de l'air pur, nous devons différencier dans nos résultats le modèle Collisionnel Radiatif Up et Down. Quelle que soit la méthode de calcul de composition utilisée, seul le point (2) précédent reste valable en totalité comme le montrent les figures 3.11 à 3.14. Reprenons par conséquent les autres points :

- (1) plus la valeur du déséquilibre θ augmente, plus les températures correspondantes aux discontinuités sont élevées. Cette remarque reste valable pour toutes les méthodes sauf le modèle Collisionnel Radiatif Down comme le montre le tableau 3.9. Par contre, nous retrouvons de nouveau le plus grand écart entre ces températures « seuil » pour la méthode Pseudo-Cinétique Up (figures 3.11 et 3.13) ;
- (2) pour l'équilibre, les valeurs des coefficients ne dépendent quasiment pas de la méthode sur toute la gamme de température. Ce constat reste valable pour des températures supérieures aux températures « seuil » lorsque le déséquilibre θ augmente. Seule les méthodes Pseudo-Cinétique font exception pour $\theta=3$ avec des valeurs plus faibles pour des températures inférieures à ces discontinuités (figure 3.11)

	$\theta = 2$	$\theta = 3$
Collisionnel Radiatif Up	10100 K	10900 K
Collisionnel Radiatif Down	9600 K	9400 K
Pseudo-Cinetique Up	7600 K	10500 K
Pseudo-Cinetique Down	7200 K	7500 K

Tableau 3.9 : Températures « seuil » obtenues pour l'air suivant la méthode de calcul de composition et le déséquilibre thermique.

	$\Delta\sigma$		$\Delta\lambda_{tr}^e$		Commentaires
	$\theta = 2$	$\theta = 3$	$\theta = 2$	$\theta = 3$	
C.Radiatif Up	$\Delta=+3144,1$	$\Delta=+4172,6$	$\Delta=+0,387$	$\Delta=+0,521$	
C.Radiatif Down	$\Delta=+2163,5$	$\Delta=+1539,9$	$\Delta=+0,251$	$\Delta=+0,187$	
P.Cinétique Up	$\Delta=+382,8$	$\Delta=+3708,2$	$\Delta=+0,039$	$\Delta=+0,467$	faibles pour $\theta = 2$
P.Cinétique Down	$\Delta=+160,4$	$\Delta=+233,6$	$\Delta=+0,014$	$\Delta=+0,023$	mais valeurs faibles

Tableau 3.10 : Variations de σ et λ_{tr}^e pour un plasma d'air suivant la méthode de calcul de composition et le déséquilibre thermique.

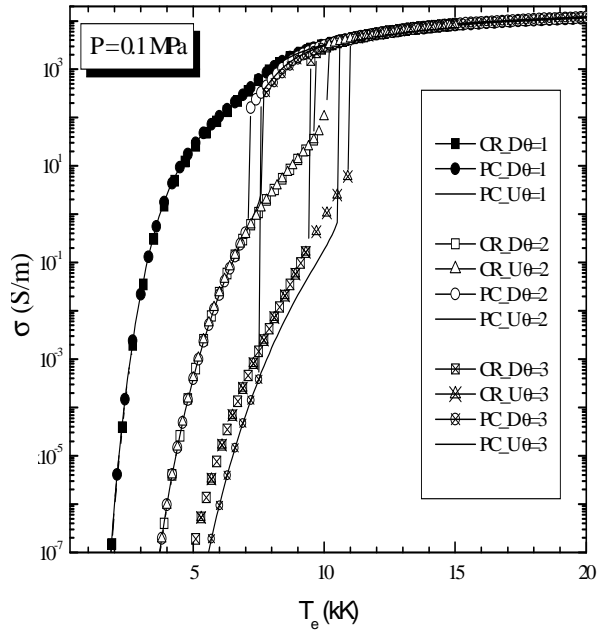


Fig.3.11 Conductivité électrique d'un plasma d'air hors équilibre

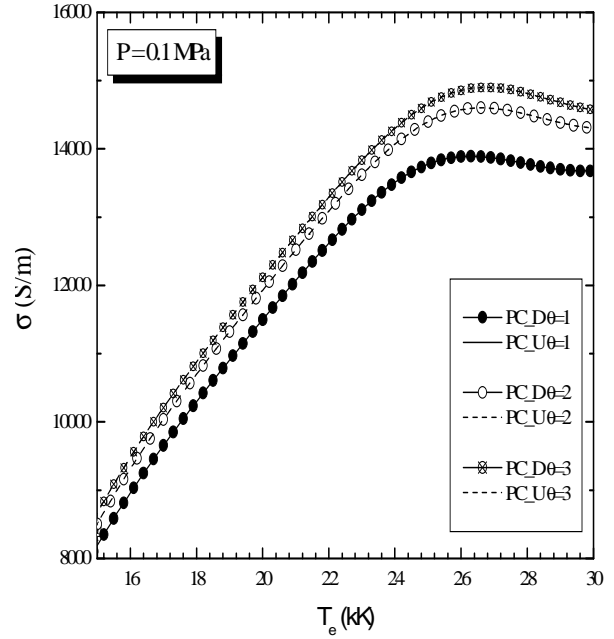


Fig.3.12. Conductivité électrique d'un plasma d'air hors équilibre

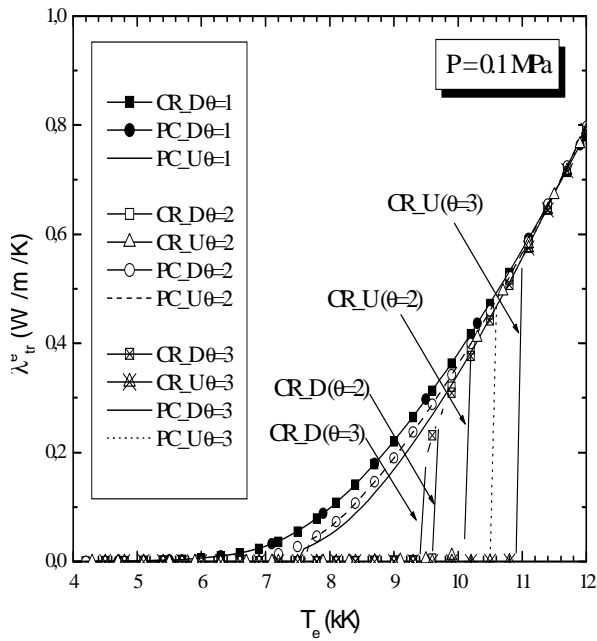


Fig.3.13. Conductivité thermique de translation des électrons d'un plasma d'air hors équilibre

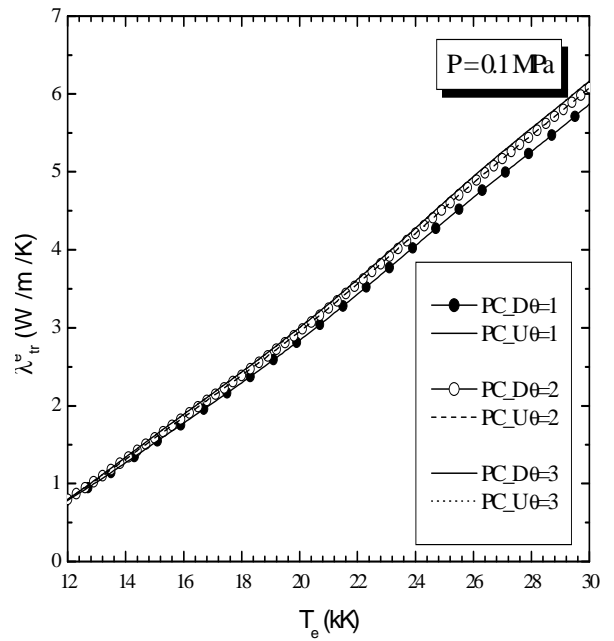


Fig.3.14. Conductivité thermique de translation des électrons d'un plasma d'air hors équilibre

Comme dans le cas de l'argon, le choix de la méthode de calcul de la composition influera énormément sur le résultat final de la conductivité thermique totale due aux électrons. Nous pouvons donc anticiper l'importance de chacune d'elle par rapport aux autres suivant la gamme de température étudiée :

- pour $\theta=2$, les valeurs seront les plus élevées pour des densités obtenues à partir de la méthode PC Down entre 300K et 7200K, puis les deux méthodes PC entre 7200K et 7600K, les méthodes Pseudo-Cinétique et le Collisionnel Radiatif Down entre 7600K et 9600K, le modèle Collisionnel Radiatif Up donnant des valeurs significatives pour des températures seulement supérieures à 10100K ;
- pour $\theta=3$, les priorités ne seront pas les mêmes, avec la méthode PC Down entre 300K et 7500K à laquelle s'ajoutera la méthode du Collisionnel Radiatif Down pour des températures comprises entre 7500K et 9400K, puis viendront compléter la méthode PC Up entre 9400K et 10500K et le modèle Collisionnel Radiatif Up au-delà de 10900K.

3.5.2 Viscosité et conductivité thermique de translation des lourds

Alors que la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons dépendent fortement de la mobilité électronique et de la densité des électrons, nous avons vu précédemment que η et λ_{tr}^h dépendaient quant à elles des collisions entre particules lourdes. On peut donc expliquer en partie leur variation en fonction de T_e à travers l'évolution des densités des espèces neutres et des ions. Nous proposons une analyse similaire à la précédente pour essayer d'obtenir des généralités quant au comportement de ces deux coefficients suivant la valeur du déséquilibre θ et/ou de la méthode de calcul de composition utilisée. Cependant, même si les résultats montrent des allures comparables pour les deux gaz, leurs comportements s'avèrent différents suivant ces deux paramètres. Il est notamment plus difficile de déduire certaines généralités dans le cas de l'air.

• **pour le cas de l'argon pur** et d'une méthode de calcul de composition donnée, nous observons plusieurs points sur les figures 3.15 et 3.16 :

- (1) les résultats obtenus à partir des densités déduites des méthodes Pseudo-Cinétique Down et Collisionnel Radiatif ne présentent aucune discontinuité suivant les valeurs de θ (pour $\theta \leq 3$) contrairement à la méthode Pseudo-Cinétique Up pour laquelle les températures « seuil » s'observent à 10200K pour $\theta=2$ et 14600K pour $\theta=3$.
- (2) les valeurs de la viscosité et de la conductivité thermique de translation des lourds diminuent lorsque le déséquilibre augmente. Cependant, ce phénomène semble s'atténuer pour des températures inférieures à 15000K dans notre cas, (pour $\theta \leq 3$) et très certainement pour des températures supérieures aux températures « seuil » pour des valeurs de θ plus grandes. Rappelons que ces coefficients dépendent de termes q_{ij} , eux-mêmes fonction des intégrales de collision et des sections efficaces de transfert de quantité de mouvement entre particules lourdes. Ce comportement peut donc s'expliquer par une baisse de la population des électrons et des atomes neutres qui fait chuter le nombre de collisions ; par une variation en $\sqrt{T_g}$ donc inversement proportionnel à $\sqrt{\theta}$ si l'on prend T_e comme référence ; et par une variation inversement proportionnelle à $\Omega_{ij}^{(2,2)}$. Or ces intégrales de collision sont calculées à T_g , températures plus faibles qu'à l'équilibre, et prennent des valeurs plus grandes quand la température diminue (quand θ augmente puisque calculées à T_g).

- (3) quelque soit la méthode de calcul de composition et la valeur θ choisies, η et λ_{trh} présentent le même comportement avec une chute brutale de leurs valeurs aux températures « seuil ». Plus la valeur du déséquilibre est grande, plus le gap est accentué. Le tableau 3.11 précise les variations subies.

	η		λ_{trh}	
	$\theta = 2$	$\theta = 3$	$\theta = 2$	$\theta = 3$
Collisionnel Radiatif Down	-	-	-	-
Pseudo-Cinétique Up	-7% $\Delta=-1.10^{-05}$	-75% $\Delta=-1.10^{-04}$	-9% $\Delta=-0,012$	-81% $\Delta=-0,105$
Pseudo-Cinétique Down	-	-	-	-

Tableau 3.11 : Variations de η et λ_{trh} pour un plasma d'argon suivant la méthode de calcul de composition et le déséquilibre thermique.

Pour une valeur de θ fixée, on observe globalement que :

- (4) pour des températures inférieures à 9000K, les valeurs restent très proches les unes des autres quelque soit la méthode choisie pour le calcul de la composition ;
- (5) les différences sont surtout visibles entre 9000K et les températures « seuil » suivant la valeur de θ . Les valeurs seront ainsi plus importantes pour la méthode Pseudo-Cinétique Up dans un premier temps, puis la méthode Collisionnel Radiatif et finalement la méthode Pseudo-Cinétique Down, ceci entre 9000K et 10200K pour $\theta=2$ et entre 9000K et 14600K pour $\theta=3$.
- (6) pour des températures supérieures aux températures « seuil », les méthodes Pseudo-Cinétique aboutissent à des résultats similaires mais inférieurs aux valeurs déduites à partir des densités issues de la méthode Collisionnel-Radiatif (non prise en compte des ions multichargés).

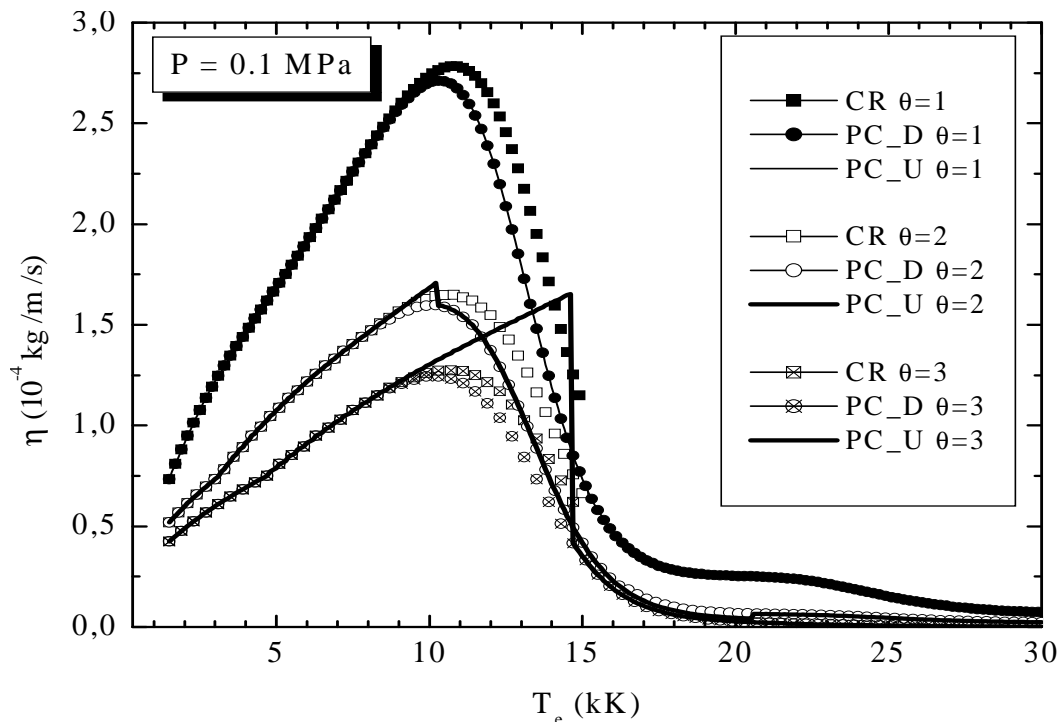


Fig.3.15. Viscosité pour un plasma d'argon hors équilibre

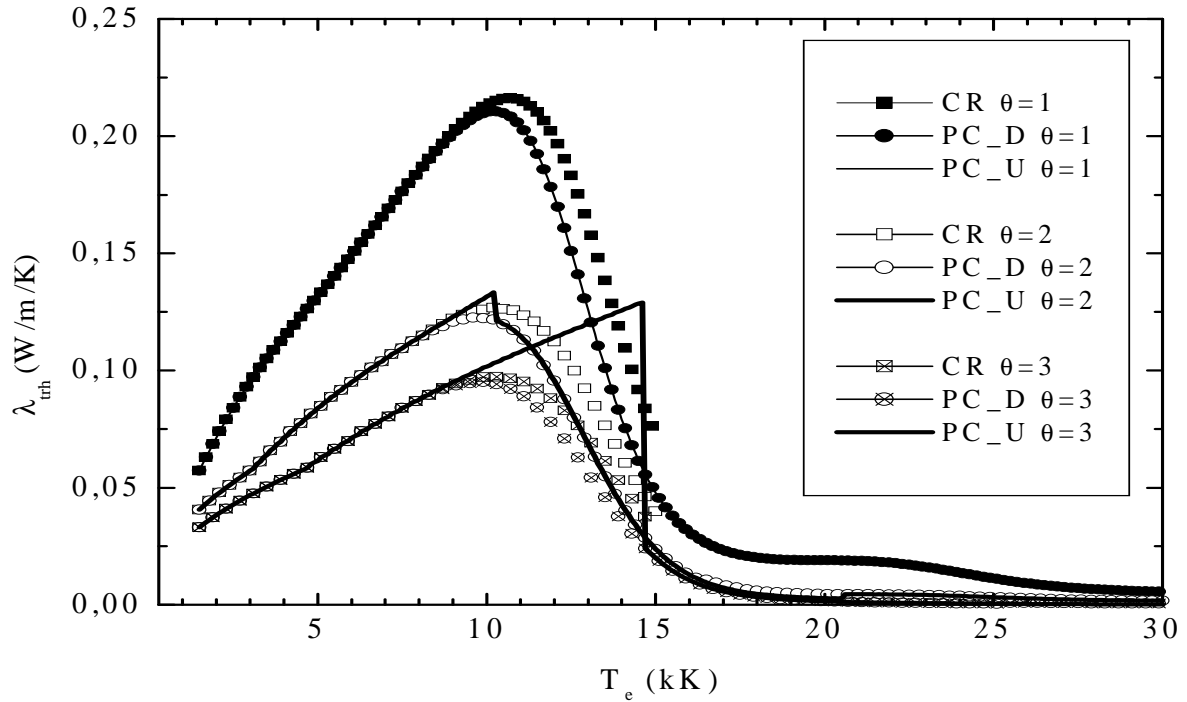


Fig.3.16. Conductivité thermique de translation des lourds pour l'argon

• **pour un plasma d'air**, certaines des remarques précédentes restent valables mais les comportements suivant le déséquilibre θ et la méthode de calcul de composition sont dans l'ensemble bien différents comme le montrent les figures 3.17 à 3.20. Il est en effet possible de ressortir quelques informations générales quant à l'influence du paramètre θ (pour un jeu de densités donné), alors qu'il devient extrêmement délicat de tirer des conclusions sur l'influence de la méthode de calcul de la composition pour un déséquilibre fixé.

