

N° d'ordre : 18 / 2008-M / PH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de physique.



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux et Composants

Par : Melle KERMOUN Fatma

Sujet :

***COMPOSITION D'UN PLASMA THERMIQUE
DEPOLYAMIDE (PA 6-6) PRODUISANT DES
POUDRES DE CARBONE***

Soutenu publiquement 16/03/2008, devant le jury composé de :

Mr M. BENDAOU	Professeur (USTHB)	Président
Mr M. D. MITICHE	Maître de conférences (UMMTO)	Directeur de thèse
Mr O. LAMROUS	Professeur (UMMTO)	Examineur
Mr N. BELDJOUDI	Maître de conférences (USTHB)	Examineur

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de physique.



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux et Composants

Par : Melle KERMOUN Fatma

Sujet :

***COMPOSITION D'UN PLASMA THERMIQUE
DEPOLYAMIDE (PA 6-6) PRODUISANT DES
POUDRES DE CARBONE***

Soutenu publiquement 16/03/2008, devant le jury composé de :

Mr M. BENDAOU	Professeur (USTHB)	Président
Mr M. D. MITICHE	Maître de conférences (UMMTO)	Directeur de thèse
Mr O. LAMROUS	Professeur (UMMTO)	Examineur
Mr N. BELDJOUDI	Maître de conférences (USTHB)	Examineur

A mes parents et à mon grand-père

A la mémoire de ma grand-mère.

A toute ma famille.

Remerciements

Je remercie la direction du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (L.P.C.Q) qui m'a accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur M. D. MITICHE, Maître de Conférences à l'Université à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou qui a dirigé mon travail avec beaucoup de compétence et de patience. Ses qualités humaines et ses remarques m'ont été précieuses. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je suis également très sensible à l'honneur que me fait Monsieur M. BENDAOU, Professeur de l'Université des Sciences et technologies de Houari Boumediene (U.S.T.H.B) et Doyen de la faculté de Physique qui m'a fait l'honneur de présider le jury de la thèse.

J'exprime ma vive gratitude à Monsieur O. LAMROUS, Professeur à l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (U.M.M.T.O), pour avoir porté beaucoup d'intérêt à ce travail et accepté de se déplacer et faire partie du jury. Je tiens aussi à le remercier de m'avoir intégré dans son équipe.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur N. BELDJOU, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et technologies de Houari Boumediene(U.S.T.H.B) pour avoir accepté de faire partie du jury et pour l'attention qu'il a portée à ce travail.

Je tiens également à remercier le Professeur Pascal ANDRE directeur du Laboratoire Arc Electrique et Plasmas Thermiques (LAEPT) de l'université Blaise Pascal d'avoir mis à notre disposition la documentation qui m'a permis de mener à bien mon travail, son aide m'a été vraiment précieuse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Bernard PATEYRON ingénieur de recherche au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitement des

Surfaces (SECTS) de l'université de Limoges pour sa disponibilité, grâce à lui j'ai eu accès régulièrement au Logiciel T&TWinner (Thermodynamique + Transports), m'ayant servi de base de données et de références.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribués de loin ou de près à la réalisation de ce travail. Je remercie en particulier les membres de L.P.C.Q. Et que l'ensemble du personnel de la faculté de physique de L'U.S.T.H.B trouve ici l'expression de mes remerciements.

Le chemin parcouru durant ces dernières années est passé par des hauts et des bas, et s'il est facile d'accepter les premiers, il est difficile de surmonter les derniers. Cela m'a été possible que grâce à la présence de ma famille. Je remercie toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mes parents et tous les membres de ma famille pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de mes années universitaires.

Finalement, je remercie tous mes amis (es) qui ont contribué à travers leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Encore une fois Merci à vous tous.

***KERMOUN-FATMA. Composition d'un plasma thermique de polyamide
(PA6-6) produisant des poudres de carbone***

Résumé :

L'objectif principal du présent travail est de développer un code de calcul permettant de déterminer la composition chimique d'un plasma thermique en prenant compte les composants en phase solide. Ce calcul est basé sur la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs, communément appelée « steepest descent ». Le calcul est appliqué à un plasma d'air en présence de matériaux thermoplastiques (monomère $C_{12}H_{22}O_2N_2$ pour le PA6-6) qui pollue dans certains cas le milieu plasma, modifie les propriétés des appareils de coupure lors de l'extinction et engendre la formation de dépôts sur les parois isolant de ces appareils. Cette situation apparaît lors du transfert d'énergie d'un arc électrique vers les parois entraînant la vaporisation partielle de l'enceinte du disjoncteur. Ainsi et afin d'améliorer les performances des appareils de coupure, ce calcul de composition constitue une première approche du milieu étudié, en permettant de connaître l'importance relative de la population des différentes espèces chimique en présence et leur évolution en fonction de la température et de la pression.

Le calcul de la composition a été fait dans le domaine de température de 1 000 à 20 000 K et pour des pressions variant de 1 à 10 atm en supposant que le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL). L'analyse des résultats montre qu'aux basses températures la population électronique est essentiellement due à l'ionisation de la molécule de carbone. Parmi tous les atomes neutres (C, H, O, N), ceux de H présentent la concentration la plus élevée, dans toute la gamme de température. Les populations des particules O_2 et des ions moléculaires sont négligeables devant celles des autres particules. Parmi les ions moléculaires, c'est le CO^+ qui possède la concentration la plus importante. Les espèces polyatomiques sont stables à basses températures. Le graphite se forme à basse température et la quantité formée est une fonction croissante de la pression. La formation de ces suies salissent d'une part les parois de la chambre de coupure du disjoncteur et contribuent d'autre part à une meilleure capacité de coupure.

Mots Clés : Plasma thermique, Arc électrique, PA6-6, Graphite, Minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs, Composition chimique.

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : INTRODUCTION AU MONDE DES PLASMAS

I.1 Introduction.....	6
I.2 Définition d'un plasma.....	6
I.3 Génération de plasma.....	7
I.4 Grandeurs caractéristiques des plasmas.....	10
I.4.1 Température des espèces.....	10
I.4.2 Le degré d'ionisation.....	11
I.5 Différentes variétés de plasmas.....	12
I.5.1 Les plasmas naturels.....	12
I.5.2 Les plasmas industriels ou de laboratoires.....	13
I.5.3 Les plasmas thermiques.....	14
I.6 Technologie des plasmas thermiques.....	14
I.6.1. Introduction.....	14
I.6.2 Dépôt par plasma.....	15
I.6.2.1 Projection plasma.....	15
I.6.2.2 TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition).....	16
I.6.3 La technologie plasma et son potentiel pour le traitement de poudres.....	17
I.6.3.1 Introduction.....	17
I.6.3-2 Sphéroïdisation de particules par plasma.....	17
I.6.3-3 Synthèse de poudres fines par plasma.....	18
I.6.4 Soudage plasma.....	19
I.6.5 Destruction de déchets.....	20

CHAPITRE II : CALCUL DE LA COMPOSITION D'UN PLASMA PAR LA METHODE DE MINIMISATION DE L'ENTHALPIE LIBRE

II-1 Introduction.....	23
II-2 Conditions générales d'équilibre thermodynamique et d'équilibre chimique.....	23
II-3 Enthalpie libre d'un gaz ionisé.....	26
II-4 Enthalpie libre d'un gaz ionisé avec la prise en compte de phase condensée.....	27
II-5 Fonction de partition.....	28

II-5-1 Fonction de partition interne atomique.....	29
II-5-2 Fonction de partition interne diatomique.....	30
II-5-3 Fonction de partition interne pour les espèces polyatomiques.....	31
II-5-3-1 Molécules linéaires.....	32
II-5-3-2 Molécules non linéaires.....	32
II-6 Conclusion.....	33

CHAPITRE III : MODELISATION ET PROCEDURE DE CALCUL : APPLICATION A UN PLASMA DE PA6-6

III-1 Arc électrique et appareillage de coupures.....	36
III-1-1 Introduction.....	36
III-1-2 Arc électrique.....	37
III-1-3 Appareil de coupure.....	38
III-2 Polyamide 6-6 (PA6-6) ou nylon.....	41
III-2-1 Introduction.....	41
III-2-2 Propriétés.....	42
III-2-3 Applications industrielles.....	42
III-3 Calcul de la composition d'un plasma de PA6-6 par la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs.....	43
III-3-1 Introduction.....	43
III-3-2 Développement de la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs.....	44
III-3-3 Algorithme de calcul.....	48

CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATION

IV-1 Introduction.....	54
IV-2 Description du milieu plasma.....	54
IV-3 Résultats et discussion.....	55
IV-3-1 Introduction.....	55

IV-3-2 Evolution des espèces polyatomiques.....	56
IV-3-3 Evolution des espèces diatomiques.....	57
IV-3-4 Evolution des espèces monoatomiques.....	58
IV-3-5 Evolution des espèces chargées.....	59
IV-3-6 Influence de la pression.....	60
IV-3-7 Formation du graphite.....	63
IV-3-8 Concentration électronique n_e et capacité d'interruption d'un disjoncteur..	64
IV-4 Conclusion.....	67

**ANNEXE 1 : DEVELOPPEMENT DE LA MINIMISATION DE
L'ENTHALPIE LIBRE DE GIBBS APPLIQUEE A UN MILIEU
GAZEUX**

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux constitués de molécules, d'atomes, d'ions, le plus souvent dans des états excités, et d'électrons. L'ensemble est supposé électriquement neutre.

Les études portant sur les plasmas thermiques se présentant sous forme d'arcs électriques sont motivées par leurs implications industrielles dans des domaines très variés couvrants par leurs applications une large gamme technologique : les appareils de coupures, les lampes à arc, le soudage, la métallurgie et le traitement de surfaces, etc.

Les appareillages de coupure font largement appel aux arcs électriques [EDF-1]. Les études expérimentales réalisées dans le monde concernent à la fois les disjoncteurs exploitant l'allongement de l'arc électrique [Meo-1] et ceux exploitant le laminage de l'arc par les parois ablatives [Dug-1]. Les dispositifs expérimentaux simulant ces coupures utilisent des parois d'isolant tels que le plexiglas, le nylon, et le polyéthylène [Koa-1]. Ainsi et dans le but d'améliorer les performances de ces appareils, les chercheurs se sont intéressés depuis quelques années aux interactions arc-parois et donc au rôle joué par les vapeurs d'isolants sur les caractéristiques de l'arc. Lors de la coupure du courant par un disjoncteur, l'arc amorcé dans l'air lors de l'ouverture des contacts se déplace le long de rails métalliques vers la chambre de coupure jusqu'à extinction. Le transfert d'énergie de l'arc vers les parois entraîne la vaporisation partielle des matériaux thermoplastiques (monomère de type $C_xH_yO_zN_t$) de l'enceinte du disjoncteur, qui viennent polluer le milieu plasma et modifient ses propriétés. Lors de l'extinction, ces vapeurs organiques vont engendrer de dépôts sur les parois isolantes du disjoncteur. Après plusieurs coupures, l'accumulation de ces suies peut entraîner l'apparition de courant de fuite excédant les normes requises.

Dans ce contexte, le développement d'un modèle de calcul de la composition d'équilibre d'un plasma d'isolant constitue une première approche du milieu étudié, en permettant de connaître l'importance relative de la population des différentes espèces chimiques en présence et leur évolution en fonction de la température et de la pression.

Ces considérations nous ont amené à établir au sein du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, un code de calcul de concentrations basé sur la méthode de minimisation de l'enthalpie de Gibbs [Whi-1] dans le cas d'un plasma d'air et d'isolants sous forme de PA6-6 ($C_{12}H_{22}N_2O_2$). Cette méthode nécessite la connaissance précise des données thermodynamiques de l'ensemble des espèces chimiques formées à partir des atomes de carbone, d'hydrogène,

d'oxygène et d'azote. Le calcul de la composition a été fait dans le domaine de température de 1 000 à 20 000 K et pour des pressions variant de 1 à 10 atm en supposant que le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL).

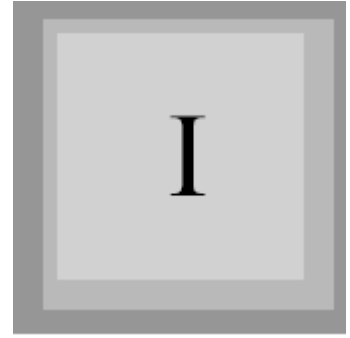
Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré aux résultats d'une synthèse bibliographique sur les plasmas thermiques et leurs applications. On commence, en effet, par des rappels de notions de définitions et de caractéristiques des plasmas, pour entamer ensuite une présentation générale de la technologie des plasmas thermiques et de leurs diverses applications.

Dans le deuxième chapitre, après avoir rappelé les principales méthodes de calcul de composition d'un milieu plasma à l'équilibre thermodynamique ainsi que quelques notions thermodynamiques qui nous sont utiles dans ce présent travail, nous explicitons l'expression de l'enthalpie libre de Gibbs pour une phase gazeuse et pour un milieu diphasique (formé d'une phase gazeuse et d'une phase condensée). On expose à la fin du chapitre, une brève revue sur les données de bases nécessaires tels que le potentiel chimique et les fonctions de partitions

Quelques généralités sur les arcs, leurs principales propriétés et sur les disjoncteurs basse tension sont données au début du troisième chapitre. Comme les vapeurs thermoplastiques sont issues de parois composées de polyamide 6-6 (Nylon), les caractéristiques de ce matériau sont exposées. On décrit ensuite, le modèle de calcul de la composition du plasma basé sur la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs appliqué à un milieu diphasique.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous décrivons dans une première étape le milieu plasma qui est formé à partir d'un mélange d'air et de vapeurs de PA6-6. Les résultats de nos calculs sont présentés sous forme d'évolutions des concentrations des différentes espèces présentes en fonction de la température, de la pression et de la composition initiale du plasma. La formation de phase condensée du carbone à basse température a été mise en évidence. Afin de valider nos résultats, une étude comparative avec ceux extraits de la littérature et de l'expérience est réalisée à plusieurs niveaux.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives relatives à cette étude sont rapportées à la fin de ce mémoire.



***INTRODUCTION
AU
MONDE DES PLASMAS***

SOMMAIRE

I.1 Introduction.....	6
I.2 Définition d'un plasma.....	6
I.3 Génération de plasma.....	7
I.4 Grandeurs caractéristiques des plasmas.....	10
I.4.1 Température des espèces.....	10
I.4.2 Le degré d'ionisation.....	11
I.5 Différentes variétés de plasmas.....	12
I.5.1 Les plasmas naturels.....	12
I.5.2 Les plasmas industriels ou de laboratoires.....	13
I.5.3 Les plasmas thermiques.....	14
I.6 Technologie des plasmas thermiques.....	14
I.6.1. Introduction.....	14
I.6.2 Dépôt par plasma.....	15
I.6.2.1 Projection plasma.....	15
I.6.2.2 TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition).....	16
I.6.3 La technologie plasma et son potentiel pour le traitement de poudres.....	17
I.6.3.1 Introduction.....	17
I.6.3-2 Sphéroïdisation de particules par plasma.....	17
I.6.3-3 Synthèse de poudres fines par plasma.....	18
I.6.4 Soudage plasma.....	19
I.6.5 Destruction de déchets.....	20

I.1 Introduction

La physique des plasmas est une discipline assez récente qui trouve ses origines autour des années vingt. Elle s'intéresse aux gaz constitués d'ensembles macroscopiquement neutres de particules chargées et de particules non chargées appelés plasma.

Les plasmas représentent, la presque totalité (99%) de la matière de notre univers [Fau-1]. Ils existent soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil, intérieur des étoiles, ionosphère, intérieur des naines blanches ...), soit en laboratoire ou ils sont généralement produits par des décharges électriques. Notre planète est, elle-même, entourée d'une couronne de plasma à une distance comprise entre 90 et 500 km de sa surface. Cette couche rend possible les communications radio au-delà de l'horizon et est responsable des aurores boréales.

Un plasma est un environnement chimiquement actif. Selon la façon d'activation et la puissance fonctionnement, les plasmas peuvent produire des températures basses ou élevées et sont dénommés plasmas froids ou thermiques. Ce large intervalle de température de fonctionnement permet diverses applications technologiques : traitement des surfaces, destruction des déchets, traitements de gaz, synthèse chimique, usinage de divers produits. Néanmoins, plusieurs de ces techniques n'ont pas été industrialisées. Les plasmas thermiques sont intensivement industrialisés, principalement dans le secteur aéronautique. Les technologies fondées sur les plasmas froids sont développées dans la microélectronique. Cependant l'utilisation d'équipement fonctionnant sous vide limite leur implantation [Ten-1].

I.2 Définition d'un plasma

Les plasmas sont désignés comme étant le quatrième état de la matière faisant suite dans l'échelle des températures aux trois états classiques : solides, liquide et gaz [Hel-1], et avant le cinquième état de la matière : le condensât de Bose-Einstein [Tan-1], [Nob-1], [Sto-1]. Un plasma est une collection d'électrons, de radicaux libres, d'ions des deux charges, de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain, d'atomes libres et de molécules dans des états fondamentales et excités (Figure 1). Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres. Dans le cas de plasmas faiblement ionisés et étant donné leur faible densité, leurs propriétés

physiques (grande compressibilité, énergie interne et pression proportionnelle à la température absolue, écoulements, ondes acoustiques, etc.) sont analogues à celles des gaz neutres, tandis que leurs propriétés électromagnétiques (conductivité électrique, indice de réfraction, etc.) sont différentes dues à la présence d'électrons libres.

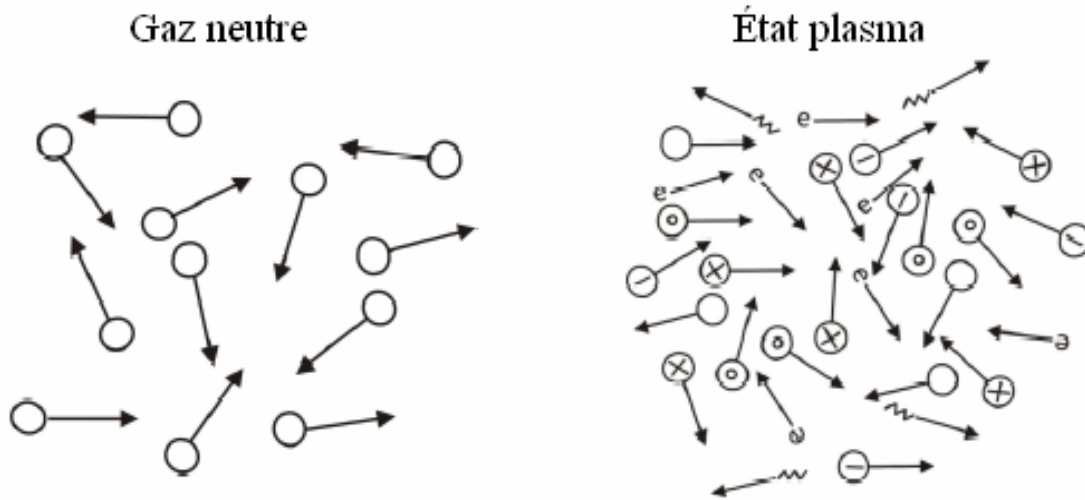


Figure 1 : Schéma de la différence entre un gaz neutre et un plasma

En 1923, les physiciens I.Langmuir et L Tonks [Hel-1], [Lab-1] furent les premiers à employer en physique le terme " plasma " (du grec " matière informe") par analogie au plasma sanguin auquel le phénomène ressemblait visuellement. Il a été introduit pour désigner, dans les tubes à décharge, certaines régions équipotielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre.

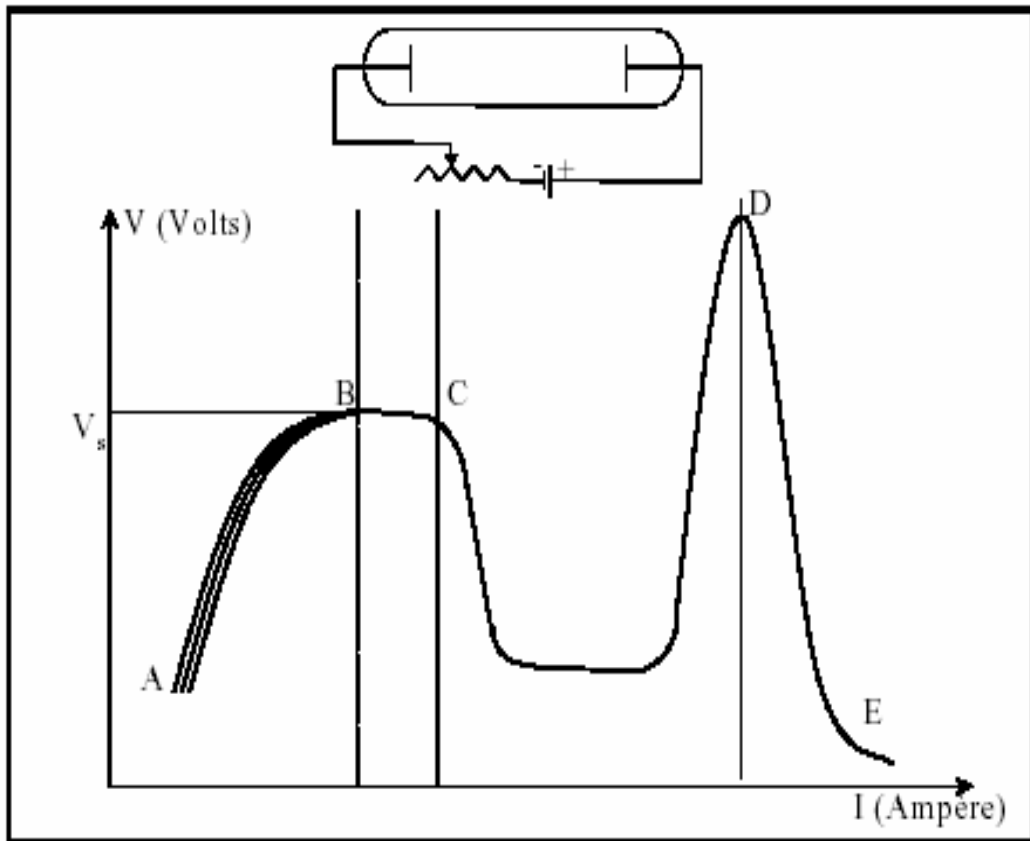
Pendant certaines années, un plasma désignait un gaz entièrement ionisé et globalement neutre [Mel-1]. Par la suite, la définition a été étendue aux plasmas partiellement ionisés, dans lesquels les proportions de particules chargées sont suffisantes pour que leur comportement diffère d'un gaz neutre.

