



HAL
open science

Étude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique: application à l'étude des disjoncteurs haute tension

Gabriel Vanhulle

► **To cite this version:**

Gabriel Vanhulle. Étude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique: application à l'étude des disjoncteurs haute tension. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30330 . tel-02314054

HAL Id: tel-02314054

<https://theses.hal.science/tel-02314054>

Submitted on 11 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Gabriel VANHULLE

Le 13 décembre 2018

Étude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique. Application à l'étude des disjoncteurs haute tension.

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications :
du système au nanosystème**

Spécialité : **Ingénierie des Plasmas**

Unité de recherche :
LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie - CNRS-UPS-INPT

Thèse dirigée par
Yann CRESSAULT et Philippe TEULET

Jury

M. Dupin HONG, Rapporteur
M. Vincent RAT, Rapporteur
M. Jean-Pascal CAMBRONNE, Examineur
Mme Géraldine FAURE, Examineur
M. Yann CRESSAULT, Directeur de thèse
M. Philippe TEULET, Co-directeur de thèse

Titre : Étude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique. Application à l'étude des disjoncteurs haute tension.

Directeur de thèse : Yann CRESSAULT

Co-directeur de thèse : Philippe TEULET

La modélisation d'un disjoncteur haute tension par un modèle MHD nécessite des banques de données de propriétés du plasma afin de simuler le comportement de l'arc électrique. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local est souvent utilisée afin de calculer ces propriétés. Cependant les conditions d'équilibre ne sont pas remplies près des parois ou des électrodes, ou lors du passage par zéro du courant. Les écarts à l'équilibre (thermique notamment) modifient alors considérablement la chimie et les propriétés du plasma. L'étude de ces propriétés dans ces conditions nécessite alors de supposer que le plasma est à deux températures (2T). Le calcul des propriétés du plasma à 2T fait l'objet de cette thèse.

La première partie de cette thèse présente le contexte industriel à l'origine de cette étude. Les hypothèses de base qui sous-tendent l'hypothèse 2T sont ensuite rappelées. Dans cette partie une attention spéciale est portée aux températures caractéristiques de peuplement des modes d'énergies internes. Deux jeux d'hypothèses portant sur ces températures sont utilisés dans ces travaux, et le choix de ces hypothèses est discuté.

La deuxième partie de ce travail est consacrée au calcul de composition d'un plasma de SF₆ – C₂F₄ à 2T. Ce calcul sera fait avec deux méthodes différentes : la première repose sur la loi d'action de masse étendue à 2T, et la seconde sur un calcul collisionnel-radiatif. Des exemples de composition obtenus avec ces deux méthodes sont présentés. Les hypothèses portant sur les températures de peuplement des niveaux d'énergies internes sont discutées au vu de ces résultats.

Le troisième chapitre de cet ouvrage aborde le calcul des propriétés thermodynamiques à 2T du plasma. Les formulations théoriques de chacune de ces propriétés sont d'abord rappelées, et les résultats issus de ces expressions sont ensuite présentés et discutés, pour les deux méthodes de calcul de la composition.

Le quatrième chapitre est dédié au calcul des coefficients de transports d'un plasma de SF₆ – C₂F₄ à 2T. Cette partie s'appuie sur une étude bibliographique des méthodes de calcul déjà existantes et des données indispensables à l'obtention de ces propriétés (intégrales de collision). Pour chaque propriété (viscosité, conductivité électrique et conductivité thermique) les différentes méthodes de calcul recensées dans la littérature sont comparées. Le choix de la technique de calcul la plus appropriée est réalisé par confrontation de résultats à l'ETL. Une attention toute particulière est portée au calcul de la partie réactive de la conductivité thermique, et une formulation adaptée aux besoins de ce travail est proposée. Les résultats issus de ces expressions sont présentés et discutés suivant la même logique que dans le chapitre précédent.

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier Yann CRESSAULT, maître de conférences au Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), qui a dirigé cette thèse. Merci d'avoir été présent tout au long de ces trois années avec une énergie inépuisable. Ta disponibilité et ton regard critique ont été essentiels.

Merci à Philippe TEULET, professeur au LAPLACE, qui a codirigé cette thèse, pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein du LAPLACE à Toulouse, et pour ces trois dernières années avec pédagogie et bienveillance.

Un grand merci aux quatre personnes composant le jury de cette thèse, Dunpin HONG et Vincent RAT qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs, et Géraldine FAURE et Jean-Pascal CAMBRONNE qui ont accepté d'être examinateurs lors de la soutenance.

Un merci tout particulier à Arnaud BULTEL, qui m'a donné envie de poursuivre mes études jusqu'en thèse lors de ma première année de master, et qui m'a parlé de l'équipe AEPPT à Toulouse.

Je tiens à exprimer toute mon amitié à Xavier BAUMANN, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un bureau et un sujet de thèse.

Je remercie aussi les personnes qui ont constitué mon entourage au sein du LAPLACE. Les autres doctorants qui ont partagé mon bureau, Narjisse KABABJ et Tetiana TMENOVA qui ont supportés mes saillies burlesques (presque) sans broncher. Je cite aussi les permanents, Matthieu MASQUERE et Flavien VALENSI, ainsi que les autres doctorants de l'équipe, Ali, Soumaya et Abdel.

Enfin, à tous ceux qui ont collaboré à ce travail, de près ou de loin et que j'aurais pu oublier de citer, j'adresse mes remerciements chaleureux.

Table des matières

Table des matières	1
Nomenclature	3
Introduction générale	6
Chapitre 1 : Préambule	12
I - Contexte industriel	12
II - Notion d'équilibre	14
II.1 - Équilibre thermodynamique complet	14
II.2 - Équilibre thermodynamique local	14
II.3 - Déséquilibre thermique et hypothèses bi-températures	15
III - Conclusion	16
Chapitre 2 : Calcul de composition	18
I - Calcul des fonctions de partition	18
I.1 - Fonction de partition de translation	18
I.2 - Fonction de partition interne	18
I.3 - Fonction de partition de réaction	21
I.4 - Fonction de partition totale	21
II - Méthodes de calcul de la composition chimique d'un plasma	22
II.1 - Loi d'action de masse	22
II.2 - Modèle Collisionnel-radiatif (CR)	26
III - Résultats et discussions	30
III.1 - Loi d'action de masse	30
III.2 - Modèle Collisionnel-radiatif	41
IV - Conclusion	47
Chapitre 3 : Calcul des propriétés thermodynamiques	50
I - Définition des propriétés thermodynamiques	50
I.1 - Densité de masse	51
I.2 - Enthalpie	51
I.3 - Chaleur spécifique à pression constante	53
I.4 - Entropie	54
II - Résultats et discussions	55
II.1 - Résultats issus de la loi d'action de masse	55
II.2 - Résultats issus de la méthode collisionnelle-radiative	66
III - Conclusion	73
Chapitre 4 : Calcul des coefficients de transport 2T	76
I - Théorie et prérequis	77
I.1 - Équation de Boltzmann	77
I.2 - Méthode de Chapman-Enskog	78

I.3 - Intégrales de collision	80
II - Définition des coefficients de transports à 2T	81
II.1 - Viscosité	81
II.2 - Conductivité électrique	84
II.3 - Conductivité thermique	87
III - Applications au cas d'un mélange SF₆ – C₂F₄ à 2T	110
III.1 - Viscosité et conductivité thermique de translation des lourds	110
III.2 - Conductivité électrique et conductivité thermique de translation des électrons	115
III.3 - Conductivité thermique de réaction	119
III.4 - Conductivité thermique totale	125
III.5 - Résultats issus du code CR	129
IV - Conclusion	134
Conclusion générale	136
Annexe 1 Schéma cinétique complet	140
I - Taux de réaction pour le SF ₆	140
II - Taux de réaction pour le C ₂ F ₄	143
Annexe 2 Potentiel d'interaction pour le calcul des intégrales de collision	148
I - Interaction neutre-neutre	148
II - Interaction neutre-chargé	149
III - Interaction chargé-chargé	151
IV - Potentiel sphère rigide	151
Annexe 3 Termes q_{ij} pour le calcul des coefficients de transport	154
Références	158

Nomenclature

$\alpha_{m,i}$: Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction m (sans dimension).

C_{pe} : Capacité thermique massique à pression constante des électrons ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$).

C_{ph} : Capacité thermique massique à pression constante des lourds ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$).

Δh_i : Variation de l'enthalpie de formation de l'espèce i (J).

D_{ij}^b : Coefficient de diffusion binaire des particules I et j ($m^2 \cdot s^{-1}$).

E_{ref}^i : Énergie de référence de l'espèce i (J).

E_{ion}^i : Énergie d'ionisation de l'espèce i (J).

E_{diss}^i : Énergie de dissociation de l'espèce i (J).

F : Énergie libre de Helmholtz (J).

h : Constante de Planck, $h = 6,62607015 \times 10^{-34} J \cdot s$

G : Enthalpie libre de Gibbs (J).

H_e : Enthalpie massique des électrons ($J \cdot kg^{-1}$).

H_h : Enthalpie massique des lourds ($J \cdot kg^{-1}$).

k_B : Constante de Boltzmann, $k_B = 1,38064852 \times 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$

k_d^i : Taux de réaction direct (de gauche à droite) de la réaction i ($m^{-3x} \cdot s^{-1}$).

k_l^i : Taux de réaction inverse (de droite à gauche) de la réaction i ($m^{-3x} \cdot s^{-1}$).

k^e : Conductivité thermique totale des électrons ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

k_{tr}^e : Conductivité thermique de translation des électrons ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

k_{reac}^e : Conductivité thermique de réaction des électrons ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

k^h : Conductivité thermique totale des lourds ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

k_{tr}^h : Conductivité thermique de translation des lourds ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

k_{int} : Conductivité thermique interne des lourds ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

k_{reac}^h : Conductivité thermique de réaction des lourds ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

n_i : Densité de l'espèce i (m^{-3}).

$n_{i,m}$: Densité massique de l'espèce i ($kg \cdot m^{-3}$).

$n_{i,p}$: Nombre de particule de l'espèce i (sans dimension).

N_e : Nombre d'espèces considérées dans le plasma (sans dimension).

N_p : Nombre d'éléments indépendants considérés dans le plasma (sans dimension).

μ : viscosité ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$).

μ_i : Potentiel chimique ($J \cdot mol^{-1}$).

μ_i : Masse réduite (kg).

m_i : Masse de l'espèce i (kg).

$\Omega_{ij}^{(l,s)}$: Intégrale de collision entre deux particules i et j . l et s sont relatifs aux coefficients de transport où ils interviennent.

$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)}$: Intégrale de collision pondérée.

P : Pression (Pa).

ρ : Densité de masse ($kg \cdot m^{-3}$).

R : Constante universelle des gaz parfaits, $R = 8,3144621 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

σ : Conductivité électrique ($S \cdot m^{-1}$).

S : Entropie totale (J).

S_e : Entropie des électrons (J).

S_h : Entropie des lourds (J).

θ : Facteur de déséquilibre $\theta = T_e/T_h$ (sans dimension).

T : Température unique à l'équilibre (J).

T_e : Température électronique (K).

T_h : Température des lourds (K).

T_{ex} : Température d'excitation électronique (K).

T_v : Température vibrationnelle (K).

T_{rot} : Température rotationnelle (K).

$Q_{int,i}$: Fonction de partition interne de l'espèce i (sans dimension).

$Q_{tot,i}$: Fonction de partition totale de l'espèce i (sans dimension).

$Q_{tot,i}^{vol}$: Fonction de partition volumique totale de l'espèce i (m^{-3}).

U : Énergie interne (J).

V : Volume (J).

x_i : Fraction molaire de l'espèce i (sans dimension).

Z_i : Charge de l'espèce i (sans dimension).

Introduction générale

L'alimentation électrique du réseau français est basée sur des sources de courant très puissantes (entre 900 et 1450 MW) et en faible nombre. Après production, le courant est transporté sur de grandes distances par des lignes haute tension (HTB, $V > 50\text{kV}$ en courant alternatif), avant d'être réparti dans les centres de consommation. La problématique de la protection du circuit électrique est capitale au vu de la puissance mise en jeu et de l'importance de chaque site de production. Parmi tous les risques à prendre en compte, les surcharges de courant et les courts-circuits peuvent fortement endommager une installation. La protection contre ces phénomènes est effectuée par des fusibles ou des disjoncteurs, la différence venant du fait que le premier est à usage unique et le second est réarmable. Le but de ces dispositifs est identique : ouvrir le circuit et couper le courant. Cependant, dans le cas de sources à forte puissance, la simple séparation de contact ne suffit pas à empêcher le passage du courant, dû à la formation d'un arc électrique entre les contacts de l'appareil.

La séparation des contacts s'accompagne donc de mesures destinées à disperser l'arc pour accomplir la coupure. La séparation des contacts s'effectue en milieu contrôlé, que ce soit un gaz (air, CO_2) ou un milieu isolant (huile par exemple). Après son établissement, l'arc est soufflé lors du passage par zéro du courant, ce qui réduit sa température et provoque la recombinaison du fluide isolant. Cependant le risque de reclaquage existe et doit être pris en compte. Il existe plusieurs techniques de coupure. La coupure dans un bain d'huile a été utilisée pour la coupure à moyenne tension (et dans une plus faible mesure à haute tension). La coupure dans une ampoule à vide, ou par allongement et fragmentation de l'arc est utilisée pour les applications à moyenne tension. Cependant les coupures à haute et à très haute tension sont faites dans l'air comprimé ($P > 20$ bar en régime nominal) et dans le SF_6 .

L'utilisation du SF_6 dans les disjoncteurs haute tension a été brevetée en 1938 aux États-Unis par F. Cooper de General Electric, et la même année par V. Grosse de AEG (Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft), et son utilisation a été largement étendue dans les années 60. Plusieurs raisons sont à l'origine de l'utilisation du SF_6 : la forte proportion de fluor dans la composition du gaz permet une forte captation des électrons par le fluor très électronégatif, il possède une forte rigidité diélectrique, il se recombine très rapidement en SF_6 et peut donc être réutilisé, et est inerte. L'évolution de la conductivité électrique d'un plasma d'arc de SF_6 a été étudié par Rutgers et al. [1], Brand et Kopainsky [2] et Adamec [3].

La compréhension que l'on a du comportement de l'arc est incomplète. Le cœur du plasma est un plasma thermique à l'équilibre thermodynamique local, et cette partie est plutôt bien connue. Cependant, dans les zones périphériques du plasma, dans les zones proches des électrodes et lors du passage par zéro du courant, les fréquences de collisions élastiques entre les électrons et les particules lourdes sont insuffisantes pour assurer une bonne équipartition de l'énergie entre tous les types de particules. On peut faire une distinction entre plasmas thermiques (cœur du plasma) et plasmas hors équilibre (zones périphériques) en précisant que le nombre de réactions physico-chimiques est nettement plus

élevé dans le cas des plasmas thermiques. Mais comme souvent dans ce dernier cas il existe à peu près autant de réactions directes que de réactions inverses (micro-réversibilité des réactions telles que excitations-déexcitations, dissociations-recombinaisons moléculaires, etc.). Le résultat de ces réactions est alors une composition proche de celle déduite des lois de la thermodynamique d'équilibre, et la réactivité chimique n'a pas lieu d'être prise en compte. A noter que cette notion d'« écarts à l'équilibre » est différente de celle de « plasma hors équilibre », qui supposent que la fonction de distribution des vitesses des particules n'est pas celle de Maxwell-Boltzmann.

On peut noter de nombreux procédés chimiques fondés sur l'utilisation de plasmas thermiques (synthèse de l'acétylène, traitement des déchets, vitrification, synthèse de nanomatériaux, dépôt de couche) ne font pas appel directement aux régions de haute température du plasma ($T > 8000\text{K}$) mais plutôt à des régions intermédiaires en ajoutant des effets de trempe pour synthétiser des matériaux particuliers, et donc en faisant intervenir des écarts à l'équilibre. L'étude de ces écarts à l'équilibre n'est donc pas uniquement appliquée aux disjoncteurs haute tension.

Les travaux sur les écarts à l'équilibre ont commencé dans les années 60, par l'élaboration de modèles collisionnels-radiatifs pour le calcul de populations de niveaux excités de Bates [4], [5] et Drawin [6]. Les travaux d'Hinnov [7] ont aboutis à des modèles de calcul de coefficient d'ionisation et de recombinaison en situation d'écarts à l'équilibre chimique. Les écarts à l'équilibre thermique ont été étudiés par Finkelnburg et Maecker [8], et on trouve le premier modèle 2T dans les années 80, par les travaux de Mostaghimi [9]. La durée de presque 30 ans entre les premières descriptions des phénomènes hors équilibre et les premiers modèles 2T s'expliquent par la méconnaissance des coefficients de transport à 2T et la limitation des ressources numériques.

Les méthodes susnommées étudient des écarts à l'équilibre statistique de Boltzmann : ils indiquent, en fonction de la densité électronique et des mécanismes de peuplement et dépeuplement des états excités, si la population de ces états et du niveau fondamental suit une loi de Boltzmann ou non. Ces études apportent deux conclusions selon la densité électronique du plasma : lorsqu'elle est forte, la loi de Boltzmann est toujours valide (ce que l'on attribue à la fréquence élevée des collisions électroniques élastiques) mais invalide à plus faible densité électronique (ce qui se traduit par une surpopulation des niveaux les plus bas), en plus de provoquer une mauvaise équipartition de l'énergie entre particules lourdes et électrons (ce que l'on attribue à la faible fréquence de collision électron-lourds, et qui amène une différence d'énergie des deux types de population, que l'on traduit par les deux températures cinétiques des électrons T_e et de température des lourds T_h , h pour *heavy*). On relie ces deux températures par le facteur de déséquilibre $\theta = T_e/T_g$.

Il convient aussi de parler d'équilibre chimique. Les équilibres chimiques et thermiques sont liés car ils correspondent chacun à un type de collision : les collisions élastiques pour la partie thermique, et les collisions inélastiques pour la partie chimique. Lorsque l'équipartition de l'énergie est mal réalisée comme dans le cas d'un plasma à 2T à faible densité électronique, les collisions inélastiques entre particules lourdes et les déexcitations radiatives ne sont plus négligeables. La distribution des population des niveaux excités ne suit alors plus la loi de

Boltzmann à la température T_e . Il faut donc prendre en compte le déséquilibre chimique dans le calcul de composition, par des lois d'équilibre modifiées.

En plus de la théorie à deux températures, la compréhension du comportement de l'arc fait intervenir plusieurs domaines de la physique. Magnétisme, mécanique des fluides, et propriétés radiatives sont toutes importantes pour tenir compte des phénomènes au sein du plasma. De plus, le transfert d'énergie vers les électrodes et les parois par rayonnement est assez important pour provoquer l'ablation des parois et électrodes, ce qui ajoute du matériau au plasma, amenant une chimie complexe.

La modélisation d'un disjoncteur à haute tension au SF_6 peut être réalisée par un modèle Magnéto-Hydro-Dynamique (MHD). Cette modélisation passe par la description de trois phases : la phase fort courant (décrite par Gleizes et al. [10]), la phase de courant nul (décrite par Fang [11], [11], Gleizes et al. [12] et Vérité et al. [13]), et la phase post-arc (décrite par Tanaka [14], [15] et Gleizes [16]). Nous nous intéresserons ici à la phase d'extinction du plasma. Des modèles fluides 2T ont été élaborés par El Morsli et Proulx [28], Tanaka [17] et Al Mamun et al. [18] pour des torches radiofréquences. Ghorui [19] a travaillé sur une tuyère de dispositif de découpe plasma, et Trelles [20] sur les torches plasma sous courant continu. Freton [21] et Ranarijaona [22] sur la modélisation MHD 2T d'arc libre. Chen et Pfender [23], Hsu et Pfender [24] et Gudzenko et al. [25] ont aussi travaillé sur les arcs 2T. Les travaux de Belhaouari [26], [27] concernent aux disjoncteurs haute tension. Ces modèles font intervenir un grand nombre de données qui doivent être soit apportées en amont par le biais de banque de données ou être définis par des calculs en boucle itératifs. Cette thèse a pour but de contribuer à ces modèles en apportant une banque de données de propriétés à 2T s'appuyant sur un calcul de composition hors équilibre.

Ces travaux sont réalisés en partenariat avec l'entreprise Siemens.

Cette thèse a les objectifs suivants :

- ❖ le calcul de composition à l'aide d'une méthode 2T, d'un plasma de $SF_6 - C_2F_4$ à l'aide de deux modèles, un basé sur la loi d'action de masse et un second à l'aide d'une méthode collisionnelle-radiative
- ❖ le calcul des propriétés thermodynamiques à deux températures
- ❖ le calcul des coefficients de transport à deux températures, avec une emphase sur la conductivité thermique de réaction
- ❖ l'établissement d'une banque de données des propriétés ci-dessus pour une gamme de température, de pression et de paramètre de déséquilibre $\theta = T_e/T_h$
- ❖ ces calculs seront faits pour deux jeux d'hypothèses portant sur la composition, avec une étude sur l'importance de ces hypothèses, leurs limites et la transition entre les deux

Dans ce contexte, ce rapport est divisé en quatre chapitres. Le premier est consacré à la contextualisation de cette étude, ainsi qu'à la définition des hypothèses de bases du modèle bi-température utilisé. Le second chapitre porte sur les méthodes de calcul de composition dans le cas d'un plasma à deux températures, avec une attention particulière portée au calcul des fonctions de partitions. Le troisième chapitre a pour thème les méthodes de calcul et les

résultats concernant les propriétés thermodynamiques. Enfin le quatrième et dernier chapitre porte sur les coefficients de transport, et aborde les différents coefficients et leurs contributions, avec une attention toute particulière portée sur la conductivité thermique de réaction.

Dans chaque chapitre à partir du second, les résultats seront présentés en fonction de la température électronique T_e , du paramètre de déséquilibre θ (de 1 à 5), de la pression (de 1 bar à 250 bar) et de la proportion du mélange, et selon les deux hypothèses directrices.

Chapitre 1 : Préambule

I - Contexte industriel

Cette thèse a été accomplie en collaboration avec Siemens, dans le cadre de l'étude de disjoncteurs haute tension. Destinés à couper le courant dans un circuit relié à une forte source de puissance (généralement une centrale électrique ou des transformateurs en sortie de lignes haute tension), ces appareils fonctionnent en soufflant l'arc électrique produit par la séparation des contacteurs du disjoncteur. Le schéma ci-dessous montre le fonctionnement d'un disjoncteur haute tension moderne :

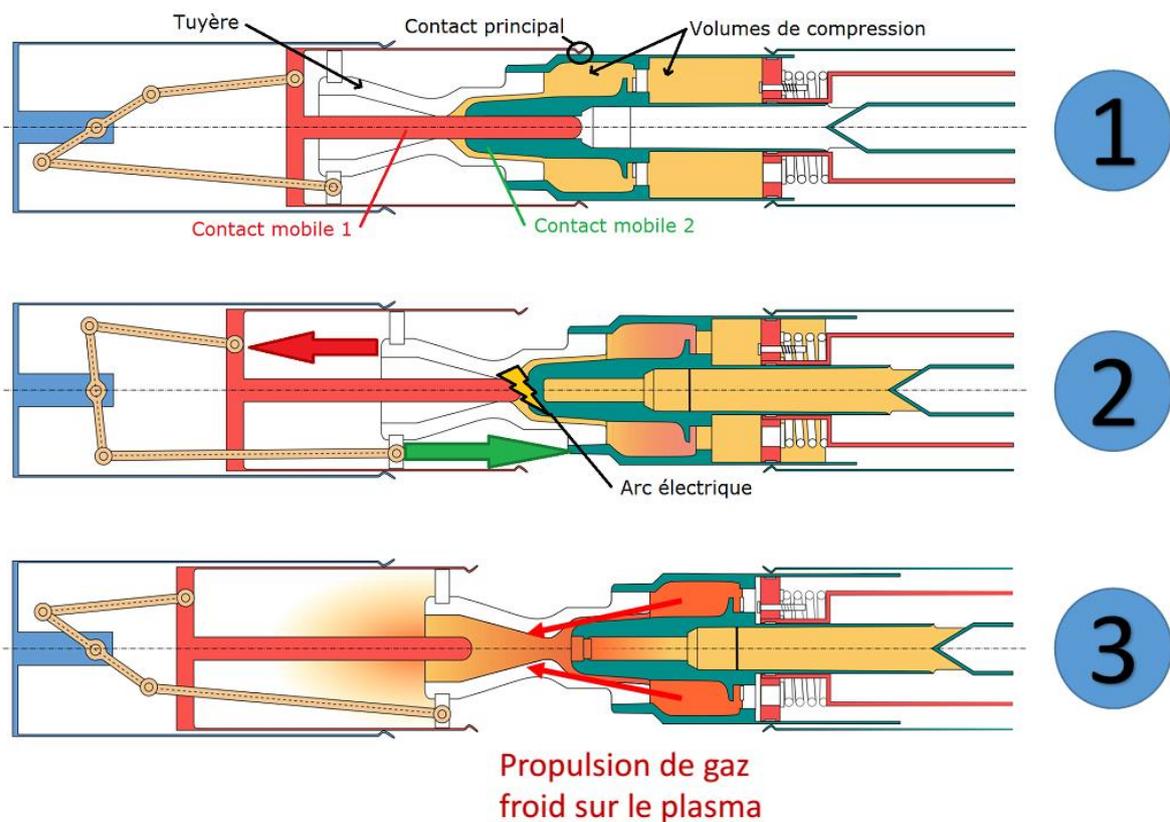


Figure 1-1 : schéma de fonctionnement d'un disjoncteur haute tension à auto-soufflage.

Les parties internes du disjoncteur sont divisées en trois : deux contacts mobiles (en rouge et vert) une tuyère (en blanc) fixée au contact vert, et un bras séparant les deux contacts (en jaune). L'étape 1 (en haut) montre le disjoncteur au repos, en circuit fermé. Le courant passe du contact rouge au contact vert. Lorsqu'un défaut de courant est détecté (étape 2, au milieu), la commande envoyée électroniquement au disjoncteur provoque la séparation des contacts par le bras, ce qui ouvre le circuit. La puissance élevée du courant crée alors un arc électrique dans la tuyère, qui maintient le passage du courant. Le déplacement du contact vert crée une surpression dans les chambres de compression (en orange précédemment, teintée de rouge à l'étape 2). Cette surpression est ensuite redirigée sur l'arc au moyen d'une valve, au moment précis du passage par zéro du courant. A ce moment l'arc est le plus

faiblement énergétique de son cycle de vie, et l'apport de gaz froid permet de dissiper l'énergie et de refroidir le milieu. Les contacteurs sont alors éloignés, pour éviter un reclaquage de l'arc, le circuit se retrouve ouvert et le courant coupé (étape 3). Le plasma en se refroidissant a une conductance résiduelle due à la présence des électrons, qui peut être réactivée par une surtension et les conditions de composition du plasma, souvent hors équilibre, peuvent gouverner le comportement du milieu (refroidissement continu du plasma et extinction de l'arc si la recombinaison des électrons prédomine sur l'ionisation, et claquage ou reclaquage dans le cas contraire).

Il existe deux technologies de soufflage selon la puissance de l'arc que l'on veut éteindre. Un arc de forte énergie génère une pression assez forte pour qu'à l'instant du passage par zéro du courant la différence de pression entre le volume d'arc et le volume thermique soit suffisante pour que le soufflage se fasse de façon naturelle. On appelle cette technologie auto-soufflage. Pour les arcs de plus faible énergie, ne générant pas assez de pression, on ajoute un volume de compression supplémentaire, et on appelle cette technique soufflage autopneumatique.

Le gaz contenu dans le disjoncteur est le plus souvent du SF₆, sous une pression de quelques bar. Tous les experts s'accordent pour dire qu'il s'agit du meilleur gaz de coupure. En effet sa rigidité diélectrique très élevée (7.5 kV.mm⁻¹) et la forte électronégativité de ses éléments constitutifs, notamment le fluor dans notre cas, ajouté au fait qu'il se recombine très rapidement pour reformer du SF₆, ce qui permet de le réutiliser. Il est également stable chimiquement, inerte, non inflammable et non toxique. Il est aussi utilisable sur une large gamme de température (-30 à +40°C) permettant de déployer des appareils fonctionnant au SF₆ dans des conditions très variées. Ces propriétés font du SF₆ l'un des gaz principaux utilisés dans les disjoncteurs haute tension.

Au SF₆ déjà présent dans le disjoncteur s'ajoute le C₂F₄ issu de l'ablation des parois en PTFE du disjoncteur. En effet le rayonnement issu de l'arc érode les parois du disjoncteur, ce qui modifie la composition du gaz. Ce matériau a été choisi en vertu de la grande quantité de fluor dans sa composition, ce qui maintient une bonne électronégativité dans le gaz tout au long du processus de coupure.

L'optimisation et l'amélioration de ce matériel est nécessaire pour les industriels, mais plusieurs problèmes sont rencontrés lors de cette démarche. L'expérimentation sur ce genre de matériel est très coûteuse et difficile à mettre en place. Les recherches se sont donc rapidement tournées vers la simulation pour prédire le comportement de l'arc. La simulation d'un disjoncteur haute tension repose sur le développement de modèles magnétohydrodynamiques (MHD) complexes faisant intervenir plusieurs facettes de la physique (rayonnement, mécanique des fluides, thermodynamique, etc.). Dans ces modèles, le plasma est associé à un fluide, on résout les équations classiques de Navier-Stokes, auxquelles on ajoute celles de Maxwell pour tenir compte des effets électromagnétiques.

Puisque ces modèles nécessitent de résoudre les équations de Navier-Stokes, les propriétés du plasma en chaque cellule doivent être calculées. La composition du plasma n'est pas calculée dans chaque cellule et à chaque pas de temps, et c'est pourquoi ces propriétés

sont amenées sous forme de banque de données tabulées en fonction de la température et de la pression. La précision et la fiabilité des résultats du modèle sont fortement dépendantes des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transports.

Ces modèles MHD sont le plus souvent fondés sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local, où toutes les particules sont supposées avoir la même température. Cependant il est établi que cette hypothèse n'est pas toujours valide dans le cadre d'un disjoncteur. Dans les gaines, près des électrodes, près des parois ou lors de la phase d'extinction de l'arc, et dans les zones périphériques, les collisions ne sont pas assez efficaces ou nombreuses pour thermaliser le plasma. On a donc recours à un modèle 2T pour étudier le comportement de l'arc.

C'est dans le cadre de l'établissement d'une banque de données de propriétés thermodynamiques et de coefficients de transports 2T d'un plasma de $SF_6 - C_2F_4$ que se déroule cette thèse. Afin de définir de manière claire le cadre de ces calculs, nous commençons par définir les concepts d'équilibres (chimique et thermique) et les hypothèses sur lesquelles nos calculs reposent.

II - Notion d'équilibre

II.1 - Équilibre thermodynamique complet

L'hypothèse d'équilibre thermodynamique complet (ETC) implique que toutes les grandeurs définissant le plasma (température, pression, densités des différentes espèces et vitesse d'ensemble du plasma) sont stationnaires, isotropes et uniformes, et qu'il y a micro-réversibilité de tous les processus collisionnels et radiatifs (chaque processus est contrebalancé par son processus inverse). Les lois suivantes servent à décrire un tel état :

- ❖ les particules respectent une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann en vitesse
- ❖ le peuplement des niveaux excités est régi par la loi de Boltzmann
- ❖ l'équilibre chimique suit la loi d'action de masse (lois de Saha-Eggert et Guldberg-Waage)
- ❖ le rayonnement du plasma est assimilable à celui d'un corps noir

II.2 - Équilibre thermodynamique local

La présence de gradients thermiques et/ou chimiques dans un plasma, ainsi que le rayonnement qui s'en échappe, induisent que les conditions d'équilibre thermodynamique complet ne sont jamais retrouvées (à quelques exceptions près, comme au cœur d'une étoile). Lorsque les gradients des grandeurs définissant le plasma sont suffisamment faibles, on peut alors se placer sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL). En chaque point du plasma, les lois de Maxwell, de Boltzmann, de Saha et Guldberg-Waage restent valables, mais le rayonnement n'est plus associé à celui d'un corps noir. La micro-réversibilité s'applique uniquement aux processus collisionnels mais pas aux processus radiatifs.

On décrit donc cet état avec les lois suivantes :

- ❖ les particules respectent une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann en vitesse
- ❖ le peuplement des niveaux excités est régi par la loi de Boltzmann
- ❖ l'équilibre chimique suit la loi d'action de masse (lois de Saha-Eggert et Guldberg-Waage)
- ❖ les processus radiatifs sont considérés négligeables par rapport aux processus collisionnels pour ce qui est du peuplement des niveaux excités

Des études ont été effectuées afin de déterminer les limites d'existence de l'ETL. Griem [31] a proposé de considérer que l'ETL est valide lorsque les transitions radiatives spontanées entre le fondamental et le premier niveau excité sont 10 fois moins importantes que les transitions par collisions électroniques (afin de refléter le dernier point de la liste ci-dessus). Drawin et Felenbok [32] ont aussi proposé d'autres conditions. On trouve fréquemment dans la littérature des conditions de validité de l'ETL liées à la densité électronique ($n_e > 10^{22}$ à $10^{23} m^{-3}$). Ces travaux restent cependant empiriques, et la limite claire de l'ETL n'est pas réellement définie.

Plusieurs phénomènes peuvent éloigner un système de l'équilibre thermodynamique local. Des déséquilibres thermiques ou chimiques, une distribution des vitesses non maxwellienne, ou un plasma inhomogène en sont de bons exemples.

II.3 - Déséquilibre thermique et hypothèses bi-températures

Dans le cas d'un plasma thermique, il existe une différence de mobilité entre les électrons et les particules lourdes due à la différence de masse. De plus, l'énergie cinétique moyenne échangée lors d'une collision électron/lourds est $\Delta E_{cin} \approx 2m_e/m_h \ll 1$, il faut donc un grand nombre de collisions pour thermaliser le plasma. Ces conditions font qu'à certains instants (allumage et extinction d'un arc par exemple) et à certains endroits (à proximité des électrodes ou des parois, dans les zones périphériques du plasma) on ne peut pas considérer le plasma d'arc à l'équilibre thermique, même si l'équilibre chimique est réalisé.

Cette différence de vitesse électrons/lourds fait qu'il est nécessaire de considérer deux populations différentes, dont les fonctions de distribution des vitesses respectent la distribution de Maxwell-Boltzmann, avec chacune une vitesse moyenne différente. Cela permet de définir deux températures, une température de translation électronique T_e et une température de translation des lourds T_h . Il est coutumier de relier ces deux températures par le paramètre de déséquilibre $\theta = T_e/T_h$.

De plus, distinguer deux températures cinétiques implique aussi de faire attention aux températures caractéristiques des modes internes : température d'excitation électronique T_{ex} , de vibration T_v et de rotation T_{rot} . Les états de rotation étant faiblement espacés en énergie, leur peuplement est piloté par les collisions entre particules lourdes, et il est donc généralement accepté que $T_{rot} = T_h$. Cependant les deux autres températures caractéristiques des modes internes ne sont pas aussi simples à définir. Le peuplement des modes internes étant pilotés par les collisions entre particules, les températures d'excitation

électronique et de vibration sont comprises entre T_e et T_h . Gleizes *et al.* [33] ont notamment proposé une formulation pour le calcul de T_{ex} et T_v pour chaque espèce chimique du mélange. Cette approche est basée sur une comparaison directe des taux de réaction des processus d'excitation (électronique et vibrationnelle) par impact électronique et impact de lourd. Bien que cette méthode de détermination de T_{ex} et T_v soit très réaliste, elle ne sera pas utilisée dans ce travail car elle génère des transitions abruptes dans la composition du plasma et dans les propriétés associées, ce qui rend leur implémentation quasi impossible dans les modèles MHD multi-températures.

La prise en compte du déséquilibre thermique dans le modèle se fait en implémentant deux équations de conservation de l'énergie, une pour les électrons et une pour les lourds. Les différentes composantes de ces équations sont exprimées en fonction des deux températures cinétiques T_e et T_h définies auparavant, et les températures caractéristiques des modes internes sont définies par un jeu d'hypothèses. Dans le but d'encadrer la réalité, nous avons défini deux jeux d'hypothèses extrêmes portant sur ces températures, allouant soit T_e soit T_h à T_{ex} et T_v .

- Cas 1 : $T_{ex} = T_e, T_v = T_e, T_{rot} = T_h$
- Cas 2 : $T_{ex} = T_h, T_v = T_h, T_{rot} = T_h$

Les résultats de composition selon ces deux hypothèses, et les calculs de propriétés thermodynamiques et de coefficients de transports qui en découlent seront présentés et discutés.

III - Conclusion

A partir des hypothèses définies précédemment, la première étape de notre travail consiste à calculer les densités des différentes espèces du plasma. Ce calcul sera fait au moyen de deux méthodes différentes : la première basée sur la loi d'action de masse et la seconde sur les équations de bilan de peuplement des espèces (modèle collisionnel-radiatif), qui utiliseront les hypothèses multi températures ($T_e, T_h, T_{ex}, T_v, T_{rot}$) définies auparavant.

Chapitre 2 : Calcul de composition

Les propriétés thermodynamique et de transport du plasma découlent directement de la composition du plasma, c'est-à-dire d'un jeu de densité des différentes espèces du plasma que l'on considère dans le calcul. Plusieurs approches sont disponibles au sujet de la composition à 2T. Il existe plusieurs articles dans la littérature traitant du calcul de la composition 2T d'un plasma, parmi lesquels Potapov [34], Van de Sanden [35], Sarrette [36], André et al. [37], [38], Laux [39], Teulet [40], Rat [41] ou Gleizes [42].

Le calcul de la composition nécessite en premier apport le calcul des fonctions de partitions des différentes espèces du plasma, qui constitue donc la première partie de ce chapitre. Nous présentons dans une deuxième partie les différentes méthodes de calcul de composition. Nous avons utilisé deux approches de calcul pour la composition : la première est basée sur la loi d'action de masse et le concept de base chimique définie par Godin et Trépanier [43], la seconde est basée sur un système d'équation de balance détaillée de peuplement des espèces considérées (approche collisionnelle-radiative). Enfin, les résultats issus de ces deux méthodes sont présentés et discutés dans la troisième partie.

I - Calcul des fonctions de partition

La fonction de partition est une grandeur sans dimension qui fait le lien entre les propriétés microscopiques d'un système et ses propriétés thermodynamiques macroscopiques. De manière générale, la fonction de partition totale d'une espèce i s'écrit comme le produit de trois termes de translation, interne et de réaction :

$$Q_{tot,i}(T_e, T_h, T_{ex}, T_v, T_{rot}) = Q_{trans,i}(T_e, T_h) \times Q_{int,i}(T_{ex}, T_v, T_{rot}) \times Q_{reac,i}(T_{ex}) \quad 2-1$$

Il existe des banques de données de fonctions de partitions que l'on peut trouver dans la littérature, mais la plupart des espèces ne sont pas recensées. Dans ce travail, nous utiliserons des formules adaptées pour les différents types d'espèces pour calculer les différentes fonctions de partition.

I.1 - Fonction de partition de translation

Elle est donnée par la relation suivante :

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

Où T_i est la température cinétique de l'espèce i ($T_i = T_e$ pour les électrons, et $T_i = T_h$ pour les lourds).

I.2 - Fonction de partition interne

La fonction de partition interne peut être à son tour scindée en trois termes, un terme électronique, un terme vibrationnel et un terme rotationnel :

$$Q_{int,i}(T_{ex}, T_v, T_{rot}) = Q_{elec,i}(T_{ex}) \times Q_{vib,i}(T_v) \times Q_{rot,i}(T_{rot}) \quad 2-3$$

Son traitement est différent selon le type d'espèce considérée.

1.2.a - Espèces monoatomiques

Pour une espèce monoatomique, il n'y a ni niveaux de vibrations ni niveaux de rotation. La fonction de partition interne est donc donnée par $Q_{int,i} = Q_{elec,i}$. Elle s'obtient par la formule suivante :

$$Q_{int,i}(T_{ex}) = \sum_{i=1}^N g_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T_{ex}}\right) \quad 2-4$$

Où N est le nombre d'états électroniques, E_i l'énergie du niveau associé, et g_i est la dégénérescence de ce niveau. A noter que dans le cas de l'électron, on a $Q_{int,e} = 2$.

Dans un plasma, les interactions entre particules facilitent l'ionisation. Ce phénomène, appelé abaissement du potentiel d'ionisation, ou API, en eV, est donné par la formule de Debye-Hückel [32], [44] pour une espèce i :

$$API_i = 2,087 \cdot 10^{-11} \times (r_i + 1) \times \sqrt{\frac{n_e}{T_e} + \sum_{i \neq e} \frac{Z_i^2 n_i}{T_h}} \quad 2-5$$

Où $r_i = |Z_i|$ est le degré d'ionisation de l'espèce i . Cette valeur limite le nombre de niveaux pris en compte dans le calcul de la fonction de partition. En pratique, il faut ne pas tenir compte des niveaux électroniques dont l'énergie est supérieure au seuil $E_{seuil} = E_{ion,i} - API$.

Dans ce travail, les niveaux d'énergie et les dégénérescences sont tirés de la banque de données du NIST [45]. Les calculs de fonctions de partitions internes atomiques (à l'ETL) ont été validés en comparant les calculs avec les valeurs publiées par Drawin et Felenbok [32].

1.2.b - Espèces diatomiques

L'énergie potentielle d'interaction entre les deux atomes d'une molécule diatomique peut être représentée par un potentiel de Morse. Nous avons utilisé la méthode dite de *minimisation du potentiel de Morse* [32], [44], [46] pour calculer les fonctions de partition des molécules diatomiques. Cette méthode permet d'obtenir les valeurs des nombres quantiques limites de rotation $J_L(v, T'_e)$, pour chacun des niveaux de vibration v de l'état électronique T'_e et les valeurs des nombres quantiques limites de vibration $v_L(T'_e)$ pour chaque état électronique T'_e .

Pour définir la fonction de partition interne d'une molécule diatomique, on définit tout d'abord les fonctions de partition partielles pour chaque niveau électronique T'_e :

$$q(T'_e, T_v, T_r) = \sum_{v=0}^{v_L(T'_e)} \exp\left(-\frac{G(v)}{k_B T_v}\right) \sum_{J=0}^{J_L(v)} (2J + 1) \exp\left(-\frac{F_v(J)}{k_B T_{rot}}\right) \quad 2-6$$

Où $G(v)$ et $F_v(J)$ sont les énergies de vibration et de rotation, exprimées de la façon suivante :

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e \quad 2-7$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad 2-8$$

Avec :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad 2-9$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad 2-10$$

Ces énergies dépendent des constantes spectroscopiques caractéristiques de chaque état électronique T'_e : $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \alpha_e, \beta_e, B_e$ et D_e . Ces données sont disponibles dans la littérature [47], [48].

La fonction de partition interne est finalement déduite à partir des fonctions de partition internes partielles $q(T'_{ex}, T_v, T_{rot})$ des états électroniques T'_e de la molécule :

$$Q_{int,i}(T_{ex}, T_v, T_{rot}) = \frac{1}{\sigma} \sum_{T'_e} (2 - \delta_{0,\Lambda_e}) (2S_e + 1) \times \exp\left(-\frac{T'_e}{k_B T_{ex}}\right) \times q(T'_e, T_v, T_r) \quad 2-11$$

Avec σ la constante d'homonucléarité ($\sigma = 2$ pour les espèces mononucléaires, $\sigma = 1$ pour les hétéronucléaires) Λ_e le nombre quantique orbital, et S_e le spin. En pratique, les niveaux électroniques T'_e sont limités au nombre d'états pour lesquels les données spectroscopiques sont disponibles. δ_{ij} est le nombre de Kronecker, qui vaut 1 si $i = j$ et 0 sinon.

1.2.c - Espèces polyatomiques

Sachant que les molécules polyatomiques n'existent que dans les régions des basses températures où les phénomènes d'excitation des états électroniques sont minoritaires, nous pouvons nous limiter à la prise en compte du premier niveau électronique (le niveau fondamental que l'on suppose être le seul état significativement peuplé). Ainsi la fonction de partition électronique $Q_{elec,i}$ se réduit au poids statistique g_0 du niveau fondamental :

$$Q_{elec,i} = g_0.$$

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

$$Q_{vib,i}(T_v) = \prod_{j=1}^N \left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_j h c}{k_B T_v}\right) \right]^{-d_j} \quad 2-12$$

Où d_j est le degré de dégénérescence de la fréquence de vibration ω_j . La fonction de partition rotationnelle est distincte selon que la molécule est linéaire ou non-linéaire. Dans les

deux cas on utilise les formules simplifiées de Herzberg [49]. Pour les molécules linéaires on a :

$$Q_{rot,i}(T_{rot}) = \frac{1}{\sigma} \times \frac{k_B T_{rot}}{hcB} \quad 2-13$$

Avec B la constante de rotation et σ le nombre de symétrie, tous deux extraits des tables JANAF [47].

Pour les molécules non-linéaires, on a :

$$Q_{rot,i}(T_{rot}) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{k_B T_{rot}}{hc} \right)^3} = \frac{1}{\sigma} \times 6,935 \cdot 10^{57} \sqrt{T_{rot}^3 I_A I_B I_C} \quad 2-14$$

Avec A, B et C les constantes de rotation de l'espèce considérée, et I_A , I_B et I_C les moments d'inertie de la molécule, que l'on peut trouver dans les tables JANAF [47].

A noter que pour certaines molécules il est nécessaire de corriger la fonction de partition à cause de l'existence d'un mouvement de rotation libre interne [49].

I.3 - Fonction de partition de réaction

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

$$Q_{reac,i}(T_{ex}) = \exp\left(-\frac{E_{ref,i}}{k_B T_{ex}}\right) \quad 2-15$$

Où $E_{ref,i}$ est l'énergie de référence de l'espèce en question. En pratique ces énergies de références ont été fixées égales aux enthalpies de formation à 0 K.

I.4 - Fonction de partition totale

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

$$Q_{tot,i}(T_{ex}, T_v, T_{rot}) = \frac{k_B T_i}{P} \times \left(\frac{2\pi m_i k_B T_i}{h^2} \right)^{3/2} \times Q_{int,i} \times \exp\left(-\frac{E_{ref,i}}{k_B T_{ex}}\right) \quad 2-16$$

On définit également une fonction de partition totale volumique (m^{-3}) de la façon suivante :

$$Q_{tot,i}^{vol}(T_{ex}, T_v, T_{rot}) = \left(\frac{2\pi m_i k_B T_i}{h^2} \right)^{3/2} \times Q_{int,i} \times \exp\left(-\frac{E_{ref,i}}{k_B T_{ex}}\right) \quad 2-17$$

II - Méthodes de calcul de la composition chimique d'un plasma

II.1 - Loi d'action de masse

II.1.a - Loi d'action de masse à l'équilibre thermodynamique

Dans le cas d'un système en équilibre thermodynamique,

$$dU = TdS - PdV \quad 2-18$$

$$dF = -SdT - PdV \quad 2-19$$

$$dG = VdP - SdT \quad 2-20$$

Avec U l'énergie interne, F l'énergie libre, G l'enthalpie libre, S l'entropie, V le volume et P la pression. En tenant compte de la variation des quantités des espèces considérées, on a :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i dn_{i,p} \quad 2-21$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i dn_{i,p} \quad 2-22$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i dn_{i,p} \quad 2-23$$

Avec $n_{i,p}$ le nombre de particules de l'espèce i dans le plasma, et μ_i le potentiel chimique de cette espèce, défini par :

$$\mu_i = -k_B T_i \times \ln \left(\frac{Q_{tot,i}^{vol}}{n_i} \right) \quad 2-24$$

Avec T_i la température cinétique de l'espèce considérée ($T_i = T_e$ pour les électrons, $T_i = T_h$ pour les lourds), et n_i la densité de l'espèce i .

Pour un système à l'équilibre thermodynamique, la condition d'équilibre s'écrit

$$\sum_{i=1}^{N_e} \mu_i dn_{i,p} = 0 \quad 2-25$$

Chaque processus chimique ou réaction m dans le plasma peut être décrit par l'équation :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \alpha_{m,i} = 0 \quad 2-26$$

Avec $\alpha_{m,i}$ les coefficients stœchiométriques de l'espèce i pour la réaction m considérée.

Toutes les espèces du plasma sont liées entre elles au travers des processus collisionnels ayant lieu au sein du plasma. Cela signifie que pour une réaction donnée, les variations du nombre de particules $n_{i,p}$ doivent être proportionnelles aux coefficients stœchiométriques $\alpha_{m,i}$: $dn_{i,p} \propto \alpha_{m,i}$. En reportant cette proportionnalité dans la relation 2-25, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \mu_i \alpha_{m,i} = 0 \quad 2-27$$

En reportant l'expression du potentiel chimique donnée par la relation 2-24 dans la relation 2-27, on obtient la loi suivante :

$$\prod_{i=1}^{N_e} (Q_{tot,i}^{vol})^{\alpha_{m,i}} = \prod_{i=1}^{N_e} (n_i)^{\alpha_{m,i}} \quad 2-28$$

Cette équation est appelée **Loi d'action de masse**, et l'ensemble de ces relations (une par réaction ou processus chimique) caractérise l'équilibre chimique.

II.1.b - Relations d'équilibre

Dans le cas d'une réaction d'ionisation $A \rightarrow A^+ + e^-$, la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{n_{A^+} n_e}{n_A} = \frac{Q_{A^+}^{vol} \times Q_e^{vol}}{Q_A^{vol}} \quad 2-29$$

En développant les fonctions de partitions totales, on aboutit à :

$$\frac{n_{A^+} n_e}{n_A} = \frac{2 \times Q_{A^+}^{int}}{Q_A^{int}} \times \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{1.5} \times \exp\left(\frac{-E_{ion}^A}{k_B T} \right) \quad 2-30$$

Où E_{ion}^A est l'énergie d'ionisation de l'espèce A. Cette loi est connue sous le nom de **Loi de Saha-Eggert**. Elle décrit l'équilibre d'ionisation dans un plasma thermique.

Dans le cas d'une réaction de dissociation $AB \rightarrow A + B$, la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A^{vol} \times Q_B^{vol}}{Q_{AB}^{vol}} \quad 2-31$$

En développant les fonctions de partitions totales, on aboutit à :

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A^{int} \times Q_B^{int}}{Q_{AB}^{int}} \times \left(\frac{2\pi \mu_{AB} k_B T}{h^2} \right)^{1.5} \times \exp\left(\frac{-E_{diss}^{AB}}{k_B T} \right) \quad 2-32$$

Où E_{diss}^{AB} est l'énergie de dissociation de l'espèce AB, et μ_{AB} la masse réduite ($\mu_{AB} = m_A \times m_B / m_{AB}$). Cette loi est connue sous le nom de **Loi de Guldberg-Waage**. Elle décrit l'équilibre de dissociation dans un plasma thermique.

II.1.c - Extension de la loi d'action de masse à 2T

Dans le cas d'un système en déséquilibre thermique, la relation 2-27 doit être réécrite de la façon suivante :

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\alpha_{m,i} \mu_i}{T_i} = 0 \quad 2-33$$

Après développement avec la relation 2-24, on obtient la **Loi d'action de masse à 2T** :

$$\prod_{i=1}^{N_e} (Q_{tot,i}^{vol}(T_e, T_h))^{\alpha_{m,i}} = \prod_{i=1}^{N_e} (n_i(T_e, T_h))^{\alpha_{m,i}} \quad 2-34$$

Cette expression est identique à celle du cas équilibre mais elle dépend des deux températures T_e et T_h , pour plus de détail se référer aux travaux de Van de Sanden et al. [50].

II.1.d - Méthode de calcul de composition avec la Loi d'action de masse

Cette technique de génération d'une composition 2T d'un plasma a été décrite en détails par Godin et Trépanier [43]. Elle consiste à générer un système d'équations composé de la loi d'action de masse et des équations de conservation associées au plasma. Nous allons décrire cette méthode pour le calcul de la composition 2T d'un plasma composé de N_e espèces chimiques. Ce propos sera illustré par un exemple portant sur un plasma de SF_6 . La première étape de ce calcul consiste à établir une base chimique qui comprend les N_p espèces chimiques élémentaires (que l'on appellera « élément » plus loin) présentes dans le mélange. A partir de cette base on écrit deux matrices de composition B et C. B exprime les espèces de la base chimique en fonction des éléments du mélange, et C exprime chaque espèce du mélange en fonction des N_p éléments de la base. Nous présentons l'exemple avec 8 espèces :

B =	S	F	Charge	
	1	0	0	S
	0	1	0	F
	0	0	-1	e-
C =	S	F	charge	
	1	0	0	S
	0	1	0	F
	0	0	-1	e-
	1	1	0	SF
	1	6	0	SF6
	1	0	1	S+
	0	1	1	F+

Dans un second temps, on définit la matrice de réaction v qui permet de générer les espèces hors base au travers des réactions chimiques mettant en jeu les espèces de la base :

$$v = B^* \times B^{-1}$$

$$B_{j,i}^* = \sum_{k=1}^M v_{j,k} B_{k,i} \Leftrightarrow B^* = vB$$

Où les coefficients $v_{j,k}$ sont les coefficients stœchiométriques des réactions du système. En développant ces équations, nous pouvons représenter les processus chimiques sous le formalisme suivant :

$$\left\{ b_j^* = \sum_{k=1}^{N_e} v_{j,k} b_k \right\}_{j=1}^{N_e - N_p} \quad 2-35$$

Au moyen de la loi d'action de masse, nous pouvons écrire les densités des espèces hors base n_{b^*} à partir des densités des espèces de la base chimique et des fonctions de partitions totales volumiques sous la forme :

$$\left\{ n_{b^*} = Q_{b_j^*} \prod_{i=1}^M \left(\frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}} \right)^{v_{j,i}} \right\}_{j=1}^{N_e - N_p} \quad 2-36$$

Sous forme logarithmique, l'équation devient :

$$\left\{ n_{b^*} = Q_{b_j^*} \times \exp \left(\sum_{i=1}^{N_p} v_{j,i} [\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i})] \right) \right\}_{j=1}^{N_e - N_p} \quad 2-37$$

Le système d'équations exprimé par la relation 2-37 représente les $N_e - N_p$ équations issues des différentes réactions chimiques indépendantes. A ce système on ajoute les contraintes du plasma, sous la forme d'équations de conservation.

Conservation de la pression

$$P = n_e k_B T_e + \sum_{i \neq e}^{N_e} n_i k_B T_h \quad 2-38$$

Conservation de la neutralité électrique

$$\sum_{i=1}^{N_e} n_i Z_i = 0 \quad 2-39$$

Conservation des proportions atomiques

$$\varepsilon_j \sum_{i=1}^{N_e} n_i C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_{i=1}^{N_e} n_i C_{i,j} \quad 2-40$$

Où i est une espèce, j et k sont deux éléments indépendants, $C_{i,j}$ et $C_{i,k}$ sont les proportions élémentaires respectives des éléments j et k dans l'espèce i , et ε_j et ε_k sont les

ratios des éléments j et k dans le gaz. A noter qu'il y a $N_p - 2$ équations de conservation des noyaux atomiques puisque la charge est déjà considérée au travers de la neutralité électrique.

Ces trois équations de conservation peuvent se mettre sous la forme de deux matrices $A_{l,i}$ et A_l^0 :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_e} A_{l,i} n_i = A_l^0 \right\}_{l=1}^{N_p} \quad 2-41$$

Les deux systèmes 2-37 et 2-41 nous permettent d'obtenir un système de N_e équations où les inconnues sont les densités n_i . Ce système est de la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} P = n_e k_B T_e + \sum_{i=1}^{N_e-1} n_i k_B T_h \\ \sum_{i=1}^{N_e} n_i Z_i = 0 \\ \left\{ \varepsilon_j \sum_{i=1}^{N_e} n_i C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_{i=1}^{N_e} n_i C_{i,j} \right\}_{j=1}^{N_p-2} \\ \left\{ n_{b^*} = Q_{b_j^*} \times \exp \left(\sum_{i=1}^{N_p} v_{j,i} [\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i})] \right) \right\}_{j=1}^{N_e-N_p} \end{array} \right.$$

Ce système est ensuite résolu par une méthode itérative de Newton-Raphson, qui nous permet d'obtenir les densités n_i , c'est-à-dire la composition du plasma.

II.2 - Modèle Collisionnel-radiatif (CR)

II.2.a - Méthode de calcul

Le développement d'un modèle CR est basé sur la prise en compte explicite de l'ensemble des processus collisionnels inélastiques et des mécanismes radiatifs susceptibles de se produire au sein du plasma. Le système d'équations de bilan de peuplement des différentes espèces chimiques (ou des niveaux électroniques atomiques et moléculaires) fait intervenir les taux de réactions des processus liant entre elles les espèces dans le mélange. Un modèle CR permet d'obtenir la composition du plasma (supposé homogène et stationnaire), d'identifier les réactions chimiques prépondérantes et d'étudier l'influence des écarts à l'équilibre thermique et radiatif.

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

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = C_i - n_i D_i = 0 \quad 2-42$$

Où C_i et D_i sont les termes de création et de disparition de l'espèce chimique i . Ils font intervenir les densités des autres particules du plasma ainsi que les taux de réaction des processus collisionnels de peuplement et dépeuplement de l'espèce i . L'écriture de ces termes de création et de disparition nécessite d'établir une banque de processus pour lesquels on connaît les taux de réaction.

Prenons pour exemple un système composé de :

- ❖ trois espèces : S , F et SF
- ❖ un processus : $S + F \rightleftharpoons SF$ avec un taux de réaction direct que nous écrivons k_D et un taux de réaction inverse que nous écrivons k_I

Dans un plasma le nombre d'interactions pour un processus donné est défini par le produit du taux de réaction par les densités des espèces réactives. Dans le sens direct ce processus provoque la création d'une molécule de SF et la disparition d'un atome de F et d'un atome de S . Dans le sens inverse, ce processus crée un atome de S et un de F , et détruit une molécule de SF .

La variation de la densité du fluor F est donc liée à deux phénomènes, la création par le processus considéré dans le sens inverse, que l'on quantifie par $C_F = k_I n_{SF}$, et sa destruction par ce même processus dans le sens direct, quantifiée par $D_F = k_D n_S$.

En répétant ce raisonnement pour les deux autres espèces du système, on écrit donc le système résultant suivant :

$$\left. \begin{array}{l} C_i \qquad D_i \\ \frac{\partial n_F}{\partial t} = 0 = k_I n_{SF} - n_F (k_D n_S) \\ \frac{\partial n_S}{\partial t} = 0 = k_I n_{SF} - n_S (k_D n_F) \\ \frac{\partial n_{SF}}{\partial t} = 0 = k_D n_F n_S - n_{SF} (k_I) \end{array} \right\} \quad 2-43$$

De la même façon que pour la méthode de la loi d'action de masse, plusieurs équations de ce système sont remplacées par les équations de contrainte du plasma :

- ❖ conservation de la pression
- ❖ neutralité électrique
- ❖ conservation des rapports des nombres de noyaux atomiques

Les équations de bilan de peuplement à remplacer sont celles correspondant aux espèces chimiques élémentaires du plasma. Le système non-linéaire final est de la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} P = n_e k_B T_e + \sum_{i=1}^{N_e-1} n_i k_B T_h \\ \sum_{i=1}^{N_e} n_i Z_i = 0 \\ \left\{ \varepsilon_j \sum_{i=1}^{N_e} n_i C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_{i=1}^{N_e} n_i C_{i,j} \right\}^{N_p-2} \\ \left\{ \begin{array}{l} C_{N_p+1} - n_{N_p+1} D_{N_p+1} = 0 \\ \vdots \\ C_{N_e} - n_{N_e} D_{N_e} = 0 \end{array} \right\} \end{array} \right. \quad 2-44$$

Le système est ensuite résolu par une méthode itérative de Newton-Raphson.

II.2.b - Schéma cinétique

Le développement des modèles CR nécessite de disposer d'un jeu complet de taux de réactions pour l'ensemble des processus collisionnels et radiatifs considérés. Les banques de données de taux direct utilisées dans ce travail sont détaillées dans l'annexe 1. Ces taux sont issus d'une recherche bibliographique approfondie. Certains taux sont présents dans plusieurs références bibliographiques et une sélection des taux a été faite. Le détail de cette sélection est aussi présenté dans l'annexe 1.

Les taux de réactions donnés dans l'annexe 1 ne comprennent que des taux directs. Les taux inverses étant aussi nécessaires, on les calcule en appliquant le principe de micro-réversibilité fondé sur les lois de l'équilibre chimique (loi d'action de masse (2-28), loi de Saha (2-30) et loi de Gullberg-Waage (2-32)) adaptée au cas 2T. Pour cela, nous avons développé la loi d'action de masse 2T (2-34) dans les cas particuliers des réactions d'ionisation (loi de Saha) et de dissociation (loi de Gullberg-Waage) :

Loi de Saha 2T

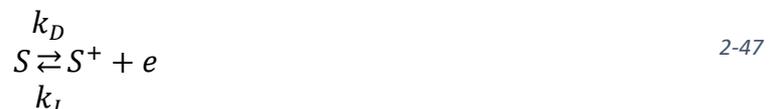
$$\frac{n_{A^+} n_e}{n_A} = \frac{2 * Q_{A^+}^{int}}{Q_A^{int}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{1.5} \exp\left(\frac{-E_{ion}^A}{k_B T^*} \right) \quad 2-45$$

Loi de Gullberg-Waage 2T

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Q_A^{int} Q_B^{int}}{Q_{AB}^{int}} \left(\frac{2\pi \mu_{AB} k_B T_h}{h^2} \right)^{1.5} \exp\left(\frac{-E_{diss}^{AB}}{k_B T^*} \right) \quad 2-46$$

Où E_{ion}^A est l'énergie d'ionisation de l'espèce A et E_{diss}^{AB} est l'énergie de dissociation de l'espèce AB. T^* est une température qu'il faut associer à T_e ou à T_h selon le processus considéré.

Le calcul des taux inverses se fait de la manière suivante. Prenons l'exemple d'une réaction d'ionisation simple :



La micro-réversibilité s'écrit

$$n_S \cdot k_D = n_{S^+} \cdot n_e \cdot k_I \quad 2-48$$

Et on peut donc écrire

$$k_I = \frac{n_S}{n_{S^+} \cdot n_e} k_D \quad 2-49$$

Ce qui nous permet de calculer le taux inverse en insérant la loi de Saha :

$$k_I = \frac{Q_A^{int}}{2 * Q_{A^+}^{int}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{-1.5} \frac{1}{\exp(-E_{ion}^A / k_B T^*)} k_D \quad 2-50$$

Cependant, pour des réactions plus complexes, il faut faire intervenir une combinaison de lois de Saha et de Gullberg-Waage. Dans ce travail, nous avons donc établi une formule générale permettant le calcul du taux inverse d'une réaction quelconque :

$$k_I = \prod Q^{int} \left(\frac{2\pi k_B T_{tr}}{h^2} \right)^{-1.5 * \Delta} \times \mu^{1.5} \times \exp\left(\frac{-\sum E}{k_B T_{reac}}\right) k_D(T_d) \quad 2-51$$

Avec

$$\prod Q^{int} = \frac{\prod_{réactifs} Q_i^{int}}{\prod_{produits} Q_i^{int}} \quad 2-52$$

$$\mu = \frac{\prod_{réactifs} m_i}{\prod_{produits} m_i} \quad 2-53$$

$$\sum E = \sum_{réactifs} E_i - \sum_{produits} E_i \quad 2-54$$

Avec E_i l'énergie de référence de l'espèce i , comme définie par Godin et Trépanier [43] dans leurs travaux. Δ est la différence entre le nombre de produits et le nombre de réactifs. T_{tr} , T_{reac} et T_d sont les trois températures rentrant en compte dans le calcul, et c'est sur ces trois températures que les hypothèses de calcul des taux inverses se basent.

Nous avons choisi le jeu d'hypothèses suivantes :

- S'il n'y a pas d'électron dans les produits : $T_{tr} = T_{reac} = T_d = T_h$.
- S'il y a un seul électron dans les produits et aucun dans les réactifs : $T_{tr} = T_d = T_e$ et $T_{reac} = T_h$.
- Sinon $T_{tr} = T_e$, $T_{reac} = T_e$ et $T_d = T_e$.

Ce choix est motivé par la logique suivante : si aucun électron n'est créé ou détruit par la réaction (quel que soit le sens considéré) le taux inverse devient une combinaison de formules de Gullberg-Waage (2-46) et le taux est piloté par T_h . Au contraire si la réaction produit et/ou créé au moins un électron, le taux peut s'exprimer comme une combinaison de formule de Saha-Eggert (2-45), et la température des électrons T_e pilote le taux.

Une exception admise dans cette logique est le cas où la réaction produit un électron et n'en détruit aucun dans le sens direct (par exemple la réaction $A + B = AB + e^-$). Dans ce cas le taux inverse de cette réaction est une combinaison de formules de Saha-Eggert et de Gullberg-Waage. Dans ce cas nous avons fixé les températures T_{tr} et T_d à T_e en supposant

qu'en sens inverse l'électron impose sa vitesse. Et la température T_{reac} est fixé à T_h , sur la supposition que la réaction est pilotée par les lourds.

Il est à noter que ces hypothèses sont relativement simples et très peu adaptées au traitement de réactions à plus de deux corps notamment. Cependant les taux de telles réactions sont très faibles en raison de la faible probabilité de trois particules entrant en collision dans un plasma à basse pression, et leur impact limité nous permet de négliger leur contribution.

III - Résultats et discussions

III.1 - Loi d'action de masse

Les calculs de composition effectués avec la loi d'action de masse prennent en compte 73 espèces :

- ❖ 4 éléments : S, F, C, e^-
- ❖ les ions soufrés $S^-, S^+, S^{++}, S^{+++}, S^{++++}, S^{+++++}$
- ❖ les ions de fluor $F^-, F^+, F^{++}, F^{+++}, F^{++++}$
- ❖ les ions carbonés $C^-, C^+, C^{++}, C^{+++}, C^{++++}$
- ❖ les molécules de carbones $C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_3^-$
- ❖ les molécules de soufre $S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$
- ❖ $S_2, S_2^+, S_2^-, F_2, F_2^+, F_2^-, C_2, C_2^+, C_2^-$
- ❖ SF, SF⁺, SF⁻, CF, CF⁺, CF⁻
- ❖ SF₂, SF₂⁻, SF₂⁺, SF₃, SF₃⁻, SF₃⁺, SF₄, SF₄⁻, SF₄⁺, SF₅, SF₅⁻, SF₅⁺, SF₆, SF₆⁻
- ❖ S₂F₂, FS₂F, S₂F₁₀
- ❖ CS, CS⁺, CS₂
- ❖ CF₂, CF₂⁺, CF₃, CF₃⁺, CF₄
- ❖ C₂F, C₂F₂, C₂F₃, C₂F₄, C₂F₅, C₂F₆
- ❖ C₃F, C₃F₄, C₃F₆, C₃F₇
- ❖ C₄F₂, C₄F₆
- ❖ C₆F₆, CF₃SF₅, FC₂CF₂, CF₃C₂

Ce calcul est effectué pour les conditions suivantes :

- ❖ Gaz : de 100% SF₆ à 100% C₂F₄ par pas de 10%
- ❖ Température électronique $T_e = 300$ à $50000K$ par pas de $10K$
- ❖ Pression : $P = 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 80, 100, 150, 200, 250 \text{ bar}$
- ❖ $\theta = 1$ à 5 par pas de 0.5
- ❖ Deux cas :
 - Cas 1 : $T_{\text{ex}} = T_e, T_v = T_e, T_r = T_h$
 - Cas 2 : $T_{\text{ex}} = T_h, T_v = T_h, T_r = T_h$

Cette partie sera divisée en trois sections. La composition d'un plasma de SF₆ pur sera d'abord montrée et discutée, et l'analyse de l'influence des paramètres 2T (hypothèses sur les températures des modes d'énergies interne et facteur θ) sera présentée. Le cas pur C₂F₄ sera

ensuite présenté, et les deux gaz seront comparés. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus dans le cas des mélanges SF₆-C₂F₄ à la pression de 1 bar.

III.1.a - SF₆ pur

La figure 2-1 montre le résultat d'un calcul de composition 2T d'un plasma de SF₆ sous une pression de 1 bar et à $\theta = 1$ (équivalent à l'ETL), effectué avec la loi d'action de masse. Toutes les espèces prises en compte dans le calcul ne sont pas montrées, seules les plus importantes (densité supérieure à $10^{20} m^{-3}$) sont visibles. La transition d'un plasma dominé par les espèces moléculaires vers un plasma dominé par les espèces atomiques est visible vers $T = 1500K$ environ, et résulte de la dissociation de molécules en atomes. Ce plasma est ensuite dominé par les espèces chargées (électrons et ions) après l'ionisation du fluor vers $T = 15kK$ environ. La prédominance du fluor par rapport au soufre est clairement visible au travers des densités des espèces fluorées, nettement plus élevées que celles des espèces soufrées, et cela est dû au rapport atomique du SF₆ de 6 atomes de fluor pour un atome de soufre.

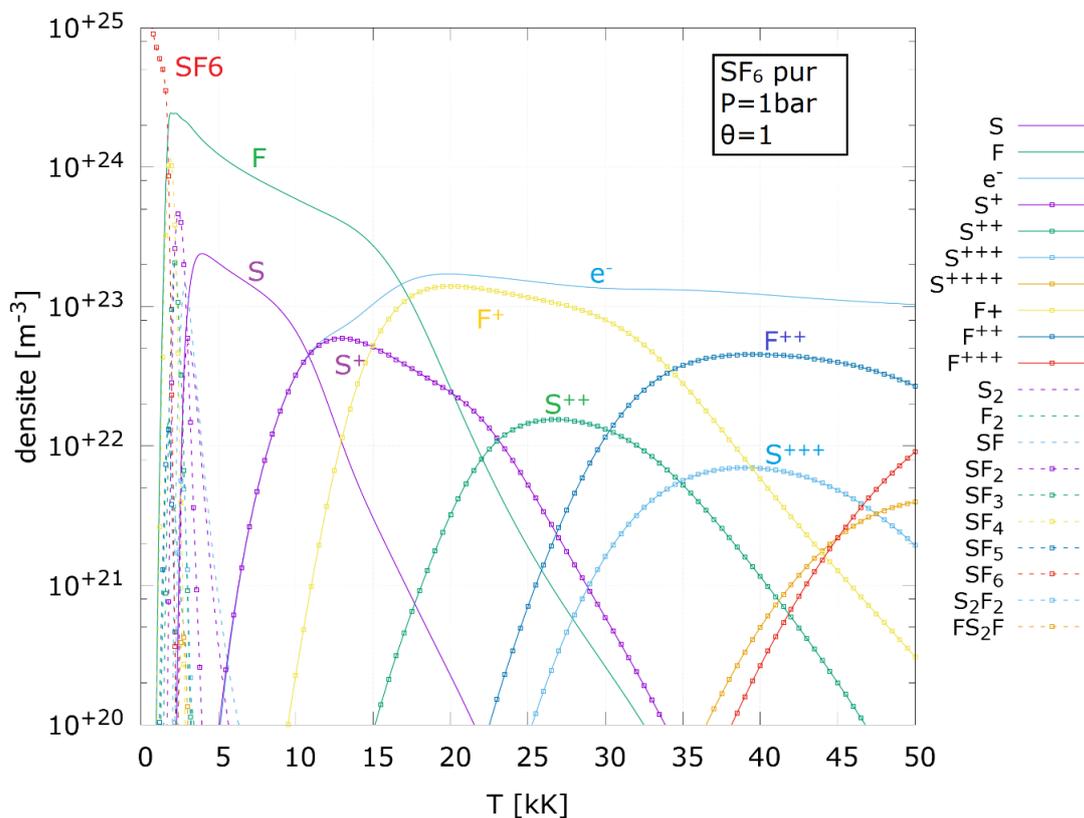


Figure 2-1 : composition d'un plasma de SF₆ pur $\theta = 1$ (ETL) et $P=1bar$.