- (1) pour une méthode donnée, nous retrouvons une diminution de la viscosité et de la conductivité thermique de translation des lourds pour des valeurs de températures inférieures à 17500K et des valeurs de θ croissantes. On notera également que cette influence devient nettement plus faible lorsque le déséquilibre augmente notamment à haute température.
- (2) Contrairement à l'argon, toutes les méthodes de calcul induisent des discontinuités plus ou moins prononcées. Les températures « seuil » relevées sont identiques à celles indiquées dans le *tableau 3.9*.
- (3) Contrairement à l'argon, seuls les résultats obtenus à partir des densités déduites du modèle Collisionnel Radiatif Up présentent une faible variation de la viscosité aux températures « seuil » contrairement aux autres méthodes qui provoquent une augmentation beaucoup plus forte pour la conductivité thermique de translation des lourds que pour la viscosité. On retrouve d'ailleurs un gap entre les valeurs nettement plus important lorsque les valeurs de θ sont élevées. Les conséquences ne seront donc pas les mêmes sur la conductivité thermique totale due aux particules lourdes suivant la méthode de calcul de composition choisie puisque λ_{tr}^h représente une composante non négligeable de ce coefficient à basse température. Le *tableau 3.12* récapitule les taux de variations des deux coefficients aux températures « seuil ».

(4) à l'équilibre et pour λ_{tr}^h , l'utilisation du modèle Collisionnel Radiatif conduit à des valeurs plus élevées pour des températures supérieures à 12500K. Pour $\theta=2$, ces différences sont surtout visibles entre les températures « seuil », par exemple entre 7100K et 10500K si l'on compare les résultats obtenus à partir de la méthode Pseudo-Cinétique Down et le Collisionnel Radiatif Up.

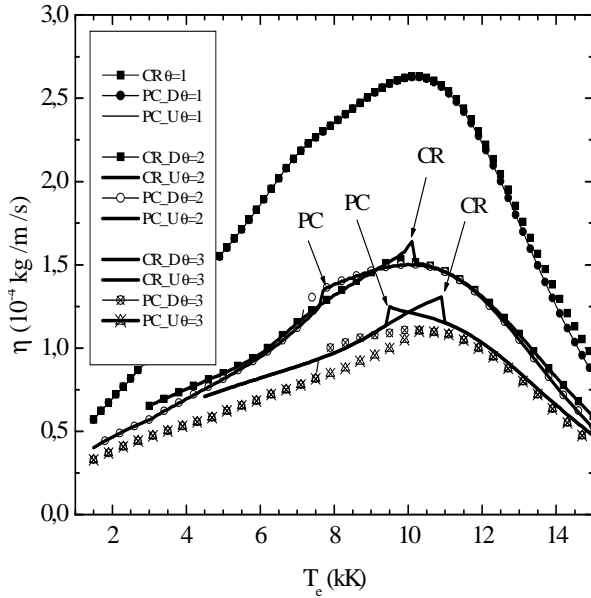


Fig.3.17. Viscosité d'un plasma d'air hors équilibre

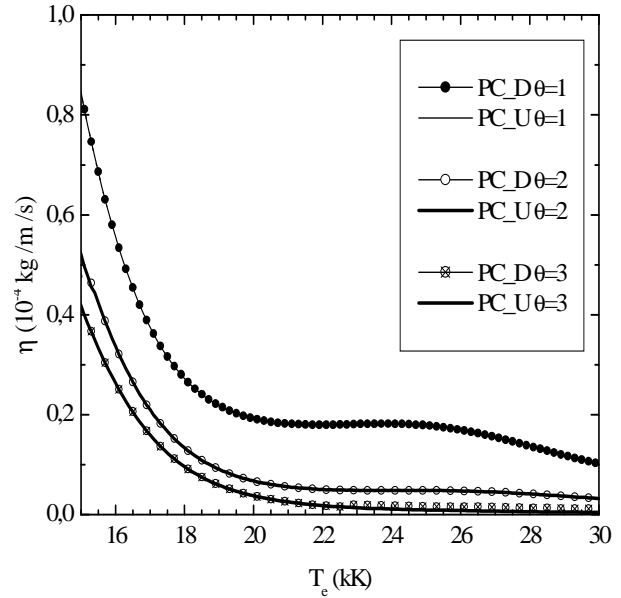


Fig.3.18. Viscosité d'un plasma d'air hors équilibre

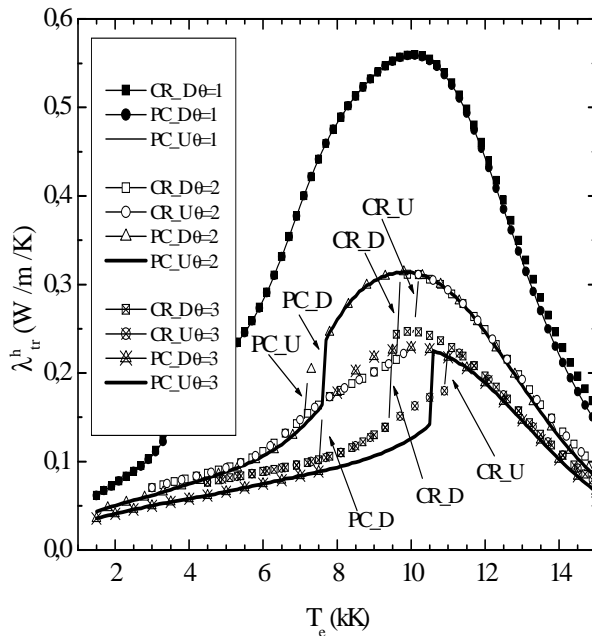


Fig.3.19. Conductivité thermique de translation des lourds d'un plasma d'air hors équilibre

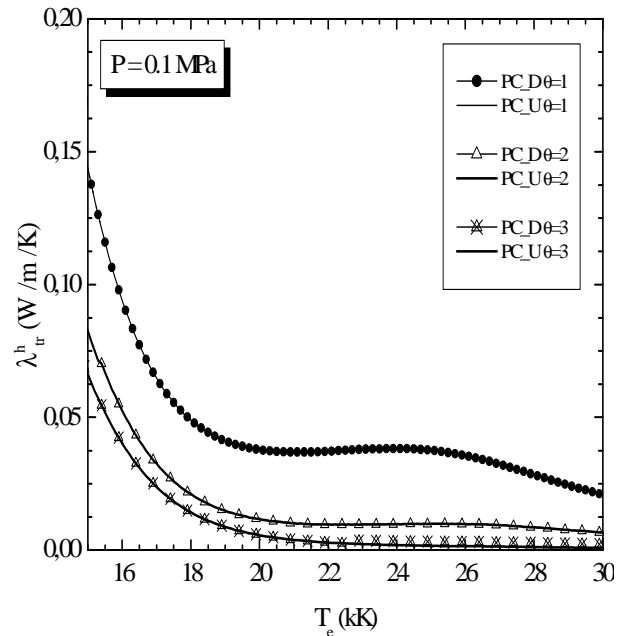


Fig.3.20. Conductivité thermique de translation des lourds d'un plasma d'air hors équilibre

	η		λ_{tr}^h	
	$\theta = 2$	$\theta = 3$	$\theta = 2$	$\theta = 3$
C.Radiatif Up	-8% $\Delta=-1,1.10^{-05}$	-12% $\Delta=-1,4.10^{-05}$	+22% $\Delta=+0,06$	+33% $\Delta=+0,06$
C.Radiatif Down	+1% $\Delta=+2.10^{-06}$	+10% $\Delta=+1,1.10^{-05}$	+40% $\Delta=+0,10$	+70% $\Delta=+0,10$
P.Cinétique Up	+8% $\Delta=+1,1.10^{-05}$	-3% $\Delta=-4.10^{-06}$	+44% $\Delta=+0,07$	+58% $\Delta=+0,08$
P.Cinétique Down	+8% $\Delta=+1,1.10^{-05}$	+19% $\Delta=+1,5.10^{-05}$	40+% $\Delta=+0,05$	+74% $\Delta=+0,07$

Tableau 3.12 : Variations de η et λ_{tr}^h pour un plasma d'air suivant la méthode de calcul de composition et le déséquilibre thermique.

3.5.3 Conductivités thermiques de réaction et conductivités thermiques totales

Contrairement aux coefficients précédents, les conductivités thermiques de réaction et totales dues aux électrons et aux particules lourdes dépendent de la nature du gaz. Pour un gaz monoatomique comme l'argon, elles caractérisent les phénomènes d'ionisation au sein du plasma. Selon notre hypothèse de travail qui suppose qu'une collision entre une particule lourde et un électron s'effectue à la température des électrons T_e , seule la conductivité thermique de réaction due aux électrons devrait dépendre de la variation du déséquilibre. Par contre, dans le cas d'un gaz polyatomique, les deux conductivités thermiques de réactions sont concernées suite aux phénomènes d'ionisation (caractérisés à T_e) et aux phénomènes de dissociation (caractérisés à T_g d'après notre hypothèse de départ).

- **pour un plasma d'argon,** les figures 3.21 à 3.23 montrent l'influence de la méthode de calcul de composition ainsi que celle du déséquilibre θ sur les conductivités thermiques de réaction et totales liées aux électrons et aux particules lourdes. Etant donné qu'il n'existe que des phénomènes d'ionisation dans le cas d'un plasma d'argon, et que ces réactions sont corrélées à la conductivité thermique de réaction liée aux électrons, la conductivité thermique de réaction des lourds est nulle, la conductivité thermique totale liée aux particules lourdes n'est autre que la conductivité thermique de translation de ces particules comme le montre la figure 3.23. A l'inverse, la conductivité thermique totale liée aux électrons est la somme des conductivités thermiques de translation et de réaction liées aux électrons. Pour une méthode de calcul de composition fixée, le coefficient total correspondant diminue lorsque le déséquilibre thermique θ augmente, certes faiblement et principalement pour des températures inférieures aux températures « seuil » déjà observées précédemment (cf tableau 3.7). Les observations faites précédemment dans le cas de la conductivité thermique de translation des électrons restent donc valables. Nous obtenons au final des variations différentes selon la méthode de calcul de composition choisie. De même, la part représentative de chacune des contributions dans le total dépendra de ce choix. Or nous savons qu'en dessous de ces températures « seuil », les valeurs des deux coefficients sont extrêmement faibles. Par conséquent, plus cette température « seuil » sera élevée (c'est-à-dire pour des valeurs de θ de plus en plus grandes), plus la conductivité thermique de translation des électrons deviendra la principale contribution de la conductivité thermique totale liée aux électrons.

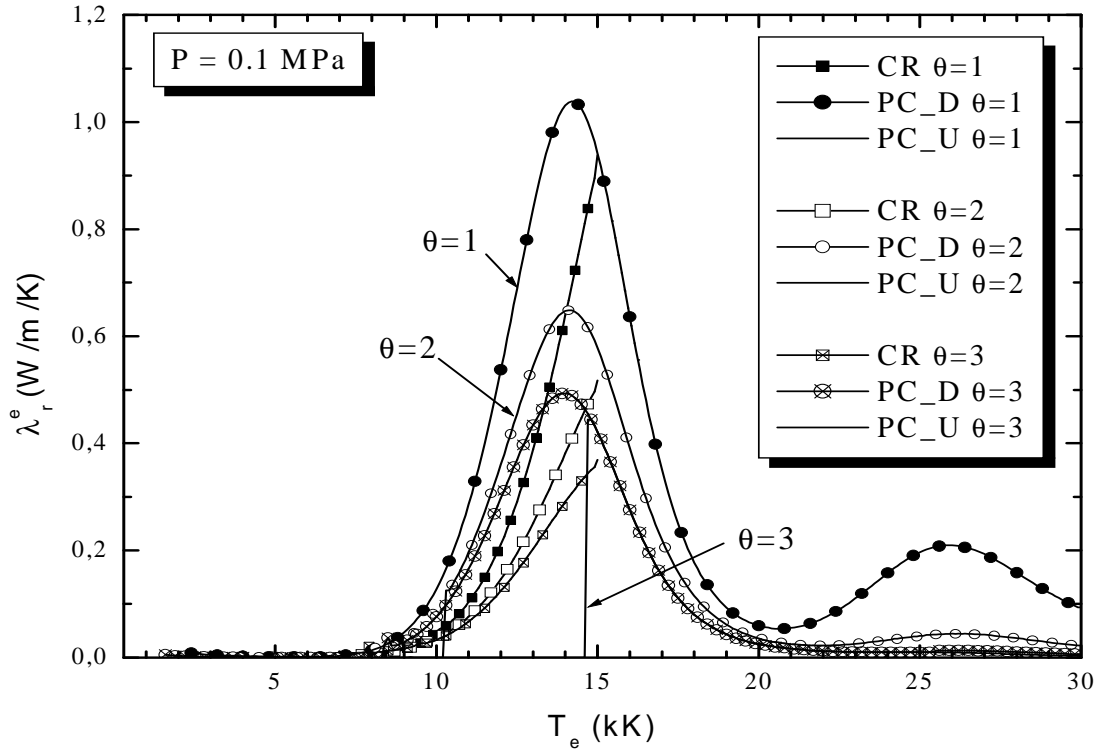


Fig.3.21 Conductivité thermique de réaction des électrons pour un plasma d'argon hors équilibre

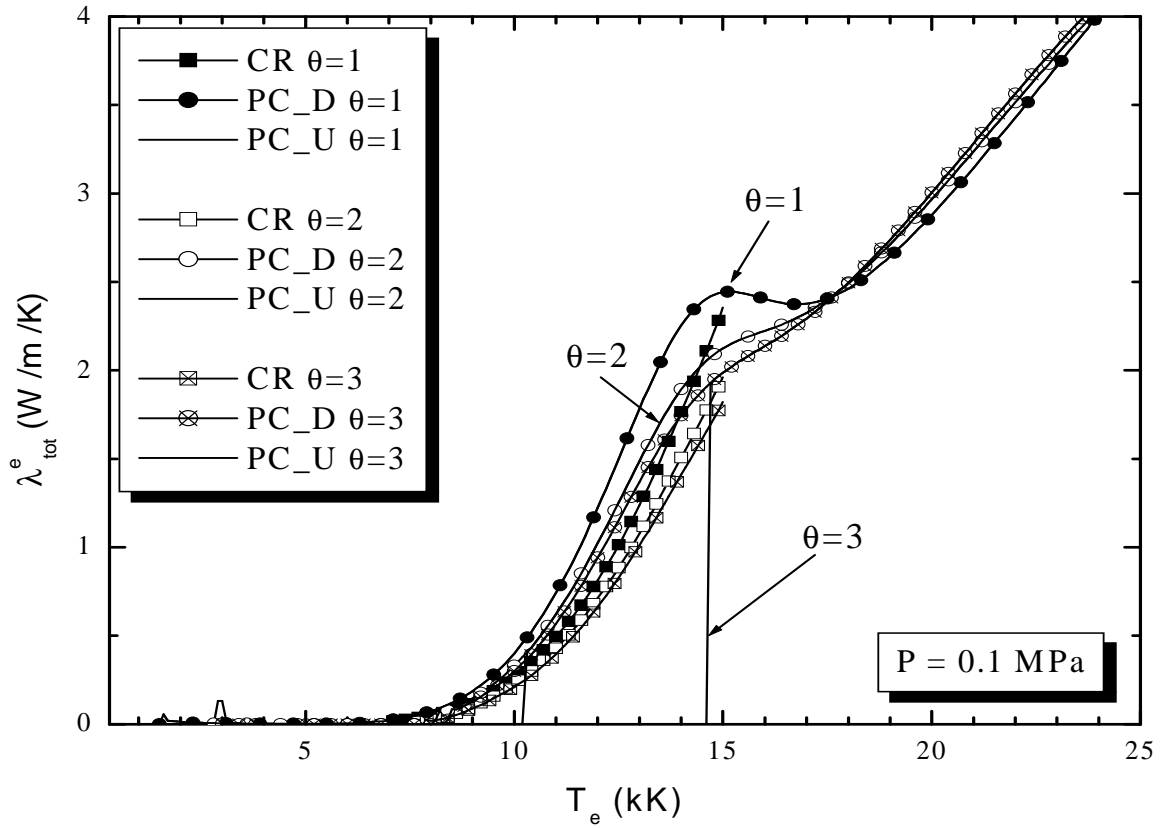


Fig.3.22 Conductivité thermique totale des électrons pour un plasma d'argon hors équilibre

Ainsi pour $\theta=2$, les températures « seuil » ne sont pas suffisamment élevées pour considérer que la conductivité thermique de réaction liée aux électrons ne joue aucun rôle. Une étude plus précise montre d'ailleurs qu'elle ne représente quasiment rien jusqu'à la température « seuil », pour atteindre ensuite son maximum avec près de 35% du total proche de 13000K et finalement décroître au delà.

Le cas $\theta=3$ permet d'illustrer encore plus nettement ces propos. En effet, avec la méthode Pseudo Cinétique Up qui présente une température « seuil » de 15000K, sa contribution est négligeable en dessous de cette température puis ne fait que décroître (25% du total au maximum) alors qu'avec la méthode Pseudo Cinétique Down qui présente une température « seuil » plus faible de 8400K, elle représente près de 25% du total proche de cette température, 32% vers 13000K pour finalement décroître au delà.

