



HAL
open science

Modélisation de décharges électriques microsecondes dans l'eau

Benjamin Dufour

► **To cite this version:**

Benjamin Dufour. Modélisation de décharges électriques microsecondes dans l'eau. Plasmas. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2021. Français. NNT : 2021PA131103 . tel-04509720

HAL Id: tel-04509720

<https://theses.hal.science/tel-04509720>

Submitted on 18 Mar 2024

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.

UNIVERSITE PARIS XIII – SORBONNE PARIS NORD

École doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

**Modélisation de décharges électriques
microsecondes dans l'eau**

THÈSE DE DOCTORAT
présentée par

Benjamin DUFOUR

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM)

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR

soutenue le 14 décembre 2021 devant le jury d'examen constitué de :

HASSOUNI Khaled
BELMONTE Thierry
CRESSAULT Yann
BULTEL Arnaud
ROND Cathy
DUTEN Xavier

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Encadrante
Directeur de thèse

Remerciements

Ce mémoire est l'occasion de synthétiser mes travaux de thèse débutés en octobre 2018 au sein de l'équipe Procédés Plasma Polyphasiques et Environnement du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux.

J'exprime d'abord toute ma gratitude envers l'ensemble des membres du jury,

Yann Cressault, rapporteur, pour sa relecture attentive du manuscrit et notre riche échange téléphonique qui a suivi et qui m'a permis d'améliorer le manuscrit. Je serai dorénavant beaucoup plus attentif à l'homogénéité de mes références bibliographiques !

Thierry Belmonte, rapporteur, qui malgré un emploi du temps plus que rempli a trouvé le temps d'effectuer une relecture pour le moins détaillée et de critiquer de manière constructive ce manuscrit. Je le remercie de m'avoir suivi et de s'être intéressé à mon travail pendant ces 3 années au travers des différentes conférences auxquelles nous avons participé malgré les nombreuses annulations liées à la pandémie. Merci mille fois pour la confiance qu'il m'a accordé en me proposant cette offre de post-doctorat au sein du CEA, opportunité rêvée.

Arnaud Bultel, examinateur, pour m'avoir appris que chaque mot avait un sens précis et qu'il fallait de fait les utiliser avec rigueur et parcimonie. Merci d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse. Je me rappellerai longtemps de la question de cinétique chimique et du rire général de l'assemblée au vu de mon cerveau en surchauffe.

Khaled Hassouni, président du jury, qui m'a suivi en tant que professeur depuis mes premiers pas en école d'ingénieur. Merci pour ces nombreux cours de mécanique des fluides qui m'ont donné l'envie d'en savoir plus, l'envie de mieux comprendre l'origine des choses. Je regrette que nous n'ayons pu travailler ensemble, la pandémie étant une fois de plus passée par là.

Xavier Duten, directeur de thèse, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Mais nous avons avant tout été voisins de bureau où nous avons partagé nos (nombreuses) râleries qui nous ont bien fait rigoler !

Cathy Rond, encadrante, ou disons plutôt directrice de thèse « officieuse » à qui je dois absolument tout. Cathy m'a également suivi en tant que professeur dès les débuts de mon cursus universitaire. Cathy m'a appris dès l'école d'ingénieur à ne pas me reposer sur mes acquis. A ma demande, étant très intrigué par le monde la recherche, Cathy m'a accueilli en stage au laboratoire. L'immersion a été totale et la découverte de ce monde passionnante. Un an plus tard, après un détour par la Norvège et l'obtention de mon diplôme d'ingénieur, quelle ne fut pas ma surprise lorsque j'ai découvert dans ma boîte mail un message de Cathy me proposant d'effectuer une thèse à ses côtés. Le problème ? Seulement 24 heures pour donner une réponse ! Je n'ai pas eu besoin de réfléchir très longtemps, je m'engageais dès le lendemain dans cette belle aventure qu'est la thèse. Que de plaisir de travailler à ses côtés, encadrante toujours de bonne humeur et toujours disponible malgré son emploi du temps plus que chargé. Je ne la remercierai jamais assez pour sa compréhension, sa franchise, sa bienveillance et la confiance qu'elle m'a accordée. Elle est restée à mes côtés, dans les bons comme dans les très mauvais moments qu'elle a tout fait pour m'aider à traverser malgré des problèmes pas toujours facile à assimiler. Merci de m'avoir fait voyager à travers les différentes conférences auxquelles nous avons participé, et ce malgré la pandémie ayant fait capoté une collaboration qui s'annonçait belle. Finalement, je tiens à la remercier pour son investissement sans faille dans les (nombreuses) relectures du manuscrit et les préparations de l'oral au cours desquelles elle a

largement contribué à l'amélioration de la présentation à travers la pertinence de ses remarques et de ses conseils. Grâce à elle, je ne négligerai plus jamais l'importance des transitions dans une présentation !

Je remercie également toutes les belles personnes que j'ai rencontrées durant cette aventure au LSPM pour l'accueil dont ils ont fait preuve. Ancien élève de l'école d'ingénieur accolée au laboratoire, il faut dire que mon intégration a été plutôt facile : j'ai retrouvé tous mes anciens professeurs, souvent surpris de me retrouver engagé dans cette nouvelle aventure.

Je remercie mes acolytes de déjeuner, Arlette, Chrystel et Cathy. Ces repas étaient l'occasion de rigoler et de se changer un peu les idées. Je remercie l'intégralité des membres de l'atelier, même si je n'ai jamais eu recours à leur service. L'atelier est pour moi plutôt synonyme de barbecue, moment de convivialité partagé avec de nombreux collègues. Je remercie également le service informatique, Armelle pour ses conseils en modélisation et Greg pour les petits services personnels qu'il m'a rendu, je suis maintenant un pro du changement de disque dur ! Merci à Ovidiu pour m'avoir soutenu à des moments où nous nous retrouvions souvent seuls au laboratoire, tard le soir et les week-ends.

Merci à mes acolytes, thésards et post-doctorants, avec qui j'ai partagé tant de bons moments et toutes ces pauses indispensables pour se changer les idées. J'ai une pensée particulière pour tous les thésards qui n'ont pas encore vécu les joies d'après-soutenance. Mes premiers mots vont à Gautier, à qui j'ai pu me confier et qui a été présent dans les moins bons et les meilleurs moments. Je retiendrai grâce à lui que lorsque le Picon manque, la Suze n'est pas une solution de remplacement. Je resterai également toujours admiratif devant ses talents de danseur. Merci à Son, qui a effectué sa thèse en parallèle de la mienne, pour les moments partagés. Je n'oublierai jamais ses qualités de cuisinier et ses merveilleux pilons de poulets panés. Pour rester sur le thème culinaire, merci à Lino de m'avoir fait découvrir la gastronomie mexicaine. Finalement, je souhaite bon vent à Manoel qui finit son post-doctorat et courage à Rémi, le petit nouveau des thésards du labo ! J'espère que le sudiste que tu es va s'acclimater au climat parisien.

Mes dernières pensées vont droit à mes amis et à ma famille à qui je dédicace ce travail. Je remercie d'abord mes amis, mes camarades, mes copains : Yolène, Lucas, Thibaut, Mathias, Damien, Krystal, Valentine, Laury-Hann et Pablo. Ils m'ont suivi dans mon aventure, ils m'ont compris, ils m'ont épaulé et remonté le moral quand il le fallait. Ils ont supporté le rythme soutenu imposé par la thèse, les soirées, les week-ends et les vacances sacrifiés pour la science. Je dois l'avouer, sans eux, je ne serais peut-être plus de ce monde aujourd'hui. Mention spéciale pour Yolène, à qui je dois l'esthétique de ma thèse. Mention spéciale pour Lucas et Mathias, chez qui j'ai passé plus de temps que dans mon propre appartement : on discerne encore ma trace dans leur canapé. Mention spéciale pour Laury-Hann et Pablo, qui me manquent énormément. Je remercie finalement ma famille, en commençant par mes parents, Pierre et Christine, pour les nombreux coups de téléphone passés dans les moments les plus difficiles. Ils ont à chaque fois su trouver les bons mots pour me rassurer et me remotiver. Pour finir, je dis un grand merci à mes frères et mes sœurs, Thomas, Aurélie, Delphine et Sébastien. La famille Dufour dans son intégralité a fait preuve d'une patience sans limite pendant cette aventure dont on ne voyait pas le bout, ils ont supporté mes états d'âme et mes humeurs sans jamais sourciller. Le point final de ces remerciements va à mon frère Thomas et à sa compagne, Marion, qui comprendront pourquoi.

*À ma famille,
à mes amis.*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART	7
1 Rappels théoriques sur les plasmas non-thermiques	11
1.1 Notion de déséquilibre.....	11
1.2 Décharges électriques en milieu gazeux.....	12
1.2.1 Méthodes de génération.....	13
1.2.2 Familles de décharge.....	13
1.2.3 Processus physico-chimiques	14
1.2.4 Avalanche électronique	15
1.2.5 Streamers.....	16
2 Les décharges électriques en milieu liquide	19
2.1 Rôle des paramètres expérimentaux	20
2.1.1 Géométrie du système.....	20
2.1.2 Paramètres électriques.....	21
2.1.3 Nature du liquide.....	22
2.2 Classification phénoménologique des modes de décharge.....	23
2.2.1 Modes de décharge dans les liquides non polaires	23
2.2.2 Modes de décharge dans l'eau.....	24
2.3 Mécanismes associés aux modes de décharge.....	25
2.3.1 Processus d'initiation	25
2.3.2 Processus de propagation	32
2.3.3 Claquage et dynamique de post-décharge.....	34
3 Modélisation des plasmas générés dans ou en contact avec un milieu liquide	36
3.1 Physique des phénomènes de décharge	36
3.1.1 Les différents types de modèles.....	36
3.1.2 Plasma généré dans le liquide	38
3.1.3 Plasma généré dans une phase gazeuse en interaction avec le liquide	39
3.2 Réactivité chimique et transport.....	41
3.2.1 Réactivité et transport en phase gazeuse	41
3.2.2 Réactivité et transport en phase aqueuse	44
3.2.3 Gestion de l'interface.....	46
Conclusion.....	48
CHAPITRE 2 CONTEXTE DE L'ETUDE	51
1 Montage expérimental	55
2 Description des régimes de décharge	57
2.1 Description par diagnostic optique.....	57
2.2 Description par diagnostic électrique	59
2.3 Identification des régimes.....	60
3 Analyse temporelle de la décharge	62

Conclusion.....	66
CHAPITRE 3 DYNAMIQUE DE BULLES	69
1 Mécanismes de formation d'une bulle et principaux modèles de dynamique associés	73
1.1 Scénario de formation d'une bulle créée par décharge électrique	73
1.2 Dynamique de bulles	74
1.2.1 Modèles : de Rayleigh à Rayleigh-Plesset	74
1.2.2 Modèle de Rayleigh-Plesset compressible.....	77
1.2.3 Modèle de Gilmore	78
1.2.4 Equation d'état du gaz dans la bulle.....	79
2 Etude de la dynamique de la bulle	81
2.1 Etude du temps d'implosion.....	82
2.2 Dynamique de la bulle : rayon et pression.....	83
2.2.1 Modèle applicable à la cavitation acoustique	84
2.2.2 Modèle applicable aux décharges électriques	84
3 Bilan énergétique	91
3.1 Régime cathode	92
3.1.1 Phase de pré-claquage.....	92
3.1.2 Phase de claquage.....	92
3.1.3 Energie mécanique	95
3.2 Régime anode.....	97
Conclusion.....	99
CHAPITRE 4 MODELE GLOBAL : OUTILS NUMERIQUES, EQUATIONS ET HYPOTHESES 103	
Introduction	107
1 Géométrie du système	108
2 Système d'équations du code 0D	110
2.1 Equation de continuité des espèces	110
2.2 Equation d'énergie des électrons.....	112
2.3 Equation d'énergie totale	113
2.4 Termes sources	113
2.4.1 Terme source chimique	113
2.4.2 Terme source de puissance injectée	114
2.4.3 Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes.....	115
2.4.4 Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique	116
2.5 Propriétés de transport et grandeurs thermodynamiques	116
2.5.1 Choix des potentiels d'interaction	117
2.5.2 Calcul des propriétés de transport.....	126
2.5.3 Calcul des grandeurs thermodynamiques : capacité calorifique, enthalpie et entropie	129
2.6 Déroulement du calcul	131
3 Cinétique chimique : espèces et réactions	134
3.1 Phase plasma-gaz.....	134
3.1.1 Espèces chimiques	134

3.1.2	Réactions chimiques et processus électroniques.....	135
3.2	Phase liquide	145
3.2.1	Espèces chimiques	145
3.2.2	Réactions chimiques.....	145
	Conclusion.....	146
CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSIONS		149
	Introduction	153
1	Conditions initiales	154
2	Simulations à T_g constant	155
2.1	Hypothèse plasma froid et composition chimique	155
2.1.1	Neutres à l'état fondamental.....	157
2.1.2	Espèces excitées.....	158
2.1.3	Espèces ioniques.....	159
2.2	Influence de la diffusion	160
2.2.1	Dans un liquide non réactif	161
2.2.2	Dans un liquide réactif.....	163
2.3	Validation expérimentale	164
2.4	Influence de T_g sur la composition chimique de la phase gazeuse	165
2.5	Composition chimique à l'équilibre	170
3	Simulations à T_g résolue.....	173
3.1	Energie de la décharge	173
3.2	Composition chimique	175
3.2.1	Dissociation de H_2O	175
3.2.2	Neutres à l'état fondamental.....	176
3.2.3	Espèces excitées.....	178
3.2.4	Espèces ioniques.....	179
3.2.5	Electrons	180
3.3	Pression du système.....	181
4	Calculer T_g : une nécessité ?.....	184
	Conclusion.....	190
CONCLUSION GENERALE.....		193
ANNEXES.....		201
ANNEXES DU CHAPITRE 3.....		203
ANNEXES DU CHAPITRE 4.....		213
ANNEXES DU CHAPITRE 5.....		293
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		321

Nomenclature

Symboles latin	Description	Unité
a	Rayon caractéristique de van der Walls	m
A	Facteur pré-exponentiel	s^{-1} (ordre 0) $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (ordre 1) $m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ (ordre 2)
A_{rot}	Constante rotationnelle	m^{-1}
B_{rot}	Constante rotationnelle	m^{-1}
c_s	Concentration molaire en phase gazeuse de l'espèce s	$mol \cdot m^{-3}$
c_{sl}	Concentration molaire en phase liquide de l'espèce s	$mol \cdot m^{-3}$
c_{tot}	Concentration molaire totale en phase gazeuse	$mol \cdot m^{-3}$
C	Capacité	F
C_g	Vitesse du son dans le gaz	$m \cdot s^{-1}$
C_l	Vitesse du son dans le liquide	$m \cdot s^{-1}$
\widetilde{C}_p	Capacité calorifique molaire de l'eau liquide	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_{p,s}^0$	Capacité calorifique molaire de l'espèce s	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C_p	Capacité thermique massique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{rot}	Constante rotationnelle	m^{-1}
d	Distance inter-électrodes	m
d_{col}	Diamètre de collision	m
D_a	Coefficient de diffusion ambipolaire	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{ij}	Coefficient de diffusion binaire entre les espèces i et j	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_s	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce s	$m^2 \cdot s^{-1}$
E_a	Energie du régime anode	J
$E_{a,r}$	Énergie d'activation de la réaction r	$J \cdot mol^{-1}$
E_A	Energie du niveau A d'une espèce	J
E_b	Energie de la bulle	J
E_c	Energie du régime cathode	J
E_{capa}	Energie électrostatique stockée initialement	J
E_{AB}^{diss}	Energie de dissociation de la molécule AB	$J \cdot mol^{-1}$
E_e	Energie des électrons	J
\hat{E}_e	Energie électronique volumique	$J \cdot m^{-3}$
E_{in}	Energie interne	J
E_{ioni}	Energie d'ionisation	$J \cdot mol^{-1}$
E_p	Energie mécanique	J
E_{sw}	Energie emportée par l'onde de choc	J

E_T	Energie thermique	J
\widetilde{E}_T	Energie thermique molaire nécessaire pour vaporiser 1 mole de liquide	J.mol ⁻¹
E_{tot}	Energie totale	J
\hat{E}_{tot}	Energie volumique totale	J.m ⁻³
E_u	Niveau d'énergie	J.mol ⁻¹
E_{vap}	Energie de vaporisation	J
$\Delta_r E_0$	Différence d'énergie molaire entre les réactifs et les produits à T = 0K	J.mol ⁻¹
$F(\varepsilon_e)$	Fonction de distribution en énergie des électrons	eV ⁻¹
F_{Troe}	Facteur de correction de Troe	-
F_{cent}	Facteur d'élargissement (Troie)	-
g_s	Poids statistique de l'espèce s	-
h_s	Constante de Henry de l'espèce s	-
H	Différence d'enthalpie entre la surface de la bulle et le liquide à l'infini	J
\dot{H}	Dérivée temporelle de l'enthalpie H	J.s ⁻¹
H_s^0	Enthalpie molaire de l'espèce s	J.mol ⁻¹
$\Delta_f H_s^0$	Enthalpie standard de formation de l'espèce s	J.mol ⁻¹
$\Delta_f H_s$	Enthalpie de formation de l'espèce s	J.mol ⁻¹
k	Coefficient polytropique	-
k_0	Constante de réaction à basse pression (Troie)	m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ (ordre 1) m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹ (ordre 2)
k_I	Constante d'ionisation	m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹
k_f	Constante de réaction directe	
	Constante de réaction (ordre 0)	s ⁻¹
k_r	Constante de réaction (ordre 1)	m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹
	Constante de réaction (ordre 2)	m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹
k_{Rec}	Constante de recombinaison	m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹
	Constante de réaction inverse (ordre 0)	s ⁻¹
k_{rev}	Constante de réaction inverse (ordre 1)	m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹
	Constante de réaction inverse (ordre 2)	m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹
k_∞	Constante de réaction à pression infinie (Troie)	m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹ (ordre 1) m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹ (ordre 2)
K_{eq}	Constante d'équilibre	
L_v	Chaleur latente de vaporisation massique	J.kg ⁻¹
\widetilde{L}_v	Chaleur latente de vaporisation molaire	J.mol ⁻¹
m_s	Masse de l'espèce s	kg
$M_{a,g}$	Nombre de Mach dans le gaz	-
$M_{a,l}$	Nombre de Mach dans le liquide	-
M_p	Masse molaire du mélange	kg.mol ⁻¹

M_s	Masse molaire	kg.mol^{-1}
n_e	Densité électronique en phase gazeuse	m^{-3}
n_s	Densité en phase gazeuse de l'espèce s	m^{-3}
n_{sl}	Densité en phase liquide de l'espèce s	m^{-3}
n_{tot}	Densité totale du gaz	m^{-3}
N	Nombre de molécules vaporisées	-
N_R	Nombre de réactions en phase gazeuse	-
N_s	Nombre d'espèces en phase gazeuse	-
P	Pression dans le liquide	Pa
P_B	Pression totale dans la bulle	Pa
P_g	Pression de gaz dans la bulle	Pa
P_{g_0}	Pression de gaz dans la bulle lorsque $R = R_0$	Pa
P_{g_M}	Pression de gaz dans la bulle lorsque $R = R_M$	Pa
P_L	Pression à l'interface de la bulle côté liquide	Pa
P_p	Pression du mélange plasmagène	Pa
P_r	Pression réduite (Troie)	-
P_v	Pression de vapeur saturante	Pa
PDC	Terme source de puissance injectée	W.m^{-3}
Q_{e-x}	Terme source d'activation des processus chimiques électron-lourd	W.m^{-3}
Q_{e-x}^{inel}	Terme source inélastique d'échange d'énergie	W.m^{-3}
$Q_{e-x}^{superel}$	Terme source superélastique d'échange d'énergie	W.m^{-3}
Q_{e-t}	Terme source de transfert au mode translation-rotation des espèces lourdes	W.m^{-3}
r	Distance entre les particules en interaction	m
r_e	Distance d'équilibre pour le potentiel de Lennard-Jones amélioré	m
r_{vdw}	Rayon de van der Waals	m
R	Rayon de la bulle	m
\dot{R}	Vitesse de l'interface de la bulle	m.s^{-1}
\ddot{R}	Accélération de l'interface de la bulle	m.s^{-2}
R_0	Rayon de référence de la bulle	m
R_M	Rayon maximal atteint par la bulle	m
R_{Mk}	Rayon maximal atteint par la bulle pour l'oscillation k	m
R_e	Rayon des électrodes	m
R_{eq}	Rayon d'équilibre de la bulle	m
R_{exp}	Rayon expérimental de la bulle	m
R_{plasma}	Rayon du plasma	m
S_p	Surface d'échange plasma-surface	m^2
S_s^0	Entropie molaire de l'espèce s	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

t	Temps	s
$t_{Rayleigh}$	Temps de Rayleigh	s
T	Température du liquide	K
T	Température du gaz ou des électrons	
T^*	Température réduite	-
T_b	Température de vapeur finale	K
T_e	Température des électrons	K
T_g	Température du gaz	K
$T_{ref,Arrh}$	Température de référence pour la loi d'Arrhenius modifiée	K
T_{ref}	Température de référence	K
U_a	Tension appliquée	V
v_{e-r}	Vitesse de réaction électron-neutre	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
v_r	Vitesse de réaction	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
V^{CB}	Potentiel coulombien écranté	J
V^{ILJ}	Potentiel de Lennard-Jones amélioré (Pirani)	J
V^{L-J}	Potentiel de Lennard-Jones	J
V^{POL}	Potentiel de polarisabilité	J
V^{ST}	Potentiel de Stockmayer	J
V_{liq}	Volume d'eau à vaporiser	m^3
V_p	Volume du plasma	m^3
W_s	Terme source chimique en phase gazeuse de l'espèce s	$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
\widetilde{W}_{sl}	Terme source chimique en phase liquide de l'espèce s	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
X_s	Fraction molaire	-
Y_s	Fraction massique de l'espèce s	-
Y_e	Fraction massique des électrons	-
z	Paramètre du potentiel de Lennard-Jones amélioré	-
Z	Charge d'un ion	-
$Z_{s,m}$	Fonction de partition molaire standard de l'espèce s	mol^{-1}
Z^{Elec}	Fonction de partition électronique	-
Z^{Rot}	Fonction de partition rotationnelle	-
Z^{Tot}	Fonction de partition totale	-
Z^{Trans}	Fonction de partition translationnelle	-
Z^{Vib}	Fonction de partition vibrationnelle	-
Z_{int}^s	Fonction de partition interne de l'espèce s	-
Symboles grecs	Description	Unité
α_s	Polarisabilité de l'espèce s	\AA^3

α_{vib}	Nombre de modes de vibration	-
β	Paramètre du potentiel de Lennard-Jones amélioré	-
γ_0	Coefficient adiabatique	-
Γ_s	Flux de transport purement diffusif de l'espèce s	$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\Gamma(x)$	Fonction Gamma	-
δ	Paramètre de dépendance angulaire pour le potentiel de Stockmayer	-
ε	Profondeur du puit de potentiel	J
ϵ_i	Coefficient d'efficacité	-
θ	Facteur exponentiel de la loi d'Arrhenius modifiée	K
λ_d	Longueur de Debye	m
λ_e	Conductivité thermique de translation des électrons	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_g	Conductivité thermique de translation du gaz	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_{ij}	Conductivité thermique binaire	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_{int}	Conductivité thermique interne (Eucken)	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Λ	Longueur caractéristique de diffusion	m
$\Lambda_{deBroglie}$	Longueur d'onde thermique de de Broglie	m
Λ_{Debye}	Longueur de Debye	m
μ_l	Viscosité dynamique du liquide	Pa.s
μ_s	Moment dipolaire de l'espèce s	D
ν_s	Fréquence de collision électron-espèce s	s^{-1}
$\nu_{sr}^{(1)}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce s dans la réaction r dans le sens de la consommation	-
$\nu_{sr}^{(2)}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce s dans la réaction r dans le sens de la production	-
$\nu_{sl,r}^{(1)}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce s de la phase liquide dans la réaction r en phase liquide dans le sens de la consommation	-
$\nu_{sl,r}^{(2)}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce s de la phase liquide dans la réaction r en phase liquide dans le sens de la production	-
ξ	Facteur correctif pour les interactions polaire-non polaire	-
ξ_s	Coefficient de collage de l'espèce s	-
ρ_l	Masse volumique du liquide	kg.m^{-3}
ρ	Masse volumique du mélange plasmagène	kg.m^{-3}
ρ_e	Masse volumique des électrons	kg.m^{-3}
ρ_s	Masse volumique de l'espèce s	kg.m^{-3}
ρ_{ILJ}	Paramètre du potentiel de Lennard-Jones amélioré	-
σ_l	Tension superficielle du liquide	N.m^{-1}

σ_{elec}	Conductivité électrique	$S.m^{-1}$
σ_s^{el}	Section efficace de collision élastique de l'espèce s	m^2
σ_{sym}	Nombre de symétrie	-
τ_h	Temps caractéristique d'homogénéisation du gaz dans la bulle	s
τ_b	Temps caractéristique de la dynamique du mouvement de la bulle	s
τ_{diff}	Temps caractéristique de diffusion	s
τ_μ	Temps caractéristique de l'influence de la viscosité	s
τ_σ	Temps caractéristique de l'influence de la tension de surface	s
v	Volume de vapeur maximal	m^3
$\bar{\vartheta}$	Fréquence de vibration du mode normal	m^{-1}
ψ_r	Energie de seuil de la réaction électronique r	$J.mol^{-1}$
$\Omega^{(l,s)}$	Intégrale de collision	m^2
$\Omega^{(l,s)*}$	Intégrale de collision adimensionnelle	-

Constantes	Description	Unité
B	Coefficient constant de l'équation de Tait modifiée $B = 3,046 \times 10^8$ (eau)	Pa
c	Vitesse de la lumière $c = 2,99792 \times 10^8$	$m.s^{-1}$
C_∞	Vitesse du son dans l'eau en CNTP $C_\infty = 1483$	$m.s^{-1}$
e	Charge de l'électron $1,60217 \times 10^{-19}$	C
h	Constante de Planck $h = 6,62608 \times 10^{-34}$	J.s
k_b	Constante de Boltzmann $k_b = 1,38066 \times 10^{-23}$	$J.K^{-1}$
m_e	Masse de l'électron $m_e = 9,1094 \times 10^{-31}$	kg
n	Coefficient constant de l'équation de Tait modifiée $n = 7,025$	-
\mathcal{N}_A	Constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02214 \times 10^{23}$	mol^{-1}
P_∞	Pression atmosphérique en CNTP $P_\infty = 101325$	Pa
\mathfrak{R}	Constante molaire des gaz parfaits $\mathfrak{R} = 8,31451$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
T_∞	Température ambiante en CNTP $T_\infty = 293,15$	K
ϵ_0	Permittivité du vide	$F.m^{-1}$

	$\varepsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12}$	
π	Pi $\pi = 3,14159$	-
ρ_∞	Masse volumique du liquide en CNTP $\rho_\infty = 998,23$	kg.m ⁻³

Indices	Description	Unité
s	Indice d'une espèce quelconque	-
e	Indice de l'électron	-
i	Indice de boucle	-
j	Indice de boucle	-
k	Indice de boucle	-
l	Indice de la phase liquide	-
r	Indice de réaction	-
n	Indice d'une espèce neutre	-

Table des figures

FIGURE 1.1 Mécanismes de propagation des streamers (a) négatifs et (b) positifs. Reproduit à partir de [36].....	18
FIGURE 1.2 Configurations d'électrodes typiques pour 3 types de décharge générées dans ou en contact avec le liquide. (a) décharge générée au sein du liquide (b) décharge générée en phase gazeuse avec une électrode liquide (c) décharge générée dans une bulle au sein du liquide. Figure reproduite à partir de [48].....	19
FIGURE 1.3 Morphologie typique des figures de décharge observées dans l'eau.(a) Mode subsonique positif (b) Streamer primaire en buisson [46] (c) Streamer secondaire (d) Mode subsonique négatif. Reproduit à partir de [84] sauf (b).....	25
FIGURE 1.4 Vue schématique de la propagation d'un streamer supersonique. Reproduit à partir de [54].....	33
FIGURE 2.1 Représentation schématique du montage expérimental [117]	55
FIGURE 2.2 Mesures Schlieren résolues en temps pour une décharge pointe-pointe dans l'eau ($\sigma = 100 \mu\text{S}/\text{cm}$) pour 9 kV et 12 kV. La largeur du pulse est de 1 ms, la résolution de la caméra de 128×32 pixels. (a) Cas n°1 – 9 kV (b) Cas n°2 – 9 kV (c) Cas n°2 – 12 kV (d) Cas n°3 – 12 kV. Figure reproduite à partir de [117].....	58
FIGURE 2.3 Signaux de courant et de tension pour une décharge pointe-pointe dans l'eau ($\sigma = 100 \mu\text{S}/\text{cm}$) enregistrés pour une tension appliquée de (a) 9 kV et (b) 12 kV. Les encarts représentent un zoom des signaux. Reproduit à partir de [117].	60
FIGURE 2.4 Evolution temporelle des phases d'initiation et de propagation (I), de claquage (II) et d'expansion de la bulle (III) pour le régime cathode (en haut) et anode (en bas). $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'initiation du pulse de tension (12 kV – $100 \mu\text{S}/\text{cm}$). Le rayon maximal atteint par la bulle formée est cerclé en pointillés blancs (cathode) et rouges (anode).....	63
FIGURE 2.5 Evolution temporelle de la phase d'effondrement de la bulle formée lors de la décharge pour le régime cathode (en haut) et anode (en bas). $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'initiation du pulse de tension (12 kV – $100 \mu\text{S}/\text{cm}$).	63
FIGURE 2.6 Evolution temporelle des signaux de courant (en rouge) et de tension (en noir) pour une tension appliquée de 12 kV et une conductivité de $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour (a) le régime cathode et (b) le régime anode [190].....	64
FIGURE 2.7 Evolution temporelle de l'énergie de la décharge pour une tension appliquée de 12 kV et une conductivité de $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour (a) le régime cathode et (b) le régime anode [190]	64
FIGURE 2.8 Evolution temporelle des signaux de courant (en rouge) et de tension (en noir) pour une tension appliquée de 9 kV et une conductivité de $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour le régime cathode	66