I.3 Génération de plasma

Dans leur état normal, les gaz sont des isolants électriques. Cela tient au fait qu'ils ne contiennent pas de particules chargées libres, mais seulement des molécules neutres. Le plasma est formé à partir d'un gaz soumis à une quantité d'énergie suffisante pour arracher des électrons de leurs atomes (phénomène d'ionisation). On crée ainsi des particules chargées négatives (électrons et ions négatifs) et positives (ions issus de l'ionisation) et les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharges dans les gaz [Del-1]. Cette caractéristique fait que le plasma devient conducteur

et se comporte différemment d'un gaz neutre en présence de champs électriques ou magnétiques.

Les plasmas peuvent être générés en faisant passer un courant électrique à travers un gaz. Comme les gaz à température ambiante sont d'excellents isolants, il convient de générer un nombre suffisant de porteurs de charge pour rendre le gaz conducteur. Cela est connu sous le nom de phénomène de claquage électrique et peut être accompli de différentes manières : claquage par contact, rayons X, rayonnement de neutrons ...etc.

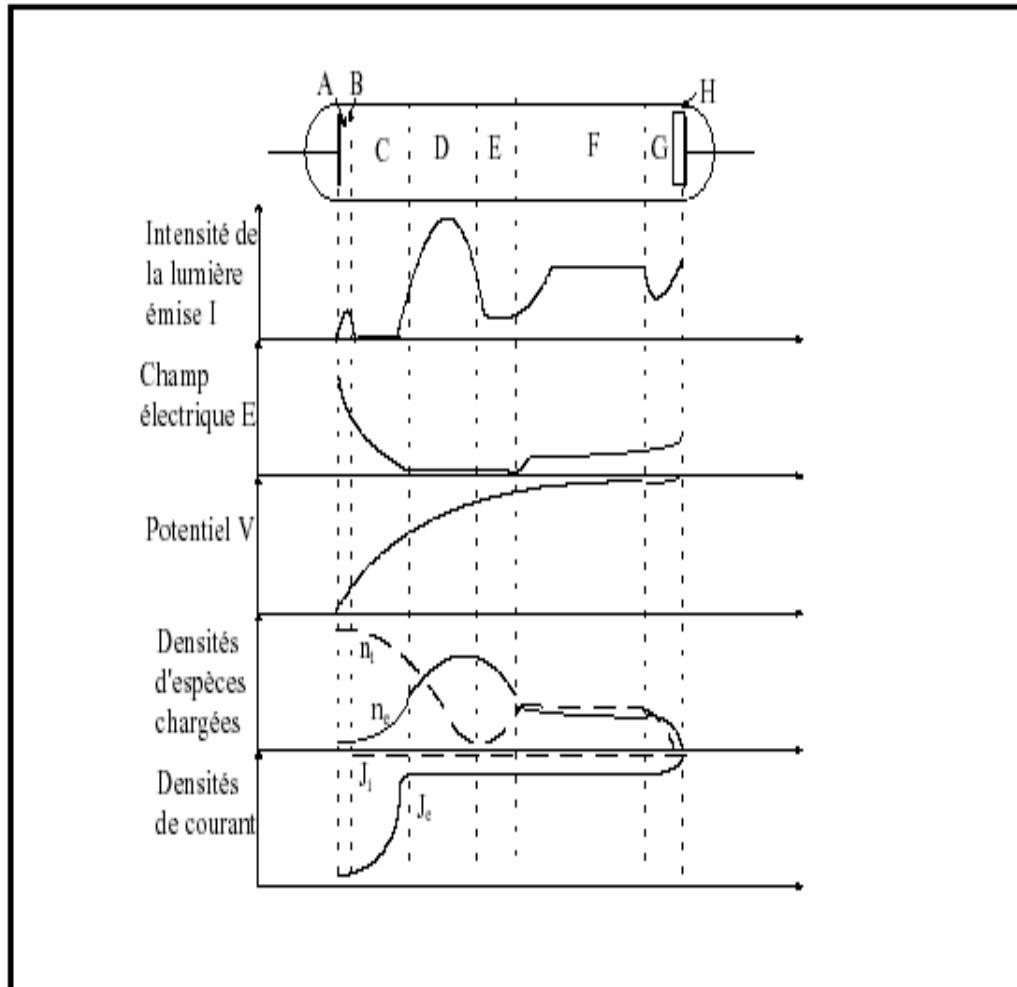


AB : décharge entretenue par les agents extérieurs BC : décharge de Townsend
 CD : décharges luminescentes DE : zone de l'arc électrique

Figure 2 : Schéma de la caractéristique courant - tension de la décharge électrique
 [Bad-1], [Rad-1], [Vac-1]

La manière la plus simple pour générer une décharge est d'appliquer une différence de potentiel à un gaz placé dans un tube cylindrique, dans lequel sont montées deux électrodes, sous basse pression (de quelques dixièmes à quelques Torr). La figure 2 donne un aperçu sur la caractéristique courant/tension de différents types de décharges apparaissant lorsque l'on fait varier le courant (I) et la tension (V). Sur cette figure est également représenté le principe du montage permettant de tracer cette courbe. Le gaz est

initialement isolant. Puis, si on commence par appliquer une tension faible, un courant apparaît, dû au déplacement des électrons germes déjà présents dans le gaz en raison de l'ionisation produite par des agents extérieurs. Si le processus extérieur d'émission d'électrons s'arrête (arrêt de l'éclairement par exemple), la décharge cesse et ne s'entretient pas par elle-même, c'est la décharge non autonome (région AB).



A : Espace sombre d'Aston
B : Gaine cathodique
C : Espace sombre cathodique
D : Lueur négative
E : Espace sombre de Faraday
F : Colonne positive
G : Espace sombre anodique
H : Gaine anodique

Figure 3 : Caractéristiques d'une décharge lumineuse continue à basse pression [Rad-1].

En revanche, pour un courant plus important, les ions formés par ionisation arrivant à la cathode peuvent extraire d'autres électrons par processus d'émission secondaire. La décharge devient autonome et le courant n'est plus limité que par le circuit extérieur. On parle alors d'une décharge de Townsend ou décharge sombre (région BC). Dans tout le domaine ABC, la charge d'espace est négligeable (l'intensité du courant électrique est

faible) et la distribution du champ électrique ne dépend que de la géométrie des électrodes et de la tension appliquée. Puis, si l'on augmente davantage le courant, on atteint la zone des décharges luminescentes (région CD). Le tube devient assez lumineux et le potentiel V décroît. La luminosité n'est pas homogène (apparition de régions lumineuses et sombres), la figure 3 représente les différentes régions existant dans le cas de deux électrodes planes et parallèles placées dans un tube cylindrique rempli de gaz à une pression comprise entre quelques milliers de torrs jusqu'à quelques torr [Rad-1]. Le champ électrique n'est plus uniforme et les effets de charge d'espace deviennent importants. Enfin, lorsque le courant est suffisamment important, la tension recommence à décroître et après une région de transition, on atteint le régime d'arc électrique (région DE). Les électrons qui étaient émis jusqu'ici à la cathode sous l'effet du bombardement ionique, le deviennent par effet thermoélectronique. Le gaz est maintenant complètement conducteur.

I.4 Grandeurs caractéristiques des plasmas

I.4.1 Température des espèces

Dans un plasma, il y a autant d'ions que d'électrons du fait de la neutralité globale du milieu, exception faite des faisceaux de particules. Les électrons ayant une masse 1800 fois plus faible que les protons [Fau-2], ils ont moins d'inertie et sont plus sensibles aux forces électromagnétiques extérieures. Il est donc plus facile de donner de l'énergie cinétique aux électrons qu'aux espèces plus lourdes (ions et molécules neutres).

Du fait de la faible masse des électrons par rapport aux autres espèces du plasma on définit deux températures de translation relatives aux énergies cinétiques des électrons et des espèces lourdes. Chacune de ces températures est solution de la distribution des vitesses suivant la loi de Maxwell appliquée à l'espèce considérée. De plus, du fait des collisions inélastiques qui ont lieu dans le plasma, les atomes peuvent être dans des états excités et ils reviennent à leur état fondamental en émettant un ou plusieurs photons. Il en est de même pour les molécules. Ainsi plusieurs températures internes sont définies [And-1], [Mer-1], [Vah-1] :

- la température d'excitation atomique (T_{exc}^{at}) ,
- les températures de vibration et de rotation $(T_{vib}), (T_{rot})$,

- Les températures internes (T_{int}) permettent de connaître les distributions des niveaux d'énergie correspondants aux niveaux atomiques, aux niveaux de vibration ou de rotation des molécules.

Les plasmas hors d'équilibre thermique sont caractérisés par l'existence de plusieurs températures. En effet, dans ce cas on considère les températures de translation et les températures internes qui sont les valeurs pour lesquelles la distribution de Boltzmann est satisfaite. Les atomes possèdent deux températures : la température de translation (T_{tr}) et la température d'excitation électronique (T_{exc}^{elec}). Les espèces diatomiques possèdent quatre températures : la température de translation, la température de rotation (T_{rot}), la température de vibration (T_{vib}) et la température d'excitation électronique diatomique (T_{exc}^{diat}).

Les températures sont des paramètres physiques importants pour évaluer l'écart à l'équilibre, pour calculer la composition du plasma et les coefficients de transport.

I.4.2 Le degré d'ionisation

Quelle que soit la méthode de production du plasma, celui-ci est caractérisé par sa densité, sa température électronique et son degré d'ionisation α .

α est le rapport de la densité des porteurs de charge (n) sur la densité totale du plasma ($n + n_0$) [Hel-1],[Del-1] :

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n} \quad (\text{I.01})$$

Avec :

$n = n_e = n_i$: la densité n_e des électrons égale à n_i , celle des ions

n_0 : densité des neutres.

Si $\alpha = 0$ le milieu est un gaz neutre. Et si $\alpha = 1$ le plasma est totalement ionisé.

Un plasma est dit faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$ [Del-1].

I.5 Différentes variétés de plasmas

Il existe de très nombreuses variétés de plasmas qui dépendent de la densité des électrons et de la température (ou énergie) de ces derniers. Ils se distinguent en fait par différents critères : sur le tableau 1 ainsi que sur la figure 2 est rapporté une liste non exhaustive des caractéristiques des plasmas naturels ou artificiels existants [Del-1],[Fer-1].

Les plasmas peuvent être classés en trois catégories : la première où seuls les électrons ont acquis assez d'énergie pour effectuer des réactions (ionisation, excitation et dissociation chimique), la seconde où les ions ont également une énergie suffisante pour influencer sur le comportement du plasma, la troisième ou la dernière qui est à l'intersection des deux autres.

On nomme les premiers "plasmas froids", les seconds "plasmas chauds" et les troisièmes "plasmas thermiques".

Dénomination	Densité Electronique (m^{-3})	Température électronique (K)
Plasma faiblement ionisé		
Ionosphère basse	10^9	$10^{2,5}$
Décharge dans les gaz	$10^{15} - 10^{20}$	$10^4 - 10^5$
Plasma fortement ionisé		
Couronne solaire	$10^{13} - 10^{16}$	$10^{6,5}$
Fusion magnétique (Tokamak...)	10^{20}	10^7
Fusion inertielle (Mégajoule...)	10^{25}	10^5
Explosion nucléaire	10^{26}	10^6
Plasma dense		
Cœur d'étoile	10^{33}	$10^{7,5}$
Naine blanche	10^{38}	10^7

Tableau 1 : Caractéristiques pour différents plasmas naturels ou artificiels [Fau-2], [Mel-1].

I.5.1 Les plasmas naturels

L'état plasma regroupe donc des milieux très différents (voir figure 2). A l'état naturel, les plasmas sont présents partout dans l'univers y compris à moins d'une centaine de kilomètres au-dessus de nos têtes. L'ionosphère est un exemple de plasma partiellement ionisé, atomes et molécules neutres cohabitent avec des électrons et les ions donnant lieu à un grand nombre de réaction chimiques. Plus loin, la température étant plus élevée, l'ionisation est totale. Il en est de même dans beaucoup de plasmas astrophysiques :

- Les étoiles, nébuleuses gazeuses, quasars, pulsars;
- Le vent solaire ;
- L'ionosphère et les aurores boréales;
- Les éclairs et la foudre;

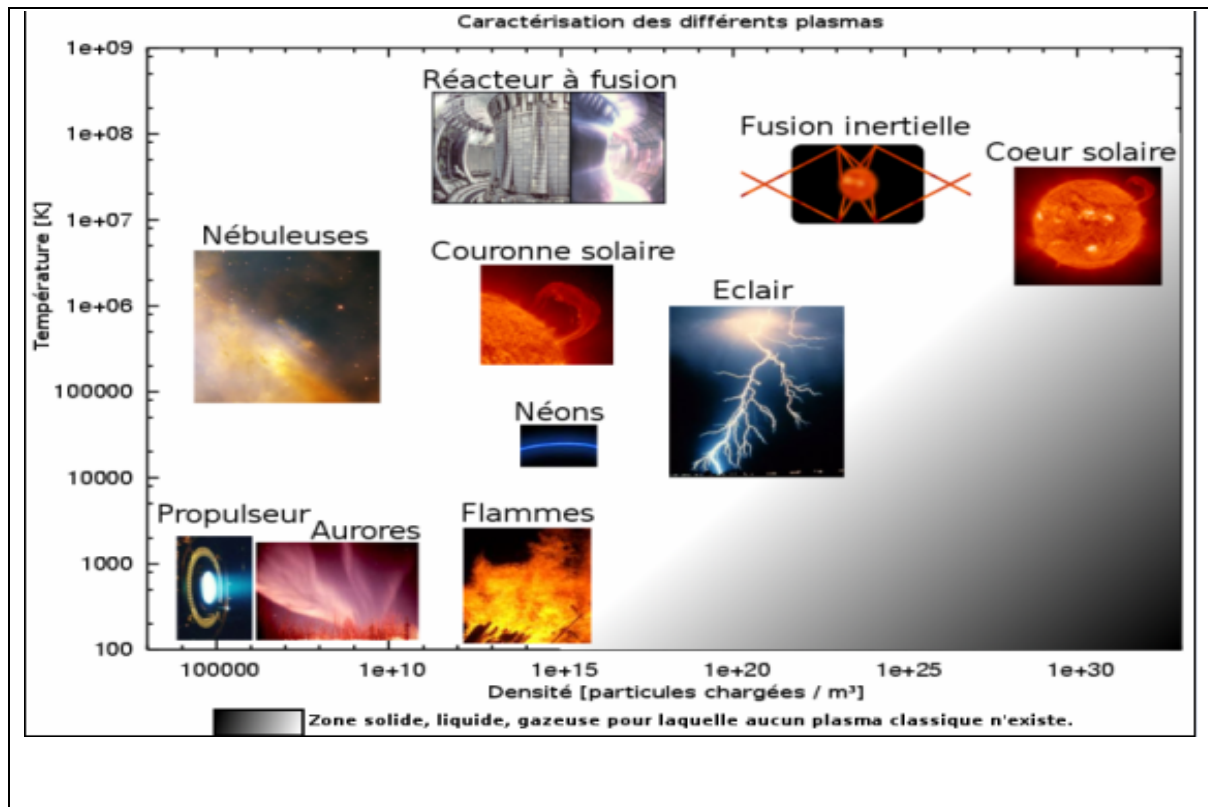


Figure 2 : Les différents plasma en fonction de leur température par rapport à leur densité [Ten-1],[Bou-1]

I.5.2 Les plasmas industriels ou de laboratoires

A l'état artificiel, il y a aussi une grande gamme de paramètres accessibles, suivant que l'on considère les plasmas des flammes ou des décharges, ou les plasma de fusion, plasmas portés à des températures très élevées pour que la fusion s'y produise.

Essentiellement créés par voie électrique (décharge électrique), par irradiation de faisceaux énergétiques (lasers, particules α ...) ou par voie thermique, on citera quelques exemples dans ce qui suit :

- Les décharges : comme dans un disjoncteur à haute-tension, ou tube à décharges, lampes, écrans, torches de découpe, production de rayon X...
- Les plasmas de traitement : dépôt, gravure, modification de surface ou dopage par implantation ionique;
- La propulsion de satellites par plasmas;
- La fusion nucléaire (JET, ITER, Mégajoule...);

1.5.3 Les plasmas thermiques

D'une manière générale un plasma thermique (plasma étudié dans ce présent travail) existe, dès que son degré d'ionisation est supérieur à environ 10^{-2} [Fau-2].

Les plasmas thermiques sont principalement produits par des arcs électriques et des décharges Radio Fréquence. La caractéristique essentielle des plasmas thermiques est qu'ils sont générés à la pression atmosphérique ou à son voisinage, c'est-à-dire entre 10^4 et 10^6 Pa. Du fait de la pression, les collisions entre particules sont très nombreuses et l'ionisation est essentiellement due à un effet thermique. Ils correspondent à des densités d'électrons comprises entre 10^{20} et 10^{24} m^{-3} et des températures entre 5 000 et 25 000 K [Fau-3]. Dans ces plasmas, les champs électriques (sauf au voisinage des électrodes dans les arcs) et les libres parcours moyens sont trop faibles pour produire un état d'ionisation par collision inélastique directe. L'ionisation est alors essentiellement un phénomène thermique du aux collisions élastiques.

Dans le cas des plasmas thermiques, il convient de définir deux états d'équilibre, l'équilibre chimique et l'équilibre thermique. Lorsque les deux équilibres sont réalisés alors le plasma est dit à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre chimique est atteint lorsque la concentration des espèces présentes au sein du plasma n'évolue plus au cours du temps. Chaque réaction chimique directe est compensée par la réaction chimique inverse.

1.6 Technologie des plasmas thermiques

1.6.1. Introduction

L'intérêt de la technologie des plasmas thermiques est constaté pour la première fois, dans les années soixante et a été associée aux programmes de l'aérospatial. De puis, de nombreuses applications industrielles ont vu le jour dans différents domaines. Parmi ceux, on peut citer le soudage, le découpage, la projection à l'air et sous vide partiel, l'analyse-ICP (inductively coupled plasma), le rechargement par arc transféré, la fonderie et la purification des métaux, la métallurgie extractive et la récupération des poussières d'aciéries, la fabrication des fibres optiques, synthèse des particules ultrafines, sphéroïdisation de poudres, l'éclairage...etc[Bog-1].

Dans ce qui suit, nous allons développer uniquement quelques techniques, celles relatives à la synthèse des films, des poudres et leur traitement. Pour plus de détails sur la production des plasmas thermiques et leurs différentes applications voir [Fau-1].

I.6.2 Dépôt par plasma

La technologie des plasmas n'a pas cessé de progresser. Un intérêt croissant s'est porté sur le dépôt de couches minces par plasma en particulier, la TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition), la TPPVD (Thermal Plasma Physical Vapor Deposition) et la projection par plasma (Plasma Spaying).

I.6.2.1 Projection plasma

La projection plasma fait partie de la projection thermique, groupe de procédés dans lesquels des matériaux métalliques ou non, sous forme pulvérulente (particules de taille inférieure à 100 μm , environ) sont déposés à grande vitesse, dans un état fondu ou semi-fondu sur des substrats préalablement préparés [Fau-4], [Paw-1]. La source de chaleur peut être :

- Un jet de plasma produit par un arc électrique en courant continu (direct current : d.c.). Ce type de torche correspond à 99 % du marché,
- ou une décharge radiofréquence (RF).

La projection par plasma d'arc soufflé consiste à utiliser une torche à plasma pour fondre et accélérer le matériau afin de former un dépôt, après étalement et refroidissement des particules. Un arc électrique de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères), généré entre les deux électrodes de la torche, permet d'ioniser partiellement un mélange gazeux à base d'argon, d'hydrogène, d'hélium et/ou d'azote (Figure 5) [Her-1]. Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et se compose d'un mélange d'atomes, d'ions et d'électrons proche de l'équilibre thermodynamique [Fau-5]. Les propriétés des plasmas thermiques sont favorables à des transferts thermiques et cinétiques. Ils présentent une forte densité d'énergie (avec des flux de l'ordre du MW.m^{-2}), une température élevée (environ 15000 °C à cœur), de bonnes conductivités thermique et électrique, une viscosité élevée ainsi qu'une vitesse des gaz élevée (de 200 à 1000 m.s^{-1}) [Her-1].

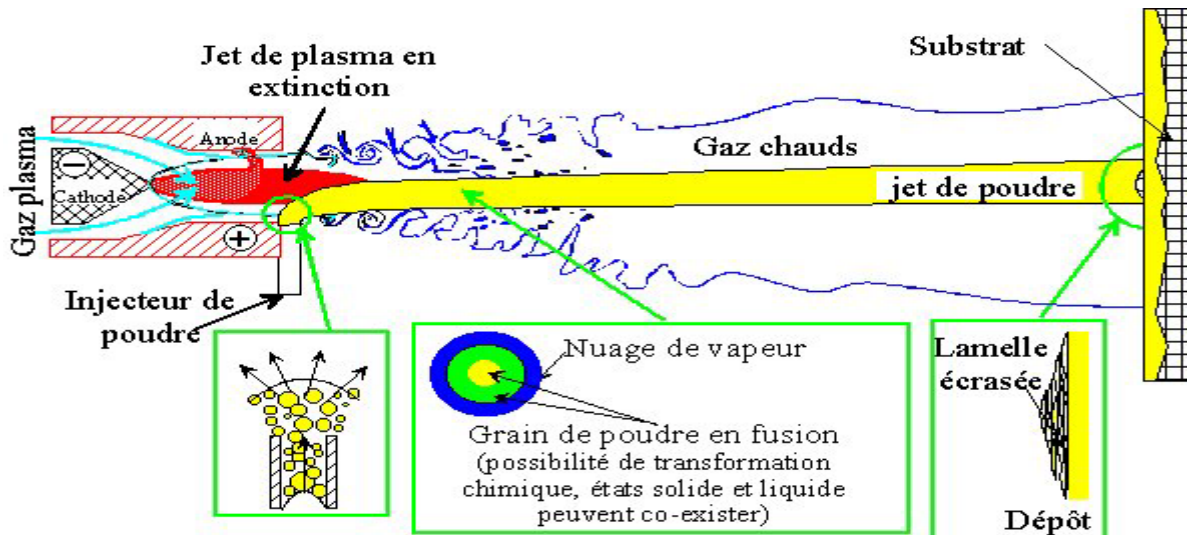


Figure 5 : Schéma de principe de la projection plasma [Thi-1], [Ans-1].

I.6.2.2 TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition)

La TPCVD est relativement une nouvelle technologie avec des grandes potentialités pour des applications futures. Dans le processus TPCVD, les densités d'énergie élevées des plasmas thermiques sont utilisées pour générer des grandes densités des précurseurs en phase vapeur pour le dépôt des films minces. Le substrat refroidi est mis en contact avec le plasma et les précurseurs à déposer traversent une couche frontière à l'état hors d'équilibre pour nucléé sur la surface du substrat. Cette méthode permet d'obtenir des films de grandes qualités, très denses et de grande uniformité de l'orientation du cristal dans les différents grains. A cause des grandes densités des espèces des précurseurs, la TPCVD offre des vitesses de dépôt considérablement grandes (plusieurs ordres de grandeurs), comparée aux techniques conventionnelles telles que la CVD ou la PECVD (Plasma-Enhanced CVD) . Comparée à la projection plasma, la TPCVD a l'avantage d'offrir le meilleur control sur la qualité du film. De plus, elle permet le dépôt de matériaux sans la phase liquide, tels que le carbone, plusieurs carbures et l'ajustement de la stœchiométrie des films dans le dépôt des composants chimiques. En principe, l'équipement normal de la projection plasma peut être utilisé pour la TPCVD. Cependant, l'injection en phase vapeur ou liquide des réactifs ou précurseurs est préférable à celle des particules solides, car ces dernières nécessitent un long temps de séjour dans la région chaude du plasma pour permettre une évaporation complète des particules.