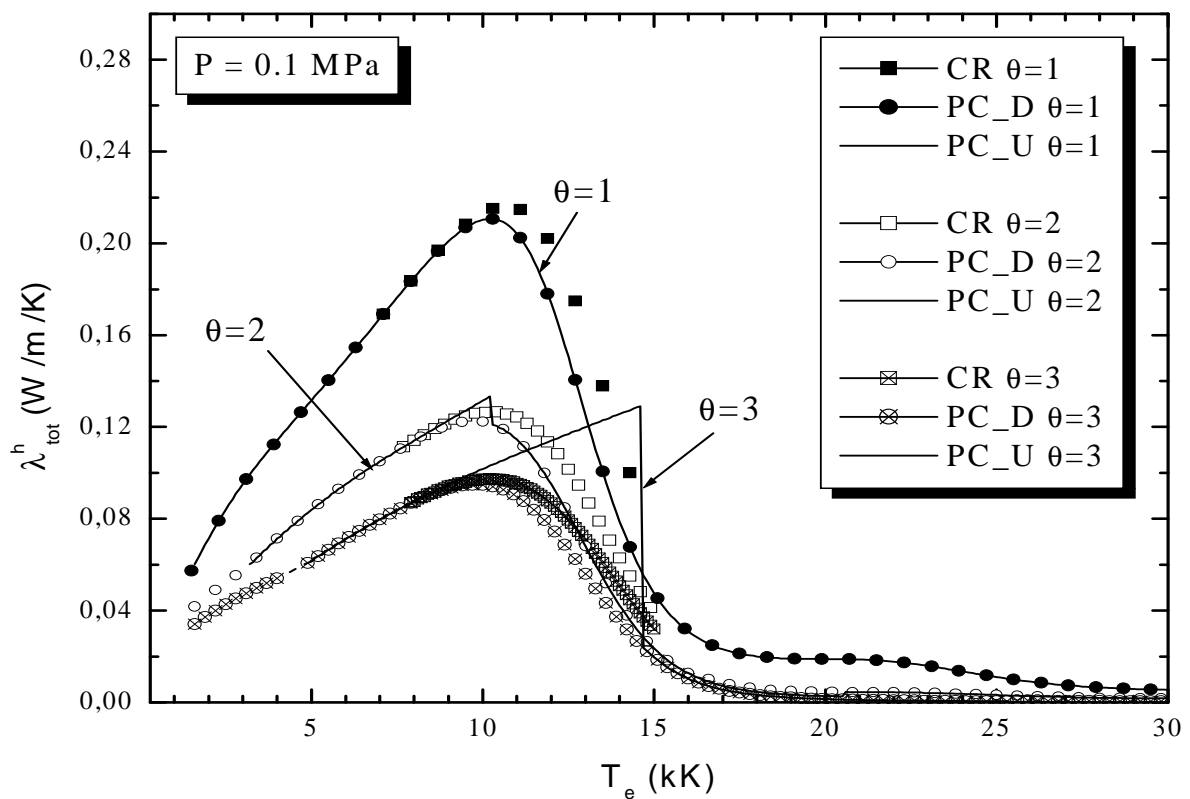


Fig.3.23 Conductivité thermique totale de lourds pour un plasma d'argon hors équilibre

- **pour un plasma d'air**, les figures 3.21 à 3.30 montrent l'influence de la méthode de calcul de composition ainsi que celle du déséquilibre θ sur les conductivités thermiques de réactions et totales liées aux électrons et aux particules lourdes. Pour la conductivité thermique de réaction liée aux électrons, nous observons les mêmes comportements que dans le cas de l'argon : diminution du coefficient avec l'augmentation du déséquilibre θ au-delà des températures « seuil » lorsque la méthode de calcul de composition est fixée ; présence de discontinuités aux températures « seuil » mentionnées dans le *tableau 3.9* ; compétition entre les deux conductivités thermiques (translation et réaction) selon la méthode de calcul de composition choisie et la valeur de θ . Enfin, les densités de particules déduites du modèle collisionnel radiatif conduisent à des valeurs légèrement

plus faibles, notamment proche du maximum de λ_r^e . Concernant la conductivité thermique totale liée aux particules lourdes, ce coefficient dépend à la fois de la conductivité thermique de réaction (qui prend en compte les phénomènes de dissociation), de la conductivité thermique de translation et de la conductivité thermique interne liées à ces mêmes particules. Ces résultats sont spectaculaires avec la présence de plusieurs pics d'amplitudes très élevées. Il s'avère que ces pics ne sont pas dus à des problèmes numériques mais aux variations de densités selon la méthode de calcul de composition utilisée. Ils peuvent être interprétés de la même manière que ceux observés pour la chaleur spécifique de l'air à pression constante.

IV – Conclusion

Ces travaux montrent toute la complexité du calcul des propriétés d'un plasma hors équilibre qui sont pourtant indispensables. Pour modéliser correctement les phénomènes physiques présents dans des régions du plasma où la température des électrons peut s'avérer nettement supérieure à celle des particules lourdes. Alors que la plupart des travaux publiés semblent d'accord sur le calcul de la viscosité, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique interne, des conductivités thermiques de translation des particules lourdes et des électrons, le problème majeur concerne le calcul de la conductivité thermique de réaction et l'existence d'une conductivité thermique totale pour lesquelles plusieurs théories s'opposent. Outre ces problèmes liés aux différentes méthodes de calcul (coefficients de diffusion binaires, coefficients de diffusion ordinaires, correction des effets ambipolaires, conductivités thermiques de réaction et totales), nos résultats montrent également de gros écarts sur les valeurs des coefficients en fonction du choix de la méthode de calcul de la composition d'un plasma hors équilibre. Nous pensons qu'il est dans un premier temps nécessaire de poursuivre notre étude sur les méthodes de calcul de densités (choix de la méthode de calcul de composition, valeur du paramètre ΔE , technique de calcul des fonctions de partition...) avant de revenir sur les méthodes de détermination des coefficients de transport (couplage ou séparation des électrons et des particules lourdes, choix des expressions mathématiques...).

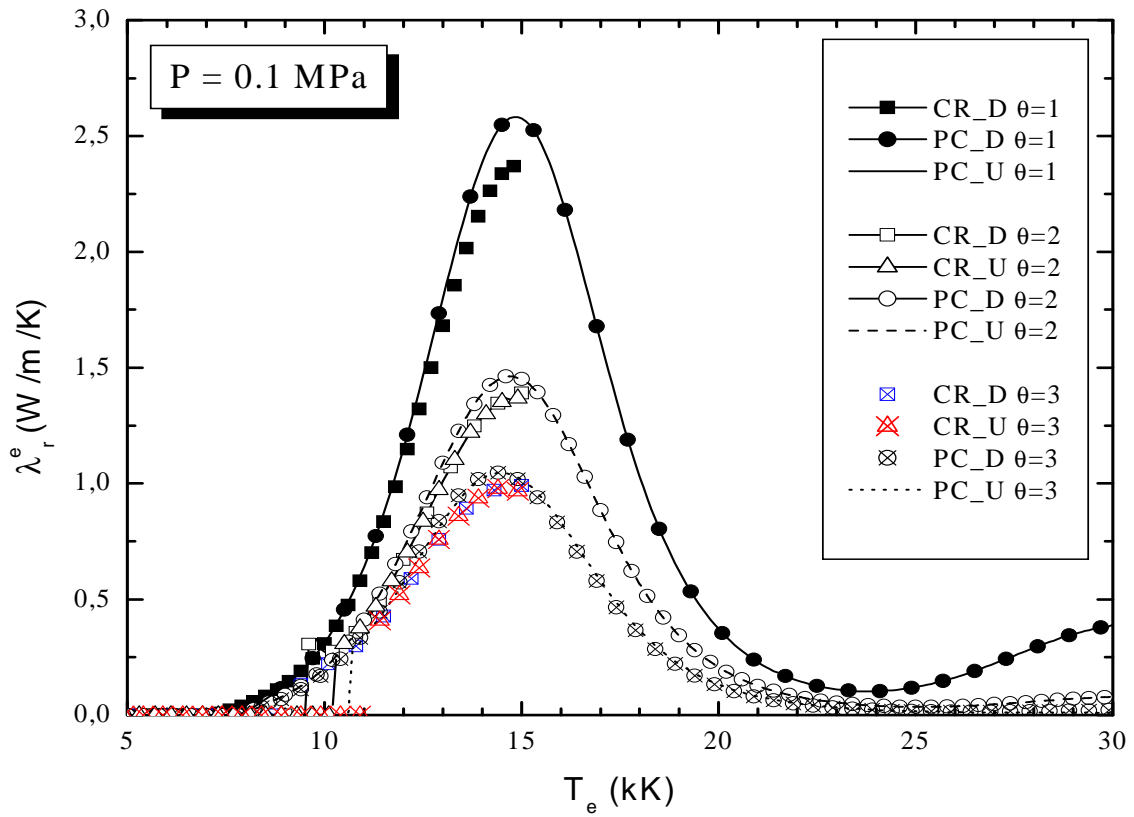


Fig.3.24 Conductivité thermique de réaction des électrons pour un plasma d'air hors équilibre

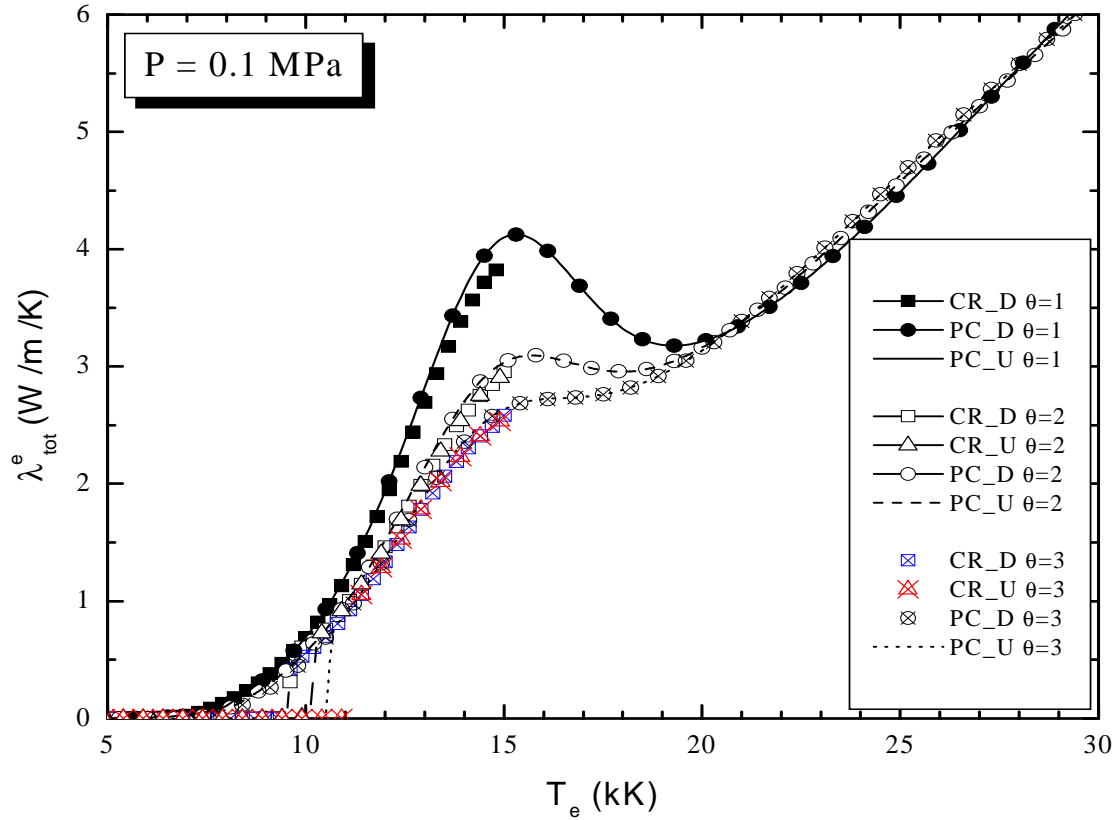


Fig.3.25 Conductivité thermique totale des électrons pour un plasma d'air hors équilibre

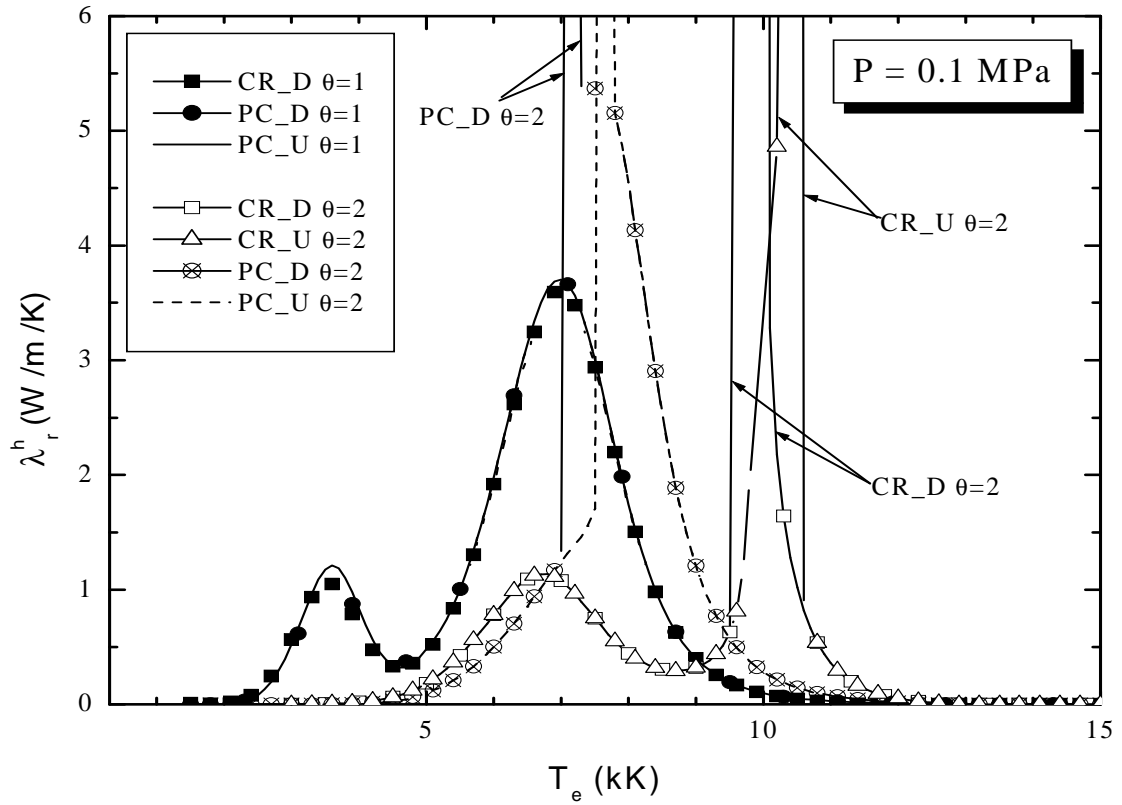


Fig.3.26 Conductivité thermique de réaction des lourds pour un plasma d'air hors équilibre

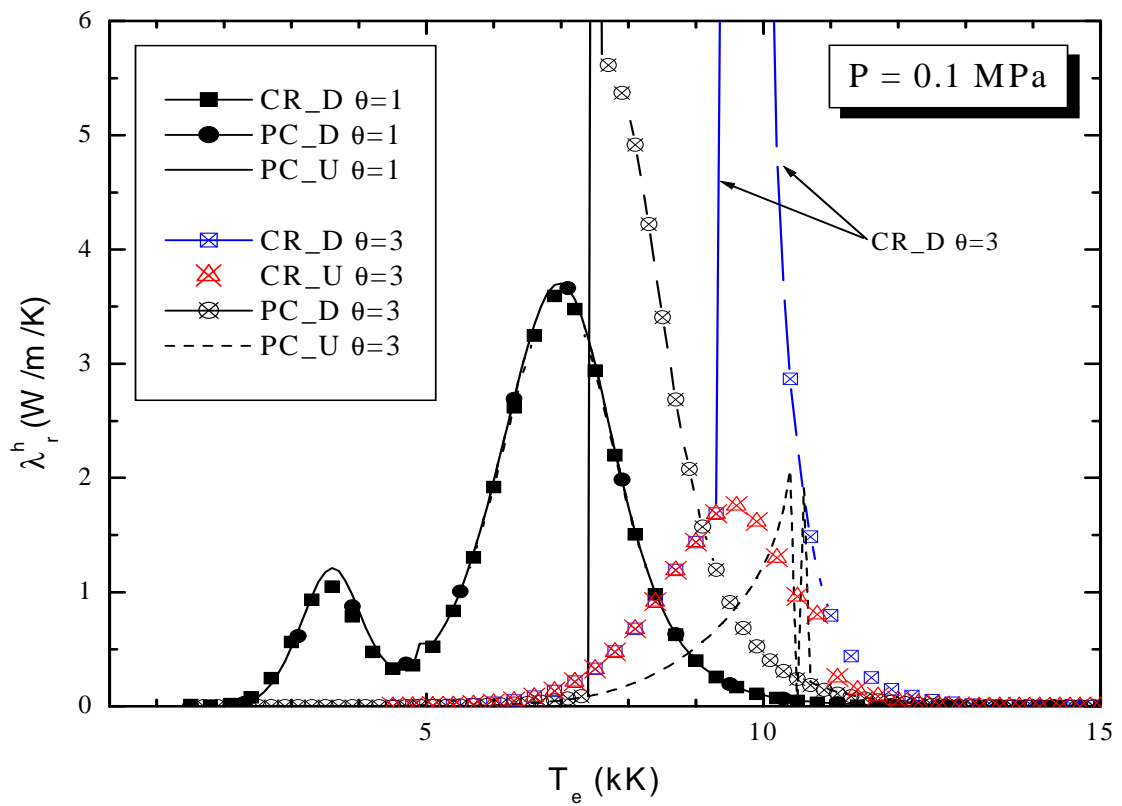


Fig.3.27 Conductivité thermique de réaction des lourds pour un plasma d'air hors équilibre

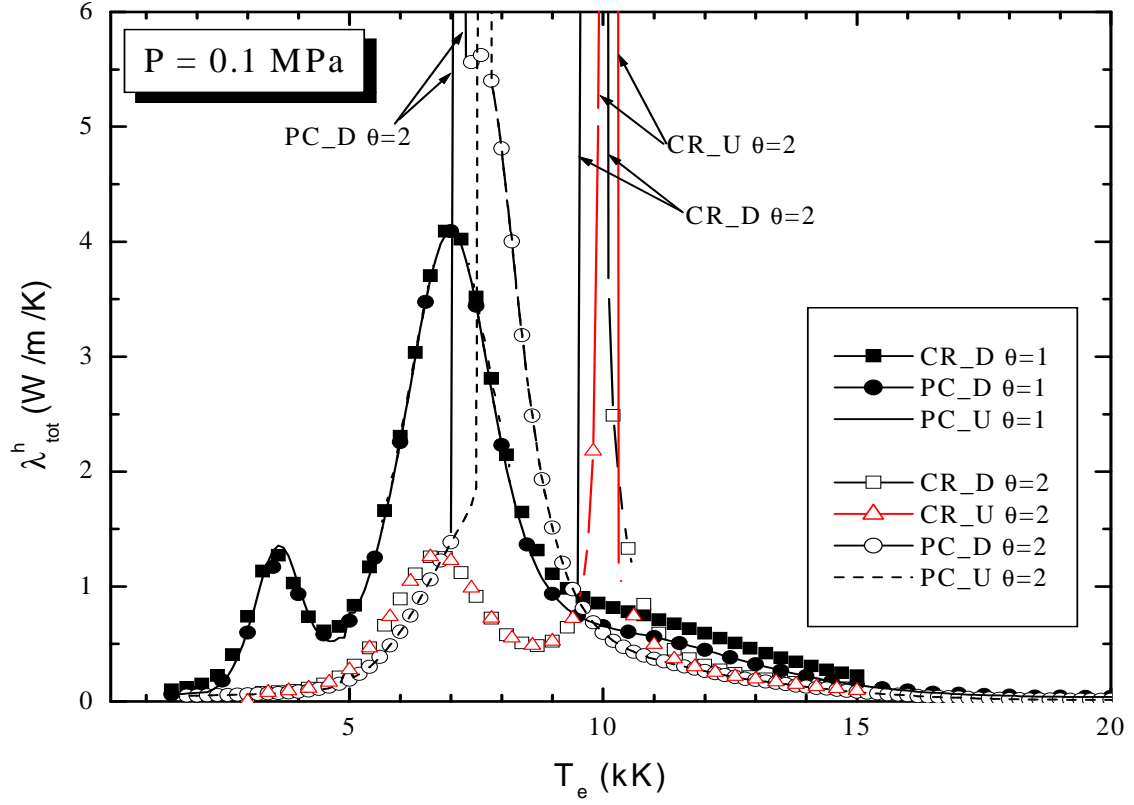


Fig.3.28 Conductivité thermique totale des lourds pour un plasma d'air hors équilibre