La densité totale du plasma (figurée par les courbes de densités successives de SF₆, de F et d'électrons) est décroissante dû à un phénomène appelé raréfaction du gaz (loi des gaz parfaits $P = k_B T n_{tot}$).

La figure 2-2 présente les mêmes résultats à basse température ($T \leq 5kK$) afin de montrer l'évolution des espèces moléculaires et atomiques neutres du plasma. Cette figure met en avant la dissociation du SF₆ en SF₄ puis en SF₂ puis en molécules diatomiques (F₂, S₂

et SF) puis en atomes (S ici). L'atome de fluor est important dès la dissociation du SF₆ car il est le sous-produit majeur des réactions de dissociation des molécules issues de l'hexafluorure de soufre.

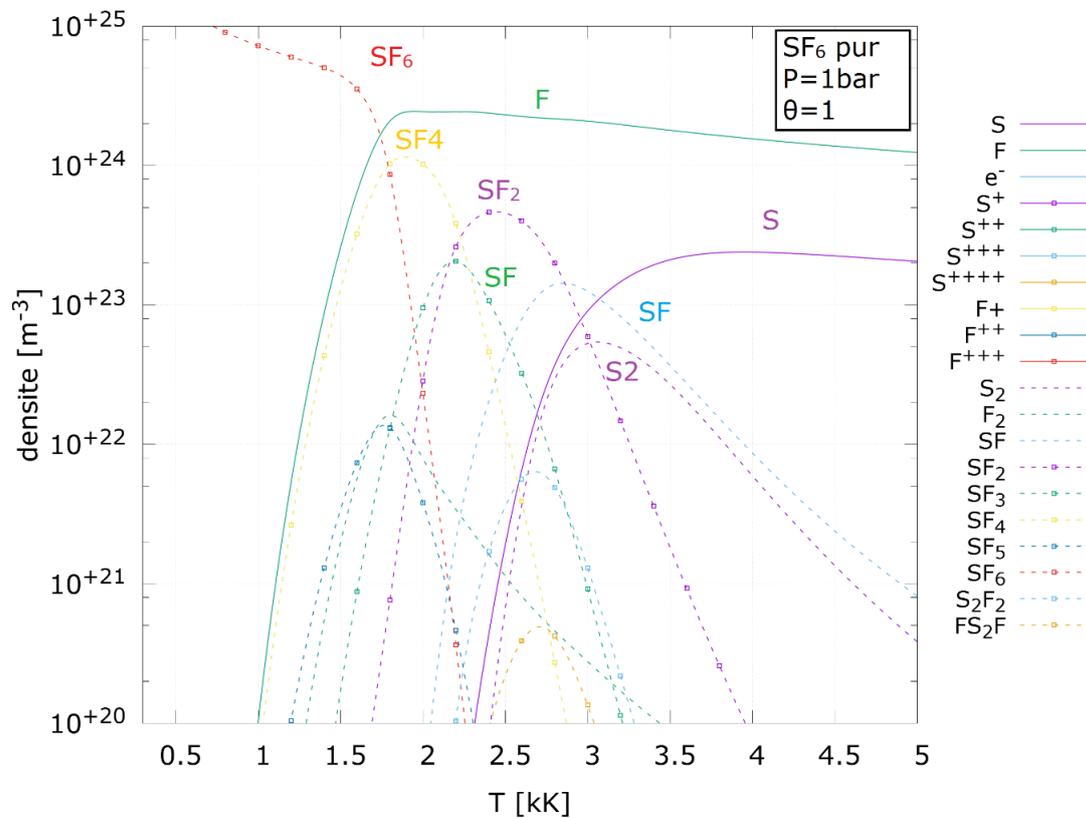


Figure 2-2 : composition d'un plasma de SF₆ pur $\theta = 1$ (ETL), $T \leq 5\text{kK}$ et $P=1\text{bar}$.

Les deux figures précédentes montrent les seuils de dissociation et d'ionisation du SF₆ sous une pression de 1 bar. Ces seuils sont les suivants :

Température (K)	Transition
1750	$SF_6 \rightarrow SF_4 + 2F$
2250	$SF_4 \rightarrow SF_2 + 2F$
2750	$SF_2 \rightarrow S + 2F$
10k	$S \rightarrow S^+$
17k	$F \rightarrow F^+$
23k	$S^+ \rightarrow S^{++}$
35k	$S^{++} \rightarrow S^{+++}$
35k	$F^+ \rightarrow F^{++}$

Tableau 2-1 : seuils de transition du SF₆ pur $\theta = 1$ (ETL) et $P=1\text{bar}$.

Ces seuils sont particulièrement importants dans le calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transports. On y fera référence plus tard pour expliquer le comportement des propriétés calculées. Il est important de garder en tête qu'à θ plus élevé que 1, sous une pression plus élevée ou dans un mélange avec du C₂F₄ ces seuils vont changer voire disparaître, et d'autres apparaître.

La figure 2-3 montre l'influence de θ sur les densités des espèces principales d'un gaz de SF_6 sous une pression de 1 bar dans le cas 1 ($T_{ex} = T_e, T_v = T_e$). On observe que la densité totale est plus élevée. En effet à 2T la loi des gaz parfaits s'exprime de la façon suivante :

$$P = n_e k_B T_e + k_B T_h \sum n_h \quad 2-55$$

En injectant l'expression $\theta = T_e/T_g$ on obtient :

$$\sum_{i \neq e} n_i = \left(\frac{P}{k_B T_e} - n_e \right) \times \theta \quad 2-56$$

La densité totale augmente donc avec θ mais pas de façon linéaire.

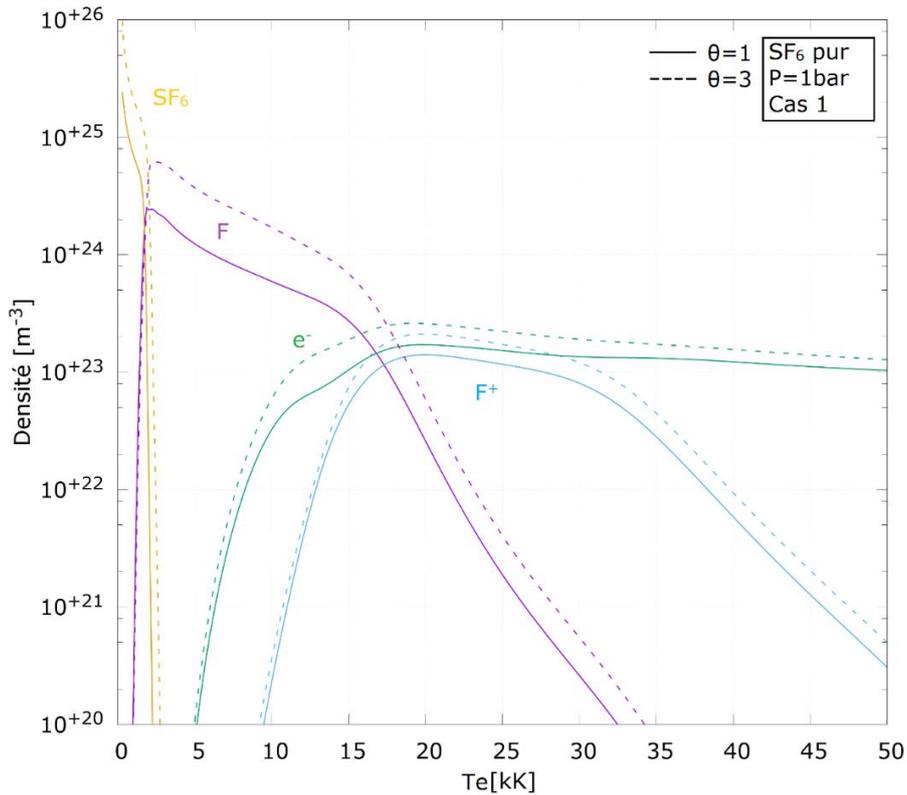


Figure 2-3: Influence de θ sur les densités des espèces principales d'un gaz de SF_6 sous une pression de 1bar, cas 1.

La figure 2-4 montre les mêmes résultats pour le cas 2 ($T_{ex} = T_h, T_v = T_h$). On retrouve l'augmentation de densité totale constatée dans le cas 1, et on observe en plus un décalage des densités vers les hautes températures. Prenons comme exemple l'atome de F , qui est l'espèce prédominante entre $T = 1,5kK$ et $T = 15kK$ à $\theta = 1$. A $\theta = 3$ dans le cas 2, cet atome est prédominant entre $T = 5kK$ et $T = 45kK$. On a donc un décalage vers les hautes températures d'un facteur θ . Ce phénomène est dû au fait que la température caractéristique de peuplement des niveaux d'excitation électronique pilote les réactions de dissociation et d'ionisation, et donc la composition du plasma. La figure 2-5 montre l'évolution des densités des espèces principales d'un gaz de SF_6 pour $\theta = 1$ en fonction de la pression. On observe que la densité totale du gaz est nettement supérieure dans le cas où $P = 100bar$, que l'on explique avec la loi des gaz parfaits comme précédemment. On observe également que l'ensemble des processus chimiques (par exemple l'ionisation du F en F^+) sont décalés vers les hautes températures lorsque la pression augmente.

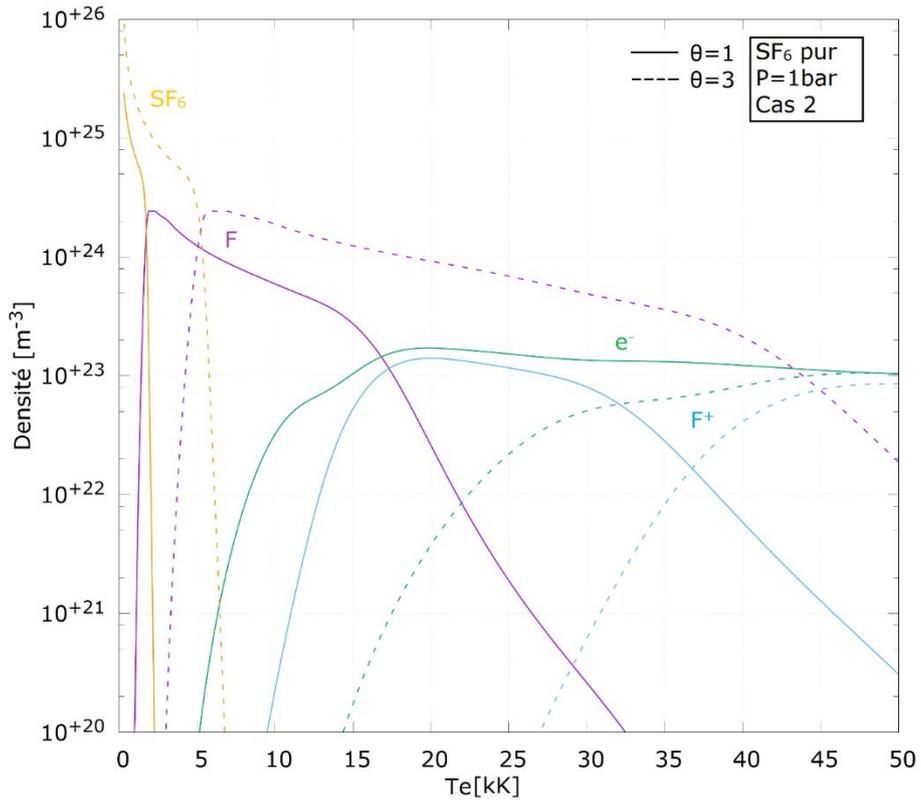


Figure 2-4: Influence de θ sur les densités des espèces principales d'un gaz de SF_6 sous une pression de 1bar, cas 2.

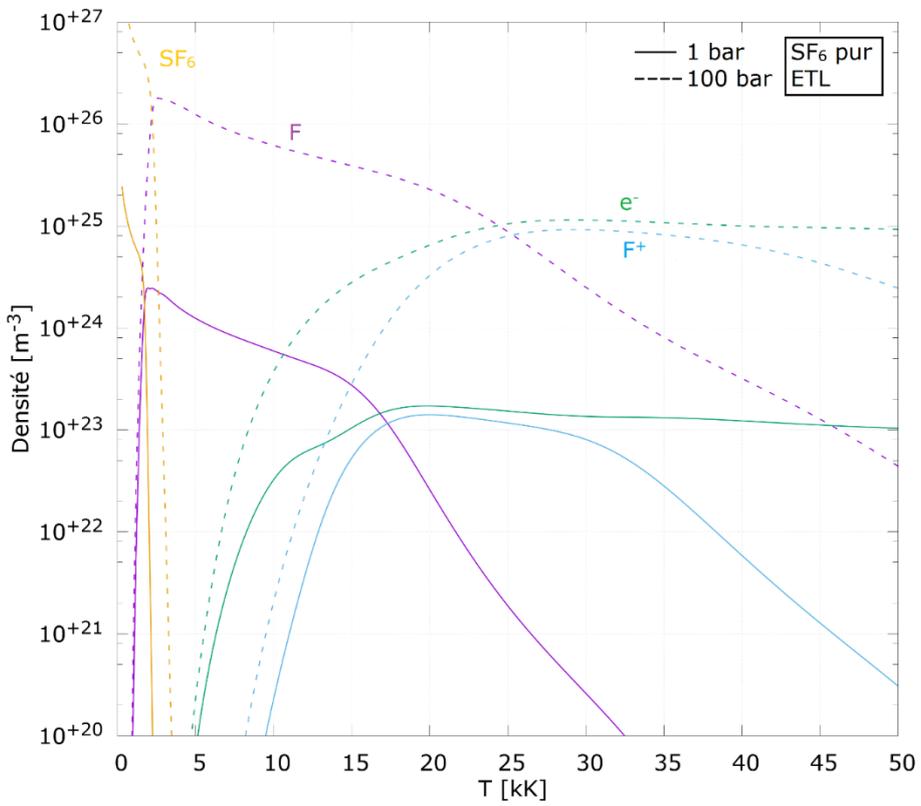


Figure 2-5 : Influence de la pression sur les densités des espèces principales d'un gaz de SF_6 à l'ETL.

III.1.b - C₂F₄ pur

La figure 2-6 montre le résultat d'un calcul de composition d'un plasma de C₂F₄ sous une pression de 1 bar et à $\theta = 1$ (équivalent à l'ETL), effectué avec la loi d'action de masse. On observe la prédominance du CF₄ à basse température, puis de l'atome de fluor (et dans une moindre mesure de l'atome de carbone), puis des particules chargées. La différence vient du fait que la molécule complexe formée à basse température n'est pas du C₂F₄ mais du CF₄, à cause de la stabilité plus importante de cette molécule.

Lors de la prédominance des atomes neutres, la proportion de carbone par rapport au fluor est plus élevée que ne l'était la proportion de soufre par rapport au fluor dans le cas du SF₆ pur. Cette différence de proportion est due aux rapports stœchiométriques des éléments constitutifs du gaz.

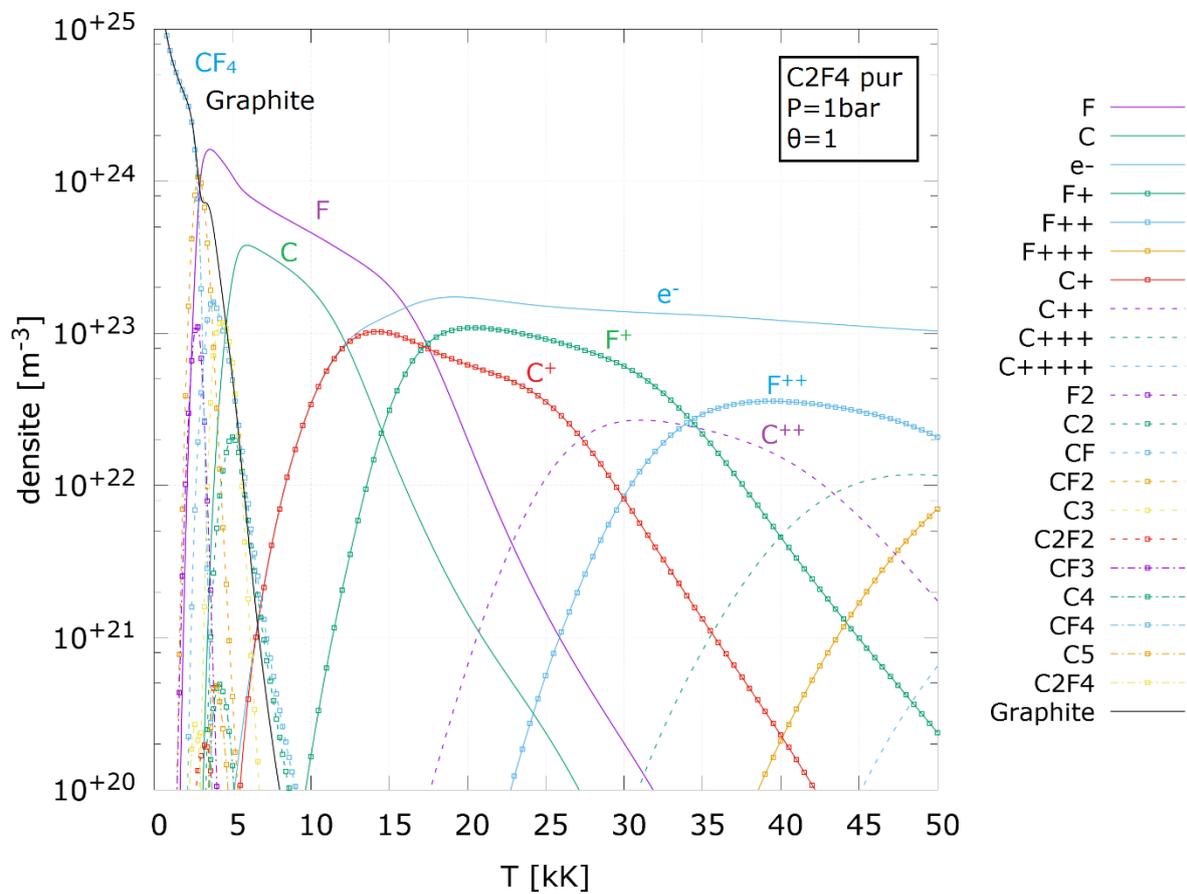


Figure 2-6 : composition d'un plasma de C₂F₄ pur $\theta = 1$ (ETL) et $P=1\text{bar}$.

La densité électronique est sensiblement égale dans les deux cas lorsque les électrons dominent la composition. Cependant la production d'électrons est en premier lieu assurée par l'ionisation du soufre dans le cas du SF₆ et du carbone dans le cas du C₂F₄, car ces deux molécules ont des énergies d'ionisation plus faibles que celle du fluor ($E_{ion}^S \approx 10\text{eV}$ et $E_{ion}^C \approx 11\text{eV}$ alors que $E_{ion}^F \approx 17\text{eV}$). A cause du rapport atomique C/F dans le C₂F₄, la densité électronique avant la température d'ionisation du fluor est plus élevée dans le cas du C₂F₄ que dans le cas du SF₆, ce qui se répercutera sur les propriétés électroniques.

Contrairement aux espèces gazeuses qui peuvent généralement être considérées individuellement en négligeant les interactions avec les autres espèces, les espèces condensées forment des états liquides ou solides dans lesquels ces interactions avec le milieu sont importantes. Par exemple, les atomes de carbone sont liés entre eux pour former du graphite solide. Il est difficile de déterminer précisément l'importance de ce terme de couplage dans le calcul des fonctions de partition. Néanmoins, on peut se baser sur une approche thermodynamique pour déterminer les fonctions de partition des espèces en phase condensées. Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Godin et Trépanier [43] qui donne une expression permettant de calculer la fonction de partition de ces espèces à partir de données disponibles dans la base de données JANAF [47] :

$$Q_{int}^i(T_h) = \frac{P_r}{k_B T_h} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i k_B T_h} \right)^{3/2} e^{\frac{[H^0 - H(T_{ref})]^i}{k_B N_A T_h} - \frac{[G^0 - H(T_{ref})]^i}{k_B N_A T_h}} \quad 2-57$$

où $P_r = 10^5$ Pa et $T_{ref} = 298.15$ K sont la pression et la température de référence. Les termes $H^0 - H(T_{ref})$ et $-\frac{G^0 - H(T_{ref})}{T_h}$ sont tabulés en fonction de la température dans la JANAF.

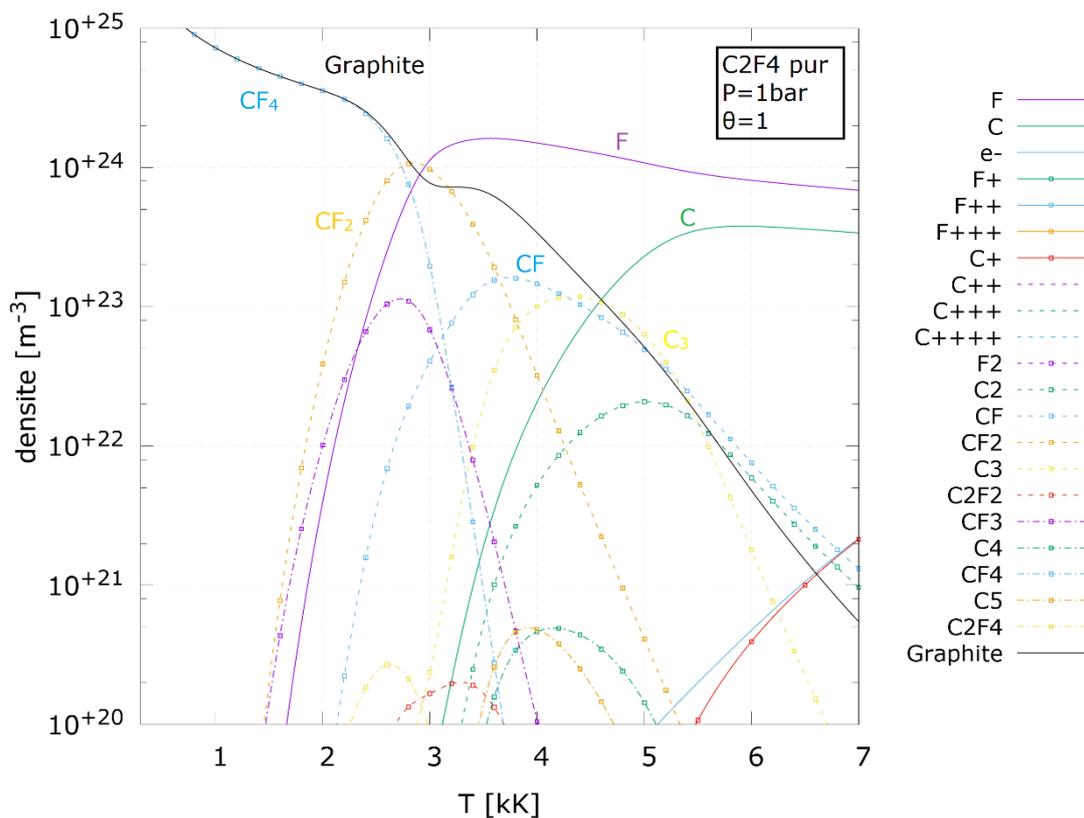


Figure 2-7: composition à basse température d'un plasma de C_2F_4 pur $\theta = 1$ (ETL), $T \leq 7\text{kK}$ et $P=1\text{bar}$.

La figure 2-7 montre le détail de la composition d'un plasma de C_2F_4 pur $\theta = 1$ et 1 bar. On observe la décomposition du CF_4 en CF_2 . Le fluor atomique devient ensuite majoritaire, mais le carbone présent dans le gaz forme majoritairement des molécules de CF

et de C_3 avant de se dissocier en carbone atomique. Il est important de noter que la dissociation du CF_4 (et les dissociations suivantes) se produit à une température plus élevée (pour une même pression et un même θ) que la dissociation du SF_6 .

III.1.c - Mélange $SF_6 - C_2F_4$

En plus des deux cas extrêmes que sont les gaz purs, nous avons aussi calculé les compositions de plasmas issus de mélanges massiques de SF_6 et de C_2F_4 , par pas de 10%. Nous allons montrer l'influence du mélange en prenant pour exemple le cas moyen 50% SF_6 et 50% C_2F_4 . On désignera ce cas comme la composition « mélange » par rapport aux compositions « SF_6 » et « C_2F_4 ». La première partie de cette section se concentrera sur l'évolution de la composition à basse température (molécules et atomes neutres) et la seconde s'intéressera à la partie dominée par les électrons (auxquels s'ajoute les ions).

La figure 2-8 présente la comparaison de certaines densités choisies du mélange (lignes avec points) et du C_2F_4 (lignes), à l'équilibre thermodynamique et sous une pression de 1 bar. Les espèces montrées ici sont les espèces majoritaires. On observe que les phases de croissance puis de décroissance des espèces ont la même allure dans les deux cas, mais que les densités du mélange sont plus faibles que celles du C_2F_4 pur.

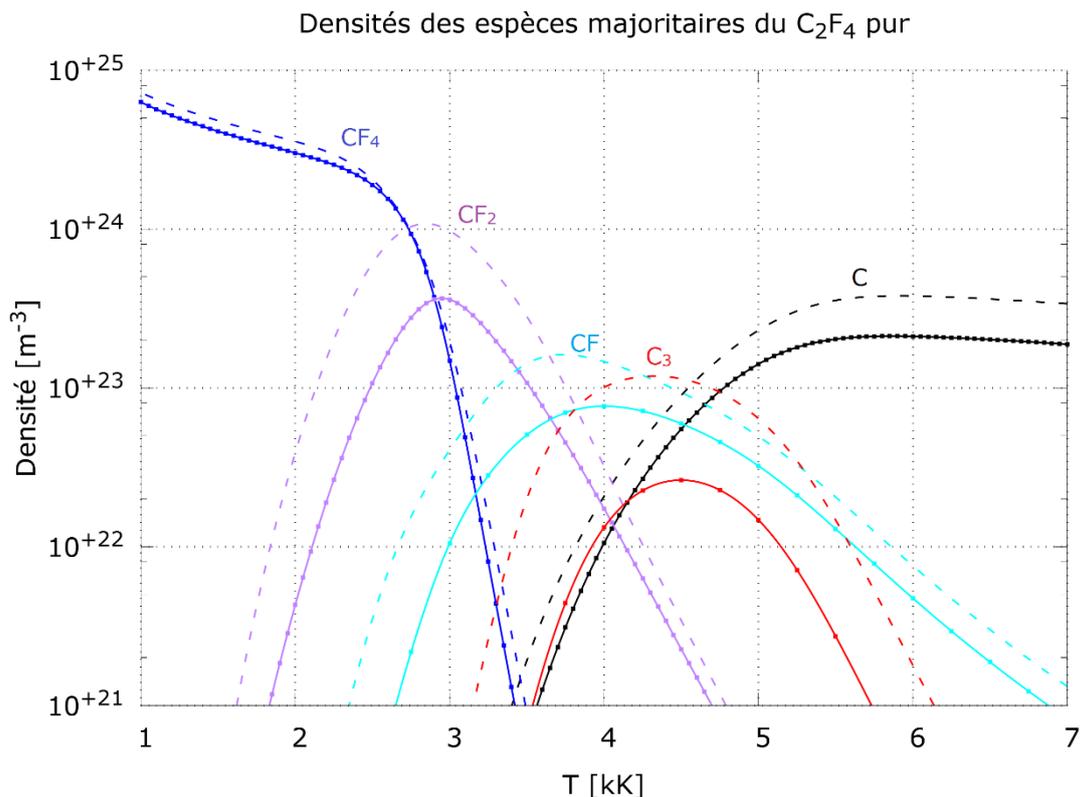


Figure 2-8 : comparaison des densités des espèces majoritaires d'un plasma de C_2F_4 pur comparés au mélange à $P=1bar$, $\theta = 1$.

La figure 2-9 présente les mêmes comparaisons mais entre le SF_6 et le mélange. Dans ce cas on observe une nette différence. Les densités du SF_6 et du SF_4 , majoritaires dans le cas du SF_6 , sont négligeables dans le cas du mélange. La densité du SF_2 est plus faible et est visible

sur une plus grande plage de température, et la densité du soufre atomique est marquée par un creux correspondant au maximum de la densité du soufre atomique dans le cas SF₆.

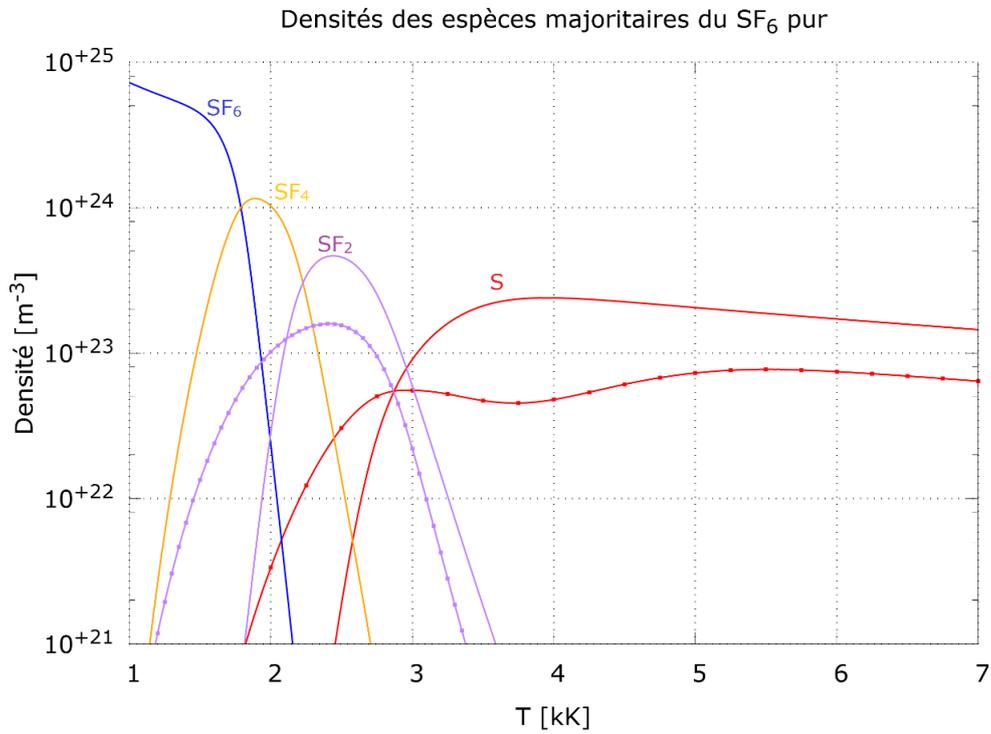


Figure 2-9: comparaison des densités des espèces majoritaires d'un plasma de SF₆ pur et des densités du mélange à P=1bar, $\theta = 1$.

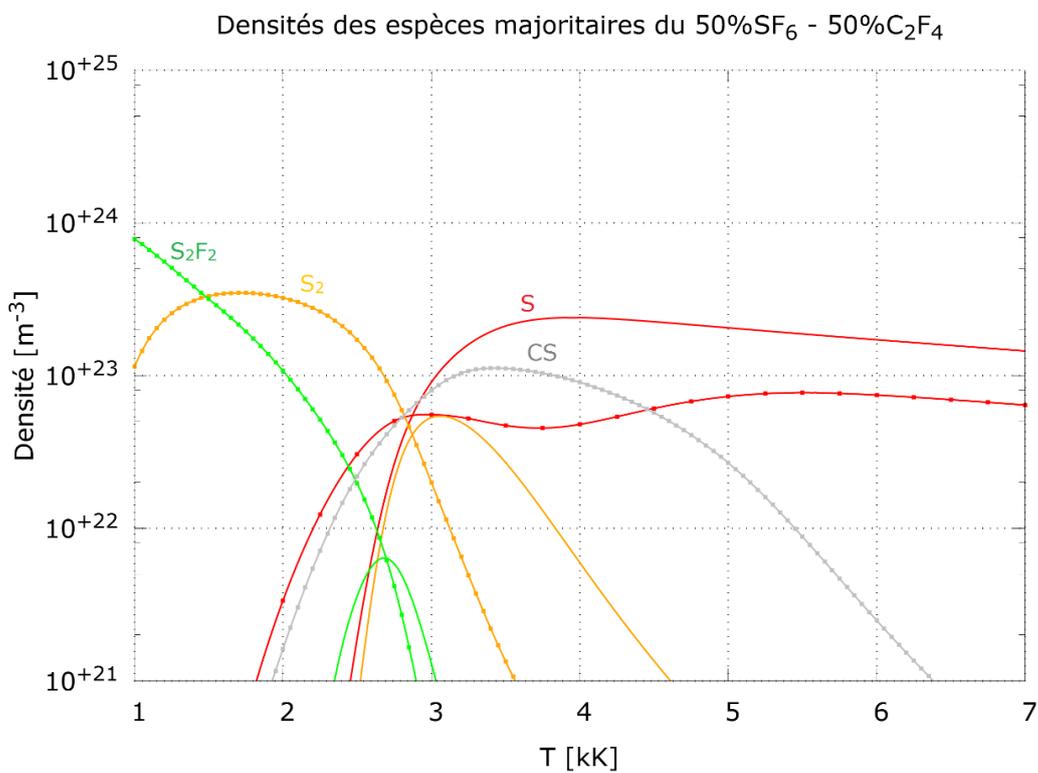


Figure 2-10 : comparaison des densités de certaines espèces d'un plasma de SF₆ pur et 50% C₂F₄ - 50% SF₆ à P=1bar, $\theta = 1$.

La figure 2-10 montre la comparaison des densités majoritaires dans le mélange mais non majoritaires pour le SF₆ pur. On observe la formation de CS qui explique le creux observés dans la densité du soufre atomique. Les densités de S₂F₂ et S₂, minoritaires dans le cas du SF₆ pur, deviennent majoritaires pour le mélange à très basse température.

Ces deux figures mettent en avant le comportement suivant : la molécule de CF₄ est prioritairement formée dans le mélange, du fait de sa très faible enthalpie de formation. Ce qui fait qu'à très basse température la quantité de fluor disponible pour réagir avec le soufre est très faible, et donc les molécules soufrées majoritaires à très basse température sont S₂F₂ et S₂. La dissociation du CF₄ se produit ensuite, environ sur la même plage de température que l'apparition du SF₂ et du CF₂. A ces deux molécules succèdent ensuite le CF, C₃ et le CS, lesquelles se dissocient ensuite en soufre, carbone et fluor atomique.

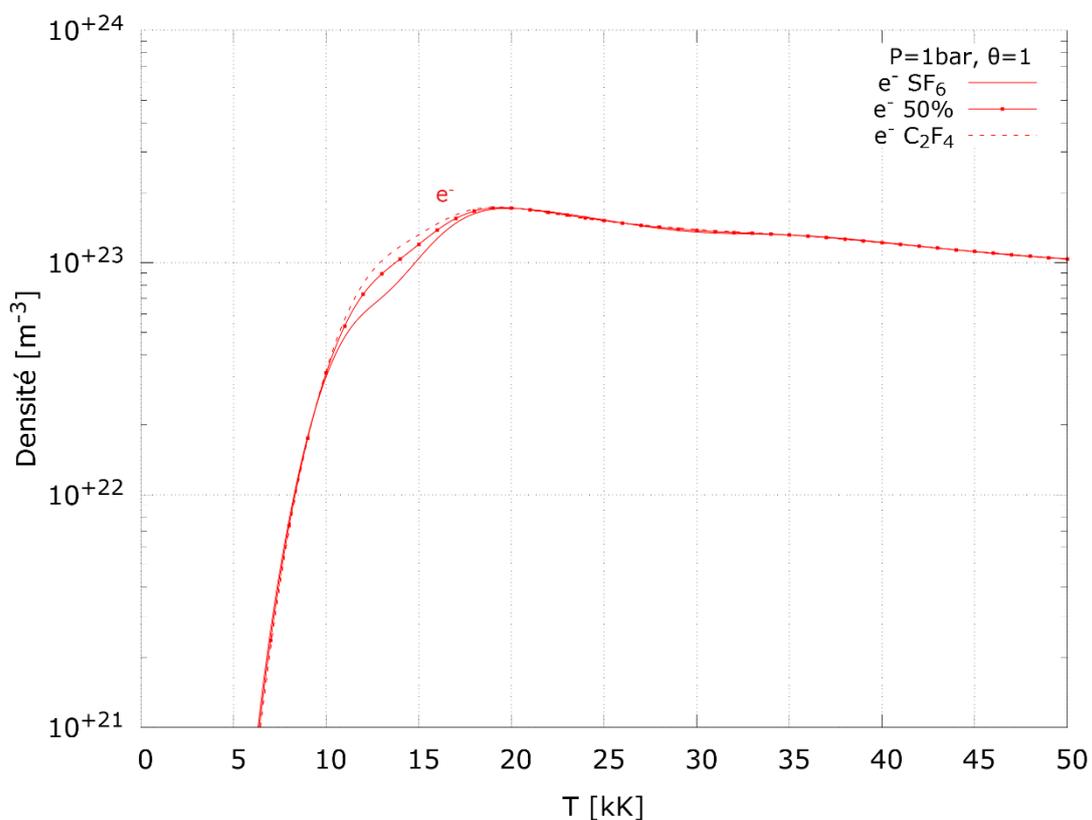


Figure 2-11 : comparaison de la densité électronique d'un plasma de SF₆ pur, C₂F₄ pur et le mélange, sous une pression de 1 bar et θ = 1.

Les figures 2-11 à 2-14 montrent les densités des ions et des électrons dans les 3 cas étudiés ici. Les densités des électrons et des ions fluorés dans le cas du mélange sont intermédiaires aux deux cas extrêmes. Les densités des ions carbonés et soufrés du mélange sont inférieures à celles des cas extrêmes, en conservant la même allure.

Il est important de noter que la composition du plasma à basse température est fortement dépendante des proportions du mélange, et qu'il est impossible d'utiliser des lois de proportionnalité pour extrapoler les propriétés à des mélanges non calculés. A haute température, lorsque les électrons et les ions dominent, cette proportionnalité est par contre applicable.

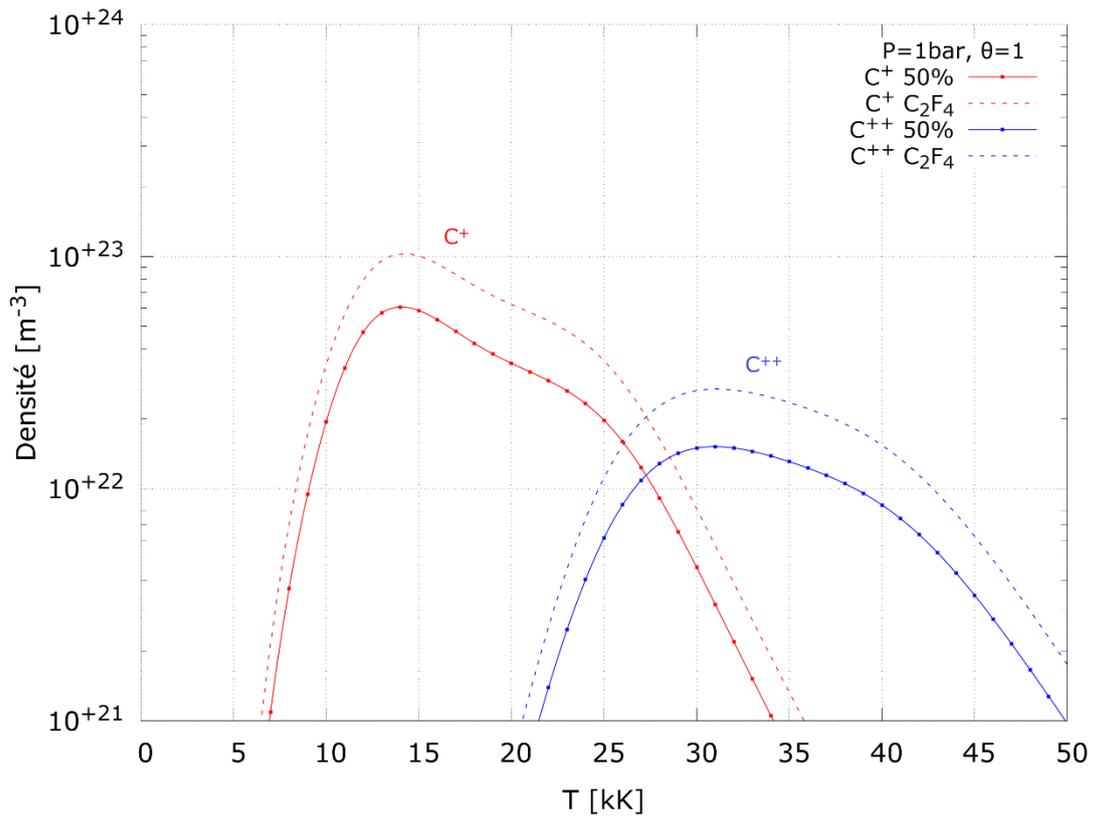


Figure 2-12: comparaison de la densité des ions issus du carbone d'un plasma de SF_6 pur, C_2F_4 pur et le mélange, sous une pression de 1 bar et $\theta = 1$.

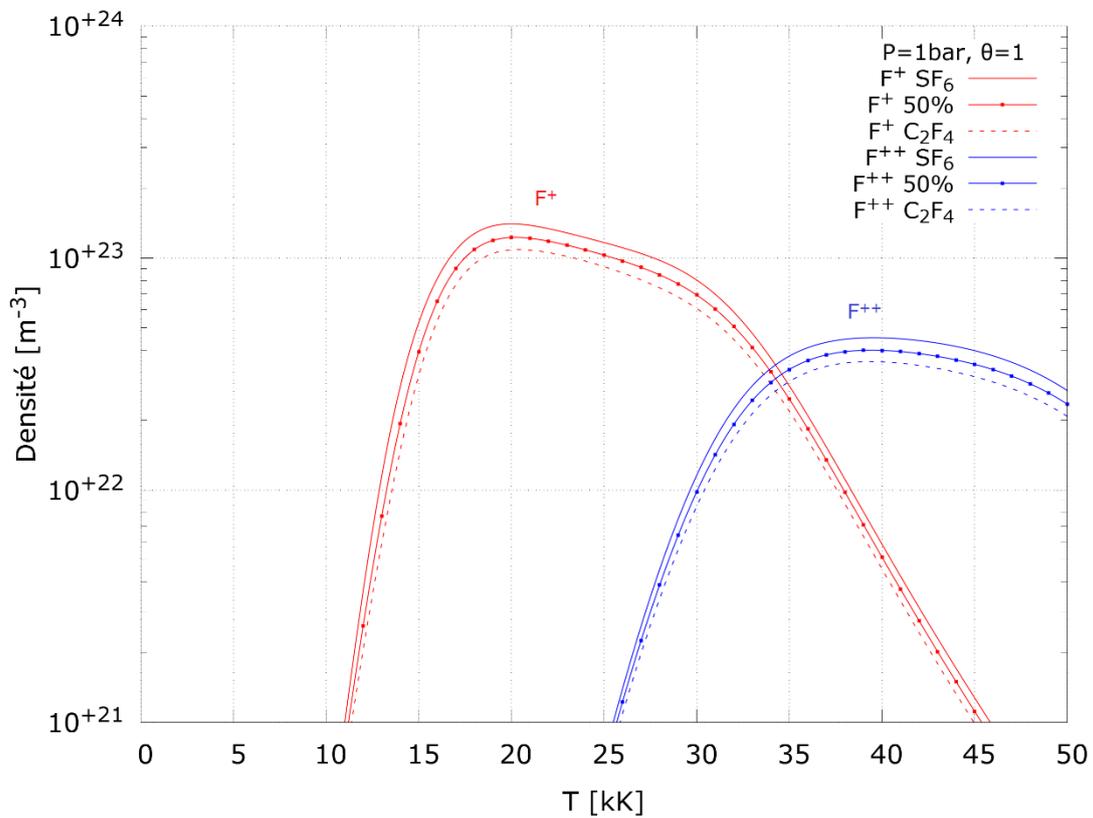


Figure 2-13: comparaison de la densité des ions issus du fluor d'un plasma de SF_6 pur, C_2F_4 pur et le mélange, sous une pression de 1 bar et $\theta = 1$.

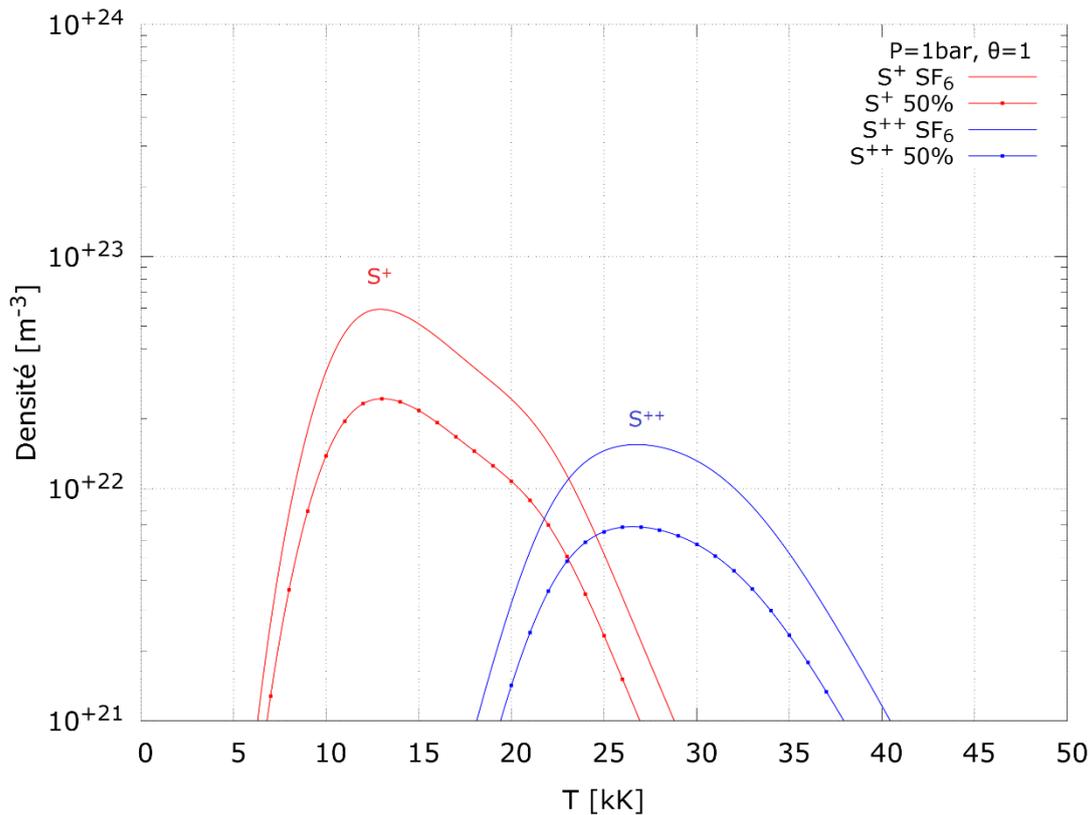


Figure 2-14: comparaison de la densité des ions issus du soufre d'un plasma de SF_6 pur, C_2F_4 pur et le mélange, sous une pression de 1 bar et $\theta = 1$.

III.2 - Modèle Collisionnel-radiatif

Nous avons calculé la composition d'un plasma de $SF_6 - C_2F_4$ en utilisant la méthode collisionnel-radiative décrite paragraphe II.3. Ici nous présentons les résultats du calcul pour le SF_6 pur sous une pression de 1 bar, en les comparant avec les résultats issus de la loi d'action de masse décrits dans la section III.1. Dans ce calcul nous avons considéré 19 espèces :

- ❖ 3 éléments : S, F, e^-
- ❖ les ions sulfurés : S^- , S^+ , S^{++} , S^{+++}
- ❖ les ions fluorés : F^- , F^+ , F^{++} , F^{+++}
- ❖ molécules : S_2 , F_2 , SF, SF_2 , SF_3 , SF_4 , SF_5 , SF_6

La liste exhaustive des taux utilisés pour ce calcul est donnée dans les tableaux Tableau 2-2 à Tableau 2-6. Dans ces tableaux la température T utilisée pour calculer le taux direct est T_e s'il y a au moins un électron et T_h sinon. Les taux recensés mais non utilisés dans ce calcul sont donnés dans l'annexe 1.

Le choix de ces processus a été dicté par les contraintes suivantes :

- ❖ assurer la prise en compte des espèces majoritaires du plasma sur toutes les plages de températures : SF_6 , SF_4 , SF_2 , SF, F_2 , S_2 , S, F, e^- , S^+ , F^+ .
- ❖ avoir au moins deux processus chimiques pour chaque espèce prise en compte.
- ❖ permettre la convergence du calcul jusqu'à une température de 5000K environ, et jusqu'à la température maximale de 50kK.

Processus	A	B	C	Source
$F + F^+ = F + F$	3,63E-07	0,00E+00	0,00E+00	[51]
$F + S = SF + e$	5,08E-09	0,00E+00	4,64E+03	[2]
$SF_5 + F_2 = SF_6 + F$	2,63E-11	0,00E+00	2,44E+03	[52]
$F^+ + S_2 = S + S^+ + F$	3,00E-10	0,00E+00	0,00E+00	[41]
$F^+ + SF = S^+ + F + F$	3,00E-10	0,00E+00	0,00E+00	[41]
$F + F = F + e + F$	1,00E-11	0,00E+00	4,00E+04	[52]
$S + F = S + e + F$	4,23E-12	5,00E-01	2,41E+04	[52]
$SF_4 + F = SF_3 + F_2$	6,61E-14	0,00E+00	1,01E+03	[52]
$SF_5 + SF_5 = SF_4 + SF_6$	1,66E-11	0,00E+00	8,55E+02	[52]
$SF_5 + F_2 = SF_6 + F$	2,63E-11	0,00E+00	2,44E+03	[52]
$F + F + F = F_2 + F$	5,40E-35	0,00E+00	0,00E+00	[52]
$F + S + F = SF + F$	2,80E-34	0,00E+00	0,00E+00	[52]
$S + S + F = S_2 + F$	4,50E-34	0,00E+00	0,00E+00	[52]
$S^+ + S + F = S_2 + F$	6,32E-20	-2,50E+00	0,00E+00	[52]
$F + S^+ + F = SF + F$	7,32E-20	-2,50E+00	0,00E+00	[52]
$F^+ + F + F = F_2 + F$	8,18E-20	-2,50E+00	0,00E+00	[52]
$F^+ + S + F = SF + F$	7,30E-20	-2,50E+00	0,00E+00	[52]

Tableau 2-2 : taux de réactions utilisés pour le calcul de composition d'un plasma de SF_6 par la méthode CR.
Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/k_B T)$ avec T en K

Processus	A	B	C	Source
$e + F = F + e + e$	1,62E-07	-4,36E-01	1,29E+01	[53]
$F_2 + e = F + F$	3,05E-09	-8,70E-01	0,00E+00	[53]
$e + SF_6 = F + SF_5$	2,45E-09	-7,50E-01	0,00E+00	[53]
$e + F_2 = F + F$	3,05E-09	-8,70E-01	0,00E+00	[53]
$F_2 + e = F + F + e$	1,18E-08	0,00E+00	5,77E+00	[53]
$SF + e = S + F + e$	6,20E-08	0,00E+00	9,00E+00	[53]
$SF_2 + e = SF + F + e$	4,54E-08	0,00E+00	9,00E+00	[53]
$SF_3 + e = SF_2 + F + e$	8,60E-08	0,00E+00	9,08E+00	[53]
$SF_4 + e = SF_3 + F + e$	6,20E-08	0,00E+00	9,00E+00	[53]
$SF_5 + e = SF_4 + F + e$	1,46E-07	0,00E+00	9,00E+00	[53]
$SF_6 + e = SF + F_2 + F + F + F + e$	1,50E-09	0,00E+00	2,60E+01	[53]
$SF_6 + e = SF_2 + F_2 + F + F + e$	2,30E-08	0,00E+00	2,39E+01	[53]
$SF_6 + e = SF_3 + F + F + F + e$	2,50E-08	0,00E+00	3,35E+01	[53]
$SF_6 + e = SF_4 + F + F + e$	9,00E-09	0,00E+00	1,34E+01	[53]
$SF_6 + e = SF_5 + F + e$	1,50E-07	0,00E+00	5,00E+00	[53]
$F + e = F^+ + e + e$	1,30E-08	0,00E+00	1,65E+01	[53]
$S + e = S^+ + e + e$	1,40E-07	0,00E+00	9,00E+00	[53]
$SF_6 + e = F^+ + SF_4 + F + e + e$	1,20E-08	0,00E+00	3,21E+01	[53]
$SF_6 + e = S^+ + F_2 + F + F + F + F + e + e$	1,40E-08	0,00E+00	3,99E+01	[53]
$SF_4 + F_2 = SF_5 + F$	7,00E-15	0,00E+00	0,00E+00	[53]
$S + F_2 = SF + F$	7,00E-15	0,00E+00	0,00E+00	[53]

Tableau 2-3: taux de réactions utilisés pour le calcul de composition d'un plasma de SF_6 par la méthode CR.
Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/k_B T)$ avec T en eV

Processus	A	B	C	D	E	Source
$F + SF = F_2 + S$	5,22E-18	1,64E+01	1,50E-04	-1,07E-08	2,23E+04	[52]
$SF_6 + SF_2 = SF_4 + SF_4$	5,22E-20	1,67E+01	1,25E-04	-8,10E-09	1,51E+04	[52]
$S_2 + F_2 = SF_2 + S$	5,22E-20	1,67E+01	9,99E-05	-5,34E-09	1,51E+04	[52]
$SF + F_2 = SF_2 + F$	5,22E-19	1,63E+01	1,47E-04	-1,05E-08	5,03E+03	[52]
$SF + SF = F_2 + S_2$	5,22E-18	1,65E+01	1,03E-04	-5,72E-09	1,25E+04	[52]
$SF + SF = S + SF_2$	5,22E-18	1,65E+01	1,03E-04	-5,72E-09	0,00E+00	[52]
$SF_2 + F_2 = SF_3 + F$	5,22E-20	1,64E+01	1,47E-04	-1,05E-08	1,51E+04	[52]
$SF_2 + SF_2 = SF_3 + SF$	5,22E-20	1,67E+01	1,03E-04	-5,71E-09	2,74E+04	[52]
$SF_2 + SF_2 = SF_4 + S$	5,22E-20	1,67E+01	1,03E-04	-5,71E-09	2,80E+04	[52]
$SF_3 + SF_3 = SF_2 + SF_4$	5,22E-18	1,65E+01	1,44E-04	-1,01E-08	0,00E+00	[52]

Tableau 2-4 : taux de réactions utilisés pour le calcul de composition d'un plasma de SF_6 par la méthode CR. Formule utilisée : Lennard-Jones : $k_D = A \times \exp(B + C \times T + D \times T^2) \times \exp(-E/T)$ avec T en K

Processus	A	B	C	D	E	Source
$e + SF_6 = F + SF_4 + F$	3,40E-11	0,00E+00	4,60E-01	-4,00E-02	0,00E+00	[53]

Tableau 2-5 : taux de réactions utilisés pour le calcul de composition d'un plasma de SF_6 par la méthode CR. Formule utilisée : Lennard-Jones : $k_D = A \times \exp(B + C \times T + D \times T^2) \times \exp(-E/T)$ avec T en eV

Processus	A	B	C	D	E	F
$S^+ + e = S^{++} + e + e$	7,25E-08	-7,04E-08	1,80E-08	5,44E-09	-4,87E-09	1,23E-09
$S^{++} + e = S^{+++} + e + e$	2,96E-08	-2,08E-08	1,18E-09	-8,91E-11	5,10E-11	8,94E-10
$F^+ + e = F^{++} + e + e$	3,32E-08	-1,28E-08	-1,56E-08	6,16E-09	4,37E-09	-1,92E-09
$F^{++} + e = F^{+++} + e + e$	1,49E-08	-6,75E-09	-4,18E-09	7,04E-10	1,39E-09	-4,95E-11

Tableau 2-6: taux de réactions utilisés pour le calcul de composition d'un plasma de SF_6 par la méthode CR. La formulation utilisée est tirée de l'article de Lennon et al. [54, p. 19]

A noter que plusieurs de ces tableaux utilisent une température en électronvolts (Tableau 2-3 et Tableau 2-5). Dans ce cas la conversion se fait avec la constante de Boltzmann $1 \text{ eV}/k_B = 11\,605\text{K}$.

La figure 2-15 présente la composition d'un plasma de SF_6 , à $\theta = 1$ (équivalent à l'ETL), calculée avec la méthode CR. Les figures 2-16 et 2-17 montrent la comparaison des densités obtenues à $\theta = 1$ avec la loi d'action de masse par rapport à celles calculées avec le code CR. La figure 2-16 montre le détail des densités des ions, des atomes et des électrons, et la figure 2-17 détaille les densités des molécules. Dans ces deux figures les densités issues de la méthode collisionnelle-radiative sont indiquées par les carrés, alors que les densités issues de la loi d'action de masse sont en lignes pleines. L'accord entre les deux méthodes est concluant. On observe cependant que la densité de S^{+++} est plus élevée à haute température à cause de l'absence de S^{++++} dans le calcul avec la méthode CR. Les densités de plusieurs ions à hautes températures sont aussi légèrement perturbées par ce phénomène, bien que la densité d'électrons ne soit pas affectée.

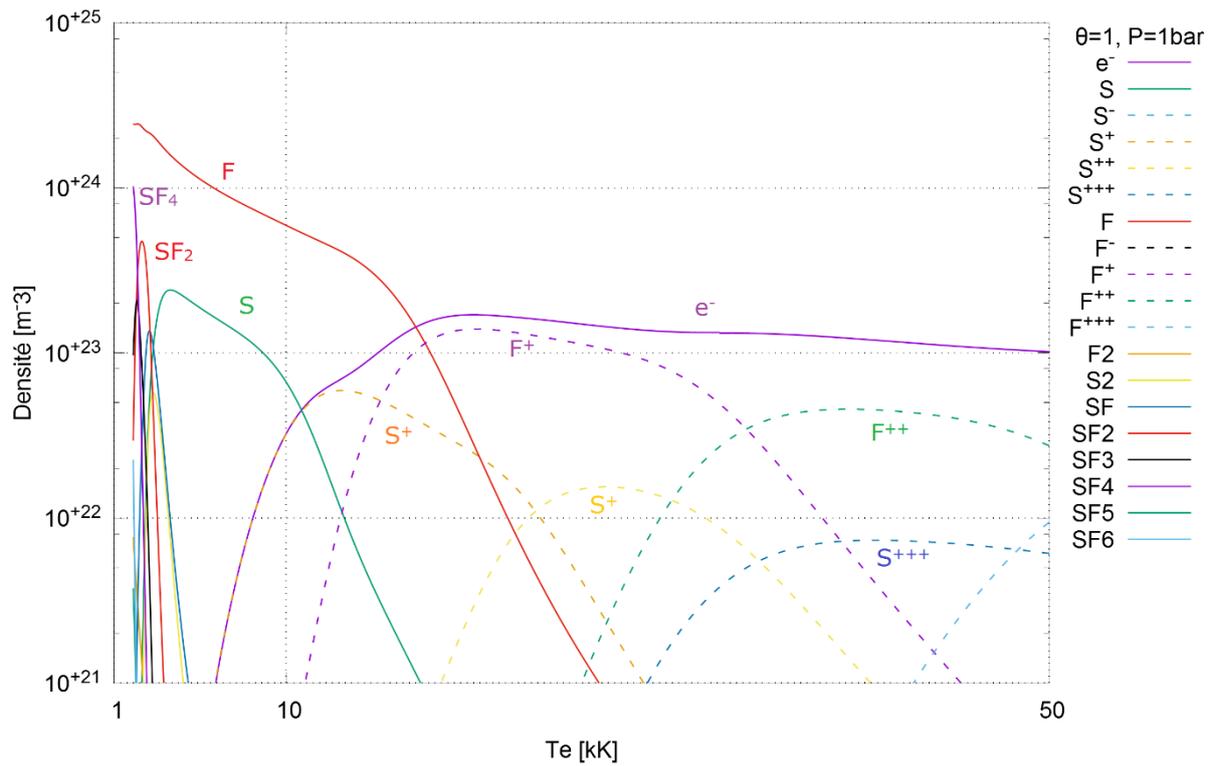


Figure 2-15 : composition d'un plasma de SF_6 pur à $\theta = 1$, sous une pression de 1 bar, calculée avec la méthode collisionnelle-radiative.

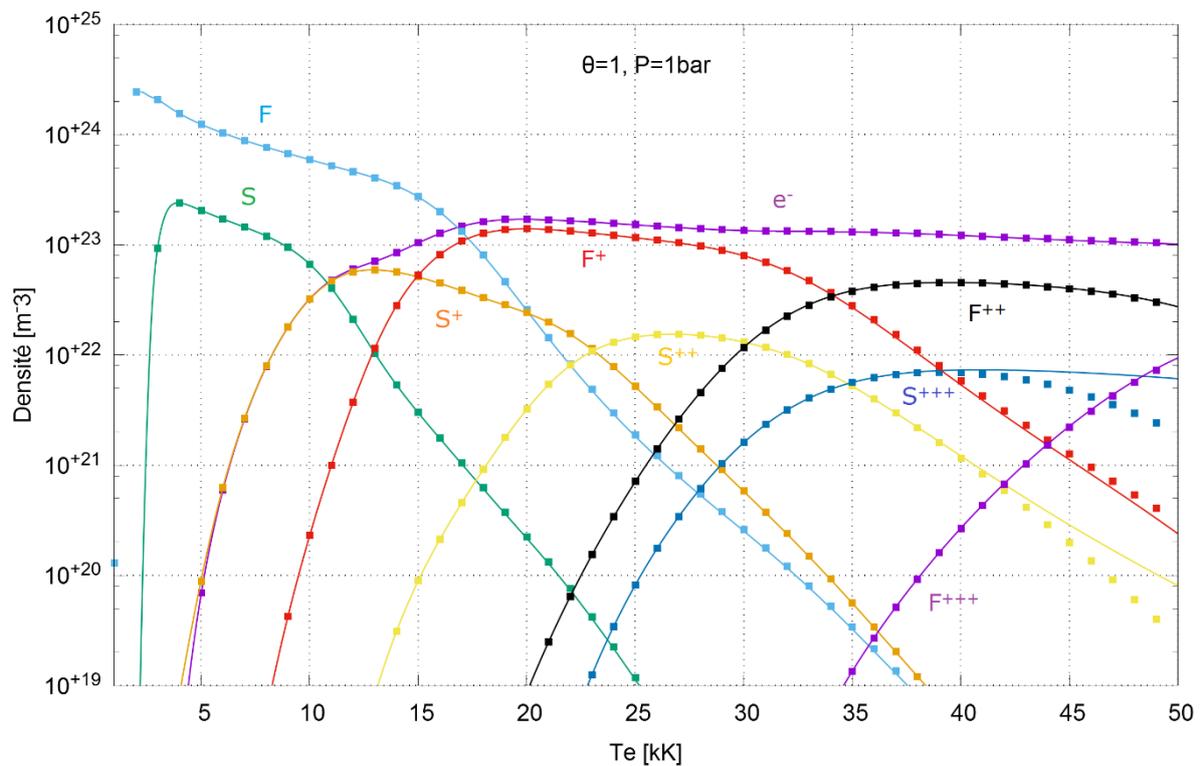


Figure 2-16 : comparaison des densités des espèces monoatomiques obtenues avec la loi d'action de masse et la méthode collisionnelle-radiative, à $\theta = 1$ et sous une pression de 1 bar.

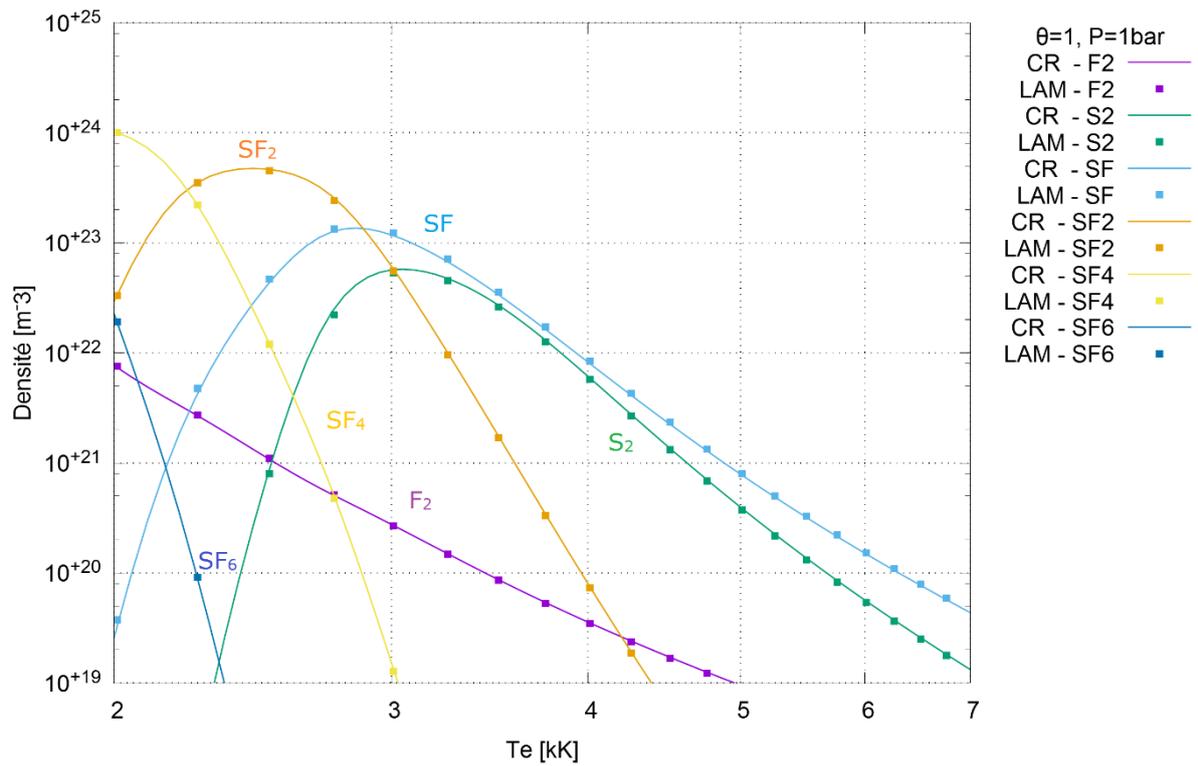


Figure 2-17 : comparaison des densités des espèces polyatomiques obtenues avec la loi d'action de masse et la méthode collisionnelle-radiative, à $\theta = 1$ et sous une pression de 1 bar.

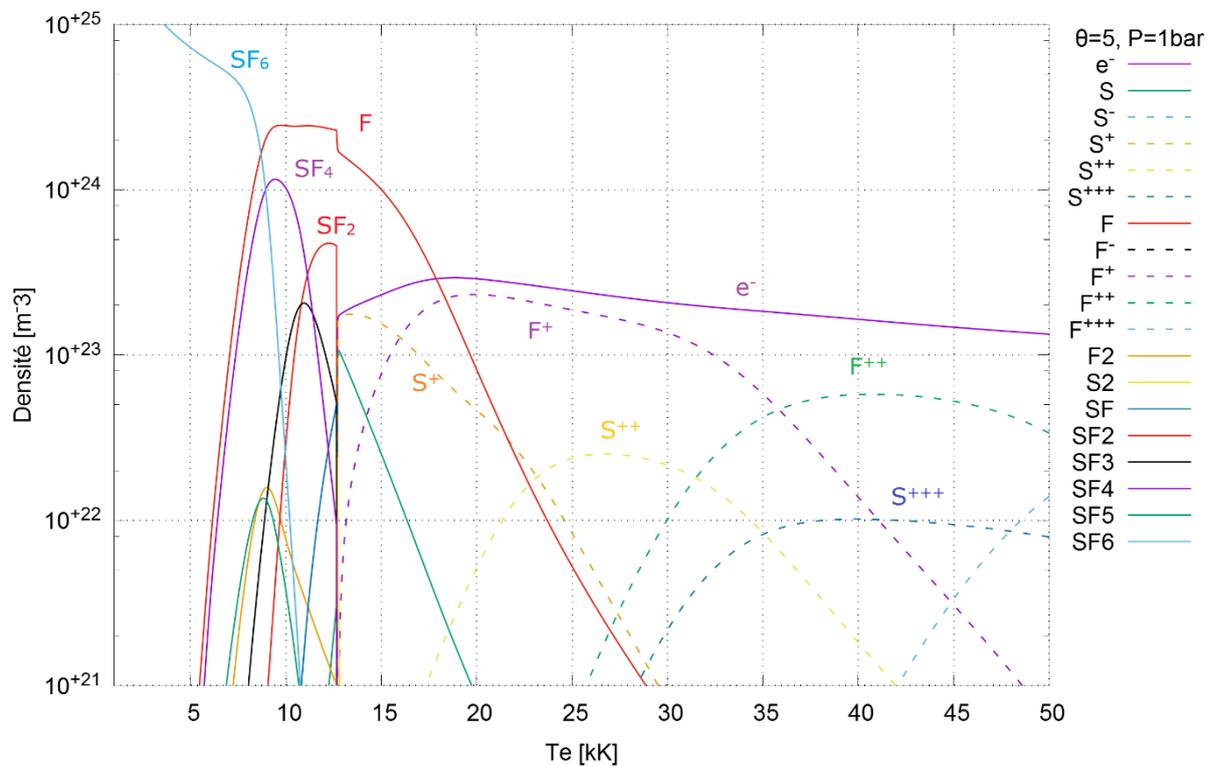


Figure 2-18: composition d'un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 5$, sous une pression de 1 bar, calculée avec la méthode collisionnelle-radiative.

La figure 2-18 présente la composition d'un plasma de SF_6 , calculée avec la méthode CR, avec $\theta = 5$, et la figure 2-19 présente les densités de certaines espèces issues du code CR et comparées avec les valeurs obtenues avec la loi d'action de masse. La principale différence entre le modèle CR et la loi d'action de masse se manifeste par l'apparition d'une « transition » relativement abrupte pour une température T_e d'environ 12kK. Le graphique donnant la densité du F (au milieu à gauche dans la figure 2-19) illustre bien ce phénomène : les densités obtenues avec le code CR passent brusquement du cas 2 de la loi d'action de masse à basse température au cas 1 à plus haute température.