I.6.3 La technologie plasma et son potentiel pour le traitement des poudres

I.6.3.1 Introduction

Les technologies relatives aux plasmas thermiques ont évolué des activités orientées vers l'espace dans les années soixante, vers des activités de plus en plus dédiées aux matériaux à partir des années 80. Parmi celles-ci la sphéroïdisation-purification des poudres et la production de particules ultra fines, appelées ensuite nanométriques, qui ont fait l'objet de nombreuses recherches entre les années 1980 et 2000 [Fau-6], [Pfe-1]. Deux types de réacteurs plasmas peuvent être utilisés, les torches à arc (ou les arcs transférés) ou les torches Radiofréquence [Fau-7]. Le choix dépend des transferts plasma-particules [Bou-2] et des difficultés d'injection de celles-ci [Var-1]. Cependant les torches RF présentent de nombreux avantages :

- ❖ Leur développement industriel au cours de la dernière décennie [Bou-3], [Bou-4], [Ken-1],
- ❖ La facilité d'injection axiale qu'elles présentent ainsi que les vitesses d'écoulement jusqu'à 25 fois plus faibles que dans les torches à arc, permettant ainsi d'utiliser de l'argon pur comme gaz plasmagène et donc d'obtenir un transfert avec pratiquement pas de phénomène de propagation de la chaleur dans les particules traitées,
- ❖ La possibilité d'ajouter comme gaz de gainage de la torche de l'oxygène ou des gaz contenant des hydrocarbures pour mieux contrôler la chimie du milieu du traitement,
- ❖ L'absence d'électrodes dont l'érosion peut contaminer les matériaux traités.

Ces recherches ont permis la mise au point de dispositifs industriels de sphéroïdisation-purification densification des poudres ainsi que les premiers développements de la production de poudres nanométriques présentées.

I.6.3-2 Sphéroïdisation de particule par plasma

La sphéroïdisation de particules par plasma est le procédé le plus simple de tous les procédés par plasma. Des particules de forme irrégulière sont injectées dans la flamme du plasma, grâce à la très haute température du plasma, elles sont chauffées jusqu'à leur point de fusion. Les particules liquides adoptent une forme sphérique car c'est la forme qui minimise la tension de surface des particules. Ensuite les particules sont refroidies afin de les solidifier sous la forme de billes. Tout le procédé n'est en fait qu'un chauffage rapide

suivi d'un refroidissement rapide. Il est important de noter que le rayonnement est un élément de transfert de chaleur important dans les procédés plasma. Le rayonnement s'effectue entre le plasma et les particules lors du chauffage et entre les particules et les surfaces froides lors du refroidissement.

Le schéma de la figure 6 illustre un montage typique utilisé pour effectuer la sphéroïdisation de particules à l'aide d'une torche à plasma haute fréquence. C'est dans le réacteur que la sphéroïdisation s'effectue. Le cyclone et le filtre à métal poreux sont nécessaires afin de refroidir les gaz et récolter les poudres. Les poudres de $5\ \mu m$ et plus sont collectées au fond du réacteur ainsi que dans le cyclone, tandis que celles de moins de $5\ \mu m$ sont généralement collectées sur les parois du réacteur et la surface des filtres [Nor-1].

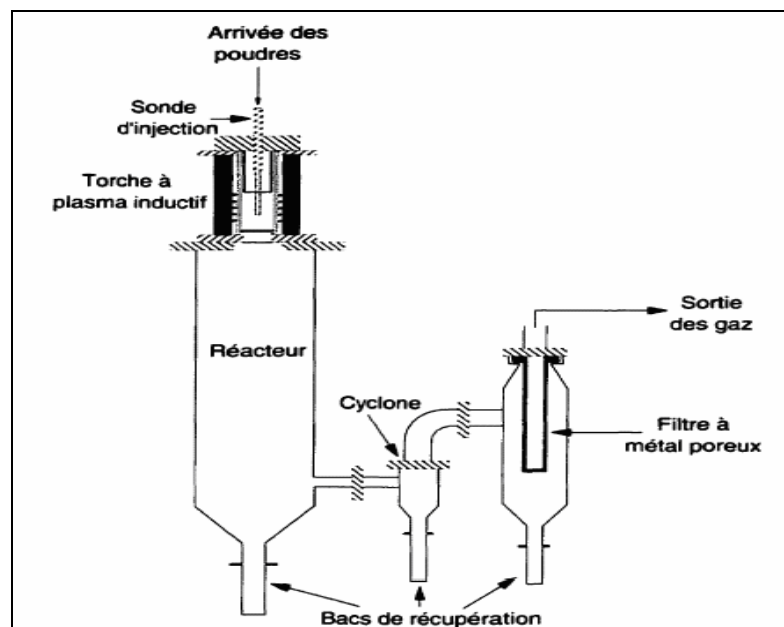


Figure 6 : Montage typique de sphéroïdisation [Nor-1].

I.6.3-3 Synthèse de poudres fines par plasma

La synthèse des poudres ultrafines et ultra pures est une des applications potentielles de la technologie des plasmas thermiques. En effet, étant donné les températures élevées des plasmas thermiques (10 000 K), les réactions chimiques y sont de plusieurs ordres de grandeur plus rapides que celles rencontrées dans les procédés classiques. Dans ce procédé, un refroidissement rapide de la vapeur est nécessaire afin d'avoir la nucléation des particules avant qu'elles heurtent les parois froides du réacteur.

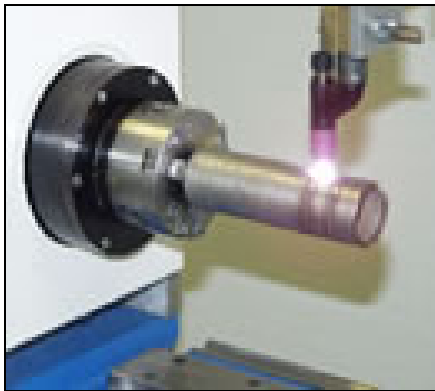
Les grandes vitesses de refroidissement permettent la production de particules ultrafines (inférieures au nm) par nucléation homogène. En effet, la trempe des produits obtenus est très

rapide (jusqu'à 10^7 K/s), l'expansion naturelle du jet de plasma permet d'éviter la décomposition des produits obtenus. Les temps de réaction et de trempe sont généralement inférieurs à la milliseconde, on a des réacteurs petits avec des taux de production élevés. A partir de précurseurs gazeux, liquides et/ou solides, sous forme massive ou de poudres, des oxydes, des nitrures, des carbures et des borures ont été synthétisés avec succès.

I.6.4 Soudage plasma

Ce procédé bénéficie d'une pénétration intense et profonde (constriction de l'arc et densités d'énergie élevées), il est largement utilisé dans les installations automatiques pour la construction de cuves ou récipients en acier inoxydable. Il est utilisé dans le secteur spécifique de la réalisation de tuyauteries et appareils à pression de haute qualité.

Plasma et micro-plasma (Figure 7) sont des procédés de soudage à l'arc avec électrodes infusibles. Dans ce procédé la fusion du métal est assurée par l'éclatement d'un arc électrique entre la torche de soudage et la pièce, en polarité directe.



Torche micro-plasma



Torche du soudage Plasma

Figure 7 : Soudage Plasma et Micro Plasma.

L'arc plasma formé possède une grande énergie, supérieure à celle d'un arc libre de même intensité, du fait de l'augmentation de la tension due au confinement de la colonne d'arc. Les avantages du soudage plasma sont:

- Possibilité de souder des pièces de très faible épaisseur (0,05 mm dans le cas du micro plasma) ;
- Procédé automatisé : qualité et précision dimensionnelles des soudures réalisées ; Aspect exceptionnel des cordons de soudure ;
- Possibilité d'obtenir de faibles valeurs de pénétration.

Le soudage plasma (Figure 8) est le plus répandu pour le soudage des métaux, notamment les pièces en acier inoxydable pour le domaine médical et alimentaire, pièces de précision de faible dimensions (par exemple: prises de capteurs) et aussi l'aéronautique.

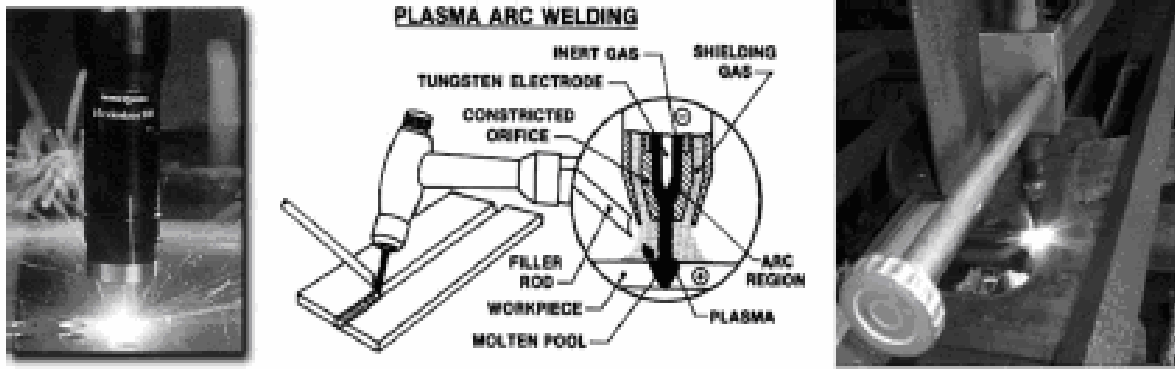


Figure 8: Machine fonctionnant avec des sources plasmas atmosphériques, à gauche soudage et à droite la découpe [Ten-1].

I.6.5 Destruction de déchets

Le traitement de déchets par plasmas thermiques constitue un des domaines qui suscite le plus d'intérêt dans la technologie des plasmas thermiques.

Pour les déchets les plus polluants, le plasma, avec ses températures très élevées et sa haute densité d'énergie, est une solution prometteuse pour une incinération complète[Fau-1]. De nombreux tests sont en cours pour les déchets d'origine chimique, les sols contaminés, les déchets d'hôpitaux, les goudrons sulfureux ainsi que la récupération de l'aluminium contenu dans la scorie des compagnies productrices d'aluminium réduisant ainsi l'utilisation de produits chimiques.

Depuis les années 2000, ce développement est devenu exponentiel, en particulier pour les déchets municipaux, le gaz de synthèse produit étant très intéressant.



II

***CALCUL DE LA COMPOSITION D'UN
PLASMA PAR LA METHODE DE
MINIMISATION DE L'ENTHALPIE
LIBRE DE GIBBS***

SOMMAIRE

II-1 Introduction.....	23
II-2 Conditions générales d'équilibre thermodynamique et d'équilibre chimique.....	23
II-3 Enthalpie libre d'un gaz ionisé.....	26
II-4 Enthalpie libre d'un gaz ionisé avec la prise en compte de phase condensée.....	27
II-5 Fonction de partition.....	28
II-5-1 Fonction de partition interne atomique.....	29
II-5-2 Fonction de partition interne diatomique.....	30
II-5-3 Fonction de partition interne pour les espèces polyatomiques.....	31
II-5-3-1 Molécules linéaires.....	32
II-5-3-2 Molécules non linéaires.....	32
II-6 Conclusion.....	33

II-1 Introduction

Les calculs thermodynamiques appliqués aux plasmas thermiques sont des guides précieux pour la prévision des phénomènes physico-chimiques. Dans la littérature on trouve plusieurs techniques permettant de calculer la composition d'équilibre du plasma. On peut citer la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs [Whi-1], [Mer-1],[Meg-1], la méthode basée sur la loi d'action de masse [Mer-1] et la méthode pseudo-cinétique [And-2]. La résolution de la loi d'action de masse utilise la méthode de Newton-Raphson, tandis que la minimisation de l'enthalpie libre utilise les multiplicateurs de Lagrange. Cette dernière étant au niveau numérique, plus puissante, elle fait l'objet de ce présent travail. Les calculs de la composition d'un plasma à une pression donnée en fonction de la température, sont effectués pour une phase gazeuse en envisageant la formation de phase condensée. Les données de base nécessaires sont les potentiels chimiques qui nécessitent la connaissance des fonctions de partitions de toutes les espèces chimiques.

II-2 Conditions générales d'équilibre thermodynamique et d'équilibre chimique

L'utilisation des propriétés thermodynamiques entre autre l'enthalpie libre de Gibbs, permet d'obtenir les conditions générales d'équilibre. La variation de l'énergie interne U d'un système fermé au cours d'une transformation est égale à la somme du travail w et de la chaleur q échangés de son environnement durant la transformation.

Pour une transformation infinitésimale elle s'écrit comme:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Si le processus évolue de façon réversible :

$$dw = -PdV \quad \text{et} \quad dq = TdS$$

où les grandeurs S , T , V et P sont respectivement, l'entropie, la température, le volume, la pression.

L'expression de dU devient alors :

$$dU = TdS - PdV \tag{II.01}$$

Cette relation ne fait plus intervenir que des variations de grandeurs d'état. Elle n'est donc pas spécifique aux transformations élémentaires réversibles mais est vraie pour toute transformation infinitésimale d'un système fermé.

Les cinq équations suivantes correspondent à l'enthalpie H , l'énergie libre de Helmholtz F , l'enthalpie libre de Gibbs G , la capacité calorifique à volume constant C_v et la capacité calorifique à pression constante C_p :

$$\begin{aligned}
 H &= U + PV \\
 F &= U - TS \\
 G &= H - TS \\
 C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\
 C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p
 \end{aligned} \tag{II.02}$$

Les expressions différentielles pour un processus réversible sont :

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - PdV \\
 dH &= TdS + VdP \\
 dF &= -SdT - PdV \\
 dG &= -SdT + VdP
 \end{aligned} \tag{II.03}$$

Les équations (II.03) ne peuvent pas s'appliquer lorsque la composition varie par exemple lors d'un transfert de masse vers l'extérieur du système ou bien par la présence de réactions chimiques irréversibles. Il existe aussi des expressions qui tiennent compte de tels processus irréversibles, par exemple en exprimant l'enthalpie libre de Gibbs de la façon suivante :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} dN_i \tag{II.04}$$

N_i est la densité de chaque espèce i d'un mélange, et le potentiel chimique est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} \tag{II.05}$$

Le potentiel chimique révèle la variation de l'énergie libre lorsque la quantité de substance varie, il correspond à l'enthalpie libre molaire partielle. Il apparaît donc comme un outil essentiel pour décrire l'état d'équilibre d'un corps pur et même pour un mélange de plusieurs constituants. Le potentiel chimique du composant i est une fonction d'état qui dépend de la température et de la pression.

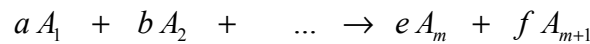
La variation différentielle de l'énergie libre de Gibbs devient :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (\text{II.06})$$

Cette dernière expression est l'équation fondamentale de la thermodynamique chimique. On l'utilise pour les systèmes en équilibre thermique et mécanique (pas de forces extérieures exercées sur le système), mais pas nécessairement à l'équilibre chimique [Lev-1]. Pour trouver la condition d'équilibre chimique, on se base sur la propriété suivante : à l'équilibre, G atteint une valeur minimale et pour n'importe quel changement infinitésimal $dG = 0$. Si $dP = dT = 0$, l'équation (II.06) devient :

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dN_i = 0 \quad (\text{II.07})$$

Si on considère une réaction chimique du type :



Le coefficient stœchiométrique $\nu_i > 0$ si le constituant i est un produit, $\nu_i < 0$ s'il s'agit d'un réactif on a :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (\text{II.08})$$

Où les ν_i correspondent aux coefficients stœchiométriques des espèces A_i .

Dans le même ordre d'idée, dans le cadre d'une réaction chimique, les nombres de moles N_i des espèce chimiques mises en jeu dans la réaction sont proportionnels aux coefficients stœchiométriques ν_i lui correspondant. Si on considère un système initialement hors d'équilibre et dans lequel la quantité initiale de l'espèce A_1 est $N_{1,0}$, celle de A_2 est $N_{2,0}$, etc., après un « certain temps » de réaction, la quantité de chaque substance sera alors :

$$N_i = N_{i,0} + \nu_i \xi \quad (\text{II.09})$$

ξ est appelé le degré d'avancement de la réaction ; la différentielle donne :

$$dN_i = \nu_i d\xi \quad (\text{II.10})$$

Et si on reporte l'équation (II.10) dans l'équation (II.09) on obtient l'expression fondamentale de l'équilibre chimique.

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (\text{II.11})$$

Cette expression est indépendante de la façon dont le système atteint l'équilibre, c'est-à-dire si c'est à T et P constantes ou à T et V constants.

II-3 Enthalpie libre d'un gaz ionisé

L'énergie libre de Gibbs d'un système ; subissant une transformation irréversible à pression et température fixées, diminue [Mer-1] :

$$(dG)_{P,T} < 0 \quad (\text{II.12})$$

La température des plasmas est suffisamment élevée pour que l'on puisse considérer le comportement des particules comme étant, sans interaction (l'énergie d'interaction intermoléculaire est supposée faible par rapport à l'énergie contenue dans le plasma). La fonction de partition totale s'écrit alors comme celle d'un mélange de gaz parfait [And-1], [And-2]:

$$Z_{tot} = \exp\left(\frac{-\sum_i N_i e_i^0}{RT}\right) \prod_i \frac{(z_{int} z_{tr})^{N_i}}{N_i!} \quad (\text{II.13})$$

Où i est l'indice relatif à chaque espèce chimique, N_i le nombre de moles, z_{int} la fonction de partition interne, z_{tr} la fonction de partition de translation, e_i^0 l'enthalpie de formation et R la constante des gaz parfaits.

La relation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la fonction de partitions s'écrit comme suit [Cou-1]:

$$G = -RT \ln(Z_{tot}) + PV \quad (\text{II.14})$$

Où P est la pression du mélange et V son volume.

Avec la loi de Dalton (Loi des pression partielles) [And-3] :

$$P = \sum_i^{N_i} n_i RT_i$$

n_i étant le nombre de particules i par unité de volume, cette expression prend la forme :

$$G = \sum_{i=1}^N N_i \left(-RT \ln(z_{int i}) - RT \ln\left(\frac{z_{tri}}{N_i}\right) + e_i^0 \right) \quad (\text{II.15})$$

La relation de Gibbs-Duhem [Lin-1]

$$-SdT + VdP - \sum_{i=1}^N N_i d\mu_i = 0$$

permet d'écrire pour une température donnée :

$$RT dn_i = n_i d\mu_i \quad (\text{II.16})$$

En intégrant entre deux états 0 et 1, on déduit facilement le potentiel chimique μ_i de l'état 1 en fonction du potentiel chimique de l'état 0.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{n_i^1}{n_i^0} \right) \quad (\text{II.17})$$

En introduisant les pressions partielles on trouve :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right) \quad (\text{II.18})$$

Finalement l'énergie libre de Gibbs par unité de volume, s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N \left(n_i \mu_i^0 + n_i RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right) \right) \quad (\text{II.19})$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique calculé à la pression de référence P_i^0 .

Les pressions de référence p_i^0 utilisées universellement dans les tables thermodynamiques correspondent à la pression standard $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$

La fonction de Gibbs G ; qui sera utilisé dans le calcul numérique, s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \right) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right) \quad (\text{II.20})$$

II-4 Enthalpie libre d'un gaz ionisé avec la prise en compte de phase condensée

Dans le cas où la formation de phase condensée est présente, l'enthalpie libre de Gibbs du système se présente alors sous la forme d'une somme de deux termes G_p et G_s correspondant respectivement à la phase gazeuse et la phase solide [And-4] :

$$G = G_p + G_s$$

L'expression de l'enthalpie de la phase gazeuse G_p est donnée par la relation (II.20) :

$$G_p = \sum_i^{N_p} n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N_p} n_i} \right) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right) \quad (\text{II.21})$$

Où n_i et μ_i^0 sont respectivement le nombre de moles et le potentiel chimique à la pression de référence P^0 de l'espèce i , N_p est le nombre de différentes espèces présentes dans le plasma.

Comme l'effet de la pression est très limité sur la phase condensée, l'enthalpie G_s de la phase condensée s'écrit comme suit [And-4]:

$$G_s = n_s \mu_s^0(T) \quad (\text{II.22})$$

μ_s^0 est le potentiel chimique dépendant de la température à la pression de référence P^0 , n_s est le nombre de mole de la phase solide. T et P représentent respectivement la température et la pression.

Finalement on obtient l'enthalpie totale de Gibbs pour un système composé de deux phases :

$$G = \sum_i^{N_p} n_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N_p} n_i} \right) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right) + n_s \mu_s^0(T) \quad (\text{II.23})$$

Les seules inconnues de la relation (II.23) sont les potentiels chimiques et les densités n_i . Les potentiels chimiques sont déterminés à partir des fonctions de partitions ou bien relevés des tables de données thermodynamiques. Les densités n_i à l'équilibre chimique, sont celles pour lesquelles l'enthalpie libre de Gibbs G atteint sa valeur minimale.

Pour une température et une pression donnée la composition à l'équilibre est déterminée, tout en respectant la loi de conservation de masse et de la charge.

II-5 Fonction de partition

Le concept de fonction de partition est important. Il permet de relier la thermodynamique classique et les propriétés microscopiques d'un système. La fonction de partition interne tient compte de toutes les formes d'énergie à l'intérieur d'une particule atomique, diatomique ou polyatomique. De façon générale, la fonction de partition Q d'un gaz est le produit des fonctions de partition associées à toutes les formes d'énergie présentes dans la particule [Mer-1]:

$$Q(V, T) = Q_{trans}(V, T) \cdot Q_{rot}(V, T) \cdot Q_{vib}(V, T) \cdot Q_{elec}(V, T) \cdot Q_{nucl}(V, T) \quad (\text{II.24})$$

où

Q_{trans} : fonction de partition de translation

Q_{rot} : fonction de partition de rotation

Q_{vib} : fonction de partition de vibration

Q_{elec} : fonction de partition électronique

Q_{nucl} : fonction de partition nucléaire, qui ne varie pas dans les conditions de plasmas thermiques.

La fonction de partition de translation s'écrit [And-1], [And-5]:

$$Q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{kT}{P} \quad (\text{II.25})$$

II-5-1 Fonction de partition interne atomique

Les espèces monoatomiques n'ayant pas de structures de rotation et de vibration, elles ne contiennent pas d'énergie de vibration et de rotation $E_{vib} = E_{rot} = 0$; la fonction de partition interne pour une espèce monoatomique est réduite à [Mer-1],[And-2]:

$$Q_{int} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (\text{II.26})$$

Où g_i et E_i , sont respectivement la dégénérescence et l'énergie du niveau i .