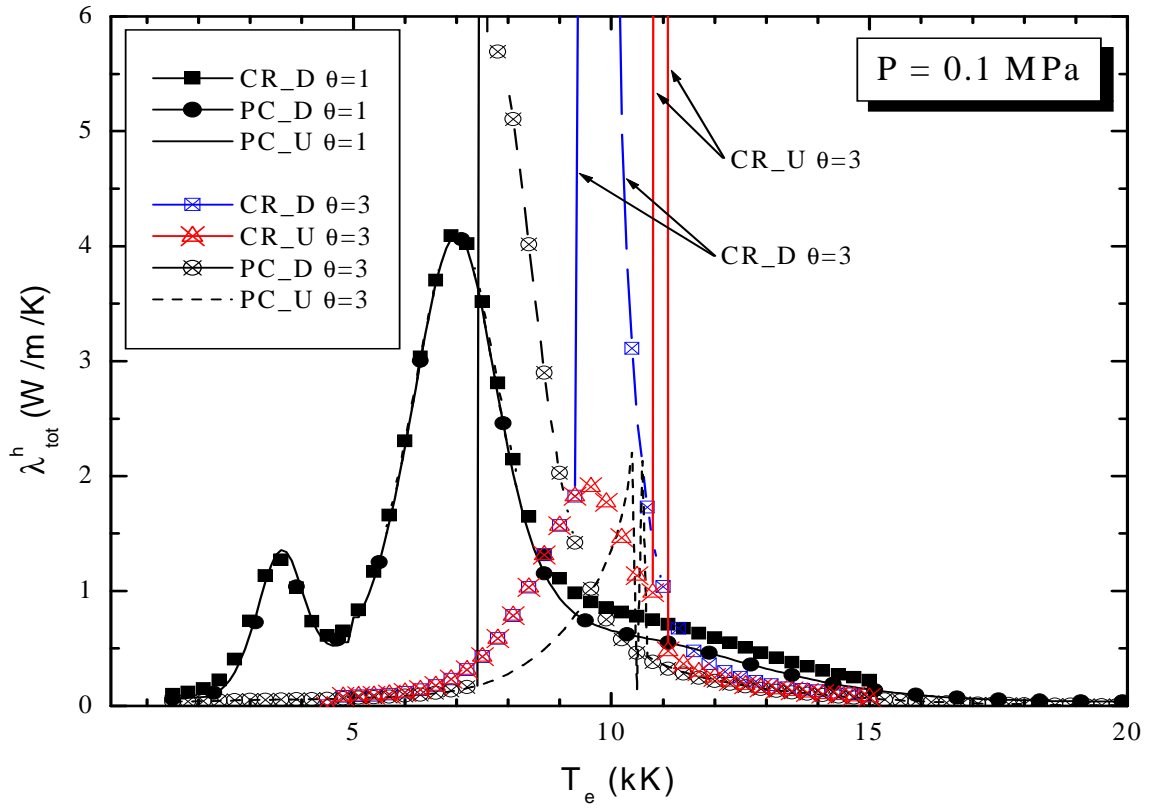


Fig.3.29 Conductivité thermique totale des lourds pour un plasma d'air hors équilibre

Références

- [Ab1] Abdelhakim H, Dinguirard J.P, Vacquie S, *The influence of copper vapour on the transport coefficients in a nitrogen arc plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics, 13, 1427-1438 (1980)
- [Ab2] Abdulkadirova Kh.S, Kiselev S.B, Kostyukova I.G, Fedyunina L.V, *Equations of state and thermodynamic properties of carbon dioxide and argon in the critical region*, Journal of Engineering Physics, 61, 1, 902-908 (1991)
- [Ai1] Airey D.R, Kinsinger R.E, Richards P.H, Swift J.D, *Electrode vapour effects in high current gas blast switchgear arcs*, IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, PAS-95, 1, 1-13 (1976)
- [Am1] Amusia M.Y, Chernysheva L.V, *Computation of Atomic Processes: A Handbook for the ATOM program*, "Adam Hilger" Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia (1997)
- [An1] Andre P, Brunet L, Duffour E, Lombard J.M, *Composition, pressure and thermodynamic properties calculated in plasma formed in insulator vapours of PC and POM at fixed volume*, European Physical Journal Applied Physics, 17, 53-64 (2002)
- [An2] Andre P, Brunet L, Bussiere W, Caillard J, Lombard J.M, Picard J.P, *Transport coefficients of plasmas consisting of insulator vapours, application to PE, POM, PMMA, PA66 and PC*, European Physical Journal Applied Physics, 25, 169-182 (2004)
- [An3] Andre P, Bussiere W, Rochette D, *Transport coefficients of Ag-SiO₂ plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 27, 4, 381-403 (2007)
- [Ap1] Apfelbaum E.M, *The transport coefficients and the ionic composition of aluminium in liquid and gaseous phases*, High Temperature-High Pressure, 37, 253-260 (2008)
- [Au1] Aubreton J, Fauchais P, *Influence des potentiels d'interaction sur les propriétés de transport des plasmas thermiques : exemple d'application le plasma argon hydrogène à la pression atmosphérique*, Revue de Physique Appliquée, 18, 51-56 (1983)
- [Au2] Aubreton J, *Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans les plasmas thermiques à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique - Applications aux plasmas de mélanges Ar-H₂ et Ar-O₂*, Thèse de l'Université de Limoges (1985)
- [Au3] Aubreton J, Bonnefoi C, Mexmain J.M, *Calculation of thermodynamic and transport properties in an Ar-O₂ atmospheric pressure plasma out of equilibrium*, Revue de Physique Appliquée, 21, 365-376 (1986)
- [Au4] Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, *New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma : application to N₂ plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18, 1, 1-27 (1998)
- [Au5] Aubreton A, Elchinger M.F, Gomes A, Vacquie S, *Transport coefficients in Ar-Cu plasma*, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Orléans (France), III-753 (2001)
- [Au6] Aubreton A, Elchinger M.F, *Transport properties in non-equilibrium argon, copper and argon-copper thermal plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 36, 15, 1798-1805 (2003)
- [Au7] Aubreton J, Elchinger M. F, Rat V, Fauchais P, *Two-temperature transport coefficients in argon-helium thermal plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37 :34-41 (2004)
- [Au8] Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Rat V, Andre P, *Thermodynamic and transport properties of a ternary Ar-H₂-He mixture out of equilibrium up to 30000K at atmospheric pressure*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 2232-2246 (2004)
- [Au9] Aubreton J, Elchinger M.F, Vinson J.M, *Transport coefficients in water plasma: Part I: equilibrium plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 29, 2, 149-171 (2008)

- [Au10] Aubreton J, Elchinger M.F, Hacala A, Michon U, *Transport coefficients of typical biomass equimolar CO-H₂ plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 095206 (2009)
- [Av1] Avduevskii V.S, Glebov G.A, *Calculation of the thermodynamic and transport properties of carbon dioxide*, Teplofiz Vysok Temp, 11, 1, 51-58 (1973)
- [Ba1] Bacri J, Raffanel S, *Calculation of transport coefficients of air plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 9, 1, 133-154 (1989)
- [Be1] Bekkare-Amine A, Teulet Ph, Cressault Y, Gonzalez J.J, Gleizes A, *Coefficients de diffusion pour des mélanges argon-azote et soufre-fluor*, 7th Colloque sur les Arcs Electriques (CAE), 229-237 (2005)
- [Be2] Bell K.L, Scott N.S, Lennon M.A, *The scattering of low-energy electrons by argon atoms*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 17, 4757-4765 (1984)
- [Be3] Belov V.A, Semenov A.M, *Calculation of the thermal conductivity of a sulphur hexafluoride plasma in the range $10^3 < T < 20 \cdot 10^3 K$ at pressure 1, 2, 3 and 10atm*, High Temperature, 9, 2, 253-260 (1971)
- [Be4] Belov V.A, Semenov A.M, *Electrical conductivity and viscosity of the products of the high-temperature decomposition of sulphur hexafluoride*, High Temperature, 9, 654-657 (1974)
- [Be5] Benilov M.S, *Analysis of ionization non-equilibrium in the near-cathode region of atmospheric-pressure arcs*, Journal of Physics D: Applied Physics, 32, 3, 257-262 (1999)
- [Bo1] Bonet C, Boulous M, Fauchais P, Gauvin W.H, Matsumoto O, Pfender E, Panfilov A, Talandier F, Waldie B, *Thermodynamic and transport properties of pure and mixed thermal plasmas at local thermodynamic equilibrium*, Pure And Applied Chemistry, 54, 6, 1221-1238 (1982)
- [Bo2] Bonnefoi C, *Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures: exemple le mélange argon-hydrogène*, Thèse de l'Université de Limoges, n° 15-83 (1983)
- [Bo3] Boulous M.I, Fauchais P, Pfender E, *Thermal plasmas fundamentals and applications - Volume 1*, Plenum Press - New-York and London (1994)
- [Bu1] Bussière W, Andre P, *Evaluation of the composition, the pressure, the thermodynamic properties and the monatomic spectral lines at fixed volume for a SiO₂-Ag plasma in the temperature range 5000-25000K*, Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 1657-1664 (2001)
- [Bu2] Butler J.N, Brokaw R.S, *Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium*, Journal of Chemical Physics, 26, 6, 1636-1643 (1957)
- [Bu3] Butler J.N, Brokaw R.S, *Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium II*, Journal of Chemical Physics, 32, 4, 1005-1006 (1960)
- [Ca1] Capitelli M, Gorse C, Fauchais P, *Transport coefficients of Ar-H₂ high temperature mixtures*, Extrait du journal de Chimie physique, 73, 7-8, 755-759 (1976)
- [Ca2] Capitelli M, *Problems of determination of transport properties of argon-nitrogen mixtures at one atmosphere between 5000K and 15000K*, Ing Chim Ital, 6, 94-103 (1970)
- [Ca3] Capitelli M, Gorse C, Longo S, Giordano D, *Transport properties of high temperature air species*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 98-2936 (1998)
- [Ca4] Capitelli M, Gorse C, Longo S, Giordano D, *Collision integrals of high-temperature air species*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 14, 2, 259-268 (2000)
- [Ca5] Capitelli M, Colonna G, Gorse C, D'Angola A, *Transport properties of high temperature air in local thermodynamic equilibrium*, European Physical Journal D, 11, 2, 279-289 (2000)
- [Ca6] Capitelli M, Colonna G, Gorse C, Minelli P, Pagano D, Giordani D, *Thermodynamic and transport properties of two temperature H₂ plasmas*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2001)

- [Ca7] Capitelli M, Devoto R.S, *Transport coefficients of high temperature nitrogen*, Physics of Fluids, 16, 11, 1835-1841 (1973)
- [Ca8] Catalfamo C, Bruno D, Colonna G, Laricchiuta A, Capitelli M, *High temperature Mars atmosphere. Part II: transport properties*, European Physical Journal D, 54, 613-621 (2009)
- [Ce1] Cercignani C, *The Boltzmann equation and its applications*, Applied Mathematical Sciences, 67, Springer-Verlag, New-York Inc (1988)
- [Ch1] Chapman S, *The kinetic theory of a gas constituted of spherically symmetrical molecules*, Philosophical Transactions of the Royal Society A (London), 211, 433-483 (1912)
- [Ch2] Chapman S, *On the Law of Distribution of Molecular Velocities, and on the Theory of Viscosity and Thermal Conduction, in a Non-Uniform Simple Monatomic Gas*, Philosophical Transactions of the Royal Society A (London), 216, 279-348 (1916)
- [Ch3] Chapman S, Philosophical Transactions of the Royal Society A (London), 217, 115 (1917)
- [Ch4] Chapman S, Cowling T.G, *The Mathematical theory of non uniform gases*, 2nd Edition, Cambridge University Press (1958)
- [Ch5] Cheminat B, Andanson P, *Composition et conductivité d'un plasma air-cuivre*, RGE n°1, 33-38 (1987)
- [Ch6] Chen W.L.T, Oberlein J, Pfender E, Pateyron B, Delluc G, Elchinger M.F, Fauchais P, *Thermodynamic and transport properties of argon/helium plasmas at atmospheric pressure*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 15, 3, 559-579 (1995)
- [Ch7] Chervy B, Gleizes A, Razafinimanana M, *Thermodynamic properties and transport coefficients in SF₆-Cu mixtures at temperatures of 300-3000K and pressures of 0.1-1MPa*, Journal of Physics D: Applied Physics, 27, 1193-1206 (1994)
- [Ch8] Chervy B, *Calcul des propriétés de transport et étude du pouvoir de coupure des mélanges hexafluorure de soufre (SF₆) - fluorure de carbone (CF₄ ou C₂F₆) et hexafluorure de soufre - vapeurs de cuivre*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°1997 (1995)
- [Ch9] Chervy B, Riad H, Gleizes A, *Calculation of the interruption capability of SF₆-CF₄ and SF₆-C₂F₆ mixtures-Part I: Plasma properties*, I.E.E.E. Transactions on Plasma Science, 24, 1, 198-209 (1996)
- [Ch10] Chervy B, Gonzalez J.J, Gleizes A, *Thermodynamic properties and transport coefficients for a two-temperature SF₆ plasma*, 12th International conference on Gas Discharge and their applications (GD), Greifswald, 562-565 (1997)
- [Ch11] H.K. Chung, A. Dalgarno, *Diffusion of hydrogen atoms in helium gas and helium atoms in hydrogen gas*, Physical Review A, 66, 012712 (2002)
- [Co1] Colombo V, Ghedini E, Sanibondi P, *Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas* », Progress In Nuclear Energy, 50, 921-933 (2008)
- [Co2] Colombo V, Ghedini E, Sanibondi P, *Two-temperature thermodynamic and transport properties of argon-hydrogen and nitrogen-hydrogen plasmas*, Journal of Physics D : Applied Physics, 42, 055213 (2009)
- [Co3] Coufal O, Acta Technica CSAV, 37, 2, 209-250 (1992)
- [Co4] Coufal O, *Thermodynamic properties of the gas mixture SF₆ and Cu in the range from 298.15 to 3000 K and 0.1 to 2.0 Mpa*, High Temperature Chemical Processes, 4, 159-191 (1995)
- [Cr1] Cressault Y, Gleizes A, *Thermodynamic properties and transport coefficients in Ar-H₂-Cu Plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 560-572 (2004)
- [Cr2] Cressault Y, Teulet Ph, Gonzalez J.J, Gleizes A, Robin-Jouan Ph, *Transport and radiative properties of CO₂ arc plasma : application for circuit-breaker modelling*, 16th

- Symposium on Physics of Switching Arc (FSO), Brno University of Technology (Czech Republic), I, 46-49 (2005)
- [Cr3] Cressault Y, Gleizes A, *Calculation of combined diffusion coefficients for Ar/Cu, Ar/He and Ar/Fe mixtures*, 18th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), 30P-6:84 (2007)
- [Cr4] Cressault Y, Teulet Ph, Gleizes A, *Thermal plasmas properties in gas or gas-vapour mixtures*, 17th International conference on Gas Discharges and their applications (GD), Cardiff, Wales (2008)
- [Cr5] Cressault Y, Hannachi R, Teulet Ph, Gleizes A, Gonnet J.P, Battandier J.Y, *Influence of metallic vapours on the properties of air thermal plasmas*, Plasma Sources Science and Technology, 17, 4, 035016 (2009)
- [Cr6] Cressault Y, Gleizes A, Gonnet J.P, *Calculation of diffusion coefficients in air-metal thermal plasmas*, 19th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), 425 (2009)
- [Cu1] Curtiss C.F, *Symmetric Gaseous Diffusion Coefficients*, Journal of Chemical Physics, 49, 7, 2917-2919 (1968)
- [Da1] D'Angola A, Colonna G, Gorse C, Capitelli M, *Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range*, The European Physical journal D, 46, 129-150 (2008)
- [Da2] Dassanayake M.S, Etemadi K, *Thermodynamic transport properties of an aluminium-nitrogen plasma mixture*, Journal of Applied Physics, 66, 11, 5240-5244 (1989)
- [Da3] Daybelge U, *Unified transport theory of partially ionized nonisothermal plasmas*, Journal of Applied Physics, 41, 5, 2130-2139 (1970)
- [De1] Degond P, Lucquin-Desreux B, *The asymptotics of collision operators for two species of particles of disparate masses*, Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, 6, 3, 405-436 (1996)
- [De2] Degond P, Lucquin-Desreux B, *Transport coefficients of plasmas and disparate mass binary gases*, Transport Theory and Statistical Physics, 25, 6, 595-633 (1996)
- [De3] DeSilva A.W, Vunni G.B, *Electrical conductivity of carbon plasma*, Physical Review E, 79, 036403 (2009)
- [De4] Devoto R.S, *The transport properties of a partially ionized monoatomic gas*, Thèse de l'Université de Stanford (1965)
- [De5] Devoto R.S, *Transport properties of ionized monoatomic gases*, Physics of Fluids, 9, 6, 1230-1240 (1966)
- [De6] Devoto R.S, *Simplified expressions for the transport properties of ionized monoatomic gases*, Physics of Fluids, 10, 10, 2105-2112 (1967)
- [De7] Devoto R.S, *Transport coefficients of ionized argon*, Physics of Fluids, 16, 5, 616-623 (1973)
- [Dy1] Dymond J.H, *High temperature transport coefficients for the rare gases neon to xenon*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1971, 4, 621-627 (1970)
- [El1] Elchinger M.F, Pateyron B, Delluc G, Fauchais P, *Calculs des propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas Al-N₂ et Al-NH₃ à la pression atmosphérique*, Journal de Physique Colloque, 51, 18, C5-3 (1990)
- [En1] Enskog D, Physik Zeitung, 12, 56, 533 (1911), Ann.Phys, 36, 731 (1912)
- [Eu1] Eucken A, *Über das wärmeleitvermögen die Spezifische wärme und die innere Reibung die gase (Sur la conductibilité calorifique, la chaleur spécifique et le frottement intérieur des gas)*, Physik Zeitung, 14, 1, 324-341 (1913)
- [Ey1] Eymard M, *Etude des coefficients de transport et des coefficients de diffusion ambipolaire dans l'azote*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°3101 (1984)
- [Fa1] Fauchais P, Elchinger M.F, Aubreton J, *Thermodynamic and transport properties of thermal plasmas*, Journal of High Temperature Materials and Processes, 4, 21-42 (2000)