Cette transition permet de tirer quelques conclusions concernant les hypothèses portées par les deux cas extrêmes de cette étude (cas 1 et 2 de la loi d'action de masse). Le cas 2 reproduit l'évolution des densités des espèces à basse température, alors que le cas 1 est cohérent avec le comportement de la composition à haute température.

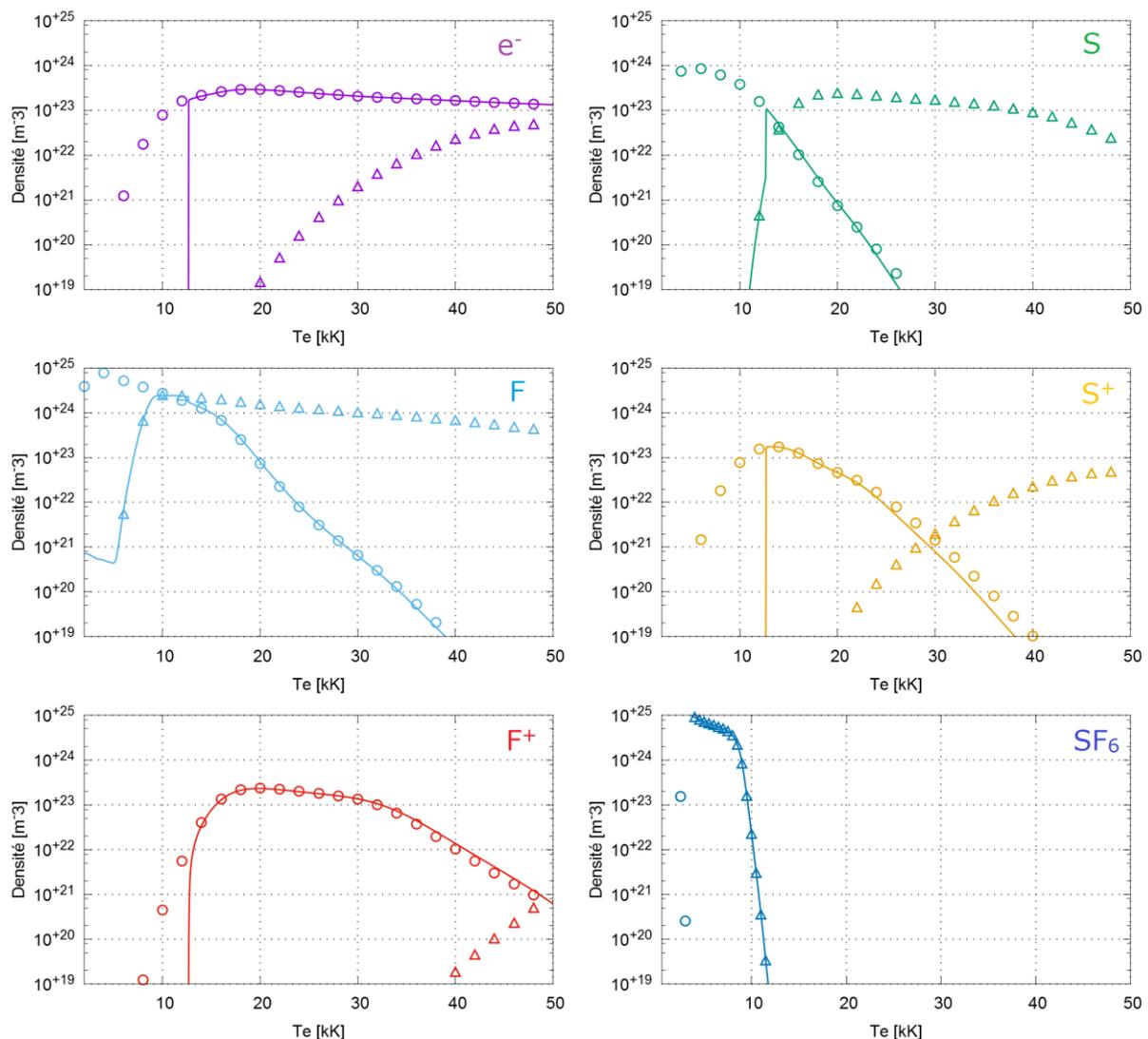


Figure 2-19 : comparaison de certaines densités obtenues avec la loi d'action de masse et la méthode collisionnelle-radiative, pour $\theta = 5$ et sous une pression de 1 bar. — = CR, o = LAM cas 1, Δ = LAM cas 2.

Les graphiques ci-dessus décrivent bien le fait qu'à basse température, le système décrit est dominé par les collisions des lourds, ce qui correspondant au cas 2 de la loi d'action de masse. A plus haute température, le système est dominé par les collisions des ions et électrons (cas 1).

Cette transition a aussi un effet purement numérique. En effet, les propriétés du plasma sont directement liées aux densités, cette transition apparaîtra donc aussi dans les propriétés thermodynamiques et les coefficients de transport (voir plus loin). Or l'élaboration des modèles MHD demandent des données d'entrée continues et stables. Les résultats issus du code CR ne pourront donc pas être utilisés comme banque de données initiale de modèles MHD 2T.

La figure 2-19 met en avant le fait que les deux cas extrêmes étudiés (cas 1 et 2 de la loi d'action de masse) ont chacun un domaine d'application à haute et à basse T où ils reproduisent relativement correctement la physique et l'évolution de la composition du plasma. Toutefois, la compréhension de la transition entre ces deux cas serait essentielle pour décrire l'évolution du plasma avec la température. Une étude basée sur les travaux de Gleizes et al. [33] par exemple, où les températures de vibration et d'excitation seraient variables en fonction de la gamme de température, pourrait apporter une meilleure description du plasma. On pourra se reporter à la thèse de Baumann [55] pour une discussion plus poussée sur les calculs de composition 2T.

IV - Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux approches théoriques développées dans ce travail afin d'obtenir la composition d'un plasma en déséquilibre thermique : la Loi d'action de masse et la méthode collisionnelle-radiative. Le gaz étudié est un mélange massique de SF_6 et de C_2F_4 allant du pur SF_6 au pur C_2F_4 , dans une gamme de température allant de 300K à 50kK, pour une pression de 1 bar et un paramètre de déséquilibre allant de $\theta = 1$ à $\theta = 5$.

Les résultats présentés ont montré l'influence des différents paramètres du calcul (température, pression, déséquilibre et nature du gaz), en plus de l'influence des différentes hypothèses choisies sur les températures de peuplement des modes internes.

La composition du plasma va maintenant permettre la réalisation de calculs des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transports d'un plasma de $\text{SF}_6 - \text{C}_2\text{F}_4$.

Chapitre 3 : Calcul des propriétés thermodynamiques

L'évaluation des propriétés thermodynamiques constitue la première étape du calcul des propriétés du plasma. Elle est basée sur les disponibilités des fonctions de partitions et des densités d'espèces que nous avons déterminées au chapitre précédent. C'est au cours des années 50 que les premières publications concernant ces calculs de propriétés sont apparues [56], [57]. A partir de 1963 Yos [58], Devoto [59], Svelha [60], [61] et Pofperl [62], [63] se sont intéressés à l'étude des mélanges composés d'azote, d'oxygène, d'hydrogène et d'air. En 1982, suite à l'initiative du CNRS, Bonet et al. [64] publient une note qui recense les références bibliographiques figurant entre 1950 et 1978 et qui porte sur les propriétés thermodynamiques dans les plasmas thermiques à pression atmosphérique.

Dans les années suivantes, les premières études portant sur les plasmas hors équilibre apparaissent, avec les travaux d'Aubreton et al. sur un plasma Ar – O₂ [65], Gleizes et al. sur les plasmas SF₆ – N₂ [66], Dassanayake et Etemadi sur les mélange N – Al [67], ainsi que les travaux de Van de Sanden et al. [50] et Chen et Han [68] généralisant l'équation de Saha à deux températures.

Les années 90 voient la publication du livre « Thermal plasmas » de Boulos [69], ainsi que les travaux d'André [70] et d'Aubreton et al. [71] traitant des plasmas de N₂, et ceux de Chervy et al. [72], [73] dédiées aux mélanges SF₆ – Cu et SF₆ – C_xF_y. Les travaux de Pateyron et al. [74] sont consacrés à la projection Ar – H₂ et ceux d'Elchinger et al. [75] à la synthèse de poudre Al – N₂. Par ailleurs, les plasmas issus de la vaporisation des isolants PTFE, POM, PMMA et PA6-6 ont fait l'objet de nombreux travaux dont ceux d'Abbaoui et al. [76], de Koalaga et al. [77] et d'André [78], [79].

Depuis l'année 2000, les travaux de Capitelli et al. [80] traitant de la théorie 2T ont été publiés, avec d'autres études comme celles de Fretton et al. [21], Hingana [81] et Aubreton et al. [82], [83] pour des plasmas d'argon, d'air et des mélanges Cu – Ar et Ar – He – H₂. Les plasmas de C_wH_xO_yN_z furent traités par Colombo et al. [84]–[86], Ghorui et al. [30], [87] et Capitelli et al. [80], [88], [89].

Dans ce chapitre, nous exposons d'abord les expressions permettant de calculer les propriétés thermodynamiques, à savoir : la densité de masse ρ , l'énergie libre de Helmholtz F , l'enthalpie libre de Gibbs G , l'entropie S , l'enthalpie H et la chaleur spécifique à pression constante C_p dans le cas d'un plasma en déséquilibre thermique. Les résultats de ces calculs sont ensuite présentés, sur la base des calculs de composition réalisés dans le Chapitre 2.

I - Définition des propriétés thermodynamiques

Dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermique, il n'est pas évident de développer une approche thermodynamique permettant d'accéder à des expressions analytiques simples pour l'ensemble des propriétés thermodynamiques. En effet, outre la présence de deux sous-systèmes ayant des températures cinétiques différentes (gaz d'électrons à T_e et gaz de particules lourdes à T_h), le peuplement des niveaux internes est lui aussi piloté par des

températures variables (états électroniques à T_{ex} , états vibrationnels à T_v et rotationnels à T_{rot}) entre T_e et T_h . Face à ce problème, nous avons choisi de limiter nos calculs 2T aux propriétés réellement utiles au développement de modèles hydrodynamiques, à savoir la densité de masse ρ , l'enthalpie massique H et la chaleur spécifique à pression constante C_p .

I.1 - Densité de masse

La densité de masse, ou masse volumique, est une grandeur qui intervient dans les équations de la mécanique des fluides. Elle mesure la quantité de masse contenue dans un mètre cube de plasma et s'exprime en $kg.m^{-3}$. Pour un plasma comprenant N_e espèces chimiques i de masse m_i (kg) et de densités n_i (m^{-3}), la densité de masse ρ à 2T s'écrit :

$$\rho(T_e, \theta) = \sum_{i=1}^{N_e} n_i(T_e, \theta) m_i \quad 3-1$$

I.2 - Enthalpie

I.2.a - Enthalpie à l'équilibre thermodynamique

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie est calculée de la façon suivante :

$$H = G + TS \quad 3-2$$

L'énergie libre de Helmholtz F (en joules) est une fonction d'état qui permet de déterminer le travail mis en jeu au sein d'un système thermodynamique fermé dans une configuration où la température reste constante :

$$F = -k_B T \times \ln(Z_{tot}(T)) \quad 3-3$$

Où Z_{tot} est la fonction de partition totale du système, exprimée de la façon suivante :

$$\begin{aligned} Z_{tot}(T) &= \prod_{i=1}^{N_e} \frac{(Q_{tot,i})^{n_{i,p}}}{n_{i,p}!} = \prod_{i=1}^{N_e} \frac{(Q_{trans,i})^{n_{i,p}} (Q_{int,i})^{n_{i,p}} (Q_{reac,i})^{n_{i,p}}}{n_{i,p}!} \\ &= \prod_{i=1}^{N_e} \frac{(Q_i)^{n_{i,p}}}{n_{i,p}!} \times \exp\left(-\frac{N_i E_i^{ref}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad 3-4$$

Où $Q_{tot,i}$, $Q_{trans,i}$, $Q_{int,i}$ et $Q_{reac,i}$ sont respectivement les fonctions de partition totale, de translation, interne et de réaction définie au chapitre 2, $Q_i = Q_{trans,i} \times Q_{int,i}$, et $n_{i,p}$ le nombre de particules de l'espèce i dans le plasma. En injectant cette équation dans la formule 3-3, on obtient :

$$F = -k_B T \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} \left[\ln\left(\frac{Q_i}{n_{i,p}}\right) + 1 \right] + \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} E_i^{ref} \quad 3-5$$

L'enthalpie libre de Gibbs G est une fonction thermodynamique permettant l'étude de systèmes évoluant à température variable et pression constante. Exprimée en J , elle se présente sous la forme suivante :

$$G = F + PV = F + k_B T \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} = -k_B T \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} \ln \left(\frac{Q_i}{n_{i,p}} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} E_i^{ref} \quad 3-6$$

L'enthalpie devient donc

$$H = k_B T \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln T} + \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} E_i^{ref} \quad 3-7$$

On peut développer cette formule pour faire apparaître trois termes qui sont dans l'ordre d'apparition dans l'équation 3-8 : translation interne et réaction :

$$H = \frac{5}{2} k_B T \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} + k_B T^2 \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} \frac{\partial \ln Q_{int,i}}{\partial T} + \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} E_i^{ref} \quad 3-8$$

Les équations utilisées dans les modèles hydrodynamiques font appel aux propriétés thermodynamiques massiques. Nous allons donc réécrire la formule 3-8 à l'aide de la formulation de la densité massique $n_{i,m}$ (kg^{-1}) :

$$N_{i,m} = \frac{n_i}{\rho} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N_e} n_i m_i} \quad 3-9$$

Ce qui nous conduit à la formulation suivante pour H (en J/kg):

$$H = \frac{5}{2} k_B T \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,m} + k_B T^2 \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,m} \frac{\partial \ln Q_{int,i}}{\partial T} + \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,m} E_i^{ref} \quad 3-10$$

Les travaux récents concernant le développement de modèles hydrodynamiques de plasmas en déséquilibre thermique font appel à deux équations couplées mais distinctes de conservation de l'énergie (une pour les électrons, une pour les lourds). Il est donc nécessaire de calculer deux propriétés séparées, une pour les lourds et une pour les électrons.

1.2.b - Enthalpie 2T des électrons

L'énergie de référence de l'électron est égale à zéro, tout comme la dérivée de sa fonction de partition interne puisque cette dernière est constante ($Q_{int,e} = 2$). Les deux derniers termes de l'équation 3-10 sont donc nuls, illustrant le fait que les électrons n'ont pas de structure interne. Leur enthalpie se limite à une composante cinétique :

$$H_e = \frac{5}{2} k_B T_e n_{e,m} \quad 3-11$$

1.2.c - Enthalpie 2T des lourds

L'enthalpie 2T des lourds peut être décomposée en la somme de trois termes : une composante de translation, une composante interne et une composante de réaction.

Composante de translation : le terme de translation en $5/2k_B T \sum n_{i,m}$ est simplement associé à T_h puisqu'il est associé à l'énergie cinétique des particules.

Composante interne : cette composante est plus délicate à transposer à $2T$ à cause de la dérivée de la fonction de partition interne en fonction de la température. Nous avons néanmoins choisi de conserver la formulation précédente (3-10), avec $T = T_h$. L'incertitude liée à ce terme n'est pas problématique puisque la contribution de cette composante est nettement plus faible que celle des deux autres.

Composante de réaction : ce terme dépend uniquement des énergies de référence E_{ref}^i utilisées (supposées indépendantes de la température) et des densités massiques $n_{i,m}$. On le conserve donc tel quel.

En suivant ce raisonnement, on peut écrire l'enthalpie des particules lourdes sous la forme :

$$H_h = \frac{5}{2}k_B T_h \sum_{i \neq e}^{N_e} n_{i,m} + k_B T_h^2 \sum_{i \neq e}^{N_e} n_{i,m} \frac{\partial \ln Q_{int,i}}{\partial T_h} + \sum_{i \neq e}^{N_e} n_{i,m} E_{ref}^i \quad 3-12$$

I.3 - Chaleur spécifique à pression constante

Par définition, la chaleur spécifique est égale à la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever la température du milieu d'un degré. Elle représente la capacité d'un système à emmagasiner la chaleur. Si le système est soumis à une pression constante, on définit la chaleur spécifique à l'ETL à partir de la variation d'enthalpie :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad 3-13$$

Dans le cas $2T$, on trouve deux types d'écritures pour la chaleur spécifique. Cependant, puisque le modèle pour lequel la banque est constituée utilise deux équations de conservation de l'énergie, nous définissons deux contributions, une pour les électrons et une pour les lourds :

$$C_{Pe} = \left(\frac{\partial H_e}{\partial T_e} \right)_P \quad 3-14$$

$$C_{Ph} = \left(\frac{\partial H_h}{\partial T_h} \right)_P \quad 3-15$$

En pratique, la chaleur spécifique est obtenue au moyen d'une dérivation numérique :

$$C_{Pe} \approx \frac{\Delta H_e}{\Delta T_e} = \frac{H_e(T_e + \Delta T_e/2) - H_e(T_e - \Delta T_e/2)}{\Delta T_e} \quad 3-16$$

$$C_{Ph} \approx \frac{\Delta H_h}{\Delta T_h} = \frac{H_h(T_h + \Delta T_h/2) - H_h(T_h - \Delta T_h/2)}{\Delta T_h} \quad 3-17$$

I.4 - Entropie

L'entropie est une fonction d'état extensive déduite de l'enthalpie libre de Gibbs. La différentielle cette dernière s'exprime de la façon suivante :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i dn_{i,p} \quad 3-18$$

Dans le cas d'un système à pression et température constante, cela revient à :

$$dG = \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i dn_{i,p} \quad 3-19$$

D'où

$$G = \sum_{i=1}^{N_e} \mu_i \cdot n_{i,p} \quad 3-20$$

L'entropie (en $J \cdot K^{-1}$) est déduite de la relation précédente :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_{i,p}} = k_B \sum_{i=1}^{N_e} n_{i,p} \left[\ln\left(\frac{Q_i}{n_{i,p}}\right) + \frac{\partial \ln Q_i}{\partial \ln T} \right] \quad 3-21$$

Comme précédemment, on définit deux contributions pour l'enthalpie libre massique (exprimée en $J \cdot kg^{-1}$), une électronique et une pour les lourds :

$$G_e = \mu_e \cdot n_{e,m} \quad 3-22$$

$$G_h = \sum_{i \neq e}^{N_e} \mu_i \cdot n_{i,m} \quad 3-23$$

Dans notre cas les entropies (cette fois-ci exprimées en massique : $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$) sont obtenues directement par dérivation linéaire de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$S_{h,m} = \left(\frac{\partial G_e}{\partial T_e}\right)_P \quad 3-24$$

$$S_{h,m} = \left(\frac{\partial G_h}{\partial T_h}\right)_P \quad 3-25$$

En pratique, l'entropie est obtenue au moyen d'une dérivation numérique :

$$C_{Pe} \approx \frac{\Delta G_e}{\Delta T_e} = \frac{G_e(T_e + \Delta T_e/2) - G_e(T_e - \Delta T_e/2)}{\Delta T_e} \quad 3-26$$

$$C_{Ph} \approx \frac{\Delta G_h}{\Delta T_h} = \frac{G_h(T_h + \Delta T_h/2) - G_h(T_h - \Delta T_h/2)}{\Delta T_h} \quad 3-27$$

Maintenant que nous avons défini les propriétés thermodynamiques et leurs expressions, nous allons exposer les résultats issus de nos calculs et les commenter.

II - Résultats et discussions

II.1 - Résultats issus de la loi d'action de masse

II.1.a - Densité de masse

La figure 3-1 met en évidence l'influence du paramètre θ sur la densité de masse selon les deux hypothèses de calcul de la composition exposées dans le chapitre 1. La densité de masse décroît lorsque la température T_e croît, à cause de la raréfaction du gaz. Ce phénomène est visible dans la loi des gaz parfaits $P = n_e k_B T_e + \sum n_{i \neq e} k_B T_h$, qui à pression constante implique que n_i varie en $1/T_i$. De plus, la dissociation de molécules en atomes contribue à cette évolution. On observe trois phases : une à basse température où la densité de masse décroît très rapidement, une deuxième phase où la densité de masse décroît toujours mais moins rapidement, une dernière phase à haute température où la densité de masse diminue plus lentement. On peut observer que les transitions entre deux phases correspondent aux transitions d'un plasma de molécules vers un plasma d'atomes, puis d'un plasma d'atomes vers un plasma d'ions atomiques.

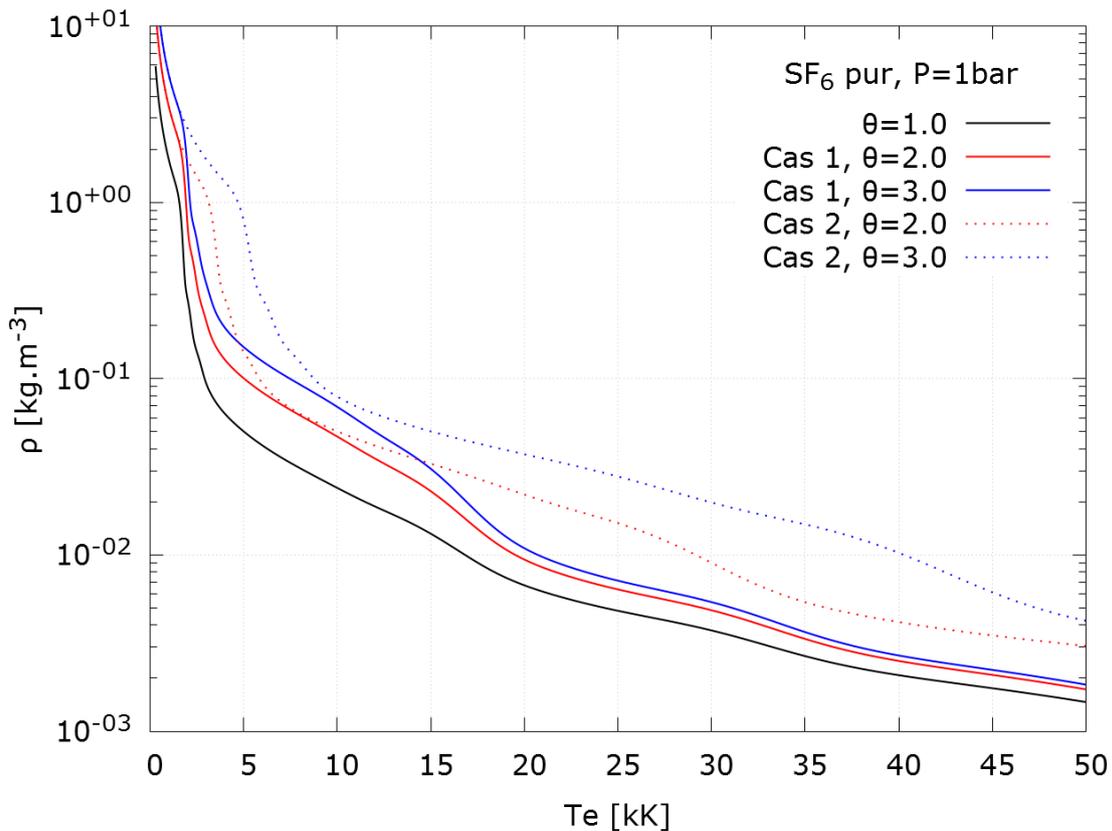


Figure 3-1 : densité de masse d'un plasma de SF6 pur : influence de θ selon les deux hypothèses de calcul de la composition.

La densité de masse est proportionnelle à la densité de particules de plasma. Ainsi lorsque θ augmente, on retrouve le comportement observé pour la composition dans le chapitre 2, à savoir une augmentation dans le cas 1 et un décalage vers les hautes températures dans le cas 2.

Dans la figure 3-2 est présentée la densité de masse d'un plasma de SF₆-CF₄ sous une pression d'1 bar et dans le cas $\theta = 1$ (équilibre). Cette figure expose l'influence du mélange sur la densité de masse. A basse température, la densité de masse à 100% et 50% de C₂F₄ se confondent, ce que l'on explique par la composition du mélange 50-50 très proche de la composition 100% C₂F₄, jusqu'à sa dissociation en atomes, où les deux courbes se séparent. Avant cette séparation, elles sont inférieures à la densité de masse du 100% SF₆ à très basse température à cause de la différence de masse entre le CF₄ ($m_{CF_4} = 84u$) et celle du SF₆ ($m_{SF_6} = 146u$). La dissociation du SF₆ se produisant à une température plus faible que la dissociation du CF₄, la brusque décroissance de la densité de la molécule de CF₄ se produit à une température plus élevée, ce qui explique que les densités de masse à 100% et 50% de C₂F₄ soient plus élevées que celle du 100% SF₆ jusqu'à la dissociation en atomes. A partir de ce phénomène, les trois courbes se séparent nettement, la densité de masse étant la plus élevée pour le 100% SF₆ et la plus faible pour le 100% C₂F₄, et la densité de masse du 50-50 est intermédiaire à ces deux valeurs. Cet état de fait se prolonge sur toute la gamme de température, et est dû à la composition du plasma. A 100% de SF₆, le gaz se compose d'un atome de soufre ($m_S = 32u$) pour six atomes de fluor ($m_F = 18u$), soit une masse moyenne de $\overline{m_{SF_6}} = (32 + 6 \times 18)/7 = 20u$, alors que pour 100% C₂F₄, et pour une haute température, le gaz se compose de deux atomes de carbone ($m_C = 12u$) pour 4 atomes de fluor ($m_F = 18u$), et donc la masse moyenne par atomes est de $\overline{m_{C_2F_4}} = (2 \times 12 + 4 \times 18)/6 = 16u$. Cette différence de masse explique la différence de densité de masse. Le même raisonnement permet d'expliquer le comportement à haute température du 50-50. A très haute température, l'ionisation des atomes en ions ne fait pas varier la composition en particules lourdes du gaz, et le comportement décrit plus haut se maintient. La diminution de la densité de masse à ces températures s'explique par la raréfaction du gaz.

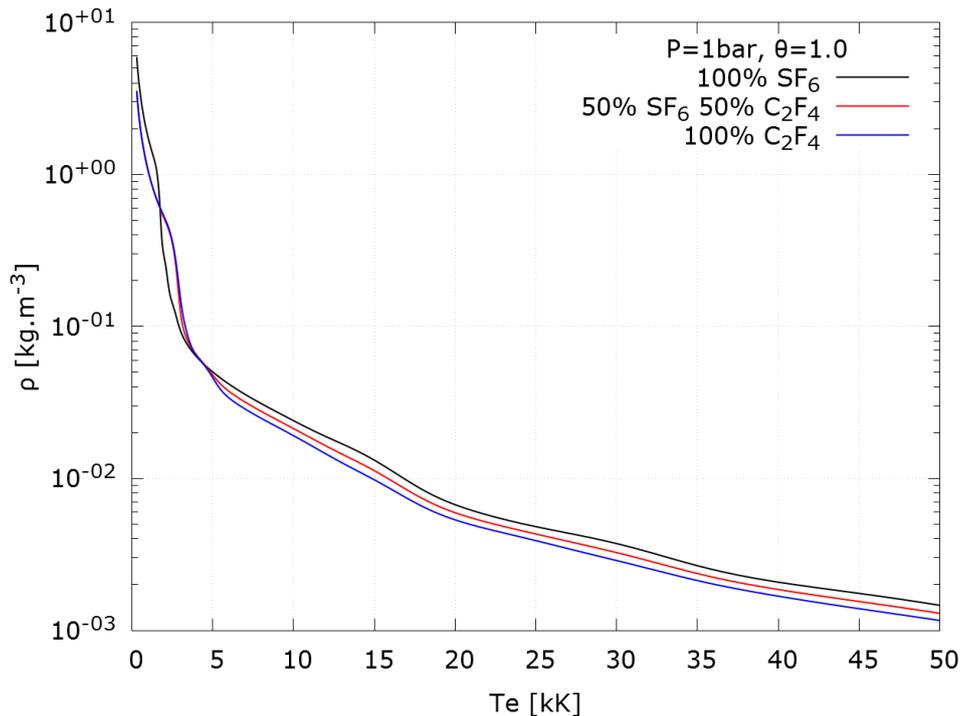


Figure 3-2 Densité de masse d'un plasma de SF₆-C₂F₄ : influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar.

II.1.b - Enthalpie

La figure 3-3 présente l'enthalpie électronique d'un plasma de SF₆ pur sous une pression de 1 bar, obtenue à partir d'une composition calculée avec la loi d'action de masse. Ce graphe met en évidence l'influence du paramètre θ sur l'enthalpie électronique dans les deux hypothèses que nous avons exposées dans le chapitre 1.

L'enthalpie électronique est fonction de la densité électronique, de la température T_e et de l'inverse de la densité de masse. Et puisque la densité électronique est continuellement croissante avec la température, l'enthalpie électronique est une fonction continue croissante. On peut remarquer que l'enthalpie électronique croît de manière plus importante lorsque la température T_e correspond à une plage d'ionisation d'une particule du plasma, phénomène créateur d'électrons.

La figure 3-5 présente l'enthalpie des lourds du SF₆ pur. L'enthalpie des lourds comprend trois contributions (translation, interne et réaction) mais ce sont les composantes de translation et de réaction qui imposent sa valeur. Celle-ci dépend de la somme des densités massiques de chaque espèce, i.e. $\sum n_i/\rho$. L'évolution de l'enthalpie des particules lourdes est donc inversement proportionnelle à la densité de masse, et donc très faible à basse température, et croissante lorsque la température augmente, de façon plus ou moins rapide selon la réactivité du milieu. Dans les plages de températures caractéristiques de l'ionisation ou de la dissociation de particules majoritaires du plasma, l'enthalpie croît de façon plus importante.

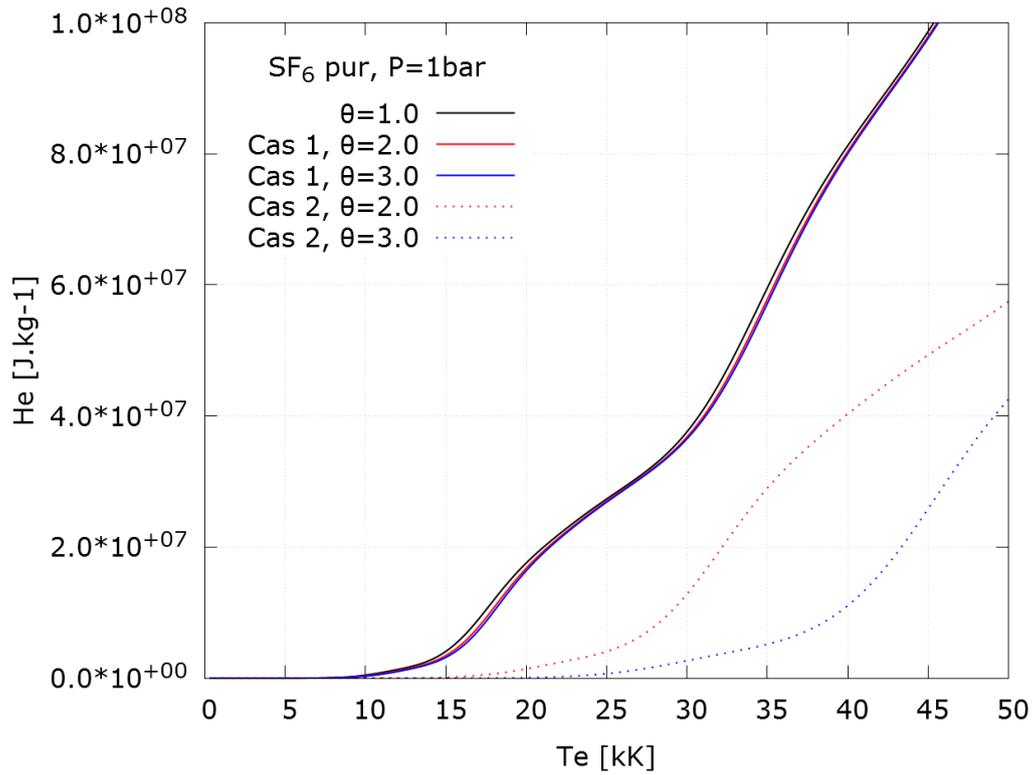


Figure 3-3 : Enthalpie électronique d'un plasma de SF_6 pur : influence de θ selon les deux hypothèses pour $P=1 bar$.

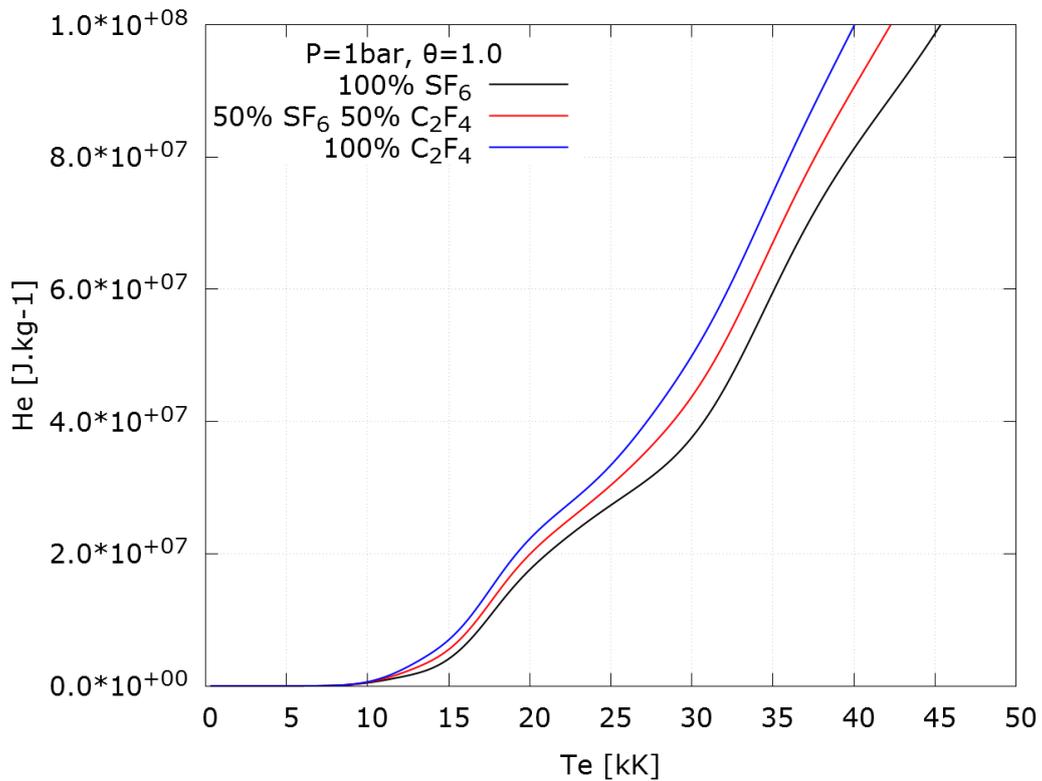


Figure 3-4: Enthalpie électronique d'un plasma de $SF_6-C_2F_4$: influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar.

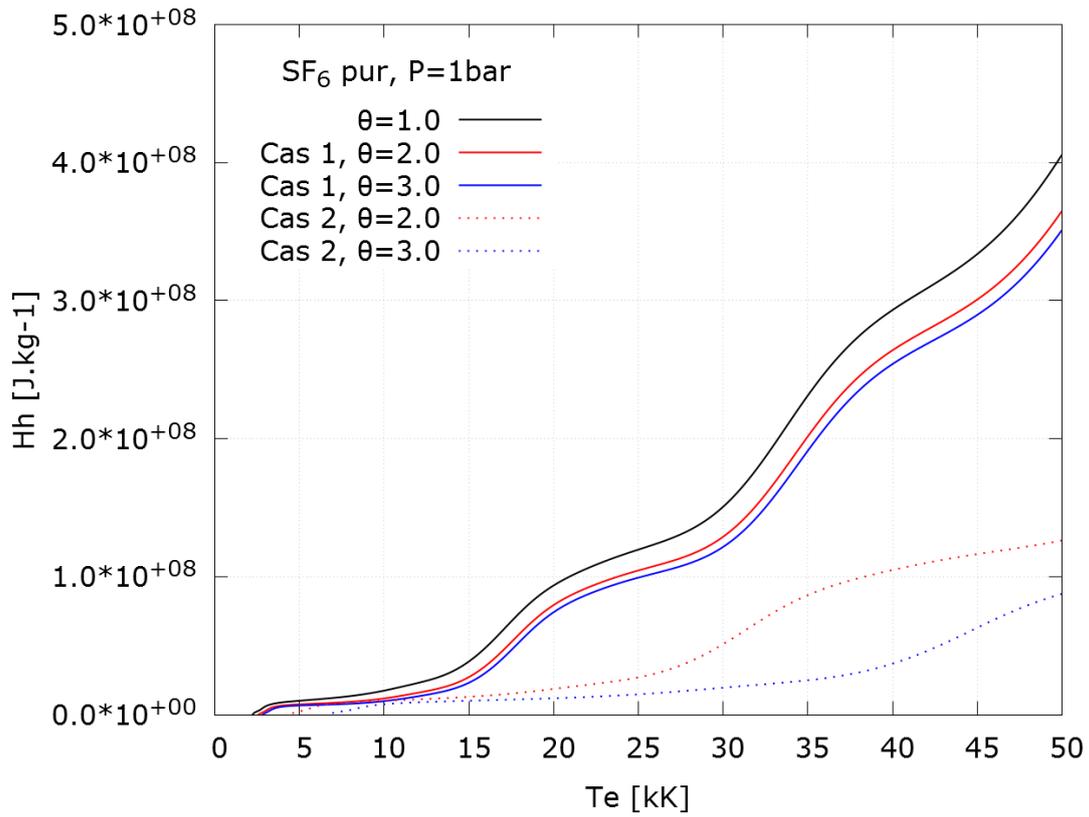


Figure 3-5 : Enthalpie des particules lourdes d'un plasma de SF_6 pur : influence de θ selon les deux hypothèses pour $P=1\text{ bar}$.

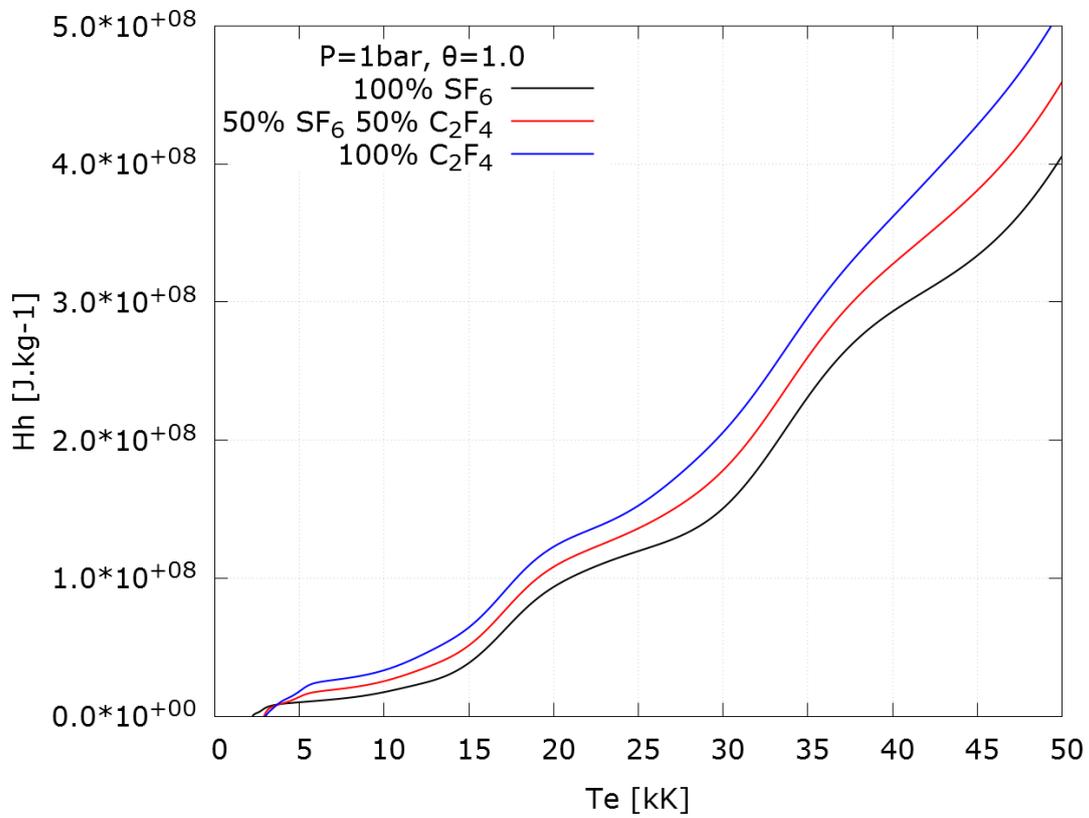


Figure 3-6 : Enthalpie des particules lourdes d'un plasma de $SF_6-C_2F_4$: influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar.

Dans le cas 1, le paramètre θ a peu d'influence sur l'enthalpie des électrons, car l'augmentation de la densité électronique totale (et donc de la densité totale) est compensée par la diminution de la densité de masse. Dans le cas de l'enthalpie des lourds, la différence constatée vient de la proportionnalité inverse de l'enthalpie à la densité de masse. Dans le cas 2 le décalage de la composition observé dans le chapitre 2 provoque un décalage vers les hautes températures dans l'évolution des deux enthalpies.

Dans la figure 3-4 est présentée l'influence du mélange sur l'enthalpie électronique d'un plasma de $\text{SF}_6\text{-CF}_4$ sous une pression de 1 bar et pour $\theta = 1$ (équilibre). Celle-ci est inversement proportionnelle à la densité de masse, et puisque la densité de masse du C_2F_4 est inférieure à celle du SF_6 , l'enthalpie électronique du C_2F_4 est supérieure à celle du SF_6 . Le même raisonnement est applicable à l'enthalpie des lourds, présentée dans la figure 3-6.

II.1.c - Capacité thermique des électrons à pression constante

La figure 3-7 présente la capacité thermique des électrons à pression constante d'un plasma de SF_6 pur sous une pression de 1 bar, obtenue à partir d'une composition calculée avec la loi d'action de masse. Ce graphe met en évidence l'influence du paramètre θ sur la capacité thermique des électrons dans les deux hypothèses que nous avons exposées dans le chapitre 1. La capacité thermique des électrons est directement issue de la dérivée de l'enthalpie électronique. En conséquence nous observons des pics aux températures correspondant aux fortes variations de l'enthalpie électronique, relatives aux ionisations successives du fluor (majoritaire par rapport au soufre). On observe également un léger pic caractéristique de l'ionisation du soufre vers 10kK. Parce que la chaleur spécifique est dérivée de l'enthalpie, l'explication de l'influence du paramètre θ (figure 3-7) et du mélange (figure 3-8) est identique à celle déjà donnée pour l'enthalpie électronique.

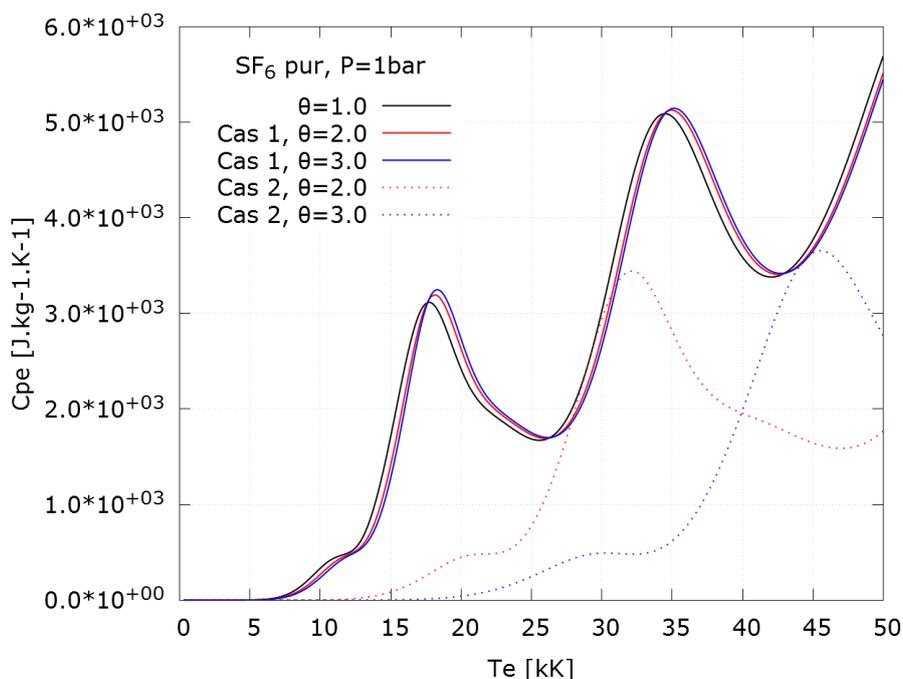


Figure 3-7 : Capacité thermique des électrons d'un plasma de SF_6 : influence de θ selon les deux hypothèses pour $P=1$ bar.

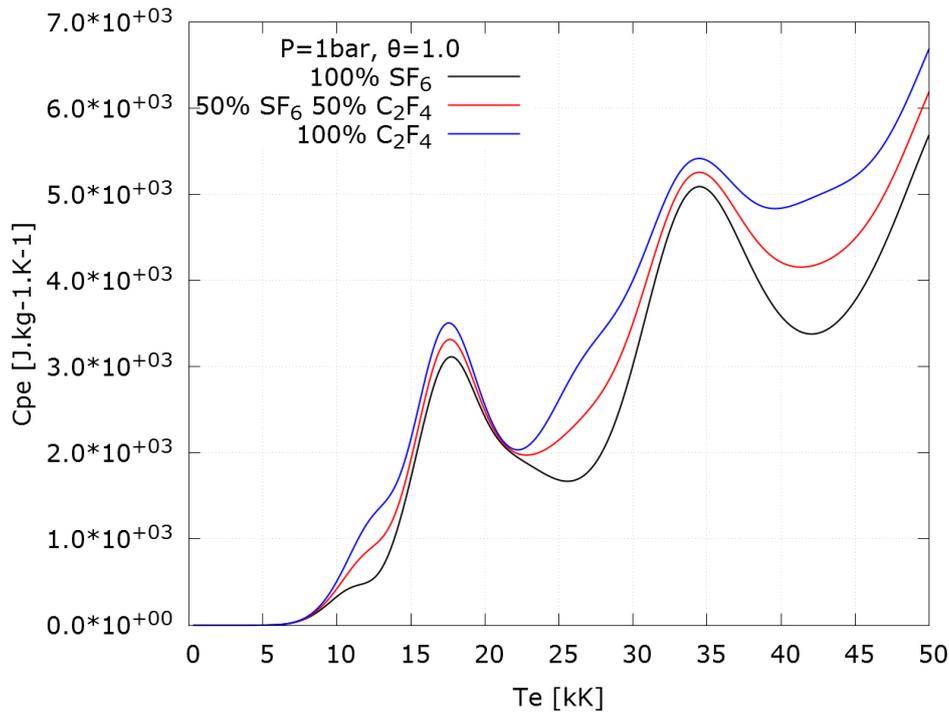


Figure 3-8 : Capacité thermique des électrons d'un plasma de SF₆-C₂F₄ : influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar.

II.1.d - Capacité thermique des lourds à pression constante

La figure 3-9 présente la capacité thermique des lourds à pression constante d'un plasma de SF₆ pur sous une pression de 1 bar, obtenue à partir d'une composition calculée avec la loi d'action de masse. Ce graphe met en évidence l'influence du paramètre θ sur la capacité thermique des lourds dans les deux hypothèses que nous avons exposées dans le chapitre 1.

On observe deux séries de pics sur la figure 3-9. La première est une série de trois pics très rapprochés à basse température, caractéristique de la dissociation du SF₆ en SF₄ à $T \cong 1800K$, puis du SF₄ en SF₂ à $T \cong 2200K$, puis du SF₂ en SF, S₂ et F₂ à $T \cong 2600K$ pour $\theta = 1$. La seconde série de pics se produit lors des ionisations successives du fluor en ions F⁺, F²⁺, etc. La capacité thermique étant la capacité du plasma à stocker de l'énergie, ces phénomènes de dissociation/association et d'ionisation/recombinaison sont caractéristiques du stockage d'énergie chimique. Dans le cas 1 la valeur maximale de chaque pic augmente lorsque θ augmente, avec un léger décalage desdits pics vers les hautes températures. Ce phénomène est la conséquence de la variation accrue de l'enthalpie des lourds lorsque θ augmente. Dans le cas 2 le décalage des densités observé dans le chapitre 1 provoque un décalage vers les hautes températures dans l'évolution de l'enthalpie des lourds, sans changer de façon notable le maximum des pics.

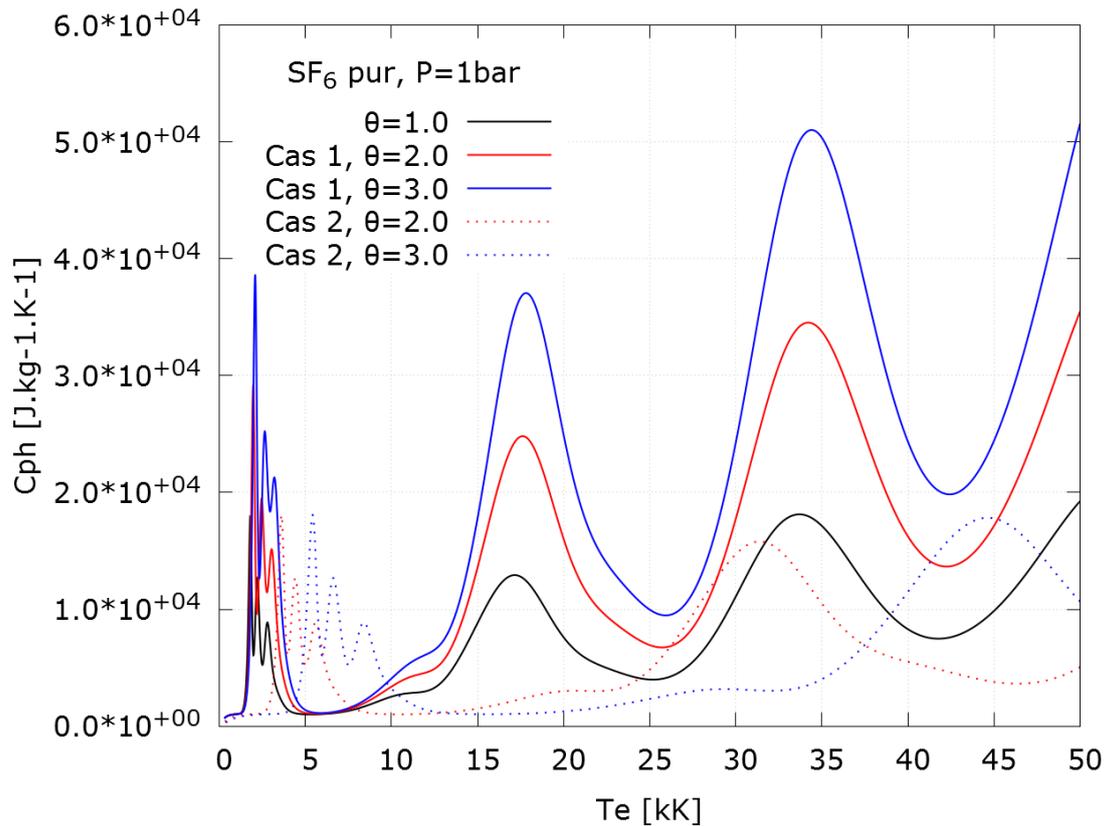


Figure 3-9 : Capacité thermique des lourds d'un plasma de SF_6 pur: influence de θ selon les deux hypothèses pour $P=1$ bar.

Dans la figure 3-10 est présentée la chaleur spécifique des lourds d'un plasma de $SF_6 - C_2F_4$ sous une pression de 1bar et pour $\theta = 1$ (équilibre). Ce graphique montre l'influence du mélange sur la chaleur spécifique des lourds, que l'on a déjà expliquée plus haut (voir l'influence du mélange sur la chaleur spécifique des électrons).

La capacité thermique des lourds du C_2F_4 à basse température montre trois pics successifs dont le premier est superposé au dernier pic du SF_6 (dissociation du SF_2). Ils sont caractéristiques respectivement de la dissociation du CF_4 , du CF_2 et du CF . Ces phénomènes se produisent à plus haute température à cause de l'énergie de dissociation plus élevée du CF_4 et des composés carbonés. Dans le cas du mélange 50-50, la composition montre la présence de CF_4 et de SF_2 . Le pic à 3000K, caractéristique de la dissociation de ces espèces, est donc plus élevé dans le cas de ce gaz. Le pic du CF_2 n'est pas visible car le mélange ne forme pas préférentiellement cette molécule d'où l'absence de pic de dissociation de cette espèce. Ce gaz se recombine ensuite en CF , associé au pic visible à 5000K, mais en quantité plus faible que pour du pur C_2F_4 , d'où la différence de maximum.

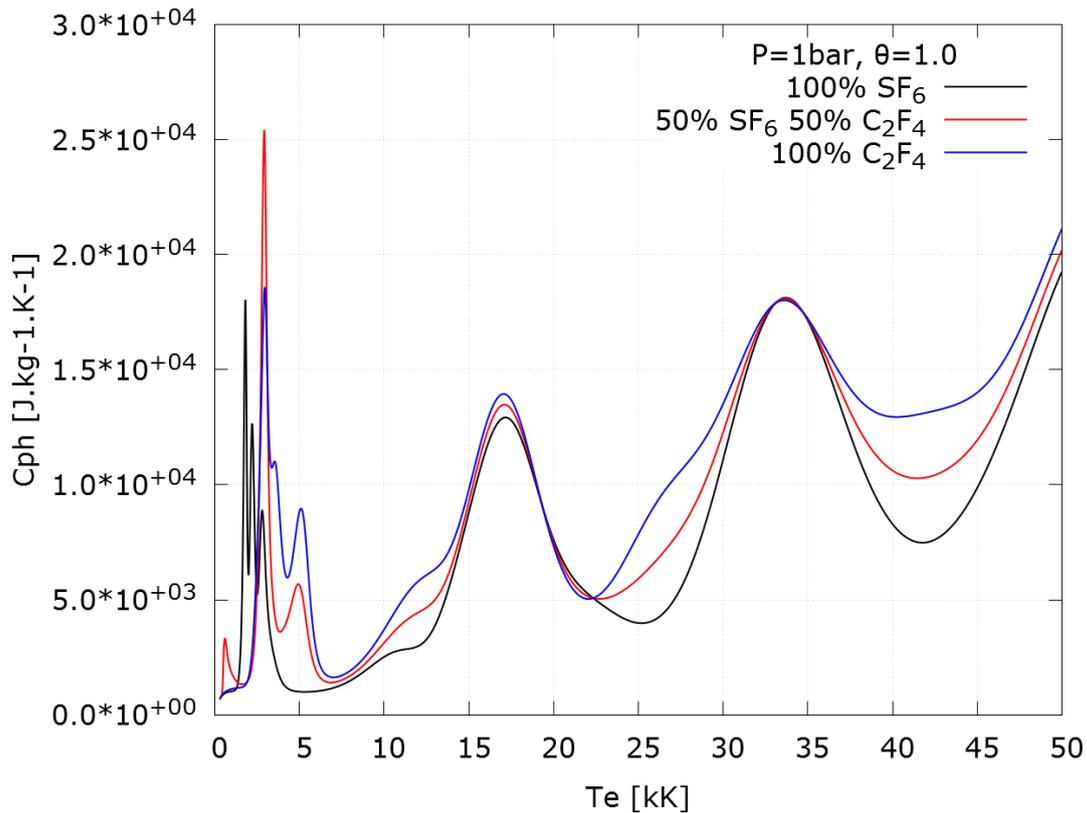


Figure 3-10 : Capacité thermique des lourds d'un plasma de $SF_6-C_2F_4$: influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar.

A plus haute température, l'influence du mélange est similaire à celle de la capacité thermique des électrons (la population des ions est corollaire de celle des électrons). On y retrouve l'effet de l'ionisation du carbone et du fluor.

II.1.e - Entropie

La figure 3-11 présente l'influence de θ sur l'entropie des électrons d'un plasma de SF_6 pur sous une pression de 1 bar, obtenue à partir d'une composition calculée avec la loi d'action de masse. La figure 3-12 présente l'entropie des lourds dans les mêmes conditions.

Dans la figure 3-13 est présentée l'influence du mélange sur l'entropie des électrons d'un plasma de SF_6-CF_4 sous une pression de 1 bar et pour $\theta = 1$, et la figure 3-14 présente cette même influence sur l'entropie des lourds.

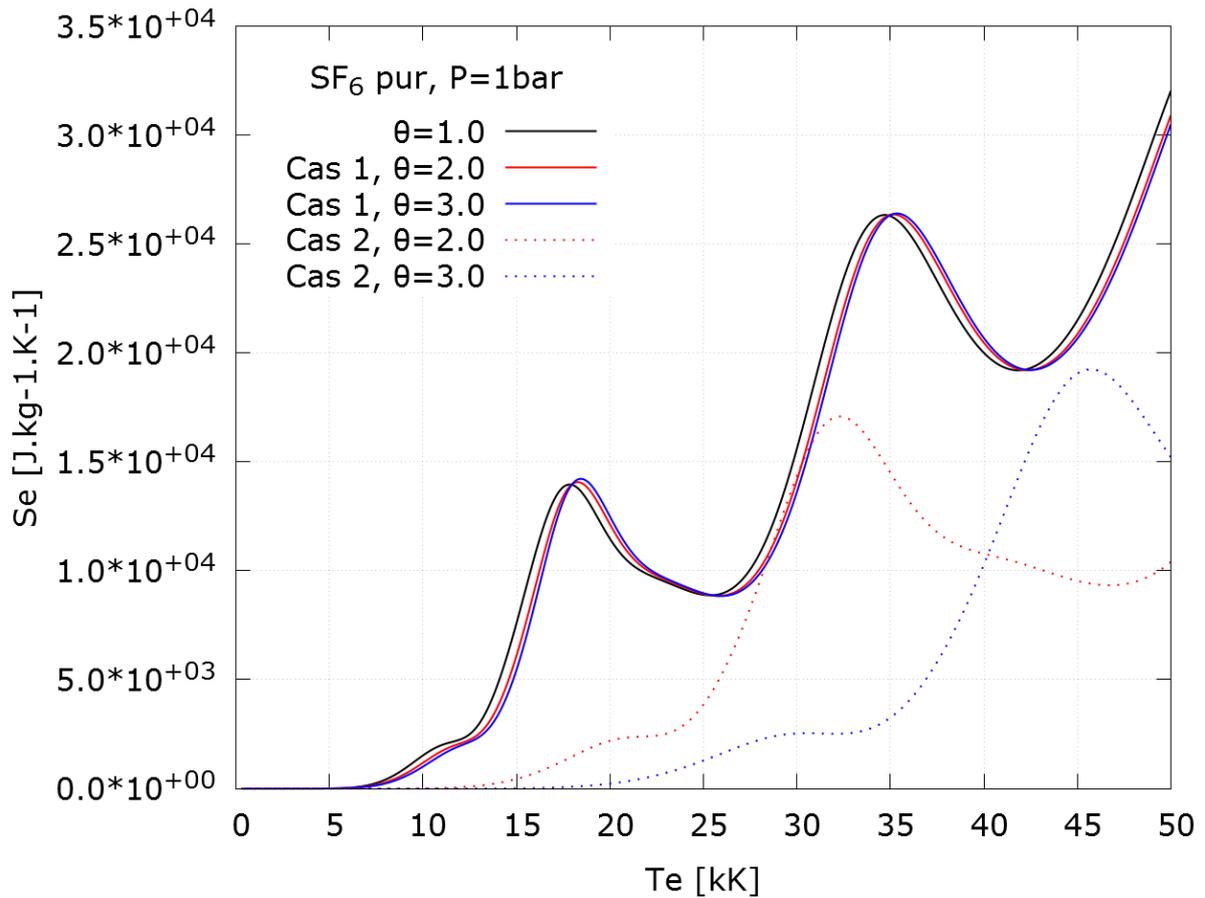


Figure 3-11 : Entropie des électrons d'un plasma de SF₆ pur : influence de θ selon les deux hypothèses pour P=1 bar.

Le second principe de la thermodynamique établit que l'entropie d'un système est toujours croissante au cours d'une transformation. Or les entropies des électrons et des lourds présentent des phases de décroissance lorsque la température augmente. Dans le cadre de l'hypothèse 2T, c'est la somme des entropies qui est croissante. On peut ainsi remarquer que les pics d'entropie électronique correspondent aux creux de l'entropie des lourds.

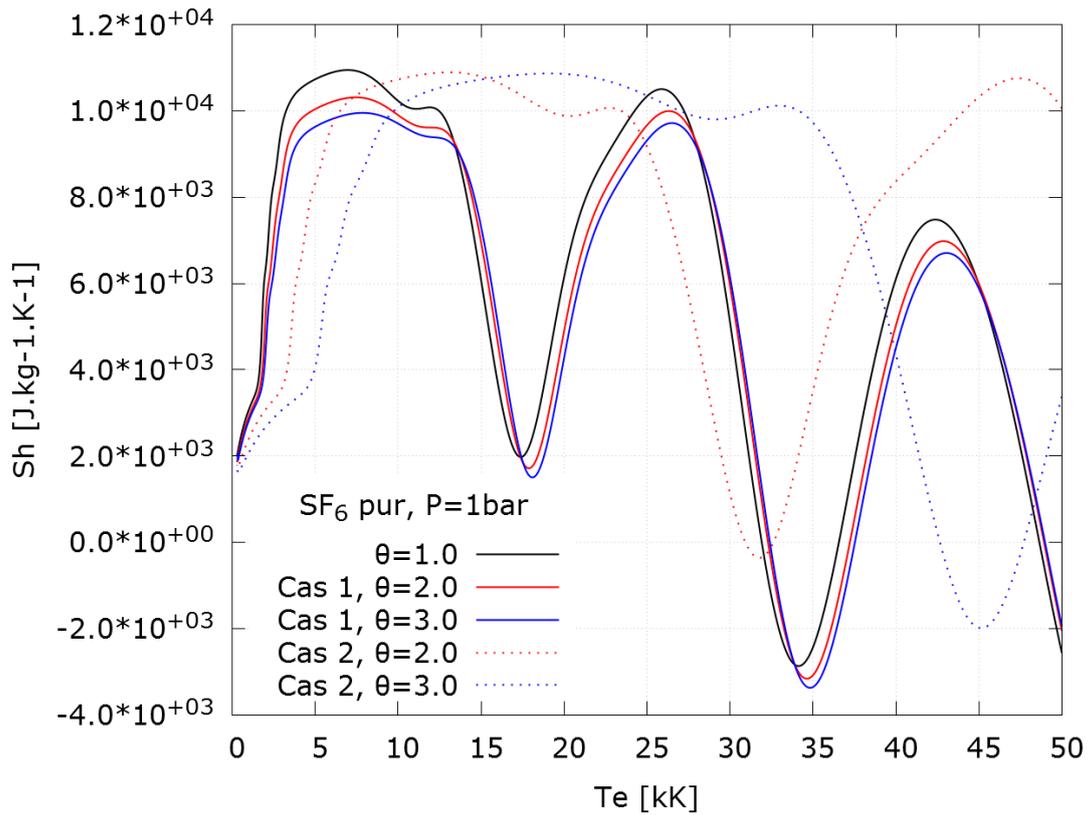


Figure 3-12 : Entropie des lourds d'un plasma de SF_6 pur : influence de θ selon les deux hypothèses pour $P=1\text{ bar}$.

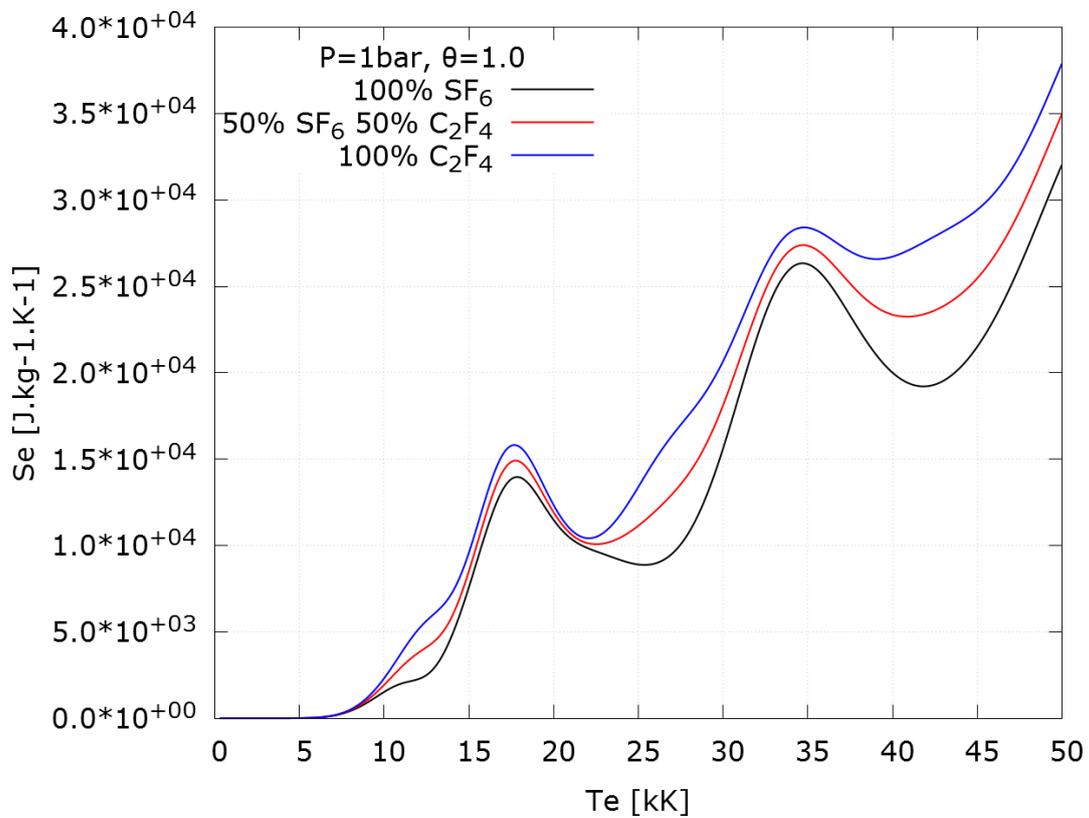


Figure 3-13 : Entropie des électrons d'un plasma de SF_6 - C_2F_4 : influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar .

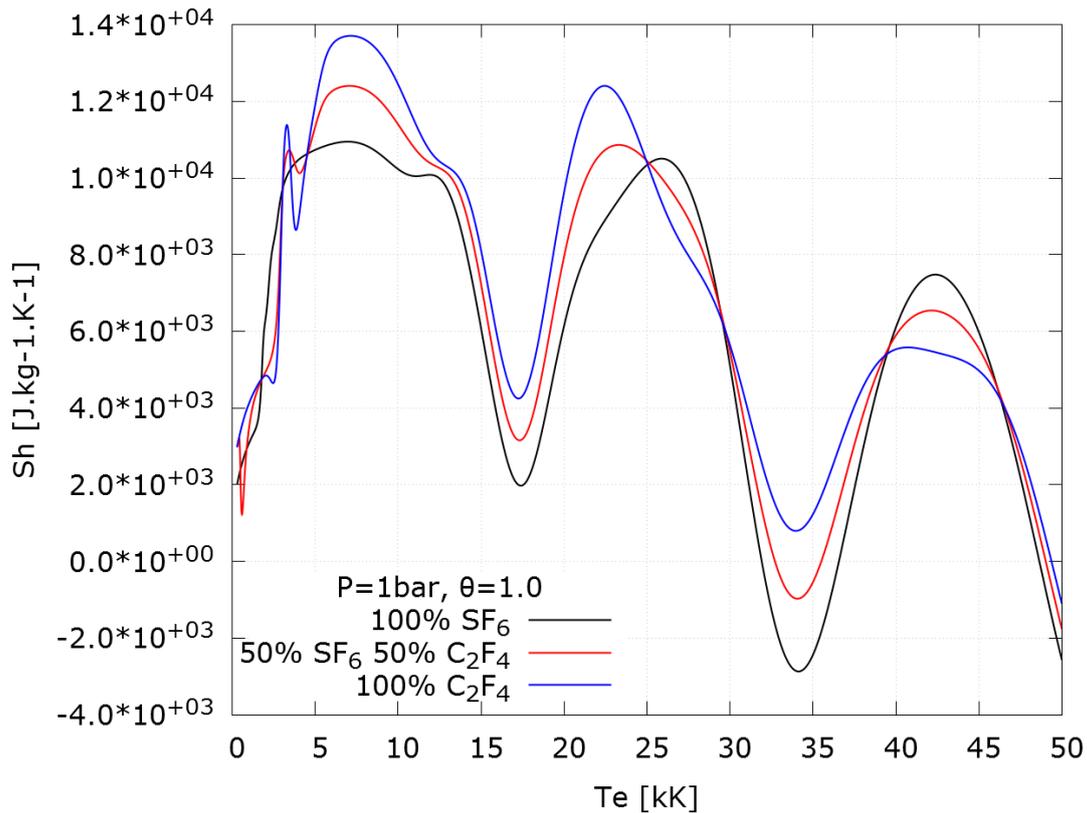


Figure 3-14 : Entropie des lourds d'un plasma de SF₆-C₂F₄ : influence du mélange pour $\theta = 1$ (ETL) et 1 bar.

II.2 - Résultats issus de la méthode collisionnelle-radiative

Cette section présente les propriétés thermodynamiques obtenues à partir des compositions déduites de la méthode collisionnelle-radiative. Ces résultats sont présentés pour un plasma de SF₆ pur sous une pression de 1 bar. Elle est divisée en deux paragraphes : la première montre les résultats pour $\theta = 1$, la seconde pour $\theta = 5$.

Les calculs de propriétés thermodynamiques ont été faits avec les mêmes expressions que dans la section précédente (II.1 – Résultats issus de la loi d'action de masse). Seules les espèces prises en compte et leurs densités varient d'une composition à l'autre.

II.2.a - Cas $\theta = 1$

Les figures 3-15 à 3-19 montrent les propriétés thermodynamiques calculées à partir d'une composition issue du modèle CR pour un plasma de SF₆ pur à $\theta = 1$ (équivalent à l'ETL) sous une pression de 1 bar (lignes et points violets) comparés aux propriétés thermodynamiques calculées avec la loi d'action de masse (lignes vertes). Ces figures montrent le bon accord entre les deux méthodes de calcul de composition à l'ETL, à l'exception de l'enthalpie et de la capacité thermique à pression constante des lourds à haute température, où le résultat issu de la loi d'action de masse est supérieur au résultat CR. Cette différence vient de l'absence d'ions chargés quatre fois et plus dans la composition CR.