La sommation s'effectue sur tous les niveaux existants ; néanmoins cette sommation peut diverger à haute température pour des atomes ou des ions complètement libres. On remédie à ce problème en supposant que le nuage électronique créé par l'ionisation du gaz plasmagène provoque un micro-champ électrique responsable de la perturbation des niveaux les plus excités, ce qui amène à l'ionisation spontanée des atomes sur ces niveaux, comme si le potentiel d'ionisation avait diminué. Cette diminution est appelée « abaissement du potentiel d'ionisation ». La diminution du potentiel d'ionisation provoque une diminution du nombre de niveaux d'énergie à prendre en compte dans le calcul de la fonction de partition interne.

Drawin et Felenbock [Dra-1] donnent une vaste base de données sur les fonctions de partition pour les atomes neutres et pour les atomes plusieurs fois ionisés en fonction de la température et de l'abaissement du potentiel d'ionisation.

Nous avons utilisé les résultats de ces travaux et pour les intervalles de température où la fonction de partition n'a pas été calculée par ces auteurs, nous avons utilisé les données du NIST [Nis-1] et T& Twinner [Twi-1].

II-5-2 Fonction de partition interne diatomique

Pour ces espèces nous avons procédé de la façon suivante :

$$Q_{\text{int}} = \sum_n^{n_{\text{max}}} g_e(n) \exp\left(-\frac{T_e(n)}{kT}\right) \cdot \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} g_\nu(\nu) \exp\left(-\frac{G_\nu(\nu)}{kT}\right) \cdot \sum_{j=0}^{j_{\text{max}}} g_r(j) \exp\left(-\frac{F_\nu(j)}{kT}\right) \quad (\text{II.27})$$

Cette expression permet de déterminer la fonction de partition d'une molécule diatomique [Mer-1]. Le premier terme représente la fonction de partition électronique, le deuxième la fonction de partition de vibration et le dernier la fonction de partition de rotation. Pour la fonction de partition électronique, le premier terme $g_e(n)$ est la dégénérescence électronique ou poids statistique du niveau n , $g_e(n) = (2S+1) \cdot (2 - \delta_{0,\Lambda})$, avec $\delta_{0,\Lambda} = 1$ si état Σ , $\delta_{0,\Lambda} = 0$ si état Π , Δ , Φ , ... ; $T_e(n)$ est l'énergie électronique d'un niveau n , donnée dans les tables de données spectroscopiques, JANAF [Cha-1] ou Hubert et Herzberg [Hez-1].

En ce qui concerne la fonction de partition de vibration, Herzberg [Hez-2] a montré que l'énergie de vibration $G_\nu(\nu)$ peut être exprimée comme suit :

$$G_\nu(\nu) = \omega_e(n) \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e(n) \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e(n) \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e(n) \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (\text{II.28})$$

où la fréquence harmonique ω_e , et les constantes d'anharmonicité $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$ sont des constantes spectroscopiques caractéristiques de chacun des états électroniques n de la molécule, $g_\nu(\nu)$ est le poids statistique de vibration ($g_\nu = 1$); l'approximation du calcul se fait en fonction de la disponibilité des données spectroscopiques et du nombre des niveaux électroniques de la molécule.

Pour la fonction de partition de rotation, $F_\nu(J)$ est le terme de l'énergie de rotation, il dépend des nombres quantiques de rotation J et de vibration ν [Bon-1], [And-5],

$$F_\nu(J) = B_\nu J(J+1) - D_\nu [J^2(J+1)^2] + \dots \quad (\text{II.29})$$

B_ν et D_ν sont des constantes dépendantes de ν [Bon-1], [And-4],

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{et} \quad D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (\text{II.30})$$

Les expressions de la constante D_e et de la constante de couplage rotation-vibration α_e donnée par C. L. Pekeris [Pek-1] s'écrivent :

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad \text{et} \quad \alpha_e = 2x_e B_e \left(3 \left[\frac{B_e}{x_e \omega_e} \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{3B_e}{x_e \omega_e} \right) \quad (\text{II.31})$$

Les constantes rotationnelles d'équilibre B_e et β_e s'écrivent :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} \quad \text{et} \quad \beta_e = D_e \left[\frac{8x_e \omega_e}{x_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right] \quad (\text{II.32})$$

JANAF [Cha-1] donne l'expression :

$$\frac{x_e \omega_e}{\omega_e} = 0.6 \frac{x_e}{B_e} \quad (\text{II.33})$$

μ est la masse réduite de la particule, r_e est la distance interatomique d'équilibre correspondant au minimum du potentiel d'interaction, B_e , D_e , α_e et β_e sont des constantes spectroscopiques obtenues de la littérature ou bien calculées par les expressions précédentes. Le poids statistique de rotation est représenté par, $g_r(j) = \frac{(2j+1)}{\sigma}$, σ est le nombre de symétrie, $\sigma = 1$ pour les molécules hétéronucléaires et $\sigma = 2$ pour les molécules homo- nucléaires.

La principale difficulté consiste à déterminer pour chaque niveau électronique n , le nombre quantique de vibration maximum $V_{\max}(n)$, et pour chaque niveau de vibration v , le nombre quantique de rotation maximum $j_{\max}(v, n)$. Pour déterminer V_{\max} , on compare l'énergie de vibration avec l'énergie de dissociation D_0 du niveau électronique. V_{\max} correspond au dernier niveau de vibration dont l'énergie est inférieure à D_0 .

II-5-3 Fonction de partition interne pour les espèces polyatomiques

En se limitant au premier niveau d'excitation électronique (niveau fondamental), la fonction de partition interne d'une molécule polyatomique peut se mettre sous la forme [Mer-1]:

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot g_0 \quad (\text{II.34})$$

g_0 est le poids statistique du niveau électronique fondamental.

Les fonctions de partition de rotation et vibration ont été exprimées par Herzberg [Hez-1] sous la forme suivante, en négligeant l'interaction entre la vibration et la rotation :

$$Q_{rot} = \sum_j g_r(j) \exp\left(-\frac{F(j) hc}{kT}\right) \quad Q_{vib} = \sum_v g_v(v) \exp\left(-\frac{G_0(v) hc}{kT}\right) \quad (\text{II.35})$$

La contribution vibrationnelle à la fonction de partition est obtenue en négligeant l'anharmonicité et si on utilise l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fonction de partition de vibration s'écrit :

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^N \left[1 - \exp\left(\frac{-\omega_i hc}{k_B T}\right) \right]^{-d_i} \quad (\text{II.36})$$

c est la vitesse de la lumière et d_i le degré de dégénérescence de la fréquence de vibration ω_i . Les valeurs de d_i et ω_i sont issues des tables JANAF [Cha-1].

Pour la fonction de partition de rotation on distingue deux cas : les molécules polyatomiques linéaires et celles non linéaires.

II-5-3-1 Molécules linéaires

Pour les molécules linéaires Q_{rot} est fonction de la constante de rotation B et du nombre de symétrie σ [Mer-1] :

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB} \quad (\text{II.37})$$

où : B : constante de rotation en cm⁻¹, T : température, σ : nombre de symétrie

II-5-3-2 Molécules non linéaires

En se plaçant dans les mêmes approximations que pour les molécules linéaires quelle que soit la configuration de la molécule considérée, on peut écrire Q_{rot} sous la forme [Mer-1]:

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3} \quad (\text{II.38})$$

En passant aux moments d'inertie (I_i) on a :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}$$

$$Q_{rot} = 0.006935 \cdot 10^{60} \sqrt{T^3 I_A I_B I_C} \cdot \frac{1}{\sigma}$$

où $I_A I_B I_C$ est le produit des moments d'inertie donné dans les Tables de la JANAF [Cha-1]. Ainsi, la fonction de partition interne d'une molécule polyatomique non linéaire est :

$$Q_{int} = \frac{g_0}{\sigma} 6.935 \cdot 10^{57} \frac{\sqrt{T^3 I_A I_B I_C}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{kT}\right) \right)^{d_i}} \quad (\text{II.39})$$

Et pour le cas d'une molécule linéaire, la fonction de partition interne s'écrit :

$$Q_{int} = g_0 \frac{\frac{1}{\sigma} \frac{kT}{hcB}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{kT}\right) \right)^{d_i}} \quad (\text{II.40})$$

II-6 Conclusion

Le modèle de calcul choisi pour ce présent travail est basé sur la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs. Elle consiste à déterminer à température et pression données, la composante du plasma à l'équilibre en cherchant l'enthalpie libre minimum du système tout en respectant la conservation de la matière. Les données de base du modèle consistent en la connaissance du potentiel chimique des différents constituants du plasma. Cette grandeur peut être tirée directement des tables thermodynamiques JANAF [Cha-1] ou calculée à partir de la détermination de la fonction de partition des espèces chimiques prises en compte.

La connaissance de cette composition est indispensable pour la détermination des propriétés thermodynamiques, des coefficients de transports et de la densité de rayonnement.



III

***MODELISATION ET PROCEDURE DE
CALCUL : APPLICATION A UN
PLASMA DE PA6-6***

SOMMAIRE

III-1 Arc électrique et appareillage de coupures.....	36
III-1-1 Introduction.....	36
III-1-2 Arc électrique.....	37
III-1-3 Appareil de coupure.....	38
III-2 Polyamide 6-6 (PA6-6) ou nylon.....	41
III-2-1 Introduction.....	41
III-2-2 Propriétés.....	42
III-2-3 Applications industrielles.....	42
III-3 Calcul de la composition d'un plasma de PA6-6 par la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs.....	43
III-3-1 Introduction.....	43
III-3-2 Développement de la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs.....	44
III-3-3 Algorithme de calcul.....	48

III-1 Arc électrique et appareillage de coupures

III-1-1 Introduction

L'arc électrique fut étudié pour la toute première fois en 1752 par Benjamin Franklin, lors de ses essais pour prouver que la foudre était composée d'électricité. Ces recherches ont permis l'invention du paratonnerre. De nombreuses autres recherches furent poursuivies après la mise en évidence de l'arc électrique par le savant britannique Sir Humphrey Davy en 1811. Les inventions n'ont pas attendu, la révolution scientifique venait de débiter. Aux environs de l'année 1844, l'arc électrique fut utilisé comme une source d'éclairage et ce ne fut qu'en 1879 que l'ampoule électrique fit son apparition. En 1855 Nicolas de Bernados obtint un arc électrique entre une électrode de charbon et une pièce métallique. De là va naître la soudure à l'arc, qui ne deviendra opérationnelle que lorsque le russe Salvianoff eut l'idée de remplacer l'électrode de charbon par une tige de métal de même nature que les pièces à assembler [Pic-1]. A la fin du XIXe siècle et au début du XXe siècle les applications se concentraient surtout sur la synthèse de composés comme l'acide cyanhydrique ou l'acétylène et sur la production d'hydrocarbures par hydrogénation d'acétylène. La synthèse organique était une promesse. Dans le champ scientifique, des travaux ont pu se développer, surtout sur le plan expérimental avec une portée très restreinte car les données et bases de la physique moderne n'étaient pas encore établies [Mer-1].

Depuis l'invention du générateur AC par Nicola Tesla et la mise en service du premier réseau électrique, l'utilisation de l'énergie électrique avait commencé à poser quelques soucis. Tout d'abord elle devait être acheminée jusqu'aux points de consommation, facteur qui donnera lieu à une croissance des réseaux et des appareils électriques. En conséquence, apparurent des courts-circuits et des surcharges. Il fallut sécuriser les réseaux, protéger les machines et surtout les individus. Pour répondre à ces besoins, au début du XX^{ème} siècle, des éléments fusibles furent commercialisés avec la présentation du premier fusible sous coffret (figure 9). Quelque temps après, vers les années 20, les disjoncteurs haute tension à huile firent leur apparition, et au même moment diverses compagnies développent des relais thermiques et thermomagnétiques. En 1935 le disjoncteur pour l'utilisation résidentielle fit son apparition et avec lui le domaine basse tension. L'amélioration des performances de ces différents types d'appareil nécessite la maîtrise scientifique des plasmas d'arc.

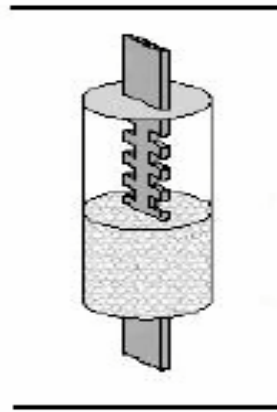


Figure 9 : Élément fusible

III-1-2 Arc électrique

Lorsque, au cours de l'année 1813, le physicien anglais Humphrey Davy fit fonctionner le premier arc électrique artificiel (par opposition à l'éclair de la foudre), il venait d'ouvrir la porte à un immense champ d'applications. En effet, les ingénieurs ont rapidement compris le parti qu'ils pouvaient tirer d'un phénomène capable de transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse intense, de créer un milieu à très haute température et qui peut être un réacteur de choix pour certaines applications chimiques. Dès 1844, le physicien français Léon Foucault mettait au point une lampe à arc à haut flux pour des expériences de physique. En 1862, Marcellin Berthelot réalisait la synthèse de l'acétylène en atmosphère d'hydrogène. En 1880, Louis Clerc eut l'idée de remplacer la flamme d'un chalumeau par le plasma d'un arc électrique pour les applications au soudage. Ainsi, dès 1880, les trois propriétés fondamentales de l'arc électrique (flux radiatif intense, flux thermique élevé, possibilité de favoriser les réactions chimiques) avaient reçu des applications. Il est remarquable que ces réalisations n'aient été que le fruit de l'intuition et du savoir-faire, car réalisées en dehors de toute théorie préconçue des phénomènes physiques. Ces découvertes, ces inventions, ces idées nouvelles ouvraient la voie à l'utilisation industrielle des plasmas thermiques.

L'arc électrique (figure 10) désigne une décharge à forte densité de courant pour laquelle les processus thermiques sont dominants. On trouve, dans la littérature, des définitions très différentes de l'arc électrique. Les auteurs l'ont généralement défini à partir d'une propriété qu'ils jugeaient caractéristique : faibles chutes de tension, forte densité de courant, caractéristique tension courant décroissante, existence d'un spot cathodique, prédominance des phénomènes thermiques... [Vac-1].

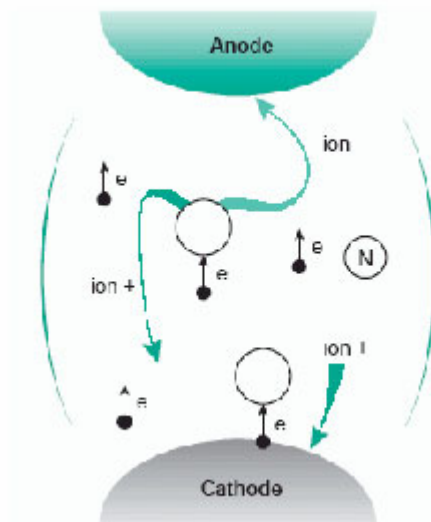


Figure 10 : Composition d'un arc dans un milieu gazeux [The-1], [Bak-1].

Dans les applications énoncées au chapitre I, l'arc électrique est un phénomène convoité. Néanmoins, dans certains cas tel qu'un plasma d'air en présence de matériaux thermoplastiques (exemple le monomère $C_{12}H_{22}O_2N_2$ pour le PA6-6)

- pollue d'une part le milieu plasma et modifie les propriétés des appareils de coupure lors de l'extinction
- salit d'autre part les parois isolant de ces appareils. Cette situation apparaît lors du transfert d'énergie d'un arc électrique vers les parois entraînant la vaporisation partielle de l'enceinte de l'appareillage de coupures dits disjoncteurs.

III-1-3 Appareil de coupure

Pour réaliser la coupure d'un courant électrique, il suffit que la résistance de l'interrupteur, initialement nulle, croisse et devienne infinie. Ceci est un des principes fondamentaux qui régissent l'interruption des courants électriques. Lorsque cette condition est réalisée, l'appareil est devenu isolant. Pour couper les courants de court circuit ou de charge ou de défaut, les constructeurs ont développé et perfectionné les appareils et les techniques de coupure, en utilisant divers milieux tels que : l'air, l'huile, le vide et le SF_6 [The-1] [Vac-1].

Le disjoncteur est un appareil conçu pour couper des courants de surcharge de court circuit et des courants nominaux, par une action volontaire interne à l'aide d'un mécanisme de fermeture et ouverture des contacts dans un réseau dont la tension est < 1

kV [Rey-1]. Le tableau 2 présente un résumé des intervalles de travail des différents types de disjoncteur.

	Niveau du courant	Niveau de tension
Basse Tension	15 A – 600 A 15 à 20 fois le courant nominal pour le court circuit	0 V à 700 V 15 à 20 fois la tension nominale pour le court circuit
Moyenne Tension	12 kA – 50 kA pour le court circuit	1 kV – 50 kV
Haute Tension	10 kA – 40 kA et plus	50 kV – 800 kV

Tableau 2 : Intervalles de travail des disjoncteurs [Mer-1].

Le mécanisme d'ouverture est doté d'un module de commande manuelle et dans certains modèles il peut être télécommandé. Parmi les composants les plus importants on peut citer les contacts, en alliage à base d'argent et d'un réfractaire afin d'éviter des phénomènes d'érosion ou d'oxydation en fonction des plages du courant électrique à manipuler. La chambre de coupure dont le rôle essentiel est d'assurer le sectionnement de l'arc au moment de son extinction et de satisfaire les conditions de régénération diélectrique. Cette chambre de coupure est constituée de séparateurs ou plaquettes en fer disposées perpendiculairement à la colonne du plasma. Le choix du milieu de coupure est très important dans la conception de l'appareil. Ce milieu doit avoir un certain nombre de propriétés qui sont :

- Etre un bon conducteur électrique à température élevée pour réduire la résistance de l'arc,
- avoir une bonne conductivité thermique pour mieux évacuer l'énergie thermique de l'arc créée par effet joule,
- avoir une grande vitesse de recombinaison afin que le milieu retrouve ses propriétés diélectriques le plus vite possible et être un bon isolant à froid même si cela peut paraître contradictoire.

Les figures 11 et 12 présente un exemple de schéma simplifié d'un disjoncteur de recherche sur lequel on peut s'appuyer pour expliquer le fonctionnement du disjoncteur : Initialement le circuit électrique est fermé, et le courant circule par les bornes supérieures et inférieures à travers les contacts. L'un des contacts est fixe et l'autre est mobile ; le mouvement de ce dernier est assuré par un mécanisme d'ouverture actionné

volontairement ou automatiquement lors d'une surintensité ou pour des raisons de maintenance. Dès l'ouverture du circuit, un arc électrique s'établit entre les contacts. Un plasma se forme rapidement par la vaporisation du métal des contacts jouant un rôle d'électrodes, par la rupture diélectrique du gaz de remplissage et par la dissociation et ionisation des molécules du gaz. Une fois la colonne de plasma établie, l'arc se déplace sur les rails en cuivre disposés entre les contacts et la chambre de coupure. Cette zone est aussi appelée préchambre de coupure et l'une de ses fonctions est d'aider à canaliser l'arc vers la chambre de coupure. Elle permet également l'absorption d'une partie de l'énergie dissipée par l'arc électrique. Deux phénomènes se produisent dans cette région, d'une part un phénomène de convection provoqué par un gradient de pression qui permet l'expulsion du gaz vers l'extérieur par l'échappement en fond de boîtier ; d'autre part l'interaction de l'arc avec les parois qui provoque l'érosion de l'enveloppe plastique du disjoncteur. Les matériaux thermoplastiques (PA6-6 par exemple) vont être vaporisés et vont ainsi se mêler à la colonne de plasma. Dans certains cas, le plasma est constitué essentiellement de vapeurs d'isolant [Che-1]. Ces séparateurs ont été positionnés en fond du boîtier. Leur rôle est de sectionner l'arc, de le refroidir et d'absorber l'énergie dissipée par l'arc électrique, contribuant ainsi au rétablissement diélectrique du gaz jusqu'à la complète extinction de l'arc.



Figure11 : Disjoncteur BT [Mer-1]

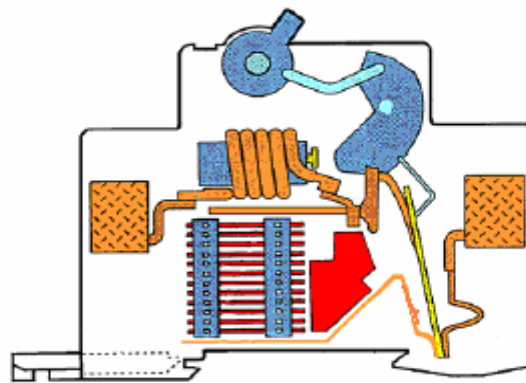


Figure 12 : Enceinte de coupure [Mer-1]

Le fonctionnement du disjoncteur se heurte à des problèmes techniques tels que le réallumage d'arc entre contacts ou le dépôt de matière qui se dépose à l'intérieur, ces problèmes sont accentués lorsqu'on veut miniaturiser ces appareils, ce qui devient une importante contrainte technologique. Les dépôts formés lors de l'extinction de l'arc

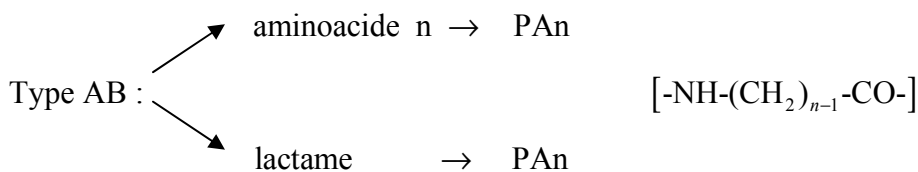
peuvent modifier le fonctionnement du disjoncteur. Ces résidus déposés se forment lorsque les particules initialement à l'état ionisé ou excité se combinent entre elles suivant des processus de recombinaison et d'association en fonction de certaines propriétés très spécifiques comme la vitesse de recombinaison, le type du gaz, la pression. Le corps du disjoncteur est fabriqué dans la plus part de cas en élément thermoplastique, les électrodes sont composées de métal et le tout est immergé dans une atmosphère gazeuse ouverte vers l'extérieur. L'interaction de l'arc avec les contacts et avec les parois crée une colonne de plasma composée du gaz de remplissage, de matière plastique provenant de l'érosion partielle des parois du disjoncteur et de la vapeur métallique dégagée par les contacts et rails. Lors de l'extinction de l'arc, il peut se former des composés solides sur les parois internes du disjoncteur. Ces dépôts souvent composés de suies à base de carbone et de métaux (ou d'oxydes métalliques) déposés sur la structure interne des parois et des séparateurs peuvent provoquer un courant de fuite ne satisfaisant pas aux normes requises pour le bon fonctionnement de l'appareil lorsque celui-ci est ouvert.