FIGURE 3.1 Bulle générée lors d'une décharge électrique réalisée entre deux électrodes immergées dans de l'eau observée par strioscopie (l'émission propre du plasma est visible).	73
FIGURE 3.2 Evolution temporelle du rayon expérimental pour le régime cathode obtenue expérimentalement par ombroscopie résolue en temps. ($t=0 \mu\text{s}$ correspond au claquage).....	82
FIGURE 3.3 Evolution temporelle du rayon expérimental pour le régime anode obtenue expérimentalement par ombroscopie résolue en temps. ($t=0 \mu\text{s}$ correspond au claquage).....	82
FIGURE 3.4 Corrélation entre temps d'implosion expérimentaux et temps de Rayleigh théoriques pour les deux régimes de décharge. Le graphique est reproduit à partir de [117].	83
FIGURE 3.5 Evolution temporelle du rayon pour le cas d'étude n°2 du régime cathode dans le cadre de la méthode n°1 (à gauche) et de la méthode n°2 (à droite). L'acronyme RPC correspond au modèle Rayleigh-Plesset Compressible.	86
FIGURE 3.6 Evolution temporelle du rayon pour le régime anode dans le cadre de la méthode n°1 et de la méthode n°2 pour l'étude paramétrique n°2. L'acronyme RP correspond au modèle de Rayleigh-Plesset.....	87
FIGURE 3.7 Evolution temporelle de la pression dans la bulle $P_B(t)$ pour les deux méthodes et études caractéristiques réalisées dans le cadre du régime cathode.	88
FIGURE 3.8 Evolution temporelle de la pression dans la bulle $P_B(t)$ pour une vitesse initiale de 12,4 m/s pour les deux méthodes étudiées dans le cadre du régime anode	90
FIGURE 3.9 Relation entre les valeurs expérimentales de l'énergie injectée pendant le claquage et celles du rayon du maximal de la bulle pour les deux régimes de décharge (100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ – de 9 à 12 kV). La ligne pointillée représente la théorie avec $A=5,4 \times 10^{-3}$	93
FIGURE 3.10 Relation entre les valeurs expérimentales et théoriques du rayon maximal de la bulle pour les deux régimes de décharge (100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ – de 9 à 12 kV).....	95
FIGURE 3.11 Résumé du bilan énergétique pour le cas d'étude n°1 du régime cathode.	96
FIGURE 4.1 Schéma de la phase de claquage. Les pointes noires représentent les électrodes d'un rayon de 50 μm , la partie bleue l'eau liquide et la partie violette le plasma correspondant à notre domaine de simulation.....	108
FIGURE 4.2 Schéma de la phase de post-claquage. Les pointes noires représentent les électrodes d'un rayon de 50 μm , la partie bleue l'eau liquide et la partie blanche la phase gazeuse correspondant à notre domaine de simulation. Les doubles flèches indiquent que cette phase gazeuse subit des cycles d'expansion/contraction. Les flèches bordeaux représentent la diffusion de la phase gazeuse vers le liquide.....	109
FIGURE 4.3 Signaux de courant et de tension du régime cathode enregistrés pour une tension appliquée de 10 kV. Le graphique en encart représente un zoom centré sur le pic de courant..	114

FIGURE 4.4 Courbe de puissance injectée pour une tension appliquée de 10 kV (phase de claquage).....	115
FIGURE 4.5 Résumé des potentiels d'interaction utilisés en fonction des espèces entrant en interaction	125
FIGURE 5.1 Estimation expérimentale du volume initial de la phase de claquage. La partie verte remplie représente le volume de gaz formé pour un diamètre égal à celui des électrodes (100 μm). La zone représentée par des tirets verts correspond au volume de gaz réellement observé.....	154
FIGURE 5.2 Densité de puissance, températures du gaz et des électrons et fraction massique électronique calculées pour une température de gaz constante égale à 400 K. La barre verticale située à 330 ns correspond à la démarcation entre claquage et post-claquage (fin de l'injection d'énergie).....	156
FIGURE 5.3 Fractions massiques des espèces dans le cas $T_g = 400$ K avec (a) les neutres à l'état fondamental et les espèces excitées et (b) les ions. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.1 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité.	156
FIGURE 5.4 Cas $T_g = 400$ K avec (a) les fractions massiques des espèces neutres à l'état fondamental et (b) le bilan net des mécanismes réactionnels de H_2O	157
FIGURE 5.5 Fraction massique des espèces excitées pour le cas $T_g = 400$ K.....	159
FIGURE 5.6 Cas $T_g = 400$ K avec la fraction massique (a) des cations et (b) des anions.....	160
FIGURE 5.7 Flux diffusif durant la phase de post-claquage (a) des espèces neutres où les lignes pleines correspondent aux espèces neutres à l'état fondamental et les tirets aux espèces excitées et (b) des ions où les lignes pleines correspondent aux cations et les tirets aux anions. Les électrons sont représentés en trait pleins violets. La température de gaz est de $T_g = 400$ K.	162
FIGURE 5.8 Concentration molaire des espèces en phase liquide durant le post-claquage (a) des espèces neutres où les lignes pleines correspondent aux espèces neutres à l'état fondamental et les tirets aux espèces excitées et (b) des ions où les lignes pleines correspondent aux cations et les tirets aux anions. Les électrons sont représentés en trait pleins violets. Les réactions chimiques en phase liquide ne sont pas prises en compte. La température de gaz est de $T_g = 400$ K.	163
FIGURE 5.9 Concentration molaire des espèces en phase liquide durant le post-claquage (a) des espèces neutres où les lignes pleines correspondent aux espèces neutres à l'état fondamental et les tirets aux espèces excitées et (b) des ions où les lignes pleines correspondent aux cations et les tirets aux anions. Les électrons sont représentés en trait pleins violets. Les réactions chimiques en phase liquide sont prises en compte. La température de gaz est de $T_g = 400$ K. .	164

FIGURE 5.10 | Températures du gaz et des électrons et fraction massique électronique calculées pour trois valeurs de température de gaz constante. La barre verticale située à 330 ns correspond à la démarcation entre claquage et post-claquage (fin de l'injection d'énergie). 166

FIGURE 5.11 | Evolution des fractions massiques et des taux nets de production chimique pour les cas (a), (b) $T_g = 400K$ et (c), (d) $T_g = 5000K$. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.1 et à l'Annexe 5.5 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité respectivement pour le cas 400 K et 5000 K..... 167

FIGURE 5.12 | Evolution des fractions massiques (a) de l'eau, (b) de l'oxygène et de l'hydrogène et (c) du dihydrogène et du radical hydroxyle pour les 3 températures de gaz simulées. 169

FIGURE 5.13 | Evolution de la pression pour les trois températures de gaz simulées. 171

FIGURE 5.14 | Composition de notre système pour une température de gaz de 5000 K. Les lignes horizontales et leurs valeurs associées représentent les valeurs calculées par l'outil CEARUN ($T_g=5000$ K et $P=2,8$ bar)..... 172

FIGURE 5.15 | Evolution des températures du gaz et des électrons..... 174

FIGURE 5.16 | Evolution des termes sources de l'énergie électronique et des températures de gaz T_g et des électrons T_e 175

FIGURE 5.17 | Bilan net des réactions produisant et consommant H_2O 176

FIGURE 5.18 | Fractions massiques des espèces neutres. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.7 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité. 178

FIGURE 5.19 | Fractions massiques des espèces excitées. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.7 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité. 179

FIGURE 5.20 | Fractions massiques (a) des cations et (b) des anions. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.7 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité. 180

FIGURE 5.21 | (a) Fraction massique électronique et (b) bilan net des réactions produisant et consommant les électrons..... 181

FIGURE 5.22 | Evolution de la pression dans le système. 182

FIGURE 5.23 | Fraction massique électronique pour les trois cas où T_g est constante et pour le cas où T_g est calculée. 184

FIGURE 5.24 | Comparaison du taux net de production chimique des électrons des cas (a) $T_g = 400$ K et (b) T_g résolue. 185

FIGURE 5.25 | Fraction massique (a) de l'eau, (b) de l'oxygène et (c) de l'hydrogène pour $T_g = 400$ K, $T_g = 5000$ K et T_g calculé..... 186

FIGURE 5.26 | Comparaison du taux net de production chimique de l'eau dans les cas (a) $T_g = 400$ K et (b) T_g résolu..... 187

FIGURE 5.27 | Comparaison du taux net de production chimique de l'oxygène O dans les cas (a) $T_g = 400$ K et (b) T_g résolu..... 188

FIGURE 5.28 | Evolution de la température de gaz..... 188

Table des tableaux

TABLEAU 1.1 Principales familles de collisions inélastiques électron-neutre.....	15
TABLEAU 1.2 Résumé des différents types de streamers générés suite à une décharge électrique dans l'eau et de leur classification.....	25
TABLEAU 1.3 Résumé des théories des bulles	27
TABLEAU 3.1 Constantes utilisées dans les modèles.....	83
TABLEAU 3.2 Résumé des méthodes et des études paramétriques réalisées dans le cadre du modèle applicable aux décharges électriques. R_{eq} correspond au rayon d'équilibre calculé en Annexe 3.1. Pour le cas d'étude n°2 du régime cathode, $R_{eq} = 217 \mu\text{m}$ et $R_{exp}(0) = 190 \mu\text{m}$. Pour le régime anode, $R_{eq} = 231 \mu\text{m}$ et $R_{exp}(0) = 1104 \mu\text{m}$. Pour les 2 régimes, $R_{plasma} = 155 R_{eq} = 217 \mu\text{m}$ et $R_{exp}(0) = 190 \mu\text{m}$	85
TABLEAU 3.3 Résumé des valeurs de pression initiales $P_B(t=0)$ pour le régime cathode obtenues par les deux méthodes présentées et pour les deux études paramétriques réalisées.	88
TABLEAU 3.4 Résumé des valeurs de pression initiales $P_B(t=0)$ obtenues par les deux méthodes présentées pour l'étude paramétrique n°2 et pour les deux vitesses initiales d'interfaces testées.....	90
TABLEAU 3.5 Bilan énergétique pour une conductivité de $100 \mu\text{S/cm}$. (%) correspond à la part d'énergie initiale transférée dans la décharge. L'exposant I correspond à l'énergie de la phase pré-claquage et l'exposant II à la phase de claquage.	91
TABLEAU 3.6 Bilan énergétique pour les régimes cathode et anode. Les résultats sont donnés en % de W_i . Les valeurs reportées [197], [224] correspondent à une bulle générée par laser dans l'eau.	96
TABLEAU 4.1 Définition des éléments diagonaux et non-diagonaux associés à l'équation (72).	128
TABLEAU 4.2 Coefficients de lissage utilisés pour le calcul de l'enthalpie des espèces O_3^- , O_2^- , O_3 et H_3^+ sur l'intervalle de température d'intérêt.	131
TABLEAU 4.3 Espèces prises en compte dans le mélange plasmagène ($N_s=31$). $O_2(a)$ correspond au niveau excité $O_2(a^1\Delta_g)$ et $O_2(b)$ au niveau excité $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. $H(n=2)$ et $H(n=3)$ correspondent aux états excités de la série de Balmer. $OH(A)$ correspond à l'état excité $OH(A^2\Sigma)$	135
TABLEAU 4.4 Energie du niveau des espèces excitées.....	135
TABLEAU 4.5 Types de processus inclus dans le schéma cinétique. M représente un troisième corps, * une espèce excitée et Z la charge de l'ion.....	137

TABLEAU 5.1 | Comparaison des valeurs de pression obtenues à $t = 330$ ns par le code 0D instationnaire et par le code bulle. Les rayons sont exprimés en équivalent sphérique..... 183

TABLEAU 5.2 | Résumé des fractions massiques des espèces majoritaires estimées à la fin du claquage pour les cas $T_g = 400$ K et T_g résolue..... 189

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours les technologies plasmas sont devenues concurrentielles vis-à-vis des technologies plus classiques dans de nombreux domaines et ont ainsi trouvé leur place dans l'industrie moderne. Dans la vie courante, on retrouve l'utilisation de plasmas dans les téléviseurs, les lampes fluorescentes, la soudure à l'arc ou encore le traitement de fibres textiles par exemple. On les retrouve également dans d'autres applications telles que la stabilisation de flamme, le dépôt de couches minces protectrices, la modification de surfaces, la stérilisation de surfaces et de matériaux, etc [1]. Dans d'autres domaines, l'utilisation des plasmas est même devenue inévitable car irremplaçable par d'autres technologies. C'est le cas pour la production d'ozone ou les gravures sub-micrométriques de matériaux nécessaires dans l'industrie micro-électronique par exemple. L'émergence de ces applications a permis l'approfondissement de la connaissance du fonctionnement du plasma qui est donc de moins en moins utilisé comme une boîte noire « magique ».

Mais alors qu'est-ce qu'est réellement un plasma ? Le plasma est souvent décrit par la majorité des physiciens comme étant le quatrième état de la matière après l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux, sans toutefois apparaître sur les diagrammes de phase. Ces trois états sont usuellement classés selon leur valeur d'enthalpie massique, l'état solide ayant la valeur la plus basse. La transition d'un état à l'autre se fait en augmentant cette valeur d'enthalpie massique. La particularité de ces transitions réside dans le fait qu'elles s'effectuent à température et à pression constantes. En augmentant l'enthalpie massique d'un liquide à pression constante, on fait croître sa température jusqu'à la valeur de saturation à la pression considérée. A cet instant, alors que l'enthalpie massique continue à augmenter, la température reste constante tant que le volume de liquide considéré n'est pas entièrement vaporisé. Cette transition à (P, T) constants n'est pas observée pour le passage de l'état gazeux à l'état plasma. En effet lorsqu'on augmente l'enthalpie massique d'un gaz, sa température continue à augmenter en même temps que l'apparition des premiers électrons, électrons qui sont la preuve que le gaz est passé à l'état de plasma. Le plasma peut donc être considéré comme un état à part entière de par ses propriétés spécifiques, mais ne doit en aucun cas être appelé « quatrième état de la matière ».

Cet état particulier que représente le plasma est caractérisé par l'existence simultanée d'ions et d'électrons libres. Un gaz passe à l'état de plasma dès lors qu'un nombre suffisant d'électrons libres existe dans le système. Pour cela, une injection d'énergie suffisante est nécessaire pour arracher un électron d'un atome ou d'une molécule, soit en d'autres termes ioniser l'atome ou la molécule. Les interactions entre les électrons libres et les autres particules sont alors la source d'une myriade de réactions physico-chimiques telles que l'excitation, la dissociation ou encore l'ionisation de différentes espèces induisant une réactivité très importante, l'ionisation étant strictement nécessaire pour créer le premier électron.

Une famille particulière de plasma a émergé plus tard que les autres : les plasmas en interaction avec des liquides. Les interactions plasma-liquide sont devenues un sujet d'étude de plus en plus important dans le vaste domaine des plasmas. La première expérience faisant état d'interactions plasma-liquide a été effectuée par Cavendish en 1785 [2], mais cela reste une exception pour l'époque. Historiquement, les premières expériences traitant des interactions plasma-liquide ont été réalisées pour l'électrochimie il y a plus d'une centaine d'années. C'est il y a seulement une trentaine d'années que ces interactions ont commencé à être étudiées plus en détail pour résoudre les problèmes de l'isolation de commutateurs haute-tension. En effet ces commutateurs

sont plongés dans des huiles isolantes et des arcs électriques se propageant dans l'huile peuvent faire leur apparition.

Ces dernières années, les interactions plasma-liquide continuent leur essor grâce à leur utilisation dans de nouveaux domaines novateurs tels que la médecine [3], [4] ou l'agriculture [5] par exemple. Ces nouvelles applications sont rendues possibles grâce aux espèces réactives créées par le plasma telles que les radicaux OH et O , les espèces à temps de vie long H_2O_2 et O_3 , ainsi qu'aux rayonnements UV. Plus généralement, on regroupe ces espèces sous le nom de RONS (Reactive Oxygen and Nitrogen Species). Dans le domaine de la médecine, il a par exemple été prouvé que les RONS sont efficaces pour le traitement de tumeurs cancéreuses [6], [7], accélèrent la régénération des tissus [8] ou encore améliorent la coagulation et la stérilisation des tissus [9]. Ces applications sont très prometteuses car de nombreux germes sont aujourd'hui résistants aux traitements par des antibiotiques classiques [10]. Dans le domaine de l'agriculture, les graines commerciales sont souvent traitées par des produits toxiques tels que des insecticides et des fongicides dans le but d'améliorer, entre autres, leur germination. Le traitement des graines par procédé plasma a montré des résultats prometteurs concernant la germination et la durée de stockage [11].

L'essor des interactions plasma-liquide a également bénéficié aux applications environnementales telles que la dépollution [12], [13]. Dans ce contexte, les plasmas ne sont rien d'autres qu'une forme de technologie d'oxydation-réduction avancée permettant la destruction des composants organiques et inorganiques et des micropolluants tels que les composés pharmaceutiques présents dans des effluents liquides comme l'eau par exemple. Dans l'équipe, c'est cette problématique de dépollution qui nous intéresse particulièrement. En effet du point de vue expérimental un des objectifs est de détecter et d'éliminer du chrome hexavalent (agent CMR) présent en solution aqueuse. Pour cela, un procédé plasma-liquide est utilisé.

Pour la plupart des applications citées, une question clé est la connaissance de la réactivité chimique de la décharge. Cependant les diagnostics permettant de caractériser la réactivité chimique du plasma ou du milieu traité par plasma, notamment les processus de création et de destruction des RONS, sont, bien qu'indispensables, peu nombreux et difficiles à interpréter. En effet cela requiert la connaissance de nombreux paramètres tels que le champ électrique, la densité électronique ou encore l'énergie des électrons proche de l'interface plasma-liquide. Le deuxième problème majeur est de connaître la manière dont les espèces du plasma sont transférées dans le liquide à travers l'interface plasma-liquide : à quelle profondeur vont-elles pénétrer, comment vont-elles réagir, quel sera l'effet du champ électrique sur l'interface ?

Avec les diagnostics expérimentaux disponibles à ce jour, il est difficile de répondre à toutes les questions et les problématiques posées. Une approche complémentaire de modélisation est donc nécessaire pour améliorer la compréhension actuelle des processus physico-chimiques se déroulant dans les systèmes plasma-liquide. C'est ce travail qui est développé dans le cadre de cette thèse. Cependant, la réalisation d'un modèle complet est rendue extrêmement compliquée par le côté multidisciplinaire nécessitant la prise en compte de nombreux phénomènes physico-chimiques. C'est pour cette raison que peu d'études figurent dans la littérature à ce jour.

La philosophie du travail à mener repose donc sur une approche par étape dont cette thèse est la première brique qui constitue la pierre angulaire sur laquelle seront basées les futures évolutions. L'objectif principal est de simuler les différents phénomènes physico-chimiques observés lors d'une décharge microseconde réalisée dans l'eau. Pour ce premier travail exploratoire, deux approches indépendantes ont été menées. D'une part, la formation et la dynamique des bulles observées expérimentalement ont été étudiées numériquement à l'aide de modèles dédiés. D'autre part, un modèle simple a été développé à partir des compétences existantes au laboratoire [14], [15] : un modèle 0D, ou modèle global. L'objectif principal inhérent à ce modèle 0D est de simuler la cinétique chimique observée lors d'une décharge microseconde dans l'eau. Les résultats obtenus permettront d'aider à la compréhension et à l'interprétation des observations et des résultats expérimentaux issus du montage expérimental développé au laboratoire par Nguyen *et al.* [16].

L'organisation du manuscrit s'articule autour 5 chapitres distincts :

- (i) Le premier chapitre est consacré à une large **étude bibliographique** concernant les décharges électriques en milieu liquide du point de vue théorique et du point de vue de la modélisation.
- (ii) Le deuxième chapitre est dédié à la **description du montage expérimental** dont sont issues les données de base de la simulation ainsi qu'à la **description des décharges** obtenues à l'aide de diagnostics optiques et électriques. Une analyse temporelle de la décharge est également effectuée.
- (iii) Le troisième chapitre se concentre sur la **dynamique de bulles** obtenues lors de la décharge. Il comprend notamment une étude sur la dynamique de la bulle et un **bilan énergétique** de la décharge.
- (iv) Le quatrième chapitre est dédié à la **présentation du modèle global** développé dans le cadre de la thèse ayant notamment pour but d'estimer les concentrations des espèces présentes. Dans un premier temps, la géométrie du système et le système d'équations inhérent au modèle sont présentés. Puis la cinétique chimique, incluant les espèces chimiques présentes dans notre système et les réactions dans lesquelles elles interagissent, est détaillée pour la phase gazeuse et la phase liquide.
- (v) Le cinquième chapitre se concentre sur les **résultats obtenus** via le modèle développé au cours du chapitre 4.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

Table des matières

1	RAPPELS THEORIQUES SUR LES PLASMAS NON-THERMIQUES	11
1.1	Notion de déséquilibre.....	11
1.2	Décharges électriques en milieu gazeux.....	12
1.2.1	Méthodes de génération	13
1.2.2	Familles de décharge.....	13
1.2.3	Processus physico-chimiques	14
1.2.4	Avalanche électronique.....	15
1.2.5	Streamers.....	16
2	LES DECHARGES ELECTRIQUES EN MILIEU LIQUIDE	19
2.1	Rôle des paramètres expérimentaux	20
2.1.1	Géométrie du système	20
2.1.2	Paramètres électriques	21
2.1.3	Nature du liquide.....	22
2.2	Classification phénoménologique des modes de décharge	23
2.2.1	Modes de décharge dans les liquides non polaires	23
2.2.2	Modes de décharge dans l'eau.....	24
2.3	Mécanismes associés aux modes de décharge.....	25
2.3.1	Processus d'initiation	25
2.3.1.1	Théorie des bulles.....	26
2.3.1.2	Théorie de l'ionisation directe : pulses sub-nanosecondes	28
2.3.1.3	Mécanismes complémentaires de formation des régions de faible densité.....	30
2.3.1.4	Mécanismes d'injection de charge	31
2.3.2	Processus de propagation.....	32
2.3.3	Claquage et dynamique de post-décharge.....	34
3	MODELISATION DES PLASMAS GENERES DANS OU EN CONTACT AVEC UN MILIEU LIQUIDE.....	36
3.1	Physique des phénomènes de décharge.....	36
3.1.1	Les différents types de modèles	36
3.1.1.1	Modèles particulières	36
3.1.1.2	Modèles fluides hydrodynamiques et couplage.....	37
3.1.2	Plasma généré dans le liquide	38
3.1.3	Plasma généré dans une phase gazeuse en interaction avec le liquide	39
3.1.3.1	Application aux décharges générées dans des bulles.....	39
3.1.3.2	Application aux décharges générées à la surface d'un liquide	40
3.2	Réactivité chimique et transport	41
3.2.1	Réactivité et transport en phase gazeuse	41
3.2.1.1	Réactivité chimique et phénomènes collisionnels.....	41
3.2.1.2	Transport des espèces.....	43
3.2.1.3	Application des modèles globaux aux décharges plasma	43
3.2.2	Réactivité et transport en phase aqueuse.....	44
3.2.2.1	Réactivité chimique	44

3.2.2.2	Transport des espèces.....	45
3.2.2.3	Domaines d'application.....	45
3.2.3	Gestion de l'interface.....	46

1 Rappels théoriques sur les plasmas non-thermiques

Plasma : gaz ionisé, mélange d'atomes, de molécules, d'électrons, d'ions négatifs et positifs, l'ensemble formant un milieu électriquement neutre.

Irvin Langmuir (1881-1957), célèbre physicien américain, fut le premier à introduire le terme « plasma » en 1928 pour la description d'un gaz entièrement ionisé constitué uniquement de particules chargées : ions et électrons. Ce terme sera par la suite étendu à tous les types de plasma, qu'ils soient entièrement ou faiblement ionisés. Les plasmas complètement ionisés (degré d'ionisation proche de l'unité) sont courants dans les domaines de la fusion nucléaire [17] et des plasmas spatiaux (étoiles, nébuleuses) [18], constituant ainsi une famille à part entière. De par ses spécificités, nous ne la traiterons pas dans ce manuscrit. A l'inverse, lorsqu'un plasma possède un degré d'ionisation faible, il est dit *partiellement ionisé* : ce sont ces plasmas qui nous intéressent particulièrement.

Dans la majorité des cas, l'ionisation d'un gaz, c'est-à-dire sa transition vers l'état plasma, se fait par un apport d'énergie externe. Cet apport peut venir d'une source de chaleur, d'un champ électrique ou électromagnétique, de réactions chimiques ou d'un rayonnement énergétique par exemple. En fonction du mode de chauffage choisi et de la composition du milieu, le gaz pourra :

- Atteindre un état d'équilibre thermique où toutes les espèces sont caractérisées par une température unique, sous réserve de ne pas stopper l'apport en énergie afin de compenser les pertes associées au système (pertes radiatives, pertes par collisions, pertes par transfert thermique, ...). Sous ces conditions, le plasma est alors très proche de l'équilibre thermodynamique local (ETL) : c'est un plasma dit « thermique » dont la température peut atteindre 20 000 K [19].
- Ne pas atteindre d'état d'équilibre thermique. Le plasma ne peut plus être caractérisé par une température unique et est dit *hors-équilibre*. Il est alors qualifié de *non-thermique* (non-thermal plasma, NTP).

Les plasmas non-thermiques nous intéresseront tout particulièrement dans la suite de ce manuscrit. L'état de déséquilibre qui les caractérise leur confère en effet des propriétés originales.

1.1 Notion de déséquilibre

L'énergie injectée au sein d'un fluide est stockée dans les différents modes internes (translation, vibration, rotation, excitation électronique) des espèces en présence, mais sa répartition entre les différents degrés de liberté n'est pas forcément équitable et tous les modes ne sont donc pas nécessairement pleinement excités. Chacun des modes internes possède alors sa propre température. De la même manière les espèces cohabitant au sein du plasma (neutres, ions, électrons) n'ont pas les mêmes propriétés intrinsèques. La différence de masse, et donc d'inertie,

entre les électrons et les autres espèces rend ceux-ci beaucoup plus mobiles. Le transfert d'énergie se fait alors plus simplement en faveur des électrons. La conséquence directe de ce phénomène est la coexistence de multiples températures associées aux espèces du mélange. Le système est dit hors-équilibre thermique, et donc implicitement hors équilibre thermodynamique¹. De plus ce déséquilibre thermique induira naturellement un déséquilibre chimique, donnant accès à une multitude de chemins réactionnels d'ordinaire inaccessibles, rendant la chimie dans ces décharges riche et variée.

Les modes internes des molécules en présence peuvent se retrouver en équilibre de telle sorte qu'on ait $T_{tr} = T_{rot} = T_{vib} = T_{exc}$ avec par ordre d'apparition les températures de translation, rotation, vibration et excitation électronique. Dans ce cas précis, il est usuel de définir une température unique T_s pour chaque espèce présente (atomiques et moléculaires). Cependant, malgré le fait que le gaz ne soit pas en équilibre thermodynamique, il atteindra souvent un état stationnaire dans lequel les espèces d'un même type possèdent des températures similaires [20]. Il est alors usuel de définir des températures d'ensemble pour ces espèces : T_g la température de translation des neutres (également appelée température de gaz), T_i la température des ions et T_e la température des électrons. Les plasmas non-thermiques faiblement ionisés possèdent des températures ioniques et neutres proches de la température atmosphérique ($10^2 K < T_i, T_g < 10^3 K$) alors que la température des électrons peut atteindre quelques $10^5 K$ [20]. Ainsi on comprend mieux l'ionisation partielle de ce type de plasma, les réactions de recombinaison électronique et ionique étant prépondérantes pour des températures de gaz proches de l'ambiant.

Cette différence de température provient, comme cité plus haut, de la différence de masse entre les électrons et les autres espèces. En effet, si l'on souhaite créer un tel déséquilibre, il faut que l'énergie injectée dans le système soit préférentiellement absorbée par les électrons. En effet si on choisit d'augmenter l'enthalpie massique du gaz de sorte à augmenter sa température jusqu'à atteindre les seuils d'ionisation et créer les premières paires électrons-ions, il sera nécessaire d'atteindre des températures élevées et cela n'induera pas de déséquilibre puisque toutes les espèces stockeront cette énergie à parts quasiment égales. L'idéal est donc de trouver une méthode de chauffage fréquentielle qui est plus sélective. Le chauffage par application d'un champ électrique paraît alors adapté, notamment de par la possibilité du choix de la fréquence d'oscillation du champ appliqué. En fonction de cette fréquence, la réponse des électrons, des ions et des neutres est différente, rendant possible la création d'un déséquilibre. Soumettre un gaz à un champ électrique peut d'ailleurs aboutir, si ce champ est suffisamment intense, à la création d'une décharge électrique, objet de ce manuscrit.