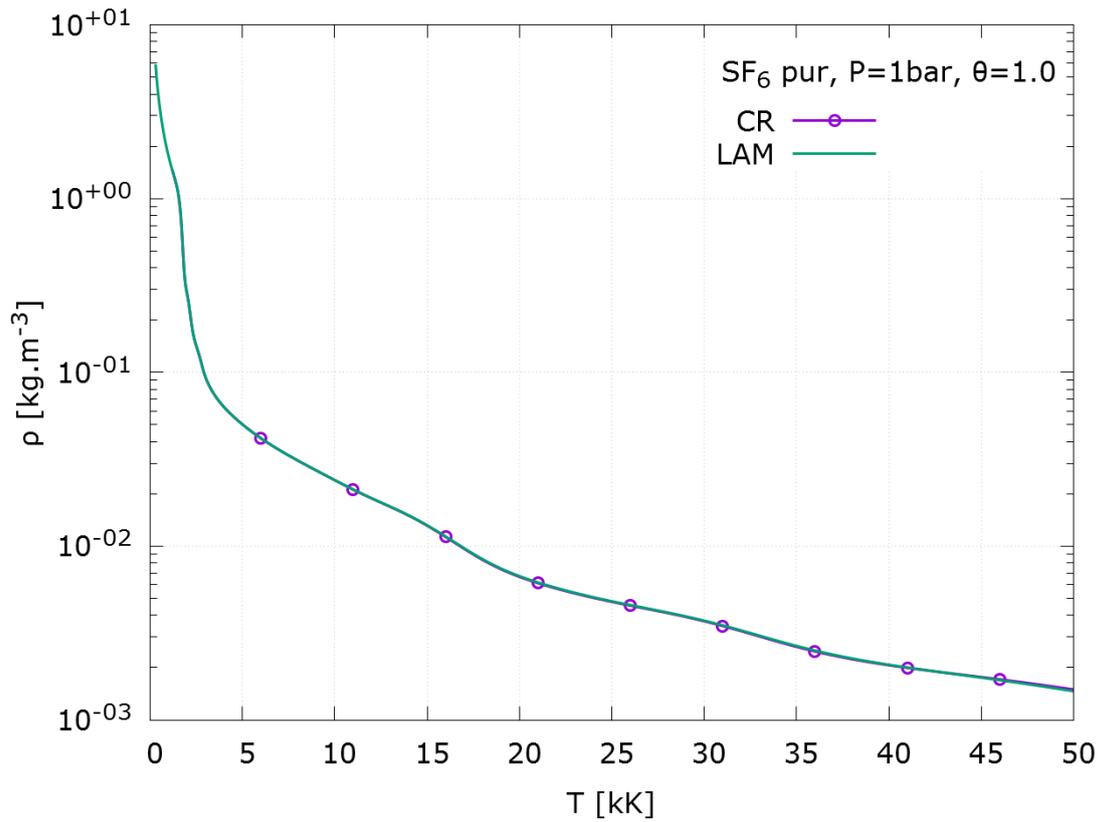


Figure 3-15 : Densité de masse d'un plasma de SF_6 pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 1$ et $P=1$ bar.

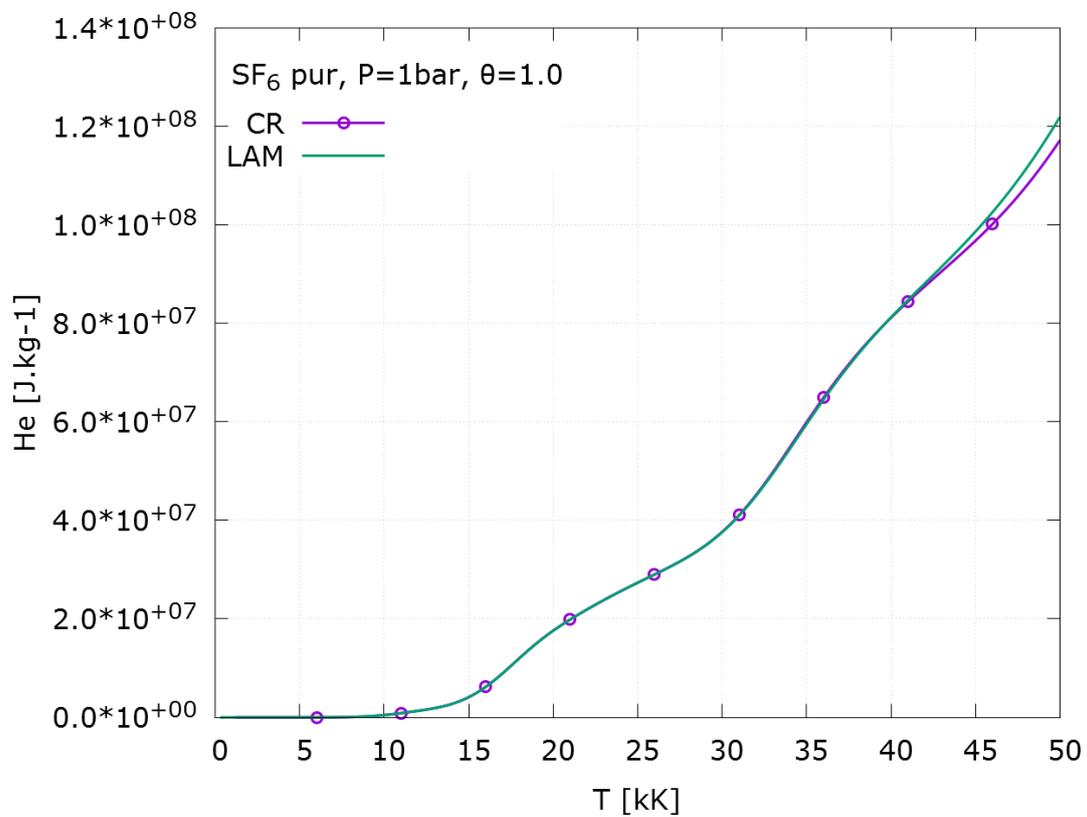


Figure 3-16 : Enthalpie des électrons d'un plasma de SF_6 pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 1$ et $P=1$ bar.

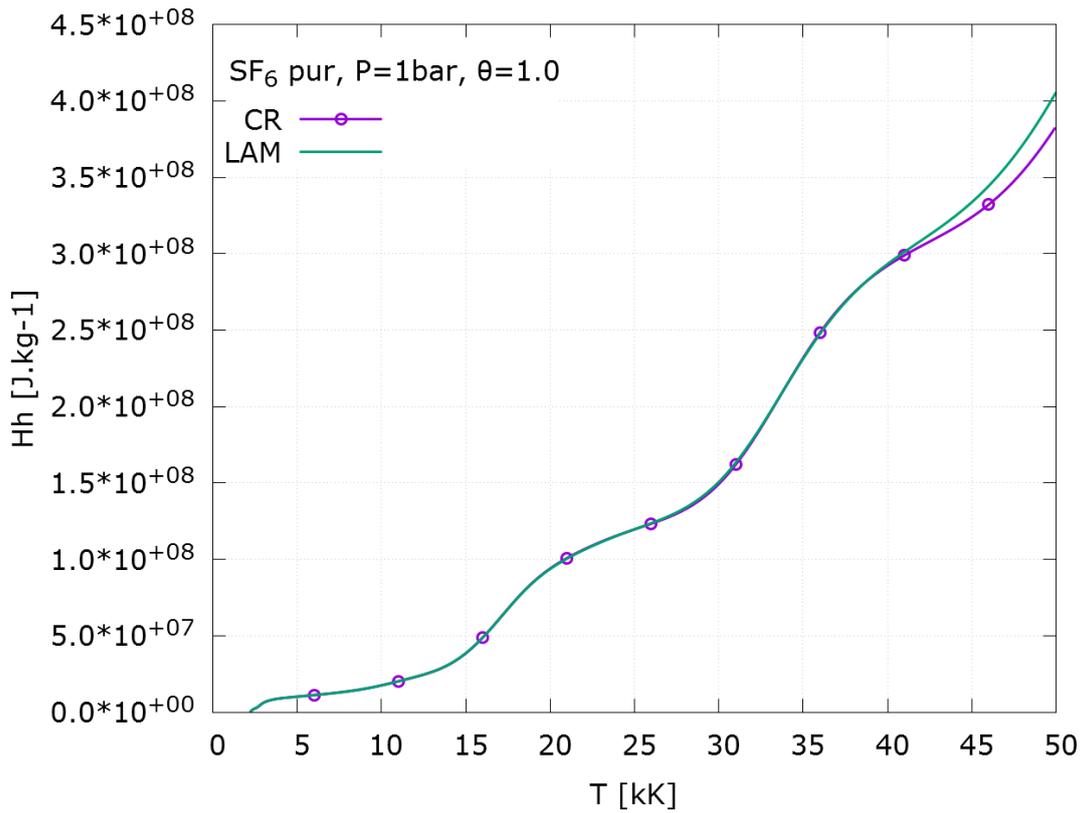


Figure 3-17 : Enthalpie des lourds d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 1$ et $P=1$ bar.

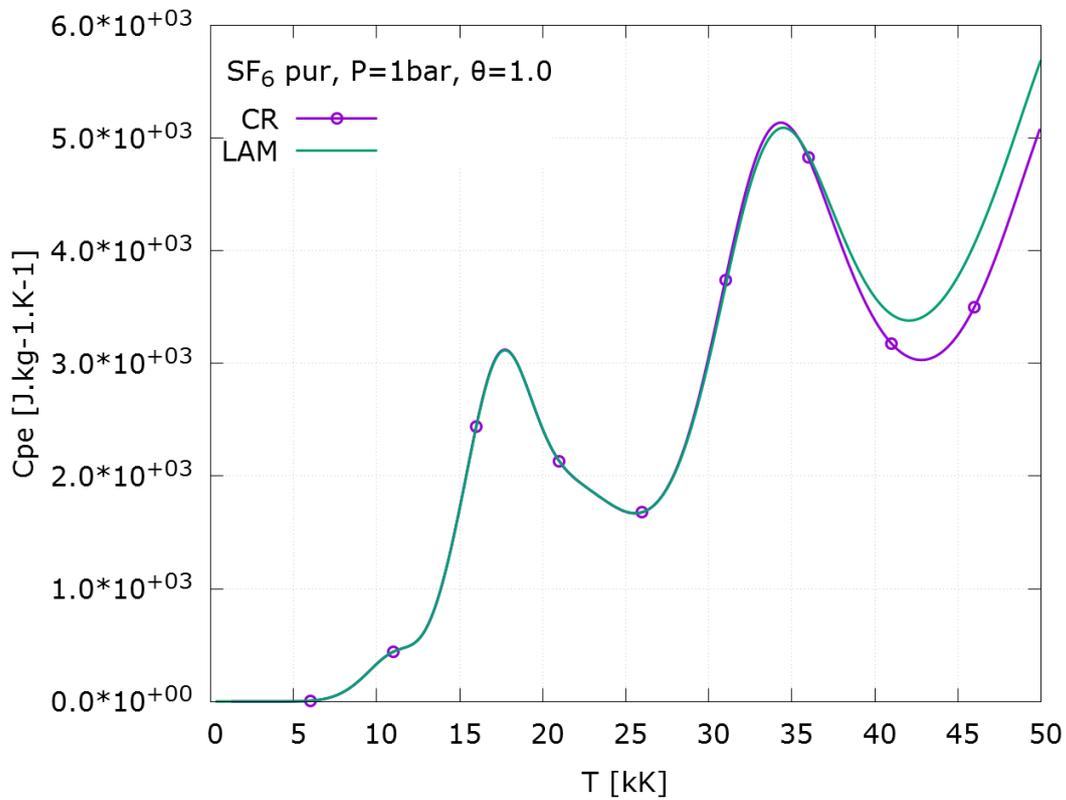


Figure 3-18 : Capacité thermique des électrons d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 1$ et $P=1$ bar.

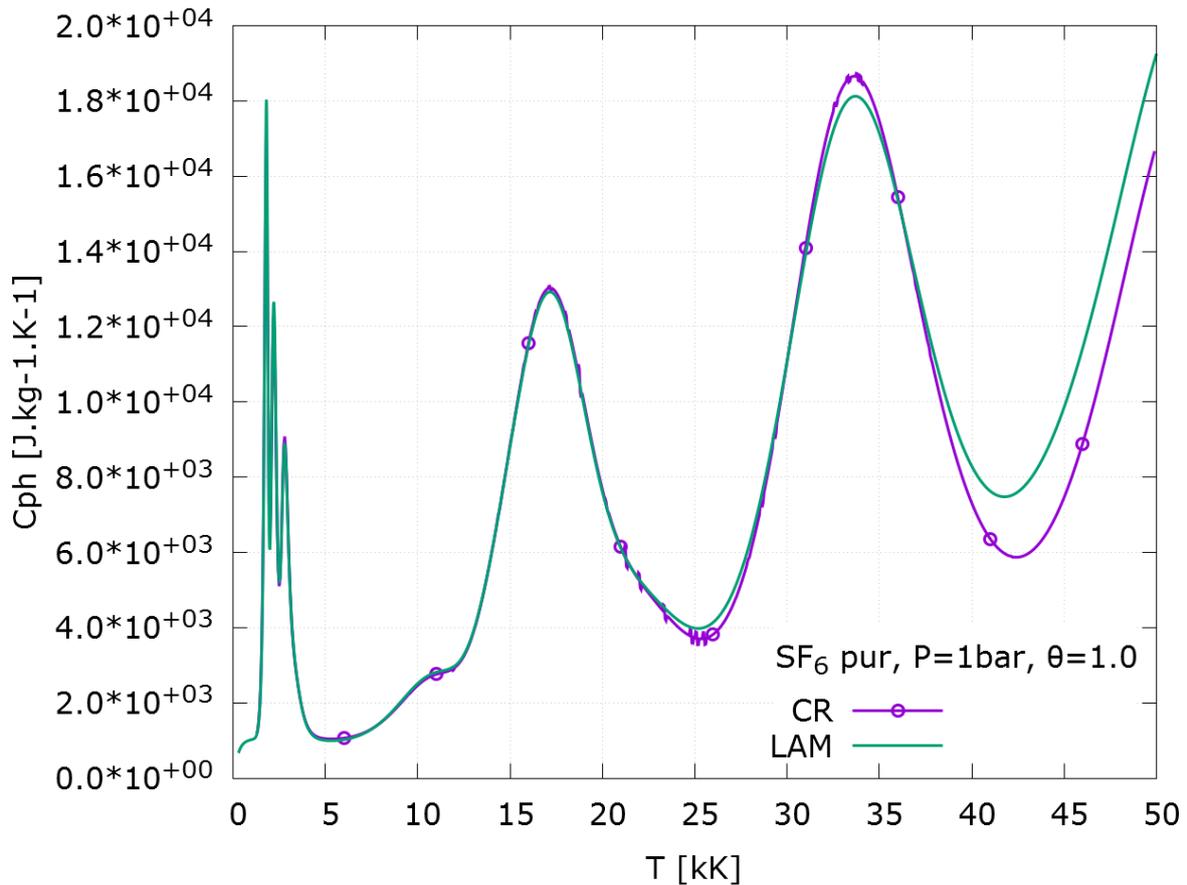


Figure 3-19: Capacité thermique des lourds d'un plasma de SF_6 pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 1$ et $P=1\text{ bar}$.

Les figures 3-20 à 3-24 montrent les propriétés thermodynamiques calculées à partir d'une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 5$ sous une pression de 1 bar (lignes et ronds violets) comparés aux propriétés thermodynamiques calculées avec la loi d'action de masse dans les deux cas (cas 1 = lignes vertes, cas 2 = lignes bleues). La transition observée pour la composition issue du code collisionnel-radiatif dans le paragraphe III.2 est clairement visible dans chacune des propriétés présentées. On observe deux phases : la domination à basse température des collisions par impacts de lourds (correspondant au cas 2 de la loi d'action de masse), et celle des impacts électroniques à haute température (correspondant au cas 1 de la loi d'action de masse).

Dans le cas des capacités thermiques à pression constante, la transition entre les deux phases est marquée par un pic. Cela est dû au fait que la capacité thermique est calculée en dérivant l'enthalpie, et la discontinuité observée dans les enthalpies des lourds et des électrons est à l'origine de ce pic. Il ne faut cependant pas limiter la présence de ce pic à un aspect simplement mathématique, car la transition entre les deux régimes (collisions majoritairement par impact de lourds à basse température et par impact électronique à haute température) est réaliste, mais notre approche surestime le pic. On peut attribuer cette surestimation à la fois à l'approche calculatoire (dérivée numérique) et à la composition (transition brutale d'un cas vers l'autre).

On observe aussi que l'enthalpie et la capacité thermique des électrons à basse température (température inférieure à la cassure) n'est pas égale aux résultats issus de la loi d'action de masse pour le cas 2. Ce phénomène est attribué au fait que le calcul CR ne prend pas en compte les ions moléculaires, et que la densité d'électrons sur cette plage de température est différente.

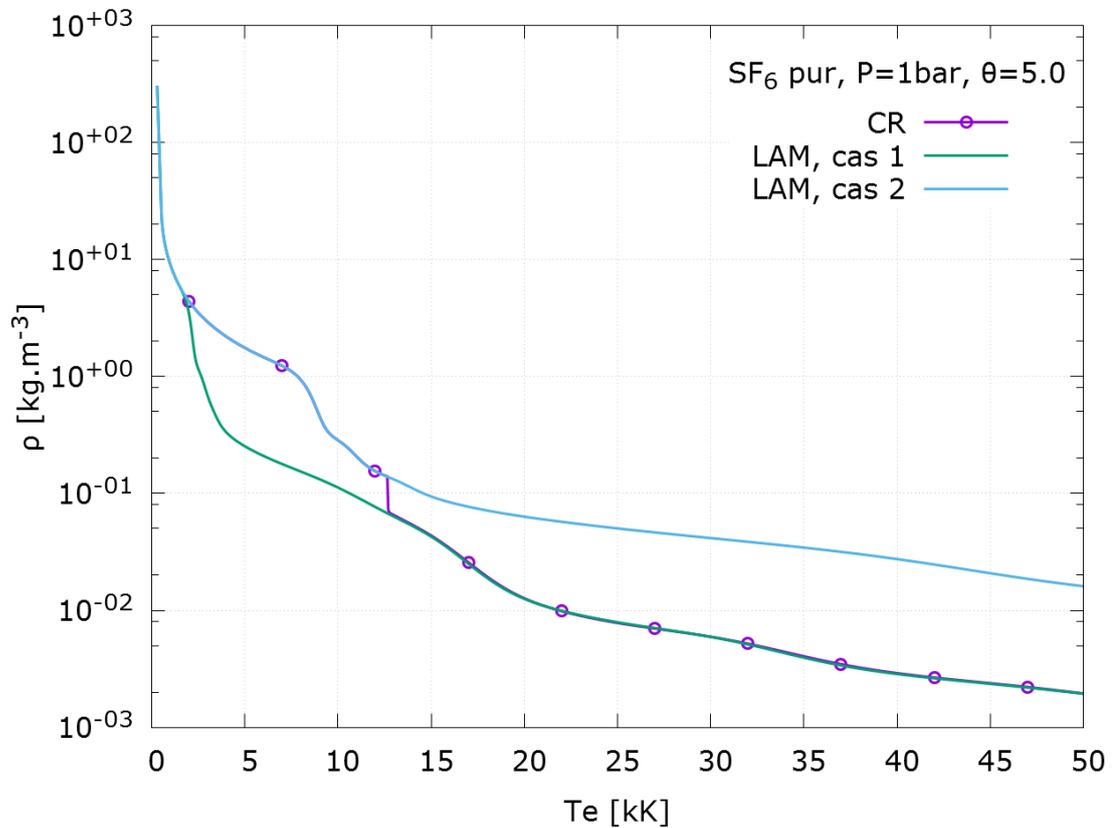


Figure 3-20 : Densité de masse d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à θ = 5 et P=1 bar.

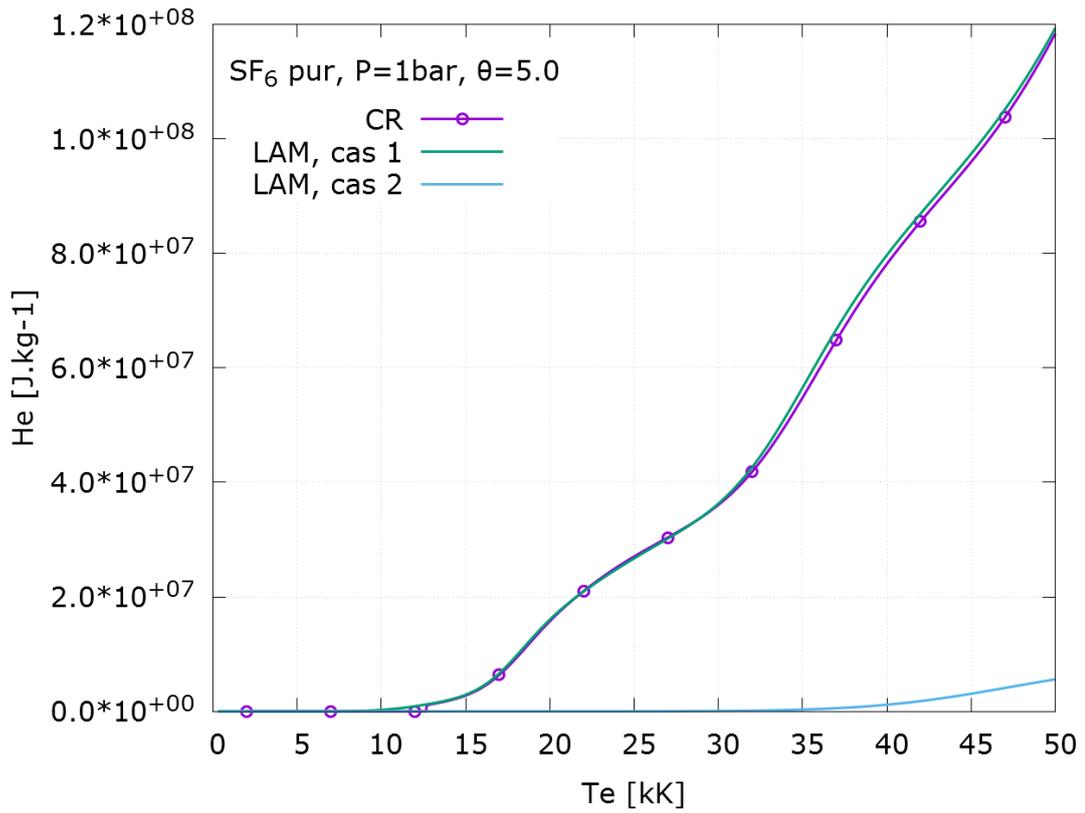


Figure 3-21 : Enthalpie des électrons d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 5$ et $P=1$ bar.

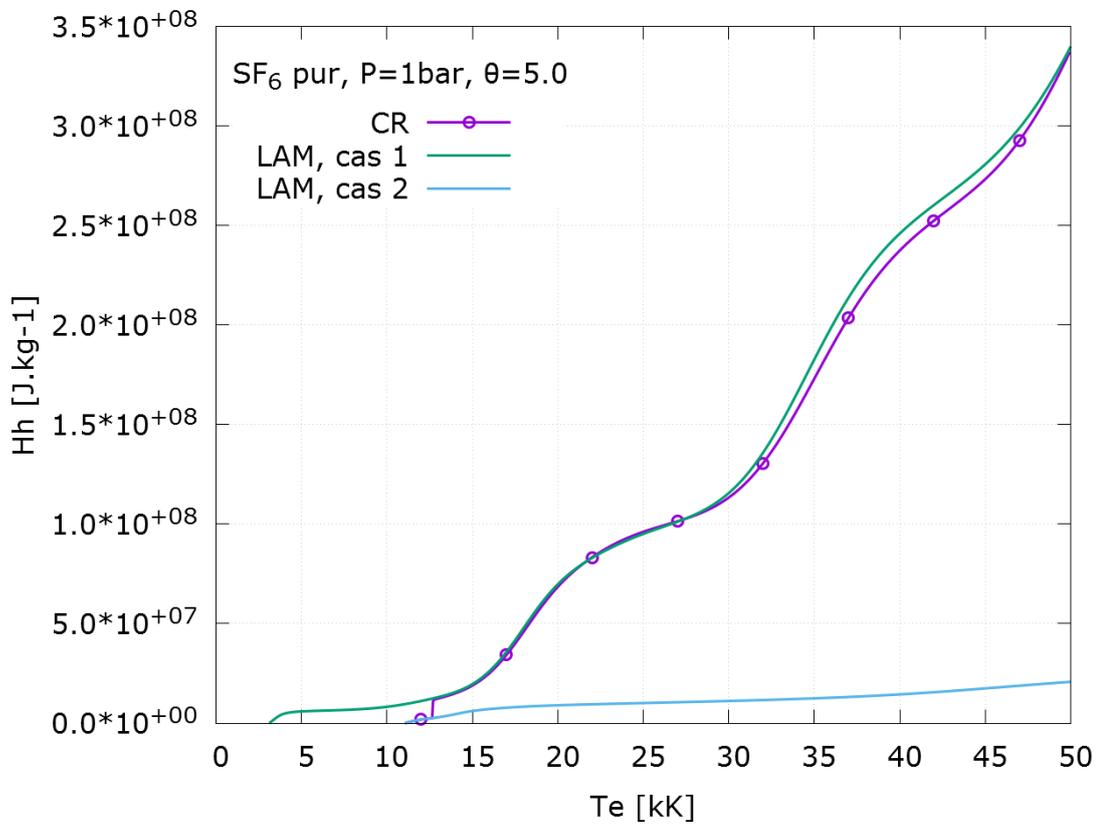


Figure 3-22 : Enthalpie des lourds d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 5$ et $P=1$ bar.

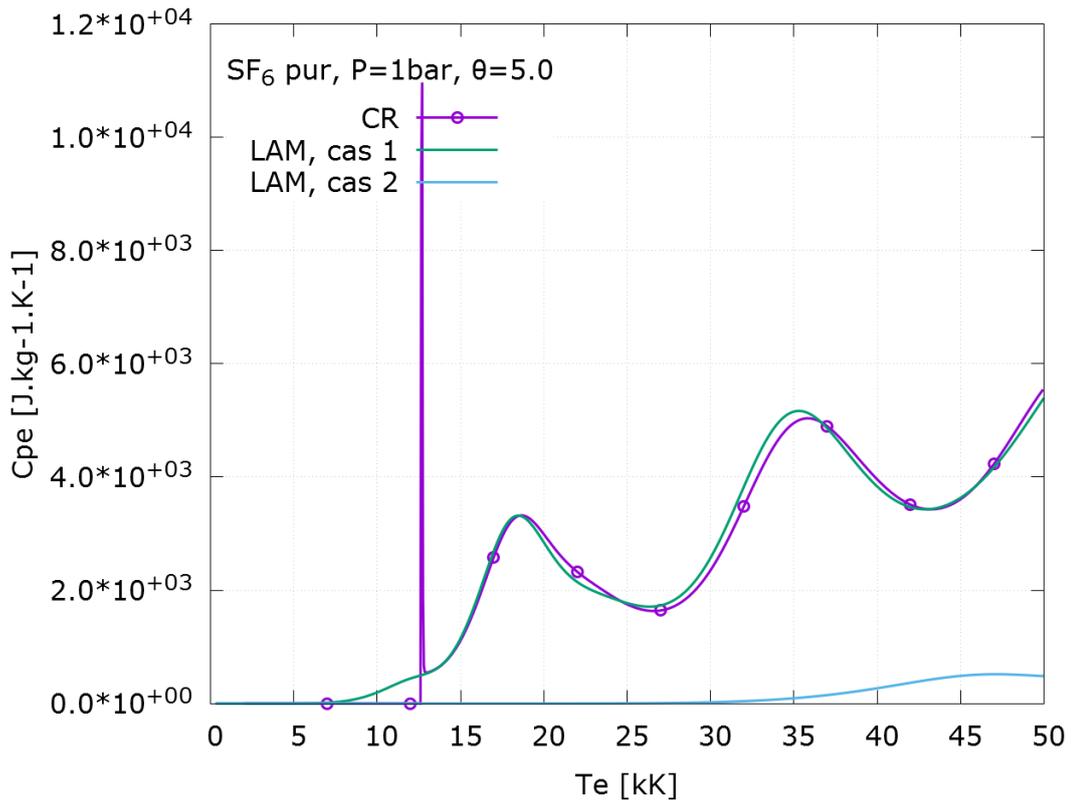


Figure 3-23 : Capacité thermique des électrons d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 5$ et $P=1$ bar.

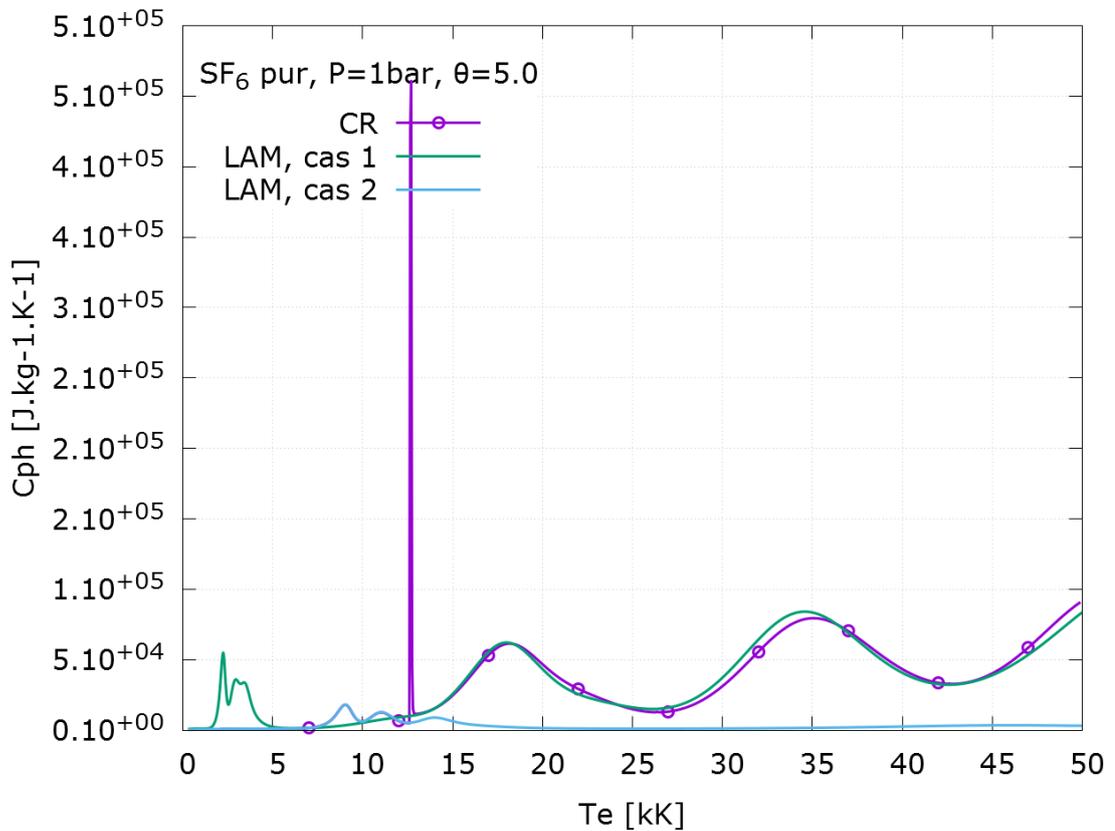


Figure 3-24 : Capacité thermique des lourds d'un plasma de SF₆ pur calculée à partir d'une composition CR et comparée à celle obtenue avec la loi d'action de masse (LAM), à $\theta = 5$ et $P=1$ bar.

III - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés thermodynamiques massiques d'un plasma de $\text{SF}_6 - \text{C}_2\text{F}_4$ en déséquilibre thermique. A deux températures, le gaz est considéré composé de deux sous-systèmes (un sous-système pour les électrons et un pour les particules lourdes) associés à deux températures différentes (respectivement T_e et T_h), il est donc indispensable de définir deux contributions (une pour chaque sous-système) pour chaque propriété thermodynamique.

Nous avons constaté que les deux contributions évoluaient de manière différente en fonction du paramètre de déséquilibre θ . Nous avons pu lier les phénomènes chimiques importants (dissociation/ionisation des espèces majoritaires) à l'évolution de plusieurs propriétés et constater l'influence de la composition sur ces propriétés.

Nous avons aussi pu montrer l'accord à l'ETL de nos deux modèles de calcul de composition (loi d'action de masse et code collisionnel-radiatif) au travers de ces propriétés.

Nous avons également constaté que les propriétés thermodynamiques calculées avec le modèle CR présentaient une transition abrupte entre les résultats obtenus avec la loi d'action de masse dans les cas 1 et 2. Cette transition brutale démontre une fois de plus la domination des collisions entre particules lourdes à basse température (représenté par le cas 2) et la prédominance des collisions électroniques à haute température (cas 1).

Les calculs de composition (Chapitre 2) et les propriétés thermodynamiques (Chapitre 3) étant achevés, nous pouvons passer à la dernière partie de cette thèse qui concerne les coefficients de transports.

Chapitre 4 : Calcul des coefficients de transport 2T

Au sein d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local ou à 2T, il peut exister des gradients de densité, de température, de vitesse de potentiel électrique, etc. Ces gradients sont responsables de flux qui sont à l'origine de phénomènes de transport, qui visent à uniformiser les propriétés du plasma et à conduire vers un équilibre thermodynamique complet. Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, la réaction du milieu est proportionnelle au stimulus qui lui a donné naissance. Ainsi il existe des relations linéaires reliant les gradients aux flux par l'intermédiaire de coefficients de proportionnalité appelés *coefficients de transport*. Comme les propriétés thermodynamiques, ces coefficients sont des données de base des modèles magnétohydrodynamiques. L'obtention de ces coefficients de transport se fait en résolvant l'équation intégral-différentielle de Boltzmann.

L'étude des coefficients de transport a été faite dans les années 60 et 70 par Devoto [59], [90]–[93], Bauder et al. [94] et Capitelli et Devoto [95]. Plusieurs auteurs, dont Chapman et Cowling [96], Curtiss [97], Hirschfelder et Curtiss [98], Mason et al. [99] et Li et Devoto [100] ont travaillé sur la théorie des phénomènes de transport dans les plasmas thermiques. Des rapports techniques de la NASA présentés par Brokaw [101], Lee et Bobbit [102], Poferl [62], [63] et Svelha [60], [103] ont également porté sur ce sujet. On rappelle qu'un recensement des sources bibliographiques parues entre 1950 et 1978 a été publié par Bonet et al. [64] au début des années 80, puis, dans les années 80 et 90, d'autres auteurs ont poussé les études sur les plasmas purs, comme McBride et al. sur plusieurs gaz monoatomiques [104] et Capitelli et al. sur l'air [105], Kannapan et Bose [106], [107] sur l'argon et l'hélium, et Miller et Sandler [108] sur l'argon. D'autres auteurs ont travaillé sur les mélanges, comme Aubreton et Fauchais [109] pour le mélange Ar – H₂, Kestin et al. [110] pour les mélanges H₂ – CO/CO₂/CH₄, Murphy [111]–[113] pour différents mélanges. Chervy et al. [114] a publié sur le SF₆. D'autres rapports techniques de la NASA sont aussi parus [115], [116] à cette époque sur l'air et certains gaz diatomiques (O₂, N₂).

Dans la même période des travaux commencent sur les plasmas hors équilibre avec les publications de Bonnefoi [117] pour un mélange Ar – H, Mexmain [118] portant sur un mélange Ar – O, McCourt [119] pour différents mélanges polyatomiques et Aubreton et al. [65], [71], [82] pour les mélanges Ar – O₂, Ar – He et le gaz pur N₂. D'autres références déjà citées précédemment traitent à la fois des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport [30], [82]–[89], [120]–[122]. Rat et al. [123]–[125] a aussi publié sur les plasmas de H₂ et Ar – H₂. Enfin, Capitelli et al. [126], [127] a développé un modèle « State-to-State » pour la détermination des coefficients de transport de plasmas purs de N₂ et H₂ en déséquilibre thermique. Plus récemment, Guo et al. [128], Zhang et al. [129], Yang et al. [130] ont publié des études sur l'hélium, l'argon et le mélange SF₆ – N₂.

La lecture des travaux dédiés aux coefficients de transport dans des plasmas hors équilibre montrent l'utilisation de deux théories couplant ou non les électrons aux particules lourdes. Hirschfelder [98] et Devoto-Bonnefoi [117] ont développé dans les années 60 une théorie basée le découplage électron-lourds. Rat et al. [131], [132] proposa une nouvelle approche théorique conservant le couplage électrons – particules lourdes, afin de mieux

décrire la diffusion. Ces derniers travaux ont été repris par Ghorui et al. en 2008 [87] et Colombo et al. en 2009 [84] et comparés avec la théorie de Devoto-Bonnefoi. Ces auteurs ont montré que la méthode de Devoto (plus simple à mettre en œuvre) suffisait au calcul des coefficients de transports à condition de traiter la diffusion à partir des coefficients de diffusion de Ramshaw [133].

La première partie de ce chapitre traite des bases de calcul des coefficients de transport, par une description succincte de la méthode de Chapman-Enskog. Nous présentons ensuite les différentes formulations recensées dans la littérature pour calculer les coefficients de transport à 2T. Enfin, nous présentons et discutons les résultats obtenus à partir des expressions sélectionnées pour un plasma de $SF_6 - C_2F_4$ selon les hypothèses et conditions définies dans le chapitre 1.

I - Théorie et prérequis

Dans la plupart des phénomènes de transport, il existe une relation linéaire liant le flux au gradient :

$$\vec{J} = C_T \times \overrightarrow{grad}(X) \quad 4-1$$

Le coefficient de transport C_T lie les forces engendrant le transport et les courants (flux) des grandeurs extensives transportées. Dans notre cas, ces forces sont des gradients de grandeurs intensives.

Dans un plasma, il est coutumier de considérer trois grandeurs physiques liées à trois flux, et donc trois coefficients de transport :

- ❖ Transport de quantité de mouvement dû à un gradient de vitesse :
Viscosité μ ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)
- ❖ Transport d'énergie sous forme de chaleur dû à un gradient de température :
Conductivité thermique k ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
- ❖ Transport de charge électrique dû à un gradient de potentiel électrique :
Conductivité électrique σ ($S \cdot m^{-1}$)

Peuvent s'ajouter d'autres coefficients de transport, comme la diffusion (qui lie un flux de masse à un gradient de concentration). Afin d'obtenir ces coefficients, il est indispensable d'évaluer les flux exprimés par la relation 4-1, ce qui nécessite de connaître la fonction de distribution des vitesses des particules $f_a(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$.

I.1 - Équation de Boltzmann

La détermination des coefficients de transport est basée sur la résolution de l'équation de Boltzmann. La littérature propose quatre méthodes majeures pour résoudre cette équation dans le cas de plasmas thermiques ou quasi-thermiques. La première approche est basée sur les relations de Stefan-Maxwell généralisée aux plasmas multi-températures, elle est très peu utilisée pour les plasmas thermiques. Cette méthode est issue des travaux de l'université de Moscou dans les années 70 [134]–[136]. La seconde est celle de Grad [137], et s'applique aux plasmas très éloignés de l'équilibre. La troisième est celle de Chapman-Enskog

[138], [139] étendue par Chapman et Cowling [96] puis Muckenfuss et Curtiss [140], qui reste aujourd'hui la mieux adaptée pour traiter les gaz ionisés. Enfin la dernière méthode et la plus récente est celle de Magin et Degrez [141] qui associe les deux approches précédentes pour traiter les faibles écarts à l'équilibre. Elle reste cependant peu employée car elle demande la résolution au cours du calcul des intégrales « bracket ». Elle est donc difficile à implémenter et génère des temps de calcul importants.

L'équation de Boltzmann est de la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)}{\partial t} + \vec{v}_a \frac{\partial f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}_a}{m_a} \times \frac{\partial f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)}{\partial \vec{v}_i} \\ = \sum_b \iiint (f'_a f'_b - f_a f_b) g_{ab} \times b_{imp} db_{imp} \times d\Sigma \cdot d\vec{v}_a \end{aligned} \quad 4-2$$

Où $f_a = f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)$ représente le nombre de particules de l'espèce a à l'instant t contenues dans l'élément de volume $d\vec{r}$ et ayant un vecteur vitesse \vec{v}_a compris entre \vec{v}_a et $\vec{v}_a + d\vec{v}_a$. On note $f_i(\vec{r}, \vec{v}_a, t)$ la fonction de distribution de l'espèce a avant collision et $f'_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)$ cette même fonction après collision. g_{ab} correspond à la vitesse relative initiale des espèces a et b , b_{imp} est le paramètre d'impact et Σ l'angle d'incidence azimutal dans le disque d'impact. Le terme de droite de l'équation 4-2 est associé au bilan de collisions élastiques dans un élément de volume de l'espace des phases.

I.2 - Méthode de Chapman-Enskog

Cette approche propose de diviser le second membre de l'équation de Boltzmann 4-2 par un terme de perturbation ξ lié au nombre de Knudsen [142] qui dépend de la probabilité de collision propre à chaque processus. Cette équation devient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)}{\partial t} + \vec{v}_a \frac{\partial f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}_a}{m_a} \times \frac{\partial f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)}{\partial \vec{v}_i} \\ = \frac{1}{\xi} \sum_b \iiint (f'_a f'_b - f_a f_b) g_{ab} \times b_{imp} db_{imp} \times d\Sigma \cdot d\vec{v}_a \end{aligned} \quad 4-3$$

Avec $1/\xi$ mesurant la fréquence de collision. Si les perturbations sont suffisamment faibles, les collisions deviennent plus fréquentes et le milieu tend à se rapprocher des conditions peu éloignées de l'équilibre thermodynamique. La fonction de distribution est alors considérée comme une maxwellienne perturbée et peut s'exprimer en série de Sonine sous la forme suivante :

$$f_a = f_a^{(0)} + \xi f_a^{(1)} + \xi^2 f_a^{(2)} + \xi^3 f_a^{(3)} + \dots + \xi^n f_a^{(n)} \quad 4-4$$

Tel que n est l'ordre d'approximation. A l'ordre 0, la fonction de distribution n'est pas perturbée. En se limitant au premier ordre de développement, la fonction de distribution f_a peut s'écrire à partir d'une fonction perturbatrice $\Phi_a < 1$, telle que :

$$\xi f_a^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}_a, t) = \Phi_a \times f_a^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}_a, t) \quad 4-5$$

La relation 4-4 devient alors :

$$f_a = f_a^{(0)}(1 + \Phi_a) \quad 4-6$$

Hirschfelder *et al.* [98] ont montré que cette fonction de perturbation Φ_a du premier ordre est exprimée en fonction de quatre termes A_a , B_a , C_a^b et D_a . Ces derniers peuvent être représentés par une série de combinaisons de polynômes dits polynômes de Sonine $S_n^m(x)$ d'ordre $n = 3/2$ et tel que x est la vitesse réduite de la particule :

$$S_n^m(x) = \sum_{j=0}^m \frac{(-1)^j \cdot \Gamma(m+n+1)x^j}{\Gamma(n+j+1)j!(m-j)!} \quad 4-7$$

Ainsi la fonction de distribution $f_a(\vec{r}, \vec{v}_a, t)$ peut être déduite dès que les termes A_a , B_a , C_a^b et D_a sont connus et injectés dans l'expression de la fonction de perturbation Φ_a . Chapman et Cowling expriment les coefficients de développement en polynômes de Sonine à l'aide d'un jeu d'intégrales de collisions notées $\Omega_{ab}^{(l,s)}$. Ces intégrales de collision sont donc les coefficients phénoménologiques représentatifs du système linéaire d'équations à résoudre.

Cette théorie fait appel à plusieurs hypothèses limitantes :

- ❖ Elle ne considère que des collisions élastiques binaires alors que les phénomènes de transports sont des phénomènes collectifs, et à forte pression les phénomènes à trois corps sont importants.
- ❖ Elle ne considère pas les effets quantiques importants à très basse température ou très basse pression.
- ❖ La présence d'une multitude de particules entraîne l'apparition de nouveaux phénomènes collisionnels dont il faut connaître les sections efficaces d'interaction.

D'autre part Spitzer et Härm [143] ont montré la nécessité de l'existence de certaines contraintes autour du terme collisionnel (à droite) de l'équation de Maxwell-Boltzmann 4-2. Cependant Grad [137] a montré que cette méthode était adaptée aux plasmas thermiques dans des conditions beaucoup moins strictes.

Les propriétés de transports sont gouvernées par des collisions inter-particulaires, que l'on représente (au travers de certaines hypothèses) par les intégrales de collisions $\Omega_{ab}^{(l,s)}$. Ces dernières dépendent de la section efficace de transport, qui dépend à son tour de la section efficace différentielle de collision, de l'angle de déviation, et par conséquent d'autres paramètres (paramètre d'impact, distance minimale d'approche, vitesse relative des particules, masse réduite et potentiel d'interaction).

Les valeurs des coefficients de transport peuvent également varier en fonction de l'ordre d'approximation utilisé lors de la résolution de l'équation de Boltzmann. Ce niveau d'approximation correspond au nombre de termes retenus dans le développement en polynômes de Sonine de la méthode de Chapman-Enskog. Plus l'ordre d'approximation est élevé, plus le nombre d'intégrales de collisions à prendre en compte est élevé.

I.3 - Intégrales de collision

I.3.a - Définition classique des intégrales de collision

Les intégrales de collision sont définies par une température effective $T_{i,j}^*$ associée à une collision entre deux particules i et j de températures respectives T_i et T_j :

$$T_{i,j}^* = \frac{m_i T_j + m_j T_i}{m_i + m_j} \quad 4-8$$

Pour un plasma à l'équilibre thermodynamique $T_{i,j}^* = T_e = T_h = T$. Pour un plasma à deux températures, puisqu'on a $m_e \ll m_h$, on considèrera cette température équivalente à T_e lorsque l'électron sera une des particules, et T_h lorsque la collision s'effectuera entre deux particules lourdes.

Les collisions entre les particules d'un plasma sont représentées par des intégrales de collision (en $m^3 \cdot s^{-1}$), sous la forme suivante :

$$\Omega_{ij}^{(l,s)} = \left(\frac{k_B T_{i,j}^*}{2\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-\gamma_{ij}^2) \gamma_{ij}^{2s+3} \times Q_{ij}^{(l)}(\varepsilon_r) d\gamma_{ij} \quad 4-9$$

Avec $\gamma_{ij} = (\varepsilon_r / k_B T_{i,j}^*)^{1/2}$, $\varepsilon_r = \mu_{ij} g_{ij}^2 / 2$ l'énergie cinétique du mobile fictif et $Q_{ij}^{(l)}(\varepsilon_r)$ la section efficace totale de collision. Cette dernière est décrite par l'expression suivante :

$$Q_{ij}^{(l)}(\varepsilon_r) = 2\pi \int_0^\pi \sigma_{ij}^{diff}(\chi, \varepsilon_r) \times (1 - \cos^l \chi) \sin \chi d\chi \quad 4-10$$

Tel que $\sigma_{ij}^{diff}(\chi, \varepsilon_r)$ correspond à la section efficace différentielle de collision (pour deux particules i et j), et χ à l'angle de déviation, lequel est exprimé sous la forme :

$$\chi(b, \varepsilon_r) = \pi - 2b \int_{r_m}^\infty \frac{1}{V(r)} \cdot \frac{dr}{r^2} \quad 4-11$$

Où b est le paramètre d'impact, r_m la distance minimale d'approche et $V(r)$ est donné par la relation suivante :

$$V(r) = \left(1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\phi(r)}{\frac{1}{2}\mu_{ij} \cdot g_{ij}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4-12$$

Où $\phi(r)$ le potentiel d'interaction.

Les intégrales de collision sont souvent utilisées sous la forme de moyenne pondérée, donnée par la formule suivante :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = (R_i + R_j)^2 \frac{\Omega_{ij}^{(l,s)}}{\Omega_{ij,SR}^{(l,s)}} \quad 4-13$$

Avec $\Omega_{ij,SR}^{(l,s)}$ l'intégrale de collision calculée avec un potentiel de type sphères rigides pour deux espèces caractérisées par leurs rayons de Van Der Waals R_i et R_j :

$$\Omega_{ij,SR}^{(l,s)} = \left(\frac{k_B T_{i,j}^*}{2\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} \frac{\pi(s+1)!}{2} \left[1 - \frac{1+(-1)^l}{2(l+1)} \right] (R_i + R_j)^2 \quad 4-14$$

La relation 4-13 devient alors :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \frac{4(l+1)}{\pi(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \int_0^\infty \exp(-\gamma_{ij}^2) \gamma_{ij}^{2s+3} \times Q_{ij}^{(l)}(\varepsilon_r) d\gamma_{ij} \quad 4-15$$

Cette forme d'intégrale $\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)}$ est la plus utilisée pour le calcul des coefficients de transport. Nous la désignerons sous le terme « intégrale de collision » dans le reste du manuscrit.

Dans le cas où la formule ci-dessus ne peut être utilisée (parce que la section efficace est indisponible par exemple), on peut utiliser un potentiel de référence pour calculer une intégrale de collision générale, qui diffère pour chaque type d'interaction. Les principaux potentiels d'interactions considérés dans nos calculs sont donnés dans l'annexe 2. Pour une étude plus approfondie on pourra se rapporter à la thèse de Dhouioui [144].

II - Définition des coefficients de transports à 2T

II.1 - Viscosité

La viscosité, exprimée en Pascal seconde [Pa.s], est reliée au transport de quantité de mouvement dû à un gradient de vitesse dans le plasma. Ce transport donne naissance au frottement intérieur du fluide, c'est-à-dire à la définition classique en mécanique des fluides, où la viscosité est définie comme la résistance du fluide à l'écoulement. Plus la viscosité du fluide est faible, plus le fluide s'écoule facilement.

La viscosité étant liée à la masse, la contribution des électrons est bien plus faible que celle des lourds. La valeur de la viscosité est due aux particules lourdes ($\eta = \eta_e + \eta_h \approx \eta_h$), et plus spécifiquement aux collisions entre particules lourdes. Pour cette raison la température à laquelle on calcule la viscosité est la température des lourds T_g . On trouve dans la littérature trois formules utilisées pour le calcul de la viscosité d'un plasma à 2T. Celle issue des travaux de Tanaka [17], celle de Devoto [90], [91], et celle développée par Hirschfelder et al. [98]. L'expression de Tanaka étant inadaptée pour des températures supérieures à 15kK, celle d'Hirschfelder trop demandeuse en temps de calcul, notre choix s'est porté sur la formule de Devoto développée à l'ordre 2.

II.1.a - Expression de Devoto

Ghorui [30], Colombo [84], et Aubreton [71] ont repris les travaux de Devoto [91], avec comme différences l'ordre de calcul de la matrice des termes \hat{q}_{ij}^{mp} . La viscosité calculée à partir de la relation 4-16 correspond au développement à l'ordre 2 :

$$\eta(\theta, T_e) = -\frac{5}{2} \frac{\sqrt{2\pi k_B T_h}}{|\hat{q}|} \begin{vmatrix} \hat{q}_{ij}^{00} & \hat{q}_{ij}^{01} & n_i m_i^{1/2} \\ \hat{q}_{ij}^{10} & \hat{q}_{ij}^{11} & 0 \\ n_i & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad 4-16$$

Les termes \hat{q}_{ij}^{mp} présents dans l'expression 4-16 sont donnés dans l'annexe 3 et représentent chacun un bloc de $i*j$ termes, avec $i=1,\dots,N_e$ et $j=1,\dots,N_e$, N_e étant le nombre total d'espèces considéré dans le plasma. Les termes $n_i m_i^{1/2}$ et n_i sont des vecteurs respectivement verticaux et horizontaux de taille N_e . Le terme $|\hat{q}|$ est donc le déterminant d'une matrice carrée de taille $2*N_e+1$, dont on peut écrire la première ligne comme suit :

$$|\hat{q}_{11}^{00} \quad \dots \quad \hat{q}_{1N_e}^{00} \quad \hat{q}_{11}^{01} \quad \dots \quad \hat{q}_{N_e N_e}^{01} \quad n_1 m_1^{1/2}|$$

A l'ordre 2, le terme $|\hat{q}|$ est le déterminant de la matrice composée des quatre termes \hat{q}_{ij}^{mp} avec $m = 0,1$ et $p = 0,1$.

II.1.b - Expression de Tanaka

La formule proposée par Tanaka [17] et réutilisée par Hossain [145] dérive de celle utilisée par Devoto mais développée à l'ordre 1. Elle permet d'obtenir des résultats rapides et corrects à basse température (les résultats utilisés par Tanaka s'arrêtent à 10kK), permettant aux modélisateurs de les insérer directement dans leurs modèles MHD et de les calculer à chaque pas d'espace et de temps. Notons que cette formule n'est pas exactement la même que celle de Devoto lorsqu'elle est développée à l'ordre 1.

$$\eta(\theta, T_e) = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{m_i n_i}{\sum_{j=1}^{N_e} n_j \Delta_{ij}^{(2)}} \quad 4-17$$

Où

$$\Delta_{ij}^{(2)} = \frac{16}{5} \sqrt{\frac{2m_i m_j}{\pi k_B T_i (m_i + m_j)}} \pi \bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)} \quad 4-18$$

Avec

$$\begin{cases} T_i = T_e & \text{si } i = e \\ T_i = T_h & \text{si } i \neq e \end{cases}$$

II.1.c - Expression d'Hirschfelder

Hirschfelder [98] part de l'écriture d'un tenseur de pression, dont les termes sont exprimés en fonction des vitesses de diffusion des espèces du plasma et de la fonction de distribution perturbée des vitesses des particules Φ_i . Les différentes propriétés sont ensuite exprimées en fonction de ce tenseur pour obtenir la formulation suivante :

$$\eta(\theta, T_e) = \frac{\begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N_e} & x_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ H_{N_e 1} & \dots & H_{N_e N_e} & x_{N_e} \\ x_1 & \dots & x_{N_e} & 0 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N_e} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N_e 1} & \dots & H_{N_e N_e} \end{bmatrix}} \quad 4-19$$

Où x_i est la fraction molaire de l'espèce i , et

$$H_{ii} = \frac{X_i^2}{\eta_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_e} \left(\frac{2X_i X_k}{\eta_{ik}} \times \frac{m_i m_k}{(m_i + m_k)^2} \times \left[\frac{5\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}}{3\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} + \frac{m_k}{m_i} \right] \right) \quad 4-20$$

Et

$$H_{ij} = -\frac{2X_i X_j}{\eta_{ij}} \times \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \times \left[\frac{5\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}}{3\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} - 1 \right] \quad i \neq j \quad 4-21$$

$$\eta_{ij} = 2,6693 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{2 \left(\frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \right) T_h}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}} \quad 4-22$$

II.1.d - Comparaison des expressions pour l'ETL

La figure 4-1 montre les différents résultats obtenus à partir des expressions 4-16, 4-17 et 4-19 (respectivement en bleu, vert et noir) comparées aux données trouvées dans la littérature (en rouge) pour du SF₆ pur, à P= 1 bar et $\theta=1$ (équivalent à l'ETL). Sont présentées les valeurs de Wang [146] (carrés), celles de Chervy [72] (ronds), et celles de Wu [147] (triangles).

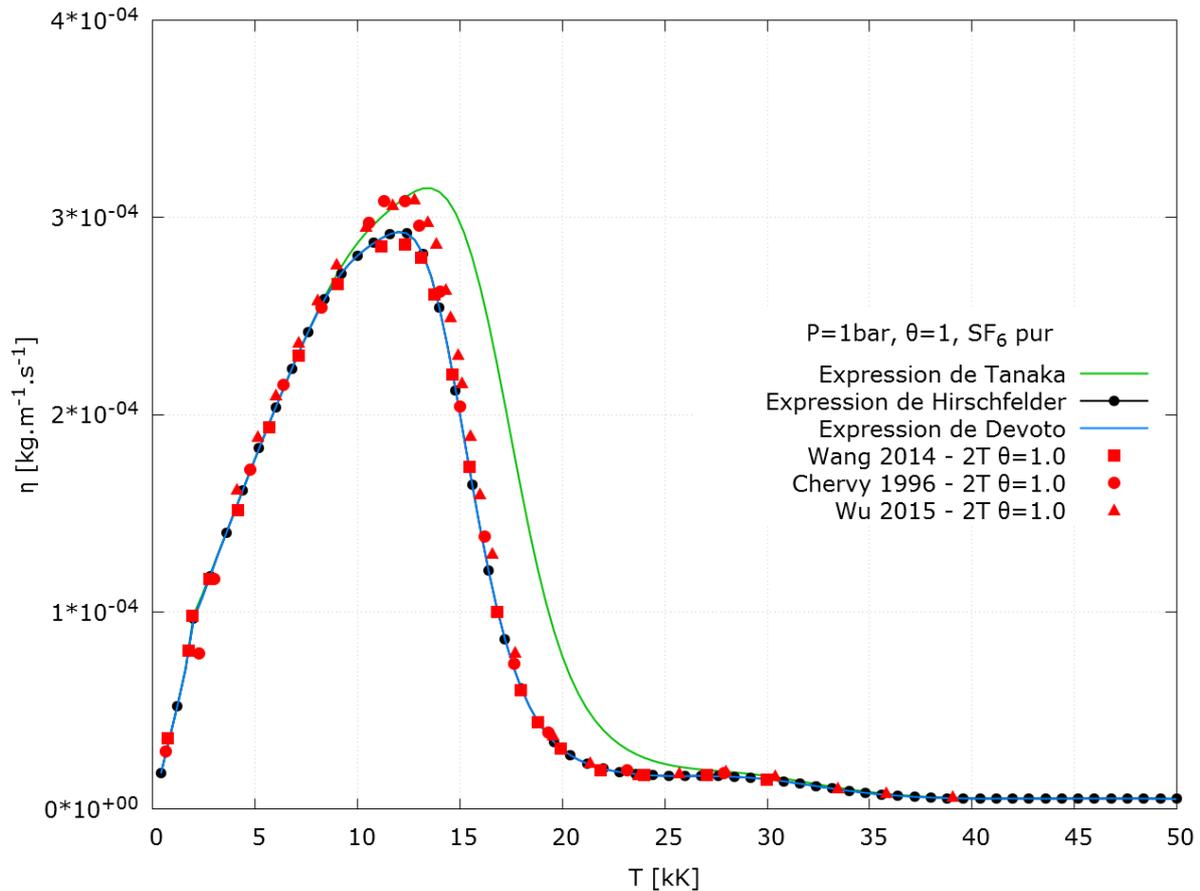


Figure 4-1 : comparaison des expressions de calcul de la viscosité à $\theta = 1$ et $P=1bar$.

L'allure est similaire avec cependant un décalage des résultats obtenus avec la méthode de Tanaka à hautes températures au-delà du maximum, pour les raisons données dans le paragraphe II.1.b. Les résultats présentés pour les méthodes de Hirschfelder et Devoto sont identiques mais plus long en temps de calcul dans le cas de Hirschfelder. Pour ces raisons, nous avons décidé de retenir l'expression de Devoto pour établir la banque de donnée.

II.2 - Conductivité électrique

Liant les gradients de potentiel électrique et la densité de courant présent dans le plasma, la conductivité électrique mesure la capacité du plasma à conduire le courant. Elle est tributaire des espèces chargées dans le plasma : électrons, ions positifs et négatifs. Dans un plasma en déséquilibre thermique, la vitesse des électrons est supérieure à celle des ions, on peut donc supposer que le transfert de charge au sein du plasma est majoritairement dû au mouvement des électrons au sein du plasma. Pour cette raison, la température à laquelle on calcule la conductivité électrique est la température électronique T_e .

Bien souvent, l'influence des ions négatifs est négligée. En effet, leur prise en compte conduit à des valeurs négatives de la conductivité électrique à basse température (le transport de charge s'inverse lorsque les ions négatifs prédominent). Cette inversion de sens de transport n'est actuellement pas prise en compte dans les modèles MHD auxquels sont destinés cette banque de données, notre conductivité électrique tendra donc vers zéro à basse température, puisque nous négligeons également l'influence des ions négatifs.

Il existe dans la littérature deux formules : celle issue des travaux de Tanaka [148] et celle donnée par Devoto [5,6]. La conductivité électrique est exprimée en siemens par mètre [S.m⁻¹].

II.2.a - Expression de Devoto

Selon l'expression de Devoto [91] (reprise par Ghorui [30]) développée à l'ordre 2, la conductivité électrique dépend de manière très importante de la densité électronique $n_e(\theta, T_e)$, et est donc fortement tributaire de l'évolution de la population électronique. Pour établir cette expression, Devoto écrit les forces de diffusion du plasma en faisant l'hypothèse que la seule force extérieure appliquée au plasma est un champ électrique quelconque. Ces hypothèses permettent d'exprimer le flux de particules chargées, et ensuite la conductivité électrique sous la forme suivante :

$$\sigma(\theta, T_e) = 3e^2 n_e(\theta, T_e)^2 \sqrt{\frac{\pi}{2k_B T_e m_e}} \frac{\begin{vmatrix} q^{11} & q^{12} \\ q^{21} & q^{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} q^{00} & q^{01} & q^{02} \\ q^{10} & q^{11} & q^{12} \\ q^{20} & q^{21} & q^{22} \end{vmatrix}} \quad 4-23$$

Les termes q^{mp} utilisés dans l'expression 4-23 sont donnés en annexe 3.

II.2.b - Expressions de Tanaka

Comme précédemment, l'expression proposée par Tanaka [17] et reprise par Hossain [145] est dérivée de la formule de Devoto mais développée à l'ordre 1.

$$\sigma(\theta, T_e) = \frac{e^2}{k_B T_e} \frac{n_e(\theta, T_e)}{\sum_{j=1, j \neq e}^{N_e} n_j \Delta_{ij}^{(1)}} \quad 4-24$$

Où

$$\Delta_{ej}^{(1)} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2m_e m_j}{\pi k_B T_e (m_e + m_j)}} \pi \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} \quad 4-25$$

On peut écrire

$$\frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \approx m_e \text{ car } m_e \ll m_h$$

D'où

$$\Delta_{ej}^{(1)} \cong \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2m_e}{\pi k_B T_e}} \pi \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)} \quad 4-26$$

La conductivité électrique peut se simplifier de la façon suivante :

$$\sigma(\theta, T_e) \cong \frac{3e^2 n_e(\theta, T_e)}{8\sqrt{2\pi m_e k_B T_e}} \times \frac{1}{\sum_{j=1, j \neq e}^{N_e} n_j \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)}} \quad 4-27$$

Néanmoins, En écrivant la formule de Devoto à l'ordre 1, on retrouve cette expression :

$$\sigma(\theta, T_e) = 3e^2 n_e^2(\theta, T_e) \sqrt{\frac{\pi}{2k_B T_e m_e}} \frac{1}{|q^{00}|} \quad 4-28$$

Avec

$$q^{00} = 8 \times \sum_i n_e n_i \pi \bar{\Omega}_{ei}^{(1,1)}$$

Soit

$$\sigma(\theta, T_e) = \frac{3e^2 n_e(\theta, T_e)}{8\sqrt{2\pi k_B T_e m_e}} \times \frac{1}{\sum_i n_i \bar{\Omega}_{ei}^{(1,1)}} \quad 4-29$$

II.2.c - Comparaison des expressions pour l'ETL

La figure 4-2 montre les différentes conductivités électriques du SF₆ pur (P=1bar, ETL) obtenues à partir des expressions 4-23 et 4-24.

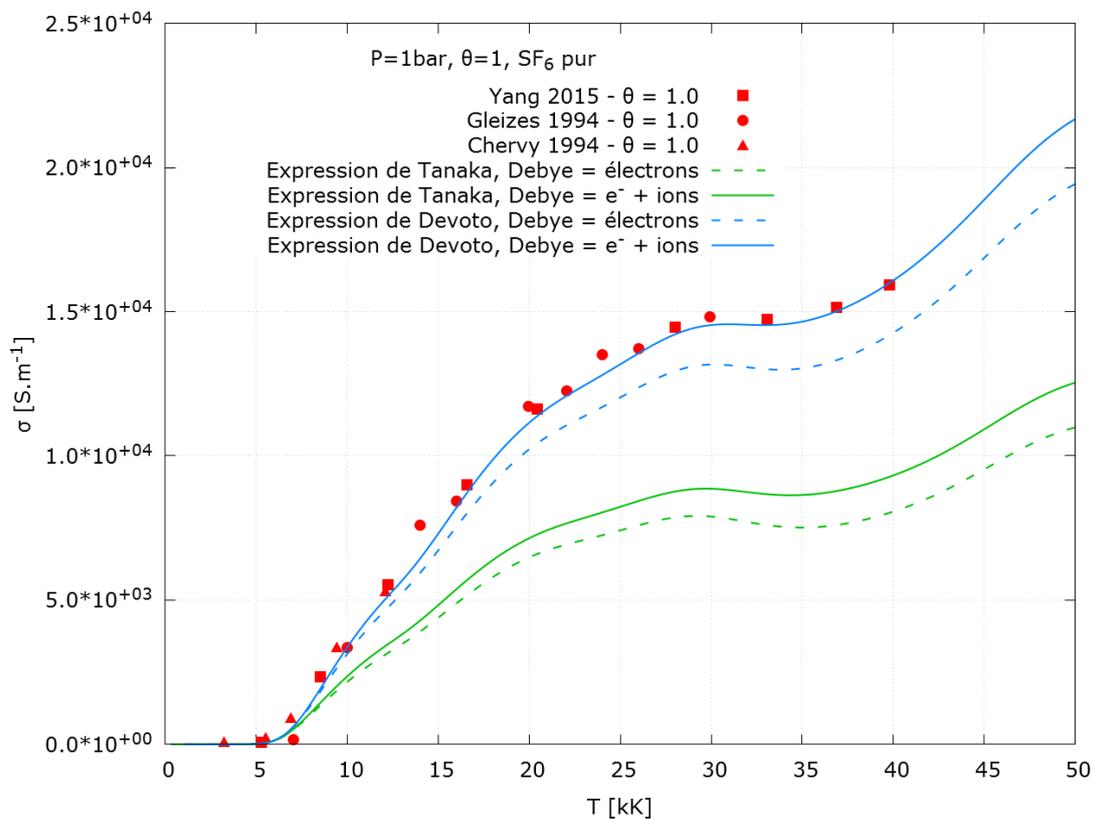


Figure 4-2 : comparaison des expressions pour le calcul de la conductivité électrique à $\theta = 1$ et P=1bar.

Les résultats en pointillés ne prennent en compte que les électrons dans le calcul de la longueur de Debye, et les traits pleins à la fois les électrons et ions. En rouge sont représentées les données issues de la littérature : Yang [130] (carrés), Gleizes [42] (ronds) et Chervy [72] (triangles), issus de calculs qui considèrent tous les ions et les électrons dans le calcul de la longueur de Debye. La question d'inclure ou non les ions dans le calcul de la longueur de Debye a été traitée par Murphy [149]. Selon ces travaux il convient de ne prendre en compte que les électrons, alors que la plupart des résultats issus de la littérature prennent également en compte les ions.

La comparaison des résultats montre que la formule de Devoto est en meilleur accord avec les résultats issus de la littérature. Nous avons donc opté pour cette expression pour calculer la conductivité électrique des mélanges $SF_6 - C_2F_4$ à 2T. Dans ce calcul nous ne prenons pas en compte les ions dans le calcul de la longueur de Debye.

II.3 - Conductivité thermique

La conductivité thermique est la capacité du plasma à conduire la chaleur, exprimée en $W/m/K$. Elle est définie par la loi de Fourier $\vec{q} = -k\vec{\nabla}T$ où \vec{q} est le flux de chaleur et $\vec{\nabla}T$ est le gradient de température. Elle peut être exprimée comme la somme de trois contributions :

- la translation des particules dans le plasma, nommée conductivité thermique de translation k_{tr} , et divisée en une conductivité thermique de translation des particules lourdes k_{tr}^h et une conductivité thermique de translation des électrons k_{tr}^e .
- le stockage d'énergie par les particules elles-mêmes, ou conductivité thermique interne k_{int} , qui ne concerne que les particules lourdes, essentiellement les molécules.
- les variations d'énergies dues aux réactions entre particules, ou conductivité thermique de réaction k_{reac} , et divisée en une conductivité thermique de réaction des particules lourdes k_{reac}^h et une conductivité thermique de réaction des électrons k_{reac}^e pour un plasma à 2T.

Dans le cas d'un plasma à l'ETL, il existe une seule conductivité thermique, mais à 2T, on définit deux conductivités thermiques : une pour les électrons k^e et une pour les particules lourdes k^h , telles que :

$$k^e = k_{tr}^e + k_{reac}^e \qquad k^h = k_{tr}^h + k_{int} + k_{reac}^h$$

II.3.a - Conductivité thermique de translation des électrons

La conductivité thermique de translation des électrons permet de prendre en compte la conduction de chaleur dans le plasma au travers du mouvement macroscopique des électrons. Cette contribution à la conductivité thermique correspond au mouvement des électrons dans le plasma, et est donc calculée à la température des électrons T_e .

Expression de Devoto

Cette expression est donnée par Devoto [91], et reprise par Ghorui [30], Aubreton[71] et Colombo[84] à des ordres différents. Devoto écrit l'expression suivante à partir du calcul des coefficients de diffusion des électrons, ici développée à l'ordre 2 :

$$k_{tr}^e = \frac{75n_e^2 k_B}{8} \sqrt{\frac{2\pi k_B T_e}{m_e}} \frac{q^{22}}{q^{11} q^{22} - (q^{12})^2} \quad 4-30$$

Les termes q^{mp} présents dans l'expression ci-dessus sont donnés en annexe 3.

Expression de Tanaka

L'expression proposée par Tanaka [17] et reprise par Hossain[145] est dérivée de celle de Devoto :

$$k_{tr}^e = \frac{e^2}{k_B T_e} \times \frac{n_e}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_e} n_j \Delta_{ej}^{(1)}} \quad 4-31$$

Où

$$\frac{1}{\Delta_{ej}^{(1)}} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi k_B T_e (m_e + m_j)}{2m_e m_j}} \frac{1}{\pi \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)}} \quad 4-32$$

On peut écrire

$$\frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \approx m_e \text{ car } m_e \ll m_h$$

Or la somme au dénominateur de la formule de Tanaka ne considère pas les électrons, on peut donc écrire :

$$\frac{1}{\Delta_{ej}^{(1)}} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi k_B T_e}{2m_e}} \frac{1}{\pi \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)}} \quad 4-33$$

Comme dans le cas de la conductivité électrique, la formule 4-33 est équivalente à celle de Ghorui (4-30) lorsqu'elle est développée à l'ordre 1.