III-2 Polyamide 6-6 (PA6-6) ou nylon

III-2-1 Introduction

En septembre 1931, le chimiste américain Wallace Carothers a fait part à la communauté scientifique de ses recherches dans les laboratoires de DuPont Company sur les molécules "géantes" appelées polymères [Fib-1]. Le Nylon ou la "fibre miracle", plus connu alors sous le nom de PA6-6, un numéro dérivé de sa structure moléculaire, était né. Les polyamides (PA) ont connu un développement rapide car, premiers polymères obtenus sous forme semi-cristalline, ils possédaient une température d'utilisation élevée et de bonnes propriétés mécaniques. D'abord produits sous forme de fibres, leur usage s'est ensuite étendu aux résines techniques. Il existe aujourd'hui une très grande variété de polyamides ou copolymères polyamides. La nomenclature des polyamides aliphatiques linéaires dépend de leur mode de synthèse. Ils sont obtenus soit par polycondensation d'un acide dicarboxylique avec une diamine (type AABB) ou d'un ω -aminoacide, soit par polyaddition par ouverture de cycle lactames (type AB). Les lettres A et B représentent respectivement les groupes amine et acide[Pou-1].

Type AABB :



Les polyamides aliphatiques sont identifiés par les nombres n et m qui indiquent le nombre d'atomes de carbone dans le(s) monomère(s) de départ. De manière plus générale, suivant la parité des indices n et m on parle de polyamide pair, impair, pair-pair, pair-impair, etc... Le polyamide est le produit de la réaction d'un diacide avec une diamine. Dans le cas du Nylon 6.6, il y a 6 atomes de carbone entre chaque groupement amine. La synthèse est réalisée à partir de l'hexanediamine 1,6 (ou hexaneméthylène diamine) et l'acide hexanedioïque 1,6 (ou acide adipique), tous deux dissous dans le méthanol [Cle-1].

III-2-2 Propriétés du PA-66

Les fibres PA66 présentent une grande flexibilité car la molécule du polyamide 6,6 est elle-même flexible et peut s'orienter à chaque liaison [Bun-1]. Ces fibres ont aussi une haute résistance à la traction, à l'abrasion, à la chaleur et possèdent une bonne stabilité dimensionnelle. Ils sont aussi de bons isolants thermiques et électriques, résistent au choc et à l'usure. Il s'agit de polymères présentant un très bon compromis entre les caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques.

La résistance à la traction des fibres PA6-6 est généralement affectée par les conditions et temps de chargement, le degré d'orientation moléculaire, la température et l'humidité relative [Hu-1]. La recouvrance élastique des fibres est importante quand elles sont utilisées comme matériaux de renforcement, particulièrement pour des applications dans les pneus et pièces mécaniques en caoutchouc.

III-2-3 Applications industrielles

L'entreprise DuPont a commencé la production commerciale du Nylon 6,6 en 1939 [Fib-1] et sa commercialisation a rapidement dépassé celle de la soie [Hu-1]. L'une des premières applications de ces fibres a été l'utilisation du Nylon comme un fil de couture, dans le tissu des parachutes et dans la bonneterie.

Pendant la deuxième guerre mondiale, le Nylon a remplacé la soie asiatique pour la fabrication des parachutes [Fib-1]. Aujourd'hui l'essentiel des applications des fibres PA6-6 concerne le textile, mais on trouve ces fibres synthétiques dans un bon nombre d'autres applications techniques (automobile, renforts, sport et loisirs) qui exigent des performances mécaniques et une excellente fiabilité. Ainsi, les fibres PA6-6 sont utilisées dans les amarrages de bâtiments, les corderies, les sangles, les fils de cannes à pêche, l'enveloppe de ballons stratosphériques, les structures spatiales et les pneumatiques.

Le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables. Ces matières premières végétales, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, industrie électrique et électronique ainsi que la médecine [Hol-1].

L'ablation, par un arc électrique, des parois du boîtier d'un dispositif de coupure entraîne la vaporisation de celles-ci dans la décharge [Koa-1]. L'interaction arc parois est forte. La présence de vapeurs issues de ces parois modifie profondément les caractéristiques du plasma ainsi que la performance des disjoncteurs. Afin d'éviter ces contre performances, les polymères de type $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\theta$ (exemple PA6-6) se sont révélés prometteurs pour la coupure [Abb-1], en plus de leurs grandes maniabilités et flexibilités, ils sont des bons isolants électriques et thermiques.

III-3 Calcul de la composition d'un plasma de PA6-6 par la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs

III-3-1 Introduction

L'objectif principal de ce paragraphe est la description d'un modèle basé sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs, qui permet le calcul de la composition chimique d'un système plasma avec prise en compte de phases condensées. Ce code de calcul peut prédire la condensation des phases gazeuses en solides ou liquides à basse température 300 K à 4000 K. La connaissance des transitions de phase est d'un grand intérêt pour des domaines scientifiques très variés : formation et obtention des cristaux,

prédictions sur la stabilité de phases [Ber-1], modélisation des points de fusion, détermination des diagrammes de phase [Ebe-1], formation d'alliages [Duc-1], etc. Pour certaines applications, la création des phases condensées n'est pas souhaitable car elle pourrait modifier les performances du procédé. Dans le cas étudié d'un disjoncteur basse tension, la formation des poudres ou de dépôts provoque une altération des propriétés diélectriques de l'appareil.

L'utilisation de la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs exige une distinction entre le concept d'élément et celui d'espèce. Les éléments chimiques sont définis comme la base de la matière qui est constituée des 118 éléments classés dans le tableau périodique. Lorsque l'on parle de plasma ou de gaz ionisé, la charge électrique est prise comme un élément. Les espèces chimiques sont des entités formées à partir des éléments chimiques, elles peuvent être composées d'un ou plusieurs éléments.

Pour réaliser le calcul de composition, il est nécessaire d'effectuer un choix d'éléments chimiques et d'espèces chimiques. Le nombre d'éléments demeure toujours inférieur au nombre d'espèces. Pour cette présente étude, on considère un mélange composé d'air et de vapeur d'isolant PA6-6 dans lequel la structure monomère de base principale est $C_{12}H_{22}N_2O_2$.

Le nombre d'éléments chimique est de 5 tandis que le nombre total d'espèces atteint 81 dont les résultats sont présentés plus loin.

Eléments chimiques

1	2	3	4	5
C	H	N	O	Charge

Espèces chimiques

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C	H	N	O	e ⁻	N ⁺	O ⁺	C ⁺	C ⁻	H ⁻	H ⁺

III-3-2 Développement de la méthode de minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs

La méthode de calcul de composition basée sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs est connue communément comme méthode « steepest descent », elle cherche la « direction » dans laquelle l'enthalpie libre diminue, autrement dit on cherche à vérifier la condition d'équilibre.

Lorsque plusieurs phases physiques sont présentes dans un système, on dénote G^α l'enthalpie libre de Gibbs de la phase α . L'enthalpie totale est obtenue en sommant sur les différentes phases $G = \sum_\alpha G^\alpha$ l'expression (II.04) écrite pour un système à α phases s'exprime :

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{III.01})$$

et puisque $dG = \sum_\alpha dG^\alpha$ et que les sommes sur l'entropie et le volume des phases sont respectivement égales à l'entropie totale et au volume total du système, la formulation précédente devient :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \sum_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (\text{III.02})$$

Le potentiel chimique de l'espèce i de la phase α s'écrit :

$$\mu_i^\alpha \equiv \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^\alpha} \quad (\text{III.03})$$

Le potentiel chimique défini par (III.03) représente aussi l'enthalpie libre de Gibbs molaire partielle.

Ce qui permet d'obtenir l'enthalpie libre totale de Gibbs pour un système à α phases physiques :

$$G = \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \overline{G_i^\alpha} = \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (\text{III.04})$$

n_i^α : le nombre de moles de l'espèce i dans la phase α .

L'étape suivante consiste à trouver l'expression qui relie le potentiel chimique à la pression et à la température pour un système à α phases ; celle-ci est obtenue à partir de l'enthalpie libre de Gibbs pour un système fermé à température constante [Lev-1]. L'expression équivalente à celle (II.18) du potentiel chimique d'un système à α phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha^0} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (\text{III.05})$$

Si on fait l'hypothèse que l'effet de la pression est très limité sur les phases condensées, on définit δ tel que :

$$\delta = \begin{cases} 1 & \text{pour une phase gazeuse} \\ 0 & \text{pour une phase condensée} \end{cases}$$

Et sachant que $PV = nRT$, le potentiel chimique se transforme :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha^0} + RT \ln \left(\frac{y_i^\alpha}{\sum_{i=1}^N y_i^\alpha} \right) + \delta RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{III.06})$$

par commodité on a remplacé n_i^α par y_i^α , ces deux termes expriment le nombre de moles de l'espèce i présente dans la phase α .

On obtient finalement l'enthalpie libre totale de Gibbs pour un système composé de plusieurs phases en reportant l'équation (III.06) dans (III.04) :

$$G(Y) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} y_i^\alpha \left[\mu_i^{\alpha^0} + RT \ln \left(\frac{y_i^\alpha}{\sum_{i=1}^{N_\alpha} y_i^\alpha} \right) + \delta RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right] \quad (\text{III.07})$$

Où

N_α : nombre d'espèces présentes dans la phase α .

Γ : nombre de phases présentes dans le milieu

$\overline{y}^\alpha = \sum_i y_i^\alpha$: nombre de moles total contenues dans la phase α .

μ_i^α : potentiel chimique pour l'espèces i dans la phase α à la pression P .

$\mu_i^{\alpha^0}$: potentiel chimique pour l'espèces i dans la phase α à la pression de référence P^0 .

R : constante des gaz parfaits.

T : température.

P, P^0 : pression et pression de référence respectivement.

La détermination de la composition d'équilibre équivaut à trouver un ensemble de nombre de moles $X(x_1, x_2, \dots, x_n) = Y(y_1, y_2, \dots, y_n)$ pour lesquels $G(Y)$ est minimum et vérifie les contraintes de conservation du nombre de noyaux atomiques et de la neutralité électrique s'écrivant sous la forme :

$$\sum_i \sum_{\alpha} a_{ij}^\alpha x_{ij}^\alpha = b_j \quad j = 1, 2, 3 \dots m \quad (\text{III.08})$$

m est le nombre de noyaux atomiques différents présents dans le mélange, a_{ij} indique le nombre d'atomes j contenus dans l'espèce i , b_j représente le nombre total de noyaux de type j initialement contenus dans le mélange.

En l'appliquant au plasma étudié, les noyaux de types différents sont au nombre de 5 : C, H, N, O, e⁻. Comme exemple, les valeurs des a_{ij} pour l'ion OH⁻ (c'est la 29 espèce chimique prise en compte dans nos calculs) sont rapportées dans le tableau 3 suivant :

C	H	N	O	e ⁻
a _{29 1}	a _{29 2}	a _{29 3}	a _{29 4}	a _{29 5}
0	1	0	1	-1

Tableau 3 : Valeur des a_{ij} pour l'ion OH⁻

Comme pour un système à une seule phase (Annexe 1), pour déterminer le point X de composition, on initialise le système avec un ensemble de moles $Y(y_1, y_2, \dots, y_n)$ vérifiant la contrainte (III.08). On effectue ensuite un développement quadratique en série de Taylor autour du point Y de la fonction $G(Y)$ afin d'obtenir une approximation de $G(X)$. Ce développement est possible car on considère $y_i > 0$. On minimise $G(Y)$ liée aux contraintes en déterminant les valeurs de x_i^α pour lesquelles $\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_i^\alpha} = 0$. A l'aide des multiplicateurs de Lagrange π_k le nouveau point des coordonnées $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$ pour la phase α s'écrit :

$$x_i^\alpha = -\frac{f_i^\alpha}{RT} + y_i^\alpha \frac{\overline{x^\alpha}}{y^\alpha} + \left(\sum_{k=1}^m \pi_k x_{ik}^\alpha \right) \frac{y_i^\alpha}{RT} \quad (\text{III.09})$$

Avec :

$$f_i^\alpha = y_i^\alpha \left[\mu_i^{\alpha 0} + RT \ln \left(\frac{y_i^\alpha}{y^\alpha} \right) \right] + \delta RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad \text{et} \quad \overline{x^\alpha} = \sum_i x_i^\alpha \quad (\text{III.10})$$

Les inconnues sont à présent les n variables x_i^α , les m multiplicateurs de Lagrange π_k et le nombre de moles total $\overline{x^\alpha}$. Ces variables sont déterminées en reportant d'abord l'équation (III.09) dans les équations de conservation (III.08), on obtient ainsi un système de m équations :

$$\sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} a_{ij} \left(\sum_{k=1}^m \pi_k a_{ik}^\alpha \right) \frac{y_i^\alpha}{RT} + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} a_{ij}^\alpha y_i^\alpha \left(\frac{\overline{x^\alpha}}{y^\alpha} \right) = b_j + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} a_{ij}^\alpha \frac{f_i^\alpha}{RT} \quad j=1, 2, \dots, m \quad (\text{III.11})$$

La fermeture du système se fait en effectuant une sommation sur toutes les espèces pour chacune des phases dans (III.09); un système à Γ équations est obtenu :

$$\sum_{i=1}^{N_\alpha} \left(\sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij}^\alpha \right) y_i^\alpha = \sum_{i=1}^{N_\alpha} f_i^\alpha \quad \alpha = 1, 2, \dots, \Gamma \quad (\text{III.12})$$

Le système des m équations se développe de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{11}\pi_1 + r_{12}\pi_2 + r_{13}\pi_3 + \dots + r_{1m}\pi_m + \sum_{\alpha} U^\alpha W_1^\alpha = b_1 + \sum_i \sum_{\alpha} a_{i1}^\alpha \frac{f_i^\alpha}{RT} \quad \alpha=1,2,\dots,\Gamma \\ r_{21}\pi_1 + r_{22}\pi_2 + r_{23}\pi_3 + \dots + r_{2m}\pi_m + \sum_{\alpha} U^\alpha W_2^\alpha = b_2 + \sum_i \sum_{\alpha} a_{i2}^\alpha \frac{f_i^\alpha}{RT} \\ \vdots \\ r_{m1}\pi_1 + r_{m2}\pi_2 + r_{m3}\pi_3 + \dots + r_{mm}\pi_m + \sum_{\alpha} U^\alpha W_m^\alpha = b_m + \sum_i \sum_{\alpha} a_{im}^\alpha \frac{f_i^\alpha}{RT} \end{array} \right. \quad (\text{III.13})$$

Les Γ équations de fermeture se développent :

$$\left\{ \begin{array}{l} W_1^1\pi_1 + W_2^1\pi_2 + W_3^1\pi_3 + \dots + W_m^1\pi_m + \sum_{\beta} U^\beta x_0 = \sum_i^{N_1} f_i^1 \quad \beta=1,2,\dots,\Gamma \\ W_1^2\pi_1 + W_2^2\pi_2 + W_3^2\pi_3 + \dots + W_m^2\pi_m + \sum_{\beta} U^\beta x_0 = \sum_i^{N_2} f_i^2 \\ \vdots \\ W_1^\Gamma\pi_1 + W_2^\Gamma\pi_2 + W_3^\Gamma\pi_3 + \dots + W_m^\Gamma\pi_m + \sum_{\beta} U^\beta x_0 = \sum_i^{N_\Gamma} f_i^\Gamma \end{array} \right. \quad (\text{III.14})$$

Avec :

$$r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} a_{ij}^\alpha a_{ik}^\alpha \frac{y_i^\alpha}{RT} \quad W_j^\alpha = \sum_{i=1}^{N_\alpha} a_{ij}^\alpha y_i^\alpha \quad U^\alpha = \frac{\overline{x^\alpha}}{\overline{y^\alpha}}$$

La procédure décrite ci-dessus a été développée initialement par White [Whi-1], [Meg-1] pour le cas d'un mélange gazeux. Cette méthode était généralisée par Boynton [Boy-1] pour le cas d'un système polyphasique. Sutre [Sut-1] et André [And-4] ont envisagé le cas de mélanges comportant une phase gazeuse et un composant solide.

III-3-3 Algorithme de calcul

La procédure de calcul mise en œuvre dans la présente étude comporte les étapes suivantes :

a)- Choisir une solution positive $Y(y_1, y_2, \dots, y_n)$ satisfaisant les contraintes (III.08).

b)- Résoudre le système des équations (III.13) et (III.14) pour $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_m$ et $U^1, U^2, \dots, U^\Gamma$.

c)- Les nouvelles valeurs x_i^α sont obtenues par (III.09). Ces valeurs, si elles sont toutes positives, peuvent être utilisées pour un nouveau point de calcul ; dans le cas contraire on ajoute un pas additionnel afin d'éliminer la possibilité de trouver des valeurs négatives et garantir la convergence :

$$y_i^{n\alpha} = y_i^\alpha + \lambda(x_i^\alpha - y_i^\alpha) \quad (\text{III.15})$$

λ correspond à la valeur la plus grande choisie entre 0 et 1 et pour laquelle tous les $y_i^{n\alpha}$ sont positifs. Cette valeur de λ doit vérifier les deux conditions suivantes :

$$y_i^{n\alpha} > 0 \quad \forall i \quad \frac{dG(\lambda)}{d\lambda} < 0. \quad (\text{III.16})$$

L'expression pour $\frac{dG(\lambda)}{d\lambda}$ s'écrit :

$$\frac{dG(\lambda)}{d\lambda} = \sum_{\alpha=1}^{\Gamma} \sum_{i=1}^{N_\alpha} (x_i^\alpha - y_i^\alpha) \left[\mu_i^{\alpha 0} + RT \ln \left(\frac{y_i^\alpha + \lambda(x_i^\alpha - y_i^\alpha)}{y_i^\alpha + \lambda(x_i^\alpha + y_i^\alpha)} \right) \right] + \delta RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{III.17})$$

Le point $y_i^{n\alpha}$ déterminé peut être utilisé comme un nouveau point du cycle de calcul.

La convergence est atteinte si tous les $y_i^{n\alpha}$ vérifient le critère de convergence $\varepsilon = 10^{-13}$ en accord avec l'expression suivante :

$$\frac{y_i^{n\alpha} - y_i^\alpha}{y_i^\alpha} \leq \varepsilon \quad (\text{III.18})$$

Lorsque la convergence est atteinte, on passe au point suivant de la température.

- Dans l'algorithme de l'organigramme si dessous (Tableau 4) la conservation des masses est systématiquement assurée à chaque itération.
- Les multiplicateurs de Lagrange $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_m$ peuvent être considérés comme les potentiels chimiques des m éléments $\{j = 1, 2, \dots, m\}$,
- Le système se résout très facilement par itérations successives, sous réserve de quelques précautions numériques. Relevons :
 - S'assurer à chaque itération que les x_i restent positifs, sinon les remplacer par $z_i = y_i + \lambda(x_i - y_i)$.
 - La dérivée $\frac{dG(\lambda)}{d\lambda}$ selon la direction de plus grande pente est négative (ou nulle au minimum).

Dans le cadre de notre travail, on a pris en considération la présence de deux phase l'une gazeuse et une phase condensée (α : nombre de phase =2).

Les données nécessaires au développement du calcul sont :

- la composition initiale du mélange ;
- la connaissance des différentes espèces chimiques (molécules, atomes, ions, radicaux) susceptibles d'être présentes à l'équilibre ;
- les grandeurs thermodynamiques : pression, température, enthalpie libre des espèces chimiques présentes en fonction de la température.

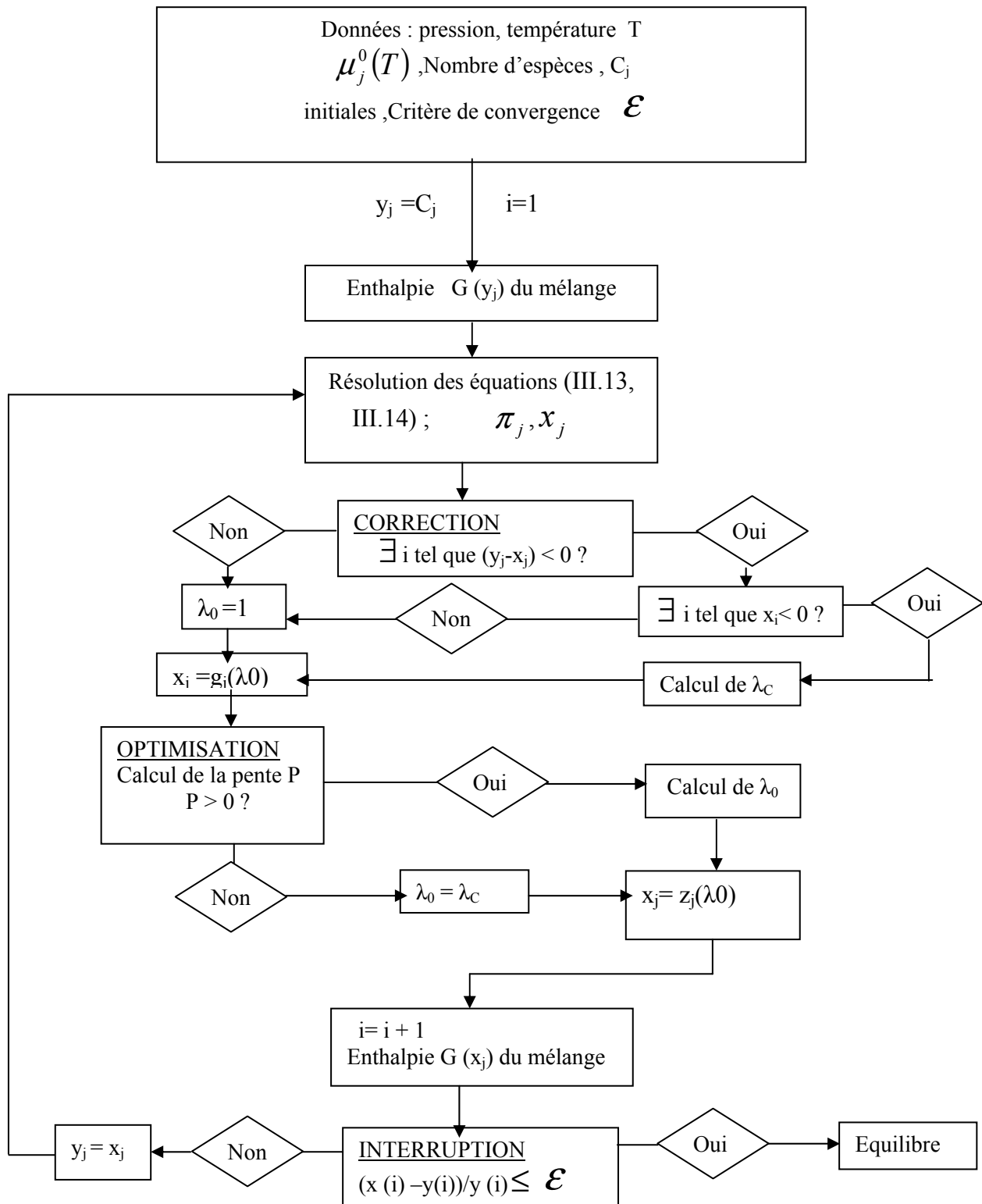


Tableau 4 : Organigramme du calcul pour une température et une pression données.