- [Fe1] Ferziger J.H, Kaper H.G, *Mathematical theory of transport processes in gases*, North-Holland Publishing Compagny - Amsterdam-London (1972)
- [Fr1] Frost L.S, Phelps A.V, *Momentum-Transfer Cross Sections for Slow Electrons in He, Ar, Kr, and Xe from Transport Coefficients*, Physical Review, 136, 6A, 1538-1545 (1964)
- [Gh1] Ghorui S, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Thermodynamic and transport properties of two-temperature oxygen plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 27, 267-291 (2007)
- [Gh2] Ghorui S, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Thermodynamic and transport properties of two-temperature nitrogen-oxygen plasma*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 28, 553-582 (2008)
- [Gl1] Gleizes A, Razafinimanana M, Vacquie S, *Transport coefficients in arc plasma of SF₆-N₂ mixtures*, Journal of Applied Physics, 54, 7, 3777-3787 (1983)
- [Gl2] Gleizes A, Razafinimanana M, Vacquie S, *Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients for SF₆-N₂ mixtures in the temperature range 1000–30000K*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 6, 65-78 (1986)
- [Go1] Gorse C, *Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas des mélanges argon-hydrogène et argon-azote*, Thèse de l'Université de Limoges, n° 75-10 (1975)
- [Gr1] Grad H, *On the kinetic theory of rarefied gases*, Communication on Pure and Applied Mathematics, 2, 331-407 (1949)
- [Gu1] Gu L, Arntsberg A.E, Bakken J.A, *The influence of silicon vapour on the transport coefficients and the arc behaviour in an argon plasma*, 10th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Bochum, 1.1-6 (1991)
- [Hi1] Hirschfelder J.O, Curtis C.F, Bird R.B, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons, New York (1964)
- [It1] Itikawa Y, *Momentum-transfer cross sections for electron collisions with atoms and molecules*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 1, 1-10 (1974)
- [It2] Itikawa Y, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 21, 1, 69-75 (1978)
- [It3] Itikawa Y, *Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 35, 31 (2006)
- [Ja1] Janisson S, Vardelle A, Coudert J.F, Meillot E, Pateyron B, Fauchais P, *Plasma spraying using Ar-He-H₂ gas mixtures*, Journal of Thermal Spray Technology, 8, 4, 545-552 (1999)
- [Ja2] Jaya Ram K, *Transport properties in an electrode vapour contaminated arc in air*, Zeitschrift für Physik, 271, 3, 217-220 (1974)
- [Ka1] Kannapan D, Bose T.K, *Transport properties of a two-temperature argon plasma*, Physics of Fluids, 20, 10, 1668-1673 (1977)
- [Ka2] Kannapan D, Bose T.K, *Transport properties of a two-temperature helium plasma*, Physics of Fluids, 23, 7, 1473-1474 (1980)
- [Ke1] Kenney M.J, Sarjant P.R.J, Thring M.W, *The viscosity of mixtures of gases at high temperatures*, British Journal of Applied Physics, 7, 324-329 (1956)
- [Ki1] Kihara T, *On the coefficients of irreversible processes in a highly ionized gas*, Journal of the Physical Society of Japan, 14, 4, 402-410 (1959)
- [Ki2] Kihara T, Taylor M.H, Hirschfelder J.O, *Transport properties for gases assuming inverse power intermolecular potentials*, Physics of Fluids, 3, 5, 715-720 (1960)
- [Ko1] Kolesnikov A.F, Technical Report 1556, Institute of Mechanics, Moscow State University, Moscow (1974), published in English in proceedings of 31st Plasmadynamics and Lasers Conference (Denver, CO, 2000) American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2000-2570

- [Ko2] Kolesnikov A.F, Tirsksii G.A, In proceedings: *Models in the mechanics of continuum media, institute of theoritical and applied mechanics*, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Novosibirsk, 114, (1979) (in Russian)
- [Ko3] Kolesnikov A.F, Tirskiy G.A, *The equations of hydrodynamics for partially ionized multicomponent gas mixtures with transport coefficients in higher approximations*, In *Molecular Gas Dynamics*, Nauka, Moscow, 20 (1982)
- [Ko4] Kolesnikov A.F, Self-consistent Stefan–Maxwell relations for multi-component ambipolar diffusion in two-temperature plasma mixtures, Technical Note 196, Von Karman Institute for Fluids Dynamics, Rhode-Saint-Genese, Belgique (1999)
- [Kr1] Krenek P, *Thermophysical properties of the reacting mixture SF₆ and Cu in the range 3000 to 50000K and 0.1 to 2Mpa*, Acta Techn. CSAV, 37, 399-410 (1992)
- [Kr2] Kruger C.H, Mitchner M, Daubelge U, *Transport Properties of MHD-Generator Plasmas*, American Institute of Aeronautics and Astronautics Journal, 6, 9, 1712-1723 (1968)
- [Ku1] Kuhlbrodt S, Redmer R, *Transport coefficients for dense metal plasmas*, Physical Review E, 62, 5, 7191-7200 (2000)
- [La1] Laricchiuta A, Bruno D, Capitelli M, Catalfano C, Celiberto R, Colonna G, Diomede P, Giordano D, Gorse C, Longo S, Pagano D, Pirani F, *High temperature Mars atmosphere. Part I: transport cross sections*, European Physical Journal D, 54, 607-612 (2009)
- [Li1] Liboff R.L, *Transport Coefficients Determined Using the Shielded Coulomb Potential*, Physics of Fluids, 2, 1, 40-47 (1959)
- [Li2] Lide D.R, Handbook of Chemistry and Physics, 82nd, Ed, CRC, Press New York (2001)
- [Lu2] Lucquin-Desreux B, *Diffusion of electrons by multicharged ions*, Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, 10, 3, 409-440 (2000)
- [Ma1] Magin T.E, Degrez G, *Transport properties of partially ionized and unmagnetized plasmas*, Physical Review E, 70 (2004)
- [Ma2] Mason E.A, Munn R.J, Smith F.J, *Transport coefficients of ionized gases*, Physics of Fluids, 10, 8, 1827-1832 (1967)
- [Mi1] Miller E.J, Sandler S.I, *Transport properties of two-temperature partially ionized argon*, Physics of Fluids, 16, 491-494 (1973)
- [Mo1] Morris J.C, Rudis R.P, Yos J.M, *Measurements of electrical and thermal conductivity of hydrogen, nitrogen, argon at high temperature*, Physics of Fluids, 13, 3, 608-617 (1970)
- [Mu1] Muckenfuss C, Curtiss C.F, *Thermal conductivity of multicomponent gas mixtures*, Journal of Chemical Physics, 29, 6, 1273-1277 (1958)
- [Mu2] Murphy A.B, Arundell C. J, *Transport coefficients of argon, nitrogen, oxygen, argon-nitrogen and argon-oxygen plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 14, 4, 451-491 (1994)
- [Mu3] Murphy A.B, *Demixing due to frictional forces in an electric arc*, Physical Review Letters, 73, 13, 1797-1800 (1994)
- [Mu4] Murphy A.B, *Transport coefficients of Air, Argon-Air, Nitrogen-Air and Oxygen-Air plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 15, 2, 279-307 (1995)
- [Mu5] Murphy A.B, *Transport coefficient of helium and argon helium plasmas*, IEEE Transactions on Plasma Science, 25, 5, 809-913 (1997)
- [Mu6] Murphy A.B, *Transport coefficients of hydrogen and argon-hydrogen plasmas*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 20, 3, 279-297 (2000)
- [No1] Novakovic N.V, *Contribution to the evaluation of diffusion coefficients in plasmas containing argon and fluorine*, Plasma Sources Science and Technology, 15, 642-647 (2006)
- [No2] Novakovic N.V, Milic B.S, Stojilkovic S.M, Gajic D.Z, *Evaluation of transport coefficients in plasmas containing argon and sodium*, Europhysics Letters, 44, 4, 454-458 (1998)

- [Pa1] Pateyron B, Elchinger M.F, Delluc G, Fauchais P, *Thermodynamic and transport properties of Ar–H₂ and Ar–He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure. I: Properties of the mixtures*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 12, 4, 421-448 (1992)
- [Pe1] Penski K, *Theoretical calculation of transport properties in nitrogen equilibrium plasma*, 4th Symposium Thermophysical Properties, college park, proceedings New York, american society, mech engeen 189-202 (1968)
- [Pe2] Petit J.P, Darroze J.S, *Une nouvelle formulation des équations du mouvement d'un gaz ionisé dans un régime dominé par les collisions (New formulation of the equations of motion of an ionized gas in collision dominated regime)*, Journal de Mécanique, 14, 4, 745-759 (1975)
- [Po1] Pousse J, Chervy B, Bilodeau J.F, Gleizes A, *Thermodynamic and transport properties of argon/carbon and helium/carbon mixtures in fullerene synthesis*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 16, 4, 605-634 (1996)
- [Ra0] Ramshaw J.D, Chang C.H, *Multicomponent diffusion in two-temperature magnetohydrodynamics*, Physical Review E, 53, 6, 6382-6388 (1996)
- [Ra1] Ramshaw J.D, *Hydrodynamic theory of multicomponent diffusion and thermal diffusion ion multitemperature gas mixture*, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 18, 2, 121-134 (1993)
- [Ra2] Rapp D, Francis W.E, *Charge exchange between gaseous ions and atoms*, Journal of Chemical Physics, 37, 11, 2631-2645 (1962)
- [Ra3] Rat V, *Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas thermiques hors équilibre en prenant en compte le couplage électrons - particules lourdes : applications à l'argon et au mélange Ar - H₂*, Thèse de l'Université de Limoges (2001)
- [Ra4] Rat V, Andre P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Transport properties in a two temperature plasma : theory and application*, Physical Review E, 64, 026409 (2001)
- [Ra5] Rat V, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, *Calculation of combined diffusion coefficients from the simplified theory of transport properties*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 21, 3, 355-364 (2001)
- [Ra6] Rat V, Andre P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas–I: Elastic processes and collision integrals*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 22, 4, 453-474 (2002)
- [Ra7] Rat V, Andre P, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, *Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas–II: Inelastic processes and influence of composition*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 22, 4, 475-493 (2002)
- [Ra8] Rat V, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Lefort A, Vacher D, *Transport coefficients including diffusion in two-temperature argon plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics, 35, 981-999 (2002)
- [Ra9] Rat V, Murphy A.B, Elchinger M.F, Fauchais P, *Treatment of non-equilibrium phenomena in thermal plasma flows*, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 183001 (2008)
- [Ra10] Rat V, Aubreton J, Elchinger M.F, Fauchais P, Murphy A.B, *Diffusion in two-temperature thermal plasma*, Physical Review E, 66, 056407 (2002)
- [Re1] Redsun S.G, Knize R.J, *Measurement of atomic-hydrogen diffusion in helium*, Physical Review A, 37, 3, 737-746 (1988)
- [Ro1] Romanov G.S, Stankevich Y.A, Stanchit L.K, Stepanov K.L, *Thermodynamic and optical properties of gases in a wide range of parameters*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 38, 3, 545-556 (1995)

- [Sa1] Sanon A, *Contribution au calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport de plasmas thermiques du mélange ArH*, Thèse de l'Université de Limoges (1988)
- [Sh1] Shayler P.J, Fang M.T.C, *The transport and thermodynamic properties of a copper-nitrogen mixture*, Journal of Physics D: Applied Physics, 10, 12, 1659-1669 (1977)
- [So1] Sourd B, Aubreton J, Elchinger M.F, Labrot M, Michon U, *High temperature transport coefficients in e/C/H/O/N mixtures*, Journal of Physics D: Applied Physics, 39, 1105-1119 (2006)
- [Sp1] Spitzer L, Härm R, *Transport phenomena in a completely ionized gas*, Physical Review, 89, 5, 977-981 (1953)
- [St1] Stallcop J.R, Partridge H, Walch S.P, Levin E, *H-N₂ interaction energies, transport cross sections, and collision integrals*, Journal of Chemical Physics, 97, 5, 3431-3436 (1992)
- [St2] Stallcop J.R, Bauschlicher C.W, Partridge H, Levin E, *Theoretical study of hydrogen and nitrogen interactions : N-H transport cross section and collision integrals*, Journal of Chemical Physics, 97, 8, 5578-5585 (1992)
- [Sv1] Svehla R.A, National Aeronautics And Space Administration, Technical Report R-132, Washington: US (1962)
- [Ta1] Tanaka Y, Yokomizu Y, Kato M, Matsumura T, Shimizu K, Takayama S, Okada T, *Electrical and thermal conductivities and Enthalpy of Air plasma contaminated with Fe, Ca, Mg or H₂O vapour*, 4th International Plasma Processes Conference, 587-594 (1996)
- [Ta2] Tanaka Y, Yamachi N, Matsumoto S, Kaneko S, Okabe S, Shibuya M, *Thermodynamic and transport properties of CO₂, CO₂-O₂, CO₂-H₂ mixtures at temperatures of 300 to 30000K and pressures of 0.1 to 10 MPa*, Electrical Engineering in Japan, 163, 4, 18-29 (2008)
- [Te1] Teulet Ph, Gonzalez J.J, Mercado-Cabrera A, Cressault Y, Gleizes A, *One-dimensional hydro-kinetic modelling of the decaying arc in air-PA66-copper mixtures :1. Chemical kinetics, thermodynamics, transport and radiative properties*, Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 175201 (2009)
- [Ti1] Tirskiy G.A, *The hydrodynamic equations for chemically equilibrium flows of a multielement plasma with exact transfer coefficients*, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 63, 6, 841-861 (1999)
- [Tr1] Trelles J.P, Heberlein J.V.R, Pfender E, *Non-equilibrium modelling of arc plasma torches*, Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 5937-5952 (2007)
- [Tr2] Troudi L, Ben Ahmed R, El Aissi S, Charrada K, Zissis G, Sassi M, *Numerical modelling of a HgTII discharge lamp: transport coefficients and thermodynamic properties*, Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 610-622 (2004)
- [Va1] Vanderslice J.T, Weissman S, Mason E.A, Fallon R.J, *High-Temperature transport properties of dissociating systems*, Physics of Fluids, 5, 2, 155-164 (1962)
- [Ve1] Veklich A.N, Babich I.L, Cheredarchuk A.I, *Thermal dissociation in thermal plasma of electric arc discharges in air and carbon dioxide*, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), Symposium proceedings V.III, 849-853 (2001)
- [Ve2] Vesovic V, Wakeham W.A, Olchoway G.A, Sengers J.V, Watson J.T.R, Millat J, *The transport properties of carbon dioxide*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 19, 3, 763-808 (1990)
- [Wr1] Wright M, Bose D, Palmer G.E, Levin E, *Recommended collision integrals for transport property computations, Part 1: Air species*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, J43, 12, 2558-2564 (2005)

CONCLUSION GENERALE

La plupart des objectifs de notre étude a été atteinte, même si nous avons conscience que le sujet est loin d'être clos. En ce qui concerne le calcul de composition d'un plasma à deux températures, nous avons utilisé les connaissances et travaux antérieurs du groupe AEPPT pour appliquer le modèle collisionnel radiatif dans le cas du plasma d'argon et d'air. Parallèlement nous avons développé un modèle pseudo-cinétique fondé sur une interprétation semi-empirique du rôle respectif des électrons et des particules lourdes dans les processus d'excitations et d'ionisation. Ce modèle, beaucoup plus simple que le précédent rend compte d'une cinétique approchée mais fait intervenir des paramètres ajustables tels que l'énergie moyenne entre niveau excités et efficacité relative des électrons et des lourds dans l'excitation. Le premier résultat intéressant sur cette partie du travail est le fait que la composition du plasma d'air à 2 températures, n'est pas unique, dans une certaine plage de température, où le calcul montre que nous avons deux types de solutions. Ce résultat déjà mentionné par Laux [La1] peut s'interpréter comme la possibilité, pour un couple (T_e, T_g) , que le plasma peut être soit dominé par des collisions inélastiques électroniques, soit par des collisions entre particules lourdes. Le deuxième résultat est une variation très soudaine de la densité électronique autour d'une valeur de T_g (pour T_e fixé). Ce saut brutal, d'autant plus marqué que la valeur de $\theta = T_e / T_g$ est élevée, s'explique par une transition très rapide entre un plasma dominé par les électrons (du point de vue de la réactivité) et un plasma dominé par les particules lourdes. Le modèle cinétique chimique a permis de mettre en évidence le rôle important de la réaction de recombinaison dissociative dans ces phénomènes d'évolution spécifique de la composition d'un plasma à 2 températures. Enfin le troisième résultat important de cette partie concerne la capacité du modèle pseudo-cinétique à prédire à la fois la cassure dans la composition et l'existence d'une zone à 2 solutions. Il faut toutefois faire remarquer que l'accord entre ce modèle simplifié et le modèle collisionnel radiatif est plus qualitatif que quantitatif car les zones de double solution et de cassure ne coïncident pas. Un ajustement des paramètres du modèle pseudo-cinétique doit permettre d'améliorer cet accord. Par ailleurs ce modèle prévoit une zone à 2 solutions dans le cas d'un plasma d'argon, ce qui n'est pas obtenu par le modèle plus élaboré.

En ce qui concerne les propriétés thermodynamiques, les résultats pour la densité de masse sont liés très directement à la composition choisie. Le calcul de la chaleur spécifique dépend de son côté de la composition du plasma et d'hypothèses complémentaires qui peuvent différer suivant les auteurs. Pour notre part nous proposons de toujours séparer la contribution des électrons et celles des lourds et les pics dus aux mécanismes de dissociation et ionisation sont d'avantage attribués à la chaleur spécifique des lourds, même s'ils influencent la chaleur spécifique des électrons. Nous avons discuté nos résultats à la lumière de l'analyse extérieure proposée par Colombo *et al.* [Col] qui a comparé des résultats de la littérature.