1.2 Décharges électriques en milieu gazeux

Les décharges électriques dans les gaz sont connues et étudiées depuis plus d'un siècle [21], [22]. Les domaines d'application sont aujourd'hui nombreux et très diversifiés. Parmi ceux-ci, on trouve celui des matériaux avec le dépôt de couches minces assisté par plasma (PECVD) [1], [23]–[25] et la gravure par plasma (plasma etching) par exemple, largement utilisée dans le domaine de la micro-électronique en lien avec la miniaturisation des composants [26], [27]. Dans

¹ L'équilibre thermodynamique se caractérise par un triple équilibre : thermique, chimique et mécanique.

les autres domaines de la physique et de la chimie, les décharges électriques sont également largement utilisées : combustion assistée par plasma [28], propulsion spatiale [29], [30] ou encore la dépollution d'effluents gazeux et liquides [31], [32]. Depuis un peu plus d'une dizaine d'années, ces décharges sont également utilisées de manière novatrice dans le domaine de la médecine et de la biologie, créant un nouveau champ interdisciplinaire qui connaît un essor considérable [1], [4], [33]. Plus récemment, on note l'émergence de nouveaux domaines d'application comme celui de l'agriculture [34], [35] ou de l'industrie agroalimentaire [35].

La variété de ces domaines d'application est directement reliée à la richesse des processus physiques et chimiques peuplant ces décharges. Le développement de ces processus étant directement corrélé à la méthode de génération choisie [36], il est important de détailler ces méthodes.

1.2.1 Méthodes de génération

Le choix de la méthode de génération est de la première importance lorsqu'on traite des décharges électriques. Pour ce type de décharge, l'apport d'énergie nécessaire à l'ionisation du gaz est réalisé par l'application d'un champ électrique. Ce champ possède une certaine fréquence d'oscillation à partir de laquelle il est possible d'établir un classement en 4 catégories, indépendamment de la pression. On trouve d'abord les plasmas continus (DC) générés entre 2 électrodes par un champ électrique constant, les plasmas alternatifs à faible fréquence générés par des champs électriques de fréquence située dans les kHz (AC), les plasmas alternatifs à haute fréquence générés par des champs électriques de fréquence située dans les MHz (RF) et les plasmas générés par ondes électromagnétiques se situant dans des fréquences de l'ordre du GHz. L'effet de la fréquence du champ électrique réside dans la différence de masse, et donc d'inertie, entre les ions et les électrons, qui ne suivront donc pas de la même manière les oscillations du champ électrique. Toutes ces méthodes de génération trouvent en revanche leur limite dans les densités de puissance atteignables. C'est une des raisons pour laquelle les technologies pulsées ont également fait leur apparition dans le domaine des décharges électriques où elles sont aujourd'hui largement étudiées et utilisées [37]. Elles permettent en effet d'accumuler l'énergie sur des temps plus ou moins longs et de la relâcher en des temps très courts, rendant atteignables des densités de puissance instantanées extrêmement élevées. Grâce aux progrès rapides des technologies pulsées, on peut aujourd'hui obtenir des durées de pulse inférieures à la nanoseconde et des fronts de montée de plus en plus raides [37]. Cette modulation en puissance permet également d'obtenir des cinétiques différentes pour les espèces neutres et chargées, enrichissant alors un peu plus les processus régnant au sein de ces décharges.

Dans le cadre de ce travail, nous nous concentrerons par la suite sur les décharges DC (continues et pulsées).

1.2.2 Familles de décharge

Les décharges stationnaires à courant continu (DC) sont les plus connues et les plus utilisées de par la simplicité de leur configuration. Lorsqu'elles sont opérées à basse pression elles génèrent une décharge plutôt diffuse, servant notamment à la création d'éclairages tels que les tubes à

néon. Il existe différents régimes de fonctionnement à faible pression que l'on peut classer comme suit [38] :

- i. Décharge de Townsend pour des courants allant jusqu'à 10^{-5} A. Les effets de charge d'espace sont négligeables et l'ionisation si faible qu'il n'y a quasiment pas d'émissions lumineuses.
- ii. Décharges *luminescentes*, plus connues sous le nom de décharges *glow* en anglais pour des courants allant jusqu'à 10^{-1} A. Elles peuvent être vues comme une décharge de Townsend pour laquelle les effets de charge d'espace ne sont plus négligeables, induisant des non-uniformités spatiales.
- iii. Pour des courants supérieurs à une valeur de l'ordre de 1A, la décharge sera de type *arc*. On notera qu'à faible pression l'arc ne sera pas en équilibre thermique.

En augmentant la pression du gaz, une autre famille de décharge fera son apparition : les décharges *couronnes*, appelées *corona* en anglais [22]. Les décharges couronnes sont générées à des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique, et se forment autour d'une électrode soumise à une haute tension en lien avec une amplification du champ électrique local et à la propagation d'un front d'ionisation. L'ionisation reste alors localisée autour de l'électrode là où le gaz émet un rayonnement. La famille des décharges couronnes comprend les streamers dont les mécanismes sont détaillés en partie 1.2.5.

Finalement vient la famille des *étincelles* (*spark*) et des *arcs* [22]. En augmentant la tension aux bornes d'une décharge couronne, l'ionisation initialement localisée autour de l'électrode haute tension va se propager dans l'espace inter-électrodes (*gap*) via des mécanismes de type streamer (cf. 1.2.5) jusqu'à connecter les deux électrodes. Le canal ionisé créé, hautement conducteur, court-circuite le gap. La tension chute alors brutalement aux bornes des électrodes et un fort courant parcourt le canal ionisé : une étincelle apparaît entre l'anode et la cathode, provoquant une augmentation brutale de la température (et de fait de la pression). La décharge étincelle est donc un phénomène transitoire. Si le générateur utilisé est assez puissant pour maintenir ce courant sur un temps suffisamment long, de nouveaux mécanismes d'émission électronique vont apparaître à la cathode du fait de la continuité de l'augmentation de la température. On dit alors qu'on est en présence d'un arc. Pour des pressions suffisamment élevées, les arcs sont en équilibre thermique.

1.2.3 Processus physico-chimiques

Une décharge électrique décrit tout mécanisme de passage de courant dans un gaz [38]. Deux situations émergent en fonction de la nature du gaz : le milieu peut-être soit conducteur soit isolant. Dans le cas d'un milieu conducteur les porteurs de charge sont initialement nombreux, et les électrons libres accélérés sous l'effet du champ électrique rendent possible le passage d'un fort courant. A l'inverse dans le cas d'un isolant où les porteurs de charges mobiles ne sont présents qu'en très faible nombre, le courant résultant sera très faible. Pour pouvoir induire une décharge électrique dans un gaz isolant, il faudra donc créer ces porteurs de charge mobiles : ions et électrons. Ces milieux isolants seront par la suite au centre de notre étude.

Afin de créer des porteurs de charge mobiles, il faut fournir l'énergie nécessaire à l'ionisation des atomes et molécules neutres en présence (méthodes de génération décrite en 1.2.1). En effet, une

réaction d'ionisation (cf. « Ionisation » dans le tableau 1.1) crée un nouvel électron libre, électron qui va à son tour être accéléré sous l'effet du champ électrique jusqu'à atteindre l'énergie suffisante pour ioniser une nouvelle espèce : cette énergie minimale est appelée potentiel d'ionisation [20]. L'énergie transférée lors d'une collision est proportionnelle au rapport de la masse de l'électron et de l'espèce collisionnée. L'ionisation, mécanisme principal de création de porteurs de charge libres, fait partie de la famille des collisions dites *inélastiques*² qui modifient la structure et donc l'énergie interne des espèces. Les principaux processus de collisions électrons-neutres appartenant à la famille des collisions inélastiques sont résumés dans le tableau 1.1 [39].

De plus, on notera que l'ion créé lors d'une réaction d'ionisation, bien plus lourd, est accéléré dans une moindre mesure et que la part d'énergie cinétique qu'il acquiert à travers le champ électrique est rapidement transférée aux neutres à travers des collisions élastiques de manière très efficace de par leur masse similaire [22].

Ionisation $e^- + M \rightarrow e^- + e^- + M^+$ L'énergie de l'électron est supérieure ou égale au potentiel d'ionisation de l'espèce M : un autre électron est libéré.	$e^- + e^- + M^+ \rightarrow e^- + M$ Recombinaison Rencontre d'un électron (ou d'un ion négatif) avec un ion positif, formant alors un atome ou une molécule neutre.
Excitation $e^- + M \rightarrow e^- + M^*$ L'électron transmet suffisamment d'énergie aux états internes de l'espèce M pour qu'un de ses électrons passe sur un niveau excité supérieur au fondamental.	$e^- + M^* \rightarrow e^- + M$ Désexcitation L'énergie de l'état excité est transférée à l'électron ou perdue sous forme radiative.
Attachement $e^- + M_2 \rightarrow M^- + M$ Un électron s'attache à un neutre pour former un ion négatif, ici de manière dissociative	$M^- + M \rightarrow e^- + M_2$ Détachement Un ion négatif relâche un électron à l'issue d'une collision.

TABLEAU 1.1 | Principales familles de collisions inélastiques électron-neutre

Pour obtenir une décharge électrique, il faut donc que les électrons soient présents en nombre suffisant. On imagine alors bien, à l'aide des processus du tableau 1.1, qu'il va y avoir compétition entre les réactions produisant et consommant ces électrons. C'est le point commun à tous les types de décharge électrique : le nombre d'électrons produits doit être suffisant pour pouvoir créer un phénomène d'avalanche.

1.2.4 Avalanche électronique

Une avalanche électronique fait référence à un accroissement exponentiel de la densité de charge électronique au sein d'un gaz [20]. Adoptons une approche macroscopique simplifiée et prenons comme exemple de l'air atmosphérique, placé dans une enceinte à pression connue, munie de deux électrodes séparées d'une distance d_{gap} . Le déclenchement des premières collisions électron-neutre est rendu possible par les électrons germes présents naturellement dans l'air. Ces électrons germes peuvent être générés par les radiations cosmiques ou la radioactivité naturelle par exemple. En soumettant cet air à un fort champ électrique, on accélère les électrons qui vont entrer en collision avec d'autres espèces pour créer des paires électrons-ions par des réactions

² Par opposition aux collisions *inélastiques*, les collisions *élastiques* conservent l'énergie mais pas le moment cinétique, modifiant ainsi la vitesse des particules à l'issue de la collision.

d'ionisation : un électron supplémentaire est créé. Cet électron aura par la suite une certaine probabilité de s'attacher à des atomes ou molécules neutres. De la même manière, il aura une certaine probabilité d'être accéléré par le champ électrique et ioniser un nouveau neutre. On dénote ces probabilités via deux coefficients appelés coefficients de Townsend : α désigne le coefficient macroscopique d'ionisation et η le coefficient macroscopique d'attachement du gaz. Une avalanche électronique se développera dans le gap si la condition $\alpha > \eta$ est respectée, c'est-à-dire si le nombre d'électrons produits est supérieur au nombre d'électrons consommés [22]. D'autres mécanismes de création d'électrons existent et sont appelées processus secondaires. A basse et moyenne pression, le mécanisme secondaire privilégié est l'émission d'électrons à la cathode produit par bombardement ionique. Combiné aux deux coefficients précédents, cela décrit le mécanisme de décharge Townsend qui impose la nécessité d'avoir une succession d'avalanches à la cathode pour induire une décharge.

La valeur limite de champ électrique pour laquelle on a développement d'une avalanche électronique s'appelle selon les ouvrages *champ disruptif*, ou plus généralement *champ critique*. Pour l'air atmosphérique dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), ce champ est d'environ 30 kV/cm [40].

Le mécanisme de Townsend possède cependant ses limites. En effet, il stipule implicitement la nécessité d'avoir plusieurs avalanches électroniques successives pour être en mesure d'induire une décharge, rendant cette dernière irréalisable à partir d'une seule avalanche. Ce modèle trouve également ses limites pour des pressions élevées (incluant la pression atmosphérique) et des distances de gap importantes où il n'arrive plus à expliquer des décharges observées sur des temps plus brefs de l'ordre de la nanoseconde [22].

1.2.5 Streamers

Une fois l'avalanche formée, on peut exprimer sa croissance à travers le nombre d'électrons créés à partir d'un électron germe solitaire. Au bout d'une distance d , l'avalanche contiendra N_e électrons tels que [22] :

$$N_e = e^{(\alpha-\eta)d} \quad (1)$$

L'amplification de l'avalanche conduit à une séparation entre les électrons et les ions positifs considérés immobiles, créant une charge d'espace positive. Lorsque la densité électronique devient suffisamment importante, cette charge d'espace va profondément déformer et amplifier le champ électrique à la tête de l'avalanche. Raether et Meek [41], [42] développent à partir de cette observation un critère général qui décrit le nombre d'électrons critique à partir duquel les effets de charge d'espace deviennent non négligeables : $N_e \approx 10^8 - 10^9$ [43]. L'avalanche se transforme alors en streamer.

Lorsque le champ électrique local devient supérieur au champ critique, les molécules de gaz neutres sont ionisées par les électrons possédant une énergie suffisante. Les particules chargées ainsi créées forment de nouvelles charges d'espace sous l'influence du champ électrique, provoquant une rapide augmentation de l'ionisation sur les pourtours du canal là où le champ est le plus intense. Le champ électrique à l'intérieur du canal ionisé est quant à lui supprimé de par l'écrantage créée par la strate de particules chargées. En conséquent, l'ionisation au sein d'un

streamer n'est plus dominée par les processus de création de charges aux électrodes comme c'était le cas dans le mécanisme de Townsend, mais plutôt par la création de charges directement en amont de l'avalanche due à l'amplification du champ électrique local [40].

On distingue usuellement les streamers positifs se propageant dans le sens du champ électrique, des streamers négatifs allant à l'encontre de ce champ de la même manière qu'une avalanche électronique³. La même distinction est possible en effectuant le bilan de charge net à la tête de ces streamers : il est négatif pour les streamers négatifs et positif pour les streamers positifs. La propagation d'un streamer est illustrée sur la figure 1.1.

i. Streamers positifs

Dans ce cas, l'avalanche électronique primaire se propage en direction de l'anode en laissant derrière elle des ions positifs pouvant être considérés comme immobiles, créant ainsi une charge d'espace positive. Lorsqu'elle atteint une valeur critique, cette charge d'espace induit des avalanches secondaires dont l'initiation est rendue possible grâce aux électrons créés par photoionisation lors de l'avalanche primaire. Ces avalanches secondaires se dirigent ensuite vers le front de l'avalanche primaire en direction de l'anode, neutralisant la charge d'espace positive initialement formée. De la même manière, elles laissent derrière elle une nouvelle charge d'espace positive légèrement translatée en direction de la cathode. Au final, on a donc un front de streamer positif se propageant en direction de la cathode.

On notera que la tête des streamers positifs étant constituée de charges positives, il faut nécessairement qu'il existe une source d'électrons libres en amont du front afin de générer suffisamment d'ionisation pour que le streamer puisse se propager (photoionisation du gaz et/ou effets photoélectriques à la cathode dans l'air par exemple).

ii. Streamers négatifs

La tête d'un streamer négatif est composée d'électrons. Ils sont accélérés vers l'extérieur du streamer en direction de l'anode, induisant de nouvelles avalanches secondaires. Le streamer se propage alors selon la direction de la dérive des électrons, vers l'anode, à la manière d'une avalanche électronique.

On notera qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des processus de pré-ionisation dans le cas des streamers négatifs, leur tête étant déjà constituée d'électrons pouvant directement induire des avalanches secondaires.

Lorsqu'un streamer franchit la distance interélectrodes, les électrodes se retrouvent alors connectées par un canal gazeux ionisé conducteur qui court-circuite le gap : une étincelle (définie en 1.2.2). Si le gaz utilisé est un isolant, on parle alors de rupture diélectrique ou plus généralement de *claquage*⁴ (plus connu sous le nom de *breakdown*). Ce-dernier est caractérisé par le passage d'un fort courant entraînant une chute brutale de la tension. Le phénomène de claquage

³ Des streamers à « double tête » existent également. Dans ce cas, une propagation simultanée en direction de l'anode et de la cathode a lieu.

⁴ De manière plus générale, le phénomène de claquage désigne toute transformation d'un matériau isolant en matériau conducteur par application d'un champ électrique à ses bornes.

n'est d'ailleurs pas réservé aux gaz, il peut également se produire dans des liquides⁵. Dans ce cas précis, on parlera de décharges électriques en milieu liquide.

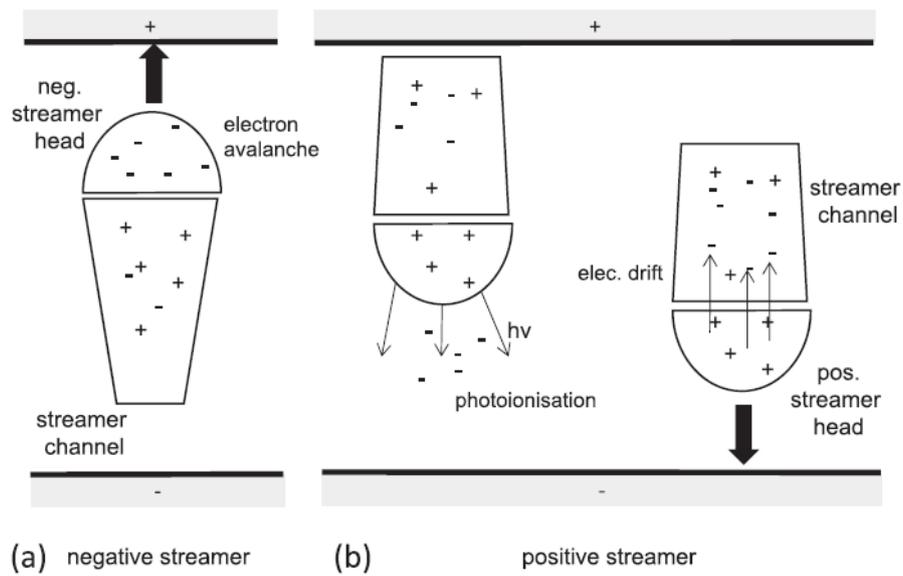


FIGURE 1.1 | Mécanismes de propagation des streamers (a) négatifs et (b) positifs. Reproduit à partir de [36].

⁵ On observe aussi des phénomènes de claquage dans les solides

2 Les décharges électriques en milieu liquide

Les décharges électriques générées en contact avec un liquide sont usuellement séparées en trois groupes :

- Décharges générées directement dans le liquide
- Décharges générées en phase gazeuse avec une électrode liquide
- Décharges générées dans des bulles dans le liquide

Ces familles correspondent à trois configurations d'électrode de base. Pour les décharges générées directement dans le liquide, les configurations utilisées sont quasiment toujours les mêmes, à savoir pointe-plan ou plan-plan [44]–[47]. En ce qui concerne la famille (ii), le montage expérimental consiste en une pointe métallique suspendue au-dessus de l'électrode liquide. En revanche, en ce qui concerne la famille (iii), il existe un nombre impressionnant de configurations expérimentales associées (capillaires, diaphragmes, etc.) dont une liste exhaustive est donnée par Bruggeman *et al.* [48] et Locke *et al.* [49].

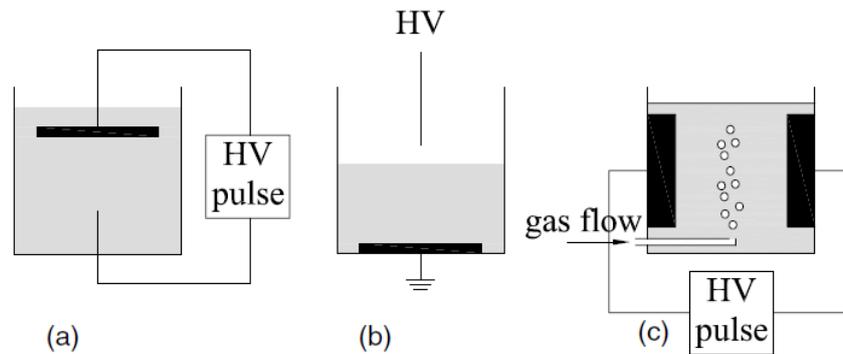


FIGURE 1.2 | Configurations d'électrodes typiques pour 3 types de décharge générées dans ou en contact avec le liquide. (a) décharge générée au sein du liquide (b) décharge générée en phase gazeuse avec une électrode liquide (c) décharge générée dans une bulle au sein du liquide. Figure reproduite à partir de [48].

Ces différentes configurations aboutissent à l'obtention de phénomènes physico-chimiques très différents. Il convient donc de bien choisir sa configuration expérimentale afin d'obtenir les propriétés adaptées à l'application voulue. Dans le cadre des applications expérimentales menées au LSPM, portées sur la dépollution [16] et la génération de nanoparticules [50], il apparaît que les décharges électriques générées directement dans le liquide (i) semblent être particulièrement efficaces. On ne s'intéressera donc qu'à ces dernières dans le cadre de ce manuscrit.

Les décharges électriques générées en milieu liquide, bien qu'introduites il y a un peu plus d'un siècle, sont plus largement étudiées depuis une vingtaine d'années [48]. Ces décharges, on le verra par la suite, génèrent simultanément ondes de choc, rayonnement (V)UV intense et radicaux réactifs, conférant au plasma généré une réactivité considérable. La quasi-totalité de ces décharges sont opérées par des plasmas dont la pression est supérieure ou égale à la pression atmosphérique (qualifiée de haute pression), à l'exception des décharges dans les liquides ioniques [51], [52].

Si le domaine des décharges électriques dans les liquides concernaient essentiellement, jusqu'à une trentaine d'années, le claquage des liquides diélectriques pour la commutation haute-tension

[53]–[55] il s’est élargi depuis une vingtaine d’années grâce à l’exploitation des propriétés secondaires précédemment citées. Cette forte réactivité est en effet particulièrement adaptée à des fins de désinfection et de stérilisation, faisant émerger de nouvelles opportunités d’application : décontamination et traitement des eaux potables et usées [12], [13], [56], synthèse chimique [57], stérilisation et applications médicales [1], [3], fonctionnalisation de matériaux et synthèses de nanoparticules [58]–[60]. L’émergence de ces nouveaux domaines est étroitement liée au développement des technologies pulsées. Ces dernières permettent en effet d’atteindre des états de déséquilibre d’ordinaire inatteignables en conditions stationnaires. En effet, la condition de stationnarité implique que les températures et donc la consommation énergétique sont beaucoup plus élevées. Le procédé plasma est alors non concurrentiel par rapport aux méthodes chimiques conventionnelles, notamment vis-à-vis de la désinfection/stérilisation.

Malgré cet essor, les plasmas générés dans les liquides sont encore mal compris, les diagnostics permettant de les caractériser étant peu nombreux et à l’interprétation absconse [2], [61]. Il n’existe d’ailleurs aujourd’hui dans la communauté scientifique aucune théorie unifiée concernant l’initiation et la propagation de ces décharges. Les concepts clés sont cependant identiques à ceux définis pour les gaz à travers les parties 1.2.3 à 1.2.5. Il faut donc la présence de quelques porteurs de charges libres pour initier la décharge et un champ électrique suffisamment intense pour les accélérer et en créer de nouveaux jusqu’à atteindre la densité critique à laquelle la décharge commence à se propager. Le déclenchement de la première phase, l’initiation, est caractérisée par une tension seuil en-deçà de laquelle la décharge ne pourra être initiée. La caractérisation de la seconde phase, la propagation, est quant à elle réalisée à travers la morphologie, la vitesse et la tension associées aux figures de décharges observées.

Il est donc intéressant de regarder plus en détail le rôle des paramètres associés aux phases d’initiation et de propagation. Il existe plusieurs revues exhaustives détaillant l’influence de ces paramètres [2], [48], [49], [62]. Nous nous intéresserons donc dans la partie 2.1 uniquement au rôle de ces paramètres sans toutefois détailler l’intégralité de leurs effets sur la décharge, le but n’étant pas de détailler les résultats d’études paramétriques mais de posséder les connaissances suffisantes à une caractérisation complète de la décharge.

2.1 Rôle des paramètres expérimentaux

Une grande variété de plasmas peut être générée selon les paramètres expérimentaux choisis. Il existe dans la littérature des études paramétriques précises caractérisant l’influence de ces différents paramètres sur les décharges. Nous les passerons ici en revue en renvoyant le lecteur aux études paramétriques citées pour obtenir des détails plus approfondis concernant leur influence.

2.1.1 Géométrie du système

Le choix de la géométrie du système est un des paramètres clés vis-à-vis de l’initiation et de la propagation de la décharge.

On distingue en premier lieu les géométries uniformes (pointe-pointe, plan-plan) des géométries asymétriques (pointe-plan par exemple), qui dicteront en partie l’uniformité et l’intensité du

champ électrique dans le gap inter-électrodes. Le claquage des liquides diélectriques nécessitant une tension plus importante que dans le cas des gaz (de l'ordre de 1 MV/cm pour l'eau, soit environ 30 fois plus que pour l'air [55]), on comprend mieux l'utilisation quasi-systématique de géométries asymétriques permettant d'obtenir des valeurs de champ électrique localement très élevées. De plus, il est admis qu'une augmentation de la non-uniformité du champ dans les liquides diélectriques conduit à une diminution de la tension de claquage. Cet effet peut cependant devenir néfaste selon l'application envisagée dans l'hypothèse où le claquage serait un effet indésirable. C'est le cas pour les liquides isolants présents dans les transformateurs électriques par exemple où on cherchera à trouver une géométrie permettant d'éviter la venue de claquages intempestifs [63].

Le choix de la géométrie des électrodes, notamment en termes de surface et de rayon de courbure, gouverne l'intensité du champ électrique à l'électrode et influence considérablement les processus d'initiation. Typiquement, on obtient des champs hautement non-uniformes pour des valeurs de rayon de courbure de l'ordre de quelques microns à quelques centaines de microns [62]. On notera qu'il existe un rayon de courbure minimal en-deçà duquel il n'est pas possible d'initier la décharge même si le champ critique est largement dépassé [53].

La largeur du gap inter-électrode varie sur plusieurs ordres de grandeur selon les expériences, allant du micromètre à plusieurs dizaines de centimètres dans le cas des commutateurs haute-tension où une augmentation de cette distance est synonyme d'augmentation de la tension de claquage. Cependant, il a également été montré que la tension de claquage croît avec la diminution de la largeur de gap pour des largeurs micrométriques [62]. On explique cela par la dépendance exponentielle du nombre d'électrons créés au sein d'une avalanche par rapport à la distance parcourue (équation (1)). Il faut donc un champ électrique plus important pour produire la charge d'espace critique requise à la propagation de la décharge.

2.1.2 Paramètres électriques

L'importance des paramètres électriques⁶ est directement liée à la forte corrélation existante entre le terme source d'ionisation et la dynamique du champ électrique. Ce dernier peut être généré de manière continue (DC), alternative (AC) ou pulsée, bien que l'excitation pulsée soit de loin la plus utilisée et celle que nous considérerons tout au long de ce manuscrit.

L'intensité, la durée et la raideur du front de montée du pulse dicteront en partie la puissance disponible à l'initiation et la propagation de la décharge. Il est observé dans l'intégralité des expériences conduites qu'il existe une tension minimale pour l'initiation d'une décharge, on parle de tension seuil. En augmentant cette tension, il est courant d'observer une diminution de l'intervalle de temps nécessaire à l'obtention du claquage bien que ce ne soit pas le cas pour tous les liquides et tous les modes de décharge [54].

Grâce aux progrès des technologies pulsées, il est aujourd'hui possible d'obtenir des pulses dont la durée est inférieure à la nanoseconde. On distingue généralement les pulses nanosecondes et microsecondes pour lesquels les mécanismes d'initiation et de propagation seront fondamentalement différents.

⁶ On notera qu'il est également possible de générer de tels plasmas par pulse laser ou par sonoluminescence.

Dans le cas de configurations géométriques asymétriques, la polarité jouera un rôle primordial sur la forme de la décharge. On retrouve cette dépendance pour les décharges en phase gazeuse avec les streamers positifs et négatifs décrits lors de la partie 1.2.5.

2.1.3 Nature du liquide

Le choix de la nature du liquide va fortement influencer la décharge obtenue au niveau de la forme, de la tension seuil de claquage et des mécanismes d'initiation et de propagation [62]. Ces variations entre les liquides reposent entre autres sur leur structure moléculaire, leur permittivité diélectrique, leur conductivité, leur viscosité et leur tension de surface.

On peut effectuer un classement des types de liquide selon leur permittivité diélectrique. En effet, les liquides possèdent généralement une permittivité comprise dans la gamme [1-10] F.m⁻¹ excepté dans le cas de l'eau où ce paramètre est environ égal à 80 F.m⁻¹. Cette différence provient du potentiel de polarisabilité plus important dans le cas de l'eau. On distingue donc le cas des liquides polaires (eau) des liquides non polaires (huiles minérales). Les molécules d'un liquide fortement polaire posséderont notamment la capacité à s'orienter selon les lignes du champ électrique appliqué, provoquant une surpression pouvant générer des ondes de pression liées à l'électrostriction⁷ du liquide.