***RESULTATS
ET
INTERPRETATION***

SOMMAIRE

IV-1 Introduction.....	54
IV-2 Description du milieu plasma.....	54
IV-3 Résultats et discussion.....	55
IV-3-1 Introduction.....	55
IV-3-2 Evolution des espèces polyatomiques.....	56
IV-3-3 Evolution des espèces diatomiques.....	57
IV-3-4 Evolution des espèces monoatomiques.....	58
IV-3-5 Evolution des espèces chargées.....	59
IV-3-6 Influence de la pression.....	60
IV-3-7 Formation du graphite.....	63
IV-3-8 Concentration électronique n_e et capacité d'interruption d'un disjoncteur..	64
IV-4 Conclusion.....	67

IV-1 Introduction

Les travaux réalisés ont permis de dégager les voies cinétiques préférentielles de formation des espèces chimiques à basse température lors de l'extinction de l'arc et notamment de prévoir la nature des phases condensées susceptibles de former des dépôts dans la chambre du disjoncteur en fonction du type de matériau thermoplastique utilisé (PA66, PMMA, POM ou PE). On peut citer ceux de Kovitya [Kov-1],[Kov-2], de Zdanowicz [Zda-1], d'Ibrahim [Ibr-1], de Aoyama [Aoy-1], Abbaoui [Abb-2] d'André [And-5],[And-4], Koalaga [Koa-2], Ouadji [Oua-1] et d'autre. Des recherches doivent être entreprises afin de mieux comprendre les phénomènes liés à leur formation et de pouvoir empêcher leur apparition. Un réallumage d'arc est un claquage à l'intérieur du disjoncteur dû à la présence de gaz chaud et partiellement ionisé en amont de l'arc par rapport à son déplacement. Un reclaquage peut survenir si une recirculation de gaz chaud se produit dans une région où le champ électrique est relativement important, spécialement entre contacts. La miniaturisation du disjoncteur entraîne l'accumulation des deux problèmes évoqués ci-dessus. Suite à cette évolution, des problèmes de stagnation de l'arc sur les contacts peuvent apparaître; les séparateurs et les électrodes sont plus proches les uns des autres, et à cause du manque d'espace pour aménager la préchambre de coupure, l'arc se déplacera mal vers la chambre de coupure et restera en avant des séparateurs. De plus, le rapprochement des différents éléments peut provoquer la formation de dépôts plus importants. Il se peut aussi que le soufflage aérodynamique soit insuffisant pour expulser le plasma et le gaz chaud vers l'extérieur par les échappements.

Notre étude s'est focalisée sur l'extinction de l'arc en cherchant des réponses à deux problèmes :

- l'évolution des concentrations des différentes espèces du plasma en fonction de la température et de la pression correspondant au domaine de fonctionnement d'un disjoncteur,
- la formation de dépôts à l'intérieur du disjoncteur,
- conséquence sur la capacité d'interruption d'un disjoncteur.

IV-2 Description du milieu plasma

Le plasma étudié est un mélange d'air et vapeurs. 81 espèces chimiques ont été prises en compte dans la présente étude, ces espèces ont été divisées en trois catégories : espèces atomiques, diatomiques et polyatomiques. La vapeur est formée à partir de la

décomposition du polyamide 6-6 connue aussi sous la dénomination PA6-6, l'unité structurale de cette molécule est donnée par $[\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}]_n$ qu'on notera $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$.

On dénombre les espèces suivantes :

Espèces monoatomiques : H, H^+ , H^- , C, C^+ , C^- , O, O^+ , O^{++} , O^- , N, N^- , N^{++} .

Espèces diatomiques : H_2 , C_2 , C_2^+ , C_2^- , O_2 , O_2^+ , O_2^- , N_2 , N_2^+ , NO, NO^+ , NH, NH^+ , OH, OH^+ , OH^- , CH, CH^+ , CO, CO^+ , CN, CN^+ , CN^- .

Espèces polyatomiques : C_3 , C_4 , H_2O , C_2H , CO_2 , CH_2 , C_2N , NCN , CNN , C_2O , HO_2 , NH_2 , NO_2 , NO_2^- , N_2O , N_2O^+ , O_3 , N_3 , HNO, CHO, CHO^+ , HCN, CNO, CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2N_2 , NH_3 , C_3O_2 , H_2N_2 , H_2O_2 , H_4N_2 , NO_3 , HCON, CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, HNO_3 , $\text{HNO}_{2\text{cis}}$, $\text{HNO}_{2\text{tran}}$, N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 .

Espèce en phase condensée : C_s (graphite)

Electron : e^-

Les données de base nécessaires au code de calcul sont constituées par les valeurs du potentiel chimique des différentes particules prises en compte. Ces données sont tirées à partir des tables de thermodynamique JANAF [Cha-1] et des valeurs calculées par le code de calcul T&TWinner « Thermodynamique + Transports » développé par B. Pateyron et al. [Twi-1] de l'université de Limoge.

Le programme de calcul est complètement établi en langage Fortran au niveau du laboratoire de physique et chimie quantique de l'université de Tizi Ouzou.

IV-3 Résultats et discussion

IV-3-1 Introduction

Dans une première étape, l'étude s'est orienté vers le calcul de la composition à l'équilibre pour un milieu formé exclusivement des vapeurs organiques issues de l'érosion du matériau des parois, c'est à dire 100% PA66. On exprime les concentrations en fractions molaires [And-4] :

$$m f_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{N_p} x_i + x_s} \quad (\text{IV.1})$$

Où $m f_i$: fraction molaire de l'espèce i ;

x_i : concentration de l'espèce i et x_s : concentration de la phase condensée

N_p : nombre d'espèces prises en compte dans la phase plasma.

Les calculs ont été établis dans le domaine de température allant de 300 à 20 000 K pour des pressions variant de 1 à 10 atm en supposant que le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL). L'existence d'un plasma composé essentiellement de vapeurs d'isolant peut être justifié par la localisation de l'arc près des parois à haute température et par l'excès de ces vapeurs en ce lieu car l'arc formé initialement dans l'air se dilate rapidement vers les parois provoquant leur érosion.

Dans une seconde étape, on étudie l'influence de la pression sur l'évolution des différentes concentrations. Et enfin la formation de la phase condensée aux basses températures a été mise en évidence en fonction de la concentration du PA6-6 dans le milieu plasma.

IV-3-2 Evolution des espèces polyatomiques

Les espèces polyatomiques sont stables à basses températures. Pour les températures $T < 2\ 000$ K, les espèces polyatomiques les plus prépondérantes sont H_2O , CO_2 , CH_4 et NH_3 . Dans la gamme de température comprise entre 2000-5000 K les plus importantes concentrations sont celles de C_2H_2 , C_2H , C_3 et HCN . Une attention particulière peut être portée sur la molécule HCN présente en bonne proportion et qui peut participer à l'érosion des parois à cause de ses propriétés corrosives [Mer-1]. Au-delà de 5000K ces espèces polyatomiques disparaissent du fait qu'elles soient facilement dissociables.

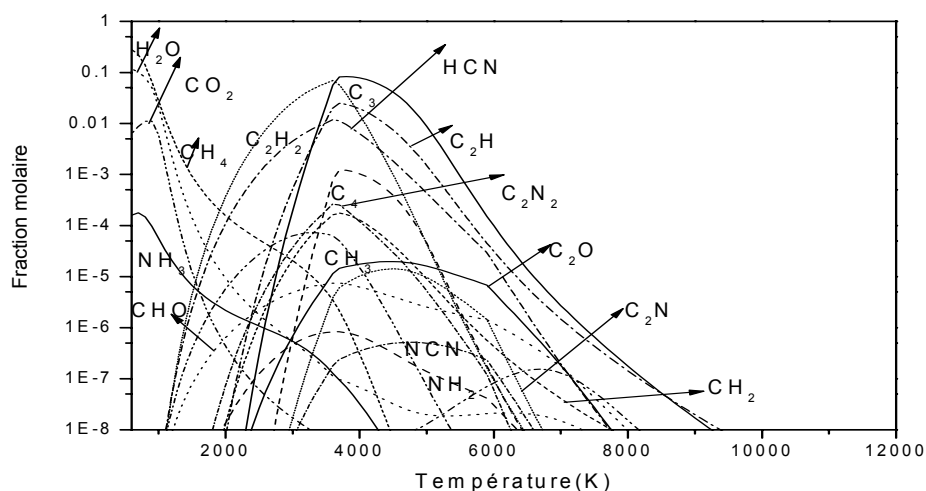


Figure 15 : Evolution des espèces polyatomiques en fonction de la température pour une pression de 1 atm.

IV-3-3 Evolution des espèces diatomiques

Les fractions molaires des molécules diatomiques neutres (H_2 , N_2 , CO , CN , etc.) décroissent rapidement en fonction de la température (Figure 16). Cette décroissance est liée aux faibles valeurs des énergies de dissociations de ces molécules (Tableau 5).

Les espèces diatomiques qui ont les concentrations les plus importantes dans la gamme de température entre 1 000 - 5 000 K sont H_2 , CO et N_2 . L'étude expérimentale menée par Hettwer [Het-1] sur les polymères montre que l'ablation d'isolants des parois entraîne la formation de divers gaz, principalement H_2 et CO pour des températures inférieurs à 6 000 K [Het-1], ce qui est en accord avec nos résultats.

Le plasma contient de l'oxygène O , la concentration des molécules CO est relativement importante aux basses températures. Ceci est à rattacher à la valeur élevée de l'énergie de dissociation de cette particule. La concentration des particules O_2 est négligeable devant celles des autres particules.

De part son énergie de dissociation élevée (Tableau 5), le monoxyde de carbone CO est fortement présent aux températures élevées.

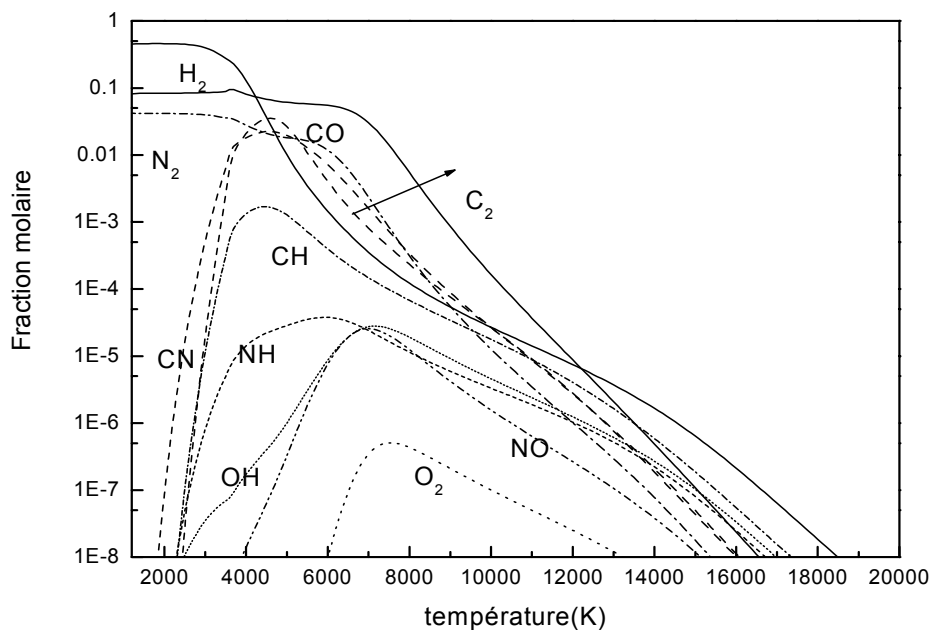


Figure 16 : Evolution des espèces diatomiques en fonction de la température pour une pression de 1 atm

Particule	Énergie de dissociation Ed (eV)	Énergie d'ionisation Ei (eV)
C ₂	6.16	12
H ₂	4.476	15.427
O ₂	5.114	12.2
N ₂	9.756	15.5
CH	3.47	11.13
CO	11.096	14.013
CN	4.5-7.6	14.3
OH	4.3	13.17
NH	3.8	13.1
NO	6.503	9.5
C	---	11.259
H	---	13.595
O	---	13.617
N	---	14.548
C ⁺	---	24.381
O ⁺	---	35.146
N ⁺	---	29.611

Tableau 5 : Énergies d'ionisation et de dissociation des différentes particules

IV-3-4 Evolution des espèces monoatomiques

Parmi tous les atomes neutres (C, H, O, N), ceux de H présentent la concentration la plus élevée, dans toute la gamme de température (figure 17). Ceci s'explique par la forte proportion d'hydrogène dans le PA6-6, l'écart est d'autant plus important que la température est basse. En effet, à basse température ($T < 9000 K$), les espèces moléculaires contenant H possèdent les énergies de dissociation les plus faibles (Tableau 5), donc les premières à être dissociées.

En définitive, les densités numériques des atomes neutres dépendent étroitement des valeurs des énergies de dissociation des molécules et de leurs nombres qui leur donnent naissance. Par contre aux basses températures et du fait que l'énergie du plasma n'est pas suffisante pour provoquer l'ionisation, ces densités dépendent peu des énergies d'ionisation.

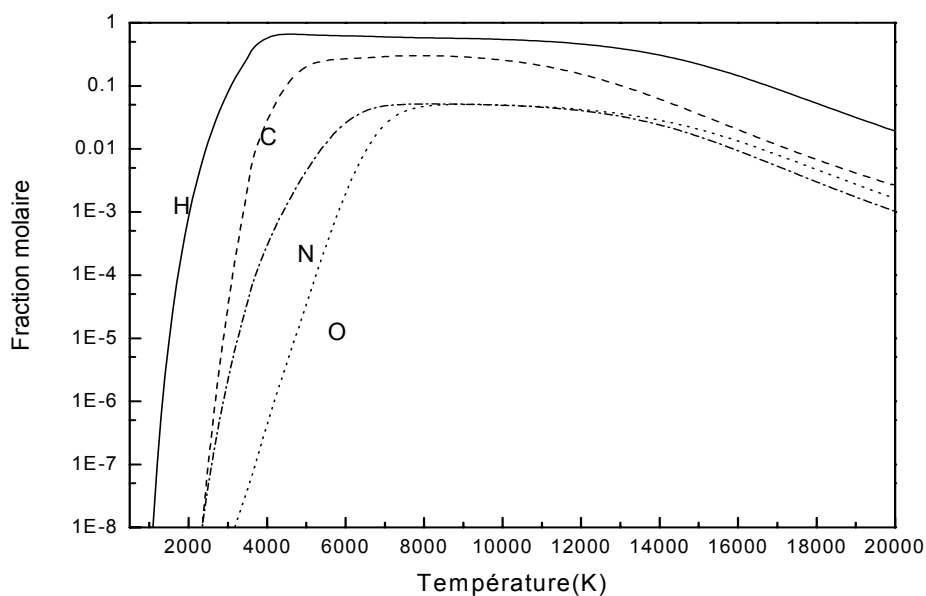


Figure 17 : Evolution des espèces atomiques en fonction de la température pour une pression de 1 atm.

IV-3-5 Evolution des espèces chargées

Du fait de la faible énergie d'ionisation du carbone (Tableau 5) et la prépondérance de cet atome (figure 17), l'ion C^+ est fortement présent (Figure 18).

Parmi les ions moléculaires, c'est le CO^+ qui possède la concentration la plus importante. Ceci est probablement dû à la valeur plus élevée de la fraction molaire de CO dont l'énergie de dissociation est la plus élevée.

L'analyse des courbes (Figure 18) et des énergies d'ionisation (Tableau 5) des particules, laisse penser qu'aux très basses températures ($T < 5000K$) les ions CH^+ et NO^+ auront une influence non négligeable sur la densité numérique des électrons en raison des faibles valeurs des potentiels d'ionisation des particules CH et NO (plus petites que celle de C).

Les espèces deux fois ionisées n'apparaissent qu'à très hautes températures à partir 13000K.

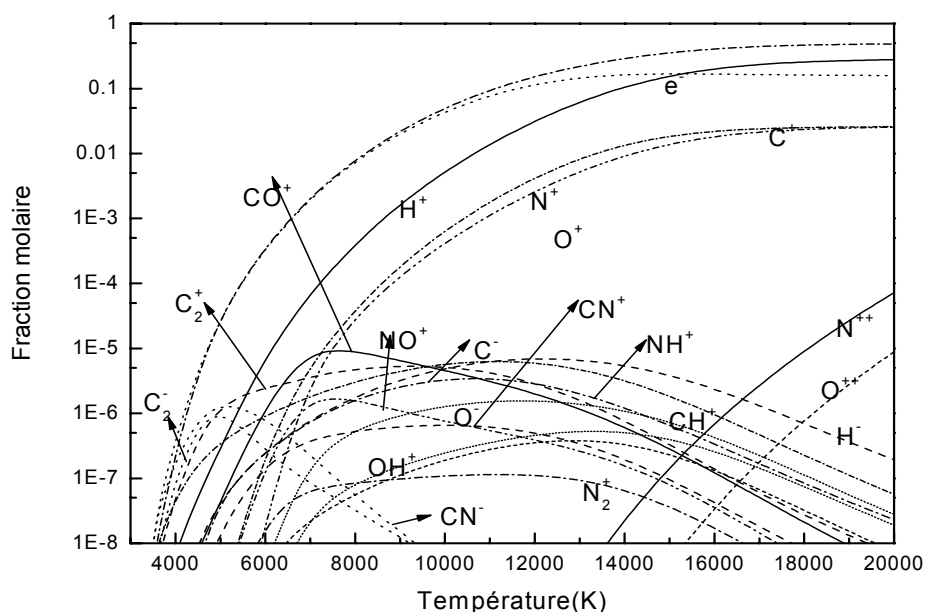


Figure 18 : Evolution des espèces chargées en fonction de la température pour une pression de 1 atm.

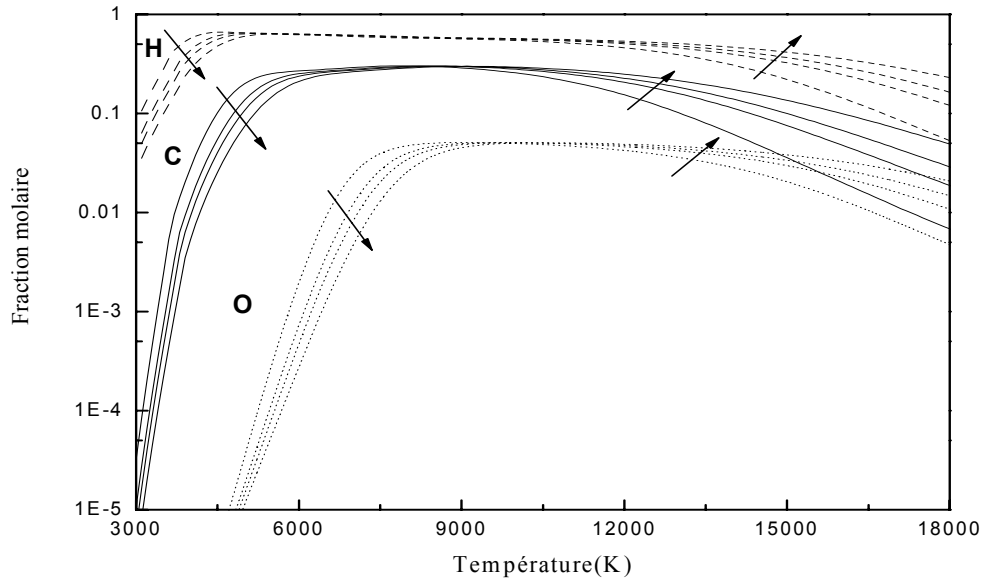
IV-3-6 Influence de la pression

On remarque sur la figure 19-a que les fractions molaires des espèces monoatomiques neutres sont des fonctions décroissantes de la pression à basses températures. Pour les hautes températures, ce phénomène est plus marqué pour C que pour H et O. Et au-delà de 9 000 K, les fractions molaires de ces espèces croissent avec la pression.

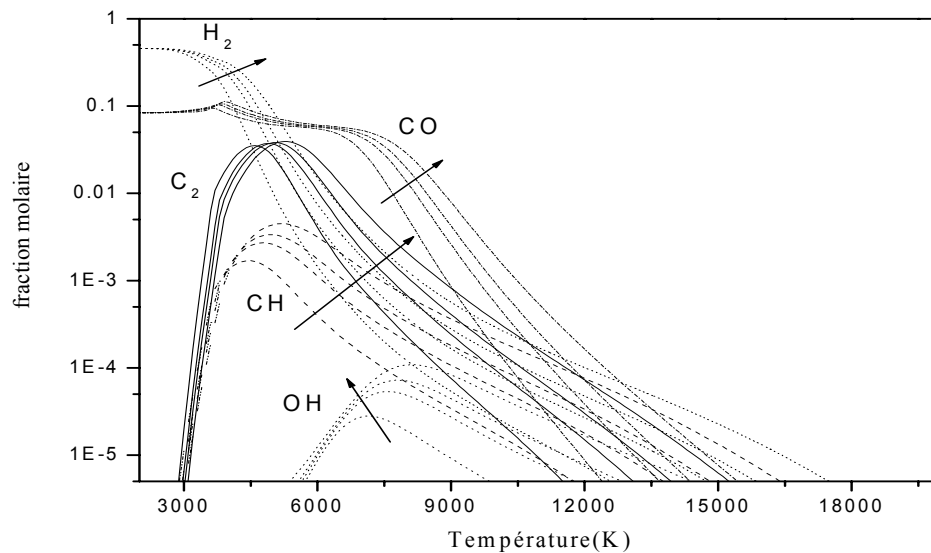
Pour ce qui est de l'influence de la pression sur les populations des espèces moléculaires (Figure 19-b), cela dépend de la température et de la nature de la molécule. En effet, à basses températures ($T \leq 7000 \text{ K}$), les fractions molaires des molécules contenant O (CO, OH) sont insensibles aux variations de la pression, ce qui n'est pas le cas des autres espèces moléculaires C_2 , H_2 et CH au delà de 7 000 K.

Comme les réactions de dissociation et d'ionisation sont des réactions chimiques endothermiques ; elles sont difficilement réalisables. Elles ont lieu à des températures d'autant plus élevées que la pression est plus grande. Ce phénomène est observable sur l'évolution de l'ion CO^+ (Figure 20-b) par contre il est apparent pour les autres qu'à très hautes températures [Abb-1]. La décroissance des fractions molaires des électrons et des

espèces monoatomiques ionisées est confirmée pour des températures inférieures à 20 000K (Figures 20).