Comparaison des expressions pour l'ETL

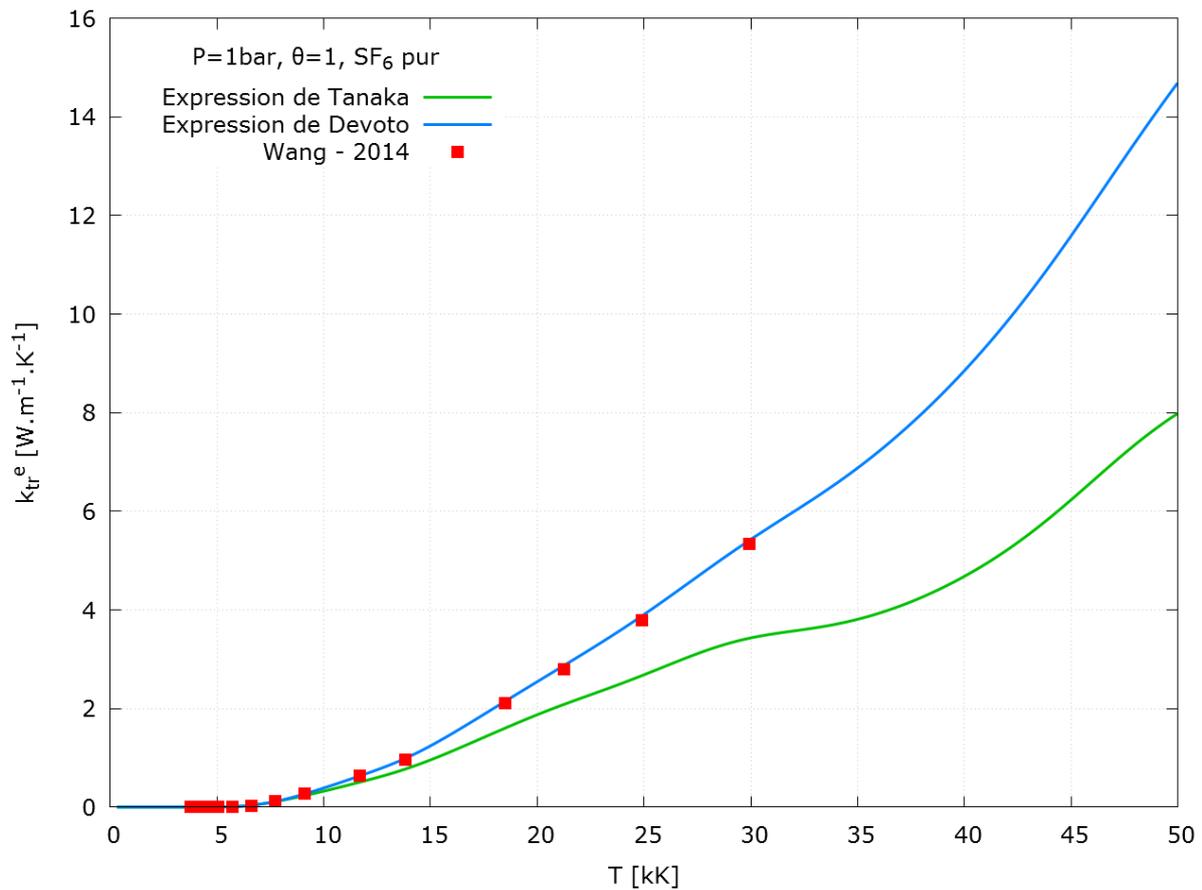


Figure 4-3 : comparaison des expressions pour le calcul de la conductivité thermique de translation des électrons à $\theta = 1$ et $P=1bar$.

La figure 4-3 montre les résultats obtenus pour le SF₆ pur ($P=1bar, \theta = 1$) à partir des deux expressions 4-30 et 4-31 comparées aux données de Wang [146] (en rouge). Un bon accord est obtenu avec l'expression de Devoto avec une légère différence à haute température due aux hypothèses de calcul faites sur la longueur de Debye.

Comme pour la conductivité électrique, nous avons donc opté pour l'expression de Ghorui pour calculer la conductivité thermique de translation des électrons pour les mélanges SF₆ – C₂F₄.

II.3.b - Conductivité thermique de translation des lourds

La conductivité thermique de translation des lourds traduit la conduction de chaleur dans le plasma due au mouvement macroscopique des particules lourdes. Elle considère le déplacement d'énergie thermique dans le plasma par le mouvement des particules lourdes et les collisions élastiques entre elles. Son évolution est donc conditionnée par la densité de particules lourdes et la température (sous la forme de l'énergie cinétique moyenne des dites particules).

Par opposition à la conductivité thermique de translation des électrons, la conductivité thermique de translation des lourds considère la conduction de chaleur due aux particules autres que les électrons, raison pour laquelle on la calcule avec la température des lourds T_h .

L'évolution de la conductivité thermique de translation des lourds est très semblable à celle de la viscosité avec une partie ascendante liée à la multiplication des particules lourdes dans le plasma due à la dissociation des molécules en atomes, un maximum aux environs de la température qui marque le passage d'un milieu neutre à un milieu ionisé, et une diminution rapide liée à l'apparition des particules chargées dans le milieu.

Expression de Devoto

Cette expression est très semblable à celle de la viscosité tirée des travaux de Devoto, et reprise par Ghorui [30], Aubreton[71] et Colombo[84]. Les interactions électrons-lourds sont négligées devant les interactions lourds-lourds, ce qui permet d'écrire l'équation de perturbation Φ_i (§1.2 -) uniquement à partir des intégrales de collision lourds-lourds. En partant des coefficients de diffusion des lourds, on obtient :

$$k_{tr}^h(\theta, T_e) = -\frac{75k_B}{8} \sqrt{2\pi k_B T_h} \frac{\begin{vmatrix} q_{ij}^{00} & q_{ij}^{01} & 0 \\ q_{ij}^{10} & q_{ij}^{11} & n_i \\ 0 & \frac{n_j}{\sqrt{m_j}} & 0 \end{vmatrix}}{|q|} \quad 4-34$$

Les termes q_{ij}^{mp} présents dans la relation 4-34 sont donnés en annexe 3.

Expression de Tanaka

L'expression de la conductivité thermique de translation des lourds donnée par Tanaka [17] et reprise par Hossain [145] est donnée par :

$$k_{tr}^h(\theta, T_e) = \frac{15}{4} k_B \sum_{i=1}^{N_e} \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{N_e} \alpha_{ij} n_j \Delta_{ij}^{(2)}} \quad 4-35$$

Avec

$$\alpha_{ij} = 1 + \frac{(1 - m_i/m_j)(0.45 - 2.54 * m_i/m_j)}{(1 + m_i/m_j)^2} \quad 4-36$$

Et

$$\Delta_{ij}^{(2)} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2m_i m_j}{\pi k_B T_i (m_i + m_j)}} \pi \bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)} \quad 4-37$$

Contrairement aux cas précédents (viscosité, conductivité électrique), on ne retrouve pas l'expression de k_{tr}^h de Tanaka lorsque l'on développe celle de Ghorui à l'ordre 1.

Expression de Hirschfelder

Comme pour la viscosité, l'expression de Hirschfelder [98] est dérivée d'un tenseur en pression :

$$k_{tr}^h(\theta, T_e) = 4. \frac{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1N_l} & X_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ L_{N_l 1} & \dots & L_{N_l N_l} & X_{N_l} \\ X_1 & \dots & X_{N_l} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1N_l} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{N_l 1} & \dots & L_{N_l N_l} \end{vmatrix}} \quad 4-38$$

L'indice l de N_l correspond à « lourds » car les électrons ne sont pas inclus dans le calcul. Avec les coefficients L_{ij} définis comme suit :

$$L_{ii} = -4 \frac{x_i^2}{\kappa_{ii}} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_l} \left(\frac{2x_i x_k}{\kappa_{ik}} \times \frac{1}{(m_i + m_k)^2} \times \frac{1}{A_{ik}^*} \right. \\ \left. \times \left[\frac{15}{2} m_i^2 + \frac{25}{4} m_k^2 - 3m_k^2 B_{ik}^* + 4m_i m_k A_{ik}^* \right] \right) \quad 4-39$$

Et

$$L_{ij} = \frac{2x_i x_j}{\kappa_{ij}} \times \frac{1}{(m_i + m_j)^2} \times \frac{1}{A_{ij}^*} \times \left[\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4A_{ij}^* \right] \quad 4-40$$

Où κ_{ij} et κ_{ii} sont respectivement la conductivité thermique de translation des lourds d'un gaz binaire et celle d'un gaz pur définies selon les expressions suivantes :

$$\kappa_{ij, tr}^g = 8,3224 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T_h}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}} \left(\frac{m_i + m_j}{2m_i m_j} \right)^{1/2} \quad 4-41$$

Et les fonctions A_{ij}^* et B_{ij}^* s'écrivent de la façon suivante :

$$A_{ij}^* = \frac{\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad 4-42$$

$$B_{ij}^* = \frac{5\bar{\Omega}_{ij}^{(1,2)} - 4\bar{\Omega}_{ij}^{(1,3)}}{\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad 4-43$$

Les intégrales de collision $\bar{\Omega}_{ij}^{(m,p)}$ sont exprimées en \AA^2 , les masses en unité de masse atomique u .

Comparaison des expressions à l'ETL

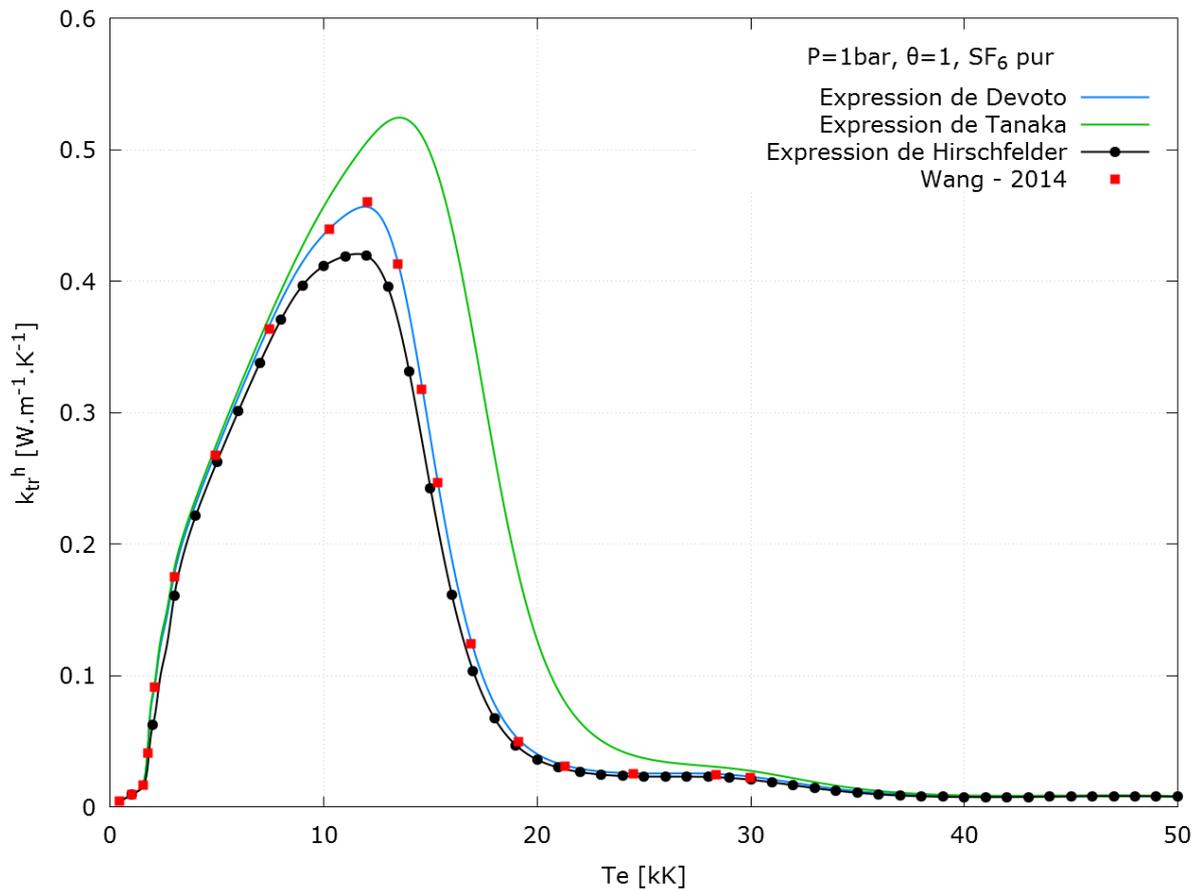


Figure 4-4 : comparaison des expressions pour le calcul de la conductivité thermique de translation des lourds à $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$.

La figure 4-4 montre les résultats obtenus pour le SF_6 pur ($P=1\text{bar}$, $\theta = 1$) à partir des expressions 4-34, 4-35 et 4-38 comparées aux données de Wang [146] (en rouge). On constate un bon accord dans l'ensemble, le meilleur étant obtenu avec l'expression de Devoto (ici présentée à l'ordre 2), cohérent avec les données de Wang. L'expression d'Hirschfelder conduit à une allure similaire, avec une diminution du maximum, alors que celle de Tanaka montre un maximum à la fois plus élevé et décalé vers les hautes températures. En effet l'expression proposée par Tanaka dérive de celle de Devoto développée à l'ordre 1 mais utilisant des intégrales de collision corrigée par un facteur de normalisation (cf. Yos [58]) pour définir les coefficients de diffusion des lourds.

Pour ces raisons nous avons opté pour la formule de Devoto pour calculer la conductivité thermique de translation des lourds pour les mélanges $\text{SF}_6 - \text{C}_2\text{F}_4$.

Conductivité thermique interne

La conductivité thermique interne reflète le transport de chaleur au sein du plasma au travers du stockage/de la libération d'énergie interne des molécules (par vibration, rotation ou excitation électronique). Dans notre calcul de la conductivité thermique à 2T, il n'y a donc pas de contribution interne à la partie électronique k_e de la conductivité thermique.

L'importance de cette contribution relative aux autres est sujette à discussion. En effet la composante interne est souvent négligeable à basse température devant la composante réactive. Dans les travaux issus de la littérature, la conductivité thermique interne est parfois négligée (par exemple Wang [150], qui cite l'expression tirée des travaux d'Eucken [44] mais sans inclure les résultats, ou Dhouioui [144]) et parfois prise en compte (par exemple Ghorui [87]). Dans notre cas nous avons décidé de négliger cette contribution dans la conductivité thermique totale des lourds.

II.3.c - Conductivités thermiques de réaction

La contribution réactive à la conductivité thermique diffère des précédentes contributions puisqu'elle dépend des collisions inélastiques, et non des collisions élastiques. Or la théorie de Chapman-Enskog que nous avons exposée plus tôt n'est pas adaptée pour traiter les collisions inélastiques. Dans la littérature, les formulations de la conductivité thermique de réaction à 2T diffèrent selon les auteurs et les résultats qui en découlent varient beaucoup. Pour commencer, nous considérons deux parties dans la conductivité thermique de réaction (une partie électronique et une partie pour les particules lourdes), mais certains auteurs (comme Aubreton [36]) proposent une formulation unique à 2T, c'est-à-dire ne distinguant pas une conductivité thermique de réaction des électrons et une conductivité thermique de réactions des espèces lourdes. Ces travaux ont donc été écartés.

Nos premières tentatives de calculs de la conductivité thermique de réaction ont été faits selon l'expression de Ghorui [46], souvent utilisée pour le calcul de conductivité thermique de réaction de gaz purs ou binaires. Les résultats obtenus avec l'expression de Ghorui pour un mélange complexe $SF_6 - C_2F_4$ à 2T ne nous ayant pas parus concluant, nous avons mis en place une analyse des résultats 2T recensés dans la littérature pour établir une nouvelle méthode pour calculer la conductivité thermique de réaction à 2T.

Expressions de Ghorui

Ghorui [46] propose deux expressions de la conductivité thermique de réaction, une pour les électrons et une pour les lourds. Pour établir ces expressions, il part des expressions des flux de chaleur de réaction, réécrites en fonction de la pression partielle de chaque espèce suivant la méthodologie de Hirschfelder. Cette formulation est la suivante :

$$k_{reac}^e = \sum_{\text{électrons+ions}} \Delta h_i \frac{n}{\rho k_B T_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{T_i}{T_j} m_j D_{ij}^a \frac{\partial P_j}{\partial T_e} \quad 4-44$$

$$k_{reac}^h = \sum_{\text{espèces neutres}} \Delta h_i \frac{n}{\rho k_B T_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{T_i}{T_j} m_j D_{ij}^a \frac{\partial P_j}{\partial T_h} \quad 4-45$$

Ces expressions supposent une pression constante, et négligent les effets du gradient de température et des autres forces à l'exception du champ électrique. Le coefficient de diffusion ambipolaire D_{ij}^a est défini par :

$$D_{ij}^a = D_{ij} + \frac{\alpha_i}{\beta} \sum_{k=1}^{N_e} Z_k D_{kj} \quad 4-46$$

Où

$$\alpha_i = \sum_{l=1}^{N_e} \frac{m_l n_l Z_l D_{il}}{T_l} \quad 4-47$$

$$\beta = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{m_j n_j Z_i Z_j D_{ij}}{T_j} \quad 4-48$$

Et le coefficient de diffusion binaire ordinaire est :

$$D_{ij} = \frac{F^{ij} - F^{ii}}{m_j |F|} \quad 4-49$$

Où F^{ij} est le cofacteur de la matrice F_{ij} , défini par Hirschfelder [98] :

$$F_{ij} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{n_i}{D_{ij}^b} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_e} \frac{n_k m_j}{m_i D_{ik}^b} \right] (1 - \delta_{ij}) \quad 4-50$$

Dans l'expression 4-50, les coefficients de diffusion D_{ij}^b sont définis par Ramsaw [133]:

$$D_{ij}^b = \frac{3k_B T_i T_j T_{ij}^{1/2}}{16P} * \left(\frac{2\pi k_B}{\mu_{ij}} \right)^{1/2} * \frac{1}{\pi \bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}} \quad 4-51$$

Avec

$$T_{ij} = \frac{(m_i T_j + m_j T_i)}{m_i + m_j} \quad 4-52$$

L'expression de Ghorui a été utilisée par Wang pour du SF_6 [130], et Chen pour un plasma d'hydrogène [122].

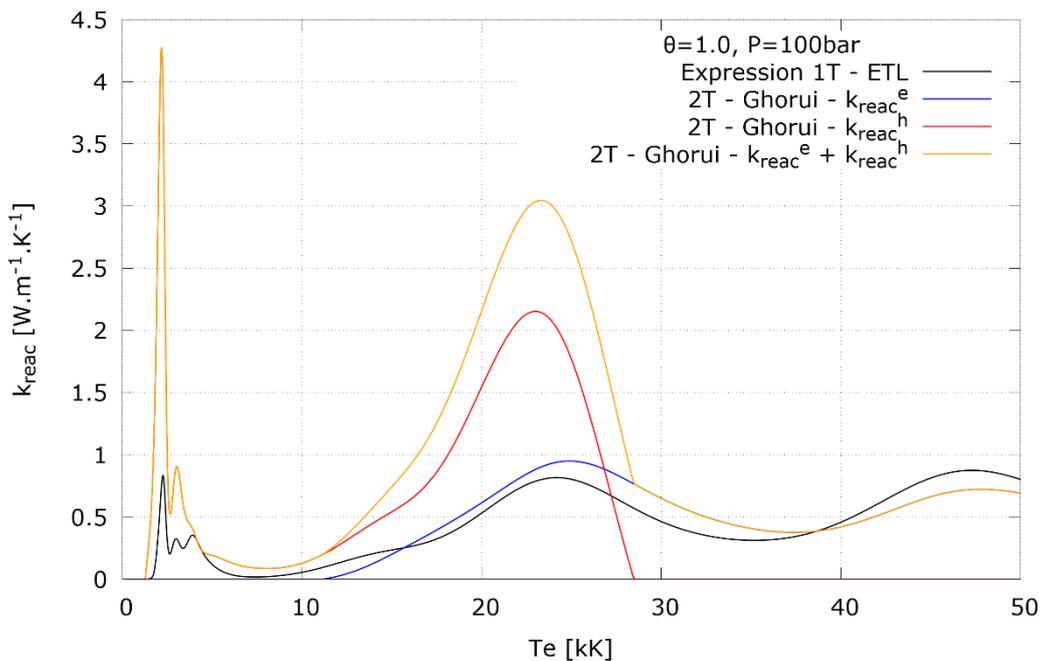


Figure 4-5 : Comparaison de la conductivité thermique de réaction totale obtenues à $\theta = 1$ et avec la formule 2T de Ghorui pour un gaz de SF_6 pur à $P=100bar$.

Nous avons appliqué ces expressions au calcul des conductivités thermiques de réaction des électrons et des particules lourdes dans les conditions de calcul définies dans le Chapitre 1. La figure 4-5 montre le résultat obtenu pour une pression de 100 bar et $\theta = 1$, comparé à la conductivité thermique de réaction déduite de l'expression définie pour l'ETL [151]. Ces deux résultats ne sont clairement pas en accord. Les pics de dissociation du SF_6 à basse température sont fortement surestimés, de même que le pic d'ionisation du fluor à environ $T = 20 - 30kK$. En première approximation nous avons attribué cette différence à la méthode de calcul des dérivées de la pression partielle $\frac{\partial P_j}{\partial T_e}$ et $\frac{\partial P_j}{\partial T_h}$.

Dans son article, Ghorui calcule cette dérivée partielle en écrivant un système avec les équations de balance détaillée de peuplement des différentes espèces apparaissant dans le plasma, et des équations de conservation de la charge, de la pression et des ratios de masse du gaz parent. En prenant le logarithme de ces équations, puis en les dérivant selon T_e , on obtient un système en fonction des $\partial P_j / \partial T_e$. Ce système est ensuite résolu pour obtenir les valeurs de $\partial P_j / \partial T_e$ à insérer dans la partie électronique de la conductivité thermique de réaction. La même manipulation en dérivant selon T_h permet d'obtenir les termes $\partial P_j / \partial T_h$ pour la conductivité thermique de réaction des lourds. Le système utilisé est très semblable à celui du calcul de composition par la méthode CR décrite dans le Chapitre 2 partie II.2.

Dans notre cas, le calcul de ces termes $\partial P_j / \partial T_{e/h}$ par cette méthode est rendu compliquée par la complexité du gaz étudié ($SF_6 - C_2F_4$) et par la grande étendue des résultats à obtenir (pression jusqu'à 250 bar et θ jusqu'à 5). Nous avons donc utilisé une autre façon de calculer la dérivée de la pression partielle. Pour cela nous avons pris la loi des gaz parfaits à volume constant : $P_e = n_e k_B T_e$ et $P_{i \neq e} = n_{i \neq e} k_B T_h$ et nous avons dérivé cette expression, ce qui nous donne les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_e}{\partial T_e} &= n_e k_B + k_B T_e \frac{\partial n_e}{\partial T_e} \\ \frac{\partial P_{i \neq e}}{\partial T_e} &= \frac{n_{i \neq e} k_B}{\theta} + k_B T_h \frac{\partial n_{i \neq e}}{\partial T_e} \\ \frac{\partial P_e}{\partial T_h} &= n_e k_B \theta + k_B T_e \frac{\partial n_e}{\partial T_h} \\ \frac{\partial P_{i \neq e}}{\partial T_h} &= n_{i \neq e} k_B + k_B T_h \frac{\partial n_{i \neq e}}{\partial T_h} \end{aligned} \quad 4-53$$

Un constat peut être fait sur l'évolution des résultats avec la pression ou θ qui ne sont pas cohérents avec les résultats trouvés dans la littérature, comme illustré dans la figure 4-6 pour $\theta = 1$ (SF_6 pur, ETL). D'après la littérature (travaux de D'angola et al. [152] par exemple), le sommet du premier pic (visible à $T_e = 1600K$ sur la courbe rouge) diminue lorsque la pression augmente, alors que nos résultats indiquent qu'au-delà de 8bar, le sommet de ces pics augmente.

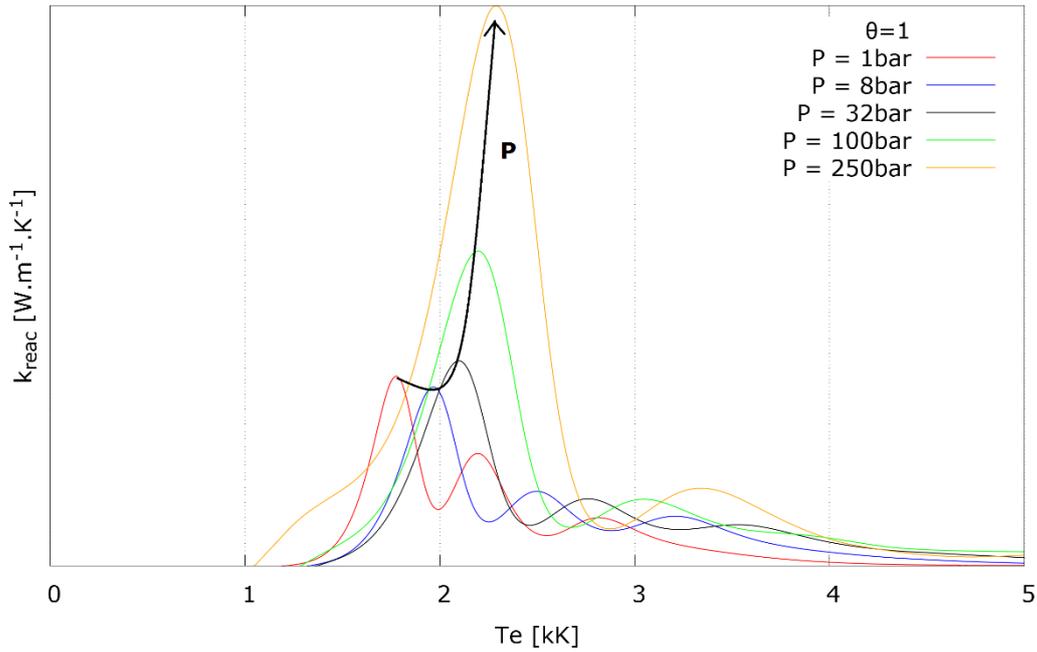


Figure 4-6 : influence de la pression sur la conductivité thermique de réaction totale obtenue par la formule 2T de Ghorui pour le SF_6 pur à $\theta = 1$.

Pour mieux comprendre les raisons d'un tel comportement, nous avons mis en place plusieurs étapes tests qui comparent les travaux de Ghorui [30], [87] (pur O_2 et mélange 50% $O_2 - 50\% N_2$) à nos résultats obtenus avec l'expression 2T de Ghorui.

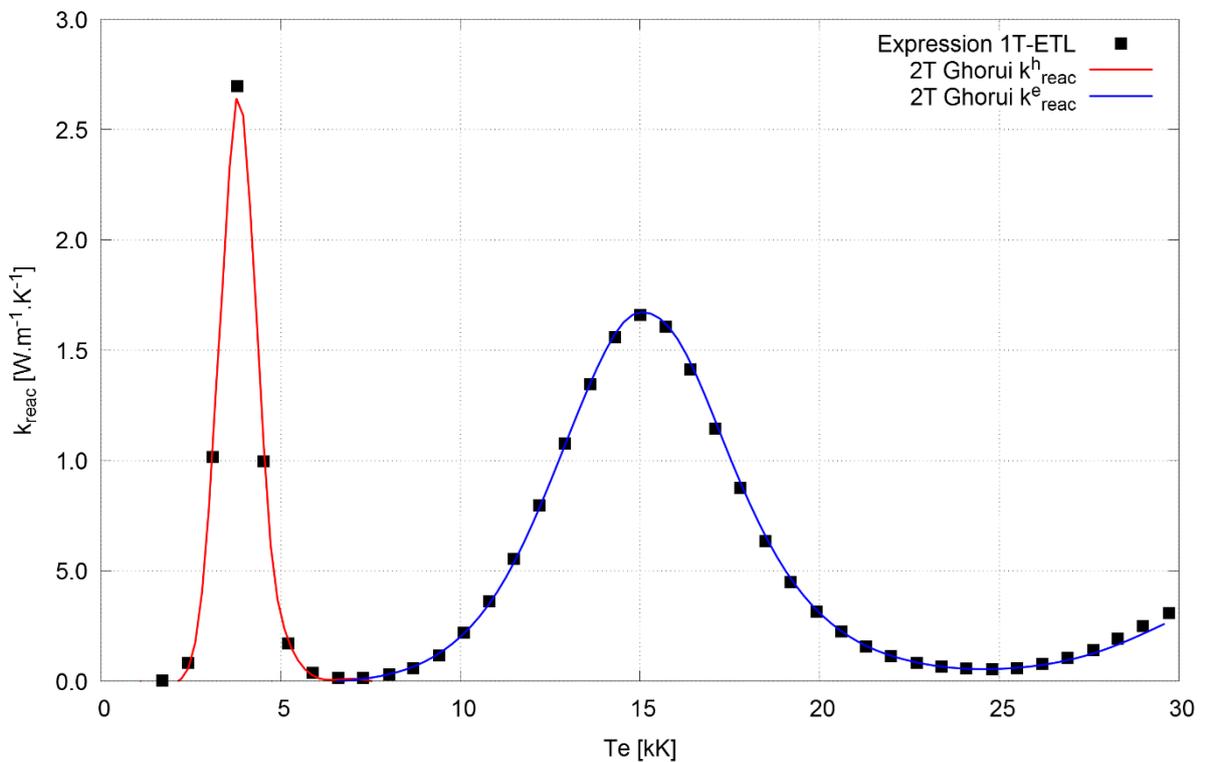


Figure 4-7 : conductivités thermiques de réaction obtenues avec les expressions 2T de Ghorui ($\theta = 1$, en rouge et bleu) et comparées aux travaux de Ghorui 1T à l'ETL [53] (en noir) pour un gaz d' O_2 pur $P=1$ bar.

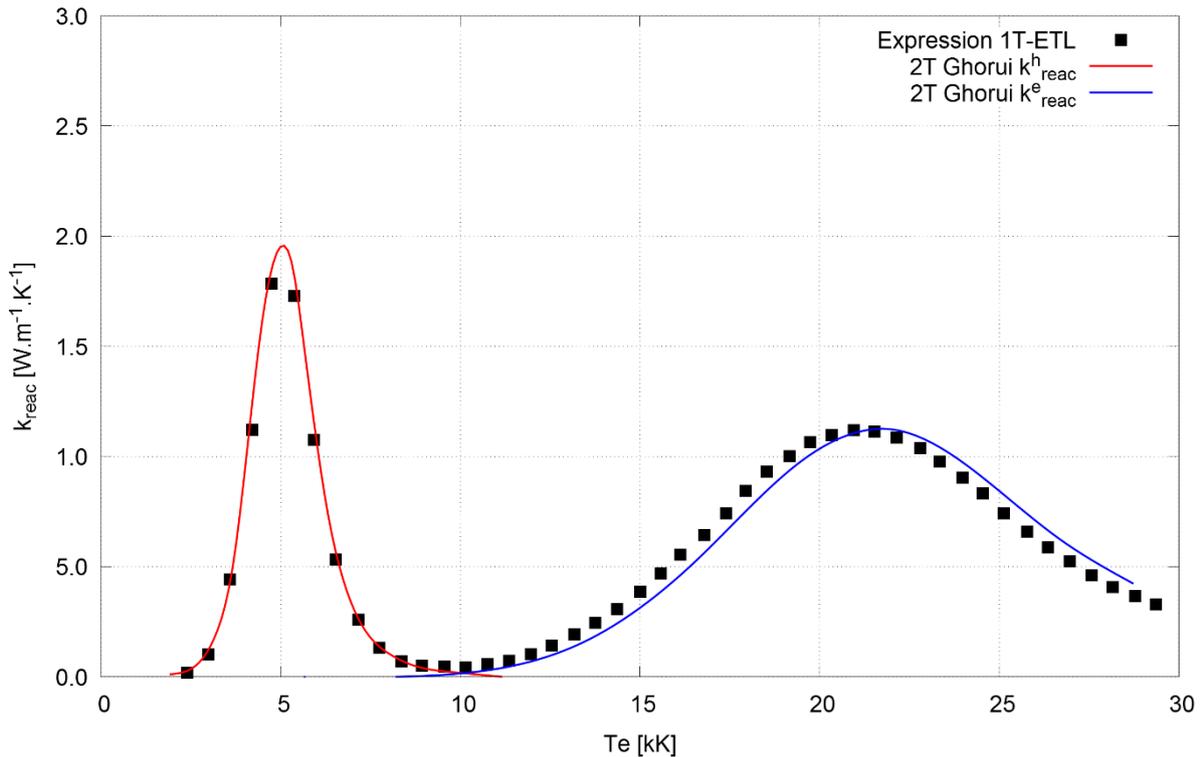


Figure 4-8 : conductivités thermiques de réaction obtenues avec les expressions 2T de Ghorui ($\theta = 1$, en rouge et bleu) et comparées aux travaux de Ghorui 1T ETL [53] (en noir) pour un gaz d' O_2 pur à $P=64$ bar.

Les figures 4-7 et 4-8 montrent les résultats obtenus en calculant les conductivités thermiques de réaction avec les formules 2T de Ghorui pour un gaz de dioxygène pur sous des pressions de 1 et 64 bar (en rouge pour les lourds et bleu pour les électrons), comparés aux résultats présentés par Ghorui dans les articles [30], [87] en 1T à l'ETL (en noir). On observe deux pics, le premier correspondant à la dissociation du dioxygène, et le second à l'ionisation de l'oxygène atomique en ion O^+ . Le bon accord entre le calcul 2T ($\theta = 1$) et le calcul 1T ETL même à haute pression montre l'efficacité de la formule de Ghorui dans ce cas précis, malgré notre simplification apportée au calcul de la dérivée de la pression partielle.

Nous avons réalisé la même comparaison pour un mélange molaire 50% N_2 – 50% O_2 aux pressions de 1 et 100 bar. Les résultats de ces tests sont présentés dans les figures 4-9 et 4-10. Dans chaque cas on observe les deux pics de dissociation de O_2 puis de N_2 , et les pics d'ionisation de l'azote et de l'oxygène atomique confondus à cause de leur énergie d'ionisation proche ($E_{ion}^O = 13,5eV$ et $E_{ion}^N = 14,5eV$). Nos résultats obtenus à partir de la formule de Ghorui diffèrent de ceux présentés par Ghorui [87]. En effet, le pic de dissociation de N_2 (second pic) est sous-estimé alors que le pic de dissociation de O_2 (premier pic) est surestimé pour les deux pressions. La partie électronique surestime légèrement la valeur à l'ETL à $P=1bar$, mais à $P=100bar$ la partie des lourds est très forte, supérieure à la partie électronique. La somme des deux parties est donc très nettement supérieure au résultat présenté par Ghorui.

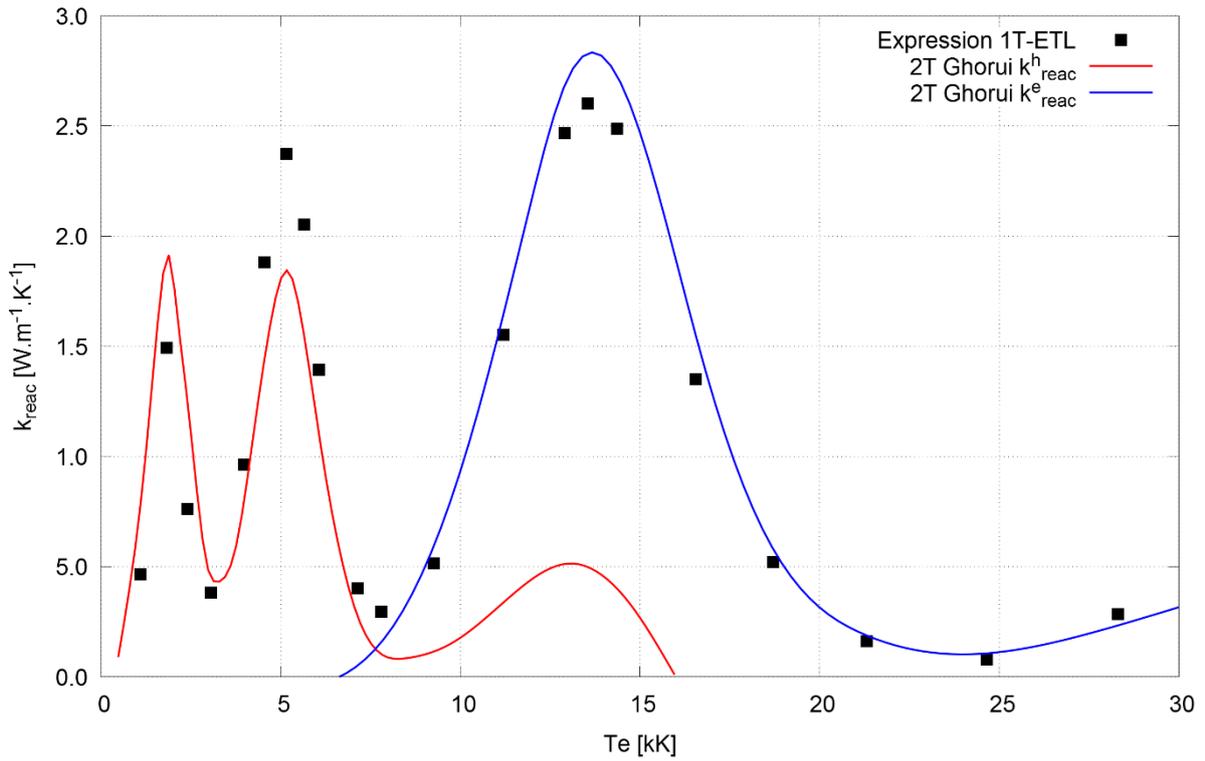


Figure 4-9 : conductivités thermiques de réaction obtenues avec les expressions 2T de Ghorui ($\theta = 1$, en rouge et bleu) et comparées aux travaux de Ghorui [54], [55] à l'ETL (en noir) pour un mélange 50% $O_2 - 50\%N_2$ à $P=1$ bar.

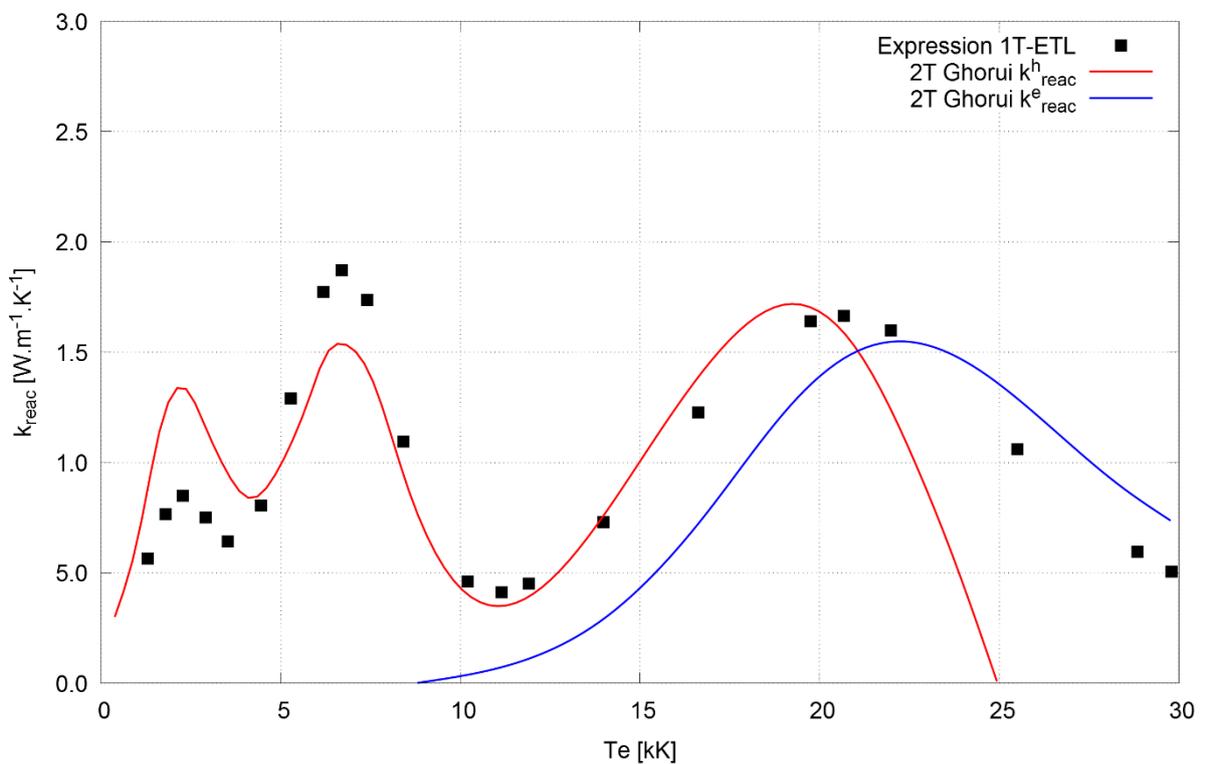


Figure 4-10 : conductivités thermiques de réaction obtenues avec les expressions 2T de Ghorui ($\theta = 1$, en rouge et bleu) et comparées aux travaux de Ghorui 1T ETL (en noir) pour un mélange 50% $O_2 - 50\%N_2$ à $P=100$ bar.

Ces figures nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Dans le cas pur O_2 , les résultats 2T calculés à $\theta = 1$ sont en bon accord avec les résultats 1T ETL quelle que soit la pression (figures 4-7 et 4-8).
- ❖ Dans le cas du mélange $N_2 - O_2$, les résultats 2T calculés à $\theta = 1$ sont en bon accord avec les résultats 1T ETL pour une pression de 1 bar et s'en écarte à plus haute pression (figures 4-9 et 4-10).
- ❖ Dans le cas du SF_6 , le remplacement des coefficients de diffusion ambipolaire par les coefficients de diffusion ordinaire permet de se rapprocher des résultats 1T ETL, et l'écart se réduit encore si nous réduisons le nombre d'espèces (suppression des espèces minoritaires), ce qui diminue le nombre de réactions prises en compte. Néanmoins, malgré ces deux modifications, l'accord avec les résultats 1T ETL n'est toujours pas atteint.

De ces résultats, nous en avons conclu que les expressions de Ghorui semblaient adaptées au calcul des conductivités thermiques de réaction à 2T pour des gaz constitués d'un seul élément (ici O), suffisante pour un mélange binaire constitué de gaz diatomiques ($N_2 - O_2$) à faible pression et probablement inapplicable à haute pression ou pour des mélanges complexes (SF_6) quelle que soit la pression.

Pour calculer les conductivités thermiques de réaction des mélanges $SF_6 - C_2F_4$ à 2T, sous une pression de 1 à 250bar, nous avons donc repris les travaux de Butler et Brokaw [151] et tenté d'établir nos propres expressions.

Expression de Butler et Brokaw étendue à 2T

L'expression de Butler et Brokaw [151] permet de calculer la conductivité thermique de réaction en 1T ETL selon l'expression suivante :

$$k_{react} = -\frac{1}{RT^2} \frac{\begin{bmatrix} 0 & \Delta h_1 & \dots & \Delta h_{N_e} \\ \Delta h_1 & A_{11} & \dots & A_{N_e 1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta h_{N_e} & A_{1N_e} & \dots & A_{N_e N_e} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} A_{11} & \dots & A_{N_e 1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1N_e} & \dots & A_{N_e N_e} \end{bmatrix}} \quad 4-54$$

Où

$$A_{ij} = \frac{RT}{P} \times \sum_{k=2}^{N_e-1} \sum_{l=k+1}^{N_e} \frac{x_k x_l}{D_{kl}^b} \times \left(\frac{\alpha(i, k)}{x_k} - \frac{\alpha(i, l)}{x_l} \right) \times \left(\frac{\alpha(j, k)}{x_k} - \frac{\alpha(j, l)}{x_l} \right) \quad 4-55$$

Dans ces expressions apparaissent la température T et le coefficient de diffusion, dépendant de la température. Le coefficient de diffusion défini par Ramsaw et utilisé ici est calculé en fonction de l'intégrale de collision $\bar{\Omega}_{ij}^{(1,1)}$ qui dépend de la température.

Pour étendre cette expression à $2T$, nous avons attribué à ces trois termes une des deux températures cinétiques T_e ou T_g , avec la méthodologie suivante :

Dans le cas du coefficient de diffusion, nous avons considéré qu'il était piloté par T_e dans le cas où l'une des deux particules considérées dans la collision était un électron (D_{ej}^b ou D_{ie}^b) et T_g dans le cas contraire. Nous justifions ce choix par le raisonnement suivant : puisque dans le cas d'un plasma en déséquilibre thermique où la température électronique est supérieure à celle des lourds, la plupart des collisions sont initiées par impacts électroniques.

Pour définir quelle température utiliser pour remplacer T dans les expressions 4-54 et 4-55, nous avons réalisé une étude des résultats $2T$ présents dans la littérature pour la conductivité thermique de réaction. Nous avons écarté les articles dont les hypothèses sur les températures caractéristiques de peuplement des modes internes ne correspondaient pas aux nôtres (cas 1 : $T_{ex} = T_e, T_v = T_e$ et cas 2 : $T_{ex} = T_h, T_v = T_h$).

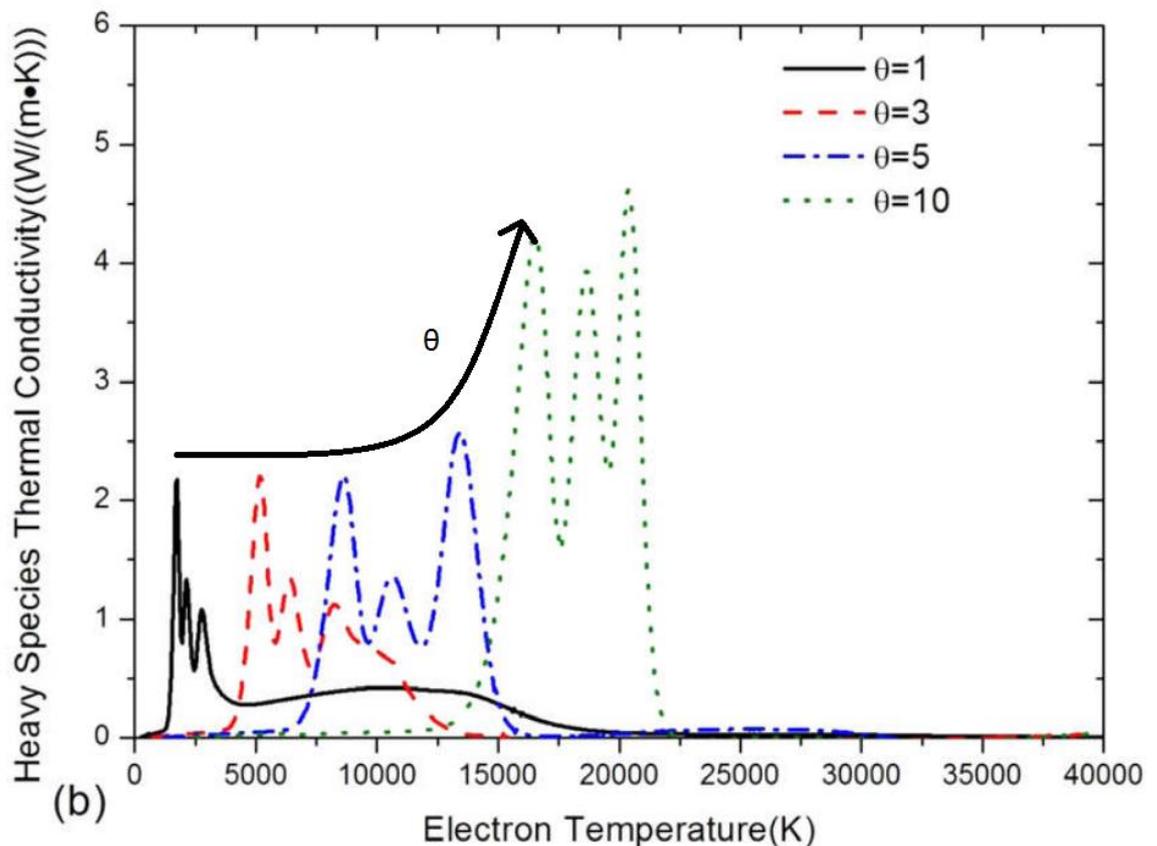


Figure 4-11 : évolution avec θ de la conductivité thermique de réaction des lourds extraite des travaux de Wu [147] pour un mélange 90% SF_6 – 10% Cu à la pression atmosphérique.

Les figures 4-11 et 4-12 montrent deux exemples tirés de la littérature du comportement de la conductivité thermique de réaction des lourds lorsque le paramètre de déséquilibre θ et la pression augmentent. Jusqu'à $\theta = 5$, la conductivité thermique se décale vers les hautes températures avec des valeurs maximales quasi-constantes. Au-delà de $\theta = 5$, k_{react}^h augmente. On constate également que l'amplitude des maxima diminue lorsque la pression augmente pour $\theta > 10$.

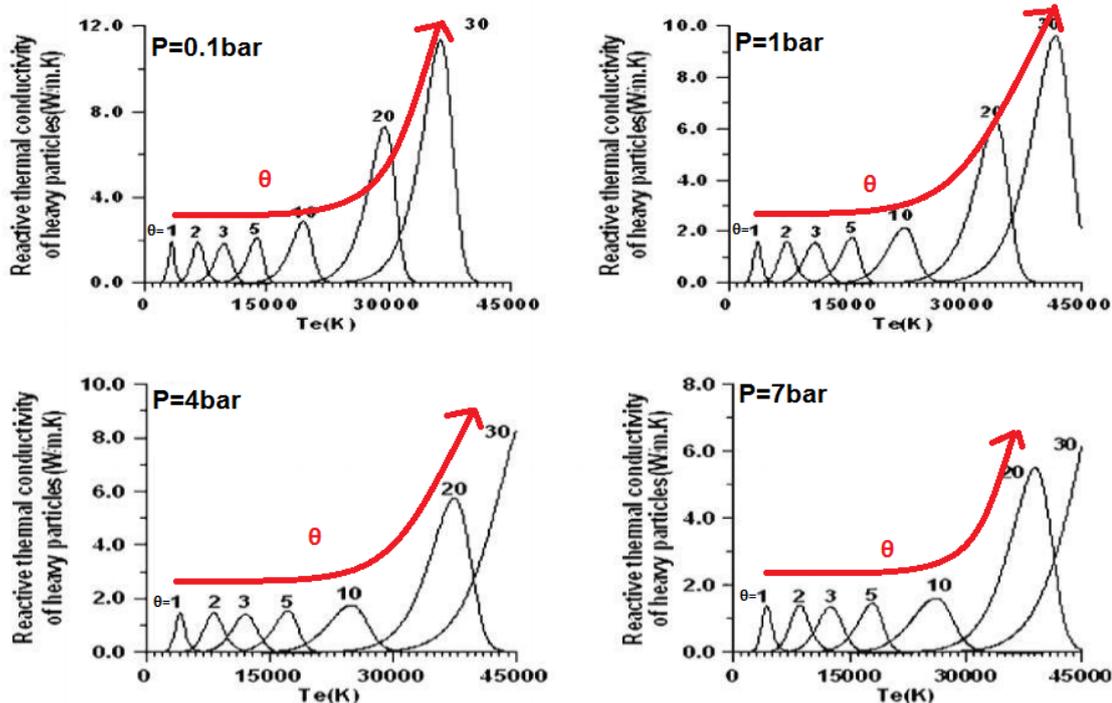


Figure 4-12 : évolution avec θ de la conductivité thermique de réaction des lourds extraite des travaux de Ghorui [87] pour un plasma de O_2 à différentes pressions.

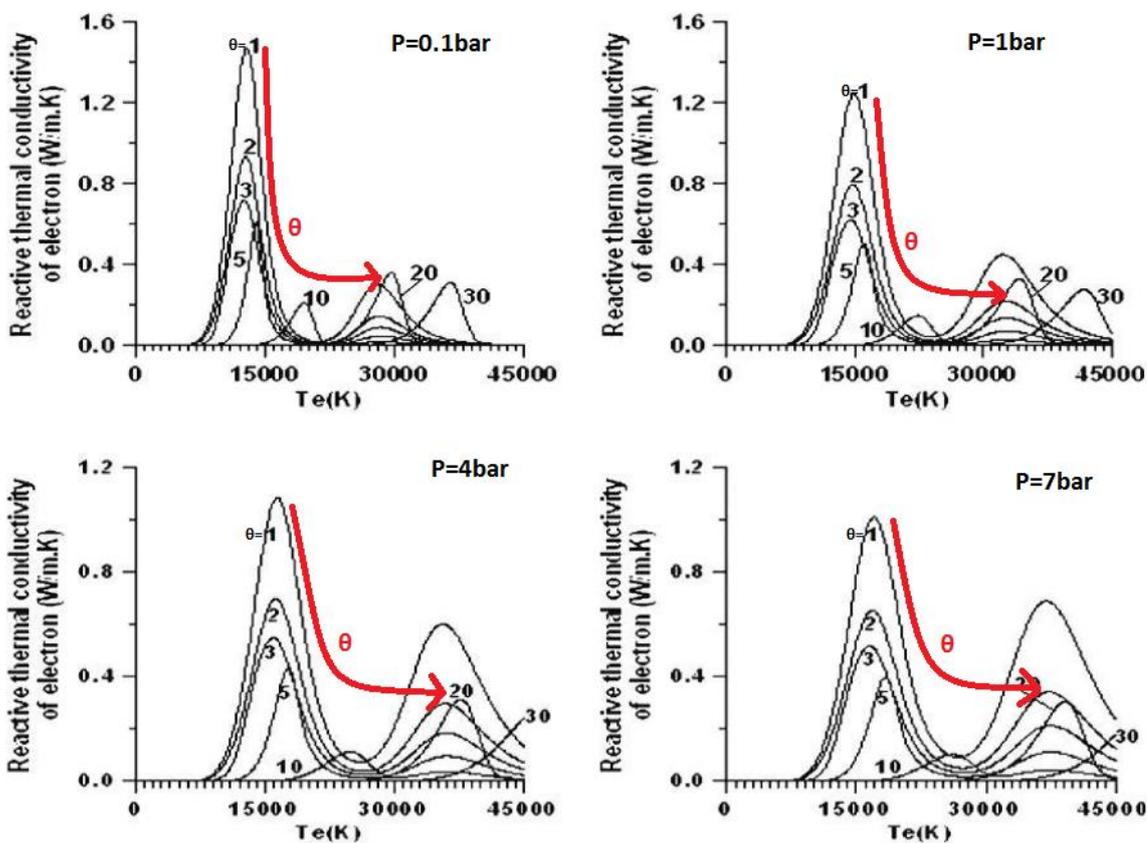


Figure 4-13 : évolution avec θ de la conductivité thermique de réaction des électrons tirée des travaux de Ghorui [87] pour un plasma de O_2 à différentes pressions.

La figure 4-13 montre l'évolution de la conductivité thermique de réaction des électrons tirée des travaux de Ghorui [87]. Le comportement observé est le suivant : jusqu'à $\theta = 5$, on observe une diminution du maximum du k_{reac}^e situé à une même température électronique T_e , au-delà on observe un décalage vers les hautes températures.

On observe aussi un décalage vers les hautes températures et diminution des maxima du k_{reac}^e lorsque la pression augmente.

Une fois ces résultats compilés, nous avons cherché à extraire le comportement de la conductivité thermique de réaction avec θ , pour les deux cas étudiés dans cette thèse. Nos conclusions pour une pression fixée sont les suivantes :

- ❖ dans le cas 1, la composante lourds de la conductivité thermique de réaction augmente et la composante électronique diminue quand θ augmente.
- ❖ dans le cas 2, k_{reac}^h est décalé vers les hautes températures et k_{reac}^e voit ses pics à la fois diminués et décalés vers les hautes températures lorsque θ augmente.

Nous avons ensuite remplacé dans les expressions 4-54 et 4-55 le terme en rouge (désigné par RT dans la suite) par RT_e et RT_h , et le terme en vert (désigné par AL dans la suite) par RT_e , RT_h et RT_{ij} (où $ij = e$ dans le cas où au moins un des deux indices du terme A_{ij} est un électron, et $ij = h$ dans le cas contraire), ce qui nous donne 6 combinaisons. Pour chacune de ces combinaisons nous avons calculé les deux conductivités thermiques de réaction pour $\theta = 1, 3$ et 5 que nous avons comparé aux comportements déduits de la littérature présentés précédemment.

Nous avons donc les 6 combinaisons suivantes :

N	1	2	3	4	5	6
AL	RT_e	RT_e	RT_h	RT_h	RT_{ij}	RT_{ij}
RT	RT_e	RT_h	RT_e	RT_h	RT_e	RT_h

Les résultats de cette étude sont présentés dans les figures 4-14 à 4-17. On peut ainsi comparer la figure 4-11 avec les figures 4-14 à 4-17, et en tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Les combinaisons 1, 3 et 5 conduisent à une diminution de k_{reac}^h avec θ , ce qui va à l'encontre du comportement observé dans la littérature.
- ❖ la combinaison 2 conduit à un décalage non proportionnel à θ vers les hautes températures dans le cas 1 et un décalage et une diminution dans le cas 2. Cela ne correspond pas au comportement attendu.
- ❖ Les combinaisons 4 et 6 conduisent à des résultats similaires. Dans le cas 1, k_{reac}^h augmente fortement, mais dans le cas 2 on observe un décalage proportionnel à θ qui correspond au comportement observé dans l'article de Wu [147]. Nous avons opté pour ces combinaisons

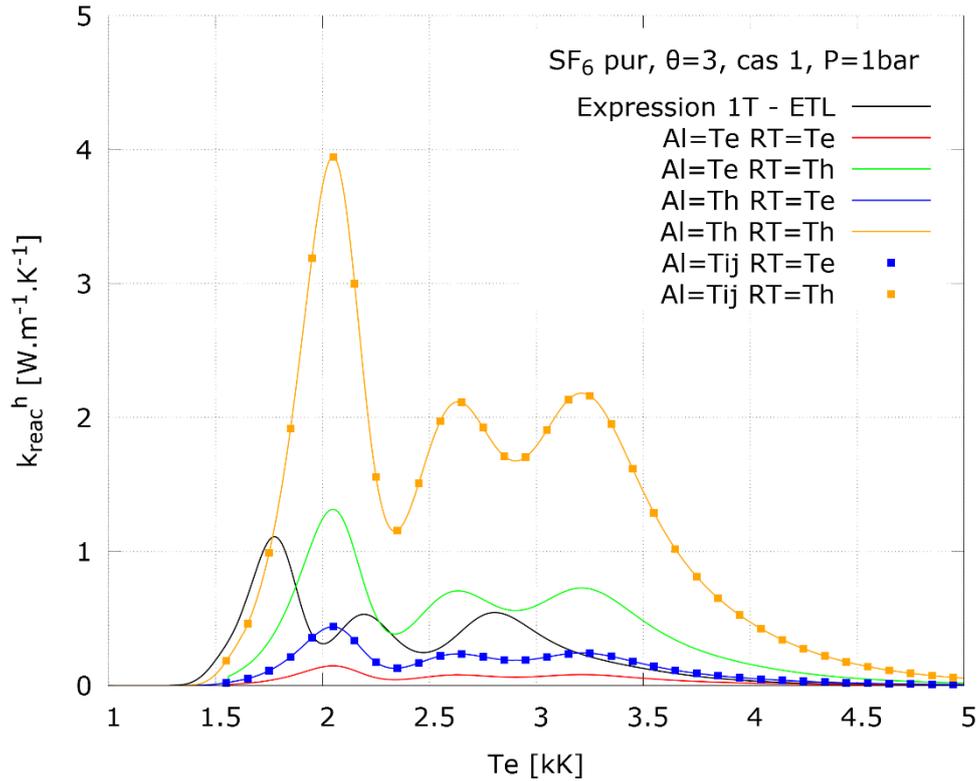


Figure 4-14 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds, SF_6 pur, cas 1, $\theta = 3$ et $P=1\text{bar}$.

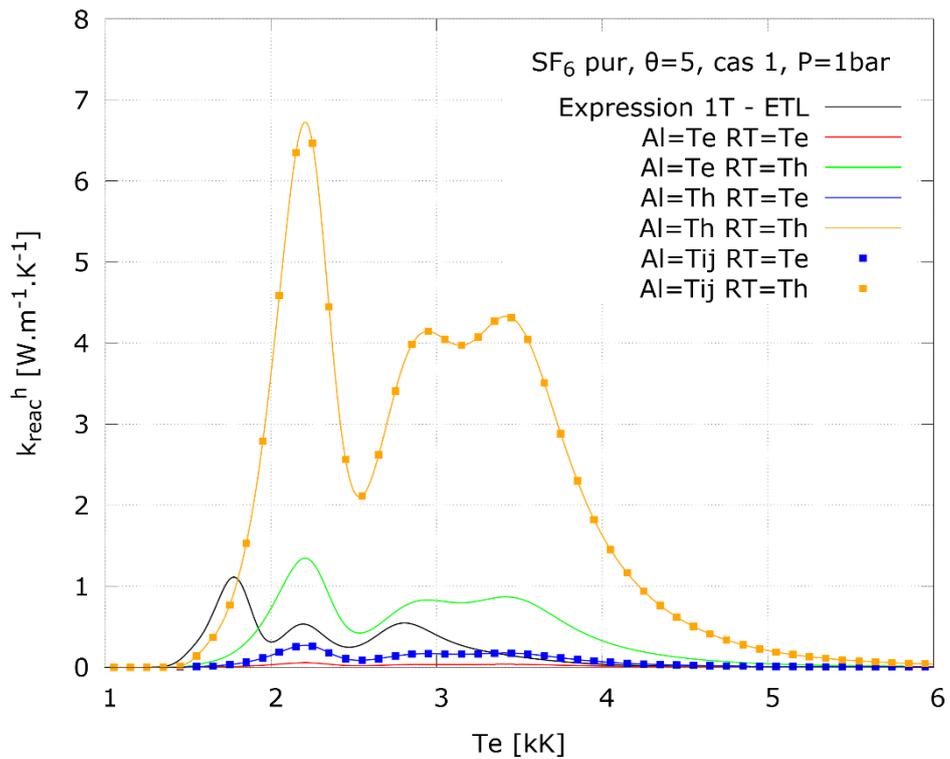


Figure 4-15 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds, SF_6 pur, cas 1, $\theta = 5$ et $P=1\text{bar}$.

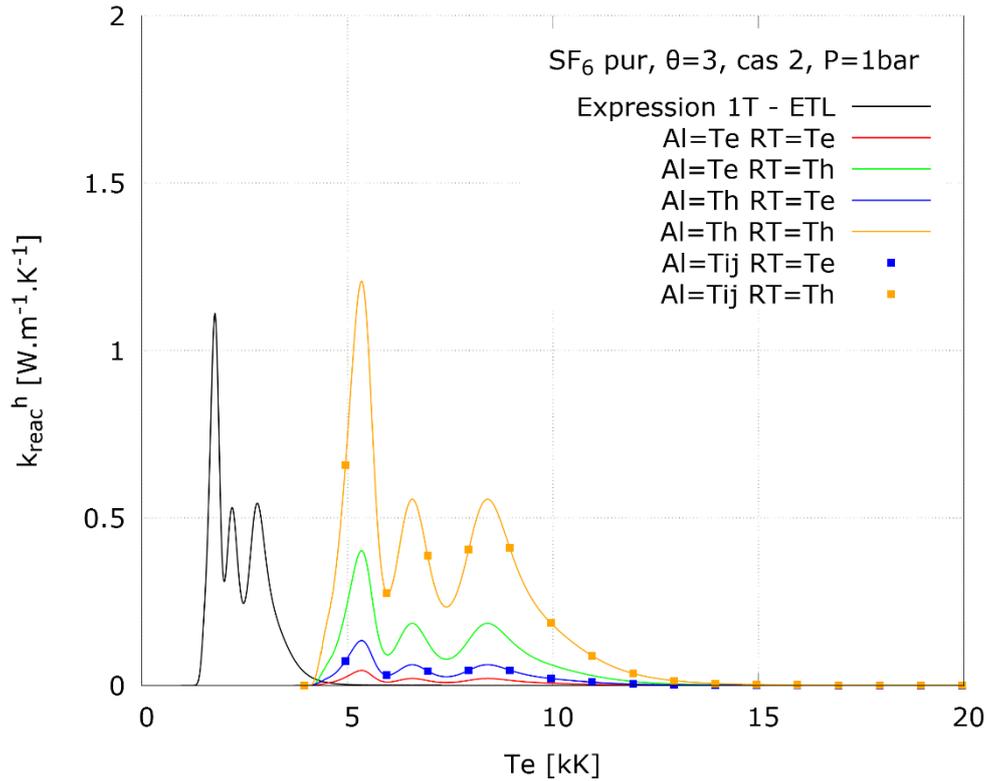


Figure 4-16 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds, SF_6 pur, cas 2, $\theta = 3$ et $P=1\text{bar}$.

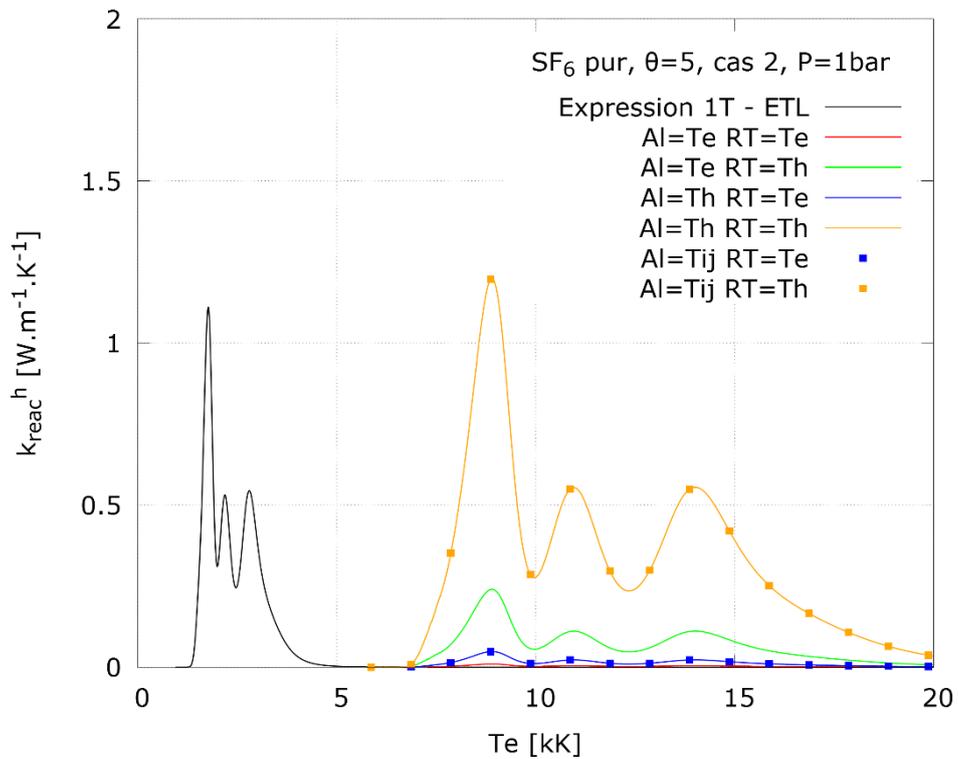


Figure 4-17 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds, SF_6 pur, cas 2, $\theta = 5$ et $P=1\text{bar}$.

Les comparaisons des figures précédentes avec les comportements issus de la littérature sont réunies dans les deux tableaux suivants, respectivement pour la conductivité thermique de réaction des lourds et des électrons. La colonne conclusion indique si le comportement observé dans nos résultats est en accord ou non avec ceux issus de la littérature.

N	Al	RT	Observations	Conclusions
1	T_e	T_e	Cas 1 : léger décalage, élargissement et diminution des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et forte diminution des pics.	Désaccord
2	T_e	T_h	Cas 1 : léger décalage et croissance des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et diminution des pics.	Désaccord
3	T_h	T_e	Cas 1 : léger décalage, élargissement et forte diminution des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et diminution des pics.	Désaccord
4	T_h	T_h	Cas 1 : décalage, élargissement et augmentation des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , hauteur des pics constante.	Accord
5	T_{ij}	T_e	Cas 1 : léger décalage, élargissement et forte diminution des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et diminution des pics.	Désaccord
6	T_{ij}	T_h	Cas 1 : décalage, élargissement et augmentation des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , hauteur des pics constante.	Accord

Tableau 4-1 : comparaison des comportements constatés sur la conductivité thermique de réaction des lourds pour les six combinaisons

La même démarche a ensuite été conduite pour k_{reac}^e :

- ❖ Les combinaisons 4 et 6 montrent soit un décalage, soit une augmentation de k_{reac}^e , elles sont donc écartées.
- ❖ La combinaison 2 dans le cas 2 montre une diminution et un décalage vers les hautes températures. Dans le cas 1 elle montre une diminution globale, sauf pour le premier pic à $\theta = 3$ qui est supérieur au même pic à l'ETL, et inférieur à $\theta = 5$. Or nous avons constaté dans l'évolution des densités avec θ dans le chapitre 2 que cette évolution est monotone, et le k_{reac}^e doit suivre cette logique, ce qu'il ne fait pas. On écarte donc cette combinaison.
- ❖ Les combinaisons 1, 3 et 5 montrent une diminution dans le cas 1 et un décalage et une diminution dans le cas 2. Les combinaisons 3 et 5 sont identiques en termes de résultats. Cependant la diminution constatée dans le cas 1 pour la combinaison 1 est plus grande que pour le duo de combinaison 3/5, et elle n'est pas proportionnelle à θ . On sélectionne donc les combinaisons 3 et 5.

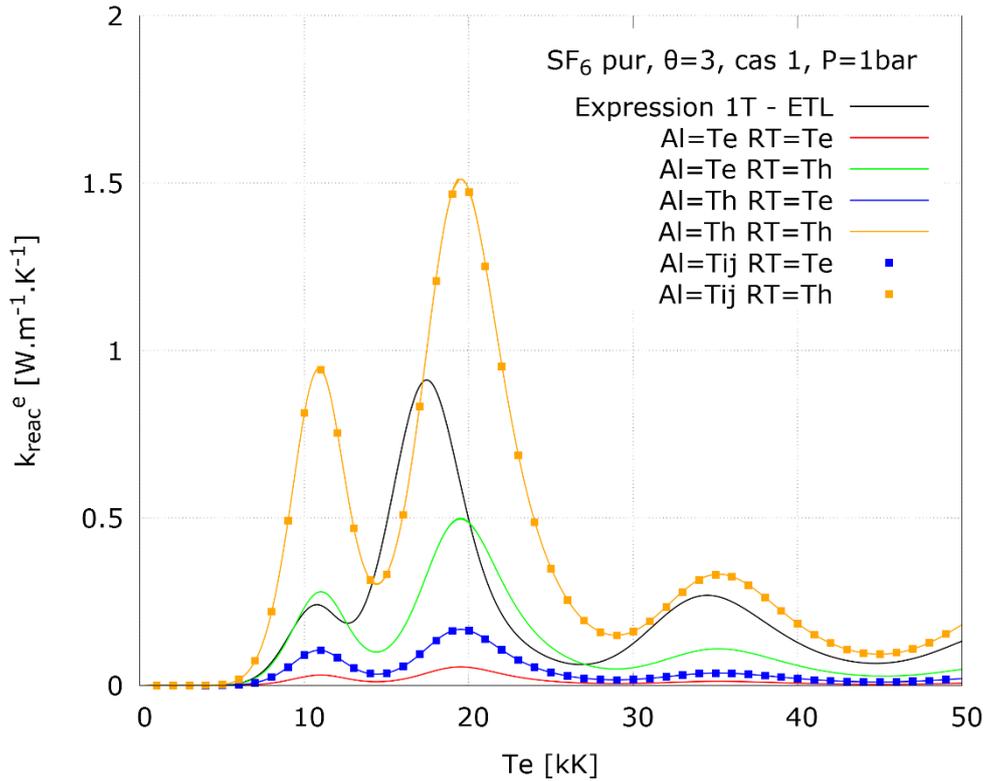


Figure 4-18 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des électrons, SF_6 pur, cas 1, $\theta = 3$, $P=1bar$.