La conductivité joue elle aussi un rôle primordial sur la morphologie et la vitesse de propagation. Dans les liquides diélectriques, elle est dictée par la mobilité ionique des ions solvatés qui est directement dépendante de la présence d'impuretés au sein de cette phase aqueuse. Pour des conditions de décharge identiques, une conductivité plus importante amènera un courant et donc un nombre de porteurs de charges disponibles également plus important. On notera que la conductivité a une forte influence sur la forme de la décharge dans le cas des liquides polaires comme l'eau alors qu'elle n'en a que très peu dans le cas des liquides non polaires [54]. Cependant, les résultats obtenus par la communauté concernant l'influence de la conductivité sur la vitesse de propagation dans l'eau sont contradictoires et ne permettent pas d'obtenir de conclusions claires [47], [48], [64], [65].

En ce qui concerne la composition du liquide, il existe plusieurs études rendant compte de l'influence de l'ajout de différents additifs [62], [66], [67] sur l'initiation et la propagation de la décharge.

Finalement, il est utile de mentionner la viscosité et la tension de surface. Ces deux paramètres vont d'une part affecter l'interface gaz-liquide et d'autre part jouer un rôle prépondérant concernant la taille et le nombre de bulles préexistantes dissoutes dans le liquide étudié ainsi que sur leur évacuation [68]. Nous verrons que ces bulles jouent un rôle clé tant sur l'initiation que sur la propagation des décharges. L'influence de la viscosité est cependant très limitée en ce qui concerne la forme, l'initiation et la vitesse de propagation des décharges [69]. Son influence est en revanche évidente en ce qui concerne la dynamique de post-décharge.

⁷ Pression générée par la dépendance de la permittivité avec la densité du liquide.

2.2 Classification phénoménologique des modes de décharge

Le choix des conditions expérimentales et de la nature du liquide met en avant l'existence de plusieurs modes de décharge distincts. Nous allons voir à travers cette partie les paramètres clés permettant leur classification et les différences fondamentales entre ces modes de décharge dans le cas d'études réalisées en configuration non-uniforme pointe-plan. Par analogie avec la phase gazeuse, nous utiliserons indifféremment dans la suite ce chapitre bibliographique les termes *streamers* et *modes* pour désigner tout type de propagation associé à des phénomènes pré-disruptifs dans un liquide afin de rester fidèle aux travaux référencés⁸.

2.2.1 Modes de décharge dans les liquides non polaires

Un travail conséquent a déjà été réalisé en ce qui concerne les liquides non polaires, plus particulièrement sur les liquides organiques utilisés comme isolant dans les transformateurs [53]–[55], [69]–[73].

Un premier type de classification a été réalisé en se basant sur la durée du pulse appliquée [74]. Les pulses courts (ayant des fronts de montée raides) donnent lieu à des décharges rapides par opposition aux pulses longs qui produisent des décharges plus lentes. Le critère physique sous-jacent pour différencier ces deux modes est la vitesse de propagation. La pertinence de ce choix est confirmée par le fait qu'un intervalle de vitesse donné correspond à un mode de propagation spécifique. On qualifiera le mode rapide de *supersonique* et le mode lent de *subsonique*. On les distingue également par leur forme, les modes supersoniques possédant un aspect plus filamentaire que les modes subsoniques dont la forme circulaire ressemble à un buisson.

Une seconde classification est réalisée en se basant sur la polarité du pulse appliqué, et implique donc l'existence d'une géométrie non-uniforme. Pour de telles géométries, les résultats obtenus en polarité positive et négative sont fondamentalement différents.

Un classement d'abord initié par Hebner [70], puis repris par Béréal *et al.* [69] et plus récemment synthétisé par Lesaint [54] pour les liquides non-polaires en *polarité positive* et en configuration pointe-plan, fait état de l'existence de 4 modes de propagation. Chaque mode est caractérisé par sa forme, sa vitesse de déplacement et possède un mécanisme de propagation propre. La transition d'un mode à l'autre est observée en augmentant la tension appliquée et se traduit par un brutal changement de la vitesse de propagation. Lesaint [54] définit également dans le cas des huiles minérales une longueur d'arrêt des streamers dépendant de la distance inter-électrode, la géométrie des électrodes et la tension, et en dessous de laquelle il n'y aura pas de transition vers le claquage. En se basant sur cette distance d'arrêt et sur l'influence de la pression hydrostatique, Lesaint conclut que les filaments de décharge créés résultent de mécanismes de décharges gazeux et étaye ses propos par l'observation expérimentale de la fragmentation d'un filament en bulles [54].

Les *modes négatifs* sont quant à eux plus difficiles à caractériser au niveau de leur forme car ils réagissent de manière plus erratique aux variations de tension que les modes positifs. Il est

⁸ Le terme *streamer* employé pour un liquide ne signifie pas qu'il y a des mécanismes de type streamer comme décrit pour les gaz, les mécanismes prenant place dans les liquides étant *a priori* fondamentalement différents.

cependant possible d'utiliser la classification des modes positifs comme point de départ. Ushakov [74] choisit par exemple de décrire les variations entre les modes positifs et négatifs en nuancant les propriétés des modes positifs par l'ajout des mots *preferably*, *mainly* et *roughly*.

Les classifications exposées ne sont cependant pas universelles puisqu'elles dépendent de la nature du liquide. L'eau, en tant que liquide diélectrique fortement polaire, constitue un cas particulier pourtant fréquemment rencontré.

2.2.2 Modes de décharge dans l'eau

Dans le cas spécifique de l'eau qui nous intéresse tout particulièrement, on observe des similitudes mais également des différences par rapport à la propagation dans les liquides non-polaires. Comme pour ces derniers, il existe pour l'eau une classification basée sur des modes de propagation similaires à ceux décrits par Lesaint en géométrie pointe-plan [54]. Le classement est cependant plus difficile à réaliser, les morphologies des streamers observés et les modes de claquage étant moins bien définis. La propagation des streamers en polarité positive est de loin la plus étudiée [44], [75]–[78] car la plus courante dans les conditions généralement utilisées.

Pour la polarité positive, il existe trois modes de propagation. Le premier mode est appelé foyer (*cluster*) de bulles (figure 1.3 (a)) : il apparaît pour des champs électriques faibles et révèle des vitesses de propagation de 5 à 30 m/s [78]–[80]. Ce mode qualifié de lent n'existe que pour des pulses longs supérieurs à la microseconde et est associé à des phénomènes de vaporisation par effet Joule. On dénote ensuite les streamers primaires [46] (figure 1.3 (b)) possédant une forme hémisphérique de type buisson ou arbre selon les conditions expérimentales [77]. Ils sont de nature gazeuse, les émissions lumineuses qui leur sont associées sont faibles et ils se propagent à des vitesses de l'ordre de 2,5 km/s [46], [81]. Leur mode de propagation est encore mal compris et ne fait pas consensus au sein de la communauté [76], [77]. Finalement, les streamers secondaires [46] (figure 1.3 (c)) possèdent une forme beaucoup plus filamentaire et génèrent des émissions lumineuses intenses. Leur vitesse de propagation est reportée comme étant de l'ordre de 25-30 km/s et indépendante de la tension appliquée [76], [82].

Une étude récente sur la propagation et la ramification des streamers négatifs [83] met en avant les différences majeures dans les mécanismes de décharge par rapport aux streamers positifs [44], [69]. Il est ainsi plus difficile d'effectuer un classement en ce qui concerne les streamers négatifs. Ces derniers possèdent une forme d'arbre similaire aux streamers primaires mais avec plus de filaments et plus de ramifications (figure 1.3 (d)). Ces derniers semblent également « bulleux », ressemblant à des coraux, de par la couche de gaz les entourant et contiennent plus de gaz que leurs homologues positifs [68]. On les classe selon leur vitesse de propagation, à savoir subsonique ou supersonique. Ils sont plus lents que les streamers positifs d'un rapport dix au moins dû au mouvement des charges se déplaçant vers une région de faible champ électrique et étant donc moins accélérées [83]. Un résumé des différents modes de décharge et leur classement dans l'eau en polarité positive et négative est donné dans le tableau TABLEAU 1.2.

La diversité des morphologies et des vitesses de propagation des motifs de décharge (FIGURE 1.3) induits dans l'eau et plus généralement dans les liquides diélectriques met en avant la coexistence de mécanismes dissemblables, hétérogènes. La compréhension de ces mécanismes constitue une étape indispensable à l'intellection des processus d'initiation et de propagation.

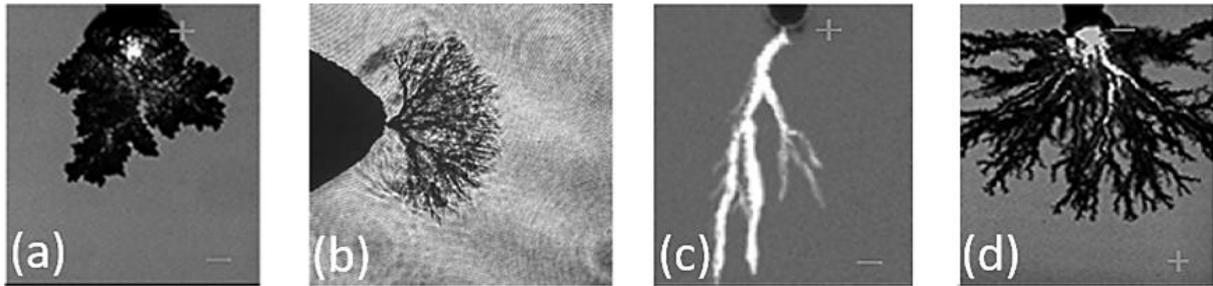


FIGURE 1.3 | Morphologie typique des figures de décharge observées dans l'eau. (a) Mode subsonique positif (b) Streamer primaire en buisson [46] (c) Streamer secondaire (d) Mode subsonique négatif. Reproduit à partir de [84] sauf (b).

Polarité	Positive			Négative	
	Lente <i>Subsonique</i>	Rapide <i>Supersonique</i>		Lente <i>Subsonique</i>	Rapide <i>Supersonique</i>
Propagation <i>Nom associé</i>					
Vitesse de propagation	15-30 m.s ⁻¹	2-3 km.s ⁻¹	25-30 km.s ⁻¹	80-870 ms ⁻¹	<100 km.s ⁻¹
Mode de propagation	Foyer de bulles	Streamer primaire	Streamer secondaire		
Morphologie	Hémisphérique buisson	Hémisphérique buisson ou arbre	Filamentaire	Corail	Filamentaire

TABLEAU 1.2 | Résumé des différents types de streamers générés suite à une décharge électrique dans l'eau et de leur classification

2.3 Mécanismes associés aux modes de décharge

Les décharges électriques dans les liquides se développent selon des modes spécifiques dont les caractéristiques primaires ont été définies dans la partie 2.2. Lorsqu'on applique une haute tension à une électrode on observe systématiquement un temps plus ou moins long avant le claquage. Ce temps peut être séparé en trois phases, à savoir :

- i. Initiation
- ii. Propagation
- iii. Claquage et dynamique de post-décharge

Cependant, à l'inverse des décharges électriques en phase gazeuse, il n'existe pas de théorie unifiée permettant d'expliquer l'initiation et la propagation des décharges électriques générées directement dans les liquides. Cette différence de compréhension est notamment liée à la densité des liquides supérieure à celle des gaz. Nous présenterons donc au sein de cette partie 2.3.1 les différentes théories existantes concernant l'initiation et la propagation, et les mécanismes physiques leur étant associés.

2.3.1 Processus d'initiation

Historiquement, deux principales théories ont été proposées concernant les mécanismes pré-disruptifs dans les liquides diélectriques [85]. La première favorise un mécanisme de décharge au

sein d'une bulle gazeuse, qu'elle soit formée pendant la décharge ou préexistante dans le milieu liquide considéré. La deuxième repose sur des phénomènes électroniques impliquant l'ionisation directe du liquide. Comme le mettent en avant Locke *et al.* dans leur revue [49], de nombreuses autres théories ont également été avancées au fil des années. Le lecteur est renvoyé à Gallagher [86] pour avoir un aperçu des modèles antérieurs à 1975, Jones et Kunhardt [64], [87] pour les travaux de recherche antérieurs à 1995, et Beroual *et al.* [69] pour les travaux de recherches axés sur les liquides organiques antérieurs à 1998.

2.3.1.1 Théorie des bulles

Dans le cadre de la théorie des bulles, le mécanisme d'avalanche ne se produit pas directement dans le liquide mais dans une bulle formée de gaz et/ou de vapeur. Cette bulle, qu'elle soit préexistante ou formée d'une quelconque manière, amènera à des mécanismes d'initiation et de propagation différents et donc des théories pouvant être différentes. Cette théorie des bulles est supportée par le fait que les électrons en phase liquide ne peuvent pas être suffisamment accélérés pour ioniser directement les molécules du liquide [64]. Elle l'est également expérimentalement par Touya *et al.* [88] et par d'autres auteurs à travers l'étude de l'influence de la pression hydrostatique, le temps nécessaire à l'obtention du claquage augmentant avec cette pression (il est plus difficile de former une phase gazeuse à haute pression) [87].

La théorie des bulles peut-être séparée en deux sous-catégories : la théorie des bulles dite « classique » où la bulle est formée thermiquement, et la théorie des bulles dite « préexistante » où la bulle est déjà présente. Cette séparation est basée sur un argument temporel, la théorie des bulles classiques n'étant pas compatible pour des pulses inférieurs à la microseconde [74] (séparation temporelle également utilisée par Starikovskiy [89]).

Dans le cas de la théorie des bulles classique, les mécanismes d'initiation sont présentés dépendamment de leur compatibilité avec la durée du pulse. Certains mécanismes seront bien sûr applicables dans tous les cas, et ce quelle que soit la durée du pulse. Le temps de formation d'une bulle étant de l'ordre de la microseconde [90], cette théorie est généralement acceptée pour des pulses relativement longs, *i.e.* supérieurs à une microseconde [48], et trouve ses limites pour des pulses inférieurs à cette durée (*i.e.* pulses microsecondes et sub-microsecondes) où le temps caractéristique de formation de la bulle est de fait trop lent. En effet, dans le cas de pulses aussi courts, la théorie des bulles classique ne permet pas d'expliquer la formation des bulles et la structure complexe des canaux gazeux (*i.e.* ramifications) créés [76]. C'est pourquoi cette théorie des bulles classique a été complétée en supposant la formation d'une région de faible densité ou d'instabilité de phase. Les mécanismes associés à la formation de ces régions seront par la suite différenciés de la théorie des bulles à travers la partie dédiée 2.3.1.3. Ces régions de faible densité peuvent être composées de microbulles, de trous, de pores ou encore de vapeur située aux pourtours de l'électrode, facilitant de fait l'ionisation par impact électronique et donc l'initiation du streamer. Un résumé de ces théories est présenté dans le TABLEAU 1.3.

	Théorie des bulles classique	Théorie des bulles préexistantes
10 μs	Formation thermique	Incompatible
1 μs	Formation région faible densité	Microbulles dans le liquide
<1 μs	Incompatible	Incompatible

TABLEAU 1.3 | Résumé des théories des bulles

2.3.1.1.1 Théorie des bulles thermiques : pulses > 10 μ s

Les bulles gazeuses invoquées peuvent être générées par des phénomènes thermiques, et plus particulièrement par vaporisation ou par chauffage localisé des aspérités situées à l'électrode [13]. Cette vaporisation est issue de la création puis de l'injection de charges contribuant à l'effet Joule localisé au voisinage de l'électrode. Les mécanismes de création de charges sont détaillés dans la partie dédiée 2.3.1.4.

Dans le cas où le liquide choisi est très conducteur, le courant pourra aisément y circuler et provoquer son ébullition. L'ionisation aura lieu dans la bulle de vapeur formée initialement proche de l'électrode, amenant à l'observation de décharges partielles et donc à une croissance supplémentaire de cette bulle. De plus, le liquide étant fortement conducteur, d'autres bulles de vapeur pourront aisément se former dans le gap inter-électrodes et éventuellement fusionner pour former un pont gazeux connectant les deux électrodes et amenant au claquage. Ce mécanisme est appelé électrothermique et est prédominant pour des pulses longs combinés à une conductivité électrique élevée [91]. On notera l'importance du mécanisme de saut de proton (*proton hopping*) assurant en partie la conduction au sein de la phase liquide dans le cas spécifique de l'eau. Le mécanisme électrothermique est donc associé à un dépôt d'énergie globale dans tout le gap, et non uniquement localisé au voisinage de l'électrode (le liquide boue dans son intégralité).

Dans le cas où le liquide est de conductivité moindre, les phénomènes seront différents. Des décharges partielles se développent dans la bulle initialement formée à l'électrode lorsque cette dernière a atteint la taille requise, d'une manière similaire à celle observée dans les gaz. Sous l'effet de ces décharges partielles et des contraintes électrostatiques régnant sur la bulle, des protrusions peuvent faire leur apparition à la surface de la bulle et cette dernière peut se déformer. Ces protrusions servent alors d'électrode fictive pour l'initiation de la décharge dans le liquide, le champ électrique y régnant étant fortement amplifié [76].

2.3.1.1.2 Théorie des bulles préexistantes : pulses \sim 1 μ s

Des bulles peuvent être préexistantes dans le liquide qui contient naturellement des gaz dissouts avec une distribution aléatoire de bulles sub-micrométriques en équilibre⁹ [13]. Ces bulles, en particulier celles situées sur ou au voisinage de l'électrode, vont s'allonger sous l'effet de la contrainte électrostatique générée par le champ électrique. Cet allongement est rendu possible car la surface de la bulle n'est pas neutre mais électriquement chargée, elle est donc déformée sous l'effet des forces de Coulomb. Les électrons injectés dans ces bulles pourront alors être accélérés par le champ électrique qui y règne (les mécanismes de création de charge sont

⁹ Cette distribution explique d'ailleurs en partie la ramification des figures de décharge.

explicités dans la partie dédiée 2.3.1.4). Ces bulles s'étant précédemment allongées, le libre parcours moyen des électrons a logiquement augmenté en leur sein, leur permettant d'atteindre les conditions nécessaires à l'ionisation par impact électronique et à l'apparition de décharges partielles. Sous l'effet de la déformation, le champ électrique aux pôles de la bulle augmente drastiquement, rendant possible l'injection de charges directement dans le liquide. La déformation de la bulle est également liée aux décharges partielles à la suite desquelles on peut observer des protrusions à la surface de la bulle, protrusions où le champ électrique est également fortement amplifié.

Ces microbulles servent donc de micro-sources de charges localisées, contribuant à la création du plasma et au déclenchement de l'avalanche dans le liquide. L'initiation d'un plasma dans une bulle de ce type est typiquement réalisée sur une échelle de temps de l'ordre de la microseconde [13], ce mécanisme est donc compatible avec des pulses de cette durée.

Le même mécanisme s'appliquera dans le cas de bulles issues de gaz emprisonné dans les pores de la surface de l'électrode. En effet, c'est une fois de plus l'électrostriction qui sera responsable de la croissance de ces bulles hors de leur pore, ce mécanisme réduisant la pression du liquide et déplaçant de fait le ménisque vers l'extérieur du pore. On se retrouve alors dans des conditions identiques à celles précédemment citées (bulles situées sur ou au voisinage de l'électrode).

On notera que des bulles peuvent également être directement formées par ce phénomène d'électrostriction mais que leur temps de vie est trop court ($\sim 10^{-8}$ s) pour y observer un phénomène d'avalanche pour des pulses microsecondes et supérieures, les électrons libres requis à l'initiation n'ayant pas le temps de se former [49], [92].

2.3.1.1.3 Théorie de la micro-explosion : pulses nanosecondes

Pour des champs électriques intermédiaires de l'ordre de 10^5 - 10^6 V/cm, typiques des pulses nanosecondes en gap submillimétrique, l'intensité du champ électrique à l'électrode atteint des valeurs rendant possible l'ionisation directe d'atomes aux alentours de l'électrode par émission d'électron depuis le liquide (effet tunnel à l'interface, cf. 2.3.1.4) [74].

Il a été montré que des micro-explosions à l'électrode sont provoquées par une concentration en énergie courte et intense sur un micro-volume d'une électrode métallique immergée dans un liquide diélectrique peuvent être la source d'émission d'électrons explosive (EEE) [93]. L'EEE est en fait une émission de thermoélectrons en provenance des régions de la cathode chauffée à haute température par les micro-explosions. Ces émissions discrètes de « portions » d'électrons (i.e. ces micro-explosions) sont appelées « ectons », nom aujourd'hui également employé pour décrire ce mécanisme, mécanisme favorisé pour des rayons de courbure d'électrode faibles et des distances inter-électrodes submillimétriques.

2.3.1.2 Théorie de l'ionisation directe : pulses sub-nanosecondes

Avant d'explicitier cette théorie, il est utile de rappeler en quoi la formation d'une avalanche électronique par ionisation directe du liquide est peu probable (mais pas impossible !). D'une part, les électrons libres sont généralement absents dans les milieux denses que représentent les liquides. Même s'ils étaient présents, ces derniers seraient, dans le cas des liquides polaires

(*i.e.* l'eau), solvatés¹⁰ quasi-instantanément (~ 1 fs), leur temps de vie étant alors de l'ordre de la picoseconde [94], [95]. D'autre part, la région de champ électrique intense située à l'interface de l'électrode métallique est spatialement fine et les sections efficaces de collision très élevées, empêchant les électrons d'atteindre l'énergie cinétique critique nécessaire à l'ionisation directe des molécules liquides de par leur très court libre parcours moyen¹¹ [48].

La théorie de l'ionisation directe du liquide est en fait très similaire à celle développée dans les gaz au sein des parties 1.2.3 à 1.2.5. Elle correspond à une accélération des électrons solvatés sous l'influence d'un champ électrique très intense. Ces électrons vont alors rentrer en collision avec les molécules du liquide et les ioniser (ou les dissocier) créant ainsi de nouveaux électrons solvatés jusqu'à atteindre la densité critique nécessaire à la propagation de l'avalanche électronique puis finalement au claquage du gap. L'ionisation directe est possible pour des pulses extrêmement courts de l'ordre de la picoseconde, le champ électrique alors généré (~ 220 MV/cm) étant compatible avec une ionisation directe des molécules du liquide [97]. Cependant, ces conditions extrêmes ne sont pas les plus courantes et on observe plus couramment l'utilisation de pulses intermédiaires de l'ordre de la nanoseconde. Pour de telles durées, il a été montré pour l'eau à l'aide de simulations Monte Carlo que l'ionisation directe ne permettait pas d'expliquer l'initiation de la décharge [98], [99], mais qu'une distribution aléatoire de microbulles préexistantes au sein du liquide le pouvait (cf. 2.3.1.1.1). De manière plus générale, il est admis que l'existence d'une région de faible densité est requise pour l'initiation de la décharge [44], [98], [99]. Cette réduction de densité pourra se faire dans le cas de l'eau par exemple selon trois mécanismes : vaporisation locale, décomposition moléculaire ou effets mécaniques [96].

2.3.1.2.1 Théorie de Lewis : formation de cracks

Cette théorie, développée pour l'eau, repose sur le fait qu'une région de faible densité peut être créée via la formation d'un « crack » analogue aux fissures formées dans les solides [100] sous l'effet de la contrainte électrostatique, contrainte qui va influencer les propriétés cohésives du liquide.

En effet, une grande partie du volume des molécules d'eau liquide est en fait constituée de vide (rapport du volume de la molécule par rapport à l'espace occupé par les atomes la constituant : 0,49 [101]). Sous l'effet de la contrainte électrostatique, contrainte mécanique pondéromotrice dérivée du champ électrique, le liquide va s'ouvrir à la manière d'une fermeture éclair connectant ainsi les « trous » sub-microscopiques présents ou précédemment formés¹² par la force d'électrostriction dans le liquide, créant lesdits « cracks ». Les électrons seront alors accélérés dans ces régions de faible densité suffisamment longues pour leur permettre d'atteindre l'énergie nécessaire au déclenchement de l'ionisation. Le streamer créé sera alors essentiellement confiné au sein de la fissure formée. Ces cracks mesurent typiquement 10^{-7} mètres et leur création nécessite un champ d'environ 10^8 V/m [13].

¹⁰ Un électron est dit solvaté lorsqu'il est capturé au sein d'un puit de potentiel formé par des clusters de molécules d'eau (six en général) [13].

¹¹ Cet effet est renforcé par les collisions élastiques isotropes prédominantes à faible énergie, ces dernières randomisant les moments et rendant difficiles l'atteinte de l'énergie seuil pour l'ionisation [96].

¹² Essentiellement formés par le réarrangement de l'orientation des dipôles.

Ce mécanisme est particulièrement adapté pour des pulses sub-nanosecondes (jusqu'à la nanoseconde), pour lesquels le liquide peut être considéré comme un solide. En effet pour des pulses plus longs, la pression hydrodynamique s'oppose à l'effet de l'électrostriction, empêchant les trous et les cracks de se développer et d'atteindre une taille critique. Pour des pulses plus courts (picosecondes) ce mécanisme n'est également plus effectif, la décharge s'initiant directement dans le liquide par ionisation par impact sans observer de changement de phase ou la formation de trous. Cependant, ce mécanisme est difficilement vérifiable expérimentalement au vu de la résolution nécessaire aux diagnostics optiques [13].

2.3.1.2.2 Théorie de l'électrostriction : formation de nanopores

Récemment, un mécanisme impliquant un claquage à travers la formation de nanopores a été proposé [102], [103] pour expliquer l'initiation de la décharge dans le cas de pulses sub-nanosecondes.

Pour des champs électriques intenses typiques des pulses sub-nanosecondes, une pression d'électrostriction fait son apparition dans le liquide (comme dans le cadre de la théorie de Lewis). Sous l'effet de la pression négative provoquée par cette onde, le liquide est déformé et des discontinuités font leur apparition à l'échelle moléculaire : les nanopores. Ces nanopores diffèrent des bulles dans le sens où ils représentent une rupture dans le liquide de plus petite taille que les bulles [91]. Si le champ électrique local est suffisamment important, on pourra avoir développement du streamer dans ces nanopores. Les électrons présents dans ces nanopores pourront alors être accélérés pour ioniser l'eau à leur interface et déclencher une avalanche électronique entre les nanopores. Pour que ce mécanisme puisse avoir lieu, il faut que le temps de montée du pulse soit inférieur à la pression d'équilibrage à l'électrode puisque cette dernière détermine le temps de vie des nanopores [102]. La principale différence avec la théorie des cracks de Lewis est que le streamer généré ne sera pas confiné dans la fissure induite. Cependant, on peut affirmer que ces deux théories sont très proches, la distribution des nanopores étant directement reliée à la formation des cracks et des trous sous l'effet de la force d'électrostriction.

2.3.1.3 Mécanismes complémentaires de formation des régions de faible densité

Les mécanismes et les théories associées à la formation des régions de moindre densité (et donc à la création de charges) sont nombreux. Certains ont été détaillés au sein des parties 2.3.1.1 et 2.3.1.2, mais ils sont en général couplés à d'autres mécanismes contribuant également à la génération de charges. En effet les auteurs proposent généralement un ou plusieurs mécanismes issus d'observations sur leur propre système de décharge, observations qui ne seront généralement pas applicables d'un système à un autre à cause de la grande disparité des paramètres expérimentaux [48], [104]. Nous ne citerons par la suite que les mécanismes publiés et acceptés dans la littérature sans prétendre à une complète exhaustivité, et en s'intéressant particulièrement à leur condition d'existence.

L'ionisation et la dissociation moléculaire assistées par champ électrique (*field-assisted ionization and molecular dissociation*) [105] sont également invoqués. Ces processus ne requièrent pas la présence d'électrons germes (comme c'est le cas pour l'ionisation par impact par exemple) et sont entièrement contrôlés par le champ électrique, ils sont donc essentiellement présents dans les

régions de fort champ au voisinage de l'électrode lorsqu'ils sont impliqués dans l'initiation. Le principal défaut de ces processus est qu'ils reposent sur la théorie Zener initialement développée pour les solides semi-conducteurs à structure cristalline [104], et manque actuellement de données théoriques pour les liquides. L'ionisation assistée par champ électrique a par exemple été utilisée dans le cadre de décharges dans l'eau [106] ou dans les huiles de transformateur [107] pour expliquer l'origine de l'initiation de la décharge, la différence de mobilité entre les ions et les électrons créant une séparation de charge nette sur un temps caractéristique compatible avec celui l'initiation. On notera que ce processus sera bien plus important dans des situations de pressions élevées pour lesquelles la formation et l'existence de bulles gazeuses est fortement réduite [96].

Le mécanisme de dissociation ionique assistée par champ électrique est similaire à celui de l'ionisation et de la dissociation assistées par champ électrique. Il repose sur l'existence de paires d'ions neutres pouvant être dissociées en deux ions libres (H^+ et OH^- pour l'eau) sous l'effet du champ électrique intense, augmentant de fait la concentration de charges libres et donc la conductivité du liquide, favorisant ainsi le claquage du gap. Cependant, à cause de la faible mobilité des ions, la séparation de charge créée est trop lente vis-à-vis des temps caractéristiques d'initiation du streamer. Dans le cas de l'eau, il a été montré que ce mécanisme n'amenait pas à l'initiation du claquage pour un champ électrique inférieur à 6,6 MV/cm [108]. Ce processus aidera donc plus la phase de propagation que celle d'initiation [104], et contribuera à l'augmentation de la conductivité du liquide.