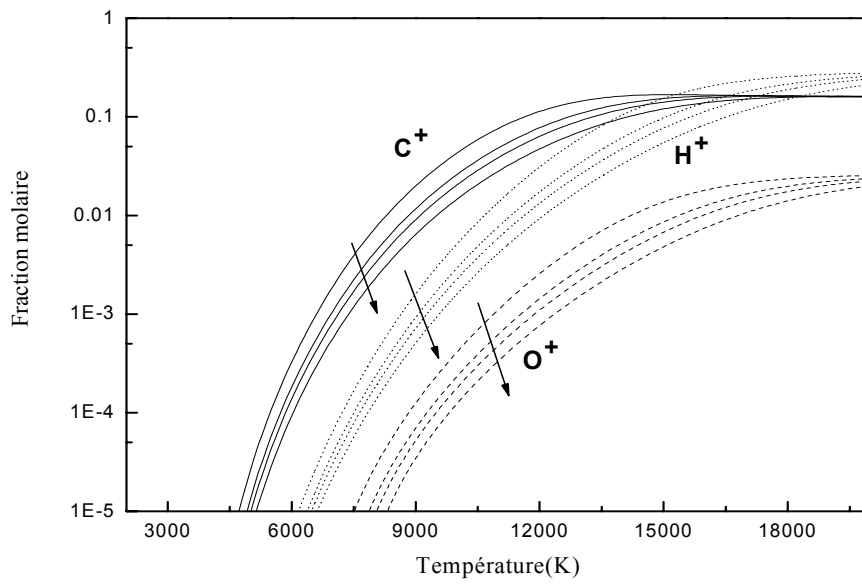


(19-a)

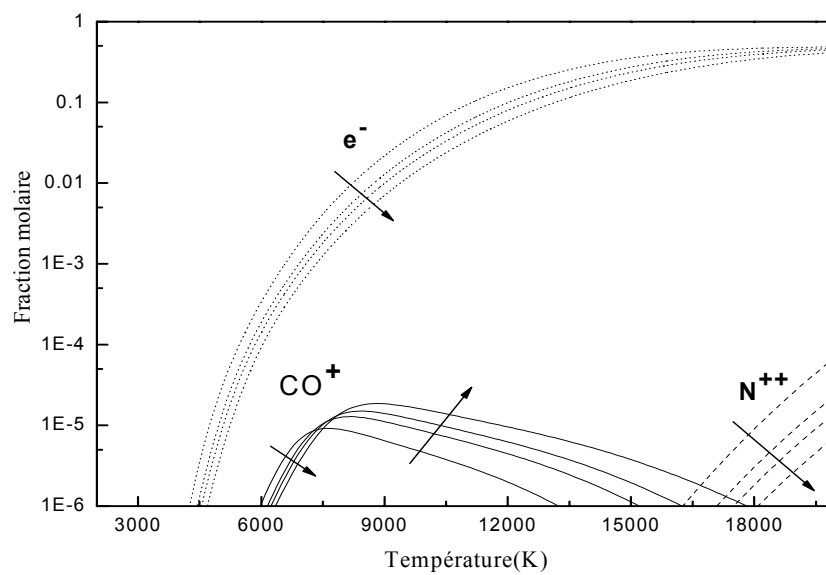


(19-b)

Figure 19 : Evolution des fractions molaires des espèces monoatomique neutres (19-a) et diatomiques (19-b) neutres en fonction de la température pour une pression de 1, 3, 7 et 10atm.



(20-a)



(20-b)

Figure 20 : Evolution des fractions molaires des espèces chargées en fonction de la température pour une pression de 1, 3, 7 et 10atm.

IV-3-7 Formation du graphite

A basses températures on assiste à la formation du graphite dont l'évolution en fonction de la température est portée sur la figure 21, pour différentes concentration de vapeurs organiques du PA6-6 issues de l'érosion des parois, dans un milieu plasma d'air. On remarque que plus il y a de l'air moins de carbone se dépose. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [abb-1] et avec les résultats de la modélisation développée par André [And-4] et Mercado [Mer-1].

Durant la période d'apparition du plasma, la température est assez élevée et l'arc est en contact avec les parois de la chambre. Il n'y a aucun dépôt de carbone mais arrachement de vapeurs organiques. Cette période est suivie par la phase d'extinction de l'arc, la température correspond alors à celle de création du graphite. Le carbone formé appelé suies diffuse hors du plasma et se dépose sur les parois de la chambre de coupure qui devient ainsi contaminée.

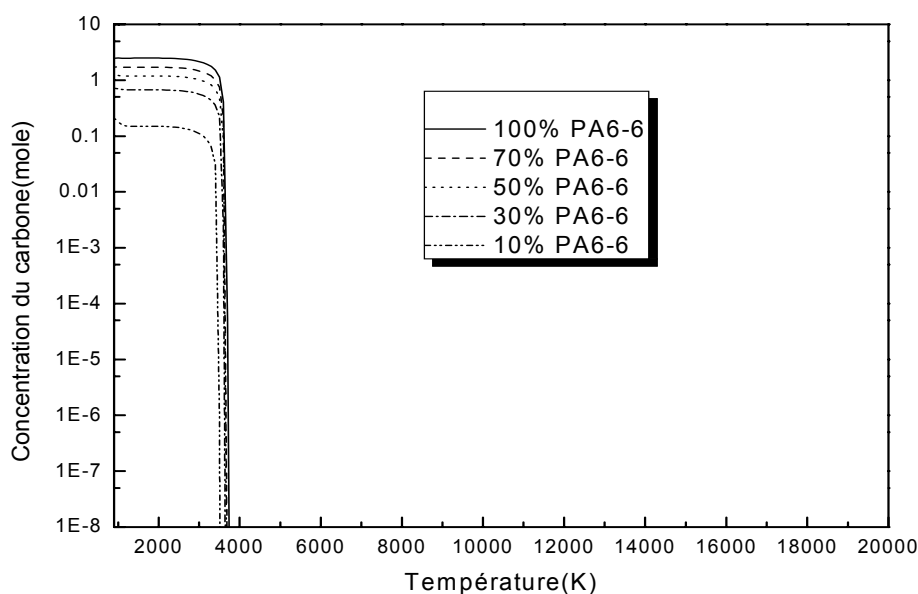


Figure 21 : Concentration du carbone pour différents pourcentages de PA6-6 (calcul fait pour 1/4 de mole du mélange (PA6-6-Air))

Aux environs de 4000K, on observe l'existence de points anguleux dans les courbes des concentrations de certaines espèces tel que : C_2H , C_2H_2 , C_3 , C_4 , C_2N ...etc. (Figure 15). Ces discontinuités sont dues à la prise en compte de la formation de la phase condensée du carbone. Cette explication est confirmée par l'étude comparative établit par André [And-

4]. Ceci nous amène à déduire que C_2H et C_3 se dissocient pour former H_2 , H et produire du graphite [And-4].

A l'instar des espèces étudiées précédemment, les fractions molaires du graphite sont des fonctions croissantes de la pression (Figure 22).

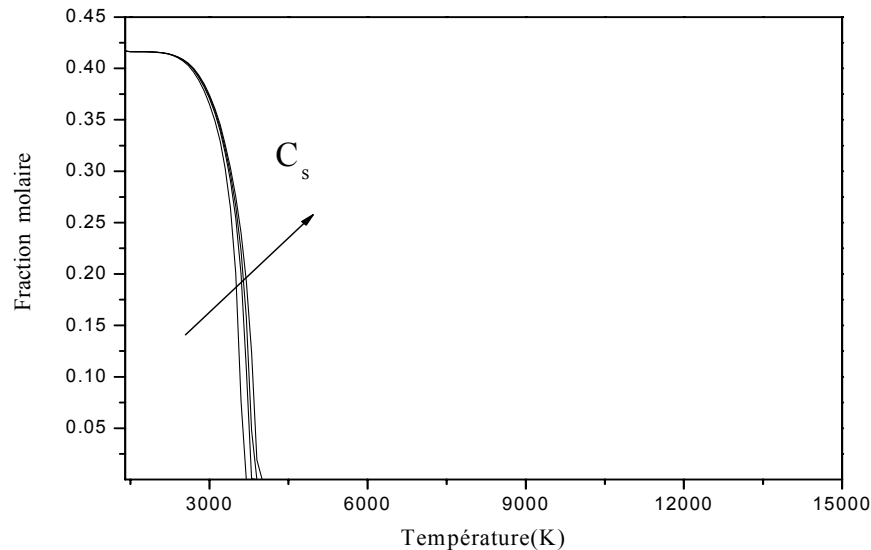


Figure 22 : Evolution des fractions molaires du graphite en fonction de la température pour une pression de 1, 3, 7 et 10atm.

IV-3-8 Concentration électronique n_e et capacité d'interruption d'un disjoncteur

Les plasmas de vapeurs d'isolants (PA-66) ayant de fort pourcentage de C, sont caractérisés par une densité électronique élevée, surtout à basse température car la population électronique n_e est essentiellement due à l'ionisation du C (Figure 18). Ceci est lié à la faible valeur de l'énergie d'ionisation de C, comparativement à celles des autres particules monoatomiques. Pour des températures supérieures à 15 000K, c'est l'ionisation des atomes de H qui constitue la part la plus importante de la densité électroniques du plasma. La contribution à la densité électronique des particules ionisées deux fois n'est appréciable qu'aux très hautes températures.

Pour ces hautes températures ($T \geq 15000$), les divers plasmas avec différent pourcentage de PA6-6 présentent une concentration électronique similaire (Figure 23). A ces températures, tous ces plasmas sont presque totalement ionisés et présentent la même

densité électronique : la conductivité électrique qui est proportionnel à la densité électronique devient alors indépendante de la nature du gaz considéré.

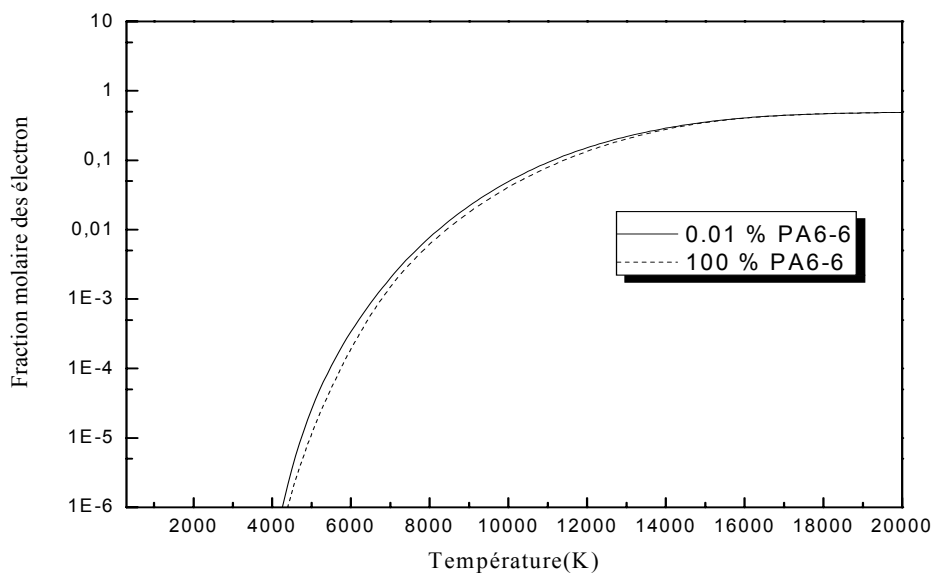


Figure 23 : Concentration électronique pour différents pourcentages de PA6-6 (calcul fait pour 1/4 de mole du mélange (PA6-6-Air))

Pour le PA6-6, la densité électronique est moins importante par rapport à un plasma d'air (Figure 23). La diminution de la conductivité électrique entraîne une baisse de la conductance du plasma qui favorise l'extinction de l'arc et diminue la probabilité de re-claquage [Cpa-1]. Ainsi du point de vue du fonctionnement d'un disjoncteur, les plasmas d'isolants possèdent de meilleurs caractéristiques que ceux de l'air ; à savoir une mauvaise conductivité électrique à basse température et très bons conducteurs à hautes températures. En effet, et au vu des résultats obtenus, la conductivité électrique du PA6-6 est plus faible que celle de l'air à basse température pour les raisons suivantes :

- présence des molécules CO entraîne une diminution de la concentration de C pourvoyeur potentiel d'électrons (Figure 24)
- une part non négligeable des électrons se retrouve piégée par attachement électronique sous forme moléculaire CN^- (Figure 25)
- l'ion NO^+ ne se forme pas (Figure 26)

Ces résultats confirment les caractéristiques électriques (courant, tension et champ électrique) obtenues expérimentalement par Cheminat [Che-2] sur des arcs électriques en présence d'isolants (exemple PA6-6).

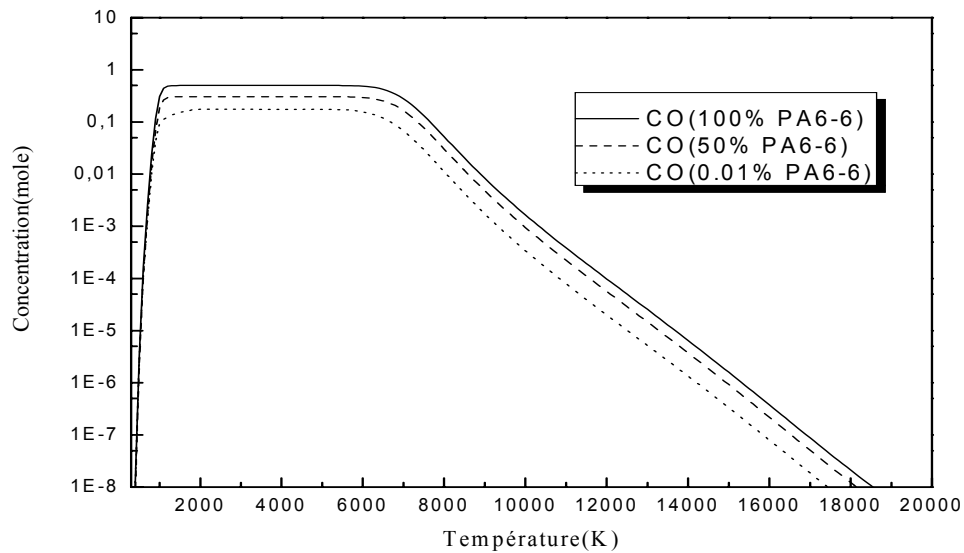


Figure 24 : Concentration de la molécule CO pour différents pourcentages de PA6-6 (calcul fait pour 1/4 de mole du mélange (PA6-6-Air))

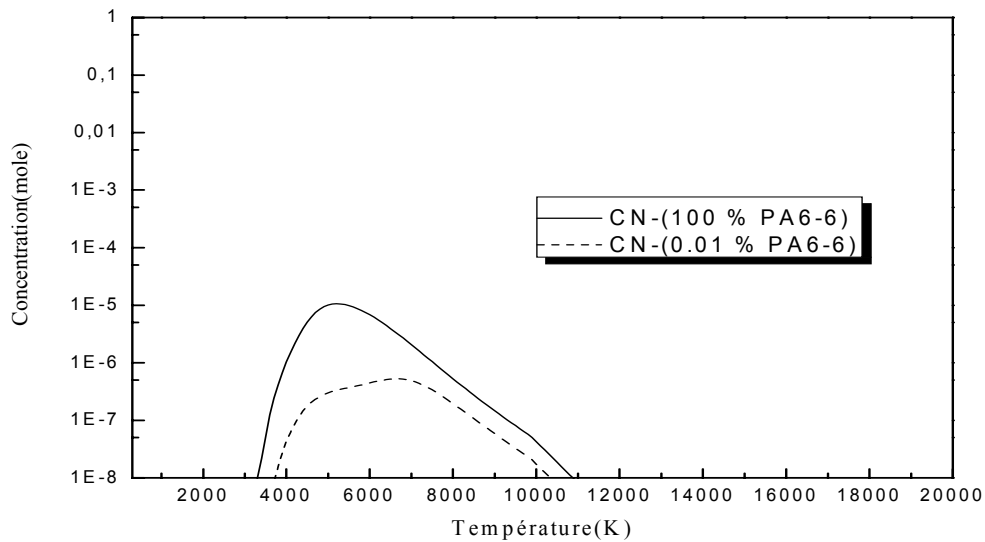


Figure 25 : Concentration de la molécule CN⁻ pour différents pourcentages de PA6-6 (calcul fait pour 1/4 de mole du mélange (PA6-6-Air))

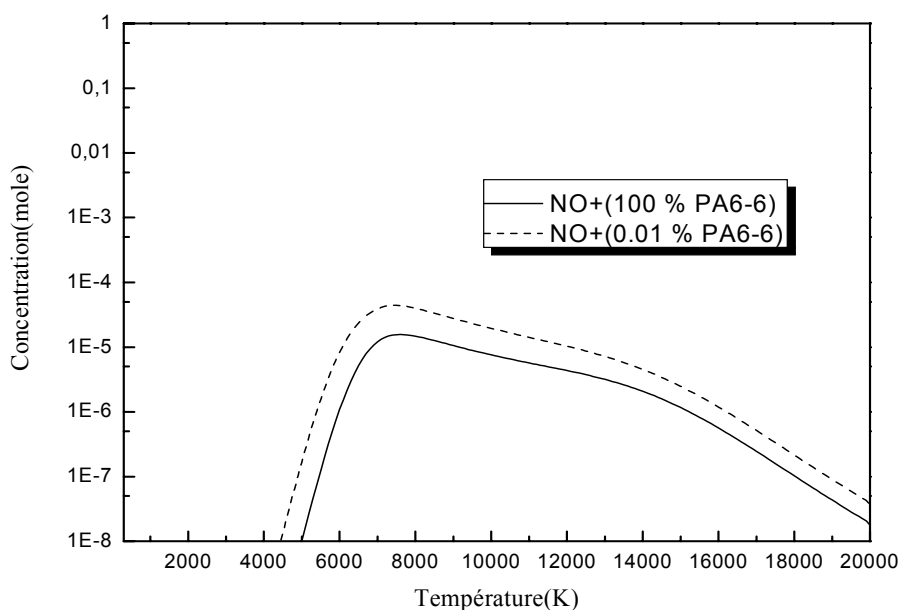


Figure 26 : Concentration de la molécule NO^+ pour différents pourcentages de PA6-6 (calcul fait pour 1/4 de mole du mélange (PA6-6-Air))

IV-4 Conclusion

Le calcul est appliqué à un plasma d'air en présence de matériaux thermoplastiques (monomère $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ pour le PA66) qui pollue dans certains cas le milieu plasma. Cette situation modifie les propriétés des appareils de coupe lors de l'extinction et engendre la formation de dépôts sur les parois isolant de ces appareils. Ainsi et afin d'améliorer les performances des appareils de coupe, ce calcul de composition d'équilibre du plasma constitue une première approche du milieu étudié, en permettant de connaître l'importance relative de la population des différentes espèces chimique en présence et leur évolution en fonction de la température et de la pression.

Le calcul de la composition a été fait dans le domaine de température de 300 à 20 000 K et pour des pressions variant de 1 à 10 atm en supposant que le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL). Les espèces chimiques prises en comptes sont au nombre de 81.

L'analyse des résultats montre que les fractions molaires des molécules neutres lourdes décroissent rapidement en fonction de la température, qu'aux basses températures la population électronique est essentiellement due à l'ionisation de la molécule de carbone. Parmi tous les atomes neutres (C, H, O, N), ceux de H présentent la concentration la plus élevée, dans toute la gamme de température. Parmi les ions moléculaires, c'est le CO^+ qui

possède la concentration la plus importante. Les espèces polyatomiques sont stables à basses températures. Le graphite se forme à basse température et la quantité formée est une fonction croissante de la pression.

La présence de vapeurs d'isolant dans la chambre de coupure d'un disjoncteur

- diminue ses performances par le dépôt de suies sur les parois qui atténues les déplacements de l'arc et son soufflage.
- Améliore paradoxalement ses mêmes performances car un plasma de PA-66 s'est révèle comme un mauvais conducteurs à basse température.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux développés dans le cadre de ce mémoire ont porté sur le calcul de l'évolution de la composition d'un arc en extinction, établi dans l'air en présence de vapeurs thermoplastiques composées de polyamide 6-6 appelés PA6-6 ($C_{12}H_{22}N_2O_2$). Une analyse fondée uniquement sur la composition du plasma à l'équilibre devrait être suffisante pour apporter des enseignements utiles relatifs au rôle d'impuretés sur la capacité de coupure des disjoncteurs basse tension. Le milieu est considéré en équilibre thermodynamique local et la formation de phase condensée est prise en compte. Les calculs sont basés sur la méthode de minimisation de l'enthalpie de Gibbs et établis dans le domaine de température de 1 000 à 20 000 K et pour des pressions variant de 1 à 10 atm.

Les principales conclusions tirées des nombreux résultats de notre étude sont les suivantes :

- Les fractions molaires des molécules neutres lourdes décroissent rapidement en fonction de la température.
- Les fractions molaires des espèces monoatomiques neutres sont des fonctions décroissantes de la pression à basse température. Et au-delà de 9 000 K, ces fractions croissent avec la pression.
- La concentration des espèces chargées augmente avec la température et les espèces doublement ionisées n'apparaissent qu'à très hautes températures.
- La variation de la conductivité électrique qui est proportionnelle à la concentration électronique est essentiellement due à l'ionisation des atomes de carbone sans dédaigner l'influence de l'attachement électronique sous forme moléculaire CN^- et la présence de CO entraînant une diminution de la concentration de C.
- Le graphite se dépose sous forme de suies à basse température et la quantité formée est une fonction croissante de la pression. Ces suies qui salissent d'une part les parois de la chambre de coupure du disjoncteur, contribuent paradoxalement d'autre part à une meilleure capacité de coupure. En effet, le milieu composé de vapeurs thermoplastiques de PA6-6 est un bon conducteur à hautes températures et un mauvais conducteur à basses températures comparé à l'air ce qui est conforme au bon fonctionnement d'un disjoncteur.
- On note la formation de la molécule HCN en bonne proportion et qui peut participer à l'érosion des parois à cause de ses propriétés corrosives.
- Les résultats de notre modèle sont en bon accord avec l'étude expérimentale menée par Hettwer [Het-1], [Che-1] et aux calculs développés dans la littérature [Abb-1], [And-5], [And-4], [Mer-1].

Enfin, l'accomplissement de cette étude nous permettra de développer un nouvel axe de recherche appliqué à ce même milieu, qui consiste en l'étude des phénomènes de transports tels que la conductivité électrique, la conductivité thermique et la viscosité.

ANNEXE 1

*Développement de la de minimisation de
l'enthalpie libre de Gibbs appliquée à un
milieu gazeux*

A.1 Expression de l'enthalpie libre pour une phase gazeuse ($\alpha=1$)

L'enthalpie libre réduite d'un mélange de n espèces chimiques assimilées à des gaz parfaits, à une pression P et une température peut s'exprimer par :

$$G(X) = \sum_{i=1}^n G_i x_i \quad (\text{A.01})$$

Où $X = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n\}$

x_i : étant le nombre de moles de l'espèce i .