Enfin les coefficients de transport peuvent également être calculés au moyen de plusieurs approximations. Nous avons montré que la conductivité électrique à basse température dépend de beaucoup du modèle de calcul de la composition, en particulier à cause des cassures dans les évolutions de la densité électronique. La viscosité et les conductivités thermiques de translation des électrons et des lourds, sont moins sensibles au choix de la

composition sauf lorsque $\theta = 3$ où les différentes cassures se font ressentir sur ces paramètres. Enfin une étude longue et spécifique a été réalisée pour calculer la conductivité thermique de réaction. Ces pics liés aux transitions soudaines dans la composition du plasma ne semblent pas réalistes, mais il faut se rendre compte que dans la réalité des plasmas à 2 températures, le paramètre θ n'est pas constant suivant la position et que les évolutions lentes et continues de T_e , T_g et θ doivent atténuer ces pics de conductivité.

Comme nous l'avons dit précédemment, notre travail n'est qu'une contribution à l'étude générale sur le calcul des propriétés de plasmas à 2 températures. Différents axes de recherche méritent d'être poursuivis et nous en donnons ici une liste non exhaustive :

- une corrélation plus étroite entre calcul des fonctions de partition et température d'excitation déduite de la composition. Par exemple si la cinétique chimique montre que les niveaux excités (ou niveau de vibration) sont surtout peuplés par des collisions avec les lourds, il faudrait reprendre la fonction de partition en considérant $T_{ex} = T_g$.

- pour différents types de gaz moléculaires (ou de mélange de gaz à proportions fixées) on pourrait calculer la composition du plasma à deux températures par les deux méthodes (collisionnel-radiatif et pseudo-cinétique) pour voir s'il existe une optimisation des deux paramètres ajustables du modèle pseudo-cinétique qui permettrait d'avoir une composition calculée par ce modèle qui soit très proche de celle calculée par le collisionnel-radiatif. Cette éventualité serait très utile pour développer des modèles complets à 2 températures en remplaçant le modèle compliqué de cinétique chimique par un modèle rapide à résoudre.

- une étude des pics étroits et intenses dans l'évolution de la conductivité thermique de réaction et de la chaleur spécifique peut être approfondie dans l'optique d'une utilisation dans les modèles.

- enfin il serait très intéressant de développer une modélisation de plasma à 2T, dans une configuration géométrique simple (arc stabilisé par parois ou arc libre court) à faible courant pour entraîner des écarts à l'équilibre notables, et de calculer à chaque itération les propriétés de ce plasma. En effet, nos calculs sont réalisés à $\theta = T_e / T_g$ constant, ce qui n'est pas du tout la réalité. Les évolutions relativement lentes des profils de température et de θ vont atténuer les brusques variations de certaines propriétés et les discontinuités réelles devraient être assez différentes que celles qui semblent prévues dans nos calculs.

Références

- [Co1] Colombo V, Ghedini E, Sanibondi P, *Two-temperature thermodynamic and transport properties of argon-hydrogen and nitrogen-hydrogen plasmas*, Journal of Physics D : Applied Physics, 42, 055213 (2009)
- [La1] Laux C.O, Yu L, Packan D.M, Gessman R.J, Pierrot L, Kruger C.H, Zare R, *Ionization mechanisms in two-temperature air plasmas*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 99-3476, 30th Plasma dynamics and Lasers Conference (Norfolk, VA, USA) (1999)

ANNEXES

Table des matières

<i>Annexe 1 : Espèces chimiques et niveaux d'énergie considérés dans les modèles collisonnels radiatifs</i>	146
<i>Annexe 2 : Algorithme de résolution de l'équation de Boltzmann</i>	154
<i>Annexe 3 : Coefficients de transport d'un plasma à deux températures selon la théorie de Rat</i>	156
<i>Annexe 4 : Intégrales de collision selon les potentiels classiques d'interaction</i>	160

Annexe 1

Espèces chimiques et niveaux d'énergie considérés dans les modèles collisionnels radiatifs.

Dans ce travail, nous avons considéré 16 espèces atomiques et moléculaires: O, N, Ar, O⁺, N⁺, Ar⁺, O⁻; O₂, N₂, NO, O₂⁺, N₂⁺, NO⁺ et O₂⁻ dans leur état fondamental mais aussi dans plusieurs états électroniques excités.

A1.1.REGROUPEMENT DES NIVEAUX D'ENERGIE ELECTRONIQUES

A1.1.1.Niveaux atomiques regroupés

Un niveau atomique regroupé comprend tous les niveaux réels ayant même valeur des nombres quantiques n et l . Les niveaux réels d'un même niveau regroupé sont très proches en énergie (l'intervalle d'énergie qui les sépare est petit devant kT_e), on peut donc les supposer en équilibre de Boltzmann entre eux. Il est alors possible de définir pour chaque niveau regroupé i une énergie E_i et une dégénérescence G_i en fonction des énergies ϵ_j et des dégénérescences g_j des niveaux réels qui le constituent :

$$G_i = \sum_j g_j \quad (A1-1)$$

$$E_i = \frac{1}{G_i} \sum_j g_j \epsilon_j \quad (A1-2)$$

Pour l'atome d'azote, nous avons pris en compte les 35 niveaux regroupés définis par Médani [Me1] (cf. *tableau A1-1*). Pour l'oxygène atomique, seuls les 24 états regroupés donnés par Essoltani [Es1] qui s'ionisent vers le fondamental de l'ion O⁺(⁴S) ont été considérés (cf. *tableau A1-2*). Les niveaux réels de l'argon ont quand à eux été regroupés en 20 niveaux fictifs dont les caractéristiques sont indiquées dans les *tableaux A1-3*. Les énergies ϵ_i et les dégénérescences g_i des niveaux réels de l'argon, de l'azote et de l'oxygène sont issues de la banque de données du NIST [Ni1].

Les ions atomiques sont eux considérés uniquement dans leur état fondamental : O⁺(⁴S), N⁺(³P), Ar⁺(²P) et O⁻(²P). Nous avons considéré que l'on pouvait négliger les ions atomiques multichargés dans le domaine de température étudié ($1500 \text{ K} < T_e < 15000 \text{ K}$).

A1.1.2.Niveaux Saha

Ces niveaux sont supposés en équilibre de Saha avec l'ion de l'espèce considérée et servent à combler l'espace créé dans l'échelle des énergies entre le dernier niveau atomique regroupé et l'ion positif correspondant. Ils n'ajoutent pas d'inconnues au modèle et évitent d'introduire un découplage énergétique fictif entre le dernier niveau pour lequel on dispose des caractéristiques ϵ_i et g_i et le continuum.

Un niveau Saha correspond au regroupement de tous les niveaux réels ayant même nombre quantique n avec n élevé ($n > 9$ pour l'argon, $n > 11$ pour l'oxygène et $n > 20$ pour l'azote), on peut donc assimiler ces niveaux à des niveaux hydrogénoïdes d'énergie :

$$E_s(n) = EI - \frac{R_y}{n^2} \quad (\text{A1-3})$$

Où EI est l'énergie d'ionisation de l'espèce en question, R_y est la constante de Rydberg et n le nombre quantique principal.

En pratique, le nombre maximum de niveaux Saha est donné par [Sa1] :

$$n_{\max} = \left(\frac{R_y}{API} \right)^{1/2} \quad (\text{A1-4})$$

Où API est l'abaissement du potentiel d'ionisation des espèces atomiques dû aux interactions coulombiennes. Ce paramètre a été défini dans le chapitre 1 de ce manuscrit lors de la présentation de la méthode de calcul des fonctions de partition internes.

La dégénérescence d'un niveau Saha est égale au produit de la dégénérescence de l'ion positif correspondant par la dégénérescence de l'électron optique (n, l). On a donc :

$$\begin{aligned} \text{Pour l'argon : } \text{Ar}^+ 2p^5 (^2P) : G_{\text{SAr}}(n) &= (2S+1)(2L+1)2n^2 = 12 n^2 \\ \text{Pour l'oxygène : } \text{O}^+ 2p^3 (^4S) : G_{\text{SO}}(n) &= (2S+1)(2L+1)2n^2 = 8 n^2 \\ \text{Pour l'azote : } \text{N}^+ 2p^2 (^3P) : G_{\text{SN}}(n) &= (2S+1)(2L+1)2n^2 = 18 n^2 \end{aligned}$$

La densité d'un niveau Saha de nombre quantique principal q s'obtient pour chaque espèce i (i = Ar, O ou N) en explicitant l'équilibre de Saha qui existe entre ce niveau et l'ion positif de densité n_i^+ :

$$n_{si}(q) = \frac{G_{si}(q)}{2G_i^+} n_i^+ n_e \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} \exp\left(-\frac{EI_i - API - E_{Si}(q)}{k T_e}\right) \quad (\text{A1-5})$$

Où m_e est la masse de l'électron, h la constante de Planck, $G_i^+ = (2L+1)(2S+1)$ est la dégénérescence de l'ion positif de l'espèce i. Quelle que soit cette espèce, $\frac{G_{si}(q)}{2G_i^+} = q^2$ donc :

$$n_{si}(q) = q^2 n_i^+ n_e \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} \exp\left(-\frac{EI_i - API - E_{Si}(q)}{k T_e}\right) \quad (\text{A1-6})$$

A1.1.3-Niveaux moléculaires regroupés

Il est impossible de tenir compte séparément de tous les états de vibration-rotation de chaque état électronique. Les niveaux de vibration-rotation stables de même énergie électronique ont donc été regroupés en un seul niveau moléculaire. Quel que soit le nombre quantique de vibration v, quel que soit le nombre quantique de rotation J, l'ensemble des niveaux $|T_e', v, J\rangle$ est représenté par un seul niveau fictif $|T_e'\rangle$ (où T_e' est le terme d'énergie de l'état électronique considéré à ne pas confondre avec T_e la température cinétique des électrons).

A l'intérieur d'un état regroupé, les niveaux réels sont supposés en équilibre de Boltzmann entre eux à la température T_e . On peut donc définir une fonction de partition partielle interne pour chaque état électronique regroupé :

$$q(T_e', T_e) = \sum_{v=0}^{v_L(T_e')} \sum_{J=0}^{J_L(v)} (2J+1) \exp\left(-\frac{G(v) + F_v(J)}{kT_e}\right) \quad (\text{A1-7})$$

$G(v)$ et $F_v(J)$ sont respectivement les énergies de vibration et de rotation :

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (\text{A1-8})$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (\text{A1-9})$$

avec $B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$

et $D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$

La fonction de partition totale interne d'une espèce moléculaire i peut alors être obtenue à partir des fonctions de partition partielles internes des états électroniques :

$$Q_{\text{int},i}(T_e) = \frac{1}{\sigma'} \sum_{T_e'} (2 - \delta_{0,\Lambda_e}) (2S_e + 1) q(T_e', T_e) \exp\left(-\frac{T_e'}{kT_e}\right) \quad (\text{A1-10})$$

où σ' est la constante d'homonucléarité ($\sigma' = 1$ pour NO, $\sigma' = 2$ pour O_2 et N_2). Λ_e est le nombre quantique orbital, S_e le spin de l'état électronique T_e' et δ_{0,Λ_e} le symbole de Kronecker.

La densité de population $n(T_e', v, J, T_e)$ d'un état de vibration-rotation peut alors être obtenue à partir de la densité totale $n_{\text{tot},i}(T_e)$ de l'espèce moléculaire i en question :

$$n(T_e', v, J, T_e) = \frac{1}{\sigma'} \cdot \frac{n_{\text{tot},i}(T_e)}{Q_{\text{int},i}(T_e)} \times \\ \times (2 - \delta_{0,\Lambda_e}) (2S_e + 1) (2J + 1) \exp\left(-\frac{T_e' + G(v) + F_v(J)}{kT_e}\right) \quad (\text{A1-11})$$

On peut alors définir [Sa1] :

- La densité de population d'un niveau regroupé $n_{T_e'}(T_e)$:

$$n_{T_e'}(T_e) = \sum_{v=0}^{v_L(T_e')} \sum_{J=0}^{J_L(v)} n(T_e', v, J, T_e) \quad (\text{A1-12})$$

Soit à partir des relations (A1-7) et (A1-11) :

$$n_{T_e'}(T_e) = \frac{1}{\sigma'} \cdot \frac{n_{tot,i}(T_e)}{Q_{int,i}(T_e)} (2 - \delta_{0,\Lambda_e})(2S_e + 1)q(T_e', T_e) \exp\left(-\frac{T_e'}{kT_e}\right) \quad (A1-13)$$

- L'énergie interne d'un niveau regroupé $E_{T_e'}(T_e)$:

$$E_{T_e'}(T_e) = T_e' + \langle G(v) + F_v(J) \rangle_{T_e} \quad (A1-14)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle G(v) + F_v(J) \rangle_{T_e} &= \frac{1}{q(T_e', T_e)} \times \\ &\times \sum_{v=0}^{v_e(T_e')} \sum_{J=0}^{J_e(v)} (2J+1) [G(v) + F_v(J)] \exp\left(-\frac{G(v) + F_v(J)}{kT_e}\right) \end{aligned} \quad (A1-15)$$

- Le poids statistique d'un niveau regroupé $G_{T_e'}(T_e)$:

$$G_{T_e'}(T_e) = (2 - \delta_{0,\Lambda_e})(2S_e + 1)q(T_e', T_e) \exp\left(-\frac{\langle G(v) + F_v(J) \rangle_{T_e}}{kT_e}\right) \quad (A1-16)$$

Dans le cas d'un plasma en déséquilibre thermique (T_e et T_g respectivement températures cinétiques des électrons et des particules lourdes), on peut approximer la fonction de partition partielle à 2 températures d'un niveau moléculaire regroupé en fonction de la fonction de partition partielle obtenue à l'équilibre par [Me1, Ba1] :

$$q(T_e', T_e, T_g) = \frac{T_g}{T_e} q(T_e', T_e) \quad (A1-17)$$

De même, l'énergie et le poids statistique d'un état moléculaire regroupé peuvent être obtenus de façon approchée en écrivant [Me1, Ba1] :

$$E_{T_e'}(T_e, T_g) = E_{T_e'}(T_e) + k(T_g - T_e) \quad (A1-18)$$

$$G_{T_e'}(T_e, T_g) = \frac{T_g}{T_e} \exp\left(\frac{T_g}{T_e} - 1\right) G_{T_e'}(T_e) \quad (A1-19)$$

Dans ce travail, nous avons pris en compte les états moléculaires regroupés calculés par Sarrette pour NO et NO⁺ [Sa1], Essoltani pour O₂, O₂⁺ et O₂⁻ [Es1] et Médani pour N₂ et N₂⁺ [Me1].

Les états électroniques considérés pour les molécules NO, O₂, N₂ et leurs ions positifs sont compilés avec leurs constantes spectroscopiques dans les *tableaux A1-4, A1-5 et A1-6* respectivement.

Ces constantes sont issues des travaux de Huber et Herzberg [Hu1] et Albritton et al. [Al1] pour NO et NO⁺, Huber et Herzberg [Hu1] et Krupenie [Kr1] pour O₂, O₂⁺ et O₂⁻ et Huber et Herzberg [Hu1] et Lofthus et Krupenie [Lo1] pour N₂ et N₂⁺.

Nous avons négligé les ions moléculaires multiplément chargés pour les mêmes raisons que celles explicitées dans le cas des ions atomiques.

Indice i du niveau	Nombre quantique principal n	Energie E _i (cm ⁻¹)	Dégénérescence G _i	Niveaux composants
1	2	0	4	2p ³ 4S
2	2	19228	10	2p ³ 2D
3	2	28840	6	2p ³ 2P
4	3	83337	12	3s ⁴ P
5	3	86193	6	3s ² P
6	3	95276	36	3p ⁴ S, ⁴ P, ⁴ D
7	3	96793	18	3p ² S, ² P, ² D
8	4	103862	18	4s ⁴ P, ² P
9	3	104857	60	3d ⁴ P, ⁴ D, ⁴ F
10	3	104902	30	3d ² P, ² D, ² F
11	4	107125	54	4p ⁴ S, ⁴ P, ⁴ D, ² S, ² P, ² D
12	5	109951	18	5s ⁴ P, ² P
13	4	110315	90	4d ⁴ P, ⁴ D, ⁴ F, ² P, ² D, ² F
14	4	110486	126	4f ⁴ D, ⁴ F, ⁴ G, ² D, ² F, ² G
15	5	111363	54	5p ⁴ S, ⁴ P, ⁴ D, ² S, ² P, ² D
16	6	112691	18	6s ⁴ P, ² P
17	5	112851	90	5d ⁴ P, ⁴ D, ⁴ F, ² P, ² D, ² F
18	5	112955	288	5f, 5g
19	6	113391	54	6p
20	6	114211	90	6d ⁴ P, ⁴ D, ⁴ F, ² P, ² D, ² F
21	6	114255	486	6f, 6g, 6h
22	7	114914	882	Termes avec n=7
23	8	115464	1152	Termes avec n=8
24	9	115837	1458	Termes avec n=9
25	10	116102	1800	Termes avec n=10
26	11	116298	2178	Termes avec n=11
27	12	116445	2592	Termes avec n=12
28	13	116560	3042	Termes avec n=13
29	14	116650	3528	Termes avec n=14
30	15	116724	4050	Termes avec n=15
31	16	116784	4608	Termes avec n=16
32	17	116834	5202	Termes avec n=17
33	18	116875	5832	Termes avec n=18
34	19	116910	6498	Termes avec n=19
35	20	116940	7200	Termes avec n=20
Ion N ⁺ (³ P)	-	117223,5	9	-

Tableau A1-1 : Energies et dégénérescences des niveaux regroupés de l'atome d'azote.

Niveau i	Nombre quantique n	Energie E _i (cm ⁻¹)	Dégénérescence G _i	Niveaux composants
1	2	78	9	2p ⁴ ³ P
2	2	15867	5	2p ⁴ ¹ D
3	2	33792,4	1	2p ⁴ ¹ S
4	3	74902,89	8	2p ³ 3s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
5	3	87379,44	24	2p ³ 3p ⁵ P, ³ P
6	4	95757,34	8	4s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
7	3	97442,9	45	3d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
8	4	99313,75	24	4p ⁵ P, ³ P
9	5	102227	8	5s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
10	4	102881,2	40	4d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
11	5	103869,4	9	5p ³ P
12	6	105073,7	8	6s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
13	5	105394	40	5d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
14	6	105911,3	9	6p ³ P
15	7	106576,2	8	7s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
16	6	106756,7	40	6d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
17	8	107464,8	8	8s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
18	7	107576,7	40	7d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
19	9	108035	8	9s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
20	8	108110,1	42	8d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
21	10	108421	8	10s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
22	9	108473	40	9d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
23	11	108695,5	8	11s ⁵ S ⁰ , ³ S ⁰
24	10	108732,6	40	10d ⁵ D ⁰ , ³ D ⁰
Ion O ⁺ (⁴ S)	-	109836,7	4	-

Tableau A1-2 : Energies et dégénérescences des niveaux regroupés de l'atome d'oxygène.