2.3.1.4 Mécanismes d'injection de charge

Une des principales difficultés reste de déterminer la provenance initiale de l'électron germe nécessaire à l'initiation des principaux mécanismes précédemment détaillés (à l'exception de l'ionisation assistée par champ électrique où l'électron est directement généré). Souvent, ces électrons sont supposés produits par des processus d'émission de champ (à l'interface métal-liquide ou à l'interface gaz-liquide pour les bulles¹³) ou plus généralement par des phénomènes d'émission se déroulant à l'interface métal-liquide (émission de Fowler-Nordheim, émission thermoionique, effet tunnel¹⁴) [68]. Ces processus d'injection de charge sont fortement dépendants de la double couche formée à l'interface de l'électrode [74] où le champ électrique pourra être fortement accru, comme il l'a été montré à travers des simulations Monte Carlo [109].

Un autre processus important pour la génération de charges internes est l'émission d'électrons Auger, discutée par Kao [110]. Ce processus est effectif à la cathode sous fort champ électrique et implique des électrons énergétiques issus de cette cathode par effet tunnel et/ou émission de champ. Une fois l'électron énergétique capturé par les molécules du liquide, au moins deux électrons énergétiques supplémentaires sont émis. Ce processus est également opérant aux interfaces gaz-liquide sous réserve qu'un électron énergétique ait été accéléré dans la phase gazeuse (*i.e.* la bulle) pour le déclencher. C'est un mécanisme de génération important qui est opérant quelle que soit la durée du pulse.

¹³ Dans le cas des bulles, l'émission peut-être rendue possible par la différence de constante diélectrique entre les deux milieux (liquide et gaz). C'est notamment le cas pour l'eau, liquide fortement polaire.

¹⁴ L'effet tunnel correspond au passage d'un électron froid du niveau de Fermi à la bande de conduction.

Finalement, Ushakov met en avant un mécanisme de décomposition des ions négatifs (impuretés électronégatives), essentiellement l'eau et l'oxygène dans le cas des liquides diélectriques, sous l'effet de la température, du champ électrique et des collisions avec des molécules de gaz neutres [74].

On notera que ces mécanismes d'injection de charge sont à associer à l'électrohydrodynamique (EHD). En effet l'injection de charges dans un liquide peut induire un écoulement EHD ayant pour effet de mettre en mouvement le fluide sous l'effet de la convection et donc jouer un rôle non négligeable dans les mécanismes de claquage lents [111].

2.3.2 Processus de propagation

La propagation des streamers se fera essentiellement à travers trois types de processus [74] :

1. Electrothermique (très lent)
2. Lent subsonique
3. Rapide supersonique

Ces processus sont associés aux modes de propagation décrits au sein de la partie 2.2 et sont basés sur les mêmes mécanismes que ceux présentés dans le cas de l'initiation au sein de la partie 2.3.1. La propagation du streamer se fait le plus souvent par une combinaison de ces différents mécanismes. Selon les transitions entre les différents modes de propagation¹⁵ lors du déplacement du streamer, on observera une différence systématique dans les mécanismes physiques associés. Si les conditions nécessaires à la propagation ne sont plus respectées avant la connexion des deux électrodes et au claquage subséquent, *i.e.* si la valeur de champ électrique devient trop petite, le streamer arrête simplement de se propager et s'éteint, produisant dans certains cas une chaîne de microbulles se dissolvant rapidement dans le liquide après avoir subi quelques rebonds [54], [112].

Le mécanisme de propagation électrothermique est similaire à celui de l'initiation et est réservé aux conductivités très importantes (plusieurs mS/cm) [49]. Une fois le liquide en ébullition aux alentours de l'électrode, chauffé par le courant de conduction majoritairement porté par les ions, des bulles se forment et des avalanches électroniques générant par la suite l'ionisation se déclenchent en leur sein. Cette ionisation génère une source localisée de chaleur et renforce le courant ionique, étirant alors le canal gazeux créé en direction de l'électrode opposée. Ce mécanisme thermique de propagation par vaporisation à la tête du streamer a été confirmé par le travail de Lisitsyn *et al.* [113].

Le mécanisme de propagation subsonique est quant à lui associé à la théorie des bulles et est donc, comme pour l'initiation, un processus multiphasique. C'est un mode de propagation lent pour lequel les streamers possèdent des vitesses de l'ordre de quelques 100 m.s⁻¹. Il est caractérisé par l'apparition de pulses de courant répétitifs liés aux décharges partielles successives prenant place dans les bulles : la propagation ne se fait alors plus de manière continue mais de manière séquentielle [76], [114]. Ce mécanisme est causé par le développement de processus d'ionisation dans une phase gaz-vapeur, *i.e.* une bulle, puis par l'injection rapide et répétée d'énergie électrique

¹⁵ Transformation d'un streamer primaire en streamer secondaire ou inversement dans le cas de l'eau par exemple.

(électrons chauds) dans le liquide adjacent, entraînant son chauffage puis sa vaporisation [74]. Cette injection de charge dans le liquide est provoquée par les décharges partielles prenant place au sein des phases gazeuses, décharges à l'origine de l'apparition des multiples pics de courant. On notera que la pression d'électrostriction jouera elle aussi un rôle sur la croissance et la déformation probable de la bulle [54]. La décharge pourra alors se propager de bulle en bulle, qu'elles soient préexistantes, artificiellement créées ou nucléées durant la décharge, comme Babaeva et Kushner l'ont montré à l'aide d'une simulation numérique [115].

Le mécanisme de propagation supersonique est associé à l'ionisation directe du liquide et concerne majoritairement les décharges positives (en provenance de l'anode), faisant clairement allusion à la théorie explicitée en 2.3.1.2 : l'ionisation directe du liquide. Il s'applique pour des streamers supersoniques dont les vitesses sont de quelques dizaines à quelques centaines de kilomètres par seconde. Ce mode de propagation est dit « continu » de par la caractéristique du signal de courant associé [76], [114]. Des électrons sont générés en amont de la tête du streamer par auto-ionisation (*i.e.* ionisation assistée par champ électrique). Sous l'effet du champ électrique ces électrons bougent en direction de la tête du streamer chargée positivement, laissant derrière eux une nouvelle charge d'espace positive. Les mouvements des porteurs de charge (sous l'effet d'un fort champ électrique) étant source de libération d'énergie thermique, le liquide passe dans un état supercritique avec la formation de centres gazeux à haute température et haute pression. Au vu des conditions extrêmes régnant dans ces centres gazeux, ces derniers subissent une expansion supersonique accompagnée de la génération d'une onde de choc provoquant la diminution de la pression et de la température : un canal gazeux est créé. Ce canal gazeux s'étend alors radialement de manière subsonique (~ 200 m/s), limité par l'inertie du liquide, avant de s'effondrer sur lui-même en créant une chaîne de microbulles. Lorsqu'il se propage le filament gazeux prend alors une forme conique allongée, ce qui est confirmé expérimentalement par Lesaint [54]. Ce dernier développe d'ailleurs un modèle thermo/mécanique relativement simple permettant d'expliquer ce processus de propagation en faisant le parallèle avec une source de chaleur en mouvement (figure 1.4). Dans cette description, la pression et la température du gaz ne sont pas en équilibre avec le liquide environnant et ne sont pas non plus uniformes le long du filament, leur maximum étant situé juste derrière la tête du streamer.

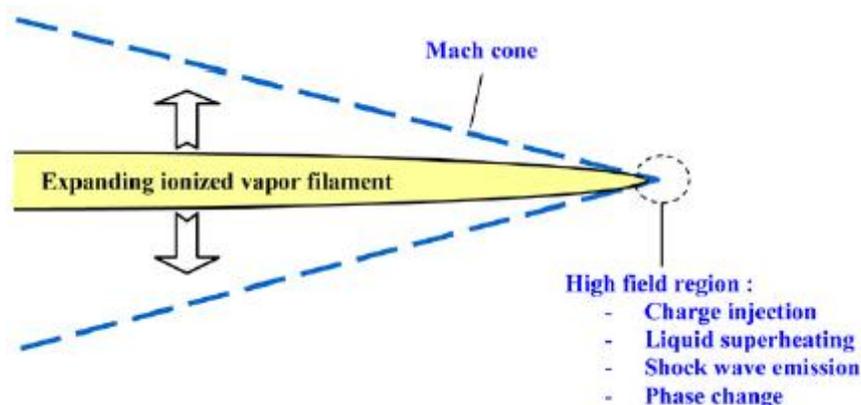


FIGURE 1.4 | Vue schématique de la propagation d'un streamer supersonique. Reproduit à partir de [54].

On notera que d'autres effets participent également à ce processus, comme l'ionisation par impact électronique derrière la tête du streamer et dans le canal gazeux, la recombinaison ou encore la diffusion des porteurs de charges par exemple [74].

La complexité dans l'étude de la propagation des streamers en milieu liquide réside dans le fait que les trois mécanismes généraux présentés ici ne sont pas disjoints. En effet, on pourra observer des mécanismes de propagation combinés ou encore des transitions d'un mécanisme à un autre (subsonique vers supersonique le plus souvent) [74]. Cette phase reste encore aujourd'hui la moins comprise et la moins connue. Afin d'avoir une vue précise des processus de propagation dans les liquides diélectriques, le lecteur est renvoyé aux revues d'Ushakov [74], Béréal *et al.* [69], [116], Kolb *et al.* [44], et Babaeva *et al.* pour les systèmes gaz-liquide (*i.e.* les bulles) [91]. Pour la propagation des streamers primaires et secondaires dans l'eau spécifiquement, objet de ce manuscrit, le lecteur est renvoyé aux très bons articles et aux références s'y trouvant de Fujita *et al.* [76], [77], [81], Li *et al.* pour le mode subsonique [78], Kumagai *et al.* pour les streamers négatifs [83], ainsi qu'aux revues citées ci-dessus.

2.3.3 Claquage et dynamique de post-décharge

Lorsqu'un streamer atteint la contre-électrode, il produit une étincelle transitoire similaire à celle observée dans les gaz. Cette étincelle constitue un canal de plasma gazeux hautement conducteur. Lorsque cette étincelle est obtenue de manière continue, on parle alors d'arc et on passe dans le domaine des décharges thermiques. Dans le cas où les décharges de type étincelle ou arc veulent être évitées, il est possible de jouer sur certains paramètres expérimentaux à la manière des décharges couronnes dans les gaz, à savoir : la durée du pulse, la distance inter-électrodes, la configuration des électrodes et la conductivité (une augmentation de la conductivité réduit la taille du streamer) [48].

Cette connexion créée entre les deux électrodes influence fortement les signaux électriques de la décharge. Elle provoque une chute brutale de la résistance du canal gazeux formé, induisant une forte augmentation du courant et une chute brutale de la tension [117]. Le flux d'électrons énergétiques parcourant alors le canal va exciter les espèces en présence et engendrer une émission lumineuse intense sous l'effet de la température, des désexcitations radiatives ou encore des recombinaisons électrons-ions. Au vu de la grande quantité d'énergie ainsi injectée, des effets hydrodynamiques font leur apparition et des ondes de pression sont alors générées [118]. Si la vitesse d'expansion du canal gazeux est supersonique, c'est une onde de choc qui sera générée [119].

Lorsque le chauffage par effet Joule cesse dans le canal, c'est-à-dire lorsque le courant fourni par le circuit électrique externe tombe à zéro, la pression dans la cavité gazeuse est supérieure à la pression hydrostatique du liquide. De par cette différence de pression, la cavité va continuer son expansion radiale jusqu'à ce que sa pression interne diminue suffisamment pour s'équilibrer avec celle du liquide. Cependant, le liquide possède une inertie (et donc un moment) non nul le mettant en mouvement vers l'extérieur du canal. L'expansion de la cavité continuera donc tant que l'intégralité de l'énergie cinétique mise en jeu devienne stockée sous forme d'énergie potentielle dans le liquide [120]. La pression dans la cavité devenant inférieure à la pression hydrostatique du liquide, on observe alors un effondrement violent de la cavité. Lorsqu'elle

atteint son volume minimal, sa pression interne devient supérieure à celle du liquide environnant une nouvelle fois grâce à l'inertie de ce dernier : un nouveau pulse de pression est alors généré. Il est courant d'observer une succession de ces cycles d'expansion et d'effondrement, l'énergie des pulses acoustiques générés diminuant avec le nombre de répétitions [121]. Cette dynamique d'oscillation est très proche de celle décrite par l'équation de Rayleigh-Plesset décrivant l'oscillation d'une cavité gazeuse dans un liquide (cf. Chapitre 3).

3 Modélisation des plasmas générés dans ou en contact avec un milieu liquide

La modélisation des plasmas en interaction avec des liquides est devenue incontournable dans la compréhension des phénomènes physico-chimiques induits. En effet, il existe peu de diagnostics et ces derniers restent difficiles à mettre en place. La modélisation permet donc de combler un manque de compréhension fondamental des phénomènes via l'identification et la compréhension des mécanismes mis en jeu en vue de l'optimisation des procédés impliqués. Ces modélisations font cependant face à un défi de taille : la grande diversité des échelles spatiales et temporelles rendant l'intégration numérique difficile [2]. Une autre difficulté réside dans la manière dont vont se transporter les espèces de la phase gazeuse à la phase liquide et inversement. On distingue généralement pour cela trois zones : une phase gazeuse, une interface et une phase liquide. L'objectif des modèles réside essentiellement dans la caractérisation des espèces chimiques, beaucoup de travaux ont donc été effectués en ce qui concerne l'aspect chimique mais moins pour l'aspect physique. Je vais donc rapidement présenter dans un premier temps les travaux relatifs à la simulation de la physique des décharges puis dans un deuxième temps la partie cinétique chimique des décharges.

3.1 Physique des phénomènes de décharge

Nous nous intéressons dans cette partie à la physique de la décharge, comprenant leur initiation et leur propagation. Les équations et les modèles utilisés seront semblables que le plasma soit généré directement dans le liquide ou dans une phase gazeuse en interaction avec le liquide, comme les décharges effectuées à la surface d'un liquide ou dans une bulle de gaz immergée.

3.1.1 Les différents types de modèles

Selon ce qu'on souhaite modéliser, il est possible d'utiliser des modèles allant des modèles particuliers (dynamique moléculaire, Monte Carlo, *particles in cell*) aux modèles fluides hydrodynamiques aussi bien 0D ou 1D que multidimensionnels. Ces modèles étant d'ores et déjà bien décrits dans la littérature [122], [123], nous rappellerons ici uniquement les grands principes qui les gouvernent.

3.1.1.1 Modèles particuliers

Les modèles particuliers sont basés sur des méthodes statistiques. Le principe est de suivre un certain nombre de particules pour étudier le comportement de l'ensemble de la population.

Les modèles de dynamique moléculaire permettent de simuler l'interaction entre des atomes au cours du temps grâce au calcul des positions et des vitesses de ces derniers. Il y a tout d'abord la dynamique moléculaire classique où l'on résout l'équation de Newton et où les forces d'interaction sont calculées à l'aide de potentiels d'interaction souvent empiriques tels que ceux de Lennard-Jones, Morse, Buckingham, Molière ou encore dans le cas le plus simple un potentiel de type sphères dures. Elle permet d'étudier des systèmes contenant plusieurs milliers de particules mais les phénomènes liés aux électrons sont masqués dans les potentiels empiriques. Il

y a ensuite la dynamique moléculaire quantique (*i.e.* ab-initio) où l'on résout l'équation de Schrödinger. Les électrons sont alors pris en compte et les forces sont calculées à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Cette méthode est la plus juste puisqu'il n'est pas nécessaire de faire d'hypothèses mais elle demande un nombre de calculs importants, elle est donc réservée à des systèmes de quelques dizaines d'atomes.

Les modèles de type Monte Carlo permettent de modéliser des collisions en suivant la trajectoire et la vitesse de chaque particule en fonction du temps sans hypothèses simplificatrices fortes. Ce type de modèle est couramment utilisé en phase gazeuse mais l'est beaucoup moins dans les liquides. La raison principale est liée à l'absence de données, notamment les sections efficaces de collision. Ces dernières sont bien mieux connues en phase gazeuse qu'en phase liquide où la densité est bien plus importante et donc les sections efficaces plus compliquées à déterminer.

Les modèles de type PIC (*i.e.* *Particle In Cell*) permettent de résoudre l'équation de Boltzmann sans hypothèses trop fortes dans le but d'obtenir la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) dans le cas de plasmas peu collisionnels¹⁶, la FDEE n'ayant alors pas de forme prédéfinie. L'objectif est de simuler les trajectoires de particules individuelles chargées (ions, électrons) représentatives de la population totale en interaction avec les champs électriques et magnétiques. Pour cela, au lieu de suivre chaque particule individuellement, on va suivre un paquet de particules appelé super-particule (10^4 par exemple) qui représente statistiquement toute la population.

3.1.1.2 Modèles fluides hydrodynamiques et couplage

La dérivation de ces modèles est basée sur les moments de l'équation de Boltzmann qui fournissent les équations de conservation macroscopiques. Le moment d'ordre 0 nous donne une équation de continuité de la masse, le moment d'ordre 1 une équation de quantité de mouvement (pour le transfert de moment), le moment d'ordre 2 une équation d'énergie totale [122]. Ce sont ces équations, correspondant à un modèle fluide hydrodynamique, qu'il est nécessaire de résoudre.

Les équations de continuité permettent de résoudre le bilan de masse des espèces et d'en déterminer les concentrations. Elles contiennent tout d'abord un terme source réactionnel, *i.e.* le taux de production net des espèces par toutes les réactions chimiques, ainsi qu'un terme représentant le flux des espèces (spatialement dépendant). Le terme de flux représente le transport des espèces pouvant inclure la diffusion via la loi de Fick (par gradient de densité), la diffusion liée au champ électrique, la convection, l'électro-convection, le transport par rayonnement, la diffusion thermique ou encore la diffusion par gradient de pression. Une équation de quantité de mouvement doit alors en toute rigueur être résolue pour chaque espèce.

Il est cependant possible de faire des hypothèses simplificatrices comme celle de dérive-diffusion. Cette hypothèse est couramment utilisée lorsque la longueur de Debye est du même ordre de grandeur que la dimension caractéristique du système et lorsque la température des ions est supposée en équilibre avec celle du gaz. Dans le cadre de cette hypothèse, on ne considère

¹⁶ Lorsqu'on est en présence d'un plasma très collisionnel, la fonction de distribution en énergie des électrons correspond à une distribution de Maxwell.

que la diffusion fickienne et la diffusion liée au champ électrique. Ce terme de flux peut alors être simplifié selon la catégorie d'espèce mise en jeu. Pour les électrons, l'hypothèse de dérive-diffusion est justement couramment utilisée. Elle permet de s'affranchir de la résolution de l'équation de quantité de mouvement, mais elle n'est valable que pour des plasmas collisionnels. Pour les ions, le flux comporte les mêmes termes que pour les électrons (dérive + diffusion fickienne) avec en plus un terme d'inertie prenant en compte le transport spatial du moment. En toute rigueur, il est donc nécessaire de résoudre l'équation de quantité de mouvement pour les ions. Cependant, il est possible de faire, comme pour les électrons, l'hypothèse de dérive-diffusion en remplaçant le champ électrique par un champ électrique effectif vu par chaque ion. Finalement pour les neutres, on considère une diffusion purement fickienne de par leur masse importante qui rend leur mouvement insensible au champ électrique.

L'équation de conservation de l'énergie comporte elle aussi plusieurs termes. On prend en compte la variation temporelle de la densité de puissance, la densité de puissance gagnée ou perdue à cause des phénomènes de dérive et de diffusion (*i.e.* le flux d'énergie emporté par chaque espèce par convection), la densité de puissance transférée par le champ électrique et celle perdue à travers les collisions. Les phénomènes collisionnels sont explicités à la partie 3.2.1.1 concernant la réactivité chimique. On résout généralement une équation de conservation pour l'énergie électronique et une pour les lourds (comprenant les neutres et les ions qu'on considère souvent thermalisés à la température de gaz) afin d'obtenir les températures électronique et de gaz.

Les éléments chargés créent un champ de charge d'espace lors de leur diffusion. En effet, ions et électrons ne diffusent pas à la même vitesse de par leur différence de masse. Il convient de coupler les équations précédemment citées avec l'équation de Poisson pour résoudre ce champ électrostatique afin de remonter au champ électrique induit. Dans le cas où le plasma est généré par une source micro-onde, il faudra également coupler aux équations précédentes les équations d'électromagnétisme de Maxwell [124].

Cette approche ayant été adoptée dans le cadre de ce travail de thèse, les équations correspondantes seront décrites plus en détail au sein du Chapitre 4.

3.1.2 Plasma généré dans le liquide

Les processus d'initiation et de propagation des plasmas générés directement dans les liquides sont, comme mentionné au sein de la partie 2.3.1.2 (*Théorie de l'ionisation directe : pulses sub-nanosecondes*), encore mal compris [2] et peu de modèles existent à ce jour.

Pour évaluer la théorie de l'ionisation directe du liquide, Joshi *et al.* [99] utilisent un modèle de type Monte Carlo (MC). Ils montrent à travers leur modèle que l'ionisation directe du liquide ne permet pas l'initiation de la décharge en l'absence de (micro) bulles dans le cas de pulses de l'ordre de la centaine de nanosecondes. On peut noter que Qian *et al.* [98] utilisent ensuite les paramètres de transport fournis par le modèle MC au sein d'une simulation 2D avec hypothèse de dérive-diffusion mettant en avant un modèle d'initiation de la décharge basé sur l'existence de microbulles, modèle où l'eau est représentée comme un milieu continu. Les résultats qu'ils obtiennent tendent à montrer que les plasmas induits par de telles décharges seraient générés dans une phase gazeuse en interaction directe avec le liquide, une (micro)bulle.

La théorie de l'ionisation directe a également été évaluée par Aghdam et Farouk dans le cas de pulses de l'ordre de la nanoseconde [125], théorie couplée avec l'équation de Poisson, où les auteurs s'intéressent particulièrement à la variation de densité du liquide sous l'effet du champ électrique, des charges et des forces leur étant associées. Le modèle montre qu'il y a formation d'une région de pression négative proche de l'électrode où le pulse est appliqué. Cette pression étant supérieure au seuil de cavitation, une région de faible densité d'une taille micrométrique se forme. La formation de cette région est essentiellement due à une combinaison de trois forces électriques : la force électrostatique qui agit sur les charges libres, la force de polarisation liée à la non-uniformité de la permittivité, et la force d'électrostriction pondéromotrice liée au gradient du champ électrique. L'ionisation au sein de cette cavité sera ensuite assurée par ionisation par effet de champ, la taille de ces régions étant trop faible pour que l'ionisation par impact électronique domine. Finalement, le point commun entre les deux théories développées est la présence d'une région de faible densité, qu'elle soit préexistante ou formée par cavitation.

3.1.3 Plasma généré dans une phase gazeuse en interaction avec le liquide

Il existe deux principaux types de plasma pouvant être générés dans une phase gazeuse en interaction avec le liquide : les plasmas générés à la surface de liquides et les plasmas générés dans une bulle de gaz directement au sein du liquide. Du point de vue de la modélisation, les plasmas générés dans une bulle immergée dans un liquide ou à la surface d'un liquide sont en principe semblables à ceux générés dans une phase gazeuse. Cependant pour les plasmas générés dans les bulles, il est nécessaire de connaître la pression et la taille de cette dernière, la pression étant déjà connue dans le cas de décharges à la surface d'un liquide (souvent à la pression atmosphérique). Dans le cas où la bulle est préexistante cependant, la pression et la taille sont des paramètres connus [126]. Pour de telles décharges, l'application d'un fort champ électrique amène à un couplage entre effets thermiques, électriques et hydrodynamiques (de par la présence d'une phase liquide).

3.1.3.1 Application aux décharges générées dans des bulles

Quelques exemples d'application inspirés de la revue de Tochikubo et Komuro sont présentés au sein de cette partie [123]. Le lecteur est renvoyé à cet article de revue pour de plus amples informations.

3.1.3.1.1 Initiation de la décharge

Concernant la physique de la phase d'initiation de ces décharges, peu de simulations ont été effectuées à ce jour. Afin d'étudier cette initiation, un modèle fluide couplé avec le potentiel électrique résolu via l'équation de Poisson est nécessaire. Babaeva *et al.* [126] ont été les premiers à présenter les résultats d'une telle simulation. Afin d'obtenir ces résultats, ils utilisent un modèle fluide hydrodynamique 2D avec la résolution d'une équation de transport pour les espèces neutres et chargées. Le potentiel électrique est résolu par l'équation de Poisson et la photo-ionisation est prise en compte. La bulle contient de l'air humide de composition connue. Le modèle montre que la transition entre l'avalanche électronique et la formation du streamer en champ électrique uniforme est déterminée par le champ appliqué, le produit $p \times R$ (pression dans la bulle \times taille de la bulle), ainsi que par la quantité et la répartition des charges initialement

présentes dans la bulle. Le modèle montre que les streamers ne se forment pas dans les bulles de petite taille, sauf si la bulle possède suffisamment de charges (préexistantes ou injectées). Cette étude permet donc au final d'estimer le nombre de charges minimal nécessaire pour le développement d'un streamer dans la bulle.

3.1.3.1.2 Propagation de la décharge

La propagation de la décharge se fait à travers la bulle de gaz préalablement existante. Le streamer pourra se propager le long de la surface de la bulle ou à travers cette dernière.

Le modèle de Babaeva et Kushner [115] fait état de la propagation d'un streamer dans une bulle (450-900 μm) de gaz ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}=55/15/30$) immergée dans un liquide. C'est un modèle axisymétrique à 2 dimensions incluant la résolution de l'équation de Poisson, des équations de transport pour les neutres et les chargés (résolues seulement dans la bulle), de l'équation de conservation de l'énergie électronique, et de l'équation de continuité du courant résolue dans le liquide. Ils prennent également en compte la photo-ionisation. L'évolution de la bulle due au champ électrique et au chauffage n'est pas prise en compte car la propagation du streamer dans la bulle se fait très rapidement. Les expériences montrent qu'un streamer peut se propager le long de la surface de la bulle ou à travers le volume. Ce modèle met en évidence que c'est la constante diélectrique du liquide qui détermine le chemin suivi par le streamer : pour un liquide avec une importante permittivité, la propagation se fait le long de la surface, alors que la propagation se fait selon l'axe de la bulle pour une permittivité faible. La permittivité de transition dépend de la tension, de la taille de la bulle et de la conductivité du liquide. Babaeva *et al.* ont aussi réalisé des simulations similaires pour le cas d'une bulle déformée qui est compressée, de forme ellipsoïdale et pouvant être en biais [127]. Sharma *et al.* [128] présentent une étude numérique d'une décharge streamer nanoseconde dans une bulle de gaz ($\text{He}/\text{H}_2\text{O}$) immergée dans l'eau. C'est un modèle 2D axisymétrique en coordonnées cylindriques. Le modèle montre que le streamer se propage le long de l'axe de la bulle pour des tensions positives appliquées faibles, et le long de la surface pour des tensions appliquées élevées.

Des auteurs du même groupe, Levko *et al.* [129], montrent qu'il est également possible d'utiliser une source MW pour générer des plasmas dans des bulles immergées, comme le montre leur modèle. Ce modèle présente une comparaison de la génération d'un plasma dans une bulle d'air immergée dans un liquide pour une décharge de type streamer et une excitation MW de 2,45 GHz. Levko *et al.* montrent que les décharges MW requièrent moins d'énergie et qu'elles génèrent un plasma plus dense avec une meilleure réactivité chimique et un plasma plus uniforme dans la bulle par rapport à des décharges générées par des pulses haute tension.

3.1.3.2 Application aux décharges générées à la surface d'un liquide

Les décharges générées à la surface d'un liquide sont en tous points identiques aux décharges générées dans une phase gazeuse unique. La différence réside dans l'interaction que le plasma aura avec le liquide à travers le choix des conditions aux limites. On peut séparer ces décharges en deux familles qui sont les décharges diffuses et les décharges filamenteuses. Ces décharges peuvent être représentées par différents types de modèles comme le modèle PIC/MCC de Gopalakrishnan *et al.* (couplé avec un modèle de transport 1D) [130], ou par des modèles fluides

[131]–[133]. Les décharges générées à la surface d'un liquide n'étant pas le sujet de cette thèse, le lecteur est renvoyé aux articles de revue de Tochikubo et Komuro [123] et Bogaerts [134] pour avoir plus de détails concernant ces modèles et pour en obtenir une liste plus exhaustive.

3.2 Réactivité chimique et transport

La plupart des modèles présentés jusqu'ici dans la partie 3.1 concernant la physique des phénomènes de décharge (initiation, propagation, décharges générées à la surface d'un liquide), hormis les modèles particuliers, traitent également du transport et de la chimie à travers les équations de conservation et leurs termes sources. Nous avons décidé de séparer la partie physique de la partie chimique car on s'intéresse plus particulièrement à la chimie et au transport dans le cadre de ce travail.

La réactivité chimique et le transport peuvent être séparés en trois régions distinctes. Il y a tout d'abord la réactivité et le transport au sein du plasma, la réactivité et le transport dans le liquide, et finalement la réactivité et le transport à l'interface plasma-liquide. Cela nécessite d'avoir trois mécanismes réactionnels distincts : un pour le plasma, un pour l'interface et un pour le liquide. Ces mécanismes réactionnels sont indépendants mais liés par le transport des espèces à l'interface.