G_i : Enthalpie libre molaire réduite de l'espèce i donnée par

$$G_i = \left[\frac{(G_T^O)_i}{RT} + \ln(P) + \ln\left(\frac{x_i}{x}\right) \right]$$

Avec : $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i$

Et $(G_T^O)_i$ l'enthalpie libre standard, par mole de l'espèce i .

A.2 Equations de conservation de masses

Si l'indice j caractérise les atomes (exemple C, H, O) contenus dans les espèces chimiques i du mélange, la conservation de masse s'exprime à l'aide d'un ensemble d'équations de la forme :

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{A.02})$$

a_{ij} : nombre d'atomes j contenus l'espèce i .

b_j : nombre total de moles contenues dans l'ensemble des espèces du mélange.

La détermination de la composition du système à l'équilibre consiste à trouver l'ensemble des x_i qui minimisent l'enthalpie libre $G(X)$ du système tout en respectant les contraintes (A.02).

A.3 Minimisation de l'enthalpie $G(X)$

Soit Y l'ensemble de valeurs non négatives, représentant une première approximation de la solution recherchée :

$$Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$$

y est choisi de sorte qu'il satisfait les contraintes .

L'enthalpie libre du mélange s'écrit alors :

$$G(Y) = \sum_{i=1}^n y_i \left[\frac{(G_T^o)}{RT} + \ln(P) + \ln\left(\frac{y_i}{y}\right) \right]$$

$$\text{Où : } \bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i$$

On développe (A.01) en série de Taylor à l'ordre 2, autour de Y , on obtient alors une approximation de $G(X)$:

$$Q(X) = G(Y) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{X=Y} (x_i - y_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_k} \right)_{X=Y} (x_i - y_i)(x_k - y_k)$$

$$\text{On pose : } c_i = \frac{(G_T^o)_i}{RT} + \ln(P)$$

Nous aurons :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\sum_{i=1}^n x_i \left(c_i + \ln\left(\frac{x_i}{x}\right) \right) \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\sum_{i=1}^n c_i x_i + \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) - \sum_{i=1}^n x_i \ln(\bar{x}) \right] \\ &= c_i + \ln(x_i) + 1 - 1 - \ln(\bar{x}) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = c_i + \ln\left(\frac{x_i}{x}\right)$$

Et

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_k} = \begin{cases} \frac{1}{x_i} - \frac{1}{x} & \text{pour } i = k, \\ -\frac{1}{x} & \text{pour } i \neq k. \end{cases}$$

$$Q(X) = G(Y) + \sum_{i=1}^n \left[c_i + \ln\left(\frac{y_i}{y}\right) \right] (x_i - y_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\delta_{ik}}{y_i} - \frac{1}{y} \right) (x_i - y_i)(x_k - y_k)$$

.....(A.03)

Avec

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0 & \text{pour } i = k \\ 1 & \text{pour } i \neq k \end{cases}$$

On pose : $\Delta_i = x_i - y_i$, $\Delta_k = x_k - y_k$, $\bar{\Delta} = \bar{x} - \bar{y}$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\delta_{ik}}{y_i} - \frac{1}{y} \right) \Delta_i \Delta_k &= \sum_{i=1}^n \left[\sum_k \frac{\delta_{ik}}{y_i} \Delta_i \Delta_k - \frac{\Delta_i}{y} \sum_k \Delta_k \right] \\ &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{\Delta_i^2}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \Delta_i \right] \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right) \Delta_i \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_i^2}{y_i} \right) - \frac{\bar{\Delta}}{y} \sum_{i=1}^n \Delta_i \end{aligned}$$

Avec : $\sum_{i=1}^n \Delta_i = \bar{\Delta} = 2\bar{\Delta} - \bar{\Delta}$

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_i^2}{y_i} \right) - \frac{\bar{\Delta}}{y} \sum_{i=1}^n \left(2\Delta_i - y_i \frac{\bar{\Delta}}{y} \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{\Delta_i^2}{y_i} - 2\frac{\bar{\Delta}}{y} \Delta_i + y_i \frac{\bar{\Delta}^2}{y^2} \right] \\ &= \sum_{i=1}^n y_i \left(\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right)^2 \end{aligned}$$

Finalement :

$$Q(X) = G(Y) + \sum_{i=1}^n \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right] \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n y_i \left[\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right]^2 \quad (\text{A.04})$$

Pour rechercher la solution, on minimise $Q(X)$ en respectant les contraintes (A.02).

On pose :

$$G(X) = Q(X) + \sum_j \pi_j \left(b_j - \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i \right) \quad (\text{A.05})$$

Où les π_j sont les multiplicateurs de Lagrange.

$Q(X)$ sera minimum si on a $\frac{\partial G(X)}{\partial x_i} = 0$.

$$\frac{\partial G(X)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\sum_i \left(c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right) \Delta_i \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{2} \sum_i y_i \left[\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right]^2 \right] - \sum_j \pi_j a_{ij}$$

$$\begin{aligned} \text{Avec : } \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\sum_i \left(c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right) \Delta_i \right] &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\sum_i c_i x_i + \sum_i \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) x_i - \sum_i c_i y_i - \sum_i \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) y_i \right] \\ &= c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \end{aligned}$$

Et

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{2} \sum_i y_i \left(\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right)^2 \right] &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\dots + y_k \left(\frac{\Delta_k}{y_k} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right)^2 + \dots + y_i \left(\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right)^2 + \dots \right] \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{y} \left(\frac{\bar{\Delta}}{y} - \frac{\Delta_i}{y_i} \right) + \left(\frac{\Delta_i}{y_i} - \frac{\bar{\Delta}}{y} \right) = \left(\frac{x_i}{y_i} - \frac{\bar{x}}{y} \right) \end{aligned}$$

Et finalement :

$$\frac{\partial G(X)}{\partial x_i} = \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right] + \left[\frac{x_i}{y_i} - \frac{\bar{x}}{y} \right] - \sum_j \pi_j a_{ij} = 0 \quad (\text{A.06})$$

D'où le nombre de moles à l'équilibre x_i pour l'espèce i :

$$x_i = -y_i \left(c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right) + y_i \left(\frac{\bar{x}}{y} \right) + \sum_{j=1}^m (\pi_j a_{ij}) y_i \quad (\text{A.07})$$

A.4 Système d'équations permettant de calculer les concentrations x_i à l'équilibre

En sommant sur i dans l'équation, on obtient :

$$\sum_{i=1}^n x_i = - \sum_{i=1}^n y_i \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right] + \sum_{i=1}^n y_i \left(\frac{\bar{x}}{y} \right) + \sum_{j=1}^m \pi_j \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i$$

Ce qui donne :

$$\sum_{j=1}^m \pi_j \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i = \sum_{i=1}^n y_i \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right] \quad (\text{A.08})$$

On remplace dans l'équation (A.02) x_i par son expression de (A.07)

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j$$

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} \left\{ -y_i \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right] + y_i \left(\frac{\bar{x}}{y} \right) + \sum_{k=1}^m (\pi_k a_{ik}) y_i \right\} = b_j \quad (\text{A.09})$$

On pose : $f_i(Y) = y_i \left[c_i + \ln \left(\frac{y_i}{y} \right) \right]$

$$-\sum_{i=1}^n a_{ij} f_i(Y) + \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i \left(\frac{\bar{x}}{y} \right) + \sum_{i=1}^n a_{ij} \sum_{m=1}^m (\pi_i a_{ik}) y_i = b_j$$

On a: $\sum_{i=1}^n a_{ij} \sum_{k=1}^m (\pi_k a_{ik}) y_i = \sum_{k=1}^m \pi_k \sum_{i=1}^n (a_{ij} a_{ik}) y_i$

On pose: $r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^n (a_{ij} a_{ik}) y_i$

Par ailleurs : les y_i ont été choisis tels que :

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} y_i = b_j$$

L'équation (A.09) s'écrit finalement :

$$\sum_{ik=1}^m \pi_k r_{ik} + b_j \left(\frac{\bar{x}}{y} - 1 \right) = \sum_{i=1}^n a_{ij} f_i(Y) \quad (\text{A.10})$$

Et l'équation (A.08) s'écrit :

$$\sum_{j=1}^m \pi_j b_j = \sum_{i=1}^n f_i(Y) \quad (\text{A.11})$$

On pose : $u = \frac{\bar{x}}{y} - 1$

Les équations (A.10) et (A.11) donnant finalement le système de m+1 équations linéaires (où les inconnues sont $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_m$ et u) suivant :

$$\left. \begin{aligned} r_{11} \pi_1 + r_{12} \pi_2 + \dots + r_{1m} \pi_m + b_1 u &= \sum_{i=1}^n a_{i1} f_i(Y) \\ r_{12} \pi_1 + r_{22} \pi_2 + \dots + r_{2m} \pi_m + b_2 u &= \sum_{i=1}^n a_{i2} f_i(Y) \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ r_{1m} \pi_1 + r_{2m} \pi_2 + \dots + r_{mm} \pi_m + b_m u &= \sum_{i=1}^n a_{im} f_i(Y) \\ b_1 \pi_1 + b_2 \pi_2 + \dots + b_m \pi_m + 0 \cdot u &= \sum_{i=1}^n f_i(Y) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.12})$$

Ce système d'équations linéaires est résolu par une méthode numérique. La solution du système donne les valeurs des π_i et u lequel remplacés dans l'équation (A.07) donnent les valeurs approchées x_i cherchées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

[Abb-1] M.Abbaoui, Z.Koalaga, A.Lefort

« Composition et coefficients de transport des plasmas de matériaux plastiques (polymères) », Can. J. Phys. 71, 1291, (1993).

[Abb-2] M. Abbaoui , B. Cheminat

« Determination of the characteristics of an electric arc plasma contaminated by vapors from insulators » IEEE Transactions on plasma science, Volume 19, NO 1 ,1-8, (1991)

[And-1] P. André

«Partition functions and concentrations in plasmas out of thermal equilibrium »,IEEE transaction on plasma science, vol. 23 NO.3 , (1995).

[And-2] P. André

« Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibres et hors équilibre thermodynamique », Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, Ecole Doctorale Des Sciences Fondamentales N° 85 , (1995).

[And-3] P. André, L. Brunet

« Theorecal computation of the electrical conductivity of thermal plasmas-application to plasma torch design of an electrothermal launcher », IEEE transactions on plasma science, Vol. 29, NO. 1, (2001).

[And-4] P. André

« The influence of graphite on the composition and thermodynamic properties of plasma formed in ablated vapour of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE used in circuit-breakers », J. Phys. D; Appl. Phys. Vol. 30 pp. 475-493, (1997).

[And-5] P. André

«Composition and thermodynamic properties of ablated vapours of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE », J. Phys. D : Appl. Phys. 29, 1963-1972, (1996).

[Ans-1] S. A. Ansar

« Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc », Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges et GIK institut of engineering sciences & technology, (2004).

[Aoy-1] Y. Aoyama , T. Okada, S. Takayama

XV-th Int. Conf. Elect. Contacts 36th Holm. Conf. Montreal , pp. 586-91, (1990).

[Bad-1] E.Badareu ,I. Popescu

« Gaz ionisés décharges électriques dans les gaz », Ed. Dunod, Paris, (1965).

[Bak-] E. Bakétou

« Mesure du décalage en temps entre l'établissement du courant d'arc électrique et la lumière émise au niveau des zones cathodique et anodique. Application dans l'Air et dans le vide », Conservatoire National des Arts et Métiers, Clermont-Ferrand, (2006).

[Ber-1] C. Bernard ; Y. Deniel ; A. Jacquot ; P. Vay

« Détermination des équilibres chimiques complexes dans les systèmes polyphasés. I. Méthode de traitement », Journal of the less-Common metals. Vol. 40 pp. 165-171, (1975).

[Bog-1] A. Bogaerts, E. Neyts, R.Gijbels, J.V.D. Mullen

« Gas discharge plasmas and their applications », Spectrochimica ACTA Part B 57, 609-658, (2002).

[Bon-1] G. Bontemps-Faure

« Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasma thermiques », Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, (1997).

[Bou-1] M. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender

« Thermal plasma, fundamentals and applications » .Volume 1 , Plenum Press New York, (1994).

[Bou-2] M.I. Boulos, P. Fauchais, A. Vardelle, E. Pfender

« In Plasma Spraying Theory and Applications », edited by R. Suryanarayanan, Singapore : World Scientific, p. 3., (1993).

[Bou-3] M. I. Boulos

J. High Temp. Chem. Proc. 1, 401, (1992).

[Bou-4] M.I. Boulos

J. High Temp. Material Proc. 1, 17, (1997).

[Boy-1] F. P. Boynton

« Chemical equilibrium in multicomponent polyphase system », J. Chem. Phys. Vol. 32 pp. 1880-1881, (1960).

[Bun-1] A. R. Bunsell

« Reinforcing fibers », in Encyclopedia of Applied Physics, VCH publishers, p. 343-368, (1996).

[Cha-1] Chase M. W. ; Davies C. A. ; Downey J. R.

JANAF Thermochemical Tables. J. Phys. Chem. Ref. Data 3e édition Vol 14, (1995)

[Che-1] B. Cheminat

« Influence de l'ablation des parois sur les caractéristiques d'un arc électrique laminé », Revue Phys. Appl. 24, 277-284, (1989).

[Che- 2] B. Cheminat, P. Andanson

« Vaporisation d'une anode en argent dans le plasma d'un arc électrique », J. Phys. D : Appl. Phys. 20, 444-452, (1987).

[Cle-1] C. Le Clerc

« Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques », Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris (Sciences et génie des matériaux), (2006).

[Cou-1] L. Couture, R. Zitoun

« Physique statistique », Edition Ellipses, (1992).

[Cpa-1] CPAT

« Rapport d'activité 2002-2005, Partie 1: Rapport scientifique », Centre de physique des plasmas et de leurs applications de Toulouse (UMR UPS-CNRS 5002), Université de Paul Sabatier, Toulouse III.

[Del-1] J L. Delcroix

« Physique des plasmas », Tome 1 & 2, Savoirs actuels, InterEditions /CNRS Editions, (1994).

[Dra-1] A. W. Drawin ; P. Felenbok

« Data for plasma in local thermodynamic equilibrium », Ed. Gauthier – Villars, Paris (1965).

[Duc-1] M. Ducarroir, M. Jaymes

« Détermination des équilibres chimiques complexes dans les systèmes polyphasés. II. Application au calcul des domaines de dépôts obtenus à partir d'une phase vapeur du système Ti-C-H-Cl », Journal of the less-Common metals. Vol. 40 pp. 173-183, (1975).

[Dug-1] J. Robin-Dugreneau

« Réalisation d'un dispositif expérimental de production d'un arc laminé, entre parois isolantes, associé à un spectromètre équipé d'un O.M.A », Mémoire C.N.A.M., Clermont-Ferrand, (1993).

[Ebe-1] D. S. Ebel ; M. S. Ghiorso ; R. O. Sack ; L. Grossman

« Gibbs energy minimization in gas + liquid + solid systems », Journal of computational chemistry Vo. 21 pp 247-256, (2000).

[EDF-1] CLUB EDF

« L'arc électrique et ses applications », Tome 2, Edition du CNRS, (1995).

[Fau-1] P. Fauchais

« Plasmas thermiques, production et applications », Techniques de l'ingénieur, D 2 820, Traité génie électrique, (2004).

[Fau-2] P. Fauchais

« Gaz ionisés et Plasmas », Techniques de l'ingénieur, AF 3 560, Traité des sciences fondamentales, (2006)

[Fau-3] P. Fauchais, J.F. Coudert, B. Pateyron

« La production des plasmas thermiques », Rev. Gén. Therm. 35, pp 543-560, (1996).

[Fau-4] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs

« Quo Vadis Thermal spraying », J. of Thermal spray Technology 10(1), 44-46, (2001)

[Fau-5] P. Fauchais, A. Grimaud, A. Vardelle, M. Vardelle ;

« Projection plasma spraying », International conference, Paris, IITT, (1988).

[Fau-6] P. Fauchais

Rev. Phys. Appl. 19, 1013, (1984).

[Fau-7] P. Fauchais, M. Vardelle ;

Plasma Phys. Control Fusion 42, B365, (2000).

[Fer-1] S. D. Ferencz, S. Manolache

« Macromolecular plasma- chemistry : an emerging field of polymer science », Progress in polymer science 29, 815-885, (2004).

[Fib-1] <http://www.fibersource.com/f-tutor/history.htm>**[Hel-1] B. Held**

« Physique des plasmas froids », Ed. Masson, (1994).

[Her-1] H. Herman

« Les revêtements par projection plasma », Pour la Science, 133, p. 48-55, (1988).

[Het-1] P. F. Hettwer

IEEE Trans. Power Appar. Syst., PAS-101, 1689 (1982).

[Hez-1] G. Herzberg ; K. P. Huber

« Molecular spectra and molecular structure: Constants of diatomic molecules », Van Nostrand Reinhold Company, (1979).

[Hez-2] G. Herzberg

« Molecular spectra and Molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules », Van Nostrand Reinhold Company, (1950).

[Hol-1] N. R. Holy , M. Paquot , P. Dubois

« Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », Biotechnol. Agro. Soc. Environ.,10(3),185-196,(2006).

[HU-1] C. X. Hu, H. H Yang

«Polyamide and polyester fibers, in: Comprehensive Composite Materials », Ed. A. Kelly, vol. 1, p. 327-344, (2000).

[Ibr-1] E. Z. Ibrahim

J. Phys. D Appl. Phys. 13, 2045-65, (1980).

[Ken-1] TEKNA, info@tekna.com**[Koa-1] Z. Koalaga**

« Contribution à l'étude expérimentale et théorique des plasmas d'arcs électriques laminés », Thèse d'université, n°343, Clermont-ferrand, (1991).

[Koa-2] Z. Koalaga, M. Abbaoui, A. Lefort

« Calcul des propriétés thermodynamiques des plasmas d'isolants $C_\alpha H_\beta N_\gamma O_\theta$ », J. Phys.

D : Appl. Phys. 26, 393-403, (1993).

[Kov-1]P. Kovitya

IEEE Trans. Plasma Sci. 12 , 38-42, (1984).

[Kov-2] P. Kovitya

IEEE Trans. Plasma Sci. 15 , 294-301, (1987).

[Lab-1] A.Labergue

« Etude de décharge électriques dans l'air pour le développement d'actionneurs plasmas : Application au contrôle de l'décollement d'écoulements», Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, Ecole doctorale Sciences de l'ingénieur , (2005).

[Lev-1] I. N. Levine

« Physical Chemistry », Mc GrawHill, (1994).

[Lin-1] M. Lino Da Silva

« Simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique », Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans Orléans, (2004).

[Meg-1] K. Meguernes

« Pyrolyse du méthane et de l'éthane dans un plasma d'argon en présence d'oxygène et de dioxyde de carbone », Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, U.F.R faculté de sciences , (1988).

[Mel-1] X. Mellhaoui

« Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium »,
Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2006).

[Meo-1] B. Melouki

« Diagnostique d'un arc électrique par une méthode optoélectronique », Thèse
d'université, n°715, Clermont-ferrand, (1995).

[Mer-1] A. C. Mercado

« Modélisation de la cinétique chimique d'un plasma en extinction dans un disjoncteur
basse tension », Thèse de Doctorat de l'Université de Paul Sabatier, Toulouse III, (2003).

[Nis-1] NIST <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>

[Nob-1] Nobleprize <http://www.nobleprize.org/>

[Nor-1] C. Normand

« Etude de la sphérodisation par plasma inductif de particules fines de nickel », Mémoire
de maîtrise es sciences appliquées, Sherbrooke (Québec), Canada, (1999).

[Oua-1] H. Ouadji, B Cheminat et P. Andanson

J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 63-38, (1987).

[Pat-1] B. Pateyron, C. Katsonis

« Propriétés thermodynamiques et coefficients de transport », (SPCTS-PLM, Limoges) et
(LPGP, Orsay), (2004).

[Paw-1] L. Pawlowski

« The sciences and engineering of thermal spray coatings », (Pub.) Wiley N. Y., USA 414
p, (1995).

[Pek-1] C. L. Pekeris

« the rotation – vibration coupling in diatomic molecules », Physical review Vol. 45 pp.
98-103, (1934).

[Pfe-1] E. Pfender

Plasma Chem. Plasma Processes 19, 1, (1999).

[Pic-1] A. Picon

« L'art de l'ingénieur constructeur, entrepreneur, inventeur », LE MONITEUR Paris,
(1997).

[Pou-1] F. Poulard

« Adhésion du polyamide 11 : Mécanismes et vieillissement hydrothermal », Thèse de
Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris (Sciences et génie de
matériaux), (1998).

[Rad-1] K. Radouane

«Modélisation électrique des décharges radiofréquences dans les mélanges N_2O / SiH_4 pour application au dépôt de films minces de SiO_2 », Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier, (1999).

[Rey-1] L. Reynard

« Modélisation tridimensionnelle de l'amorçage de l'arc électrique dans un disjoncteur basse tension », Thèse de Doctorat d'école centrale de Lyon, (2006).

[Sto-1] S. Stock

« Quantized vortices in a Bose-Einstein condensate: thermal activation and dynamic nucleation », Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6, Paris, (2006).

[Sut-1] P. Sutre ; J. P. Malengé

«Détermination automatique de l'équilibre thermodynamique des systèmes chimiques soumis à des transformations isothermes et isobares », J. Chimie Physique et Physico-chimie biologique. Tome 66 N° 1 pp. 285-296 , (1969).

[Tan-1] C. C. Tannoudji

«De la lumière laser aux atomes ultrafroids », Laboratoire Kastler Brossel, (1999).

[Ten-1] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince

« atmospheric pressure plasmas : A review » ; Spectrochimica Acta Part B 61, 2-30, (2006).

[The-1] S. Theoleyre

« Les techniques de coupure en MT », CT N° 193. Collection technique Schneider Electric, (1998).

[Thi-1] H. Thibaut

«Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).

[Twi-1] T& TWinner

« Thermodynamique + Transports », Logiciel de calcul, Université de Limoge.

[Vac-1] S. Vacquié

« Arc électrique », Techniques de l'ingénieur, D 2 870 , Traité genie électrique , (2004).

[Vah-1] D. Vacher

« Détection, en temps réel, d'éléments métalliques présents dans les rejets atmosphériques industriels par torche a plasma à couplage inductif»,Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, U.F.R de recherche Scientifique et technique, (2001).

[Var-1] M. Vardelle, S. Bansard, P. Fauchais, C. Bossoutrot, F. Brillard

« Projection thermique: Formation du dépôt et contrôle en ligne du procédé », Journée scientifique Barrières thermiques, ONERA, (2002).

[Whi-1] W. B. White ; S. M. Johnson ; G. B. Dantzig

« Chemical equilibrium in complex mixtures », J . Chem. Phys. Vol. 28 pp. 751-755, (1958).

[Zda-1] L. S. Zdanowicz

Sixth International Conference Lodz-Poland , pp. 133-37,(12-15 septembre 1989).