Niveau i	Configuration	Energie E _i (cm-1)	Energie E _i (eV)	Dégénérescence G _i
1	3p ⁶	0,0	0,0	1
2	3p ⁵ 4s	93977,020	11,64845	12
3	4p	106227,581	13,16691	36
4	3d	113606,454	14,08152	60
5	5s	114004,951	14,13091	12
6	5p	117509,175	14,56526	36
7	4d	119714,082	14,83856	60
8	6s	120189,747	14,89752	12
9	4f	120699,140	14,96066	84
10	6p	121681,079	15,08237	36
11	5d	122624,625	15,19932	60
12	7s	122929,908	15,23716	12
13	5f	123181,043	15,26829	84
14	7p	123706,807	15,33346	36
15	6d	124207,482	15,39552	60
16	8s	124393,255	15,41854	12
17	6f	124527,826	15,43522	84
18	8p	124836,393	15,47347	36
19	7d	125124,232	15,50915	60
20	9s	125253,683	15,52519	12
ion Ar ⁺	3p ⁵	127109,900	15,75527	6

Tableau A1-3 : Energies et dégénérescences des niveaux regroupés de l'atome d'argon.

Etat	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e y_e(\text{cm}^{-1})$	$r_e(10^{-8} \text{ cm})$	$D_0(\text{cm}^{-1})$
$\text{NO}^+ \text{ A } ^1\Pi$	148193.12	1601.93	20.207		1.19310	21391.34
$\text{NO}^+ \text{ b } ^3\Sigma^-$	142441.4	1284.00	10.700		1.29000	27143.06
$\text{NO}^+ \text{ b } ^3\Pi$	133961.4	1710.00	14.000		1.17500	35623.06
$\text{NO}^+ \text{ a } ^3\Sigma^+$	126911.4	1293.00	15.100		1.28400	35240.56
$\text{NO}^+ \text{ X } ^1\Sigma^+$	74721.4	2376.42	16.262		1.06322	87430.56
$\text{NO F } ^2\Delta$	61800.00	2394.00	20.000		1.06700	
$\text{NO B } ^2\Delta$	60364.20	1217.40	15.610		1.30200	11257.06
$\text{NO C } ^2\Pi$	52126.00	2395.00	15.000		1.06200	
$\text{NO B } ^2\Pi$	45913.60	1037.20	7.700	0.1000	1.41670	25707.66
$\text{NO A } ^2\Sigma^+$	43965.70	2374.31	16.106	- 0.0465	1.06340	
$\text{NO X } ^2\Pi$	0.00	1904.20	14.075	0.0070	1.15077	52393.26

Tableau A1-4 : Constantes spectroscopiques des états électroniques de NO et NO^+ .

Etat	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e (\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e y_e(\text{cm}^{-1})$	$r_e 10^8(\text{cm})$	$D_0(\text{cm}^{-1})$
$\text{O}_2^+ \text{ b } ^4\Sigma_g^-$	146556	1196.91	17.13		1.280	20408
$\text{O}_2^+ \text{ A } ^2\Pi_u$	137435	898.17	13.57		1.408	13662
$\text{O}_2^+ \text{ a } ^4\Pi_u$	129889	1035.53	10.32		1.382	21208
$\text{O}_2^+ \text{ X } ^2\Pi_g$	97365	1905.13	16.28		1.117	53732
$\text{O}_2 \text{ B } ^3\Sigma_u^-$	49358.1	709.06	10.61	- 0.0592	1.604	7770
$\text{O}_2 \text{ A } ^3\Sigma_u^+$	35007.1	799.08	12.16	- 0.5500	1.521	6253
$\text{O}_2 \text{ b } ^1\Sigma_g^+$	13120.9	1432.67	13.93	- 0.0143	1.227	28139
$\text{O}_2 \text{ a } ^1\Delta_g$	7882.4	1509.30	12.90		1.216	33378
$\text{O}_2 \text{ X } ^3\Sigma_g^-$	0.0	1580.20	11.98	0.0475	1.207	41260
$\text{O}_2^- \text{ X } ^2\Pi_g$	- 3550	1089	12.1		1.34	33400.6

Tableau A1-5 : Constantes spectroscopiques des états électroniques de O_2 , O_2^+ et O_2^- .

Etat	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e y_e(\text{cm}^{-1})$	$r_e \cdot 10^8(\text{cm})$	$D_0(\text{cm}^{-1})$
$\text{N}_2^+ \text{ C } ^2\Sigma_u^+$	190209.5	2071.51	9.29	- 0.4333	1.263	24954
$\text{N}_2^+ \text{ B } ^2\Sigma_u^+$	151233.5	2419.84	23.19		1.078	44708
$\text{N}_2^+ \text{ A } ^2\Pi_u$	134683.9	1903.53	15.01		1.174	61256
$\text{N}_2^+ \text{ X } ^2\Sigma_g^+$	125667.5	2207.00	16.10	- 0.0400	1.116	70273
$\text{N}_2 \text{ C } ^3\Pi_u$	88977.8	2047.18	28.45	2.0883	1.149	8960
$\text{N}_2 \text{ B } ^3\Pi_g$	59306.8	1733.39	14.12	- 0.0569	1.213	38631
$\text{N}_2 \text{ A } ^3\Sigma_u^+$	49754.8	1460.64	13.87	- 0.0103	1.287	28959
$\text{N}_2 \text{ X } ^1\Sigma_g^+$	0.0	2358.57	14.32	- 0.0023	1.098	78714

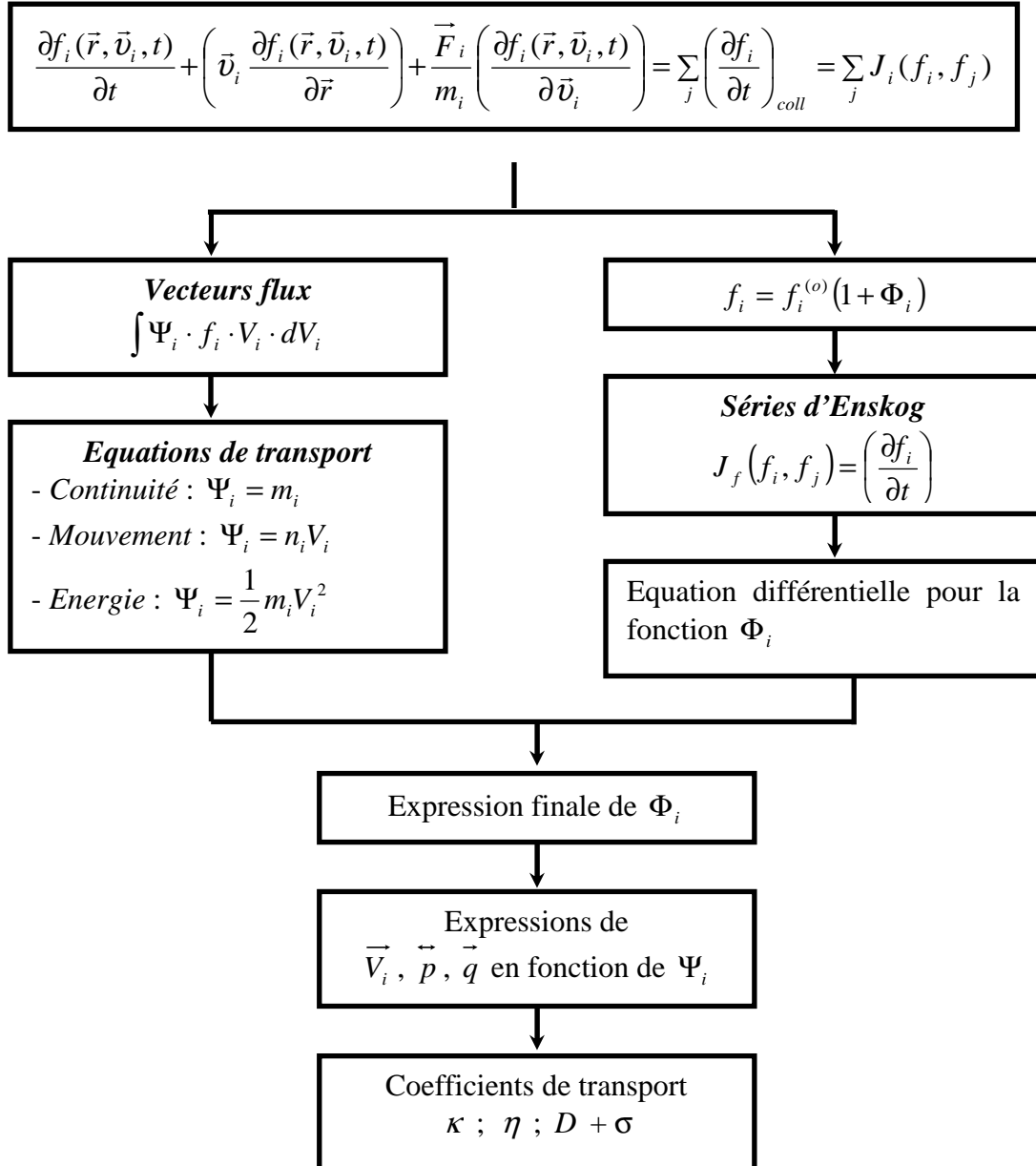
Tableau A1-6 : Constantes spectroscopiques des états électroniques de N_2 et N_2^+ .

Références

- [Al1] Albritton D.L, Schmeltekopf A.L, Zare R.N, *Potential Energy Curves for NO^+* , Journal of Chemical Physics, 71, 8, 3271-3279 (1979)
- [Ba1] Bacri J, Médani A, *Electron diatomic molecule weighted total cross section calculation: I. Principles for calculation*, Physica C, 101, 3, 399-409 (1980)
- [Es1] Essoltani A, *Modélisation d'un plasma d'oxygène homogène et stationnaire à la pression atmosphérique $2000\text{K} < T < 15000\text{K}$* , Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°276 (1988)
- [Hu1] Huber K.P, Herzberg G, *Molecular spectra and molecular structure, IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New-York (1978)
- [Kr1] Krupenie P.H, *The spectrum of molecular Oxygen*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 1, 423-534 (1972)
- [Lo1] Lofthus A, Krupenie P.H, *The spectrum of molecular Nitrogen*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 6, 1, 113-307 (1977)
- [Me1] Médani A, *Modélisation d'un plasma d'azote hors ETLC*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°2463 (1981)
- [Ni1] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [Sa1] Sarrette J.P, *Modélisation d'un plasma d'air à la pression atmosphérique $2000\text{K} < T < 12000\text{K}$* , Thèse de l'Université de Paris-Sud Orsay, n°2936 (1993)

Annexe 2

Algorithme de résolution de l'équation de Boltzmann.



Annexe 3

Coefficients de transport d'un plasma à deux températures selon la théorie de V. Rat

Rat a développé durant sa thèse une nouvelle théorie qui, contrairement à celle de Devoto et Bonnefoi, prend en compte le couplage entre les électrons et les particules lourdes lors d'une collision et permet de calculer les coefficients de diffusion entre deux particules i et j pour un plasma hors équilibre thermique. Nous avons synthétisé dans cette annexe les expressions des coefficients de transport à deux températures obtenues par Rat. Notons que ces dernières dépendent de plusieurs termes a_{ij} , b_{ij} , c_{ij}^{mp} , e_{ij}^{mp} et f_{ij} que l'on doit calculer à partir d'intégrales complexes (dites intégrales « crochets ») qui dépendent du paramètre de déséquilibre $\theta = T_e/T_g$. Ces différents termes ne peuvent s'obtenir sans avoir auparavant déterminé d'autres coefficients $A_{qpr'\ell'}$, $B_{qpr'\ell'}$, $A'_{qpr'\ell'}$, $B'_{qpr'\ell'}$ spécifiques à chaque gaz ou mélange étudié car eux-mêmes solutions de systèmes d'équations dans lesquels interviennent les potentiels d'interaction caractéristiques des collisions existantes au sein du plasma. On dénote alors toute la complexité pour mettre en place cette méthode. Dans le cas d'un plasma d'argon, Rat tabule les valeurs de $A_{qpr'\ell'}$ et $B_{qpr'\ell'}$ mais ne fournit pas celle de $A'_{qpr'\ell'}$ et $B'_{qpr'\ell'}$ ce qui ne nous permet pas de calculer rapidement les coefficients de transport correspondant.

▪ Conductivité thermique de translation.

Le flux de chaleur par translation (des électrons et des lourds) fait apparaître une conductivité thermique de dissymétrie notée $\kappa_{\ell j}^D$ telle que ce flux s'écrive :

$$\bar{q}_{tr} = \sum_{i=1}^N \left[h_i - \left(\frac{2m_i}{k_B T_i} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_{j=1}^N \frac{\sum_{\ell=1}^N \kappa_{\ell j}^D}{n_i m_i n_j m_j c_{i0}^{ji}} \right] \cdot \rho_i \bar{V}_i - \sum_{i=1}^N \left(\kappa_i \bar{V} T_g + \kappa_i^\theta T_i \bar{V} \ln \theta \right) \quad (A2.1)$$

avec

$$\kappa_{\ell j}^D = \frac{5}{4} n_j n_\ell m_\ell k_B T_j \left(\frac{2k_B T_j}{m_j} \right)^{\frac{1}{2}} c_{j1}^{\ell j}$$

$$\kappa_i = -\frac{5}{4} k_B \frac{T_i}{T_g} n_i \left(\frac{2k_B T_i}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} a_{i1} + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{K_{ij}^D T_k a_{k0}}{n_j m_j T_g c_{k0}^{jk}}$$

$$\kappa_i^\theta = -\frac{5}{4} k_B n_i \left(\frac{2k_B T_i}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(f_{i1} - \sum_{j=1}^N e_{i1}^{ji} g_j \right) + \sum_{j=1}^N \sum_{\ell=1}^N \frac{K_{ij}^D}{n_j m_j T_i} \left(\frac{f_{\ell 0}}{c_{\ell 0}^{j\ell}} \right) - \sum_{j=1}^N \sum_{\ell=1}^N \sum_{p=1}^N \frac{K_{ij}^D g_p}{n_j m_j T_i} \left(\frac{e_{\ell 0}^{p\ell}}{c_{\ell 0}^{j\ell}} \right)$$

$$g_i = -\frac{x_i x_1 p}{(1 + x_1 (\theta - 1))^2} \quad \text{pour } (i \geq 2) \quad \text{et} \quad g_1 = \frac{x_1 p (1 - x_1)}{(1 + x_1 (\theta - 1))^2} \quad \text{pour } (i = 1)$$

▪ **Conductivité thermique interne.**

Rat reprend l'expression donnée par Devoto et Bonnefoi :

$$\kappa_{\text{int}} = 2,628 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{k_B T_g^{3/2}}{p} \cdot \sum_{i=2}^N \frac{x_i n_i \left(\frac{C_{pi}}{R} - \frac{5}{2} \right)}{\sum_{j=2}^N x_j \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)} \left(\frac{2M_i M_j}{M_i + M_j} \right)^{1/2}} \quad (\text{A2.2})$$

▪ **Conductivité thermique de réaction.**

Rat définit le flux de chaleur réactionnel par l'expression suivante :

$$\vec{q}_R = \sum_{q=1}^N n_q h_q \vec{V}_q = -\kappa_R \vec{\nabla} T_e \quad (\text{A2.3})$$

Avec \vec{V}_q la vitesse moyenne de diffusion des particules q. Il relie cette vitesse au gradient de température $\vec{\nabla} T_e$ pour obtenir l'expression finale de la conductivité thermique de réaction k_r telle que :

$$\vec{q}_R = \sum_{q=1}^N \sum_{p=1}^N n_q h_q \nabla_{qp} B_p \quad \text{avec} \quad \nabla_{qp} = (A_{pq})^{-1} \quad (\text{A2.4})$$

où

$$B_p = \sum_{k=1}^N a_{kp} \left(\frac{\partial \ln x_k}{\partial T_e} \right)$$

$$A_{pq} = \left(\frac{2m_q}{k_B T_q} \right)^{1/2} \left[\frac{x_q}{x_e} \cdot \frac{a_{m1}}{n_q k_B T_e} \cdot \frac{(1 + x_e (\theta - 1))}{c_{q0}^{eq}} + \sum_{k=2}^N \left(\frac{x_q a_{mk} k_B \theta}{n_q k_B T_e} \right) \left(\frac{1}{c_{q0}^{kq}} - \frac{1}{c_{q0}^{eq}} \right) \right]$$

et a_{mk} les coefficients stœchiométriques de la réaction m.

▪ **Viscosité.**

Contrairement à Devoto ou Bonnefoi, Rat obtient le tenseur de pression avec un terme supplémentaire d_{il} tel que ce tenseur s'écrit :

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^N n_i k_B T_i (\vec{U} - b_{i0} \vec{S}) - 4n_e k_B^2 \left(\frac{8k_B m_e T_e}{\pi} \right)^{1/2} (T_g - T_e) \sum_{i=1}^N \sum_{j=2}^N \frac{n_i n_j T_i \cdot d_{il} \bar{Q}_{ej}^{(1,1)}}{m_j} \vec{U} \quad (\text{A2.5})$$

Avec \vec{U} le tenseur unité, \vec{S} le tenseur des contraintes, d_{i1} obtenu à l'approximation d'ordre 2 des polynômes de Sonine et b_{i0} un coefficient que l'on peut calculer à partir des expressions de Rat. La viscosité totale du plasma est alors obtenue par sommation des viscosités associées à chaque espèce, soit :

$$\eta = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} n_i k_B T_i b_{i0} \quad (\text{A2.6})$$

▪ **Conductivité électrique.**

Rat écrit la conductivité électrique par dérivation du vecteur densité de courant $\vec{j} = \sum_{i=1}^N e n_i Z_i \vec{V}_i$ de sorte qu'elle s'écrive sous la forme :

$$\sigma = -e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{n_i n_j m_j Z_i Z_j}{m_i} \left(\frac{k_B T_i}{2m_i} \right)^{1/2} c_{i0}^{ji} \quad (\text{A2.7})$$

Annexe 4

Intégrales de collision selon les potentiels classiques d'interaction.

I – Les interactions neutre-neutre.

Dans le cas d'une collision entre deux particules neutres, la forme analytique du potentiel doit avoir au minimum deux termes pour représenter la zone d'attraction à grande distance et la zone de répulsion à courte distance.