La réactivité chimique dans les décharges est le plus souvent décrite par le biais de modèles fluides globaux, aussi appelés modèles 0D [135]. Ces modèles sont essentiellement valables pour des pressions de gaz assez fortes, là où les collisions et les réactions chimiques sont dominantes. Leur dérivation est basée sur les équations fluides, et l'avantage numérique de ces modèles réside dans le fait qu'il n'y a pas de résolution spatiale mais seulement temporelle. De tels modèles permettent alors une description des paramètres du plasma moyennés en espace comme les densités ou les températures avec une bonne résolution temporelle. C'est la raison pour laquelle ils sont utilisés pour la simulation de schémas cinétiques complexes comprenant beaucoup d'espèces et de réactions associées (parfois plusieurs centaines d'espèces et plus d'un millier de réactions) où l'on a un couplage très fort de tous les phénomènes. Ces constantes réactionnelles sont les données d'entrée les plus importantes, nous allons donc voir comment les obtenir.

3.2.1 Réactivité et transport en phase gazeuse

3.2.1.1 Réactivité chimique et phénomènes collisionnels

Les constantes de réaction en phase gazeuse sont souvent déterminées par la théorie cinétique des gaz, par des calculs de chimie quantique (calcul *ab-initio* de surfaces d'énergie potentielle), à partir de simulations de dynamique moléculaire ou encore expérimentalement. Ces constantes sont plutôt bien documentées mais les incertitudes sur celles-ci peuvent varier selon leur domaine de validité en température et en pression. On les trouve dans des bases de données telles que le NIST [136], Quantemol-DB [137], UMIST [138], [139], ou bien dans des revues comme celles de Tsang et Hampson [140] [141]. En revanche, lorsque l'on a besoin de constantes à des températures plus élevées, il est utile d'emprunter des valeurs au domaine de la combustion comme par exemple dans les revues de Baulch *et al.* [142]–[145] ou la base de données de Berkeley GRI-Mech [146] où les constantes possèdent une plus grande gamme de

validité en température. Ces constantes de réaction peuvent adopter plusieurs formes. Les plus courantes sont les dépendances de type Arrhenius et Arrhenius modifié. Par rapport à la forme classique, la loi d'Arrhenius modifiée comporte en plus une dépendance en température. Il existe également d'autres types de constantes comme celles de Troe qui sont dépendantes de la pression, ou encore d'autres formes plus exotiques.

Concernant les réactions électroniques, il est nécessaire de fournir les sections efficaces dont on peut trouver une compilation issue de nombreux articles dans la base de données LXCAT [147]. Malheureusement, peu de données sont disponibles concernant certaines espèces telles qu'OH, HO₂ ou H₂O₂ par exemple et les incertitudes sont alors plus élevées. Les coefficients des réactions électroniques sont ensuite obtenus en multipliant les sections efficaces, dépendantes de la température, avec la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE). Il existe deux modèles pour inclure les effets de la FDEE [123]. Le premier modèle est l'approximation du champ local (LFA en anglais) pour lequel les paramètres dépendants de la FDEE (mobilité et coefficient de diffusion électronique, constantes de réaction par impact électronique) sont calculés en fonction du champ électronique local réduit (E/N) avec l'équation de Boltzmann. Pour calculer l'équation de Boltzmann, le logiciel BOLSIG+ est très régulièrement utilisé [148]. Le second modèle calcule les mêmes paramètres électroniques dépendant de la FDEE que pour le premier modèle par la résolution de l'équation de Boltzmann mais cette fois-ci en fonction de l'énergie électronique moyenne locale, énergie obtenue par la résolution équation de conservation de la densité d'énergie électronique.

Les modèles décrivant la réactivité en phase gazeuse impliquent également la description des phénomènes collisionnels permettant le transfert de l'énergie des électrons vers les autres espèces. Il est courant de supposer que les électrons sont la seule espèce à absorber la puissance initialement fournie de par leur faible masse. Cette énergie est ensuite redistribuée de différentes manières. Il y a tout d'abord un transfert de l'énergie des électrons vers les lourds à travers les collisions élastiques (*i.e.* électron-lourd). Ce transfert dépend de la fréquence de collision (déduite des sections efficaces des collisions élastiques) et de la différence entre température des lourds et température électronique. De cette manière, les électrons perdent de l'énergie en augmentant la température des lourds. Les électrons perdent également de l'énergie à travers des collisions inélastiques. Ces collisions sont la source de la création d'espèces réactives et incluent les réactions d'ionisation, d'excitation, d'attachement ou encore de dissociation. Les collisions superélastiques, inverses des collisions inélastiques, permettent un chauffage des électrons par les lourds notamment par des processus de désexcitation. Pour calculer ces taux de transfert, il est nécessaire en plus des sections efficaces de connaître la fonction de distribution en énergie des électrons. Cette dernière est souvent approximée par une Maxwellienne si on se trouve à haute pression ou est calculée par les équations de Boltzmann (directement couplée ou résolue en avance et tabulée). Ces nombreuses collisions, bien qu'utiles pour générer une chimie riche, vont perturber le transport des espèces en réduisant leur libre parcours moyen. Il convient donc de résoudre le transport pour avoir connaissance des espèces pouvant être transportées jusqu'à l'interface.

3.2.1.2 Transport des espèces

Pour implémenter le transport des espèces gazeuses, on utilise principalement des modèles fluides 1D ou 2D. On considère que les espèces chargées sont en équilibre avec le champ local, hypothèse de base des modèles fluides. Le flux de chaque espèce est alors exprimé par une équation de quantité de mouvement, ce qui devient rapidement lourd à résoudre. Il est donc courant de décrire le transport dans un plasma en séparant le transport par dérive dû au champ électrique et le transport par diffusion dû à un gradient de densité. Il en découle deux hypothèses simplificatrices qui sont la diffusion ambipolaire et la dérive-diffusion (explicitée dans la partie 3.1.1.2).

La diffusion ambipolaire est principalement utilisée lorsque la longueur de Debye du système est très petite devant sa dimension caractéristique. Elle peut être vue comme une limite haute pression pour le transport des particules chargées. Elle décrit la diffusion des espèces chargées dans le cas de plasmas quasi-neutres. En effet, dans un plasma quasi-neutre, la diffusion des ions et des électrons mène à la création d'une charge d'espace. Les électrons diffusant plus rapidement que les ions de par leur faible masse et leur température plus importante, ils créent une charge d'espace de polarité positive menant à l'apparition d'un champ électrique. Ce champ va agir sur la diffusion des électrons en les ralentissant et sur celle des ions en les accélérant. Dans ces circonstances, le transport de ces deux espèces peut être décrit par un processus de diffusion avec un coefficient de diffusion commun appelé coefficient de diffusion ambipolaire. Ce modèle trouve ses limites si plusieurs ions ou des ions négatifs sont présents. Les coefficients de diffusion classiques nécessaires à l'obtention du coefficient de diffusion ambipolaire sont obtenus par la méthode de Chapman-Enskog [149], [150].

3.2.1.3 Application des modèles globaux aux décharges plasma

Les modèles globaux sont bien l'alternative la plus logique pour la simulation détaillée de chimie complexe. Ces modèles résolvent deux types d'équation : équations de continuité pour les espèces et équation de conservation de l'énergie pour la ou les températures. Généralement il y a au moins une équation de conservation concernant l'énergie électronique. La température des lourds étant souvent considérée comme égale à celle du gaz, il n'est pas nécessaire de résoudre d'équation de conservation les concernant : la température du gaz est calculée par une équation de conservation de l'énergie totale. Il est donc possible de tenir compte du déséquilibre thermique (modèles multi-températures). Les données d'entrée nécessaires au déroulement du calcul sont les caractéristiques physiques du système, le couplage en puissance et bien sûr une liste des espèces incluses et des réactions entre ces différentes espèces avec les constantes de réaction associées.

Plusieurs exemples d'utilisation en milieu gazeux (humides ou non) figurent dans la littérature, dont on trouve un résumé dans la revue d'Alves *et al* [122]. On y trouve des schémas réactionnels détaillés ou réduits concernant la formation d'ozone en air sec (30 espèces et 143 réactions) [151], la réactivité d'un mélange He/O₂ (16 espèces et 116 réactions) [152], d'un mélange He/air (59 espèces et 866 réactions) [153]. Il existe également différents schémas réactionnels incluant la présence d'eau en plus ou moins grande quantité, allant de l'impureté au composant majoritaire. On peut citer parmi eux les mélanges d'air humide [154]–[156], d'Ar/air/H₂O (84 espèces et 1880 réactions) [157] ou encore He/O₂/air/H₂O (59 espèces et 1048 réactions) [158], [159].

Cependant, il est bien moins courant d'avoir des schémas en eau pure, à l'exception de ceux de Saint *et al.* (7 espèces pour 5 réactions) [160], Mededovic et Locke. (8 espèces pour 36 réactions séparées en deux zones) [161], et plus récemment Luo *et al.* avec un mélange Ar/H₂O et H₂O pur (modèle semblable à [157]) [162]. Cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte où les décharges 100% H₂O sont encore trop peu modélisées d'un point de vue de la chimie réactionnelle, justifiant le développement d'un schéma cinétique exhaustif.

Ces schémas cinétiques sont ensuite utilisés dans différents types de plasma en vue d'applications variées. Ils peuvent être appliqués à des jets plasma [163], à des décharges RF [164], [165], des décharges dans des bulles [166], [167] ou encore dans le cas de décharges couronnes [154].

Si l'on souhaite utiliser un modèle 0D pour résoudre un schéma cinétique, il existe plusieurs codes, commerciaux ou libres, permettant de le faire. On peut citer parmi les plus connus GlobalKin [168], Quantemol-P [169], ZDPlasKin, PLASIMO [170] ou encore COMSOL [171]. Cependant, développer son propre modèle 0D permet une compréhension plus profonde des mécanismes physico-chimiques sous-jacents et offre une meilleure flexibilité.

3.2.2 Réactivité et transport en phase aqueuse

De la même manière que pour la phase gazeuse, il est nécessaire d'implémenter un modèle pour simuler la réactivité dans le milieu liquide. On résout pour cela les équations de continuité de la même manière que dans les gaz avec un terme représentant le transport et l'autre le terme source de réactivité chimique. Comme pour la phase gazeuse, il existe des modèles 0D où seule la réactivité chimique est représentée et des modèles 1D ou multidimensionnels où le transport est ajouté à la réactivité chimique.

3.2.2.1 Réactivité chimique

Comme pour la phase gazeuse, il est nécessaire de développer un schéma réactionnel fonctionnel pour la phase liquide. Malheureusement, les constantes de réaction dans le liquide sont bien plus délicates à déterminer. En effet, les liquides possèdent une densité bien plus importante que les gaz. De plus, les réactions y sont continuellement perturbées par la présence du solvant, souvent considéré comme un réservoir infini, et dépendent du pH (*i.e.* de la concentration en ions hydronium H_3O^+). Ce ne sont donc pas des réactions binaires ou ternaires (lorsque l'on est à haute pression) comme en phase gazeuse mais souvent des réactions multi-corps. De par ces différentes spécificités, il n'existe pas d'approche unifiée pour la dérivation des constantes [2]. Il est donc courant d'emprunter les constantes de réaction à d'autres domaines, notamment ceux de la chimie environnementale, de la sonochimie ou encore de l'électrochimie par exemple dans le cas de réactions non électroniques [172]–[174]. Pour ce qui est des réactions impliquant des électrons (solvatés car on est en milieu liquide), les constantes sont empruntées au domaine de la radiolyse [175], [176]. En effet bien que l'interaction des électrons hautement énergétiques avec le liquide environnant est relativement bien comprise, ce n'est pas le cas pour les électrons de moyenne énergie. Pour les électrons de faible énergie, peu de données sont disponibles concernant les sections efficaces de par la densité et la pression très importante des liquides rendant les mesures compliquées.

Les constantes sont souvent données pour des solutions tampons de pH connu et fixé. Afin de simplifier les dépendances des réactions multi-corps avec le solvant et le pH, il est courant de considérer H_3O^+ , OH^- et le solvant (H_2O ici) comme des réservoirs infinis. Ainsi, il est possible d'enlever la dépendance de ces espèces de densité constante de façon à réduire le nombre de corps dans la réaction. Dans le cas où la constante varie avec le pH, la dépendance avec l'ion hydronium ne peut pas être supprimée.

Une fois le schéma cinétique déterminé, on peut l'appliquer directement via un modèle global (*i.e.* 0D). La composition initiale du liquide doit pour cela être déterminée. En effet, des espèces y sont dissoutes et leur concentration peut être calculée par la loi de Henry qui stipule qu'à l'équilibre thermodynamique, la fraction molaire de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce l'espèce gazeuse sur le liquide. Dans de l'eau en contact avec l'air ambiant, on retrouve des espèces dissoutes telles que O_2 et N_2 . En fonction du pH initial de la solution, on sera également en présence des ions H_3O^+ et OH^- (en quantité égale si le pH est neutre, soit égal à 7). Finalement, il reste à fournir comme données d'entrée les flux d'espèces générées en phase gazeuse et pénétrant le liquide, qui doivent être obtenus à l'aide d'un autre modèle qui peut être aussi bien couplé que découplé du modèle liquide. Le modèle global nous permet alors d'obtenir l'évolution temporelle de la concentration des différentes espèces générées dans l'eau.

Une approche plus complète consiste à résoudre spatialement le transport par diffusion des espèces dans le liquide. Il est alors possible de remonter aux profondeurs de pénétration des espèces.

3.2.2.2 Transport des espèces

Le transport des espèces par diffusion au sein de la phase liquide utilise les mêmes équations que pour la phase gazeuse. Dans le cas des liquides, une hypothèse récurrente consiste à faire l'approximation que le réacteur est parfaitement mélangé. Cela signifie que le mélange convectif est suffisamment rapide pour que les espèces pénétrant dans le liquide soient directement mélangées. Cela permet donc de négliger les termes relatifs à la convection. La concentration des espèces est alors uniforme (dans tout le volume en 0D ou seulement selon l'axe perpendiculaire à l'axe de diffusion en 1D) dans la phase liquide. On obtient alors un modèle dit de pénétration permettant d'obtenir la densité des espèces en fonction de leur profondeur de pénétration dans la phase liquide. Cela permet de distinguer les espèces stables à temps de vie long comme H_2O_2 et O_3 des espèces plus réactives dont la profondeur de pénétration est plus courte et dont temps de vie est plus court également comme OH ou O par exemple. Les coefficients de diffusion dans cette phase liquide sont donnés par la théorie d'Eyring qui stipule qu'ils dépendent du rayon de la particule ainsi que de la température et de la viscosité du liquide [177].

3.2.2.3 Domaines d'application

Les modèles globaux et multidimensionnels, comme on l'a vu, ne sont pas réservés à la phase gazeuse et peuvent être étendus à la phase liquide. Van Gils *et al.* utilisent un modèle comprenant 30 réactions pour étudier les mécanismes d'inactivation bactérienne dans le liquide [178]. Hamaguchi *et al.* ont développé un modèle de 37 espèces et 111 réactions pour étudier le comportement des espèces réactives dans de l'eau pure exposée à un plasma à pression

atmosphérique, le plasma induisant de l'électrochimie dans la phase liquide [179], [180]. Liu *et al.* ont créé un schéma comprenant 58 espèces et 205 réactions pour leur permettre d'étudier la chimie prenant place au sein d'une solution saline activée par plasma [181]. Tian et Kushner s'intéressent quant à eux aux mécanismes de production de radicaux dans une fine couche d'eau recouvrant un tissu biologique [182], comme le font également Lietz et Kushner à partir d'un schéma comprenant 83 espèces et 448 réactions [183], et finalement Chen *et al.* à partir d'un schéma de 19 espèces et 84 réactions [133] où cette couche est appelée « biofilm ». La réactivité chimique générée par la décharge au sein de la phase aqueuse (ici l'eau liquide) est donc plutôt bien documentée. Cela permet aux différents auteurs de s'intéresser aux espèces à temps de vie long et aux espèces à temps de vie court ainsi qu'à la distance sur laquelle ces espèces vont se transporter dans le liquide. Cette profondeur de pénétration des espèces est notamment importante pour tout ce qui concerne les applications médicales [10].

3.2.3 Gestion de l'interface

L'interface est une zone clé dans la description des phénomènes de transport se déroulant entre la phase gazeuse et la phase liquide. Ce transport peut en principe s'effectuer aussi bien de la phase gazeuse vers la phase liquide qu'inversement. Cependant, les densités en phase gazeuse sont bien plus importantes que leur valeur d'équilibre dans le liquide, on observe donc principalement un flux du gaz vers le liquide. De plus, une fois dans le liquide, les espèces vont réagir et être converties en d'autres d'espèces. Leur densité dans le liquide reste donc faible et on continue à observer un flux du gaz vers le liquide. Le transfert des espèces du liquide vers le gaz pourra avoir lieu si une espèce est saturée dans la phase liquide, mais ce transfert est essentiellement associé à la vaporisation. En effet, la pression de vapeur du liquide est une source de diffusion des molécules composant le liquide (ici l'eau) vers le gaz. En toute rigueur, il existe donc une couche saturée en molécules de vapeur d'eau entre le gaz et le liquide. Cette couche est d'une importance primordiale car les espèces générées par le plasma vont réagir avec la vapeur d'eau de cette couche saturée intermédiaire avant de pénétrer dans le liquide [2], et certaines de ces espèces vont être adsorbées, l'adsorption étant définie par la variation d'énergie libre entre le liquide et l'interface. Des réactions pourront donc également avoir lieu avec les espèces adsorbées présentes dans cette couche. En toute rigueur, il est donc nécessaire d'implémenter un troisième schéma cinétique propre à cette couche intermédiaire lorsque cette dernière est prise en compte..

Il existe deux théories majeures permettant de décrire ce transfert : le modèle de couche et le modèle de pénétration [2]. Le modèle de pénétration ne prend pas en compte la couche limite gazeuse formée à l'interface. Il est supposé que cette interface est continuellement renouvelée sous l'effet de tourbillons (*i.e.* d'un mélange convectif). Cela implique qu'un bon mélange physique du liquide est nécessaire pour assurer ce renouvellement constant. La loi de Henry dicte alors la quantité de gaz dissoute dans le liquide proportionnellement à la pression partielle qu'exerce le gaz en question sur le liquide. On considère que les ions sont solvatés (*i.e.* dissouts) directement avec une probabilité égale à l'unité (*i.e.* le coefficient de collage est égal à 1). Concernant les neutres, la probabilité de leur dissolution est limitée par la différence de densité entre le gaz et le liquide selon les concentrations à l'équilibre données par la loi de Henry. Cette probabilité de réaction tend vers 0 lorsque les contreparties gazeuses et liquides se rapprochent

de l'équilibre thermodynamique. Dans le cadre d'un modèle 0D, un modèle de pénétration permet de remonter à la concentration des espèces dans la phase liquide. Il faut pour cela faire l'hypothèse du réacteur parfaitement mélangé ce qui implique que les concentrations obtenues sont moyennées dans tout le volume de liquide. Dans le cadre d'un modèle 1D, le modèle de pénétration permet de remonter à la concentration des espèces dans la phase liquide en fonction de leur profondeur de pénétration. Comme en 0D, l'hypothèse du réacteur parfaitement mélangé est nécessaire. Cependant, on considère le mélange parfait uniquement selon l'axe perpendiculaire à l'axe de diffusion, ce qui permet de remonter aux profondeurs de pénétration selon l'axe de diffusion. Ce modèle est le plus utilisé dans la littérature avec par exemple [133], [182], [184], [185].

Le modèle de couche suppose que les espèces gazeuses diffusent d'abord dans une couche limite adjacente au liquide composée d'espèces adsorbées et saturée en vapeur eau. Les espèces chargées et les radicaux vont donc s'accumuler dans cette interface, en faisant une zone hautement réactive. En plus de l'adsorption de certaines espèces, il est possible d'avoir de la chimisorption et de la physisorption. Concernant les électrons, ils peuvent soit réagir dans cette interface s'ils sont hautement énergétiques (réactions de dissociation, ionisation, ...), soit être adsorbés ou absorbés s'ils sont faiblement énergétiques. Les ions et les radicaux quant à eux réagissent dans cette couche de vapeur avant d'atteindre la surface du liquide. Il est donc important d'implémenter un schéma cinétique propre à cette interface. Cependant, il est nécessaire pour ce modèle que cette couche soit d'épaisseur suffisante pour que le transfert de masse puisse être considéré à l'état stationnaire et à vitesse constante, bien que ce transfert ne soit en réalité ni à l'équilibre ni en état stationnaire [133]. Contrairement au modèle de pénétration, le modèle de couche permet de tenir compte de la saturation des espèces dans l'interface pouvant induire un flux de l'interface vers le gaz. On notera qu'il existe également le modèle du double film [186] qui suppose que deux films exerçant une résistance au transfert existent à l'interface gaz-liquide, un film gazeux et un film liquide, et plus seulement une interface globale comme pour le modèle de couche.

Il est également possible d'observer la formation d'une double couche électrique (EDL en anglais) à la surface du liquide [131]. Cette EDL est composée de deux couches de charges parallèles. La première couche est composée d'ions adsorbés sur une surface (ici l'électrode), et la deuxième d'ions de signes opposés attirés par les forces de Coulomb, écrantant alors la première couche. Cela est vrai pour l'eau qui possède un temps de relaxation diélectrique fini induisant le chargement de sa surface. La composition chimique de cette couche dépend du champ électrique appliqué et de la différence de masse entre les ions présents dans le liquide. Cette double couche est composée d'une couche dense appelée couche de Helmholtz et d'une couche diffuse appelée couche de Gouy-Chapman [74]. Il est donc nécessaire de comprendre l'évolution spatio-temporelle de cette EDL, où le champ électrique est accru, afin de proprement représenter les interactions entre le liquide et la couche adsorbée.

Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'aborder les thèmes principaux de cette thèse en s'appuyant sur la littérature existante.

Nous avons dans un premier temps effectué quelques rappels sur les plasmas non-thermiques en phase gazeuse en exploitant la notion de déséquilibre qui régit ce type de plasma. Nous avons ensuite évoqué les décharges électriques en milieu liquide en rappelant le rôle des paramètres expérimentaux, la classification de ces décharges et finalement les mécanismes leur étant associés. Dans un dernier temps, nous avons traité l'aspect modélisation des plasmas générés dans ou en contact avec un milieu liquide.

Cette première partie a permis de mettre en évidence la complexité et la diversité des études menées dans le cadre des décharges électriques en milieu liquide. Ce travail constituant une première base d'un travail de modélisation de ces décharges, il a fallu utiliser certaines hypothèses simplificatrices. Ces hypothèses ont été en partie dictées par l'expérience sur laquelle se base le travail de modélisation qui nous impose trois choix. La première hypothèse concerne la configuration des électrodes qui est dans le cas présent en géométrie pointe-pointe, configuration bien moins connue que la configuration pointe-plan plus largement utilisée dans la littérature. La deuxième hypothèse concerne l'alimentation qui est dans le cadre de l'expérience une source pulsée. La troisième hypothèse imposée par l'expérience concerne le choix du fluide d'étude qui est ici de l'eau.

Au vu des hypothèses inhérentes à l'expérience, il est nécessaire de décrire cette dernière afin de poser les bases du contexte de l'étude avant de développer le travail de modélisation réalisé.

CHAPITRE 2

Contexte de l'étude

Table des matières

1	MONTAGE EXPERIMENTAL.....	55
2	DESCRIPTION DES REGIMES DE DECHARGE	57
2.1	Description par diagnostic optique.....	57
2.2	Description par diagnostic électrique	59
2.3	Identification des régimes.....	60
3	ANALYSE TEMPORELLE DE LA DECHARGE	62
	CONCLUSION.....	66

1 Montage expérimental

Bien que le travail réalisé dans le cadre de cette thèse ne soit pas de nature expérimentale mais numérique, les hypothèses inhérentes aux modèles développés ont pour référence les conditions opératoires et les données expérimentales de l'équipe. En effet, ce travail a pour objectif d'apporter une approche numérique complémentaire à l'expérience dans le but d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques induits lors d'une décharge impulsionnelle microseconde générée dans l'eau à travers l'élaboration d'outils numériques. Ces outils apporteront non seulement une aide à l'interprétation des résultats expérimentaux mais aussi la possibilité d'accéder à des grandeurs non accessibles par la mesure. Il convient donc de décrire le montage expérimental tiré de l'article de Rond *et al.* [117] présenté ci-dessous.

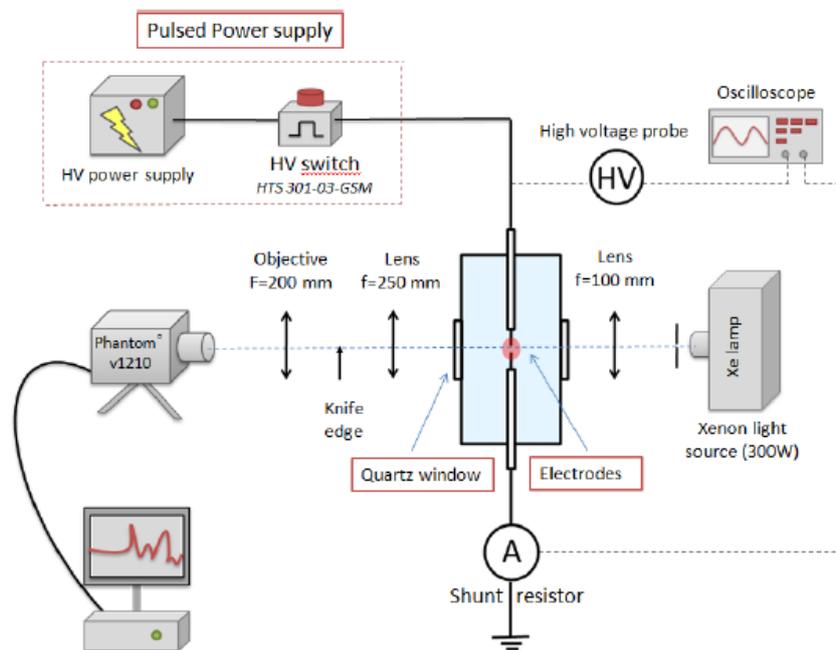


FIGURE 2.1 | Représentation schématique du montage expérimental [117]

Le montage expérimental est présenté en FIGURE 2.1. L'expérience se compose d'un réacteur d'une longueur de 100 mm, d'une largeur de 45 mm et d'une hauteur de 50 mm. Ce réacteur est réalisé en polyméthyl méthacrylate et contient deux fenêtres en quartz. Chacune des électrodes est en platine et fait un diamètre de 100 μm . Elles sont encapsulées dans un tube capillaire diélectrique à l'exception de la pointe de l'électrode d'une longueur d'environ 500 μm qui est immergée dans l'eau. Ces électrodes sont ensuite placées en configuration pointe-pointe de manière horizontale de telle sorte que la distance inter-électrode soit égale à 2 mm.

Le générateur de tension délivre des pulses positifs microsecondes. Il consiste en une capacité de 1 nF chargée de manière constante par un générateur haute tension de 30kV (Ultravolt 30A24-P30) à travers une résistance de ballast de 30 k Ω , et déchargée à grâce à un commutateur à circuit solide, aussi appelé commutateur à semi-conducteurs (Behlke HTS 301-03-GSM). Les pulses obtenus sont toujours positifs avec un front de montée d'environ 30 ns, une largeur ajustable de 100 μs à 1 ms, et une amplitude pouvant varier de 6 à 14 kV.

Les mesures électriques sont réalisées à l'aide d'une sonde haute-tension Tektronix reliée à l'électrode haute-tension et à un shunt de courant coaxial d'une valeur de 10Ω connecté à l'électrode de plus faible potentiel. Chacun des signaux est enregistré de manière simultanée à l'aide d'un oscilloscope 1 GHz (Lecroy HDO9104). Ces mesures électriques permettent notamment de déterminer l'énergie injectée dans le liquide lors de la décharge, grandeur qui nous sera nécessaire aussi bien pour l'interprétation des résultats de dynamique de bulle (Chapitre 3) que pour les simulations de cinétique chimique (Chapitre 4).

Les diagnostics optiques utilisés reposent sur le principe de visualisation par variation d'indice optique (ombroscopie ou strioscopie / Schlieren). Le montage se compose d'une lampe à xénon de 300 W focalisée par un système de 7 lentilles convergentes sur un diaphragme puis amené en faisceau parallèle par une lentille de focale 100 mm de telle sorte à traverser la réacteur au niveau des fenêtres en quartz. La lumière est ensuite à nouveau focalisée dans le plan du couteau par une lentille de focale 250 mm (le couteau est seulement présent pour les mesures par Schlieren). Finalement la région d'intérêt (*i.e.* le gap inter-électrodes) est imagée par une lentille de focale 200 mm sur le détecteur de la caméra ultra-rapide (Phantom V1210). Les vidéos obtenues ont été enregistrées en utilisant deux jeux de paramètres différents : un temps d'exposition de $0,91 \mu\text{s}$ et une résolution de l'écran de 128×32 pixels autorisant 571500 images par seconde, et un temps d'exposition de $0,56 \mu\text{s}$ avec une résolution d'écran de 128×128 pixels autorisant la capture de 240600 images par seconde. La caméra est bien sûr capable d'enregistrer la variation de l'indice de réfraction aussi bien que les fortes émissions de lumière issues de la décharge elle-même.