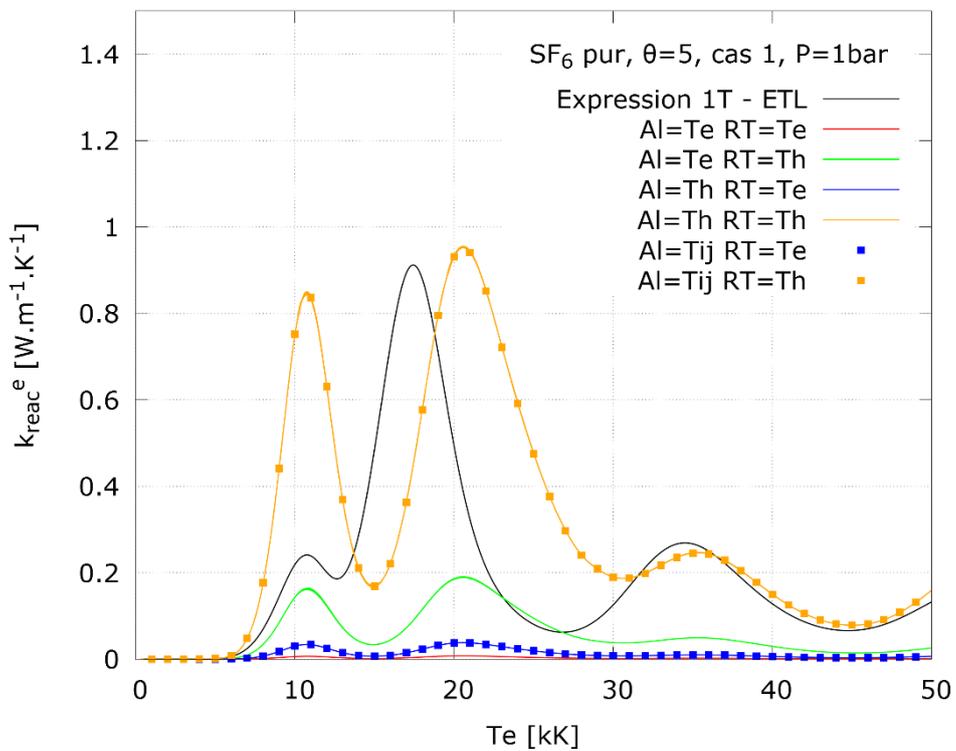


Figure 4-19 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des électrons, SF_6 pur, cas 1, $\theta = 5$, $P=1bar$.

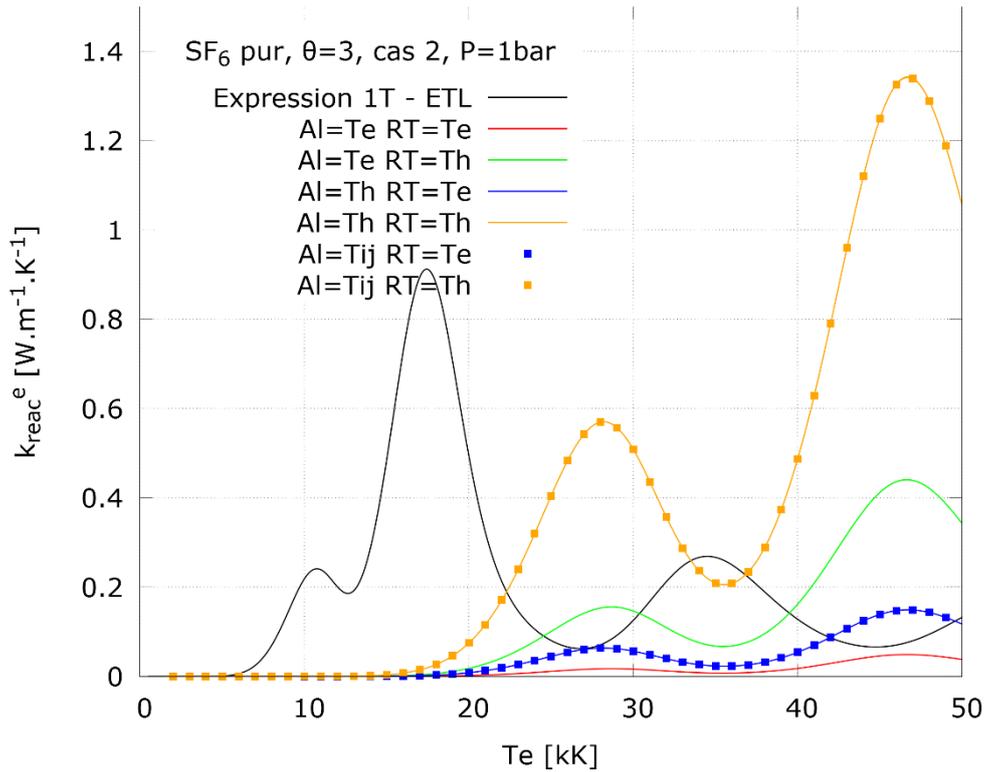


Figure 4-20 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des électrons, SF_6 pur, cas 2, = 3, $P=1bar$.

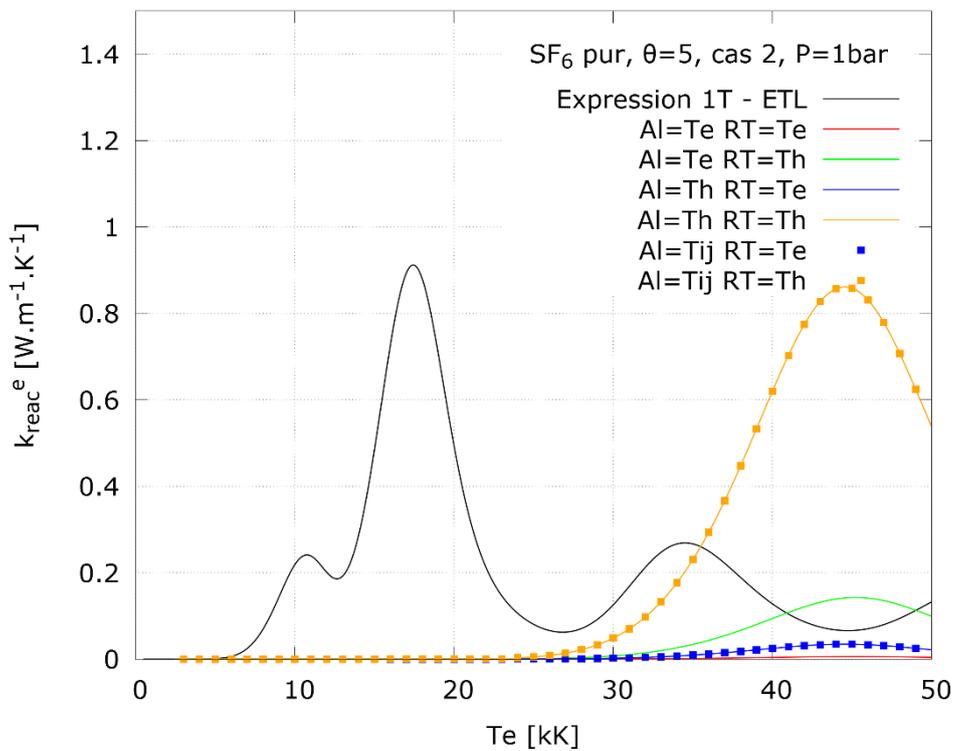


Figure 4-21 : tests des combinaisons sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des électrons, SF_6 pur, cas 2, = 5, $P=1bar$.

Les résultats de cette étude sur la conductivité thermique de réaction des électrons sont résumés dans le tableau suivant :

N	Al	RT	Observations	Conclusions
1	T_e	T_e	Cas 1 : léger décalage et diminution des pics. Cas 2 : fort décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et très forte diminution des pics.	Accord mitigé
2	T_e	T_h	Cas 1 : différences d'évolution des pics avec θ (le 1 ^e pic augmente entre $\theta = 1$ et 2 puis diminue, le 2 nd diminue quand θ augmente). Décalage du 2 nd pic. Cas 2 : décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et diminution des pics.	Désaccord
3	T_h	T_e	Cas 1 : faible diminution et élargissement des pics, léger décalage du 2 nd pic vers les hautes températures. Cas 2 : léger décalage, élargissement et diminution des pics.	Accord
4	T_h	T_h	Cas 1 : décalage variable des pics vers les hautes températures. Le 1 ^e pic diminue, le 2 nd augmente entre $\theta = 1$ et 2 puis diminue. Cas 2 : léger décalage, élargissement et augmentation des pics.	Désaccord
5	T_{ij}	T_e	Cas 1 : faible diminution et élargissement des pics, léger décalage du 2 nd pic vers les hautes températures. Cas 2 : décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et diminution des pics.	Accord
6	T_{ij}	T_h	Cas 1 : décalage variable des pics vers les hautes températures. Le 1 ^e pic diminue, le 2 nd augmente entre $\theta = 1$ et 2 puis diminue. Cas 2 : décalage quasi-proportionnel à θ , élargissement et augmentation des pics.	Désaccord

Tableau 4-2: comparaison des comportements constatés dans la conductivité thermique de réaction des électrons pour les six combinaisons.

De ces observations nous pouvons en déduire :

- ❖ Les résultats des combinaisons 5 et 6 (avec $AL = T_{ij}$) sont respectivement identiques aux combinaisons 1 et 2.
- ❖ Dans le cas de la conductivité thermique de réaction des électrons, les résultats des combinaisons 3 et 5 sont ceux qui présentent le meilleur accord avec les résultats tirés de la littérature.
- ❖ Dans le cas de la conductivité thermique de réaction des lourds, les résultats des combinaisons 4 et 6 présentent le meilleur accord avec les résultats tirés de la littérature.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi de garder la combinaison 5 ($AL = T_{ij}, RT = T_e$) pour la partie électronique et la combinaison 6 ($AL = T_{ij}, RT = T_h$) pour la partie lourde afin d'être cohérent avec la littérature en conservant la différence électron/lourds dans le terme Al au travers de la température T_{ij} .

Les conductivités thermiques de réaction sont donc obtenues par les expressions suivantes :

$$k_{reac}^h = -\frac{1}{RT_h^2} \frac{\begin{bmatrix} 0 & \Delta h_2 & \dots & \Delta h_{N_n} \\ \Delta h_2 & A_{22}^h & \dots & A_{N_n 2}^h \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta h_{N_n} & A_{2N_n}^h & \dots & A_{N_n N_n}^h \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} A_{22}^h & \dots & A_{N_n 2}^h \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{2N_n}^h & \dots & A_{N_n N_n}^h \end{bmatrix}} \quad 4-56$$

$$k_{reac}^e = -\frac{1}{RT_e^2} \frac{\begin{bmatrix} 0 & \Delta h_1 & \Delta h_{N_n+1} & \dots & \Delta h_{N_e} \\ \Delta h_1 & A_{11}^e & A_{N_i 1}^e & \dots & A_{N_e 1}^e \\ \Delta h_{N_n+1} & A_{11}^e & A_{N_i N_i}^e & \dots & A_{N_e N_i}^e \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta h_{N_e} & A_{1N_e}^e & A_{N_i N_e}^e & \dots & A_{N_e N_e}^e \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} A_{11}^e & A_{N_i 1}^e & \dots & A_{N_e 1}^e \\ A_{11}^e & A_{N_i N_i}^e & \dots & A_{N_e N_i}^e \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1N_e}^e & A_{N_i N_e}^e & \dots & A_{N_e N_e}^e \end{bmatrix}} \quad 4-57$$

Avec

$$A_{ij}^h = \frac{RT_{ij}}{P} \times \sum_{k=2}^{N_n-1} \sum_{l=k+1}^{N_e} \frac{x_k x_l}{D_{kl}^b} \times \left(\frac{\alpha(i, k)}{x_k} - \frac{\alpha(i, l)}{x_l} \right) \times \left(\frac{\alpha(j, k)}{x_k} - \frac{\alpha(j, l)}{x_l} \right) \quad 4-58$$

$$A_{ij}^e = \frac{RT_{ij}}{P} \times \sum_{k=N_i}^{N_e-1} \sum_{l=k+1}^{N_e} \frac{x_k x_l}{D_{kl}^b} \times \left(\frac{\alpha(i, k)}{x_k} - \frac{\alpha(i, l)}{x_l} \right) \times \left(\frac{\alpha(j, k)}{x_k} - \frac{\alpha(j, l)}{x_l} \right) \\ + \sum_{l=k+1}^{N_e} \frac{x_e x_l}{D_{el}^b} \times \left(\frac{\alpha(i, e)}{x_e} - \frac{\alpha(i, l)}{x_l} \right) \times \left(\frac{\alpha(j, e)}{x_e} - \frac{\alpha(j, l)}{x_l} \right) \quad 4-59$$

On rappelle que les notations sont les suivantes :

- ❖ Les électrons sont indiqués par l'indice 1.
- ❖ Les espèces neutres sont indiquées par les indices 2 à N_n .
- ❖ Les espèces chargées sont indiquées par les indices N_i allant de $N_n + 1$ à N_e correspondant au nombre total d'espèces considérées.

III - Applications au cas d'un mélange SF₆ – C₂F₄ à 2T

Dans cette partie nous présentons des résultats issus de la banque de données constituée pour Siemens dans le cadre de cette thèse, portant sur les propriétés décrites dans ce chapitre (viscosité, conductivité électrique et conductivité thermique). Nous présenterons des résultats pour différentes valeurs de θ et pour différents mélanges sous une pression de 1 bar, et séparément des résultats à différentes pressions mais pour $\theta = 1$. Malheureusement, nous ne pourrions présenter de résultats pour une pression supérieure à 1 bar et $\theta > 1$ à la demande de l'industriel, en vertu de la confidentialité des résultats.

III.1 - Viscosité et conductivité thermique de translation des lourds

La viscosité et la conductivité thermique de translation des lourds sont deux propriétés reposant sur les collisions entre particules lourdes et présentant une évolution et une allure semblable.

Pour un gaz de SF₆ pur à l'ETL la viscosité évolue en $\sqrt{\text{Masse} \times \text{Température} / \bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}}$. L'allure de la viscosité montre trois phases : la première phase est croissante avec la température, jusqu'à un maximum situé environ à la température de première ionisation du fluor. Lors de cette première phase la viscosité est pilotée par les collisions entre particules neutres atomiques et moléculaires, puis entre particules neutres seulement lorsque les molécules se dissocient. Après que ce maximum ait été atteint, la viscosité diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur à peu près constante, très faiblement décroissante. En effet à plus haute température les ions positifs deviennent majoritaires dans le plasma et les interactions entre particules chargées sont coulombiennes. Les intégrales de collision pour ces interactions sont alors nettement plus élevées que pour des particules neutres. La phase de transition entre la domination des interactions coulombiennes et les collisions neutres-neutres est symptomatique de la transition d'un plasma composé majoritairement de neutres vers un plasma composé d'ions.

Les figures 4-22 et 4-24 présentent l'évolution de la viscosité et de la conductivité thermique de translation des lourds 2T en fonction du paramètre de déséquilibre θ , dans le cas de la viscosité pour plusieurs gaz (pur SF₆, pur C₂F₄ et 50%SF₆ – 50% C₂F₄), et dans le cas de k_{tr}^h du SF₆ pur. Le cas 2 ($T_{ex} = T_h$ et $T_v = T_h$) montre un comportement attendu, où le décalage vers les hautes températures de la composition se traduit par un décalage proportionnel à θ . Le comportement des deux propriétés est équivalent dans ce cas.

Dans le cas 1 ($T_{ex} = T_e$ et $T_v = T_e$) l'augmentation du paramètre de déséquilibre θ amène une diminution non proportionnelle à θ de la viscosité et de la conductivité thermique de translation des lourds. Rappelons que la viscosité et la conductivité thermique de translation des lourds est associée aux particules lourdes auxquelles nous associons la température T_h . Ces deux propriétés évoluent en $\sqrt{T_h}$ donc en $\sqrt{T_e/\theta}$. Elles sont aussi inversement proportionnelles aux d'intégrales de collision $\bar{\Omega}_{ij}^{(2,2)}$ qui dépendent elles-mêmes de la température T_h . De ce fait la viscosité et la conductivité thermique de translation des lourds présentent des valeurs plus faibles quand le déséquilibre thermique augmente.

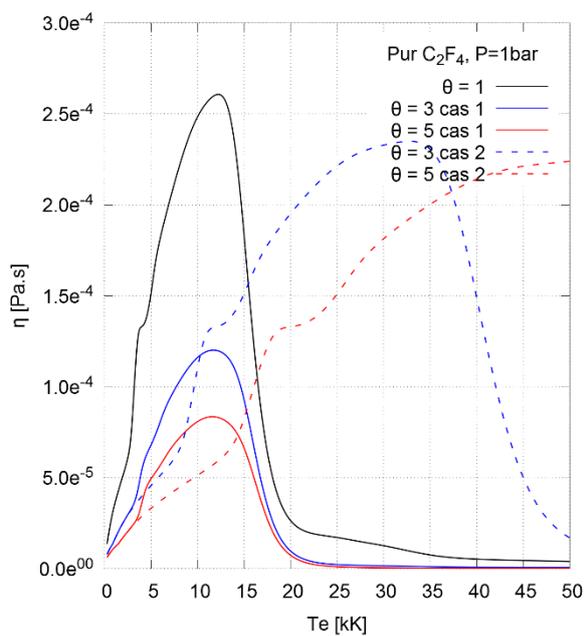
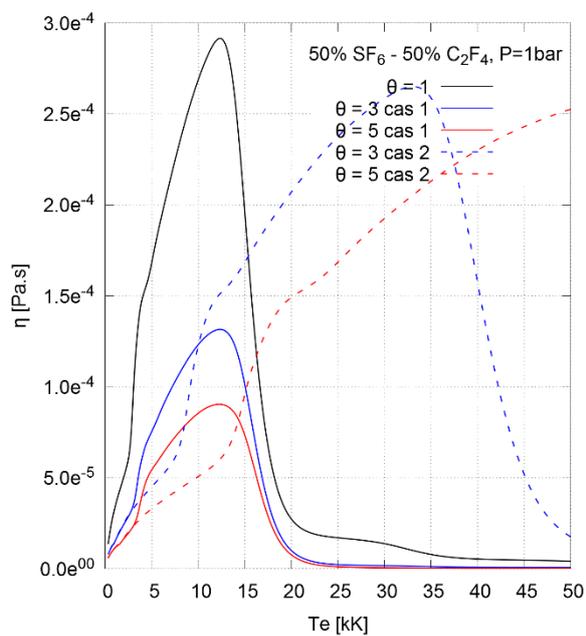
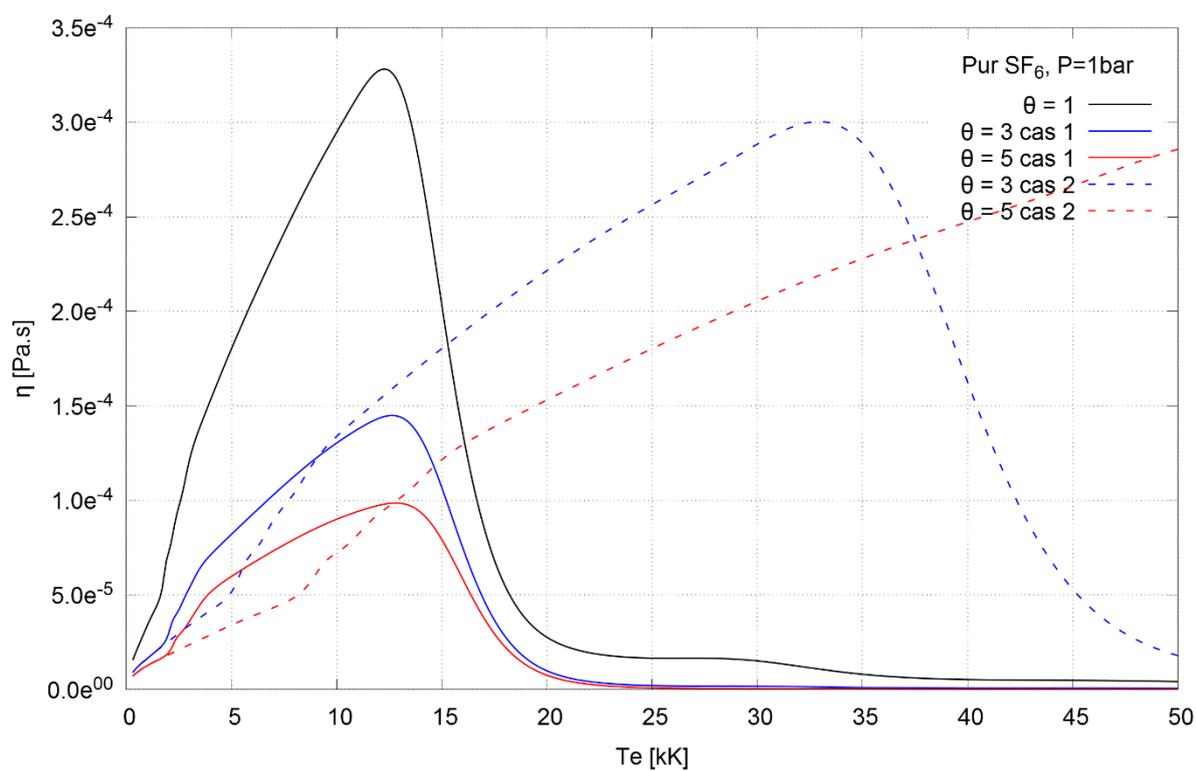


Figure 4-22 : influence du paramètre θ sur le calcul de la viscosité $2T$ à 1bar pour un plasma de SF₆ pur (en haut), de C₂F₄ pur (en bas à droite) et du mélange équimolaire SF₆ - C₂F₄(en bas à gauche).

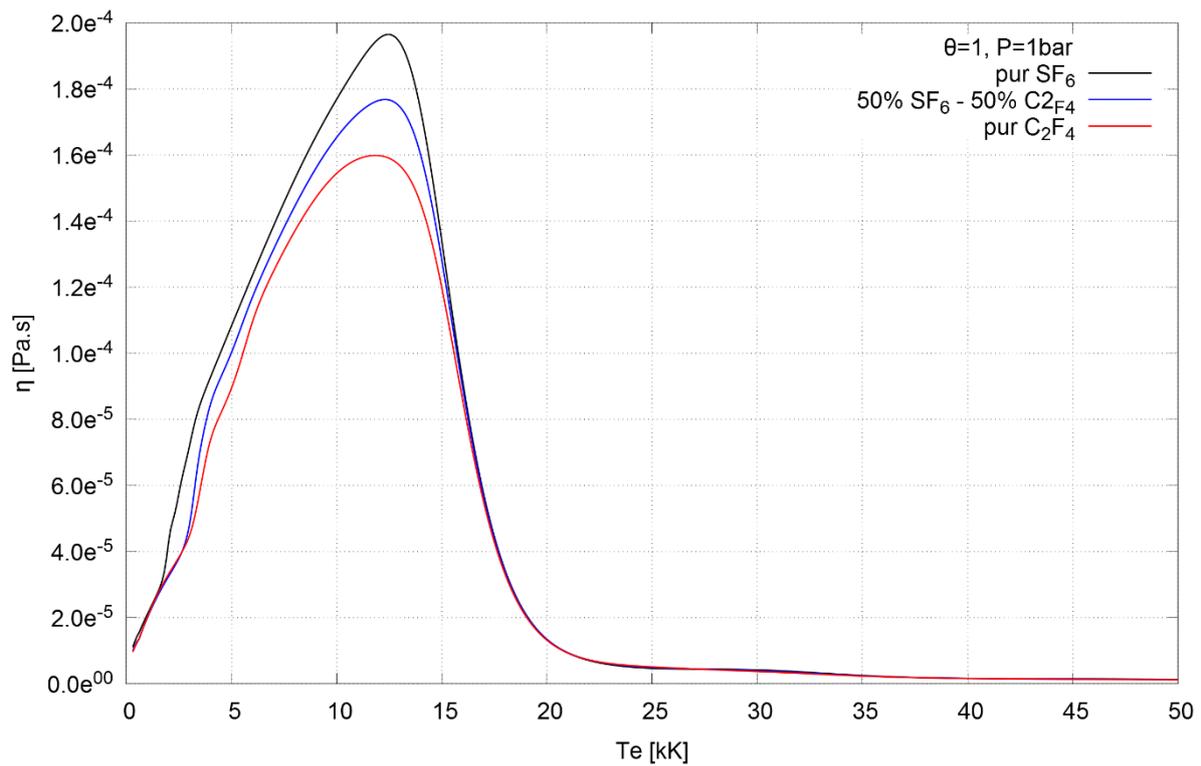


Figure 4-23 : influence du mélange sur le calcul de la viscosité à $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$.

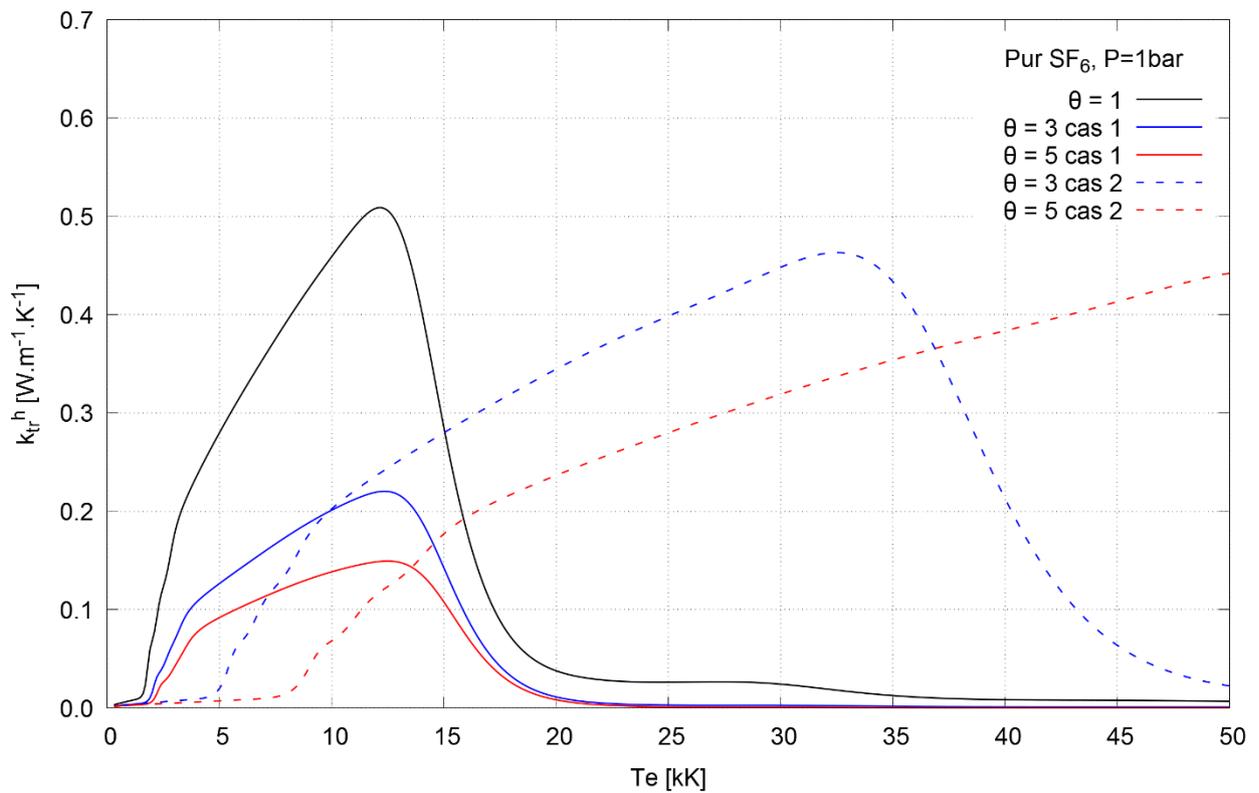


Figure 4-24 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité thermique de translation des lourds à $2T$ du SF₆ pur, $P=1\text{bar}$.

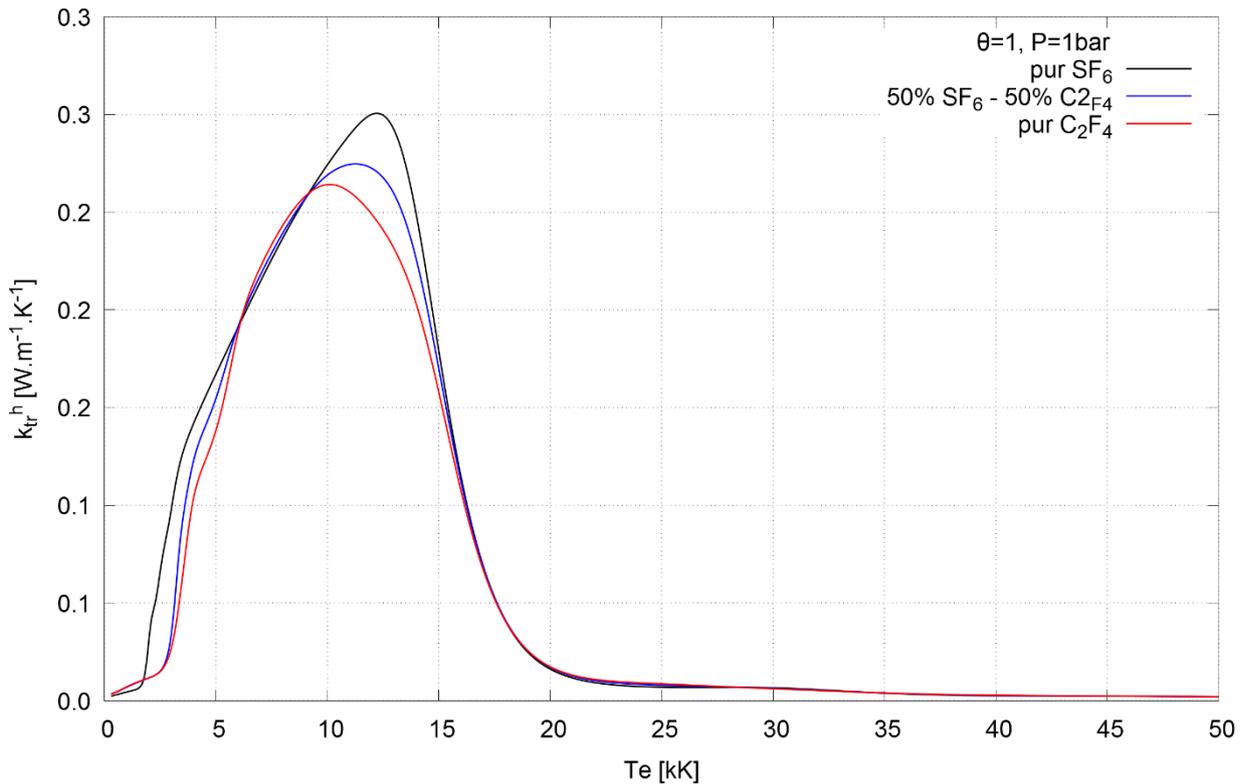


Figure 4-25 : influence du mélange sur le calcul de la conductivité thermique de translation des lourds à $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$

L'influence du mélange (illustrée dans les figures 4-23 et 4-25) est uniquement visible à basse température, où la viscosité du pur SF_6 est supérieure à celle du pur C_2F_4 , avec celle du mélange à équidistance des deux précédentes. On peut attribuer ceci à la différence de masse des molécules du gaz ($\overline{m}_{SF_6} = 20u$ et $\overline{m}_{C_2F_4} = 16u$). Le maximum de la viscosité pour le pur C_2F_4 est moins marqué que dans le cas du SF_6 et la transition vers un plasma d'ions est moins abrupte. En effet, dans le cas du C_2F_4 , l'ionisation du carbone joue un rôle nettement plus important que l'ionisation du soufre dans le cas du SF_6 . Avec une proportion plus importante de carbone, on observerait un second maximum à une température plus faible, mais dans notre cas ce pic est confondu avec le premier.

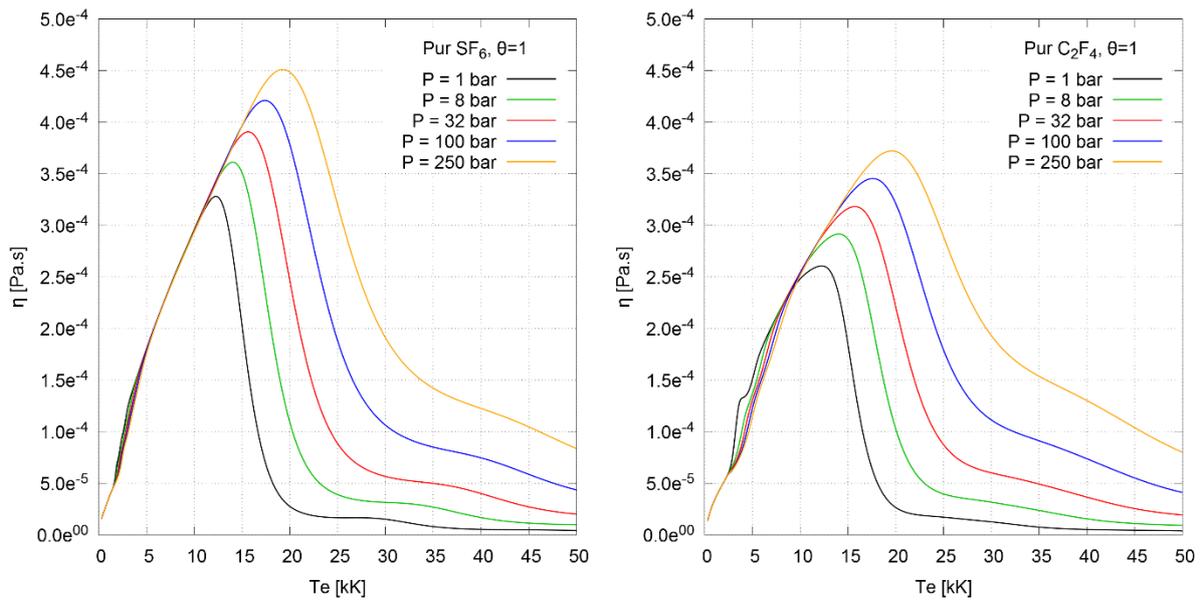


Figure 4-26 : influence de la pression sur le calcul de la viscosité $2T$ à $\theta = 1$, pur SF_6 (à gauche) et C_2F_4 (à droite).

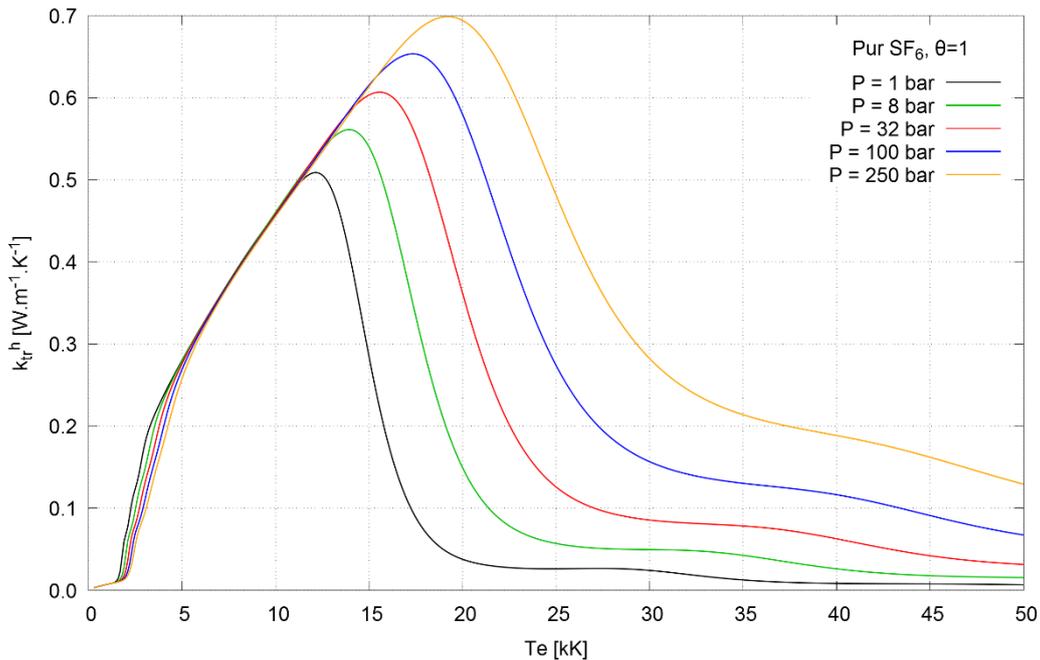


Figure 4-27: influence de la pression sur le calcul de la conductivité thermique de translation des lourds à l'ETL, pour un plasma de pur SF_6 à $\theta = 1$.

Les figures ci-dessus montre l'influence de la pression à l'ETL sur la viscosité pour du SF_6 pur et du C_2F_4 pur (figure 4-26) et sur la conductivité thermique de translation des lourds pour du SF_6 pur (figure 4-27). Dans ces trois figures on observe un comportement similaire : le décalage vers les hautes températures et l'augmentation de la densité totale constatée dans le chapitre 2 (figure 2-5) sont retrouvés ici dans l'augmentation et le décalage du maximum du pic de la viscosité. Dans les deux cas on retrouve l'allure décrite au début de cette section, sauf à basse température dans le cas du C_2F_4 et à basse pression. L'allure de la courbe pour une pression de 1 bar est très différente des courbes à plus haute pression. Ce phénomène

est dû à la présence de graphite solide dans la composition. La densité de graphite solide dépend de la proportion de C_2F_4 dans le mélange, et diminue quand la pression augmente.

A forte pression et à fort θ , on observe une combinaison des effets constatés précédemment. Dans le cas 1, on observe une diminution et un léger décalage vers les hautes températures. Dans le cas 2, le décalage vers les hautes températures dû à l'influence de θ est encore accru par l'influence de la pression, et on observe l'augmentation dû à la pression constaté dans le paragraphe précédent.

III.2 - Conductivité électrique et conductivité thermique de translation des électrons

De la même façon que pour la section précédente, nous présentons la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons dans la même partie. Ces deux propriétés sont fortement influencées par la densité électronique, et donc elles suivent les étapes d'ionisation du plasma. La conductivité électrique est liée au transfert de charges électriques dans le plasma. Il faut cependant noter que dans ces calculs les ions négatifs ne sont pas pris en compte (cf. partie II.2), seulement les transferts de charges dus aux électrons et ions positifs. Hors le modèle MHD pour lequel la base de données est destinée ne prend pas en compte une inversion du transport de charge (ce que représente une conductivité électrique négative). Négliger la contribution des ions négatifs permet d'avoir une conductivité électrique proche de zéro mais toujours positive (ou nulle) lorsque la température est faible (inférieure à 2000K environ).

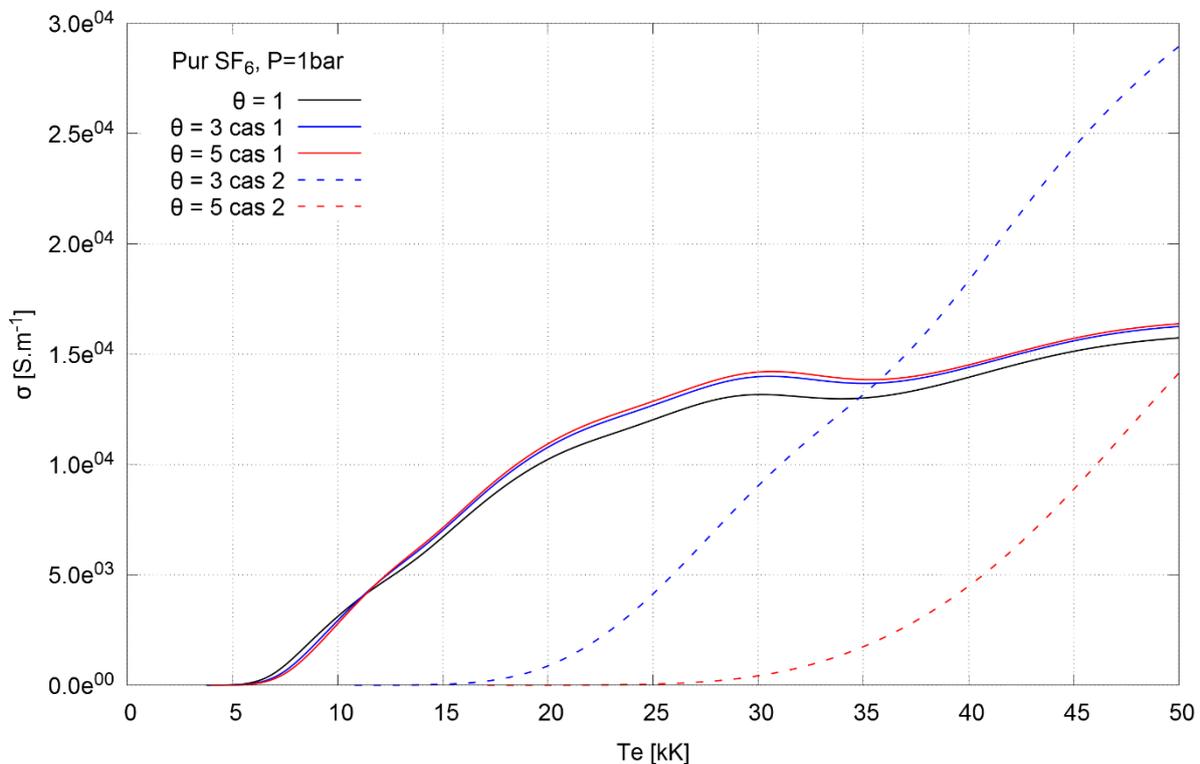


Figure 4-28 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité électrique pour un plasma de SF_6 pur à 1bar.

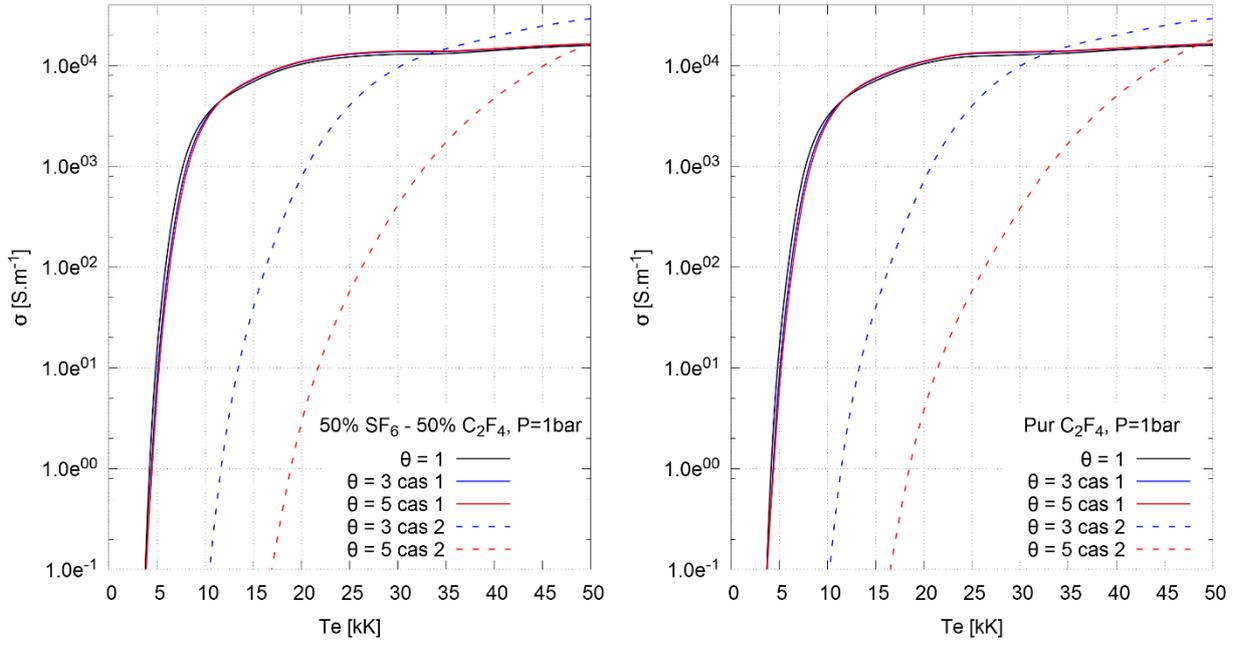


Figure 4-29: influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité électrique pour un plasma à 1bar de C₂F₄ pur (à droite) et un mélange équimolaire C₂F₄ – SF₆ (à gauche).

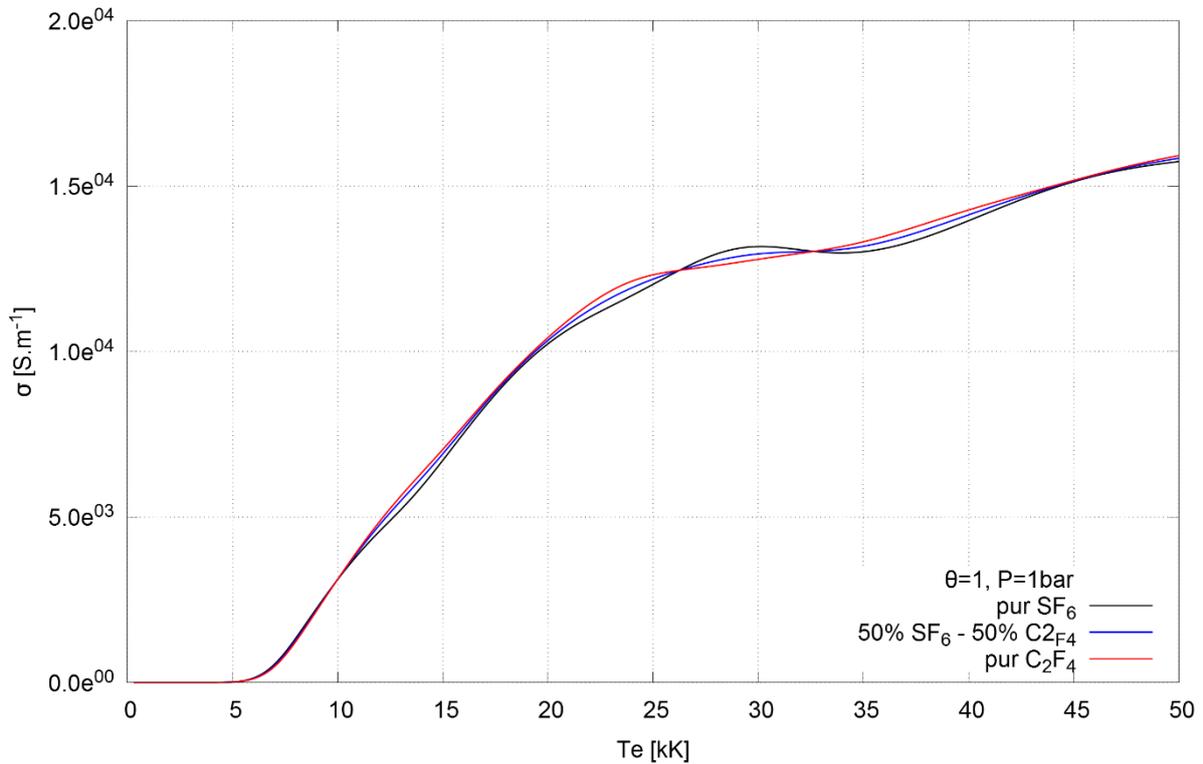


Figure 4-30 : influence du mélange sur le calcul de la conductivité électrique à $\theta = 1$ et $P=1$ bar.

La conductivité électrique à l'ETL évolue en $n_e^2 / \sqrt{T_e}$. On observe une forte croissance à partir du seuil de première ionisation du fluor, qui déclenche la production d'électrons et d'ions. La production d'électrons continue avec les ionisations successives des espèces du plasma, contrebalancée par la raréfaction du gaz, aboutissant à une variation quasi-linéaire à

haute température. Les énergies d'ionisation et les structures électroniques des espèces mises en jeu dans le plasma sont les critères déterminants pour la détermination de la conductivité électrique. L'influence du mélange sur la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons est donc peu visible, comme présentés dans la figure 4-30. On remarque cependant que la transition du stade de croissance au stade de quasi-linéarité est décalée vers les hautes températures dans le cas du pur C_2F_4 par rapport au pur SF_6 , bien que ces deux cas aient des valeurs très proches à 50000K.

La conductivité thermique de translation des électrons à l'ETL évolue en $n_e\sqrt{T_e}$. Elle est croissante avec la température à partir du seuil de première ionisation, et croît plus vite aux seuils successifs d'ionisation qui suivent. Pour les mêmes raisons que la conductivité électrique, elle varie peu avec le mélange, comme illustré dans la figure 4-32.

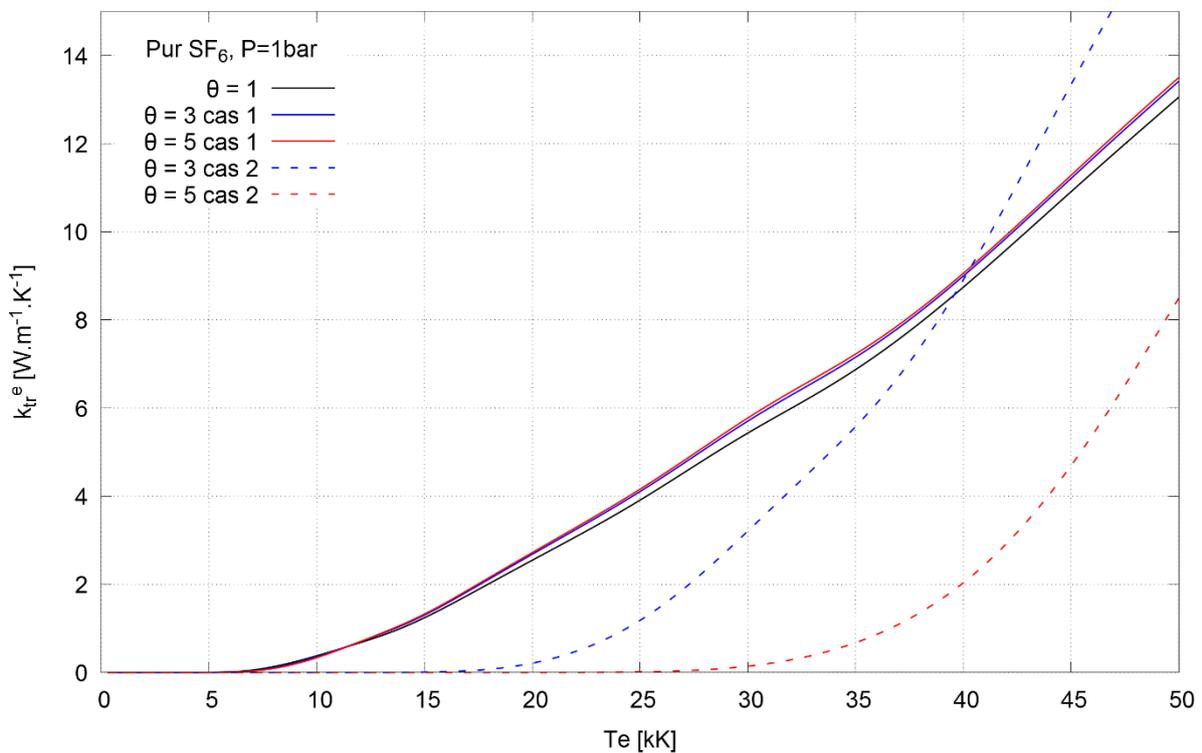


Figure 4-31 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité thermique de translation des électrons du SF_6 pur à 1bar.

L'influence du paramètre θ dans le calcul 2T présentée dans les figures 4-29, 4-28 et 4-31 diffère selon le cas. Le cas 1 ($T_{ex} = T_e, T_v = T_e$) montre une augmentation de la propriété observée lorsque θ augmente, dû à l'augmentation de la densité électronique avec θ , comme observé pour la composition dans le chapitre 2. Le cas 2 montre un décalage vers les hautes températures et une augmentation lorsque θ augmente. Le décalage a déjà été constaté dans la composition, et l'augmentation vient du fait que la mobilité électronique augmente avec T_e .

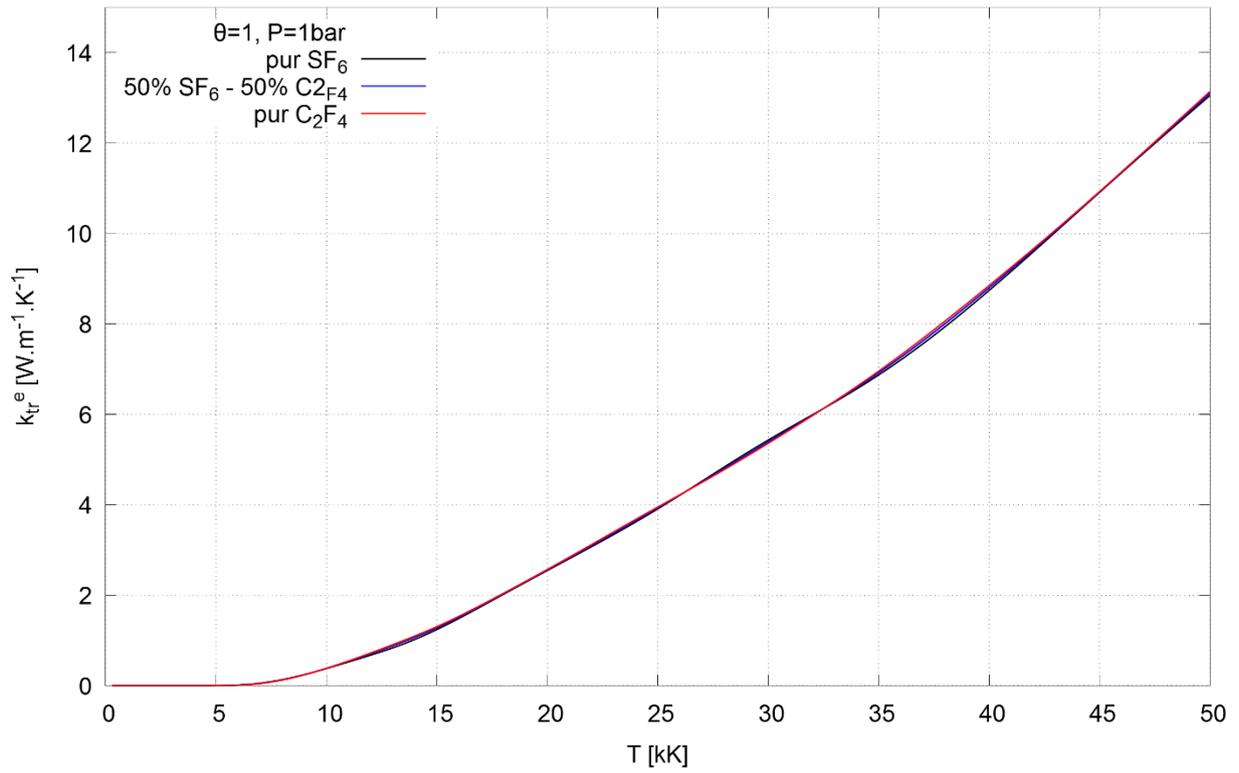


Figure 4-32: influence du mélange sur le calcul de la conductivité thermique de translation des électrons à $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$.

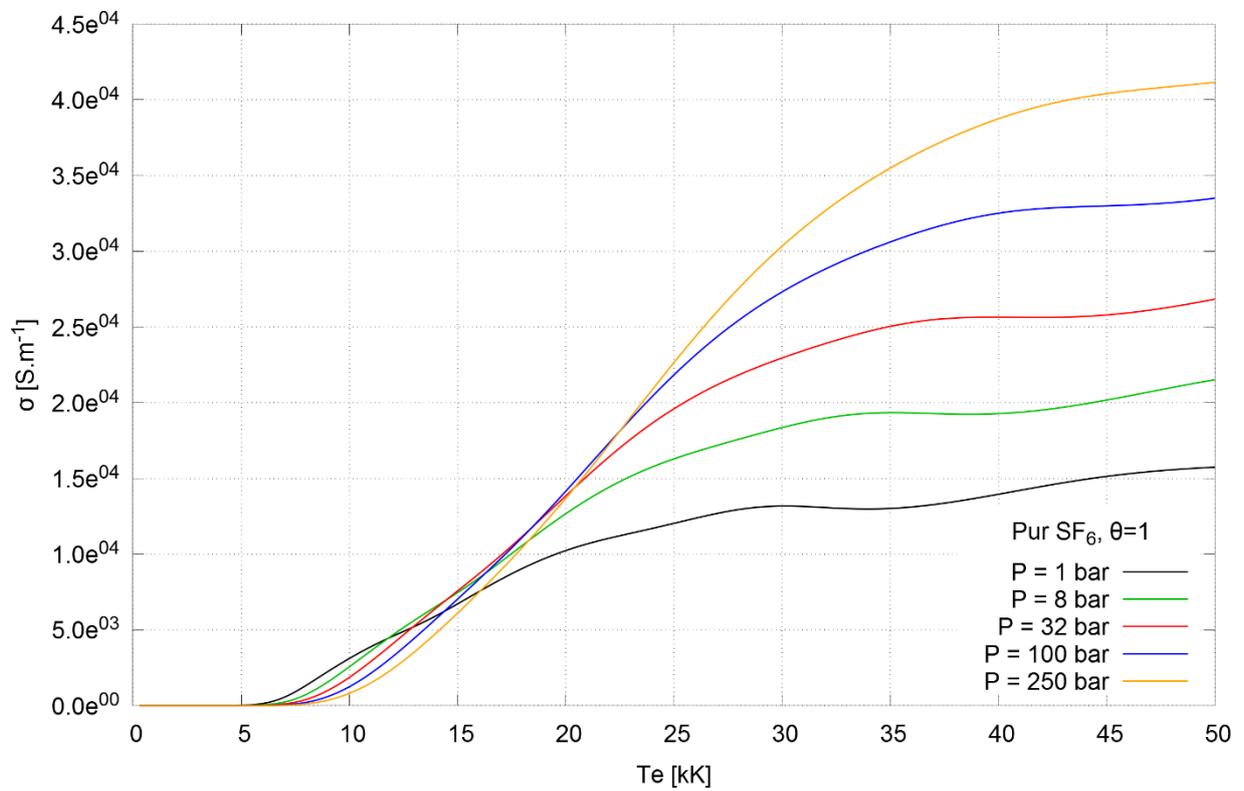


Figure 4-33: influence de la pression sur le calcul de la conductivité électrique du SF₆ pur à $\theta = 1$.

Les figures 4-33 et 4-34 illustrent l'influence de la pression sur respectivement la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons à $\theta = 1$. Cette influence est sensiblement identique dans les deux cas, avec un léger décalage vers les hautes températures et une augmentation à plus haute température. Ce comportement est similaire à celui de la composition lorsque la pression varie, comme constaté dans le chapitre 2. Et de la même façon que pour la viscosité et la conductivité thermique de translation des électrons, à forte pression et fort θ on observe les effets combinés de ces deux facteurs.

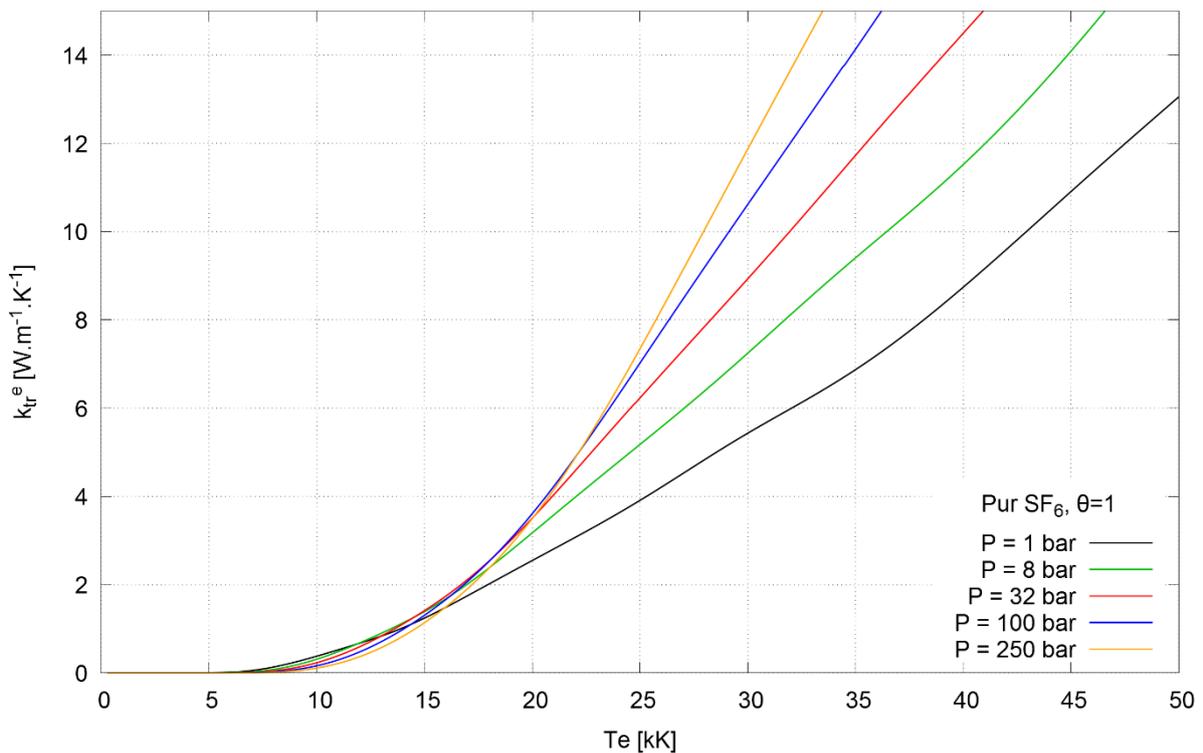


Figure 4-34: influence de la pression sur le calcul de la conductivité thermique de translation des électrons du SF_6 pur à $\theta = 1$.

III.3 - Conductivité thermique de réaction

III.3.a - Conductivité thermique de réaction des électrons

Cette composante de la conductivité thermique électronique traduit les phénomènes d'ionisation et d'attachement électronique (ainsi que les processus inverses que sont la recombinaison et le détachement électronique) qui se produisent au sein du plasma. Nos calculs prennent en compte les ions atomiques et moléculaires, positifs et négatifs, et sont donc liés aux intégrales de collision chargées-chargées, et dans une moindre mesure neutres-chargées. Pour un plasma de SF_6 pur à l'ETL (cf. figure 4-35), la conductivité thermique de réaction présente trois pics se situant aux températures approximatives de 10, 17 et 35kK. Le premier pic est associé à la première ionisation du soufre en S^+ . Les deux pics suivants sont respectivement associés à la première et deuxième ionisation de l'atome de fluor en ions F^+ et F^{++} . La proportion de soufre et de fluor dans un gaz de SF_6 explique la différence du maximum entre les pics d'ionisation de ces deux espèces. Le pic de deuxième ionisation du fluor est plus faible que celui de première ionisation

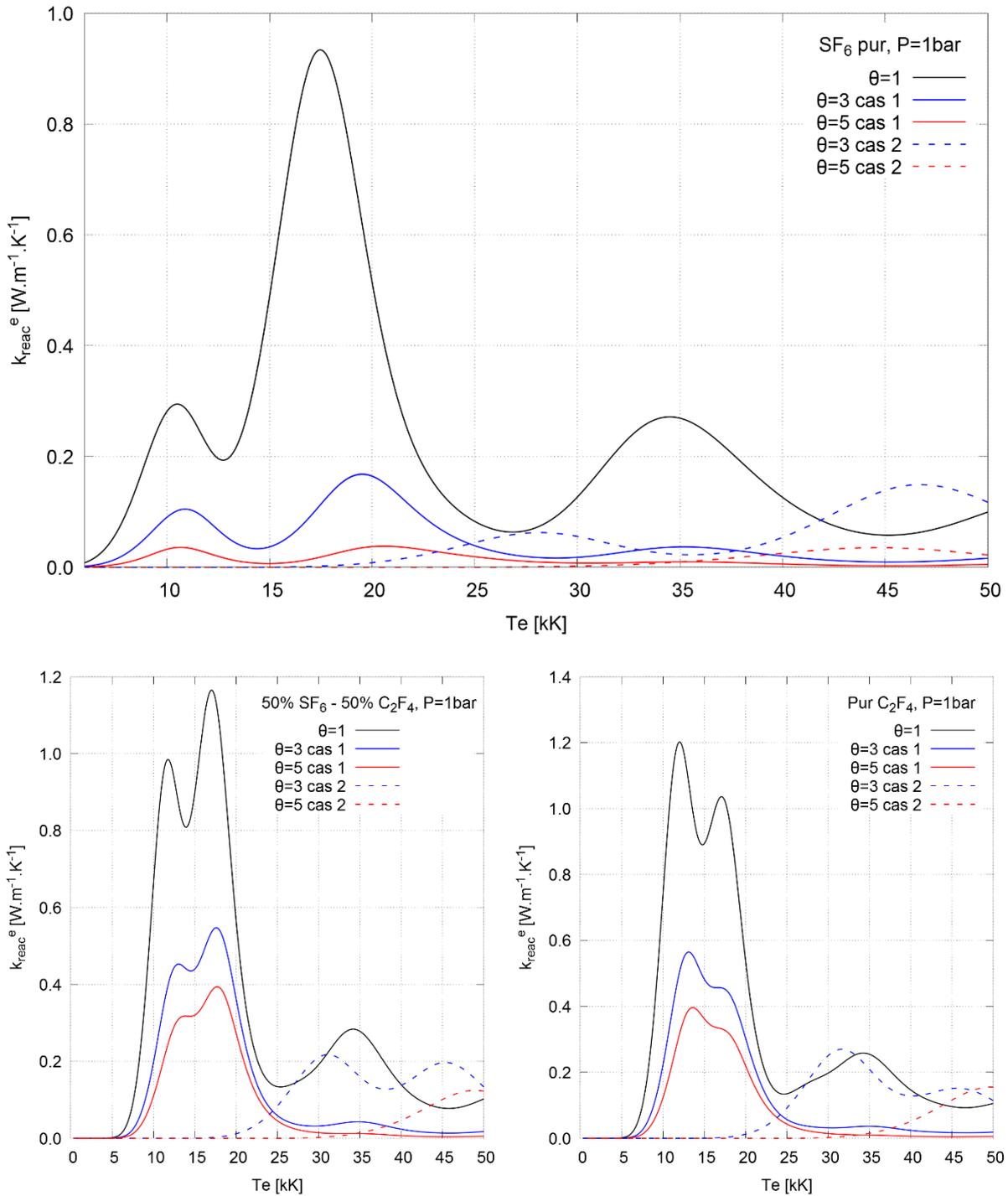


Figure 4-35 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des électrons à 1 bar du SF₆ pur (en haut), du C₂F₄ pur (en bas à droite) et du mélange 50%SF₆ – 50%C₂F₄ (en bas à gauche).

La nature du gaz étudié influence fortement cette propriété (cf. figures 4-35 et 4-36). Pour les trois gaz présentés on observe trois pics qui se succèdent. La valeur maximum de ces pics varie avec le mélange. Le premier pic est très faible dans le cas du SF₆ et plus élevé dans le cas du C₂F₄. Ce pic est caractéristique de l'ionisation du soufre et du carbone, dont les énergies d'ionisation sont proches, mais dont la proportion dans le plasma diffère (1/6 pour le soufre du SF₆ contre 1/2 pour le carbone du C₂F₄). Le second pic correspond à l'ionisation du fluor, et est maximum pour un mélange moitié SF₆ et moitié C₂F₄. Enfin, le troisième pic

est caractéristique de l'ionisation de l'ion F^+ . Ce pic est plus faible que les précédents et est à peu près équivalent pour les trois gaz. On peut noter qu'on ne peut pas établir cette propriété par une loi de mélange puisque le cas 50-50 diffère fortement des deux cas extrêmes.

L'influence du paramètre θ sur la conductivité thermique de réaction des électrons est visible dans la figure 4-35. On observe une diminution de k_{reac}^e quand θ augmente dans les deux cas, avec dans le cas 2 un décalage vers les hautes températures. Dans ce dernier cas, ce décalage observé fait écho aux observations portées sur la composition dans le chapitre 2. La diminution du k_{reac}^e s'explique par la variation en $1/T_e^2$ de l'expression 4-57.

La figure 4-37 présente l'influence de la pression sur la conductivité thermique de réaction des électrons pour un plasma de SF_6 pur pour $\theta = 1$. Le décalage vers les hautes températures déjà constaté pour la composition dans le Chapitre 2 est visible, mais le k_{reac}^e diminue alors que les densités augmentent lorsque la pression augmente. Ce phénomène est clairement visible dans l'expression de Butler & Brokaw, puisque les termes Al sont proportionnels à $1/P$.

A forte pression et θ , on observe une combinaison des comportements observés ci-dessus. Dans le cas 1, l'influence de la pression est surtout visible dans le décalage vers les hautes températures, alors que l'influence de θ est visible dans la forte diminution de k_{reac}^e . Dans le cas 2, on observe un fort décalage en température et une légère augmentation, somme des influences des deux paramètres.