• Potentiel de Lennard-Jones ou potentiel de Mie : Pour ce type de potentiel, les interactions sont du type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle et la particule neutre, qui ne porte pas de charge, n'engendre pas de champ coulombien autour d'elle. A grandes distances, la force est une force de Van der Waals attractive contrairement aux courtes distances où la force d'interaction entre deux particules neutres est répulsive et rapidement variable. La forme générale de ce potentiel est la suivante :

$$\begin{cases} V(r) = \frac{24\epsilon}{n-6} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \frac{n}{6} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \\ r_o = \sigma \cdot \left(\frac{n}{6} \right)^{\frac{-1}{n-6}} \end{cases} \quad (A3.1)$$

Pour le potentiel 12-6 couramment utilisé pour caractériser les interactions entre particules neutres, les intégrales de collision sont données par Hirschfelder [Hi1] ou Neufeld [Ne1] en fonction d'une température réduite $T_{ij}^* = k_B T_{ij} / \epsilon$, avec ϵ l'énergie maximale d'attraction :

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = r_o^2 \left[\frac{A}{T_{ij}^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT_{ij}^*)} + \frac{E}{\exp(FT_{ij}^*)} + \frac{G}{\exp(HT_{ij}^*)} + RT_{ij}^{*B} \sin(ST_{ij}^{*W} - P) \right] \quad (A3.2)$$

où les valeurs de A à W sont tabulées en fonction de (ℓ, s) , les trois inconnues étant n , σ et ϵ . Les paramètres ϵ et σ sont pour la plupart issus de la littérature [Sv1] ou déduits des lois empiriques de Hirschfelder [Hi1] ou Chervy [Ch1]:

$$\begin{cases} \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \\ \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \end{cases} \quad \text{ou} \quad \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 = \sqrt{\epsilon_i \sigma_i^6 \cdot \epsilon_j \sigma_j^6} \quad (A3.3)$$

Pour les molécules non sphériques polaires, une valeur approchée de ϵ peut également s'obtenir soit à partir de la température critique T_c ($\epsilon = 0,77 \cdot k_B T_c$), soit à partir de la température d'ébullition T_b ($\epsilon = 1,15 \cdot k_B T_b$), soit à partir de la température de fusion T_m ($\epsilon = 1,92 \cdot k_B T_m$).

• Potentiel de Stockmayer : Le potentiel de Stockmayer fait intervenir dans son expression celle de Lennard-Jones ($\delta = 0$) ce qui le rend moins « maniable ». Les intégrales de collision sont fournies par Monchick [Mo1] pour une température réduite $T_{ij}^* = k_B T_{ij} / D_e$ variant de 0 à 100. Ce potentiel n'est valable que dans le cas de collision entre molécules polaires.

$$V(r) = 4D_e \cdot \left[\left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 + \delta \left(\frac{r_o}{r} \right)^3 \right] \quad (\text{A3.4})$$

avec $\delta = \frac{\mu_{d1} \mu_{d2}}{4D_e r_o^3} (\sin \vartheta_1 \cdot \sin \vartheta_2 \cos \phi - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2)$ variant de -2,5 à 2,5 dans les tables, μ_{d1}

et μ_{d2} les moments dipolaires des deux molécules en collision, θ_1 et θ_2 les angles d'inclinaison que font les axes des deux dipôles avec la droite joignant les centres des molécules, ϕ l'angle azimutal entre les deux dipôles. Lorsque les deux moments dipolaires tendent vers zéro, $V(r)$ se réduit au potentiel de Lennard-Jones, les intégrales de collision étant alors connues.

• Potentiel de Buckingham : Dans les potentiels simples admettant des tables d'intégrales, nous trouvons le potentiel de Buckingham [Hi1] approximant la contribution répulsive par un terme exponentiel :

$$V(r) = \frac{D_e}{\alpha - 6} \cdot \left[6 \cdot \exp\left(\alpha - \frac{\alpha r}{r_m}\right) - \alpha \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{A3.5})$$

Les intégrales de collision $\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)}$ sont déduites des tables de Mason [Ma1] en fonction de α (compris entre 12 et 15), de T_{ij}^* (comprises entre 0 et 200) et d'une grandeur $Z^{(\ell,s)}$:

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = r_m^2 \cdot [T_{ij}^* (1 - 6/\alpha)^{-1/3} \cdot Z^{(\ell,s)}] \quad (\text{A3.6})$$

• Potentiel de Morse : après le potentiel de Lennard-Jones, le potentiel de Morse est celui que l'on rencontre le plus souvent dans la littérature pour représenter une collision entre particules neutres :

$$V(r) = D_e (1 - \exp(-\beta r + \beta r_m))^2 \quad (\text{A3.7})$$

où D_e est la profondeur du puits de potentiel et r_m la distance inter-atomique correspondant à l'équilibre (minimum du potentiel), le potentiel étant nul pour : $r_o = r_m$. Les intégrales de collision s'obtiennent soit des tables de Samoilov et Tsitelauri [Sa1] appliquant un potentiel de Morse corrigé de telle sorte qu'il devienne infini quand $r < 0.3r_o$, soit des tables de Smith et Munn [Sm1] utilisant deux paramètres ($C = \beta r_o$ variant de 1 à 20 et $T_{ij}^* = k_B T_{ij} / D_e$ la température réduite variant de 0.004 à 200). Les trois inconnues à déterminer sont alors D_e , β et r_m .

II – Les interactions neutre-chargé.

• Potentiel de polarisation : ce potentiel (type Maxwell) est celui que l'on rencontre le plus souvent pour caractériser une collision entre une particule neutre et une particule chargée autre que l'électron. Dans ce cas, nous avons :

$$V(r) = -\frac{\xi(Ze)^2}{8\pi\epsilon_o} \cdot \frac{1}{r^4} \quad (\text{A3.8})$$

où ξ est la polarisabilité de la particule neutre, Z le nombre de charge de la particule chargée, e la charge élémentaire et ϵ_o la permittivité du vide. Pour un tel potentiel, la section efficace de transfert se met sous la forme :

$$Q_{tr}^{(\ell)} = \left(\frac{2\pi e^2 \xi}{\epsilon \cdot \epsilon_o} \right)^{1/2} A_{(4)}^{(\ell)} \quad \text{avec} \quad A_{(s)}^{(\ell)} = \int_0^\infty [1 - \cos^\ell \chi] \cdot y_o \cdot dy_o \quad (\text{A3.9})$$

$$A_{(4)}^{(1)} = 0,6547 \quad \text{et} \quad A_{(4)}^{(2)} = 0,3852 \quad \text{et} \quad A_{(4)}^{(3)} = 0,7166 \quad (\text{A3.10})$$

Les coefficients $A_{(s)}^{(\ell)}$ ainsi que les intégrales de collision sont calculées par Kihara [Ki2] et [Ta1] selon l'expression suivante :

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = \left(\frac{Z^2 e^2 \xi}{2\pi \epsilon_o k_B T_{ij}} \right)^{1/2} \cdot \left[\frac{\Gamma(s+3/2)}{(s+1)!} \cdot \frac{A_{(4)}^{(\ell)}}{[2\ell+1-(-1)^\ell]} \right] \quad (\text{A3.11})$$

• Transfert de charge : dans ce cas, la section efficace de transport peut s'écrire [Ma2]:

$$Q_{tr}^{(n)} = 2\pi \cdot \left[\int_0^\infty (1 - P_{ex}) (1 - \cos^n \chi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi + \int_0^\infty P_{ex} (1 - \cos^n (\pi - \chi)) \cdot \sin \chi \cdot d\chi \right] \quad (\text{A3.12})$$

P_{ex} est la probabilité d'échange de charge [Ny1] et n l'indice de la $n^{\text{ième}}$ courbe de potentiel. Cette section efficace est composée de deux termes, le premier représentant la section efficace de collision élastique, le second représentant la section efficace de transfert de charge. En effet, si n est pair, les termes contenant P_{ex} disparaissent et la collision devient parfaitement élastique. Dans le cas où n est impair, l'échange de charge s'effectue, la section efficace de transfert étant donnée par Mason [Ma2]. Avec g la vitesse relative des deux particules en collision, n la $n^{\text{ième}}$ courbe de potentiel, nous pouvons écrire selon Dalgarno la section efficace de transport sous la forme [Da1]:

$$Q_{tr}^{(n)} = \frac{1}{2} (A_n - B_n \ln(g))^2 \quad (\text{A3.13})$$

A_n et B_n étant des coefficients (en Å) obtenus expérimentalement ou théoriquement [Ny1]. Avec R la constante des gaz parfaits ($R=8,31448 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\bar{\gamma}$ la constante d'Euler ($\bar{\gamma}=0,577216$) et M la masse molaire, l'expression des intégrales de collision est alors donnée par Devoto [De1, De2] :

$$\bar{\Omega}_n^{(\ell,s)} = \frac{1}{\pi} \left\{ \begin{aligned} & A_n^2 - A_n B_n \ln(4R) + \left(\frac{B_n \ln(4R)}{2} \right)^2 + \frac{B_n \left(\sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n} - \bar{\gamma} \right)}{2} (B_n \ln(4R) - 2A_n) \\ & + \frac{B_n^2}{4} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n^2} + \left(\sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n} - \bar{\gamma} \right)^2 \right) \\ & + \frac{B_n}{2} \left[B_n \left(\ln(4R) + \sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n} - \bar{\gamma} \right) - 2A_n \right] \ln \left(\frac{T_{ij}}{M} \right) + \left(\frac{B_n}{2} \ln \left(\frac{T_{ij}}{M} \right) \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (A3.14)$$

Les coefficients A_n et B_n étant nos inconnues, leur détermination s'effectue par la différence de potentiel pair-impair (g-u) pour chaque couple de potentiel (ou tout simplement par lissage d'une section efficace expérimentale de transfert de charge)

• **Potentiel Puissance :** Ces potentiels utilisés en zones attractive et répulsive sont de la forme $V(r) = \pm V_o r^{-n}$ où n varie de $n=3$ pour une interaction moléculaire dipolaire à $n=10$ pour une collision quadripôle induit - quadripôle induit. Les intégrales de collision correspondantes sont issues des tables de Kihara [Ki2] :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = \frac{4(\ell+1)}{(s+1)! [2\ell+1 - (-1)^\ell]} \left(\frac{nV_o}{k_B T_{ij}} \right)^{\frac{2}{n}} \Gamma \left(s + 2 - \frac{2}{n} \right) A_{(n)}^{(\ell)} \quad (A3.15)$$

où Γ est la fonction Gamma et les $A_{(n)}^{(\ell)}$ des grandeurs tabulées dans [Ki2]. Les deux inconnues sont donc V_o et n .

• **Potentiel exponentiel attractif / répulsifs :** Ces potentiels sont de la forme $V(r) = \pm V_o \exp(-Br)$ dont les intégrales de collision correspondantes sont données par Brokaw [Br1] en fonction de deux paramètres α et $I^{(\ell,s)}$:

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} = \left(\frac{\alpha}{B} \right)^2 \frac{16(\ell+1)}{(s+1)! [2\ell+1 - (-1)^\ell]} \cdot I^{(\ell,s)} \quad (A3.16)$$

Avec $\alpha = \ln \left(\frac{V_o}{k_B T_{ij}} \right)$. Dans ce cas, les deux inconnues sont V_o et B , les fonctions $I^{(\ell,s)}$ étant tabulées par Monchick [Mo1].

III – Les interactions chargé-charge : Potentiel Coulombien

Avec Z_i et Z_j les nombres de charge des deux particules mises en jeu et ϵ_o la permittivité du vide, le potentiel Coulombien se met sous la forme suivante :

$$V(r) = \pm \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_o r} \right) \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (\text{A3.17})$$

Le calcul des intégrales de collision pour ce type de potentiel a fait l'objet de nombreuses études ayant abouti à plusieurs expressions :

- celles de Cohen [Co1] ou Spitzer et Harm [Sp1] obtenues pour un gaz totalement ionisé et calculées en résolvant une équation de Fokker-Planck ne contenant pas de collisions binaires : $\Omega_{ij}^{(\ell,s)} = \alpha \ln(2\lambda_D/b_o)$;
- celles de Kihara [Ki1], Theimer [Th1], Liboff [Li1] ou McDowell [Mc1] qui calculent les intégrales de collision avec de fortes approximations et une longueur de Debye $\lambda_D = (k_B T_{ij} / 4\pi n_e e^2)^{1/2}$ négligeant l'écrantage des ions. Ils écrivent ces intégrales de collision sous une forme asymptotique $\Omega_{ij}^{*(\ell,s)} = A \ln(BT_{ij}) / T_{ij}^2$, $\Omega_{ij}^{*(\ell,s)}$ étant la forme réduite de l'intégrale de collision [Hi1].
- celles de Mason-Munn-Smith [Ma3] qu'ils obtiennent sans faire d'approximation en distinguant les potentiels attractifs des potentiels répulsifs.

Nous avons donc utilisées les données de Mason-Munn-Smith, ces dernières étant les plus récentes et les plus proches de la réalité. Pourtant, les données de Preuss [Pr1] et de Liboff [Li1] restent les plus utilisées :

$$\begin{cases} \overline{\Omega}_{ij}^{(1,s)} = \frac{\left(\frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{k_B T} \right)^2 \cdot \left(\ln \left(\frac{4\lambda_D k_B T}{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2} \right) - \frac{1}{2} - 2\bar{\gamma} + \sum_{n=1}^{s-1} \frac{1}{n} \right)}{s(s+1)} \\ \overline{\Omega}_{ij}^{(2,s)} = 3\overline{\Omega}_{ij}^{(1,s)} - \frac{\frac{3}{2} \left(\frac{Z_i \cdot Z_j \cdot e^2}{k_B T} \right)^2}{s(s+1)} \end{cases} \quad (\text{A3.18})$$

IV – Le potentiel Sphère Rigide

Le potentiel type boules de billard ou sphères rigides est utilisé pour décrire une interaction lorsque les données sont manquantes (intégrales de collision, potentiel d'interaction, paramètres collisionnels). Cette méthode consiste à prendre un potentiel nul en dehors de la particule et infini à l'intérieur. Dans ce cas, les intégrales de collision s'expriment simplement en fonction des rayons des constituants :

$$\overline{\Omega}_{ij}^{(\ell,s)} \underset{\text{Sphères Rigides}}{=} (r_i + r_j)^2 \quad (\text{A3.19})$$

Pour les molécules complexes du type $A_n B_m$, le rayon se calcule à partir de la formule suivante [Hi1] :

$$r_{A_n B_m} = (n \cdot r_A^3 + m \cdot r_B^3)^{1/3} \quad (\text{A3.20})$$

Références

- [Br1] Brokaw R.S, *Estimated collision integrals for the Exponential Attractive potential*, Physics of Fluids, 4, 8, 944-946 (1961)
- [Ch1] Chervy B, *Calcul des propriétés de transport et étude du pouvoir de coupure des mélanges hexafluorure de soufre (SF_6) - fluorure de carbone (CF_4 ou C_2F_6) et hexafluorure de soufre - vapeurs de cuivre*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, n°1997 (1995)
- [Co1] Cohen R.S, Spitzer L, Routly P.McR, *The electrical conductivity of a ionized gas*, Physical Review, 80, 2, 230-238 (1950)
- [Da1] Dalgarno A, *The mobilities of ions in their parent gases*, Philosophical Transactions of the Royal Society A (London), 250, 982, 426-439 (1958)
- [De1] Devoto R.S, *Simplified expressions for the transport properties of ionized monoatomic gases*, Physics of Fluids, 10, 10, 2105-2112 (1967)
- [De2] Devoto R.S, *Transport coefficients of ionized argon*, Physics of Fluids, 16, 5, 616-623 (1973)
- [Hi1] Hirschfelder J.O, Curtis C.F, Bird R.B, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons, New York (1964)
- [Ki1] Kihara T, *On the coefficients of irreversible processes in a highly ionized gas*, Journal of the Physical Society of Japan, 14, 4, 402-410 (1959)
- [Ki2] Kihara T, Taylor M.H, Hirschfelder J.O, *Transport properties for gases assuming inverse power intermolecular potentials*, Physics of Fluids, 3, 5, 715-720 (1960)
- [Li1] Liboff R.L, *Transport Coefficients Determined Using the Shielded Coulomb Potential*, Physics of Fluids, 2, 1, 40-47 (1959)
- [Ma1] Mason E.A, *Transport properties of gases obeying a modified Buckingham (Exp-Six) potential*, Journal of Chemical Physics, 22, 2, 169-186 (1954)
- [Ma2] Mason E.A, Vanderslice J.T, Yos J.M., *Transport properties of high temperature multicomponent gas mixtures*, Physics of Fluids, 2, 6, 688-694 (1959)
- [Ma3] Mason E.A, Munn R.J, Smith F.J, *Transport coefficients of ionized gases*, Physics of Fluids, 10, 8, 1827-1832 (1967)
- [Mc1] McDowell M.R.C, Peach G., *Quantal study of diffusion and viscosity cross sections for a Screened Coulomb potential*, Physics of Fluids, 4, 11, 1332-1342 (1961)
- [Mo1] Monchick L, *Collision Integrals for the Exponential Repulsive potential*, Physics of Fluids, 2, 6, 695-700 (1959)
- [Mo2] Monchick L, Mason E.A, *Transport properties of polar gases*, J. Chem. Phys., 35, 5, 1676-1697 (1961)
- [Ne1] Neufeld P.D, Janzen A.R, Aziz R.A, *Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12-6) potential*, Journal of Chemical Physics, 57, 3, 1100-1102 (1972)
- [Ny1] Nyeland C, Mason E.A, *Adiabatic Excitation Transfer in Gases: Effects on Transport*, Physics of Fluids, 10, 985-991 (1967)
- [Pr1] Preuss E, *Bilanzgleichungen und transportkoeffizienten für nichtthermische Bogenplasmen*, Zeitschrift für Physik, 239, 133-146 (1970)
- [Ra1] Rat V, *Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas thermiques hors équilibre en prenant en compte le couplage électrons - particules lourdes : applications à l'argon et au mélange Ar - H_2* , Thèse de l'Université de Limoges (2001)
- [Sa1] Samoilov E.V, Tsitelauri N.N, *High Temperature*, 7, 155-160 (1969)
- [Sm1] Smith F.J, Munn R.J, *Automatic calculation of the transport collision integrals with the tables for the Morse potential*, 41, 11, 3560-3568 (1964)
- [Sp1] Spitzer L, Härm R, *Transport phenomena in a completely ionized gas*, Physical Review, 89, 5, 977-981 (1953)

- [Sv1] Svehla R.A, National Aeronautics and Space Administration, Technical Report R-132, Washington: US (1962)
- [Ta1] Tan C.W, *Thermodynamic and transport properties of non equilibrium partially ionized monoatomic gases*, Thèse de l'Université de l'Illinois, n°64-6163 (1963)
- [Th1] Theimer O, Hoffman H, *On the relation between Holtmark's microfield distribution function and the cutoff value of the collision parameter in fully ionized gases*, Astrophysical Journal, 129, 224-235 (1959)