Les expériences ont été réalisées dans un mélange d'eau dé-ionisée et de chlorure de sodium de manière à garder la conductivité constante à une valeur de $100 \mu\text{S/cm}$.

On notera qu'une attention particulière a été portée en ce qui concerne le maintien des conditions initiales de la décharge, en particulier sur le temps écoulé entre deux mesures qui doit être suffisamment élevé pour éviter la perturbation de ladite mesure par des bulles résiduelles parasites. De plus, plusieurs centaines d'expérience ont été réalisées pour chacune des conditions expérimentales étudiées afin d'assurer la reproductibilité des phénomènes étudiés et de fournir une analyse fiable des résultats.

2 Description des régimes de décharge

Les premiers résultats expérimentaux ont rapidement soulignés la complexité des décharges étudiées, tant d'un point de vue physique que chimique. En effet il apparaît qu'un certain nombre de caractéristiques propres à la décharge ont un comportement très aléatoire, rendant la description des phénomènes observés délicate. Il est donc important d'apporter dans un premier temps une description qualitative des observations réalisées sur la décharge avant d'en effectuer une analyse quantitative. La description des principales caractéristiques de la décharge est basée sur l'article de Rond *et al.* [117].

2.1 Description par diagnostic optique

L'identification des régimes de décharge est rendue possible grâce à l'utilisation de techniques optiques, notamment à travers l'usage de l'imagerie Schlieren et de l'ombroscopie [70], [187], [188]. Ces méthodes permettent de faire apparaître des gradients de densité dans le milieu d'étude via les changements d'indice de réfraction de ce milieu, sous réserve qu'il soit suffisamment transparent. La réfraction induite lors des décharges pulsées en milieu liquide est due aux régions de faible densité ou aux canaux remplis de gaz. On notera que ces techniques, basées sur l'indice de réfraction, nous donnent seulement une analyse qualitative des phénomènes. On notera également que pour améliorer la sensibilité de la méthode, une source de lumière très intense est utilisée, rendant impossible la détection d'émissions de lumière faibles.

En considérant tous les résultats obtenus avec le dispositif expérimental décrit précédemment, trois différents cas ont été identifiés. Les principales caractéristiques de chacun des cas identifiés sont visibles sur la FIGURE 2.2.

Avant de décrire précisément ces différents cas, il est intéressant de remarquer que ces cas peuvent être obtenus à partir d'un jeu de données de conditions expérimentales identiques. Par exemple une analyse statistique a montré que pour une même solution aqueuse ($\sigma=100\mu\text{S}/\text{cm}$) à 9 kV on enregistre 5% de cas n°1 et 95% de cas n°2, tandis qu'à 12 kV on enregistre 90% de cas n°2 et 10% de cas n°3 [189].

Les cas n°1 et 2 adoptent une structure en forme de buisson se propageant de la cathode vers l'anode, tandis que le cas n°3 montre une structure beaucoup plus filamentaire émergeant de l'anode.

Pour le cas n°1 (cf. FIGURE 2.2 (a)), on observe de faibles variations de l'indice de réfraction sur chacune des pointes des deux électrodes quelques microsecondes après le début du pulse de tension, notamment de 3,5 à 43,75 μs . Ces régions de forme sphérique à l'anode et conique à la cathode mettent en avant une faible variation de la densité du fluide. A partir d'une centaine de microsecondes, des canaux sombres en forme de buisson se forment principalement à la cathode. Ces canaux sont très probablement remplis de gaz résultant de la vaporisation de l'eau et se propagent lentement ($\approx 5 \text{ m/s}$) en direction de l'anode sans toutefois franchir l'espace inter-électrodes (cf. image à 126 μs). Cette propagation dure moins de 100 μs et occasionne l'apparition de bulles et un mouvement convectif du fluide (non visible sur la FIGURE 2.2). Ce cas présente de fortes similarités avec les décharges électriques partielles.

Pour le cas n°2 (cf. FIGURE 2.2 (b) pour 9 kV et (c) pour 12 kV), les variations initiales de la densité du fluide s'observent également à la pointe de chacune des électrodes mais les canaux sombres apparaissent de manière plus rapide à la cathode, soit à $14 \mu\text{s}$ pour la FIGURE 2.2 (b) et à $7 \mu\text{s}$ pour la FIGURE 2.2 (c). Une région sombre est également présente à l'anode. Cette région sombre s'étend de manière lente ($\approx 15 \text{ m/s}$) et sphérique à l'anode alors qu'à la cathode ces canaux sombres se propagent en direction de l'anode sous forme de buisson avec une vitesse plus élevée que pour le cas n°1 ($\approx 50 \text{ m/s}$). Ces canaux finissent alors par franchir l'espace inter-électrodes provoquant le phénomène de claquage. Ce phénomène apparaît à $43,75 \mu\text{s}$ sur la FIGURE 2.2 (b) et à $21 \mu\text{s}$ sur la FIGURE 2.2 (c). Il résulte alors une intense émission lumineuse provenant des régions sombres, visible à $21 \mu\text{s}$ sur la FIGURE 2.2 (c), laissant penser qu'une forte excitation a lieu au sein du canal formé. Par la suite, la région sombre s'étend radialement à une vitesse de l'ordre de 10 m/s en adoptant une forme sphérique puis subit plusieurs contractions la faisant osciller, ces oscillations n'étant pas visibles sur la FIGURE 2.2. A la suite du claquage, plusieurs réémissions associées aux claquages secondaires peuvent être observées dans la région sombre (à $126 \mu\text{s}$ sur la FIGURE 2.2 (c) par exemple).

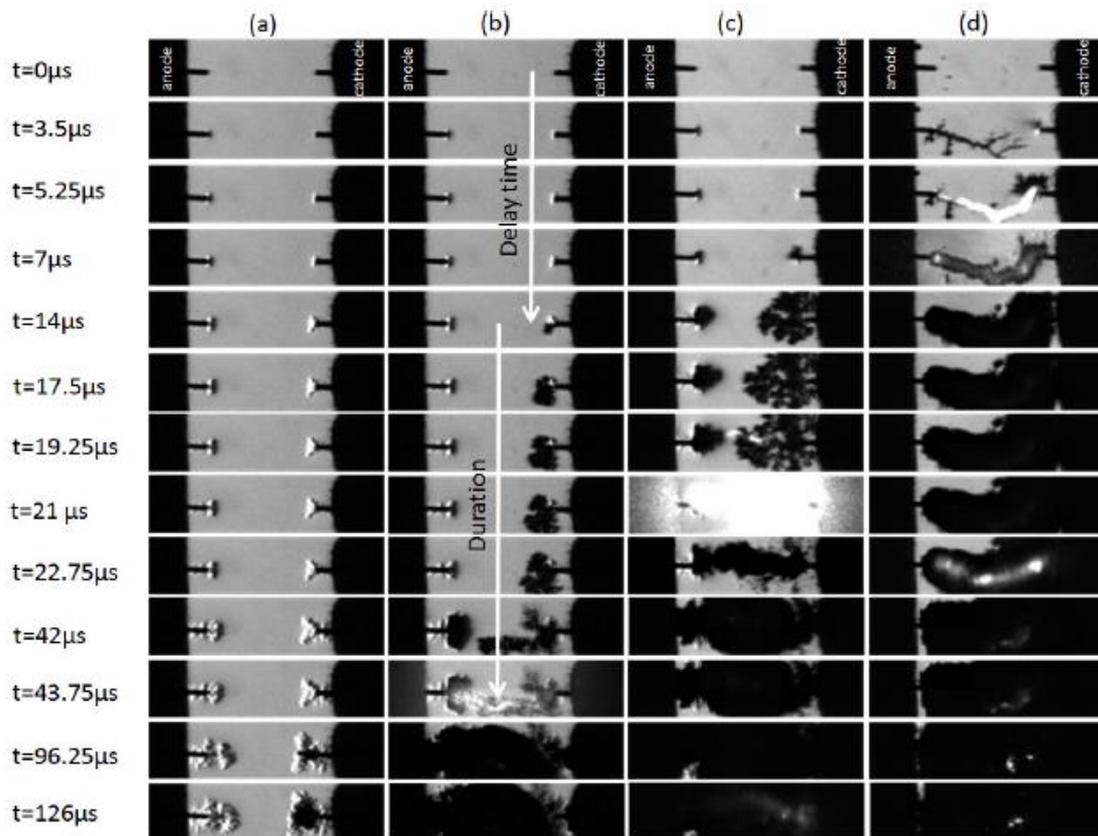


FIGURE 2.2 | Mesures Schlieren résolues en temps pour une décharge pointe-pointe dans l'eau ($\sigma = 100 \mu\text{S/cm}$) pour 9 kV et 12 kV. La largeur du pulse est de 1 ms, la résolution de la caméra de 128×32 pixels. (a) Cas n°1 – 9 kV (b) Cas n°2 – 9 kV (c) Cas n°2 – 12 kV (d) Cas n°3 – 12 kV. Figure reproduite à partir de [117].

Finalement pour le cas n°3 (FIGURE 2.2 (d)), on observe l'initiation d'une structure filamentaire qui se propage de l'anode vers la cathode (visible à $3,5 \mu\text{s}$ sur la FIGURE 2.2 (d)) à

une vitesse bien plus importante que pour les autres cas, vitesse qui est supérieure à 400 m/s¹⁷. Contrairement aux cas n°1 et 2, on n'observe pas de région sombre à la cathode avant que le canal franchisse l'espace inter-électrodes. Cette analyse reste cependant délicate, le temps caractéristique du phénomène étudié étant proche de la résolution temporelle de la caméra de 1,75 μ s. On observe également une émission lumineuse lors de la propagation du canal filamentaire et une très forte émission lumineuse lorsque le canal franchit l'espace inter-électrodes à 5,25 μ s. Plusieurs réémissions provoquées par les claquages secondaires sont systématiquement observées (à 22,75 μ s sur la FIGURE 2.2 (d) par exemple). La région sombre observée s'étend alors radialement à une vitesse de l'ordre de 10 m/s. Une région d'indice de réfraction faible fait alors son apparition au centre de la région opaque (visible de 42 à 126 μ s sur la FIGURE 2.2 (d)), ce qui pourrait indiquer que nous ayons localement une région de faible pression provoquée par l'expansion. Ces régions de faible indice de réfraction ne doivent pas être confondues avec des émissions de faible luminosité, ce résultat ayant été confirmé par des mesures d'émission optique résolues en temps (non publié).

2.2 Description par diagnostic électrique

Les caractéristiques des signaux courant-tension pour les trois cas identifiés dans la partie 2.1 précédente et pour une largeur de pulse de 500 μ s sont tracés sur la FIGURE 2.3. A la suite du front de montée de pulse de 30 ns, on observe une décroissance lente de la tension tandis que le courant croît jusqu'à une centaine de milliampères durant les premières microsecondes. Le comportement de la décharge dans les 15 premières microsecondes est identique pour tous les cas.

Pour ce qui est du **cas n°1**, les signaux de la FIGURE 2.3 (a) montrent trois séquences consécutives :

- (1) Variation faible des signaux électriques : la tension continue sa décroissance avec une forme proche d'une exponentielle et le courant est de l'ordre d'une centaine de milliampères avant de lentement décroître.
- (2) Après une centaine de microsecondes, la tension manifeste un changement de pente et un courant transitoire montrant une alternance rapide entre valeurs positives et négatives se superpose à la variation lente du courant.
- (3) En dernier lieu, chacun des deux signaux (*i.e.* courant et tension) décroît lentement.

La forme globale des signaux électriques est très proche de la tension et de l'intensité caractéristique d'un circuit RLC avec une réponse sur-amortie. Ainsi, on peut définir le courant de variation lente comme un courant RLC et le courant alternatif comme un courant transitoire.

Concernant le **cas n°2**, le signal de tension décroît plus rapidement que pour le cas n°1 à partir de 15 μ s et la forme du courant montre un fort courant transitoire. A la suite de cela, la capacité se décharge subitement à cause du claquage qui se caractérise par une chute de tension de plusieurs kV concomitante avec un pic de courant de l'ordre de 20 A. Subséquemment, la largeur importante de pulse de tension (ici 500 μ s) permet à la capacité de se charger à nouveau. La

¹⁷ On ne peut mesurer qu'une limite inférieure à cause des propriétés de la caméra.

tension augmente alors lentement avec une constante de temps RC égale à 30 μs . Il y a ensuite deux chemins possibles : le signal de tension décroît avec un courant proche de zéro (cf. FIGURE 2.3 (a)), ou un ou plusieurs claquages apparaissent à nouveau (2 claquages supplémentaires sont montrés sur la FIGURE 2.3 (b)). On notera qu'aucun courant transitoire n'a été enregistré avant les pics de courant secondaires.

Pour ce qui est du **cas n°3**, le phénomène de claquage apparaît plus rapidement que pour le cas n°2 et aucun courant transitoire n'est enregistré, mais seulement un courant RLC qui apparaît durant la phase de pré-claquage (cf. encart FIGURE 2.3 (b)). A la suite du premier claquage, plusieurs claquages successifs font leur apparition de manière similaire au cas n°2 (on peut distinguer jusqu'à 5 claquages successifs sur la FIGURE 2.3 (b)).

Il convient également de noter que pour les cas n°2 et 3, la tension chute à une valeur d'environ 1 kV lors du premier claquage et de 100 V lors des claquages secondaires. Cela est dû à la résistance du canal gazeux estimée à $100 \pm 50 \Omega$ à partir des signaux électriques pour chacun des claquages.

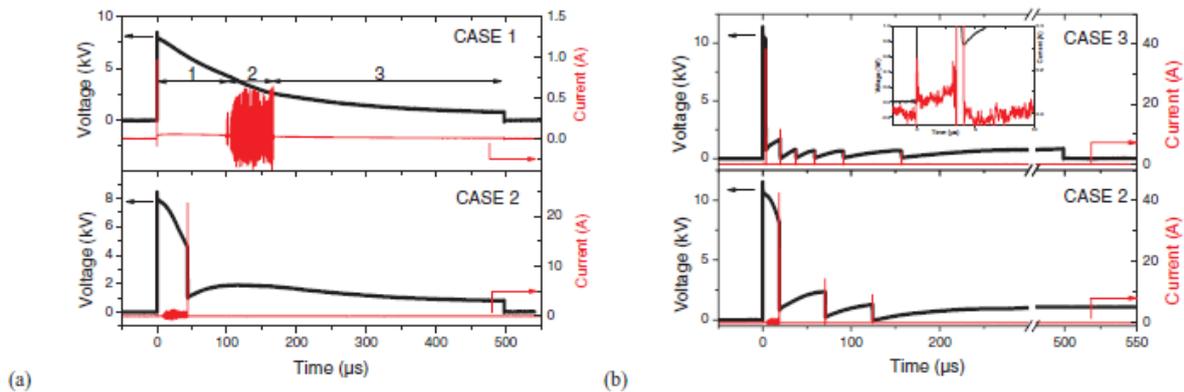


FIGURE 2.3 | Signaux de courant et de tension pour une décharge pointe-pointe dans l'eau ($\sigma = 100 \mu\text{S}/\text{cm}$) enregistrés pour une tension appliquée de (a) 9 kV et (b) 12 kV. Les encarts représentent un zoom des signaux. Reproduit à partir de [117].

2.3 Identification des régimes

La comparaison de l'imagerie optique résolue en temps et des mesures de signaux électriques permet une description détaillée de l'initiation et de la propagation des décharges étudiées dans l'eau. Chacun de ces diagnostics a identifié 3 cas distincts caractérisant les décharges électriques en configuration pointe-pointe effectuées dans l'eau. Parmi eux, on peut notamment distinguer deux régimes présentant de fortes similitudes avec les résultats observés pour des décharges dans des liquides diélectriques effectuées en géométrie pointe-plan [54], [70]. Bien que dans notre cas ces deux régimes puissent apparaître malgré des paramètres expérimentaux identiques, il a été possible de les différencier. Ce n'est pas le cas en configuration pointe-plan où le scénario du claquage est dicté par la configuration expérimentale (tension, polarité, durée du pulse...) et donc où un jeu de données expérimentales amène toujours à l'obtention d'un seul régime, la polarité jouant un rôle particulièrement important (c'est elle qui dicte le régime obtenu).

Les cas n°1 et 2 sont similaires avec le régime cathode de la configuration pointe-plan où le chauffage par effet Joule amène à la vaporisation du liquide, à la formation de canaux gazeux en forme de buisson à la cathode, et à l'apparition d'un courant transitoire. Dans notre cas, le phénomène de vaporisation est d'ailleurs confirmé expérimentalement par l'apparition du courant transitoire visible sur la FIGURE 2.3 (a). Le cas n°3 quant à lui présente des similarités avec le régime anode de la configuration pointe-plan pour lequel les canaux se propagent plus rapidement à partir de l'anode, et où on n'observe ni vaporisation ni courant transitoire lors de la propagation du filament mais une composante de courant continu. L'absence de vaporisation est corroborée par l'absence de courant transitoire sur la FIGURE 2.3 (b). Les phénomènes impliqués semblent donc être de nature électrique.

Par analogie, les deux régimes décrits dans ce travail sont dorénavant appelés *régime cathode*, incluant les cas n°1 et 2, et *régime anode* pour le cas n°3, bien que la polarité n'ait pas été modifiée.

3 Analyse temporelle de la décharge

Cette partie est dédiée à la présentation de l'ensemble des caractéristiques spécifiques aux deux régimes de décharges identifiés lors de la partie précédente. Nous proposons pour cela une approche temporelle, les phénomènes observés étant différents et ce travail ne s'intéressant pas à toutes les étapes de la décharge, la phase d'initiation n'étant notamment pas traitée. L'analyse temporelle de la décharge est basée sur l'article de Dufour *et al.* [190].

L'évolution temporelle des caractéristiques de la décharge pour les régimes cathode et anode est visible sur la FIGURE 2.4 et la FIGURE 2.5. Seules les images correspondant aux temps les plus pertinents sont montrées sur ces figures. L'évolution temporelle des signaux électriques du régime cathode et du régime anode est représentée respectivement sur la FIGURE 2.6 (a) et FIGURE 2.6 (b). Finalement, l'évolution temporelle de l'énergie de la décharge est présentée sur la FIGURE 2.7, l'énergie étant calculée comme l'intégrale de la tension et du courant ($E = \int UI dt$).

En considérant les résultats issus de l'imagerie optique, les signaux électriques et l'énergie de la décharge, il est possible d'identifier quatre phases temporelles distinctes présentant des variations dépendantes du régime de décharge.

La phase I correspond au pré-claquage, qui rassemble les étapes d'initiation et de propagation de la décharge. Sur la FIGURE 2.4, cette phase s'étale de 0 à 25 μs pour le régime cathode et de 0 à 4,1 μs pour le régime anode. En termes de signaux électriques, la phase I correspond à la montée en tension et à la décroissance lente de la tension. Cette phase est similaire pour les deux régimes et est visible sur la FIGURE 2.6. Pour le régime cathode, la phase de pré-claquage est plus longue ($\approx 40 \mu\text{s}$) que pour le régime anode où cette phase est très rapide ($\approx 5 \mu\text{s}$). Le régime cathode implique également l'apparition d'un courant transitoire lié à la vaporisation observable à la pointe des deux électrodes, ce qui n'est pas le cas pour le régime anode. Cette phase étant plus longue pour le régime cathode, elle consomme plus d'énergie (43 mJ, cf. FIGURE 2.7 (a)) que pour le régime anode (seulement 4 mJ, cf. FIGURE 2.7 (b)). En effet on voit sur la FIGURE 2.7 (a) à 40 μs qu'il y a une cassure correspondant au début de la phase II et donc à la fin de la phase I et qu'à ce moment l'énergie est bien de 43 mJ. On observe le même comportement sur la FIGURE 2.7 (b) où une cassure est présente à 5 μs correspondant à la fin de la phase I, moment auquel l'énergie est bien de 4 mJ.

La phase II fait référence au claquage. Le claquage a lieu lorsque les deux électrodes se retrouvent connectées par un canal gazeux à la suite de la propagation de la décharge. Une certaine quantité d'énergie est alors rapidement injectée (cf. FIGURE 2.7), résultant en la vaporisation du liquide et à l'excitation et l'ionisation des espèces en présence. Cela donne lieu à divers phénomènes tels que l'émission de lumière (observé expérimentalement mais non montré sur la FIGURE 2.4), la formation d'une onde de choc (visible à 41,6 μs sur la FIGURE 2.4), et l'augmentation soudaine de la température et de la pression menant à l'expansion radiale de la phase gazeuse formée. Dans l'exemple du régime cathode illustré sur la FIGURE 2.4, nous pouvons mesurer précisément sur la FIGURE 2.6 (a) que le claquage a lieu à 38 μs pour le régime cathode et dure environ 400 ns. Sur la FIGURES 2.6 (b) qui concerne le régime anode, il a lieu à 5,5 μs et dure environ 600 ns. Sur les signaux électriques (FIGURE 2.6), cette phase

correspond à la chute brutale de la tension et à l'apparition du pic de courant. La durée de cette phase correspond également à la largeur du pic de courant. Durant cette phase, on peut observer sur la FIGURE 2.7 que l'énergie injectée est plus importante pour le régime anode (environ 27 mJ) que pour le régime cathode (environ 8 mJ).

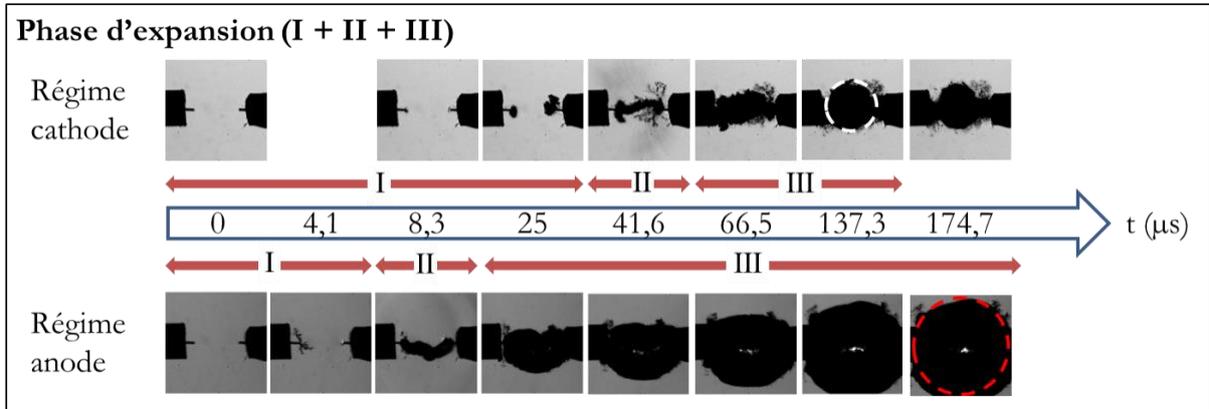


FIGURE 2.4 | Evolution temporelle des phases d'initiation et de propagation (I), de claquage (II) et d'expansion de la bulle (III) pour le régime cathode (en haut) et anode (en bas). $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'initiation du pulse de tension (12 kV – 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Le rayon maximal atteint par la bulle formée est encerclé en pointillés blancs (cathode) et rouges (anode).

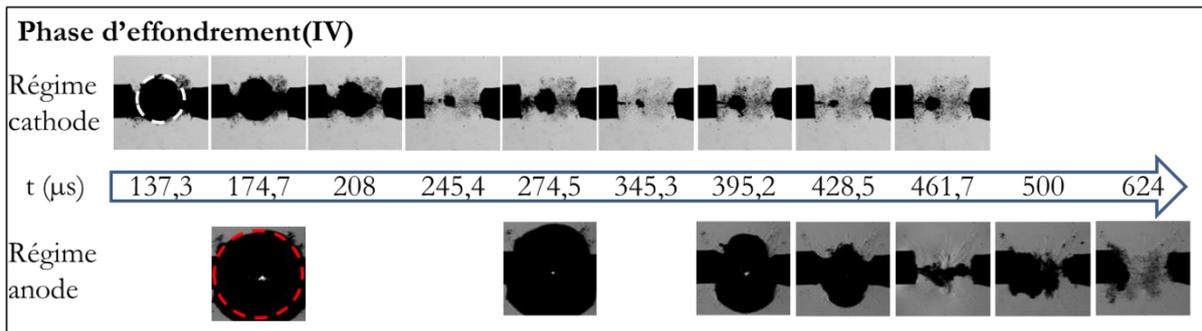


FIGURE 2.5 | Evolution temporelle de la phase d'effondrement de la bulle formée lors de la décharge pour le régime cathode (en haut) et anode (en bas). $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'initiation du pulse de tension (12 kV – 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

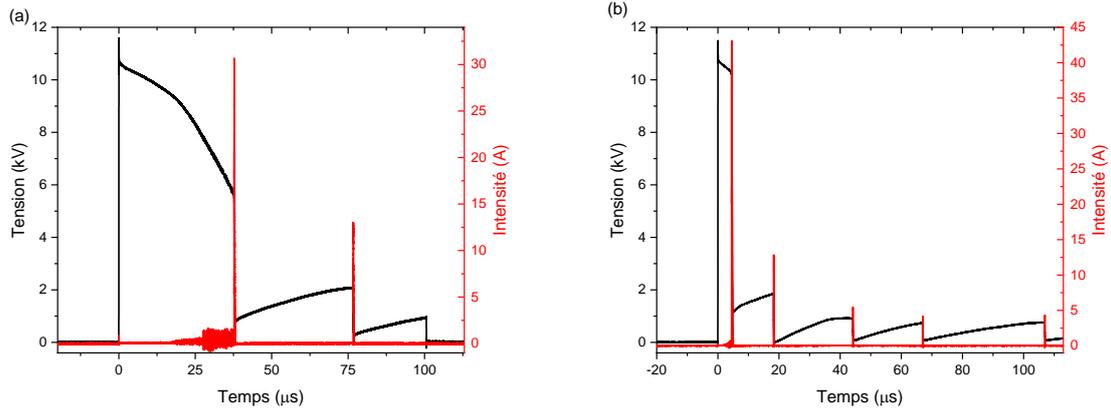


FIGURE 2.6 | Evolution temporelle des signaux de courant (en rouge) et de tension (en noir) pour une tension appliquée de 12 kV et une conductivité de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour (a) le régime cathode et (b) le régime anode [190]

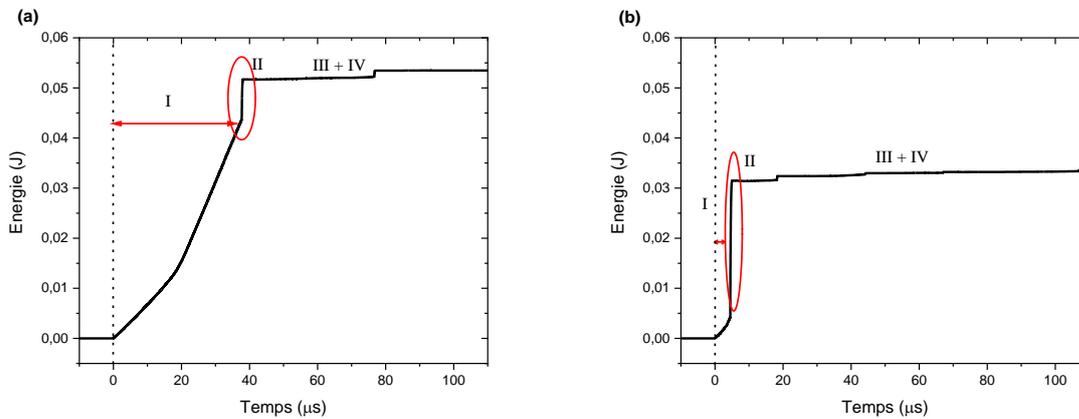


FIGURE 2.7 | Evolution temporelle de l'énergie de la décharge pour une tension appliquée de 12 kV et une conductivité de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour (a) le régime cathode et (b) le régime anode [190]

La **phase III et la phase IV** correspondent à la phase de post-claquage. Durant cette phase, il n'y a quasiment plus d'énergie injectée (cf. FIGURE 2.7). On observe alors, suite à l'expansion radiale de la phase gazeuse créée durant le claquage, la formation d'une bulle qui va osciller dans le liquide entre les deux électrodes. On observe pendant la phase III de la recombinaison chimique et la croissance de la bulle formée jusqu'à un rayon maximal (cercle en rouge pour le régime anode et en blanc pour le régime cathode sur la FIGURE 2.4 et la FIGURE 2.5) et on observe pendant la phase IV à l'effondrement de cette bulle représenté sur la FIGURE 2.5. En effet une fois le rayon maximal atteint, le rayon de la bulle décroît jusqu'à atteindre un rayon minimal à un temps donné appelé temps d'effondrement de la bulle. Ce volume minimal atteint est cependant difficilement mesurable expérimentalement de par les limitations apportées par la résolution de la caméra. A cet instant, une onde acoustique peut certaines fois être émise dans le cas du régime cathode tandis que cette onde est systématiquement observée pour le régime anode (visible à 461,7 μs sur la FIGURE 2.5). Puis la situation diffère selon le régime étudié : pour le régime anode, la bulle se fragmente en une multitude de bulles plus petites, tandis que pour le régime cathode la bulle peut montrer plusieurs rebonds, c'est-à-dire que le rayon augmente à nouveau jusqu'à atteindre une nouvelle valeur maximale inférieure à la précédente

avant de s'effondrer une nouvelle fois et éventuellement recommencer à croître à nouveau. Ces rebonds sont visibles sur la FIGURE 2.5 à 275 μs , 395 μs et 462 μs .