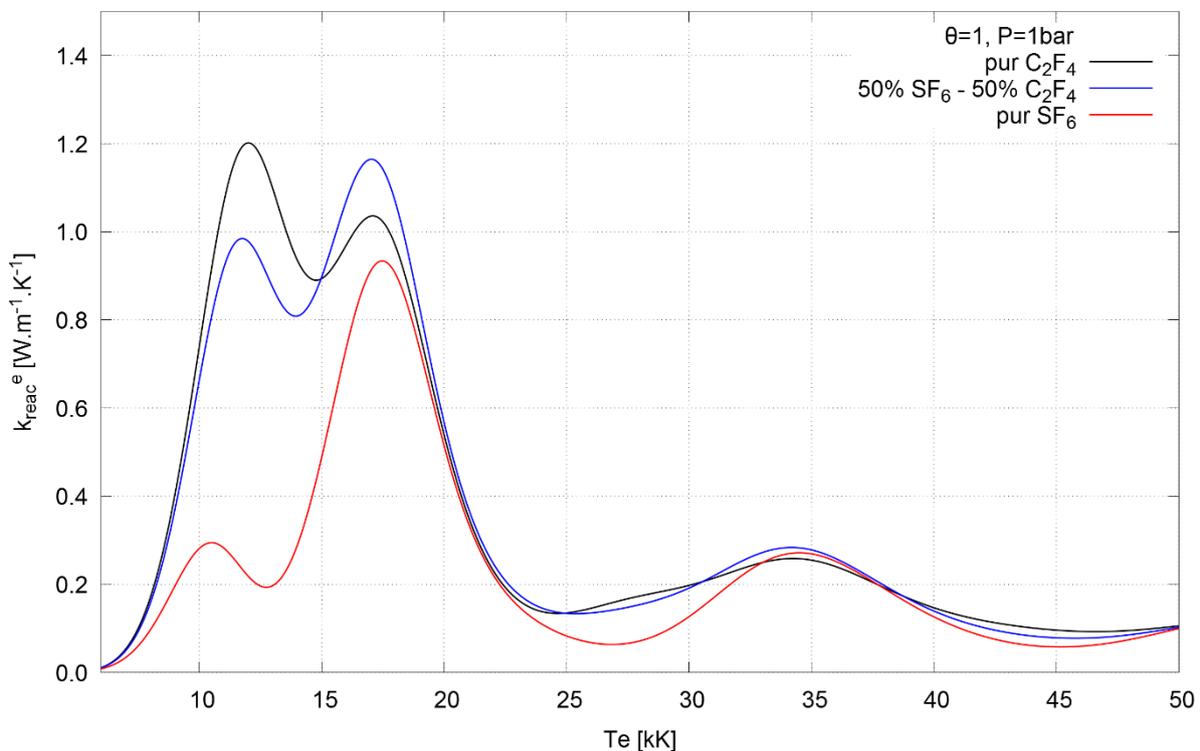


Figure 4-36 : influence du mélange sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des électrons à $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$.

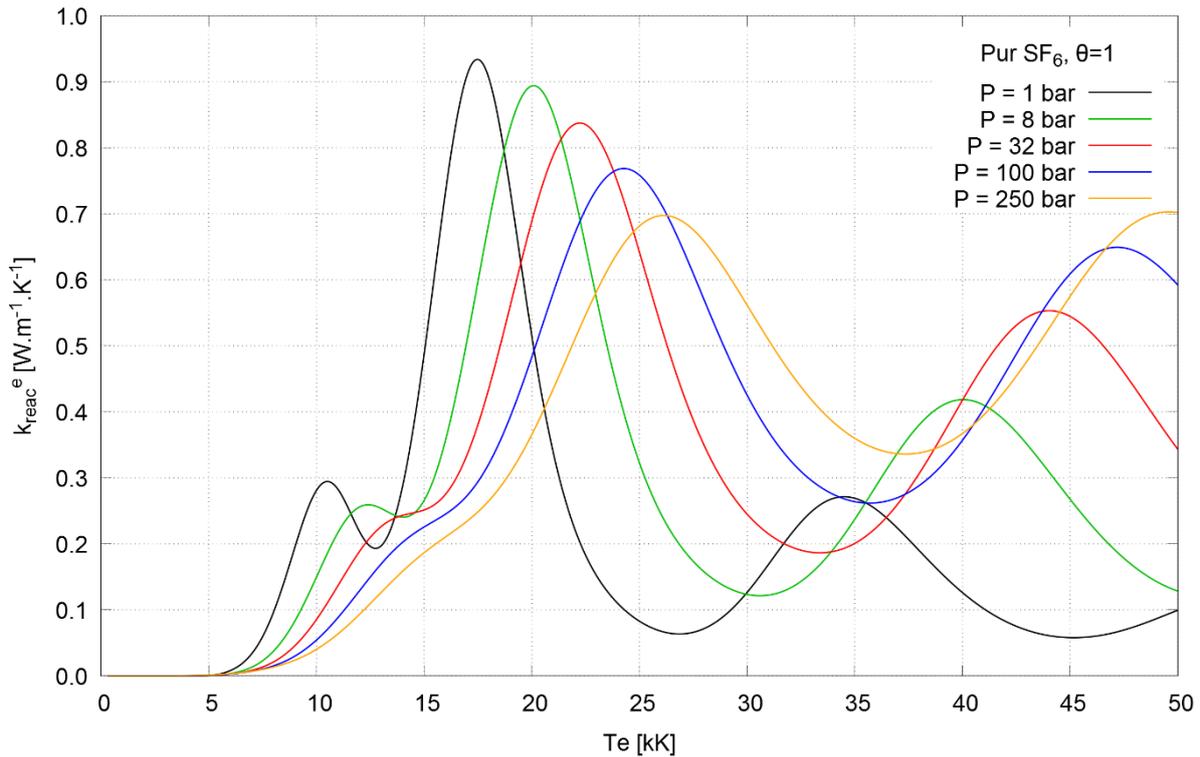


Figure 4-37: influence de la pression sur la conductivité thermique de réaction des électrons du SF_6 pur à $\theta = 1$.

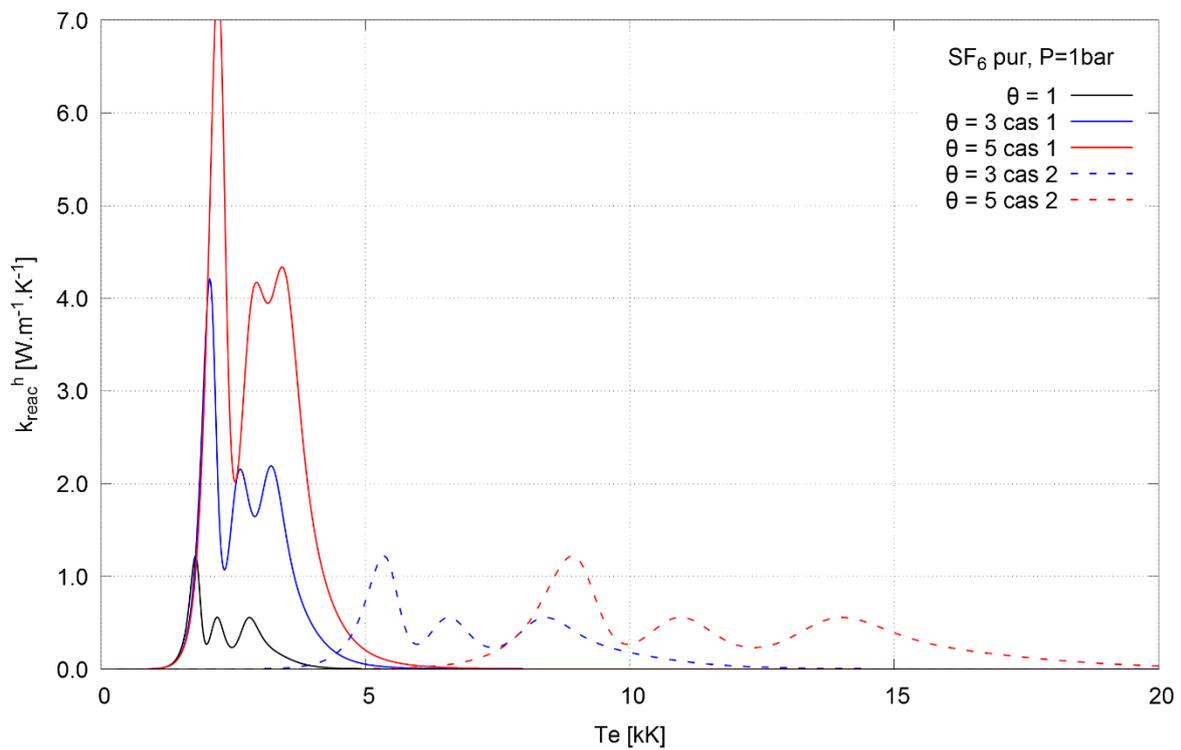
III.3.b - Conductivité thermique de réaction des lourds

Pour notre étude, nous avons supposé que la conductivité thermique de réaction des lourds traduisait les réactions de dissociation et de recombinaison des atomes et molécules neutres du plasma. L'allure de cette propriété est fortement semblable à celle de la capacité thermique des lourds (cf. Chapitre 3 partie II.1), présentant une série de pics correspondant à la dissociation d'espèces moléculaires en molécules plus petites ou en atomes. Comme présenté dans la figure 4-38 ces pics correspondent aux dissociations successives de SF_6 , SF_4 et SF_2 pour le SF_6 pur, et aux dissociations de CF_4 , CF_2 et CF/C_3 pour le C_2F_4 pur. Dans le cas du mélange équimolaire des deux gaz, deux pics sont visibles, produits de la dissociation de CF_4 en SF_2 et CF_2 , puis de la formation en CF , C_3 et CS .

L'influence du paramètre θ (cf. figure 4-38) est très différente pour k_{reac}^h par rapport à k_{reac}^e observée précédemment. En effet le cas 1 voit la conductivité thermique de réaction des lourds augmenter lorsque θ augmente, ce que l'on explique par le fait que la conductivité thermique de réaction des lourds varie en $1/T_h^2$, et donc en θ^2 lorsque la propriété est tracée selon T_e . On observe aussi que la hauteur relative des pics varie avec θ . Si on compare les hauteurs des deuxième et troisième pics, on observe qu'à $\theta = 1$ le deuxième pic est le plus élevé, alors qu'à $\theta = 5$ le maximum du troisième pic est plus haut que celui du deuxième. Certains aspects de ce comportement correspondent aux observations faites sur la composition dans le chapitre 2, et les disparités dans la variation des maxima des pics sont attribuables à la présence de carbone solide sous forme de graphite comme expliqué dans la partie III.1.

Le cas 2 voit la courbe se décaler vers les hautes températures sans changer d'allure, ce qui correspond aux observations faites sur la composition et présentées dans le chapitre 2.

La figure 4-39 montre l'influence du mélange sur la conductivité thermique de réaction des lourds pour un plasma à pression atmosphérique à $\theta = 1$. On observe un comportement semblable à celui constaté pour la capacité thermique des lourds. On y retrouve la superposition des pics de dissociation du CF_4 et du SF_2 , qui forment un pic unique dans le cas 50% $\text{SF}_6 - 50\% \text{C}_2\text{F}_4$, dont le maximum est supérieur aux deux cas extrêmes. On observe aussi que le k_{reac}^h du C_2F_4 est plus élevé que celui du SF_6 en plus d'être décalé vers les hautes températures. Ce dernier phénomène est dû aux énergies de dissociation plus élevées pour les molécules carbonées que pour les molécules soufrées.



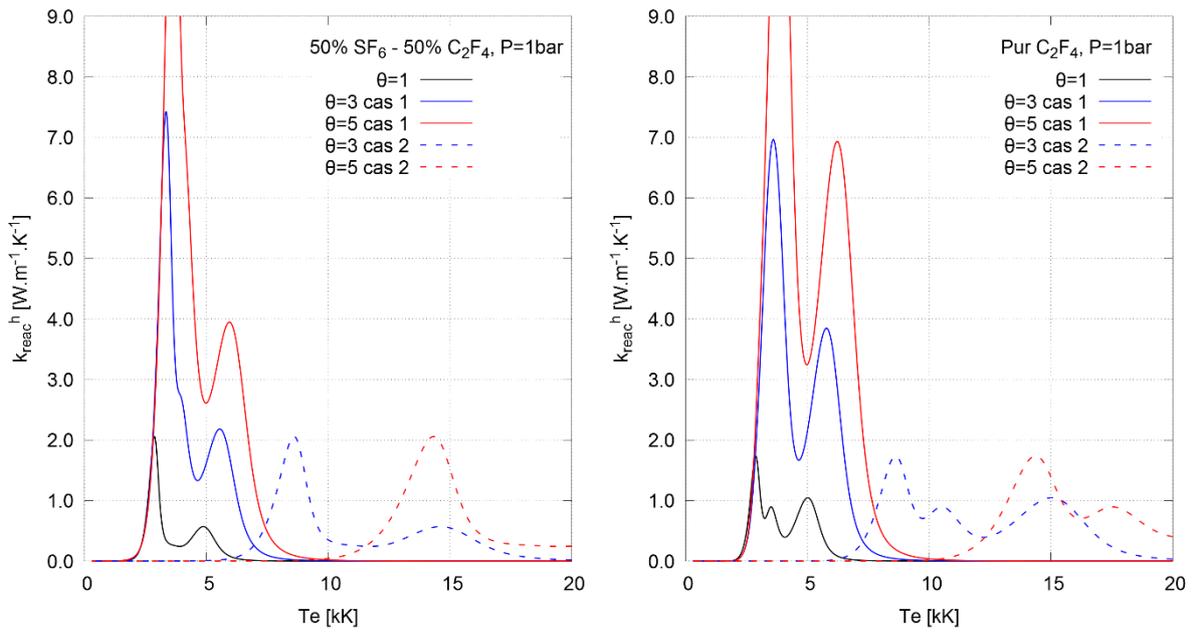


Figure 4-38 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds à 1 bar du SF_6 pur (en haut), du C_2F_4 pur (en bas à droite) et du mélange 50% SF_6 – 50% C_2F_4 (en bas à gauche).

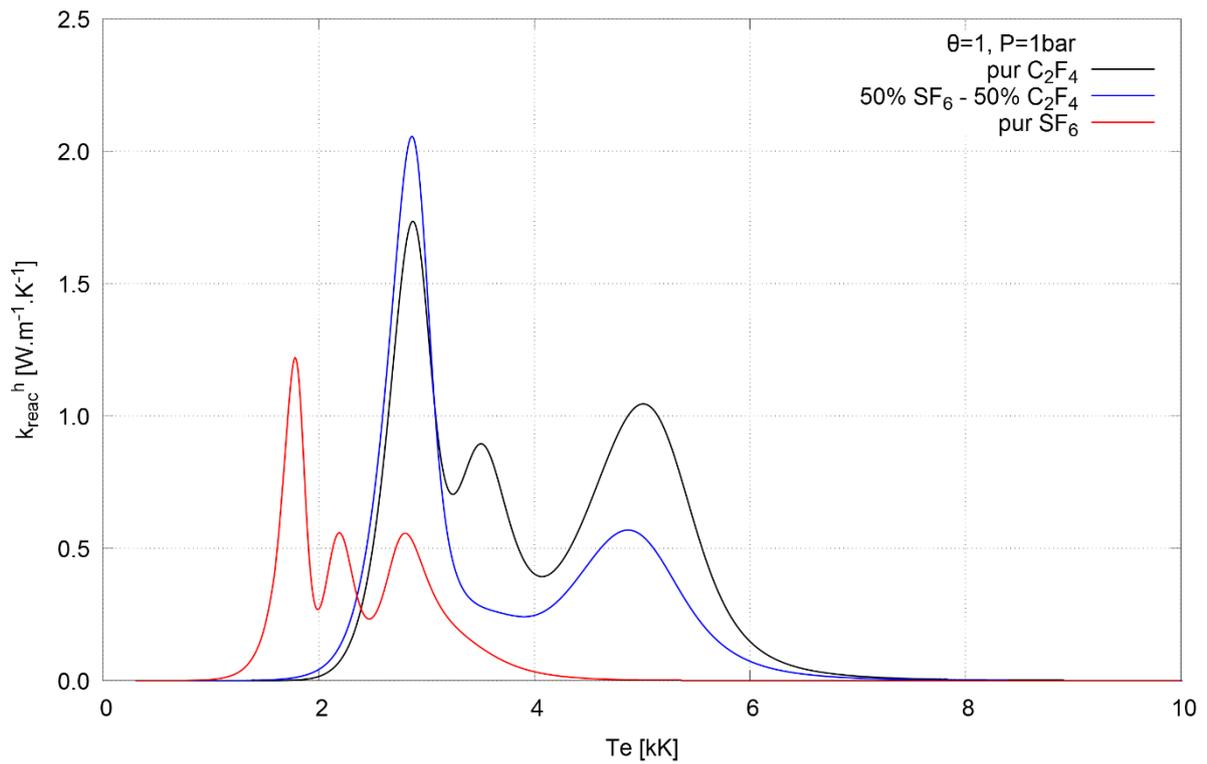


Figure 4-39 : influence du mélange sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds à $\theta = 1$ et $P=1bar$.

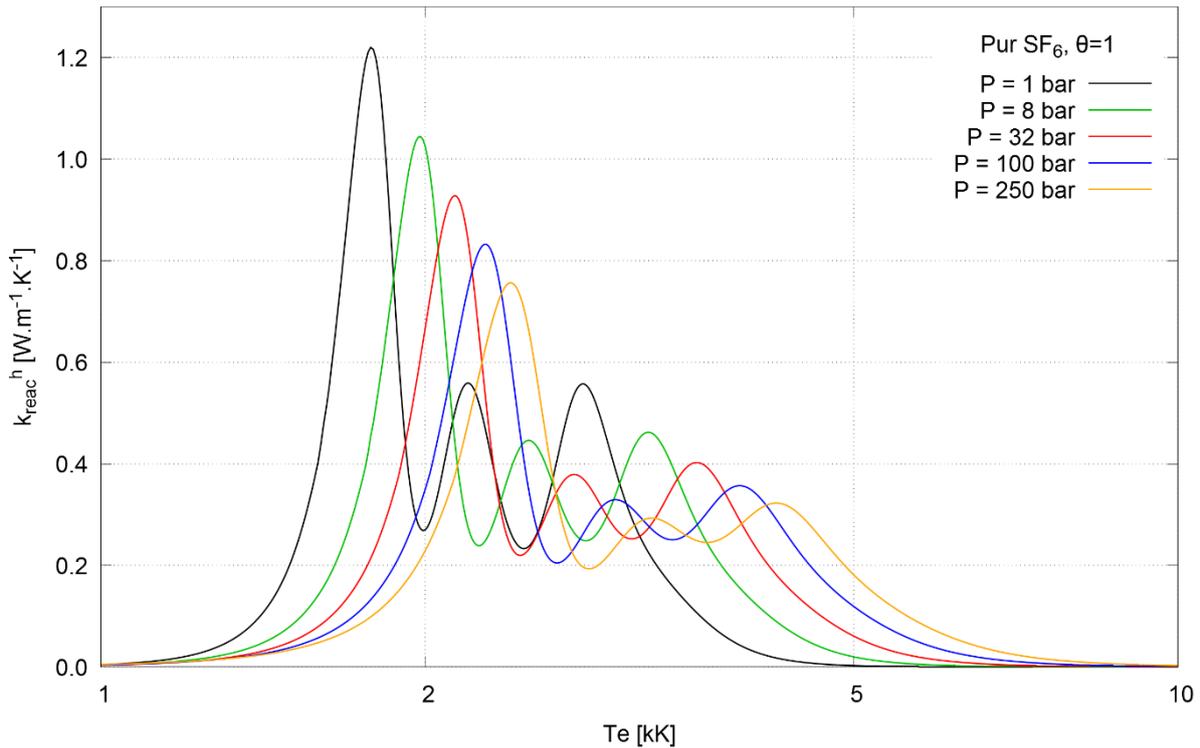


Figure 4-40 : influence de la pression sur le calcul de la conductivité thermique de réaction des lourds du SF₆ pur à $\theta = 1$.

La figure 4-40 montre l'influence de la pression pour $\theta = 1$ sur la conductivité thermique de réaction des lourds. on observe le même comportement que pour le k_{reac}^e , on se reportera à la partie correspondante pour l'expliquer. Comme précédemment, l'influence combinée de la pression et de θ est la somme des comportements observés séparément pour chacun de ces paramètres.

III.4 - Conductivité thermique totale

La conductivité thermique totale électronique ou des lourds est la somme des contributions de translation et de réaction pour cette composante. On rappelle que la composante interne de la conductivité thermique totale des lourds est négligée. Les deux sections suivantes sont donc définies par les équations suivantes :

$$k^e = k_{tr}^e + k_{reac}^e \qquad k^h = k_{tr}^h + k_{int} + k_{reac}^h \approx k_{tr}^h + k_{reac}^h$$

III.4.a - Conductivité thermique totale des électrons

La conductivité thermique totale des électrons présentée dans la figure 4-41 est calculée comme étant la somme des conductivités thermique de translation et de réaction des électrons. De ces deux propriétés, c'est la partie translationnelle qui impose sa valeur, la partie réactive n'étant visible qu'à basse température comme une légère bosse. A plus forte pression la conductivité de réaction est négligeable devant la conductivité de translation, comme le montre la figure 4-43. On peut donc considérer la conductivité thermique de réaction des électrons comme négligeable à faibles pressions et θ .

L'influence du mélange (présentée dans la figure 4-42) est assez peu visible. Ce résultat est attendu puisque la conductivité thermique de translation est très peu affectée par le mélange (cf. partie III.3.a). On observe des variations dues à la composante réactive, mais elles demeurent faibles.

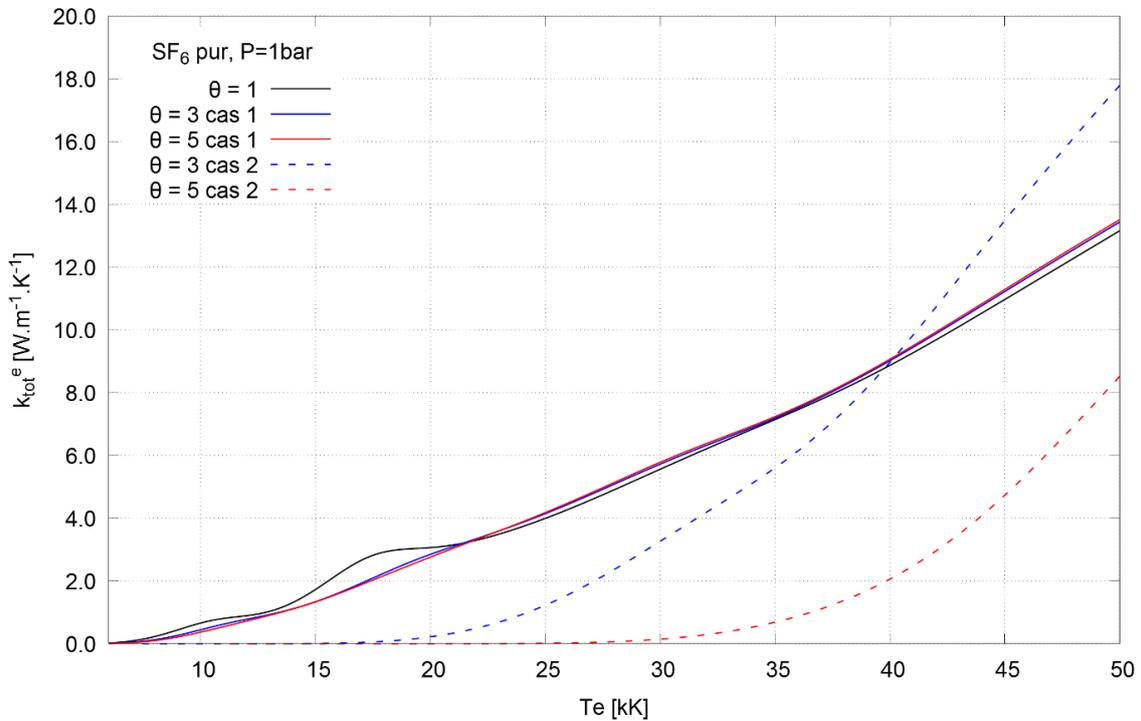


Figure 4-41 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité thermique totale des électrons du SF_6 pur à $P=1bar$.

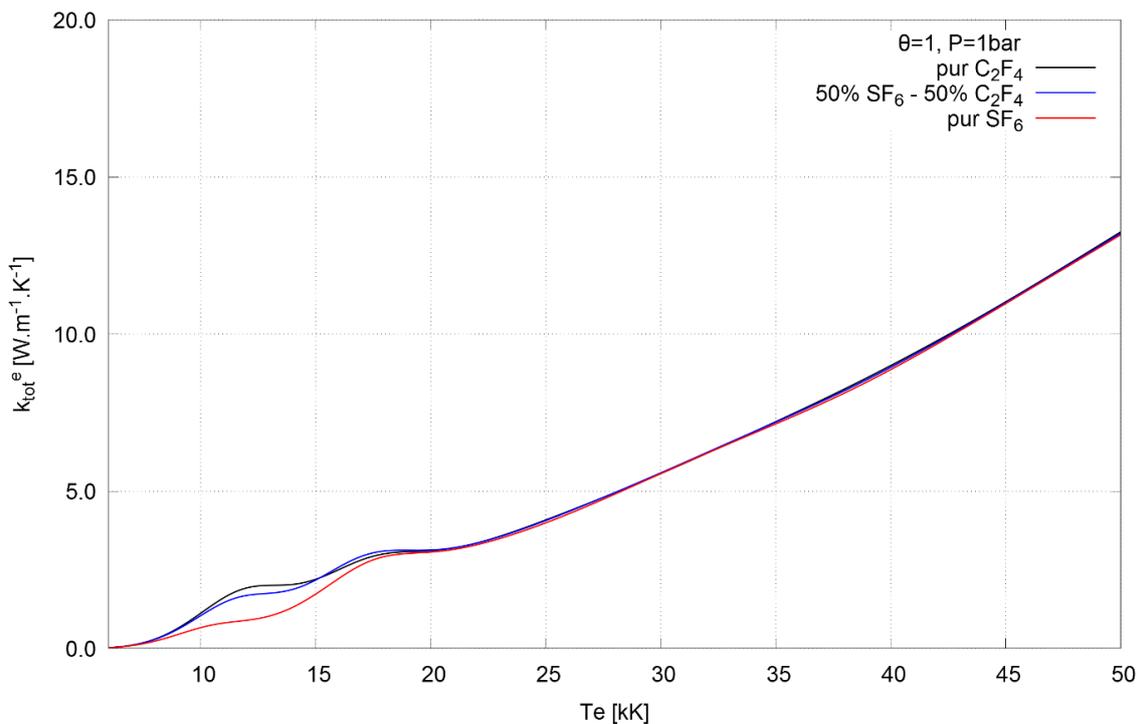


Figure 4-42 : influence du mélange sur le calcul de la conductivité thermique totale des électrons à $\theta = 1$ et $P=1bar$.

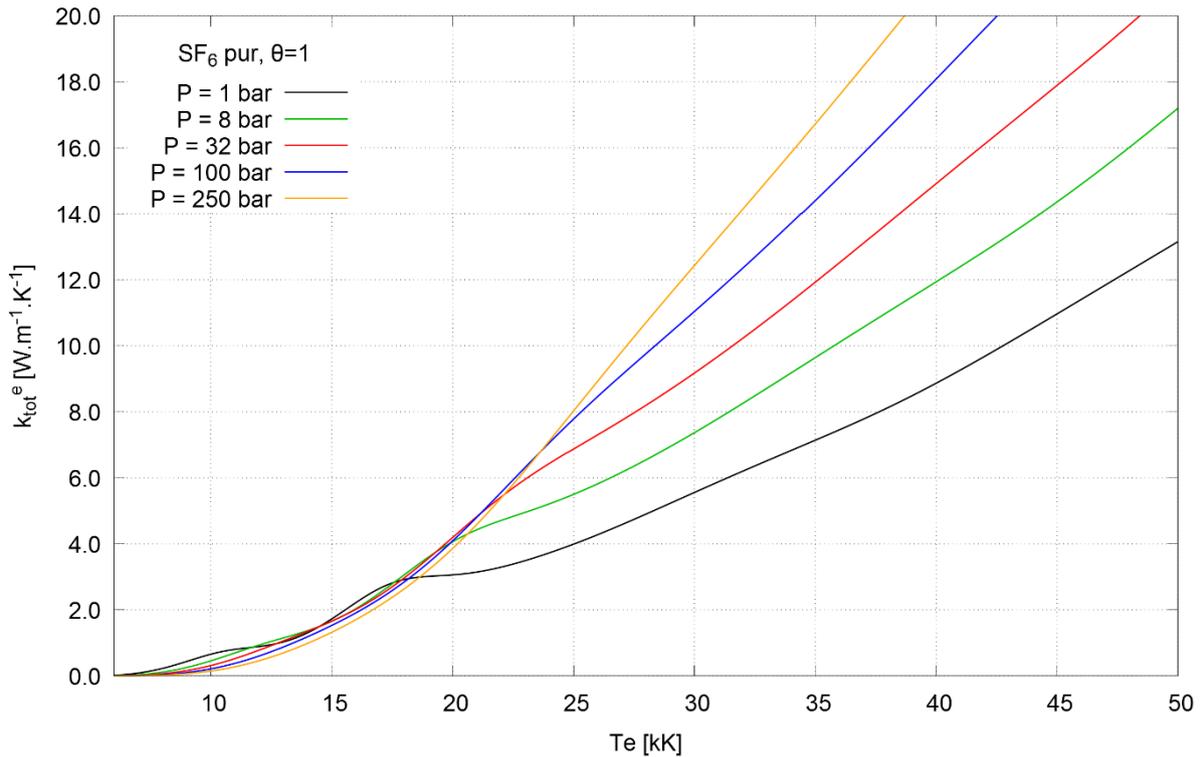


Figure 4-43 : influence de la pression sur le calcul de la conductivité thermique totale des électrons du SF_6 pur à $P=1\text{bar}$.

III.4.b - Conductivité thermique totale des lourds

La conductivité thermique totale des lourds présentée dans les figures 4-44 et 4-45 est calculée comme étant la somme des conductivités thermique de translation et de réaction des lourds. A faible θ les deux contributions sont visibles, la partie réactive à basse température et la partie translationnelle à haute température. Cependant la partie réactive augmente avec θ , au contraire de la partie translationnelle, qui à fort θ devient presque négligeable dans le cas 1. Dans le cas 2, le décalage vers les hautes températures conservent la valeur des deux contributions.

L'influence du mélange sur la conductivité thermique totale des lourds est présentée dans la figure 4-45. La composante réactive est fortement influencée par le mélange, au contraire de la composante translationnelle. On retrouve les comportements observés dans les sections correspondantes.

L'influence de la pression sur la conductivité thermique totale des lourds est visible dans la figure 4-46. On observe la combinaison des comportements constatés précédemment : la partie réactive diminue quand la pression augmente, alors que la composante translationnelle augmente quand la pression augmente. Ces deux contributions sont décalées vers les hautes températures de la même façon. Cependant même à très forte pression la partie réactive demeure non négligeable.

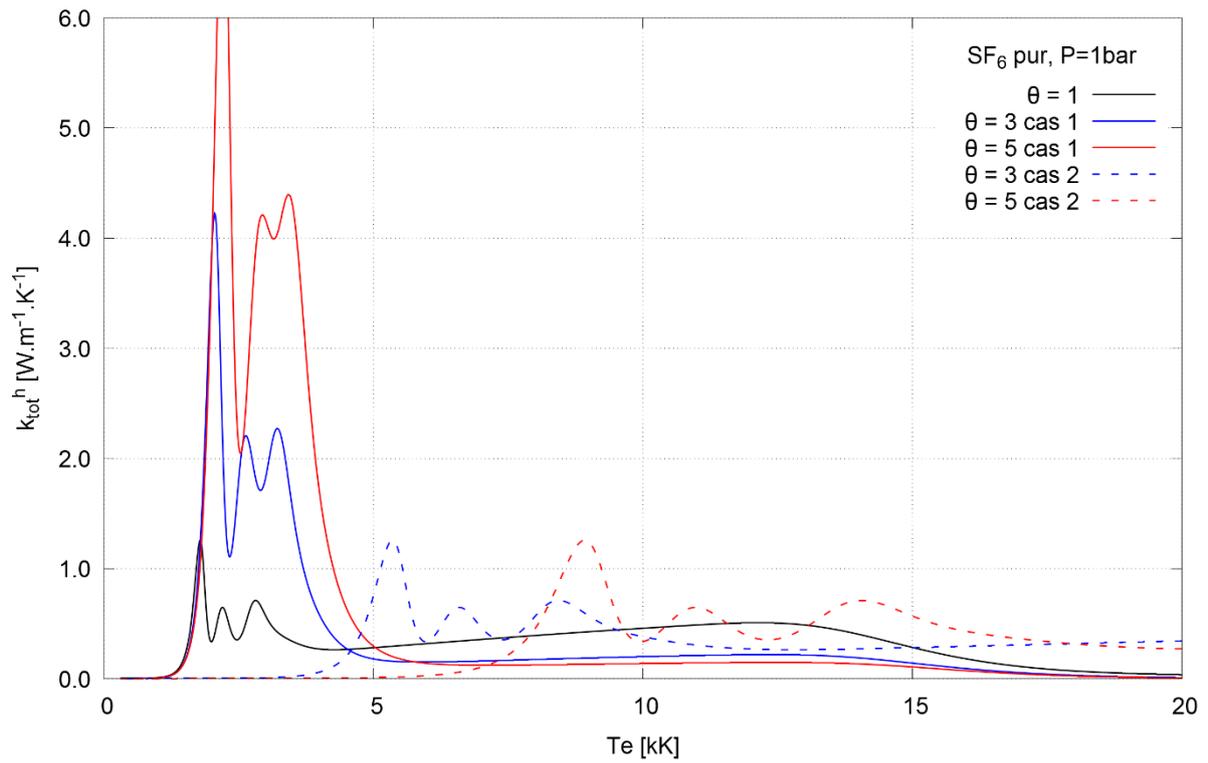


Figure 4-44 : influence du paramètre θ sur le calcul de la conductivité thermique totale des lourds du SF_6 pur à 1 bar.

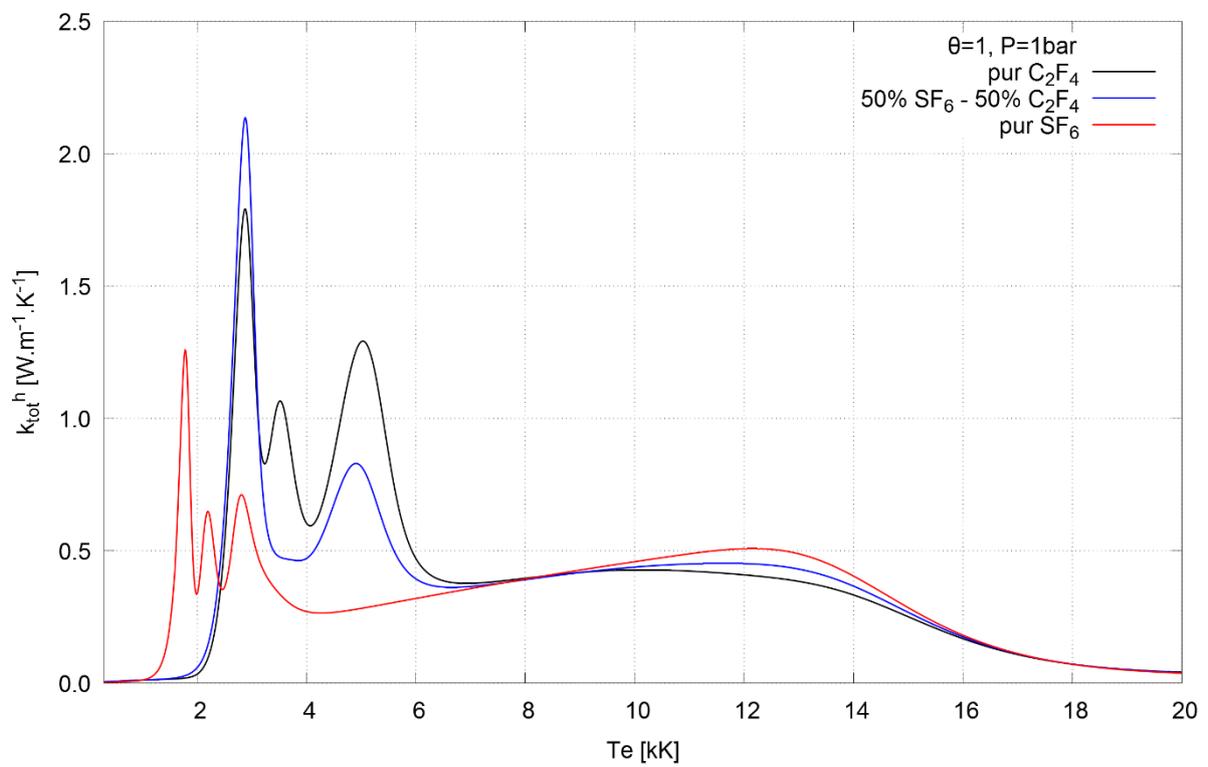


Figure 4-45 : influence du mélange sur le calcul de la conductivité thermique totale des lourds à $\theta = 1$ et $P=1$ bar.

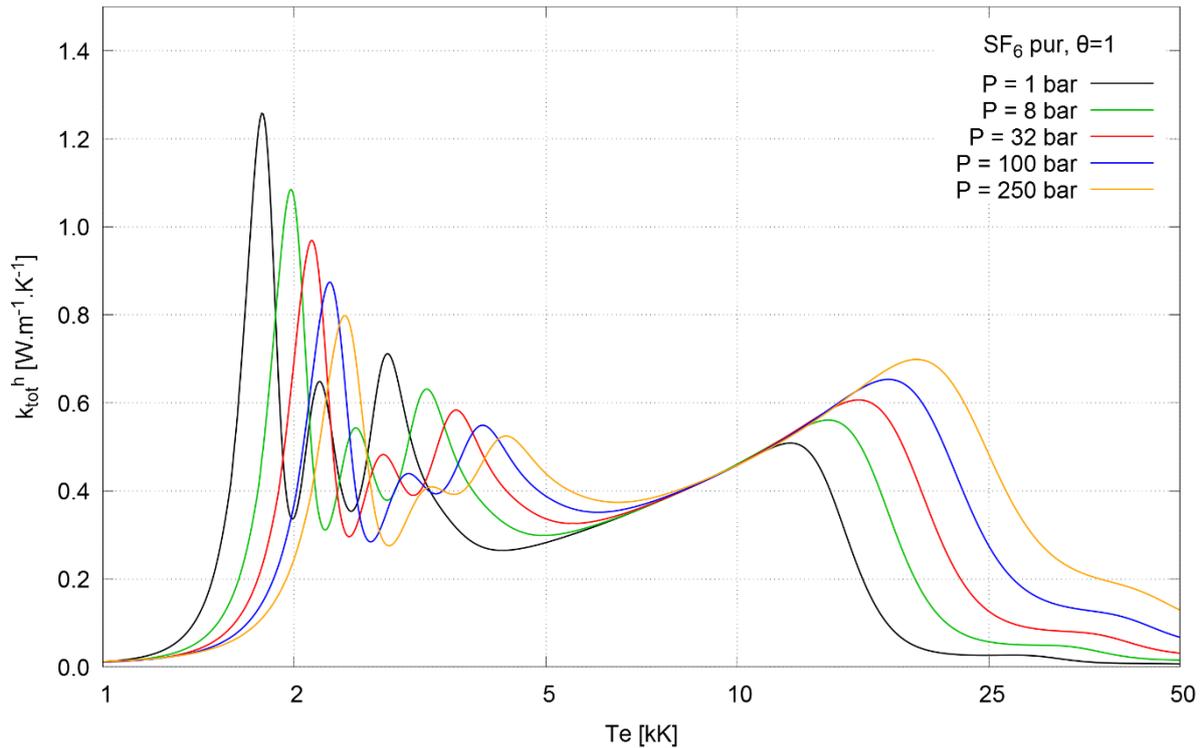


Figure 4-46 : influence de la pression sur le calcul de la conductivité thermique totale des lourds du SF_6 pur à $\theta = 1$.

III.5 - Résultats issus du code CR

Cette partie présente les coefficients de transport obtenus à partir des compositions déduites de la méthode collisionnelle-radiative. Ces résultats sont présentés pour un plasma SF_6 pur sous une pression de 1 bar. Elle est divisée en deux sections : la première montre les résultats pour $\theta = 1$, la seconde pour $\theta = 5$.

Les calculs de coefficients de transport ont été faits avec les mêmes expressions et données d'entrées (intégrales de collision, enthalpies de formation...) que dans les calculs précédents utilisant des compositions issues de la loi d'action de masse. Seules les espèces prises en compte et leurs densités varient d'une composition à l'autre.

III.5.a - Cas $\theta = 1$

La viscosité et la conductivité thermique de translation des lourds sont présentées dans la figure 4-47. On observe un bon accord entre les cas LAM et CR. La conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons sont présentées dans la figure 4-48. Dans ce cas on observe une différence à haute température, que l'on peut attribuer à l'absence d'ions S^{++++} dans la composition CR. La conductivité électrique présente aussi une légère différence entre les compositions LAM et CR à basse température, que l'on peut attribuer à l'absence d'ions moléculaires ($S_2^+, F_2^+ \dots$) dans la composition CR. Ce phénomène est absent de la conductivité thermique de translation des ions car celle-ci dépend uniquement des électrons.

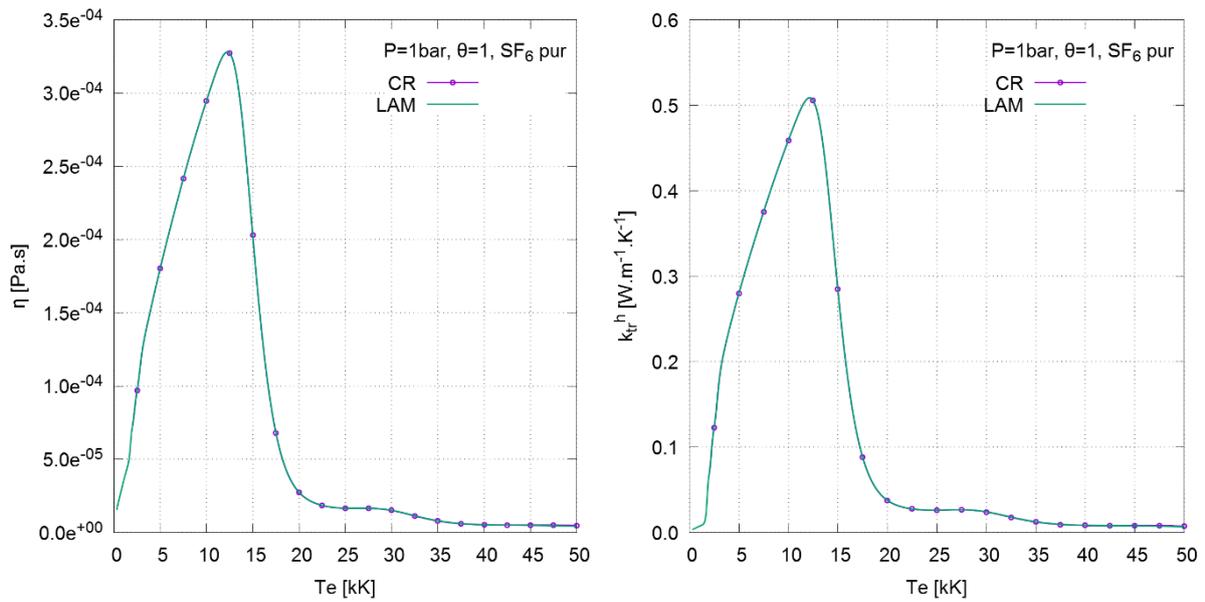


Figure 4-47 : viscosité (à gauche) et conductivité thermique de translation des lourds (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF₆ pur avec $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$.

Les conductivités thermiques de réaction sont présentées dans la figure 4-49. La conductivité thermique de réaction des électrons est en accord avec les résultats LAM sauf à basse température où elle est légèrement plus faible. Ce phénomène est dû à l'absence d'ions moléculaires comme pour la conductivité électrique. La conductivité thermique de réaction des lourds surestime légèrement la hauteur des deux derniers pics (dissociation du SF₄ et du SF₂). Le calcul de composition CR s'arrêtant à 2000K à cause des problèmes de convergence à basse température, le premier pic est absent sur cette courbe.

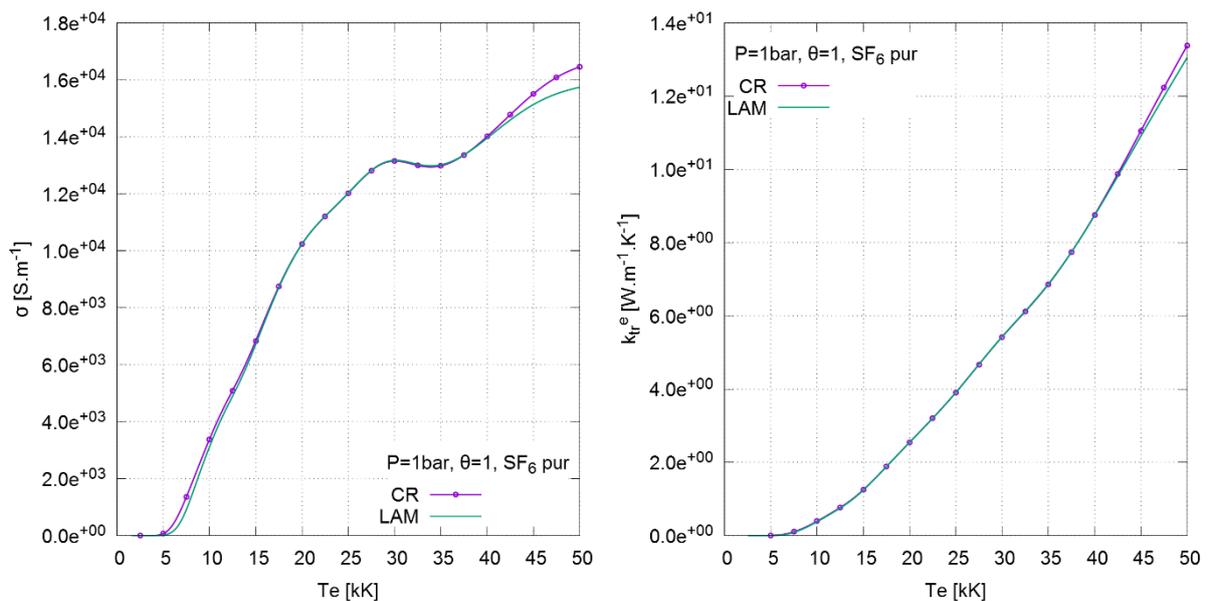


Figure 4-48 : conductivité électrique (à gauche) et conductivité thermique de translation des électrons (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF₆ pur avec $\theta = 1$ et $P=1\text{bar}$.

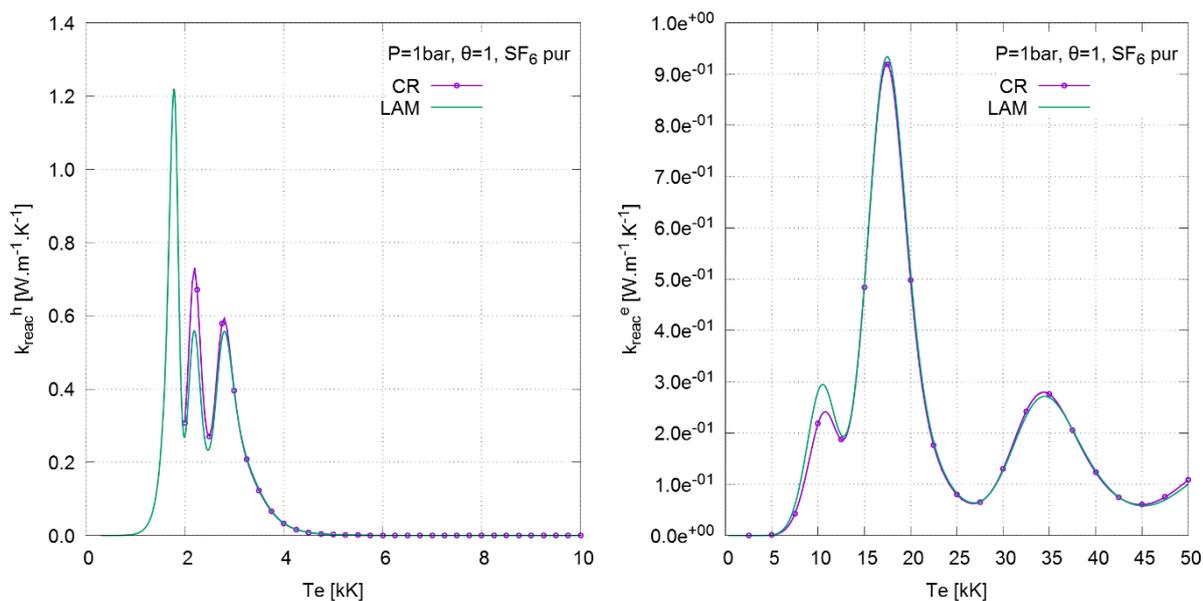


Figure 4-49 : conductivité thermique de réaction des lourds (à gauche) et des électrons (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 1$ et $P=1bar$.

Enfin, la conductivité thermique totale est présentée dans la figure 4-50. On y retrouve les observations précédentes, de faibles différences à haute température pour la composante électronique, et dans la hauteur des pics à basse température pour la composante des lourds.

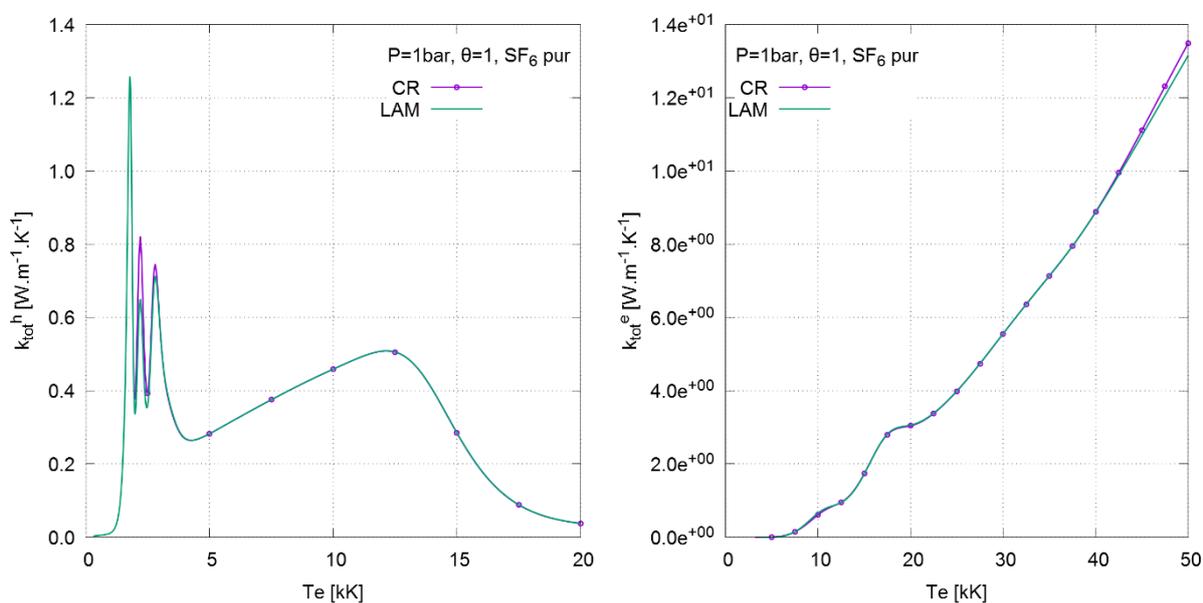


Figure 4-50 : conductivité thermique totale des lourds (à gauche) et des électrons (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 1$ et $P=1bar$.

III.5.b - Cas $\theta = 5$

Les coefficients de transports calculés avec une composition issue d'un code collisionnel-radiatif avec $\theta = 5$ sont présentés dans les figures 4-51 à 4-54. La transition

brutale du cas 1 au cas 2 déjà constatée dans la composition et les propriétés thermodynamiques issues du code CR est présente sur les coefficients de transport.

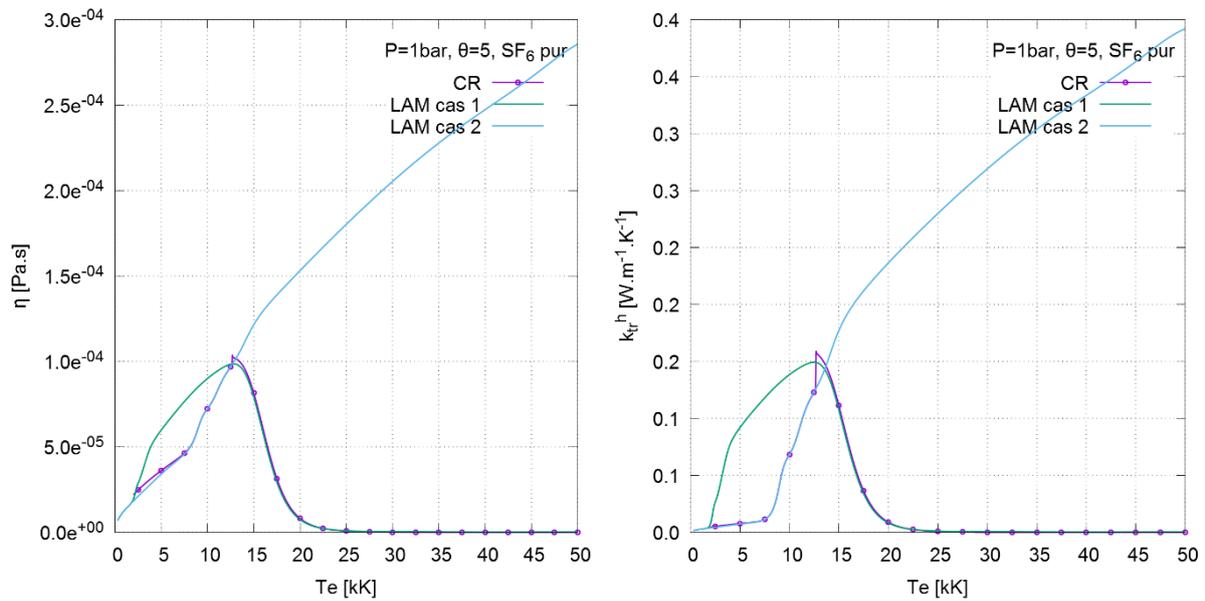


Figure 4-51 : viscosité (à gauche) et conductivité thermique de translation des lourds (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 5$ et $P=1bar$.

La viscosité, la conductivité électrique et les conductivités thermiques de translation (figures 4-51 et 4-52) montre des comportements attendus. A basse température ces propriétés collent au cas 2 de la loi d'action de masse. Aux températures supérieures à la cassure, ces propriétés suivent le cas 1 de la loi d'action de masse. On retrouve les différences à haute température de la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des ions constatées dans la section précédente.

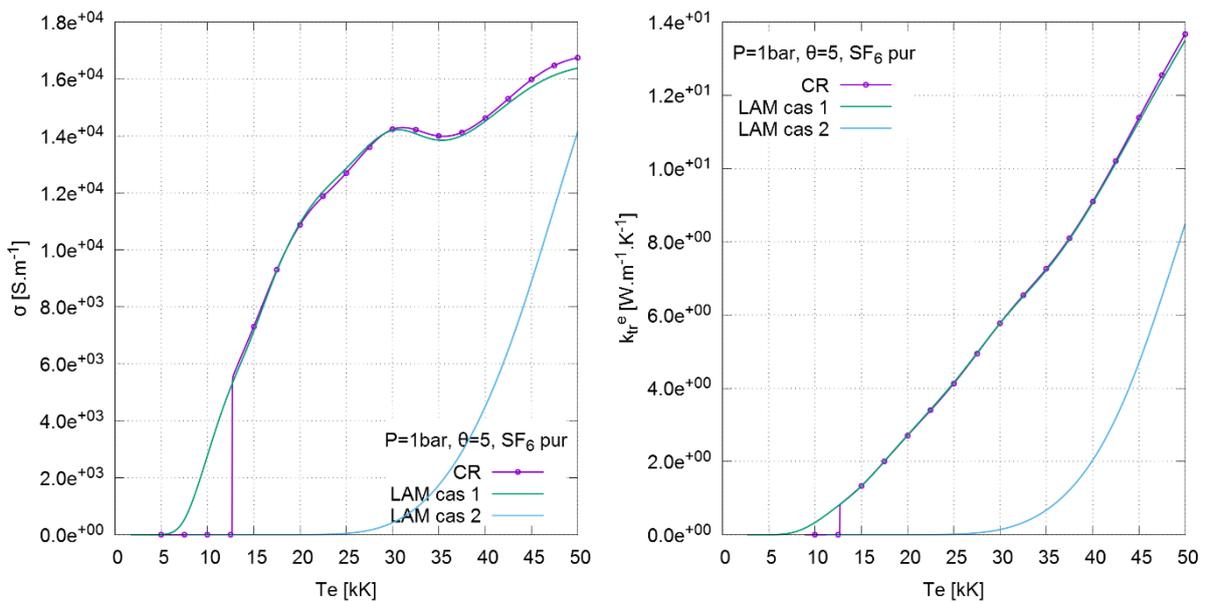


Figure 4-52 : conductivité électrique (à gauche) et conductivité thermique de translation des électrons (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 5$ et $P=1bar$.

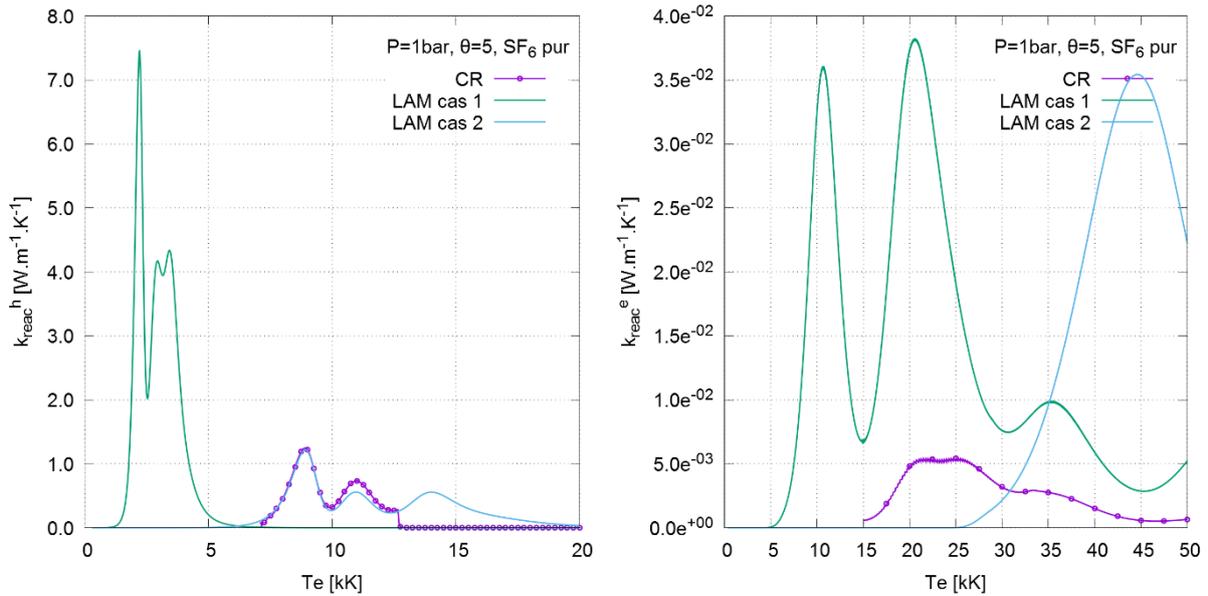


Figure 4-53 : conductivité thermique de réaction des lourds (à gauche) et des électrons (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 5$ et $P=1\text{bar}$.

La figure 4-53 montre les conductivités thermiques de réaction pour $\theta = 5$. La composante des lourds correspond aux observations du paragraphe précédent. La conductivité thermique de réaction des électrons par contre montre une allure très différente de celle attendue, à cause de l'absence de nombreuses espèces (ions moléculaires) dans ce calcul.

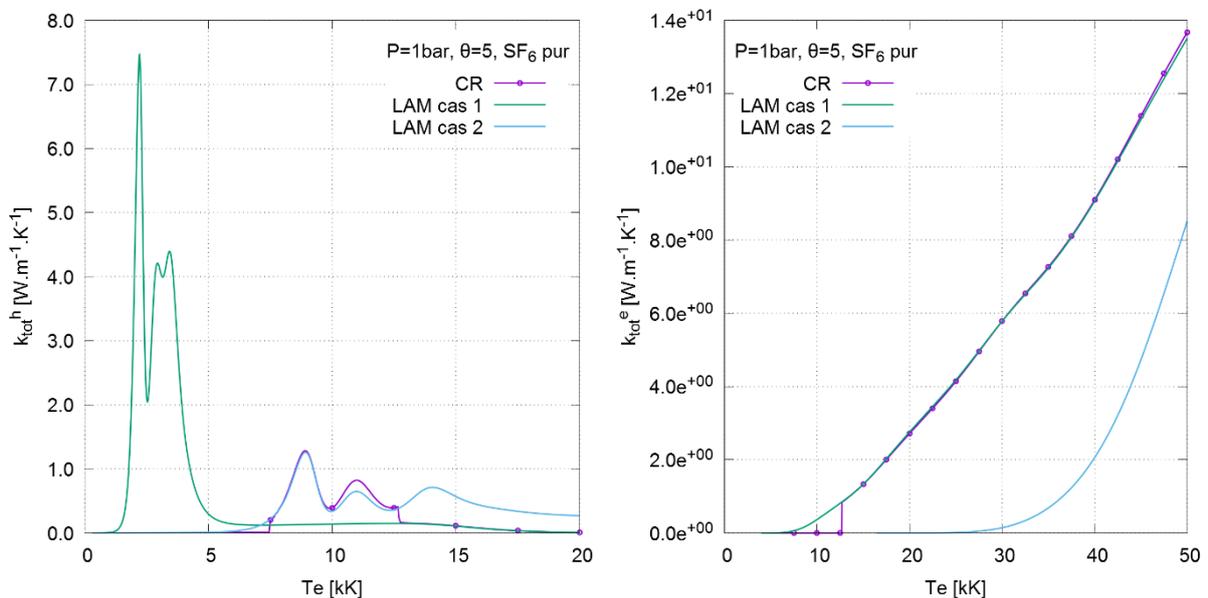


Figure 4-54 : conductivité thermique totale des lourds (à gauche) et des électrons (à droite) calculées avec une composition CR pour un plasma de SF_6 pur avec $\theta = 5$ et $P=1\text{bar}$.

La figure 4-54 montre les conductivités thermique totale pour $\theta = 5$. La partie électronique de cette propriété est dominée par la conductivité thermique de translation des électrons, et la partie des lourds est dominée par la contribution réactive, ce qui correspond aux observations faites dans la partie précédente.

IV - Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre montrent la complexité du calcul des propriétés du plasma liées aux collisions inélastiques dans le cadre de l'hypothèse bi-température. Les propriétés liées aux collisions élastiques (viscosité, conductivité électrique, conductivité thermique de translation) font consensus dans la littérature. Plusieurs théories existent par contre dans le cas de la conductivité thermique de réaction, présentant des différences dans le traitement de certains gaz ou de certaines conditions, et plus ou moins difficiles à calculer.

La méthode de calcul de la composition influe fortement sur l'importance des hypothèses de calcul (cas 1 et 2 pour la loi d'action de masse), mais à la lumière des résultats issus de la composition CR il est clair que la réalité tient du cas 2 à basse température et du cas 1 à plus haute température. La transition entre ces deux extrêmes est cependant complexe à appréhender.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons établi un jeu d'expressions pour l'élaboration d'une banque de données de propriétés thermodynamiques et de coefficients de transport pour la modélisation d'un disjoncteur haute tension au SF₆. La mise en place de cette banque de données constitue l'objectif principal de cette thèse, bien que le débat reste ouvert concernant certaines méthodes de calcul utilisées.

L'hypothèse 2T implique deux températures cinétiques, une température électronique T_e et une température des lourds T_h , et trois températures caractéristiques des modes internes : une température d'excitation électronique T_{ex} , une température de rotation T_{rot} et une température de vibration T_v . Au cours de cette étude nous avons adopté deux hypothèses sur ces modes internes : dans la première on fixe $T_{ex} = T_v = T_e$ et dans la deuxième $T_{ex} = T_v = T_h$. Dans les deux cas $T_{rot} = T_h$ à cause de la faible différence d'énergie entre deux niveaux rotationnels. Dans chacun des trois chapitres suivants, des résultats sont présentés pour chacun des deux cas, et l'influence des hypothèses sur les températures caractéristiques des modes internes est discutée.

Nous avons déterminé la composition du plasma selon les hypothèses et paramètres convenus avec l'industriel, par un calcul numérique basé sur la loi d'action de masse (LAM). Les résultats tirés de ces calculs ont montrés que lorsque le déséquilibre thermique θ augmente, la densité de population du plasma augmente, et la composition varie grandement selon le jeu d'hypothèse sur les modes internes considérés. Dans le cas 1 ($T_{ex} = T_e, T_v = T_e, T_{rot} = T_h$) l'augmentation de densité totale du plasma est directement visible, mais dans le cas 2 ($T_{ex} = T_h, T_v = T_h, T_{rot} = T_h$) la composition est décalée vers les hautes températures. On note cependant qu'en traçant la composition du cas 2 en fonction de T_h , on obtient un graphique semblable à celui de la composition du cas 1 tracée en fonction de T_e , il s'agit donc surtout d'une question de représentation.

Parallèlement, nous avons développé un modèle collisionnel-radiatif (CR). Un résultat intéressant de cette partie du travail est le fait que la composition du plasma 2T obtenue par la méthode CR montre une variation très soudaine des densités pour une température T_e donnée. En comparant avec les résultats issues de la LAM, on observe que les résultats issus du code CR pour des températures inférieures à cette cassure sont proches des résultats issus du cas 2 de la LAM. Pour des températures supérieures à cette cassure, les résultats se rapprochent de ceux du cas 1 de la LAM. Ce saut brutal s'explique par la transition très rapide entre un plasma dominé par les collisions par impacts électroniques (correspondant au cas 1 de la loi d'action de masse) et un plasma dominé par les collisions par impacts de lourds (cas 2 de la LAM). Les calculs réalisés avec le modèle CR en considérant une température croissante puis décroissante ont montré que cette cassure se produisait à des températures différentes. Ce résultat permet d'émettre l'hypothèse que la composition d'un plasma 2T n'est pas unique dans une certaine plage de température, puisque nous avons deux solutions différentes pour des conditions initiales différentes.

Ces jeux de densités de population nous ont permis de calculer les propriétés thermodynamiques massiques à 2T du plasma. Celles-ci sont étroitement liées à la densité de masse, qui elle découle directement de la composition. Dans le cadre de l'hypothèse 2T nous avons toujours séparé les contributions électroniques des contributions des lourds, même si cette hypothèse est discutable, pour le cas de l'entropie par exemple. Ces propriétés dépendent principalement de la composition, directement ou au travers de la densité de masse. Les influences de la pression, du mélange et du facteur θ correspondent aux observations faites dans le chapitre 2.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée aux coefficients de transport, calculés selon la méthode de Chapman-Enskog adaptée à 2T (à l'exception notable de la conductivité thermique de réaction). De la même façon que pour les propriétés thermodynamiques nous avons séparé les contributions électroniques de celles des lourds. Ces propriétés dépendent fortement des intégrales de collision, et donc des potentiels d'interactions que l'on utilise pour décrire les collisions entre particules. Ces données sont issues des travaux antérieurs de l'équipe. Pour chaque propriété les différentes approches de calcul ont été présentées et comparées pour la viscosité, la conductivité électrique et la conductivité thermique de translation des électrons et des lourds. Pour ces propriétés, nous avons comparé nos résultats aux résultats issus de la littérature pour sélectionner les expressions les plus cohérentes. Les conductivités thermiques de réaction des électrons et des lourds ont été calculées au moyen de l'expression des travaux de Butler et Brokaw définie à l'ETL et étendue à 2T. Les résultats issus de cette expression sont en accord avec les tendances publiées de la littérature. On observe que la conductivité thermique des lourds est dominée par la contribution de réaction alors que la conductivité thermique des électrons est dominée par la conductivité thermique de translation des électrons.

Les hypothèses sur les températures caractéristiques des modes internes ont été étudiées dans chaque chapitre. On a observé que dans le cas 1 ($T_{ex} = T_e, T_v = T_e, T_{rot} = T_h$) les densités des espèces du plasma augmentent. La densité de masse augmente donc en proportion. L'entropie et l'enthalpie massiques des lourds varient en $1/\rho$ et diminuent donc quand θ augmente. La chaleur spécifique des lourds est définie comme la dérivée de l'enthalpie des lourds en fonction de T_h et augmente avec θ . L'entropie et l'enthalpie massique des électrons dépendent surtout de la température électronique, elles varient donc peu avec θ , de même que la chaleur spécifique des électrons. Parmi les coefficients de transport, k_{tr}^e dépend aussi principalement de la mobilité électronique et montre le même comportement, de même que k_{tot}^e . La conductivité électrique dépend des densités des ions et électrons, elle augmente avec θ dans le cas 1. A l'inverse, les propriétés reposant sur la mobilité des lourds (viscosité et k_{tr}^h) diminuent. Pour les conductivités thermiques de réaction, la composante électronique diminue, alors que la composante des lourds (et donc le k_{reac}^h dans sa partie basse température) augmente.

Dans le cas 2, toutes les propriétés sont décalées vers les hautes températures. De plus, k_{reac}^e diminue alors que les propriétés électroniques (H_e, k_{tr}^e, k_{tot}^e et la conductivité électrique) augmentent.

Ces deux cas extrêmes encadrent la réalité et permettent une bonne description du comportement du plasma à basse température et à haute température. Cependant la plage de température entre ces deux extrêmes reste à explorer.

Les pistes à explorer en vue d'étendre l'étude des propriétés d'un plasma à 2T sont les suivantes :

- ❖ Le paramètre caractéristique θ est considéré constant dans notre étude, ce qui ne correspond pas à la réalité, et sa limite supérieure est fixée à 5. On peut cependant se demander quelle est la valeur limite au-delà de laquelle notre hypothèse d'écart à l'équilibre faible est encore valable. Dans la littérature on trouve des valeurs de déséquilibre allant jusqu'à 10 ([87] par exemple).
- ❖ Les deux jeux d'hypothèses fixés en amont de ce travail encadrent la réalité. Et chacun de ces jeux correspond de manière satisfaisante à une plage de température (températures faibles pour le cas 2, et fortes pour le cas 1). Cependant entre ces deux plages il demeure une zone où notre modèle admet deux solutions.
- ❖ La théorie de base repose sur l'équilibre chimique, une hypothèse qui dans la réalité n'est pas souvent rencontrée dans un disjoncteur haute tension. L'influence de cette hypothèse est à considérer.
- ❖ La séparation en deux contributions, une pour les électrons et une pour les lourds, est souvent motivée par des considérations techniques (équations de conservation de l'énergie dans le modèle MHD) mais ne revêtent pas forcément de signification physique (dans le cas de l'entropie par exemple).
- ❖ La séparation des espèces dans la conductivité thermique de réaction est sujette à débat. Certains auteurs considèrent une seule conductivité thermique de réaction à la conductivité thermique des lourds.
- ❖ La prise en compte du rayonnement 2T dans le modèle de calcul de composition par la méthode collisionnelle-radiative est à envisager, car il représente une perte d'énergie non négligeable.

Annexe 1

Schéma cinétique complet

Le schéma cinétique utilisé pour le calcul de composition par la méthode collisionnelle-radiative est donné dans le Chapitre 2 partie III.2. D'autres taux ont été recensés dans ce travail, mais ils n'ont pas été inclus dans le calcul. Ces taux recensés mais non utilisés dans le calcul présenté dans le chapitre 2 sont présentés ici.

Unités : les taux issus des travaux de Haidar [53] sont données pour une température exprimée en électronvolts ($1\text{eV} = 11604\text{K}$). Les autres pour une température en K. Ces taux sont donnés en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

I - Taux de réaction pour le SF₆

$F_2 = F + F$	3,52E-11	0	16970	[52]
$S_2 = S + S$	7,95E-11	0	38749	[52]
$SF^+ + F = F^+ + S + F$	3,92E-12	0,5	24950	[52]
$S_2^+ + F = S^+ + S + F$	3,81E-12	0,5	74735	[52]
$SF^- + F = F + S^- + F$	3,92E-12	0,5	40849	[52]
$SF_4 + F_2 = SF_6$	2,63E-11	0	7340	[52]
$SF^- + F = S + F^- + F$	3,92E-12	0,5	24950	[52]
$S_2^+ + F = S + S^+ + F$	3,81E-12	0,5	74735	[52]
$SF_5 + F = SF_6$	1,66E-11	0	0	[52]

Tableau A 1 : dissociation par impact de lourds.
Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$F_2^+ + e^- = F + F$	3,46E-06	-0,5	0	[52]
$S_2^+ + e^- = S + S$	3,46E-06	-0,5	0	[52]
$F^- + S = SF + e^-$	1,40E-10	0	4642	[2]
$SF^+ + e^- = S + F$	3,46E-06	-0,5	0	[52]
$SF_6 + e^- = SF_4^- + F_2$	1,50E-11	0	0	[153]
$SF_6 + e^- = SF_5^- + F^-$	1,50E-10	0	0	[153]
$SF_6 + e^- = SF_5^- + F$	2,30E-10	0	0	[153]
	2,02E-11	-1,46	0	[53]

Tableau A 2 : dissociation par impact électronique.
Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$SF_6 + e^- = F_2^- + SF_4$	2,3E-13	0	0,71	0,04	0	[53]
$SF_6 + e^- = SF_2^- + 4F$	5,4E-11	0	0,77	0,05	0	[53]
$SF_6 + e^- = SF_3^- + 3F$	1,2E-13	0	0,7	0,05	0	[53]
$SF_6 + e^- = SF_4^- + 2F$	3,9E-12	0	0,45	0,04	0	[53]

Tableau A 3 : dissociation par impact électronique.
Formule utilisée : Lennard-Jones : $k_D = A \times \exp(B + C \times T + D \times T^2) \times \exp(-E/T)$

$F^+ + F_2 = F_2^+ + F$	6,90E-10	0	0	[52]
$F^+ + S_2 = S_2^+ + F$	1,66E-09	0	0	[52]
$F^+ + SF = SF^+ + F$	1,10E-10	0	0	[52]
$S^- + SF = S + SF^-$	3,28E-11	0,5	0	[52]
$S^+ + F_2 = SF^+ + F$	5,89E-10	0	0	[52]
$S^+ + S_2 = S_2^+ + S$	1,38E-09	0	0	[52]
$S^+ + SF = S_2^+ + F$	9,90E-10	0	0	[52]
$S^+ + SF = SF^+ + S$	1,00E-10	0	0	[52]

Tableau A 4 : échange de charge.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$



X = SF₅, SF₄, SF₃, SF₂, SF, S, F, F₂ Y = SF₆, SF₅, SF₄, SF₃, SF₂, F, F₂

Tableau A 5 : détachement électronique.

$S_2^+ + F^- + F = S_2 + F + F$	6,61E-20	-2,5	0	[52]
$S_2^+ + SF^- + M = S_2 + SF + M$	6,61E-20	-2,5	0	[41]
$SF^- + SF^+ = SF + SF$	8,69E-17	0	0	[51]
$SF^+ + F^- + M = SF + F + M$	6,61E-20	-2,5	0	[41]
$X^+ + Y^- = X + Y$	1,00E-07	0	0	[53]
$SF_5^+ + SF_5^- = SF_5 + SF_5$	1,00E-07	0	0	[153]
$SF_5^+ + SF_6^- = SF_5 + SF_6$	1,00E-07	0	0	[153]
$SF_5^+ + SF_4^- = SF_5 + SF_4$	1,00E-07	0	0	[153]

X = SF₅, SF₄, SF₃, SF₂, SF, S, F, F₂ Y = SF₆, SF₅, SF₄, SF₃, SF₂, F, F₂

Tableau A 6 : neutralisation.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$F_2^+ + F^- = 3F$	1,50E-07	0	0	[52]
$S_2^+ + F^- + F = S_2 + F_2$	6,61E-20	-2,5	0	[52]
$S_2^+ + F^- + F = SF + F + S$	6,61E-20	-2,5	0	[52]
$S_2^+ + F^- + F = SF + SF$	6,61E-20	-2,5	0	[52]
$SF^+ + F^- + F = SF + F_2$	6,60E-20	-2,5	0	[41]
$SF_5^+ + SF_6^- = SF_3^+ + SF_6 + F_2$	6,00E-12	0	0	[53]

Tableau A 7 : recombinaison ion-ion.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$SF_4 + F_2 = SF_6$	2,63E-11	0	7340	[52]
$F + F + F = F_2 + F$	5,40E-35	0	0	[52]
$F + S + F = SF + F$	2,80E-34	0	0	[52]
$S + S + F = S_2 + F$	4,50E-34	0	0	[52]
$SF^+ + F = F + S^+ + F$	3,92E-12	0,5	43750	[52]

Tableau A 8 : recombinaison neutre-neutre.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$F_2 + S = SF_2$	5,22E-18	16,572	9,99E-05	-5,34E-08	5027	[52]
$SF + F_2 = SF_3$	5,22E-19	16,345	1,47E-04	-1,05E-08	5027	[52]
$SF_2 + F_2 = SF_4$	5,22E-20	16,432	1,47E-04	-1,05E-08	15082	[52]
$SF_3 + F_2 = SF_5$	5,22E-19	16,488	1,44E-04	-1,01E-08	5027	[52]
$SF + F = SF_2$	5,22E-18	16,347	1,50E-04	-1,07E-08	0	[52]
$SF_2 + F = SF_3$	5,22E-19	16,473	1,50E-04	-1,07E-08	5027	[52]
$SF_3 + F = SF_4$	5,22E-18	16,567	1,44E-04	-1,01E-08	0	[52]

Tableau A 9 : recombinaison neutre-neutre.

Formule utilisée : Lennard-Jones : $k_D = A \times \exp(B + C \times T + D \times T^2) \times \exp(-E/T)$

$SF_6 + e^- + e^- = SF_6^- + e^-$	6,20E-12	0	0	[153]
$SF_6 + e^- = SF_6^-$	2,45E-10	-1,49	0	[53]

Tableau A 10 : attachement électronique.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$F + e^- + e^- = F^- + e^-$	5,32E-31	-1,15E-34	1,27E-38	-6,70E-43	1,35E-47	[52]
$F + e^- = F^- + hv$	2,53E-15	-3,46E-19	3,82E-23	-1,86E-27	3,37E-32	[52]
$S + e^- = S^- + hv$	8,93E-15	-1,52E-18	1,51E-22	-5,30E-27	0	[52]
$F + F = F_2 + hv$	5,22E-19	16,572	9,99E-05	-5,34E-09	5027	[52]
$F_2 + e^- = F^- + F$	1,02E-8	-4,98E-13	-3,25E-16	4,67E-20	0	[52]

Tableau A 11 : attachement électronique.

Formule utilisée : $k_D = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4$

$F_2 + e^- = F_2^+ + e^- + e^-$	3,37E-08	0	21,17	[53]
$SF + e^- = SF^+ + e^- + e^-$	1,93E-07	0	18,2	[53]
$SF_2 + e^- = SF_2^+ + e^- + e^-$	1,96E-07	0	17,1	[53]
$SF_3 + e^- = SF_3^+ + e^- + e^-$	1,00E-07	0	18,9	[53]
$SF_4 + e^- = SF_4^+ + e^- + e^-$	4,77E-08	0	16,35	[53]
$SF_5 + e^- = SF_5^+ + e^- + e^-$	1,00E-07	0	17,8	[53]
$SF_4 + e^- = SF_3^+ + F + e^- + e^-$	5,31E-08	0	17,667	[53]
$SF_5 + e^- = SF_4^+ + F + e^- + e^-$	9,40E-08	0	22,2	[53]
$SF_6 + e^- = SF^+ + F_2 + 3F + e^- + e^-$	1,20E-08	0	26	[53]
$SF_6 + e^- = SF_2^+ + F_2 + 2F + e^- + e^-$	7,60E-09	0	24,4	[53]
$SF_6 + e^- = SF_3^+ + 3F + e^- + e^-$	3,20E-08	0	20,7	[53]
$SF_6 + e^- = SF_4^+ + 2F + e^- + e^-$	8,40E-09	0	19,9	[53]

Tableau A 12 : ionisation par impact électronique.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

II - Taux de réaction pour le C₂F₄

Processus par impact de lourds

$F^- + C_2F_4^+ = CF_2 + CF$	1,00E - 7	[53]
$F^- + C_2F_5^+ = C_2F_4 + CF_2$	1,00E - 7	[53]
$F^- + C_2F_6^+ = C_2F_4 + CF_3$	1,00E - 7	[53]
$F^- + C_3F_7^+ = C_2F_6 + CF_2$	1,00E - 7	[53]
$F^- + C_4F_7^+ = C_3F_5 + CF_3$	1,00E - 7	[53]
$F^- + CF_2^+ = CF + F_2$	1,00E - 7	[53]
$F^- + CF_3^+ = CF_2 + F_2$	1,00E - 7	[53]
$F^- + CF_3^+ = CF_2 + 2F$	1,00E - 7	[53]

Tableau A 13 : recombinaison ion-ion.

$F^+ + C = C^+ + F$	1,17E - 9	[53]
$CF_2^+ + C_2F_4 = C_2F_4^+ + F_2$	1,00E - 9	[53]
$F_2^+ + C_2F_4 = C_2F_4^+ + F_2$	1,00E - 10	[53]
$F_2^+ + C_2F_5 = C_2F_5^+ + F_2$	1,00E - 10	[53]
$C^+ + CF = CF^+ + C$	3,18E - 9	[53]
$CF_2^+ + CF_3 = CF_3^+ + CF_2$	1,48E - 9	[53]
$CF_3^- + F = F^- + CF_3$	$5,00E - 8 \times (T_h)^{-0.5}$	[53]

Tableau A 14 : transfert de charge.

$C_2F_4 + C = C_2F_3 + CF$	1,91E - 10	[53]
$CF_2 + CF_2 = C_2F_4$	7,21E - 14	[53]
$CF_3 + CF_2 = C_2F_5$	1,00E - 12	[53]
$CF_3 + CF_3 = F_7$	8,30E - 12	[53]
$C_2F_3 + F = C_2F_4$	1,00E - 12	[53]
$C_2F_4 + F = CF_3 + CF_2$	4,80E - 11	[53]
$C_2F_5 + F = CF_3 + CF_3$	1,00E - 11	[53]
$C_3F_6 + F = C_3F_7$	1,00E - 12	[53]
$CF + F = CF_2$	9,96E - 11	[53]
$CF_2 + F = CF_3$	$1,80E - 11 \times (T_h)^{-0.5}$	[53]
$CF_3 + F = CF_4$	2,00E - 11	[53]
$C_2F_4 + F_2 = C_2F_5 + F$	3,50E - 16	[53]
$C_3F_6 + F_2 = C_2F_7 + F$	3,50E - 16	[53]
$CF_2 + F_2 = CF_3 + F$	8,30E - 14	[53]
$CF_3 + F_2 = CF_4 + F$	1,90E - 14	[53]

Tableau A 15 : réactions neutre-neutre.

$CF_3^- + C_3F_5^+ = CF_3 + C_3F_5$	1,00E - 7	[53]
$CF_3^- + C_3F_6^+ = CF_3 + C_3F_6$	1,00E - 7	[53]
$CF_3^- + C_3F_7^+ = CF_3 + C_3F_7$	1,00E - 7	[53]

Tableau A 16 : neutralisation par impact de lourds.

$CF_2^+ + C = CF^+ + CF$	1,04E - 9	[53]
$F_2^+ + C = CF^+ + F$	1,04E - 9	[53]
$CF^+ + C_2F_6 = CF_3^+ + C_2F_4$	2,00E - 11	[53]
$C_2F_4^+ + C_2F_4 = C_3F_5^+ + CF_3$	2,00E - 11	[53]
$CF^+ + C_2F_4 = C_3F_5^+$	1,30E - 10	[53]
$CF^+ + C_2F_4 = CF_3^+ + CF + CF$	2,60E - 10	[53]
$F^+ + C_2F_4 = C_2F_3^+ + F_2$	1,00E - 9	[53]
$F^+ + C_2F_5 = C_2F_4^+ + F_2$	1,00E - 9	[53]
$CF_2^+ + C_2F_6 = C_2F_5^+ + CF_3$	3,50E - 11	[53]
$CF_3^+ + C_2F_6 = C_2F_5^+ + CF_4$	2,50E - 12	[53]
$F^+ + C_2F_6 = C_2F_5^+ + F_2$	1,00E - 9	[53]
$CF_2^+ + CF = CF_3^+ + C$	2,06E - 9	[53]
$F^+ + CF = C^+ + F_2$	2,71E - 9	[53]
$F_2^+ + CF = CF_2^+ + F$	2,18E - 9	[53]
$CF^+ + CF_2 = CF_2^+ + CF$	1,00E - 6	[53]
$F^+ + CF_2 = CF^+ + F_2$	2,28E - 9	[53]
$F_2^+ + CF_2 = CF_3^+ + F$	1,79E - 9	[53]
$C^+ + CF_3 = CF_2^+ + CF$	2,48E - 9	[53]
$CF^+ + CF_3 = CF_3^+ + CF$	1,71E - 9	[53]
$F^+ + CF_3 = CF_2^+ + F_2$	2,09E - 9	[53]
$F_2^+ + CF_3 = CF_3^+ + F_2$	1,60E - 9	[53]
$CF^+ + CF_4 = CF_3^+ + CF_2$	1,80E - 10	[53]
$CF_3^+ + CF_4 = CF_3^+ + CF_3$	4,00E - 10	[53]
$F^+ + CF_4 = CF_3^+ + F_2$	1,00E - 9	[53]
$F_2^+ + CF_4 = CF_3^+ + F_2 + F$	1,00E - 10	[53]

Tableau A 17 : ionisation par impact de lourds.

$C + e^- = C^+ + 2e^-$	1,27E-09	1,648	7,853	[53]
$C_2F_3 + e^- = C_2F_3^+ + 2e^-$	3,58E-09	0,661	11,06	[53]
$C_2F_4 + e^- = C_2F_4^+ + 2e^-$	3,58E-09	0,661	11,06	[53]
$C_2F_5 + e^- = C_2F_5^+ + 2e^-$	1,44E-08	0,396	15,38	[53]
$C_3F_6 + e^- = C_3F_6^+ + 2e^-$	1,40E-08	0,68	10,6	[53]
$CF + e^- = CF^+ + 2e^-$	5,48E-09	0	0	[53]
$CF_2 + e^- = CF_2^+ + 2e^-$	1,10E-08	0,5608	14,29	[53]
$CF_3 + e^- = CF_3^+ + 2e^-$	1,36E-09	0,7963	9,057	[53]

Tableau A 18 : ionisation par impact électronique.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$F^- + e^- = F + 2e^-$	1,62E-7	[53]
------------------------	---------	------

Tableau A 19 : détachement par impact électronique.

$C_2F_4 + e^- = C_2F_3^+ + F + 2e^-$	3,03E-09	0,874	16,41	[53]
$C_2F_4 + e^- = CF_2^+ + CF_2 + 2e^-$	1,25E-10	1,514	9,053	[53]
$C_2F_4 + e^- = CF_2^+ + CF_3 + 2e^-$	5,87E-09	0,619	19,29	[53]
$C_2F_5 + e^- = CF_3^+ + CF_2 + 2e^-$	6,01E-08	0,3	19,15	[53]
$C_2F_6 + e^- = CF_3^+ + CF_3 + 2e^-$	4,83E-08	0,61	19,47	[53]
$C_3F_6 + e^- = C_3F_5^+ + F + 2e^-$	3,03E-09	0,874	16,41	[53]
$CF_2 + e^- = CF^+ + F + 2e^-$	5,43E-09	0,5608	14,29	[53]
$CF_3 + e^- = CF_2^+ + F + 2e^-$	7,02E-09	0,4297	16,28	[53]
$CF_3 + e^- = CF^+ + 2F + 2e^-$	4,15E-08	-0,3413	24,28	[53]
$CF_4 + e^- = CF_3^+ + F + 2e^-$	5,81E-08	0,37	20,68	[53]
$CF_4 + e^- = CF_3 + F^+ + 2e^-$	9,79E-10	0,24	2,27	[53]
$CF_4 + e^- = CF_3^+ + F^- + e^-$	1,14E-09	-0,91	26,82	[53]

Tableau A 20 : ionisation dissociative.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$C_2F_3 + e^- = CF_2 + CF + e^-$	1,00E-08	0,91	5	[53]
$C_2F_4 + e^- = CF_2 + CF_2 + e^-$	5,22E-06	-1,3815	14,27	[53]
$C_2F_5 + e^- = CF_3 + CF_2 + e^-$	8,55E-08	0,45	19,4	[53]
$C_2F_6 + e^- = CF_3 + CF_3 + e^-$	8,55E-08	0,45	19,4	[53]
$C_3F_6 + e^- = C_2F_3 + CF_3 + e^-$	1,80E-08	0,52	12,3	[53]
$C_3F_6 + e^- = C_2F_4 + CF_2 + e^-$	1,07E-08	0,23	7,451	[53]
$C_3F_7 + e^- = C_2F_4 + CF_3 + e^-$	1,80E-08	0,52	12,3	[53]
$CF + e^- = C + F + e^-$	2,62E-08	-0,5701	8,033	[53]
$CF_2 + e^- = CF + F + e^-$	1,16E-08	-0,3803	14,35	[53]
$CF_2 + e^- = C + 2F + e^-$	1,39E-08	-1,164	49,873	[53]
$CF_3 + e^- = CF_2 + F + e^-$	6,48E-08	-0,959	11,25	[53]
$CF_4 + e^- = CF_3 + F + e^-$	3,38E-10	1	15,48	[53]
$CF_4 + e^- = CF_2 + 2F + e^-$	2,23E-10	0,96	16,91	[53]
$CF_4 + e^- = CF + F_2 + F + e^-$	4,40E-10	0,84	24,65	[53]

Tableau A 21 : dissociation par impact électronique.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$C_2F_5 + e^- = CF_3^- + CF_2$	6,82E-09	-1,41	4,05	[53]
$C_2F_6 + e^- = CF_3^- + CF_3$	5,456E-09	-1,41	4,05	[53]
$C_2F_6 + e^- = F^- + C_2F_5$	1,364E-09	-1,41	4,05	[53]
$CF + e^- = F^- + C$	3,00E-11	0	0	[53]
$CF_2 + e^- = F^- + CF$	3,00E-11	0	0	[53]
$CF_3 + e^- = F^- + CF_2$	3,00E-11	0	0	[53]
$CF_4 + e^- = CF_3^- + F$	3,20E-10	-1,47	7,46	[53]
$CF_4 + e^- = F^- + CF_3$	1,45E-09	-1,46	7,12	[53]

Tableau A 22 : attachement dissociatif.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

$C_2F_3^+ + e^- = CF_2 + CF$	8,00E-08	-0,5	0	[53]
$C_2F_4^+ + e^- = CF_2 + CF_2$	8,00E-08	-0,5	0	[53]
$C_2F_5^+ + e^- = CF_3 + CF_2$	8,00E-08	-0,5	0	[53]
$CF_2^+ + e^- = CF + F$	8,00E-08	0	0	[53]
$CF_3^+ + e^- = CF_2 + F$	8,00E-08	0	0	[53]
	7,04E-10	0	0	[53]

Tableau A 23 : dissociation par impact électronique.

Formule utilisée : Arrhenius : $k_D = A \times T^B \times \exp(-C/T)$

Annexe 2

Potentiel d'interaction pour le calcul des intégrales de collision

Nous rappelons ci-dessous les différentes données utilisées pour calculer les intégrales de collision servant au calcul de coefficients de transport d'un plasma thermique. On utilise les notations suivantes :

D_e : Profondeur du puit de potentiel

r_m : Distance interatomique correspondant au minimum du potentiel

$\gamma = 0,577\ 215$: Constante d'Euler-Mascheroni

I - Interaction neutre-neutre

Dans ce genre d'interaction il faut tenir compte de deux phénomènes : l'attraction à grande distance et la répulsion à courte distance.

Potentiel de Lennard-Jones : Ce potentiel permet de calculer les intégrales de collision pour des interactions de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, ou quadrupôle- quadrupôle. Il a la forme suivante :

$$V(r) = \frac{24\varepsilon}{n-6} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \frac{n}{6} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad A2-1$$

Hirschfelder [98] ou Neufeld [154] ont défini une expression pour calculer les intégrales de collision entre particules neutres, qui s'écrit en fonction d'une température réduite $T_{ij}^* = k_B T_{ij} / \varepsilon$ avec ε l'énergie maximale d'attraction :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = r_0^2 \left[\frac{A}{T_{ij}^{*B}} + \frac{C}{\exp(DT_{ij}^*)} + \frac{E}{\exp(FT_{ij}^*)} + \frac{G}{\exp(HT_{ij}^*)} + RT_{ij}^* \sin(ST_{ij}^{*W} - P) \right] \quad A2-2$$

$$r_0 = \sigma \left(\frac{n}{6}\right)^{-\frac{1}{n-6}}$$

où les valeurs de A à W sont tabulées en fonction de (l, s) , les trois inconnues étant n, σ et ε . Les paramètres σ et ε sont pour la plupart issus de la littérature [155] ou déduits des lois empiriques de Hirschfelder [98] ou Chervy [73] :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \\ \sigma_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad \text{ou} \quad \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \sigma_i^6 \cdot \varepsilon_j \sigma_j^6} \end{aligned} \quad A2-3$$

Potentiel de Stockmayer : Ce potentiel n'est valable que dans le cas de collision entre molécules polaires. Monchick [156] fournit les intégrales de collision pour une température réduite $T_{ij}^* = k_B T_{ij} / D_e$ variant de 0 à 100.

$$V(r) = 4D_e \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \delta \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right] \quad A2-4$$

Avec $\delta = \mu_{d_1} \mu_{d_2} / 4D_e r_0^3 \times (\sin v_1 \cdot \sin v_2 \cdot \cos \phi - 2 \cos v_1 \cdot \cos v_2)$ variant de -2,5 à 2,5 dans les tables, μ_{d_1} et μ_{d_2} les moments dipolaires des deux molécules considérées, ϕ l'angle azimutal entre les deux dipôles. Lorsque les deux moments dipolaires tendent vers zéro ($\delta = 0$), $V(r)$ se réduit au potentiel de Lennard-Jones.

Potentiel de Buckingham : Ce potentiel défini par Buckingham et que l'on retrouve dans l'ouvrage de Hirschfelder [98] s'écrit de la façon suivante :

$$V(r) = \frac{D_e}{\alpha - 6} \left[6 \exp \left(\alpha - \frac{\alpha r}{r_m} \right) - \alpha \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad A2-5$$

Les intégrales de collision sont déduites des tables de Mason [157] en fonction de α (compris entre 12 et 15), de T_{ij}^* (comprise entre 0 et 200) et d'une grandeur $Z^{(l,s)}$ indépendante de α :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = r_m^2 \cdot \left[T_{ij}^* \left(1 - \frac{6}{\alpha} \right)^{-\frac{1}{3}} \cdot Z^{(l,s)} \right] \quad A2-6$$

Potentiel de Morse : Le potentiel de Morse est celui que l'on rencontre le plus souvent après celui de Lennard-Jones, et il représente comme lui des collisions entre particules neutres :

$$V(r) = D_e (1 - \exp(-\beta r + \beta r_m))^2 \quad A2-7$$

Où β est un paramètre contrôlant la largeur du puit. Les intégrales de collision s'obtiennent soit par les tables de Samoilov et Tsitelauri [158], à la condition de corriger le potentiel ci-dessus pour qu'il devienne infini lorsque $r < 0.3r_0$, soit des tables de Smith et Munn [159] utilisant deux paramètres $C = \beta r_0$ et T_{ij}^* .

Potentiel de Hulburt-Hirschfelder : Ce potentiel s'écrit de la façon suivante [160] :

$$V_{HH}(r^*) = D_e \{ \exp[-2\alpha x] - 2 \exp[-\alpha x] + \beta x^3 (1 + \gamma x) \exp[-2\alpha x] \} \quad A2-8$$

Où α , β et γ sont des paramètres déduits des données spectroscopiques, $x = \left(\frac{r^*}{d} - 1 \right)$, $r^* = r/r_0$, $d = r_e/r_0$ où r_e est la distance inter-particulaire telle que $V_{HH}(r_e) = -D_e$ et r_0 telle que $V_{HH}(r_0) = 0$.

II - Interaction neutre-chargé

Potentiel de polarisation : Ce potentiel est le plus fréquemment utilisé pour caractériser une collision entre une particule chargée et une particule neutre (sauf électron) :

$$V(r) = - \frac{\xi \cdot Z_{chargée}^2 e^2}{8\pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^4} \quad A2-9$$

Où ξ est la polarisabilité de la particule neutre. Les intégrales de collision sont calculées par Kihara [161] et Kihara *et al.* [162] selon l'expression suivante :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \left(\frac{Z_{charge}^2 e^2 \xi}{2\pi \varepsilon_0 k_B T_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\frac{\Gamma(s+1.5)}{\frac{(s+1)!}{2}} \cdot \frac{A_{(4)}^{(l)}}{[2l+1 - (-1)^l]} \right] \quad A2-10$$

Où $A_{(4)}^{(l)}$ est calculé par Kihara.

Transfert de charge : Dans ce cas la section efficace de transport peut s'écrire [99] :

$$\bar{\Omega}_{tr}^{(n)} = 2 \left[\int_0^{\infty} (1 - P_{ex})(1 - \cos^n \chi) \cdot \sin \chi d\chi + \int_0^{\infty} P_{ex}(1 - \cos^n(\pi - \chi)) \cdot \sin \chi d\chi \right] \quad A2-11$$

Où P_{ex} est la probabilité d'échange de charge [163] et n l'indice de la $n^{\text{ème}}$ courbe de potentiel. La première intégrale représente la section efficace de collision élastique, et la seconde la section efficace de transfert de charge. Si n est pair, les termes contenant P_{ex} disparaissent et la collision devient parfaitement élastique. Dans le cas où n est impair, on a échange de charge.

Dalgarno [164] écrit la section de transport sous la forme suivante, avec g la vitesse relative des deux particules :

$$\bar{\Omega}_{tr}^{(n)} = \frac{1}{2\pi} (A_n - B_n \ln(g))^2 \quad A2-12$$

A_n et B_n sont des coefficients (en Å) obtenus expérimentalement ou théoriquement [163], déterminés par la différence de potentiel pair-impair (g-u) pour chaque couple de potentiel ou par lissage d'une section efficace expérimentale de transfert de charge. L'expression des intégrales de collision est alors donnée par Devoto [90] :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \frac{1}{\pi} \left\{ A_n^2 - A_n B_n x + \left(\frac{B_n x}{2} \right)^2 + \frac{B_n \zeta}{2} (B_n x - 2A_n) + \frac{B_n^2}{4} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n^2} + \zeta^2 \right) + \frac{B_n}{2} [B_n(x + \zeta) - 2A_n] \ln \left(\frac{T_{ij}}{M} \right) + \left(\frac{B_n}{2} \ln \left(\frac{T_{ij}}{M} \right) \right)^2 \right\} \quad A2-13$$

Avec M la masse molaire du gaz, $x = \ln(4R)$ et $\zeta = \sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n} - \gamma$

Potentiel puissance : Ces potentiel sont utilisés en zones attractives et répulsives et sont de la forme $V(r) = \pm V_0 r^{-n}$ où n varie de $n=3$ pour une interaction moléculaire dipolaire à $n=10$ pour une collision quadripôle induit - quadripôle induit. Les intégrales de collision correspondantes sont issues des tables de Kihara *et al.* [162] :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \frac{4(l+1)}{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \times \left(\frac{nV_0}{k_B T_{ij}} \right)^{\frac{2}{n}} \times \Gamma \left(s + 2 - \frac{2}{n} \right) A_n^l \quad A2-14$$

Où Γ est la fonction gamma et les A_n^l des grandeurs tabulées dans [162].

Potentiel exponentiel attractif/répulsif : Ces potentiel sont de la forme $V(r) = \pm V_0 \exp(-Br)$ (V_0 et B sont des valeurs obtenus expérimentalement) dont les intégrales de collision correspondantes sont données par Brokaw [165] :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \left(\frac{\alpha}{B}\right)^2 \frac{16(l-1)}{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \cdot I^{(l,s)} \quad A2-15$$

Avec $\alpha = \ln V_0/k_B T_{ij}$, et les fonctions $I^{(l,s)}$ sont tabulées par Monchick [156].

III - Interaction chargé-chargé

Potentiel Coulombien : Le potentiel Coulombien se met sous la forme suivante :

$$V(r) = \pm \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad A2-16$$

Le calcul des intégrales de collision pour ce type de potentiel a fait l'objet de nombreuses études ayant abouti à plusieurs expressions :

- ❖ Celles de Cohen [166] ou Spitzer et Harm [143] obtenues pour un gaz totalement ionisé : $\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = \alpha \ln(2\lambda_D/b_0)$
- ❖ Celles de Kihara [161], Theimer [167], Liboff [168] ou McDowell [169], qui négligent l'écrantage des ions en écrivant la longueur de Debye $\lambda_D = (k_B T_{ij}/4\pi n_e e^2)^{1/2}$, et sous la forme d'une intégrale de collision réduite : $\Omega_{ij}^{*(l,s)} = A \ln(BT_{ij})/T_{ij}^2$
- ❖ Celles de Mason *et al.* [170], que nous avons employé sur la base des précédents travaux de l'équipe.
- ❖ Celles de Preuss [171] et Liboff [168] qui restent les plus utilisées :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(1,s)} = \frac{\left(\frac{Z_i Z_j e^2}{k_B T}\right)^2 \times \left[\ln\left(\frac{4\lambda_D k_B T}{Z_i Z_j e^2}\right) - \frac{1}{2} - 2\bar{\gamma} + \sum_{n=1}^{s-1} \frac{1}{n} \right]}{s(s+1)} \quad A2-17$$

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(2,s)} = 3\bar{\Omega}_{ij}^{(1,s)} - \frac{3}{2} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{s(s+1)}$$

IV - Potentiel sphère rigide

Ce potentiel est utilisé pour décrire une interaction où les données sont manquantes. Elle consiste à prendre un potentiel nul en dehors de la particule et infini à l'intérieur. Dans ce cas, les intégrales de collision s'expriment simplement en fonction des rayons des constituants :

$$\bar{\Omega}_{ij}^{(l,s)} = (r_i + r_j)^2 \quad A2-18$$

Pour des molécules complexes, le rayon se calcule à partir de la formule suivante :

$$r_{A_n B_m} = (n \cdot r_A^3 + m \cdot r_B^3)^{\frac{1}{3}} \quad A2-19$$

Annexe 3

Termes q_{ij} pour le calcul des coefficients de transport

$q^{00} = 8 \sum_i n_e n_i \bar{\Omega}_{ej}^{(1,1)}$
$q^{01} = 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{5}{2} \bar{\Omega}_{el}^{(1,1)} - 3 \bar{\Omega}_{el}^{(1,2)} \right)$
$q^{11} = 8\sqrt{2} n_e^2 \bar{\Omega}_{el}^{(2,2)} + 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{25}{4} \bar{\Omega}_{el}^{(1,1)} - 15 \bar{\Omega}_{el}^{(1,2)} + 12 \bar{\Omega}_{el}^{(1,3)} \right)$
$q^{02} = 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{35}{8} \bar{\Omega}_{el}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{\Omega}_{el}^{(1,2)} + 6 \bar{\Omega}_{ej}^{(1,2)} \right)$
$q^{12} = 8\sqrt{2} n_e^2 \left(\frac{7}{4} \bar{\Omega}_{el}^{(2,2)} - 2 \bar{\Omega}_{el}^{(2,3)} \right) + 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{175}{16} \bar{\Omega}_{el}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \bar{\Omega}_{el}^{(1,2)} + 57 \bar{\Omega}_{el}^{(1,3)} - 30 \bar{\Omega}_{el}^{(1,4)} \right)$
$q^{22} = 8\sqrt{2} n_e^2 \left(\frac{77}{16} \bar{\Omega}_{el}^{(2,2)} - 7 \bar{\Omega}_{el}^{(2,3)} + 5 \bar{\Omega}_{el}^{(2,4)} \right) + 8 \sum_i n_e n_i \left(\frac{1225}{164} \bar{\Omega}_{el}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \bar{\Omega}_{el}^{(1,2)} + \frac{399}{2} \bar{\Omega}_{el}^{(1,3)} - 210 \bar{\Omega}_{el}^{(1,4)} + 90 \bar{\Omega}_{el}^{(1,5)} \right)$

Table 1 : Expressions des termes q^{ls} pour le calcul de la conductivité électrique

$q_{ij}^{00} = 8 \sum_l \frac{n_l m_i^{1/2}}{(m_i + m_l)^{1/2}} \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} \left[n_i \left(\frac{m_l}{m_j} \right)^{1/2} (\delta_{ij} - \delta_{jl}) - n_j \frac{(m_l m_j)^{1/2}}{m_i} (1 - \delta_{il}) \right]$
$q_{ij}^{01} = 8 n_i \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{3/2} \sum_l \frac{n_l m_i^{3/2}}{(m_i + m_l)^{3/2}} \left(\frac{5}{2} \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} - 3 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} \right) (\delta_{ij} - \delta_{jl})$
$q_{ij}^{10} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right) q_{ij}^{01}$
$q_{ij}^{11} = 8 n_i \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{3/2} \sum_l \frac{n_l m_i^{1/2}}{(m_i + m_l)^{5/2}} \left\{ (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[\left(\frac{5}{4} (6m_j^2 + 5m_l^2) \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} - 15m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + 12m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} \right) \right] + (\delta_{ij} - \delta_{jl}) 4m_j m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} \right\}$
$q_{ij}^{02} = 8 n_i \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^{5/2} \sum_l \frac{n_l m_i^{5/2}}{(m_i + m_l)^{5/2}} (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[\frac{35}{8} \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + 6 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} \right]$
$q_{ij}^{20} = \left(\frac{m_j}{m_i} \right)^2 q_{ij}^{02}$

$q_{ij}^{12} = 8n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^{\frac{5}{2}} \sum_l \frac{n_l m_i^{3/2}}{(m_i + m_l)^{7/2}} \left\{ (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[\frac{35}{16} (12m_j^2 + 5m_l^2) \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{63}{2} \left(m_j^2 + \frac{5}{4} m_l^2 \right) \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + 57m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} - 30m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,4)} \right] \right. \\ \left. + (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \left[14m_j m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} - 16m_j m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} \right] \right\}$
$q_{ij}^{21} = \left(\frac{m_j}{m_i}\right) q_{ij}^{12}$
$q_{ij}^{22} = 8n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^{\frac{5}{2}} \sum_l \frac{n_l m_i^{1/2}}{(m_i + m_l)^{9/2}} \left\{ (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[\frac{35}{64} (40m_j^4 + 168m_j^2 m_l^2 + 35m_l^4) \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{21}{8} m_l^2 (84m_j^2 + 35m_l^2) \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + \frac{3}{2} m_l^2 (108m_j^2 + 133m_l^2) \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} \right. \right. \\ \left. \left. - 210m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,4)} + 90m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,5)} + 24m_j^2 m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(3,3)} \right] \right. \\ \left. + (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \left[7m_j m_l (4m_j^2 + 7m_l^2) \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} - 112m_j m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} \right. \right. \\ \left. \left. + 80m_j m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,4)} \right] \right\}$

Table 2 : Expressions des termes q_{ij}^{ls} pour le calcul de la conductivité thermique

$\hat{q}_{ij}^{00} = 8\pi n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right) \sum_l \frac{n_l m_i^{1/2}}{(m_i + m_l)^{3/2}} \left[\frac{10}{3} m_j \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} (\delta_{ij} - \delta_{jl}) + 2m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \right]$
$\hat{q}_{ij}^{01} = 8\pi n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^2 \sum_l \frac{n_l m_i^{3/2}}{(m_i + m_l)^{5/2}} \left[m_j (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left(\frac{35}{3} \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} - 14 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} \right) \right. \\ \left. + m_l (\delta_{ij} + \delta_{jl}) (7 \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} - 8 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)}) \right]$
$\hat{q}_{ij}^{10} = \left(\frac{m_i}{m_j}\right) \hat{q}_{ij}^{01}$
$\hat{q}_{ij}^{11} = 8\pi n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^2 \sum_l \frac{n_l m_i^{1/2}}{(m_i + m_l)^{7/2}} \left\{ (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[\frac{140}{6} m_j^3 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} + \frac{245}{6} m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} \right. \right. \\ \left. \left. - 98m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + 64m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} + 24m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(3,3)} \right] \right. \\ \left. + (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \left[\frac{154}{6} m_j^2 m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} + \frac{147}{6} m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} - 56m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} \right. \right. \\ \left. \left. + 40 m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,4)} \right] \right\}$

$\hat{q}_{ij}^{12} = 8\pi n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^2 \sum_l \frac{n_l m_l^{1/2}}{(m_i + m_l)^{7/2}} \left\{ (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[105 m_j^3 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} + \frac{735}{8} m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{504}{4} m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} - 1323 m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + 414 m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} + 108 m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(3,3)} \right. \right. \\ \left. \left. - 180 m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(3,4)} - 120 m_j m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(3,4)} \right] \right. \\ \left. + (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \left[\frac{924}{8} m_j^2 m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} + \frac{441}{8} m_j^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} - 132 m_j^2 m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} \right. \right. \\ \left. \left. - 189 m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} + 250 m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,4)} - 120 m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,5)} \right] \right\}$
$\hat{q}_{ij}^{02} = 8\pi n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^3 \sum_l \frac{n_l m_l^{5/2}}{(m_i + m_l)^{7/2}} \left[m_j (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left(\frac{105}{4} \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} - 63 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} + 36 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} \right) \right. \\ \left. + m_l (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \left(\frac{63}{4} \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} - 36 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} + 20 \bar{\Omega}_{il}^{(2,4)} \right) \right]$
$\hat{q}_{ij}^{20} = \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^2 \hat{q}_{ij}^{02}$
$\hat{q}_{ij}^{22} = 8\pi n_i \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^2 \sum_l \frac{n_l m_l^{1/2}}{(m_i + m_l)^{7/2}} \left\{ (\delta_{ij} - \delta_{jl}) \left[\frac{2520}{32} m_j^5 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} + \frac{15120}{32} m_j^3 m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{6615}{32} m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,1)} - \frac{4536}{4} m_j^3 m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} - \frac{3969}{4} m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,2)} \right. \right. \\ \left. \left. + 756 m_j^3 m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} + 1863 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,3)} + 252 m_j^3 m_l^2 \bar{\Omega}_{il}^{(3,3)} \right. \right. \\ \left. \left. + 486 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(3,3)} - 1620 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,4)} - 1080 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(3,4)} \right. \right. \\ \left. \left. - 1620 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,5)} - 1080 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(3,4)} + 540 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(1,5)} \right. \right. \\ \left. \left. + 720 m_j m_l^4 \bar{\Omega}_{il}^{(3,5)} \right] \right. \\ \left. + (\delta_{ij} + \delta_{jl}) \left[\frac{4536}{32} m_j^4 m_l \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} + \frac{16632}{32} m_j^2 m_j^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} + \frac{3969}{32} m_j^5 \bar{\Omega}_{il}^{(2,2)} \right. \right. \\ \left. \left. - 1188 m_j^2 m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} - 567 m_j^5 \bar{\Omega}_{il}^{(2,3)} + 780 m_j^2 m_j^3 \bar{\Omega}_{il}^{(2,4)} + 1125 m_l^5 \bar{\Omega}_{il}^{(2,4)} \right. \right. \\ \left. \left. + 96 m_j^2 m_l^3 \bar{\Omega}_{il}^{(4,4)} - 1080 m_l^5 \bar{\Omega}_{il}^{(2,5)} - 420 m_l^5 \bar{\Omega}_{il}^{(2,6)} \right] \right\}$

Table 3 : Expressions des termes \hat{q}_{ij}^{ls} pour le calcul de la conductivité thermique

Références

- [1] W. R. Rutgers, F. Verhagen, W. Dezeeuw, and A. Vanloon, "Ion density and dielectric breakdown in the afterglow of a high-current arc discharge," *NASA Phys.*, 1984.
- [2] K. P. Brand and J. Kopainsky, "Particle densities in a decaying SF₆ plasma," *Appl. Phys.*, vol. 16, no. 4, pp. 425–432, 1978.
- [3] L. Adamec, "Mathematical modelling of certain effects and chemical reactions in an electric arc in SF₆ upon the decay of the arc," *Acta Phys Slov*, vol. 2, p. 39, 1990.
- [4] D. R. Bates, A. E. Kingston, and R. W. P. McWhirter, "Recombination Between Electrons and Atomic Ions. I. Optically Thin Plasmas," *Proc. R. Soc. A*, vol. 267, no. 1330, 1962.
- [5] D. R. Bates, A. E. Kingston, and R. W. P. McWhirter, "Recombination between Electrons and Atomic Ions. II. Optically Thick Plasmas," *Proc. R. Soc. A*, vol. 270, no. 1341, 1962.
- [6] H. Drawin, "Collisional-radiative ionization and recombination coefficients for quasi-stationary homogeneous hydrogen and hydrogenic ion plasmas," *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.*, vol. 225, no. 5, pp. 470–482, 1969.
- [7] E. Hinnov and J. G. Hirschberg, "Electron-ion recombination in dense plasmas," *Phys. Rev.*, vol. 125, no. 3, p. 795, 1962.
- [8] W. Finkelnburg and H. Maecker, *Electric arcs and thermal plasma*. 1956.
- [9] J. Mostaghimi, P. Proulx, and M. I. Boulos, "A two-temperature model of the inductively coupled rf plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 5, pp. 1753–1760, 1987.
- [10] A. Gleizes, A. M. Rahal, H. Delacroix, and P. Van Doan, "Study of a circuit-breaker arc with self-generated flow. I. Energy transfer in the high-current phase," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 606–614, 1988.
- [11] M. Fang and Q. Zhuang, "Current zero behaviour of an SF₆ gas-blast arc. I. laminar flow," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 8, p. 1197, 1992.
- [12] A. Gleizes, A. Rahal, S. Papadopoulos, and S. Vacquie, "Study of a circuit-breaker arc with self-generated flow. II. The flow phase," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 16, no. 6, pp. 615–622, 1988.
- [13] J. Vérité, T. Boucher, A. Comte, M. Barrault, P. Chevrier, and C. Fievet, "Coupling between physical arc modelling and circuit modelling in a circuit-breaker," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 35, no. 3, pp. 1614–1617, 1999.
- [14] Y. Tanaka, Y. Yokomizu, T. Matsumura, and Y. Kito, "The opening process of thermal plasma contacts in a post-arc channel after current zero in a flat-type gas-blast quenching chamber," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 3, p. 407, 1997.
- [15] Y. Tanaka, Y. Yokomizu, T. Matsumura, and Y. Kito, "Transient distribution of metallic vapour concentration in a post-arc channel after current zero along the nozzle axis in a flat-type gas-blast quenching chamber," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 6, p. 1540, 1996.
- [16] A. Gleizes, M. Mitiche, and P. Van Doan, "Study of a circuit-breaker arc with self-generated flow. III. The post-arc phase," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 12–19, 1991.
- [17] Y. Tanaka, "Time-dependent two-temperature chemically non-equilibrium modelling of high-power Ar–N₂ pulse-modulated inductively coupled plasmas at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 2, pp. 307–319, Jan. 2006.

- [18] S. A. Al-Mamun, Y. Tanaka, and Y. Uesugi, "Two-Temperature Two-Dimensional Non Chemical Equilibrium Modeling of Ar-CO₂-H₂ Induction Thermal Plasmas at Atmospheric Pressure," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, no. 1, pp. 141–172, 2010.
- [19] S. Ghorui, J. V. R. Heberlein, and E. Pfender, "Non-equilibrium modelling of an oxygen-plasma cutting torch," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 7, pp. 1966–1976, Apr. 2007.
- [20] J. P. Trelles, J. V. R. Heberlein, and E. Pfender, "Non-equilibrium modelling of arc plasma torches," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 19, pp. 5937–5952, Oct. 2007.
- [21] P. Freton, J. Gonzalez, Z. Ranarijaona, and J. Mougenot, "Energy equation formulations for two-temperature modelling of 'thermal' plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 46, p. 465206, 2012.
- [22] Z. A. Ranarijaona, "Etude des écarts à l'équilibre thermique dans les plasmas d'arc," Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2011.
- [23] D. Chen and E. Pfender, "Two-temperature modeling of the anode contraction region of high-intensity arcs," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 265–274, 1981.
- [24] K. Hsu and E. Pfender, "Two-temperature modeling of the free-burning, high-intensity arc," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 8, pp. 4359–4366, 1983.
- [25] L. Gudzenko, Y. I. Syts'ko, S. Filippov, and S. Yakovlenko, "Deviations from thermodynamic equilibrium during recombination of a dispersing plasma," *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, vol. 14, no. 5, pp. 605–611, 1973.
- [26] J. B. Belhaouari, "Modélisation de l'extinction d'un arc de SF₆ hors d'équilibre thermodynamique local," Toulouse, 1997.
- [27] J. B. Belhaouari, J. J. Gonzalez, and A. Gleizes, "Simulation of a decaying arc plasma: hydrodynamic and kinetic coupling study," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 10, p. 1219, 1998.
- [28] M. El Morsli and P. Proulx, "Two-temperature chemically non-equilibrium modelling of an air supersonic ICP," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 16, p. 4810, 2007.
- [29] Y. Tanaka, "Two-temperature chemically non-equilibrium modelling of high-power Ar-N₂ inductively coupled plasmas at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 8, p. 1190, 2004.
- [30] S. Ghorui, J. V. R. Heberlein, and E. Pfender, "Thermodynamic and Transport Properties of Two-temperature Oxygen Plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 27, no. 3, pp. 267–291, May 2007.
- [31] H. R. Griem, *Principles of plasma spectroscopy*. Cambridge University Press, 2005.
- [32] H.-W. Drawin and P. Felenbok, *Data for plasma in local thermodynamic equilibrium*. .
- [33] A. Gleizes, B. Chervy, and J. J. Gonzalez, "Calculation of a two-temperature plasma composition: bases and application to SF₆," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 16, p. 2060, 1999.
- [34] A. V. Potapov, "Chemical equilibrium of multitemperature systems," NASA Technical Note, N67-15841, 1966.
- [35] M. C. M. Van de Sanden and D. C. Schram, "Generalized law of mass action for a two-temperature plasma," *Phys. Rev. A*, vol. 44, no. 8, 1991.
- [36] J. P. Sarrette, "Modélisation d'un plasma d'air à la pression atmosphérique 2000K<T<12000K," Thèse, Université Paris-Sud, Orsay, France, 1993.
- [37] P. André, M. Abbaoui, R. Bessege, and A. Lefort, "Comparison between Gibbs free energy minimization and mass action law for a multitemperature plasma with application to nitrogen," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 17, no. 2, pp. 207–217, 1997.

- [38] P. André, “Numerical method and composition at and out of chemical equilibrium in a multitemperature plasma. Application to a pure nitrogen plasma,” *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 23–40, 1997.
- [39] C. Laux *et al.*, “Ionization mechanisms in two-temperature air plasmas,” in *30th Plasmadynamic and Lasers Conference*, Norfolk, VA, U.S.A., 1999.
- [40] P. Teulet, “Étude des écarts à l’équilibre radiatif et thermique dans les plasmas air et air-sodium. Application au diagnostic spectroscopique,” Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 1998.
- [41] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M.-F. Elchinger, P. Fauchais, and A. Lefort, “A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature SF₆ atmosphere plasma,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 14, p. 2191, 2001.
- [42] A. Gleizes, J. J. Gonzalez, and P. Freton, “Thermal plasma modelling,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 9, pp. R153–R183, May 2005.
- [43] D. Godin and J. Y. Trépanier, “A Robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures.pdf,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2004.
- [44] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Wender, *Thermal plasmas: Fundamentals and applications volume 1*. New York: Plenum Press, 1994.
- [45] C. Suplee, “Atomic Spectra Database,” NIST. [Online]. Available: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [46] J. Bacri, M. Lagreca, and A. Medani, “Composition of a quasi-homogeneous stationary nitrogen plasma at atmospheric pressure,” *Phys. BC*, vol. 113, no. 3, pp. 403–418, 1982.
- [47] N. W. Chase, C. A. Davis, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, *JANAF thermochemical tables*. 1985.
- [48] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. Vol.4: Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold. New York, 1978.
- [49] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. Vol.2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. 1945.
- [50] M. C. M. Van de Sanden, P. Schram, A. G. Peeters, J. A. M. Van der Mullen, and G. M. W. Kroesen, “Thermodynamic generalization of the Saha equation for a two-temperature plasma,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, no. 9, p. 5273, 1989.
- [51] L. Adamec and O. Coufal, “On kinetics of reactions in HV circuit breakers after current zero,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, p. 1702, 1999.
- [52] R. Girard, J. B. Belhaouari, J. J. Gonzalez, and A. Gleizes, “A two-temperature kinetic model of SF₆ plasma,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 22, p. 2890, 1999.
- [53] Y. Haidar *et al.*, “SF₆ and C₄F₈ global kinetic models coupled to sheath models,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, no. 6, p. 065037, Dec. 2014.
- [54] M. Lennon *et al.*, “Recommended data on the electron impact ionization of atoms and ions: Fluorine to nickel,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 3, pp. 1285–1363, 1988.
- [55] X. Baumann, “Étude de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives d’un plasma de SF₆-C₂F₄ en condition de déséquilibre thermique,” Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2019.
- [56] F. Hansen, “Approximations for the thermodynamic and transport properties of high-temperature air,” *Natl. Aeronaut. Space Adm. Wash. DC*, 1958.
- [57] F. Martinek, “Thermodynamic and electrical properties of nitrogen at high temperatures,” in *Proc. Int. Symp. Thermal Properties*, 1959, p. 130.

- [58] J. M. Yos, "Transport properties of nitrogen, hydrogen, oxygen, and air to 30,000 K," DTIC Document, 1963.
- [59] R. S. Devoto, "Simplified Expressions for the Transport Properties of Ionized Monatomic Gases," *Phys. Fluids*, vol. 10, no. 10, p. 2105, 1967.
- [60] R. A. Svehla, "Thermodynamic and Transport Properties for the Hydrogen-Oxygen System," NASA Technical Note, N64-26785, 1964.
- [61] R. A. Svehla and B. J. McBride, "FORTRAN 4 computer program for calculation of thermodynamic and transport properties of complex chemical systems," NASA Technical Note, D-7056, 1973.
- [62] D. J. Poferl, "Thermodynamic and transport properties of air and the combustion products of natural gas and of ASTM-A-1 fuel with air," D-5452, 1969.
- [63] D. J. Poferl and R. A. Svehla, "Thermodynamic and transport properties of air and its products of combustion with ASTM-A-1 fuel and natural gas at 20, 30, and 40 atmospheres," NASA Technical Note, D-7488, 1973.
- [64] C. Bonet *et al.*, *Thermodynamic and transport properties of pure and mixed thermal plasmas at local thermodynamic equilibrium (LTE)*. 1982.
- [65] J. Aubreton, C. Bonnefoi, and J. Mexmain, "Calcul de propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport dans un plasma Ar-O₂ en non-équilibre thermodynamique et à la pression atmosphérique," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 21, no. 6, pp. 365–376, 1986.
- [66] A. Gleizes, M. Razafinimanana, and S. Vacquie, "Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients for SF₆-N₂ mixtures in the temperature range 1,000–30,000 K," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 6, no. 1, pp. 65–78, 1986.
- [67] M. S. Dassanayake and K. Etemadi, "Thermodynamic and transport properties of an aluminum-nitrogen plasma mixture," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 11, p. 5240, 1989.
- [68] X. Chen and P. Han, "On the thermodynamic derivation of the Saha equation modified to a two-temperature plasma," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, p. 1711, 1999.
- [69] M. I. Boulos, "Thermal plasma processing," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 1078–1089, 1991.
- [70] P. André, "Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique," Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 1995.
- [71] J. Aubreton, M. F. Elchinger, and P. Fauchais, "New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma: application to N₂ plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–27, 1998.
- [72] B. Chervy, A. Gleizes, and M. Razafinimanana, "Thermodynamic properties and transport coefficients in SF₆-Cu mixtures at temperatures of 300–30000 K and pressures of 0.1–1 MPa," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 6, p. 1193, 1994.
- [73] B. Chervy, "Calcul des propriétés de transport et étude du pouvoir de coupure des mélanges hexafluorure de soufre (SF₆) - fluorure de carbone (CF₄ ou C₂F₆) et hexafluorure de soufre - vapeurs de cuivre," Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 1995.
- [74] B. Pateyron, M.-F. Elchinger, G. Delluc, and P. Fauchais, "Thermodynamic and transport properties of Ar-H₂ and Ar-He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure. I: Properties of the mixtures," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 12, no. 4, pp. 421–448, 1992.

- [75] M.-F. Elchinger, B. Pateyron, G. Delluc, and P. Fauchais, "Calcul des propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas Ar-N₂ et Ar-NH₃ à la pression atmosphérique," *J. Phys. Colloq.*, vol. 51, no. 18, 1990.
- [76] M. Abbaoui, Z. Koalaga, and A. Lefort, "Propriétés thermodynamiques et de transport des plasmas issus de la vaporisation des isolants PTFE et PE," *J. Phys. III*, vol. 2, no. 3, pp. 455–472, 1992.
- [77] Z. Koalaga, M. Abbaoui, and A. Lefort, "Thermodynamic properties calculation of Calpha Hbeta Ogamma Ntheta insulator plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 3, p. 393, 1993.
- [78] P. André, "Composition and thermodynamic properties of ablated vapours of PMMA, PA6-6, PETP, POM and PE," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 7, p. 1963, 1996.
- [79] 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. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 3, p. 475, 1997.
- [80] M. Capitelli, G. Colonna, and A. D'Angola, *Fundamental aspects of plasma chemical physics: thermodynamics*, vol. 66. Springer Science & Business Media, 2011.
- [81] H. Hingana, "Contribution à l'étude des propriétés des plasmas à deux températures : application à l'argon et l'air," Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2010.
- [82] J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, V. Rat, and P. André, "Thermodynamic and transport properties of a ternary Ar–H₂–He mixture out of equilibrium up to 30 000 K at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 16, pp. 2232–2246, Aug. 2004.
- [83] A. Aubreton and M.-F. Elchinger, "Transport properties in non-equilibrium argon, copper and argon–copper thermal plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 15, p. 1798, 2003.
- [84] V. Colombo, E. Ghedini, and P. Sanibondi, "Two-temperature thermodynamic and transport properties of argon–hydrogen and nitrogen–hydrogen plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055213, Mar. 2009.
- [85] V. Colombo, E. Ghedini, and P. Sanibondi, "Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 50, no. 8, pp. 921–933, Nov. 2008.
- [86] V. Colombo, E. Ghedini, and P. Sanibondi, "Two-temperature thermodynamic and transport properties of carbon–oxygen plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, p. 035003, Jun. 2011.
- [87] S. Ghorui, J. V. R. Heberlein, and E. Pfender, "Thermodynamic and Transport Properties of Two-Temperature Nitrogen-Oxygen Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, no. 4, pp. 553–582, Aug. 2008.
- [88] M. Capitelli *et al.*, "Elementary processes, transport and kinetics of molecular plasmas," *At. Plasma-Mater. Interact. Data Fusion*, p. 44, 2008.
- [89] M. Capitelli, G. Colonna, C. Gorse, P. Minelli, D. Pagano, and D. Giordano, "Thermodynamic and transport properties of two temperature H₂ plasmas," in *35th AIAA Thermophysics Conference*, 2001, p. 3018.
- [90] R. S. Devoto, "Transport Coefficients of Partially Ionized Argon," *Phys. Fluids*, vol. 10, no. 2, p. 354, 1967.
- [91] R. S. Devoto, "Transport Properties of Ionized Monatomic Gases," *Phys. Fluids*, vol. 9, no. 6, p. 1230, 1966.
- [92] R. S. Devoto, "Electron transport properties in high-temperature air," *Phys. Fluids*, vol. 19, no. 1, 1976.

- [93] R. S. Devoto, "Air transport coefficients from electric arc measurements," *Phys. Fluids*, vol. 21, no. 4, 1978.
- [94] U. Bauder, R. Devoto, and D. Mukherjee, "Measurement of electrical conductivity of argon at high pressure," *Phys. Fluids*, vol. 16, no. 12, pp. 2143–2148, 1973.
- [95] M. Capitelli and R. Devoto, "Transport coefficients of high-temperature nitrogen," *Phys. Fluids*, vol. 16, no. 11, pp. 1835–1841, 1973.
- [96] S. Chapman and T. S. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*, Cambridge university press. 1970.
- [97] C. Curtiss, "Transport Properties of a Gas of Diatomic Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 3, pp. 872–877, 1971.
- [98] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. Byron Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons. New York: 1964.
- [99] E. A. Mason, J. T. Vanderslice, and J. M. Yos, "Transport Properties of High-Temperature Multicomponent Gas Mixtures," *Phys. Fluids*, vol. 2, no. 6, pp. 688–694, 1959.
- [100] C. Li and R. Devoto, "Fifth and sixth approximations to the electron transport coefficients," *Phys. Fluids*, vol. 11, no. 2, pp. 448–450, 1968.
- [101] R. S. Brokaw, "Transport properties of dilute gas mixtures," 1964.
- [102] J. S. Lee and P. J. Bobbitt, *Transport properties at high temperatures of CO₂-N₂-O₂-Ar gas mixtures for planetary entry applications*. National Aeronautics and Space Administration, 1969.
- [103] R. A. Svehla, "Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures," NASA Technical Note, R-132, 1962.
- [104] B. J. McBride, S. Gordon, and M. A. Reno, "Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species," 1993.
- [105] M. Capitelli, C. Gorse, S. Longo, and D. Giordano, "Transport properties of high temperature air species," in *7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 1998, p. 2936.
- [106] D. Kannappan and T. Bose, "Transport properties of a two-temperature argon plasma," *Phys. Fluids*, vol. 20, no. 10, pp. 1668–1673, 1977.
- [107] D. Kannappan and T. Bose, "Transport properties of a two-temperature helium plasma," *Phys. Fluids*, vol. 23, no. 7, pp. 1473–1474, 1980.
- [108] E. Miller and S. Sandler, "Transport properties of two-temperature partially ionized argon," *Phys. Fluids*, vol. 16, no. 4, pp. 491–494, 1973.
- [109] J. Aubreton and P. Fauchais, "Influence des potentiels d'interaction sur les propriétés de transport des plasmas thermiques : exemple d'application le plasma argon hydrogène à la pression atmosphérique," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 18, no. 1, pp. 51–66, 1983.
- [110] J. Kestin, S. Ro, and W. Wakeham, "The transport properties of binary mixtures of hydrogen with CO, CO₂ and CH₄," *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 119, no. 3, pp. 615–638, 1983.
- [111] A. B. Murphy and C. J. Arundelli, "Transport coefficients of argon, nitrogen, oxygen, argon-nitrogen, and argon-oxygen plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 14, no. 4, pp. 451–490, 1994.
- [112] A. B. Murphy, "Transport coefficients of Air, Argon-Air, Nitrogen-Air and Oxygen-Air plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 15, no. 2, 1995.
- [113] A. B. Murphy, "Transport coefficients of helium and argon-helium plasmas," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 25, no. 5, pp. 809–814, 1997.

- [114] B. Chervy, J. Gonzalez, and A. Gleizes, "Thermodynamic properties and transport coefficients for a two-temperature SF₆ plasma 12th Int," in *Conf. on Gas Discharges and Their Applications (Greifswald, 1997)*, 1997, pp. 562–5.
- [115] R. A. Svehla, "Transport coefficients for the NASA Lewis Chemical Equilibrium Program," NASA Technical Note, N95-28182, 1995.
- [116] R. N. Gupta, K.-P. Lee, R. Thompson, and J. M. Yos, "Calculations and curve fits of thermodynamic and transport properties for equilibrium air to 30000 K," 1991.
- [117] C. Bonnefoi, "Contribution à l'étude des méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann dans un plasma à deux températures: exemple le mélange argon-hydrogène," PhD Thesis, 1983.
- [118] J.-M. Mexmain, "Coefficients de transport dans un plasma à deux températures: application au mélange argon-oxygène," PhD Thesis, 1983.
- [119] F. R. McCourt, *Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases: Dilute Gases*, vol. 1. Oxford University Press, USA, 1990.
- [120] H. Hingana, "Contribution à l'étude des propriétés des plasmas à deux températures : Application à l'argon et l'air," Toulouse, 2010.
- [121] S.-Q. Chen, Mostaghimi-Tehrani, J., and L. Pershin, "Numerical simulations of Cascaded Plasma Torch using Ar and Molecular Gases," presented at the International Thermal Spray Conference, Beijing, China, 2007.
- [122] S.-Q. Chen and H.-X. Wang, "Two-Temperature Thermodynamic and Transport of Hydrogen plasmas," presented at the International Electric Propulsion Conference, Wiesbaden, Germany, 2011.
- [123] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M.-F. Elchinger, P. Fauchais, and A. Lefort, "Two-temperature transport coefficients in argon–hydrogen plasmas - I: Elastic processes and collision integrals," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 22, no. 4, pp. 453–474, 2002.
- [124] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M.-F. Elchinger, P. Fauchais, and A. Lefort, "Two-Temperature Transport Coefficients in argon hydrogen plasmas II inelastic processes and influence of composition.pdf," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 22, no. 4, pp. 475–493, 2002.
- [125] V. Rat, A. B. Murphy, J. Aubreton, M. F. Elchinger, and P. Fauchais, "Treatment of non-equilibrium phenomena in thermal plasma flows," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 18, p. 183001, Sep. 2008.
- [126] M. Capitelli *et al.*, "Non-equilibrium plasma kinetics: a state-to-state approach," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, p. S30, 2007.
- [127] M. Capitelli *et al.*, "Thermodynamics, transport and kinetics of equilibrium and non-equilibrium plasmas: a state-to-state approach," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, no. 3, pp. 427–450, 2012.
- [128] X. Guo, A. B. Murphy, and X. Li, "Thermodynamic properties and transport coefficients of two-temperature helium thermal plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 12, p. 125202, Mar. 2017.
- [129] X. N. Zhang, H. P. Li, A. B. Murphy, and W. D. Xia, "Comparison of the transport properties of two-temperature argon plasmas calculated using different methods," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, no. 3, p. 035011, Jun. 2015.
- [130] F. Yang *et al.*, "Two-temperature transport coefficients of SF₆–N₂ plasma," *Phys. Plasmas*, vol. 22, no. 10, p. 103508, Oct. 2015.

- [131] V. Rat, P. André, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, and A. Lefort, "Transport properties in a two-temperature plasma: Theory and application," *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 2, Jul. 2001.
- [132] V. Rat, "Contribution au calcul des propriétés de transport des plasmas thermiques hors d'équilibre en prenant en compte le couplage électrons-particules lourdes : Applications à l'argon et au mélange Ar-H₂," Thèse, Université de Limoges, Limoges, France, 2001.
- [133] J. D. Ramshaw, "Hydrodynamic theory of multicomponent diffusion and thermal diffusion in multitemperature gas mixtures," *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, vol. 18, no. 2, pp. 121–134, 1993.
- [134] G. A. Tirsikii, "The hydrodynamic equations for chemically equilibrium flows of a multielement plasma with exact transport coefficients," *J. Appl. Math. Mech.*, vol. 63, no. 6, pp. 841–861, 1999.
- [135] A. Kolesnikov, *Self-consistent Stefan-Maxwell relations for multi-component ambipolar diffusion in two-temperature plasma mixtures*. von Karman Institute for Fluid Dynamics, 1999.
- [136] A. Kolesnikov and G. Tirsikii, *The equations of hydrodynamics for partially ionized multicomponent gas mixtures with transport coefficients in higher approximations*, vol. 20. Izdatel'stvo Nauka, Moscow, 1982.
- [137] H. Grad, "On the kinetic theory of rarefied gases," *Commun. Pure Appl. Math.*, vol. 2, no. 4, pp. 331–407, 1949.
- [138] S. Chapman, "The kinetic theory of a gas constituted of spherically symmetrical molecules," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 211, pp. 433–483, 1912.
- [139] D. Enskog, "Über eine Verallgemeinerung der zweiten Maxwellschen Theorie der Gase," *Phys. Zs Leipz.*, vol. 12, pp. 56–60, 1911.
- [140] C. Muckenfuss and C. F. Curtiss, "Thermal Conductivity of Multicomponent Gas Mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 6, pp. 1273–1277, 1958.
- [141] T. E. Magin and G. Degrez, "Transport properties of partially ionized and unmagnetized plasmas," *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 4, p. 046412, 2004.
- [142] C. Cercignani, "The boltzmann equation," in *The Boltzmann Equation and Its Applications*, Springer, 1988, pp. 40–103.
- [143] L. Spitzer and R. Harm, "Transport phenomena in a completely ionized gas," *Phys. Rev.*, vol. 89, no. 5, pp. 977–981, 1953.
- [144] R. Dhouioui, "Étude des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport d'un plasma air-méthane en déséquilibre thermique," Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2014.
- [145] M. M. Hossain, Y. Tanaka, and T. Sakuta, "Particle concentrations and transport properties of a partially ionized Ar plasma in a two-temperature reaction kinetic approach," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 6, p. 529, 2002.
- [146] X. Wang, L. Zhong, Y. Cressault, A. Gleizes, and M. Rong, "Thermophysical properties of SF₆-Cu mixtures at temperatures of 300–30,000 K and pressures of 0.01–1.0 MPa: part 2. Collision integrals and transport coefficients," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 49, p. 495201, Nov. 2014.
- [147] Y. Wu *et al.*, "Two-temperature thermodynamic and transport properties of SF₆-Cu plasmas," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 41, p. 415205, Oct. 2015.

- [148] Y. Tanaka, Y. Yokomizu, M. Ishikawa, and T. Matsumura, "Particle composition of high-pressure SF₆ plasma with electron temperature greater than gas temperature," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 25, no. 5, pp. 991–995, 1997.
- [149] A. B. Murphy, "Transport coefficients of hydrogen and argon–hydrogen plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 20, no. 3, pp. 279–297, 2000.
- [150] W. Z. Wang, M. Z. Rong, J. D. Yan, A. B. Murphy, and J. W. Spencer, "Thermophysical properties of nitrogen plasmas under thermal equilibrium and non-equilibrium conditions," *Phys. Plasmas*, vol. 18, no. 11, p. 113502, 2011.
- [151] J. N. Butler and R. S. Brokaw, "Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium," *J. Chem. Phys.*, vol. 26, no. 6, pp. 1636–1643, 1957.
- [152] A. D'Angola, G. Colonna, C. Gorse, and M. Capitelli, "Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range," *Eur. Phys. J. D*, vol. 46, no. 1, pp. 129–150, Jan. 2008.
- [153] L. E. Kline, "Electron and chemical kinetics in the low-pressure RF discharge etching of silicon in SF₆," *Plasma Sci. IEEE Trans. On*, vol. 14, no. 2, pp. 145–155, 1986.
- [154] P. D. Neufeld, A. Janzen, and R. Aziz, "Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals for the Lennard-Jones (12–6) potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 1100–1102, 1972.
- [155] R. Svehla, "NASA technical report R-132," *NASA Springf. VA*, 1962.
- [156] L. Monchick, "Collision Integrals for the Exponential Repulsive Potential," *Phys. Fluids*, vol. 2, no. 6, p. 695, 1959.
- [157] E. A. Mason, "Transport Properties of Gases Obeying a Modified Buckingham (Exp-Six) Potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 169–186, 1954.
- [158] E. Samoilov and N. Tsitelauri, "Collision integrals for the morse potential(Collision integrals for Morse potential calculated from kinetic theory of low density gases)," *High Temp.*, vol. 2, pp. 509–515, 1964.
- [159] F. J. Smith and R. Munn, "Automatic calculation of the transport collision integrals with tables for the Morse potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 11, pp. 3560–3568, 1964.
- [160] J. C. Rainwater, "Binary collision dynamics and numerical evaluation of dilute gas transport properties for potentials with multiple extrema," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 1, p. 434, 1982.
- [161] T. Kihara, "On the coefficients of irreversible processes in a highly ionized gas," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 14, no. 4, pp. 402–410, 1959.
- [162] T. Kihara, M. H. Taylor, and J. O. Hirschfelder, "Transport Properties for Gases Assuming Inverse Power Intermolecular Potentials," *Phys. Fluids*, vol. 3, no. 5, p. 715, 1960.
- [163] C. Nyeland and E. Mason, "Adiabatic excitation transfer in gases: Effects on transport," *Phys. Fluids*, vol. 10, no. 5, pp. 985–991, 1967.
- [164] A. Dalgarno and D. R. Bates, "The mobilities of ions in their parent gases," *Phil Trans R Soc Lond A*, vol. 250, no. 982, pp. 426–439, 1958.
- [165] R. S. Brokaw, "Estimated collision integrals for the exponential attractive potential," *Phys. Fluids*, vol. 4, no. 8, pp. 944–946, 1961.
- [166] R. S. Cohen, L. Spitzer Jr, and P. M. Routly, "The electrical conductivity of an ionized gas," *Phys. Rev.*, vol. 80, no. 2, p. 230, 1950.
- [167] O. Theimer and H. Hoffman, "On the Relation Between Holtmark's Microfiled Distribution Function and the Cutoff Value of the Collision Parmeter in Fully Ionized Gases.," *Astrophys. J.*, vol. 129, p. 224, 1959.

- [168] R. L. Liboff, "Transport coefficients determined using the shielded Coulomb potential," *Phys. Fluids*, vol. 2, no. 1, pp. 40–46, 1959.
- [169] M. McDowell and G. Peach, "Quantal Study of Diffusion and Viscosity Cross Sections for a Screened Coulomb Potential," *Phys. Fluids*, vol. 4, no. 11, pp. 1332–1341, 1961.
- [170] E. A. Mason, "Transport Coefficients of Ionized Gases," *Phys. Fluids*, vol. 10, no. 8, p. 1827, 1967.
- [171] E. Preuss, "Bilanzgleichungen und Transportkoeffizienten für nichtthermische Bogenplasmen," *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.*, vol. 239, no. 2, pp. 133–146, 1970.