Conclusion

En guise de résumé, nous avons tracé sur la FIGURE 2.8 l'évolution temporelle des signaux de courant et de tension pour une tension appliquée de 9 kV (régime cathode). En effet, on obtient dans ces conditions une évolution plus simple liée à l'absence de claquages secondaires. On retrouve clairement sur cette figure l'identification des 3 phases de la décharge qui n'était pas entièrement visibles sur la FIGURE 2.6, à savoir :

- I. Phase de pré-claquage
- II. Phase de claquage (d'une durée égale à la largeur du pic de courant)
- III. Phase de post-claquage : croissance de la bulle
- IV. Phase de post-claquage : effondrement de la bulle

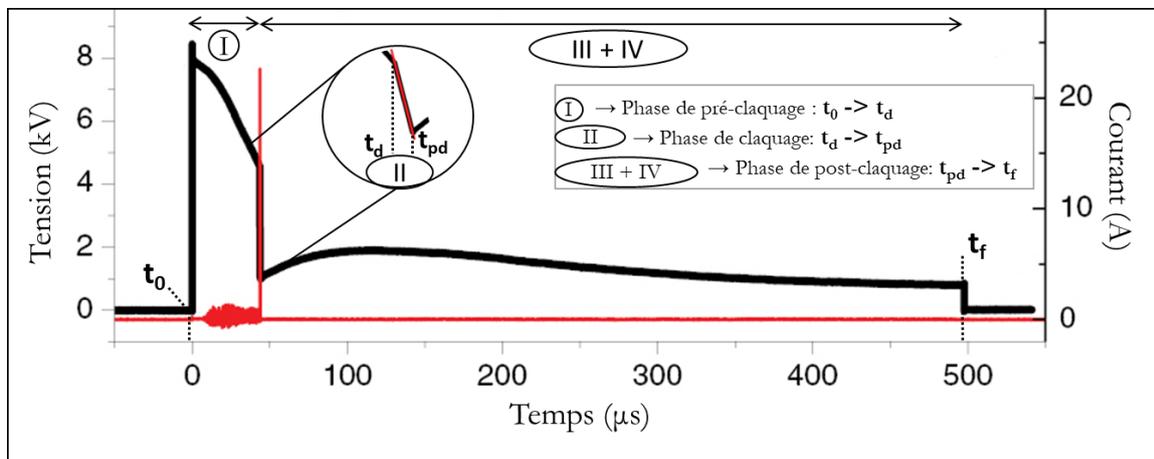


FIGURE 2.8 | Evolution temporelle des signaux de courant (en rouge) et de tension (en noir) pour une tension appliquée de 9 kV et une conductivité de 100 μS/cm pour le régime cathode

CHAPITRE 3

Dynamique de bulles

Table des matières

1	MECANISMES DE FORMATION D'UNE BULLE ET PRINCIPAUX MODELES DE DYNAMIQUE ASSOCIES	73
1.1	Scénario de formation d'une bulle créée par décharge électrique.....	73
1.2	Dynamique de bulles	74
1.2.1	Modèles : de Rayleigh à Rayleigh-Plesset	74
1.2.2	Modèle de Rayleigh-Plesset compressible.....	77
1.2.3	Modèle de Gilmore	78
1.2.4	Equation d'état du gaz dans la bulle.....	79
2	ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE LA BULLE	81
2.1	Etude du temps d'implosion	82
2.2	Dynamique de la bulle : rayon et pression	83
2.2.1	Modèle applicable à la cavitation acoustique	84
2.2.2	Modèle applicable aux décharges électriques.....	84
2.2.2.1	Evolution du rayon	85
2.2.2.2	Pression initiale	87
3	BILAN ENERGETIQUE	91
3.1	Régime cathode	92
3.1.1	Phase de pré-claquage.....	92
3.1.2	Phase de claquage.....	92
3.1.3	Energie mécanique	95
3.2	Régime anode	97
	CONCLUSION.....	99

1 Mécanismes de formation d'une bulle et principaux modèles de dynamique associés

Avant de détailler les différents modèles de dynamique de bulle, il est utile de rappeler que ces bulles peuvent être formées par différents types de processus physique. Parmi les plus connus, on peut citer la formation de bulles par cavitation (diminution de pression à température constante) et par chauffage et vaporisation du liquide (augmentation de température à pression constante) [191], [192]. Avec ces deux mécanismes, des bulles peuvent être formées lors d'explosions sous-marines [193], lorsqu'on focalise un rayon laser sur un liquide [194], [195] ou dans notre cas par une décharge électrique réalisée directement au sein de la phase liquide (cf. FIGURE 3.1). On ne s'intéressera qu'à cette dernière méthode de génération par la suite.

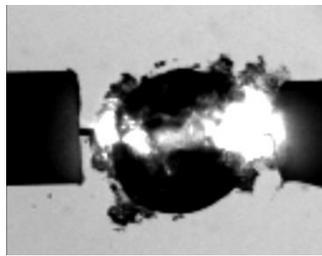


FIGURE 3.1 | Bulle générée lors d'une décharge électrique réalisée entre deux électrodes immergées dans de l'eau observée par stioscopie (l'émission propre du plasma est visible).

Les décharges électriques générées dans un liquide sont d'une grande complexité [196]. Elles impliquent des processus électroniques en milieu dense à travers l'injection et le chauffage d'électrons qui vont ensuite venir ioniser les atomes et les molécules, mais aussi des processus thermodynamiques et hydrodynamiques avec des changements de phase, la formation de bulles et la propagation d'ondes de choc et de pression. Pour comprendre de manière plus approfondie les mécanismes d'initiation et de propagation, il est dans notre intérêt de s'intéresser à la formation et à la dynamique de la bulle créée, phénomène physique d'ores et déjà décrit par différents auteurs [121], [197]–[200].

1.1 Scénario de formation d'une bulle créée par décharge électrique

Le scénario de formation de la bulle peut être divisé en 4 étapes [201].

La première phase correspond au déclenchement de l'avalanche électronique dans le gap inter-électrode suite à l'injection d'énergie. Cela mène à la formation d'un plasma froid hors-équilibre de volume V_0 . Dans notre cas, cette phase dure entre 300 et 400 ns (cf. Chapitre 4) période durant laquelle la distribution de pression peut être modélisée par une forme gaussienne.

La seconde phase coïncide avec l'homogénéisation de la pression dans le volume V_0 . Les valeurs très élevées de température et de pression (au-delà des valeurs critiques $T_c = 647,3 K$ et

$P_c = 22,12 \text{ MPa}$) générées à l'intérieur du plasma induisent son expansion. Cela provoque une compression du liquide et la formation d'un front de choc au pourtour du volume de plasma. A cause de la valeur de température élevée, une fine couche composée de gaz et de vapeur se forme également sur les contours du volume de plasma.

La troisième phase décrit la déconnexion de l'onde de choc du volume initial V_0 . Cette déconnexion est due à une large différence de vitesse entre le front de choc et l'interface de la couche de gaz, induisant par la suite la relaxation de la température et de la pression à l'intérieur du volume. Des observations expérimentales montrent que la vitesse de l'onde de choc décroît rapidement au fur et à mesure que l'onde se propage, jusqu'à devenir une onde acoustique se propageant à la vitesse du son. En effet on peut exprimer qualitativement le pic de pression du front de choc P_s en fonction de la distance radiale r , l'origine étant représentée par le centre du plasma, par la simple relation $P_s(r) \propto r^{-\xi(r)}$. Vogel *et al.* [202] trouvent dans le cas d'un claquage optique nanoseconde que $\xi(r) = 1$ à une distance $r < 80 \mu\text{m}$, mais que cette valeur augmente rapidement à $\xi(r) = 2$ entre 80 et 200 μm et même à $\xi(r) = 2,4$ entre 200 et 300 μm . A partir d'ici, l'onde choc se transforme en onde acoustique qui se propage proche de la vitesse du son et l'exposant de décroissance reprend sa valeur classique $\xi(r) = 1$. La phase supersonique étant assez réduite, il sera possible dans certains cas de considérer que les modifications des propriétés de l'eau ne sont pas significatives, de telle sorte qu'on puisse les négliger.

La quatrième phase finalement représente la formation de la bulle, dont la pression est considérée uniforme, suivant la propagation de l'onde de choc. La bulle étant désormais pleinement formée, nous allons pouvoir nous intéresser à sa dynamique.

1.2 Dynamique de bulles

Après avoir considéré le mécanisme de formation des bulles générées par décharge électrique, on va maintenant s'intéresser à leur dynamique.

Pour tous les modèles théoriques qui vont être développés, nous considérerons le cas d'une bulle parfaitement sphérique plongée dans un volume de liquide infini au repos de telle sorte que la pression et la température puissent être considérés uniformes loin de la bulle. Le liquide est supposé newtonien et les effets de la gravité négligeables. Les complications liées à la présence de frontières solides ou à celle d'autres bulles ne seront pas prises en compte. Bien qu'il existe plusieurs modèles permettant la simulation de dynamique de bulles, chaque modèle pouvant présenter de nombreuses variantes, seuls les modèles utilisés dans le cadre de cette thèse sont présentés par la suite.

1.2.1 Modèles : de Rayleigh à Rayleigh-Plesset

Lord Rayleigh (1842-1919) fut le premier à développer un modèle analytique permettant de résoudre le problème de l'effondrement (*i.e.* collapse) d'une bulle vide dans un domaine de liquide infini [203]. Cela fait suite à son intérêt de comprendre le problème des dommages

provoqués par les bulles de cavitation, notamment sur les hélices de bateaux. Ce modèle reste aujourd'hui un modèle père sur lequel les nouveaux modèles sont fondés.

La dérivation de l'équation de Rayleigh peut se faire de deux manières : en égalisant le travail $P \times dV$ effectué par la bulle sur le liquide avec la conversion en énergie cinétique du liquide, ou à partir des équations de Navier-Stokes en géométrie sphérique en passant par l'intégration directe de l'équation de conservation de la quantité de mouvement radiale soumise à l'hypothèse d'incompressibilité [192], [204]. En supposant le liquide incompressible et la bulle vide, on arrive alors à l'expression (2)¹⁸

$$\frac{P_L(R, t) - P_\infty}{\rho_\infty} = R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \quad (2)$$

où R représente le rayon de la bulle, le point la dérivée temporelle d/dt , et ρ_∞ et P_∞ sont respectivement la masse volumique et la pression dans le liquide au repos loin de la bulle. $P_L(R, t)$ est la pression à l'interface coté liquide. Pour une bulle vide, celle-ci est égale à 0 comme l'impose la conservation de la quantité de mouvement à l'interface. La tension de surface et la viscosité ont été négligées à l'interface. Après quelques manipulations mathématiques et en supposant que la vitesse de l'interface est nulle lorsque le rayon maximum est atteint, on obtient la vitesse de l'interface

$$\dot{R} = \sqrt{\frac{2 P_\infty}{3 \rho_\infty} \times \left(\left(\frac{R_M}{R} \right)^3 - 1 \right)} \quad (3)$$

où R_M représente le rayon maximal de la bulle. Il est possible d'intégrer à nouveau cette équation pour obtenir le temps d'implosion de la bulle

$$t_{Rayleigh} = 0,91468 \times R_M \sqrt{\frac{\rho_\infty}{P_\infty}} \quad (4)$$

Ce temps d'implosion est appelé « temps de Rayleigh ».

On remarque dans l'équation (3) que la vitesse de l'interface tend vers l'infini lorsque le rayon tend vers 0. Pour résoudre ce problème, plusieurs modèles ont été proposés :

- Rayleigh va introduire une certaine quantité de gaz incondensable dans la bulle, la pression à l'interface coté liquide devient alors $P_L(R, t) = P_g(R)$ où $P_g(R)$ représente ce gaz incondensable. Rayleigh a en plus considéré que ce gaz se comporte de façon isotherme, ce qui correspond à l'expression

$$P_L(R, t) = P_g(R) = P_{gM} \times \left(\frac{R_M}{R} \right)^3 \quad (5)$$

¹⁸ Tous les termes des équations apparaissant dans ce chapitre et les suivants sont définis au sein de la table des symboles visible au début de ce manuscrit.

où P_{gM} représente la pression de gaz incondensable lorsque $R = R_M$, l'indice M correspondant au rayon maximal de la bulle.

- Quelques dizaines d'années plus tard, Beeching [205] va introduire l'effet de la tension de surface qui est non négligeable dans le cas de petites bulles de par sa dépendance en $1/R$. Il considère dans son modèle une bulle de vapeur de pression constante sans gaz incondensables. En faisant l'hypothèse que la masse volumique de vapeur est négligeable devant celle du liquide et que la vitesse de cette vapeur à l'interface est inférieure à la vitesse de l'interface elle-même, l'ajout de ce terme ne va modifier que le bilan de quantité de mouvement à l'interface de telle sorte qu'on a

$$P_L(R, t) = P_v(T_\infty) - \frac{2\sigma_l}{R} \quad (6)$$

où σ_l représente la tension interfaciale du liquide, P_v la pression partielle de vapeur dans la bulle et T_∞ la température dans le liquide au repos loin de la bulle.

- Finalement, encore un peu plus tard, Poritsky [206] introduit l'influence de la viscosité du liquide. Il considère comme Beeching une bulle de vapeur sans gaz incondensables. En considérant les mêmes hypothèses, l'ajout du terme de viscosité ne va modifier une fois de plus que le bilan de quantité de mouvement à l'interface tel que

$$P_L(R, t) = P_v(T_\infty) - \frac{4\mu_l \dot{R}}{R} \quad (7)$$

où μ_l représente la viscosité dynamique du liquide.

Il est maintenant possible de regrouper les termes des équations (5), (6) et (7) (qui n'agissent que sur le bilan de quantité de mouvement à l'interface) pour avoir :

$$P_L(R, t) = P_B(t) - \frac{4\mu_l \dot{R}}{R} - \frac{2\sigma_l}{\rho_\infty R} \quad (8)$$

où $P_B(t)$ représente la pression de vapeur et de gaz dans la bulle et s'écrit :

$$P_B(t) = P_v(T_\infty) + P_g(R) \quad (9)$$

où $P_g(R)$ est décrit au sein de la partie 0. Cela nous amène à la forme finale de l'équation de Rayleigh-Plesset [207] :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_\infty} \times \left(P_B(t) - \frac{4\mu_l \dot{R}}{R} - \frac{2\sigma_l}{\rho_\infty R} - P_\infty \right) \quad (10)$$

Le terme de pression P_∞ peut dépendre du temps, comme c'est le cas lors des expériences de cavitation acoustique où cette pression est une donnée d'entrée connue [208]. Dans notre cas, aucun champ de pression n'est imposé, la surface du liquide est considérée libre et cette valeur

est donc une constante égale à la pression atmosphérique. On notera qu'aucun transfert de masse à l'interface n'est pris en compte, ce qui implique de négliger les processus d'évaporation et de condensation.

Ce modèle permet de reproduire de nombreuses conditions expérimentales [209]–[213], cependant, une des principales limitations du modèle de Rayleigh-Plesset est l'hypothèse d'incompressibilité du liquide qui est loin d'être toujours vérifiée. Il convient alors de s'orienter vers d'autres modèles si on souhaite la prendre en compte.

1.2.2 Modèle de Rayleigh-Plesset compressible

Lors de la dérivation de l'équation de Rayleigh-Plesset, le mouvement de la bulle est caractérisé par deux contraintes qui sont $M_{a,g}^2 = \dot{R}/C_g \ll 1$ et $M_{a,l}^2 = \dot{R}/C_l \ll 1$, où $M_{a,g}$ et $M_{a,l}$ sont respectivement les nombres de Mach dans le gaz et le liquide, C_g et C_l les vitesses acoustiques dans le gaz et le liquide respectivement [214]. Cependant, dans certaines expériences, et notamment les expériences de décharge électrique qui nous concernent, la bulle s'effondre violemment en émettant une onde de choc ou de pression dans le liquide. Une partie de l'énergie de la bulle est alors perdue sous la forme d'émissions acoustiques. Ces émissions sont le mécanisme d'amortissement principal dans le cas de bulles sphériques s'effondrant dans l'eau [121]. En conséquence, la compressibilité doit être prise en compte pour une description plus juste de la dynamique de la bulle.

Une des solutions pour la prise en compte de la compressibilité du liquide, tout en gardant l'essence du modèle de Rayleigh-Plesset, est d'ajouter un terme correctif à la pression à l'interface côté liquide $P_L(R, t)$ définie par l'équation (8). En effet, pour des nombres de Mach assez petits, il est possible d'inclure un terme de compressibilité du liquide prenant en compte l'amortissement lié aux ondes acoustiques émises lors du cycle de la bulle. L'équation de Rayleigh-Plesset (équation (8)) devient alors :

$$\frac{1}{\rho_\infty} \times \left(P_L(R, t) + \frac{R}{C_l} \times \frac{d}{dt} P_g(R) - P_\infty \right) = R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \quad (11)$$

où le second terme de la parenthèse représente le terme de compressibilité du liquide.

Au-delà de la compressibilité du liquide, il est également possible de prendre en compte les effets de la compressibilité sur le gaz. Bien que cela soit rarement pris en compte dans la littérature, le gaz représente pourtant la partie la plus compressible de notre système. En effet lorsque la vitesse du gaz approche de la vitesse du son ($M_{a,g} = 1$), la pression de gaz dans la bulle n'est plus uniforme à cause des effets de compressibilité. Moss *et al.* ont développé un modèle simple permettant de prendre en compte cette compressibilité du gaz et donc la non-uniformité de la pression au sein de la bulle [215]. Leur approche est basée sur la définition de deux temps caractéristiques : le premier décrit le temps nécessaire pour que la pression de gaz devienne spatialement homogène dans toute la bulle, $\tau_h = R/C_g$, et le deuxième traduit la dynamique du mouvement de la bulle, $\tau_b = R/|\dot{R}|$. Grossièrement, l'uniformité est donc accomplie pour

$\tau_b > \tau_h$. En conséquence, l'équation (9) relatant la pression totale dans la bulle $P_B(t)$ doit être modifiée afin de prendre en compte un nouveau terme décrivant la pression instantanée :

$$P_B(t) = P_v(T_\infty) + P_g(R) + \frac{R}{3C_g} \times \frac{d}{dt} P_g(R) \quad (12)$$

L'équation de Rayleigh-Plesset compressible s'écrit donc comme l'équation (11) en considérant l'équation (12) pour la pression à l'intérieur de la bulle. Ce modèle amélioré prend en compte la compressibilité du gaz et du liquide au premier ordre.

Pour éviter d'introduire des termes correctifs à des équations initialement non développées pour cela, il est possible de repartir de la dérivation initiale de l'équation de Rayleigh-Plesset en prenant en compte cette fois-ci la compressibilité. Ceci a été proposé par Gilmore [216].

1.2.3 Modèle de Gilmore

Le modèle de Gilmore permet de prendre en compte les effets de la compressibilité du liquide au-delà du premier ordre tant que $\dot{R}/C_l \leq 2,2$ [216]. Cette équation s'écrit :

$$\ddot{R}R \left(1 - \frac{\dot{R}}{C_l}\right) + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}}{3C_l}\right) = H \left(1 + \frac{\dot{R}}{C_l}\right) + \frac{R\dot{H}}{C_l} \left(1 - \frac{\dot{R}}{C_l}\right) \quad (13)$$

où H représente la différence d'enthalpie du milieu compressible entre la surface de la bulle de pression $P_L(R, t)$ et le liquide à pression infinie P_∞ . Cette différence d'enthalpie est définie comme

$$H = h - h_\infty = \int_{P_\infty}^{P_L} \frac{dp}{\rho_l(p)} \quad (14)$$

où ρ_l décrit la masse volumique du liquide. La vitesse du son dans le liquide est quant à elle définie comme

$$\frac{1}{C_l^2} = \left(\frac{d\rho_l}{dp}\right)_{T_\infty} \quad (15)$$

où T_∞ représente la température du liquide.

Avec un tel modèle, les propriétés de l'eau deviennent dépendantes de la pression. De façon à décrire cette évolution, il nous faut donc trouver une équation d'état permettant de relier la masse volumique à la pression. L'équation d'état de Tait modifiée est la plus largement utilisée pour décrire l'évolution recherchée et s'exprime selon la relation :

$$\left(\frac{\rho_l}{\rho_\infty}\right)^n = \frac{P_L + B}{P_\infty + B} \quad (16)$$

L'équation d'état étant maintenant définie, il est possible de préciser la forme de C_l et H de l'équation (13) grâce aux relations (14), (15) et (16). La vitesse du son dans le liquide s'exprime alors

$$C_l = C_\infty \times \left(\frac{P_L + B}{P_\infty + B} \right)^{\frac{n-1}{2n}} \quad (17)$$

où C_∞ représente la vitesse du son à l'infini loin de la bulle où le liquide est au repos. Finalement, la différence d'enthalpie H s'écrit :

$$H = \frac{n(P_\infty + B)}{\rho_\infty(n-1)} \times \left[\left(\frac{P_L + B}{P_\infty + B} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (18)$$

Dans le cas de l'eau (objet de cette étude), si la température du liquide ne varie pas, n et B sont des constantes définies par $B = 3046 \text{ bar}$ et $n = 7,15$.

1.2.4 Equation d'état du gaz dans la bulle

Hormis le modèle initial de Rayleigh qui considère une bulle vide (équation (2)), une certaine portion de gaz incondensable est généralement prise en compte dans la bulle. Pour décrire l'évolution de ce gaz, il est nécessaire de choisir une équation d'état reliant la variation de pression de gaz dans la bulle avec le rayon de cette dernière. On choisit pour cela la loi de Laplace. Si on considère le comportement du gaz comme polytropique, on a la relation

$$P_g(R) = P_{g_0} \times \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3k} \quad (19)$$

où R_0 représente un rayon de référence (discuté dans le paragraphe 0), P_{g_0} la pression de gaz dans la bulle pour le rayon de référence R_0 et k l'exposant polytropique. Si $k = 1$, le gaz dans la bulle aura un comportement isotherme. Si $k = \gamma_0$, le gaz dans la bulle aura un comportement adiabatique avec γ_0 l'indice adiabatique. La valeur de l'exposant polytropique k n'est cependant pas aussi simple à choisir puisqu'elle varie au cours du cycle de vie de la bulle. Effectivement, le comportement est plutôt isotherme lorsque la dynamique de bulle est lente et adiabatique lorsque la dynamique de bulle est rapide. La limite adiabatique est d'ailleurs justifiée par les hypothèses prises lors de la dérivation des modèles type Rayleigh-Plesset et Gilmore où les transferts de chaleur sont totalement négligés.

La bulle subissant des taux de compression très élevés, on choisit d'utiliser une équation d'état polytropique de van der Waals afin de remplacer l'équation (19) de telle sorte qu'on obtient [214] :

$$P_g(R) = P_{g_0} \times \left(\frac{R_0^3 - a^3}{R^3 - a^3} \right)^k \quad (20)$$

où a représente le rayon caractéristique de van der Waals du gaz dans la bulle avec $a = R_0/8,54$ [214].

Dans le cadre de notre étude, le coefficient polytropique sera mis à jour au cours de la simulation en fonction de la rapidité de la dynamique de la bulle et du régime de claquage [215] :

- En régime cathode, les études précédentes ont permis de montrer que la bulle est composée de vapeur : le comportement de la bulle est considéré comme isotherme avec $k = 1$ lorsque la dynamique est plus lente ($R > R_0$) et adiabatique avec $k = \gamma_0 = 1,33$ lorsque la dynamique est plus rapide ($R < R_0$). La transition entre ces deux comportements aura lieu pour une certaine valeur de rayon appelé rayon de référence (R_0) et défini dans l'Annexe 3.1.
- Dans le cas du régime anode, la composition du gaz dans la bulle étant moins bien identifiée que pour le régime cathode, nous utiliserons la valeur constante $k = \gamma_0 = 1,4$. Cette valeur a été calculée par Chahine *et al.* [217] qui ont fait correspondre des résultats expérimentaux de bulles générées par décharge électrique avec des résultats de simulation basés sur l'équation de Rayleigh-Plesset (équation (10)).

On notera qu'en toute rigueur l'utilisation d'une équation d'état adiabatique fait l'hypothèse que le gaz au sein de la bulle est uniforme, c'est-à-dire que la vitesse de l'interface de la bulle doit être petite devant la vitesse du son dans le gaz, *i.e.* $\dot{R}/C_g \ll 1$. Cette condition est dans notre cas toujours vérifiée pour le régime cathode aussi bien que pour le régime anode.

2 Etude de la dynamique de la bulle

Comme évoqué lors du précédent chapitre (cf. Chapitre 2), les décharges électriques réalisées dans l'eau à l'aide du dispositif expérimental de l'équipe amènent à l'observation de deux régimes de décharge distincts, le régime cathode et le régime anode, présentant des caractéristiques très différentes concernant les phases de pré-claquage et de post-claquage, notamment la dynamique de la bulle de cavitation créée lors de cette dernière phase. Afin de mieux comprendre les différences observables lors du post-claquage, nous proposons d'étudier la dynamique de la bulle créée à travers différents modèles de cavitation. La simulation de la dynamique nous permettra de discriminer les différences majeures entre les deux régimes d'étude et également d'obtenir une estimation de la pression initiale régnant au sein de la bulle, cette valeur n'étant pas mesurée expérimentalement.

L'étude de la dynamique de la bulle est présentée pour deux cas expérimentaux du régime cathode (pour mettre en évidence la variabilité des résultats expérimentaux) et pour un cas du régime anode. L'évolution expérimentale du rayon pour les deux cas d'étude du régime cathode est présentée en FIGURE 3.2, et pour le régime anode en FIGURE 3.3. L'évolution temporelle de ces rayons est obtenue par ombroscopie résolue en temps [117]. Pour aider à la compréhension, le repère temporel de la dynamique de la bulle a été translaté de telle sorte que $t = 0 \mu s$ corresponde au temps du claquage. Plusieurs caractéristiques peuvent être mises en évidence :

- Les deux courbes de la FIGURE 3.2 ayant été obtenues dans des conditions expérimentales totalement identiques, il en découle que les phénomènes étudiés ne sont pas parfaitement reproductibles. Dans la suite de ce chapitre, nous montrerons donc indifféremment l'une ou l'autre courbe selon la qualité des correspondances expérience-simulation obtenues. Bien qu'un seul cas soit présenté pour le régime anode, la conclusion est la même que pour le régime cathode.
- On remarque que le rayon maximal de la bulle est plus élevé pour le mode anode ($2340 \mu m$) que pour le mode cathode ($1122 \mu m$ pour le cas 1 et $1088 \mu m$ pour le cas 2), de la même manière que les temps d'implosion varient d'environ $200 \mu s$ pour le régime cathode à plus de $450 \mu s$ pour le régime anode.
- Cependant aucune variation significative de la vitesse de l'interface initiale de la bulle n'est observée et ce quel que soit le régime étudié, cette dernière étant estimée aux alentours de 20 m/s en sommant les tangentes sur les 4 premiers points et en effectuant ensuite une moyenne de ces valeurs. On pourrait s'attendre à ce que la vitesse initiale de l'interface gaz-liquide soit reliée au rayon maximum atteint par la bulle [201], mais la faible résolution temporelle des expériences (de l'ordre de la microseconde) ne nous permet pas de déterminer ce paramètre de manière précise. De plus, la bulle étant initialement cylindrique, le relevé des premières valeurs n'est pas très précis étant donné que nous calculons un rayon équivalent à une sphère à partir du rayon du cylindre initial (pour respecter l'hypothèse de la bulle parfaitement sphérique dans les modèles précédemment détaillés).
- Après le premier cycle expansion-compression de la bulle, la dynamique n'est plus la même selon le régime étudié : le régime cathode montre des rebonds alors qu'on observe

une fragmentation de la bulle en une multitude de bulles plus petites dans le cas du régime anode (non représenté sur la FIGURE 3.3).

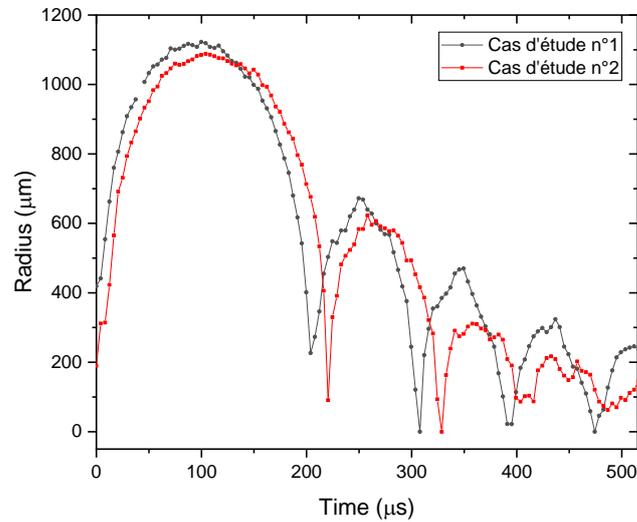


FIGURE 3.2 | Evolution temporelle du rayon expérimental pour le régime cathode obtenue expérimentalement par ombroscopie résolue en temps. ($t=0 \mu\text{s}$ correspond au claquage)

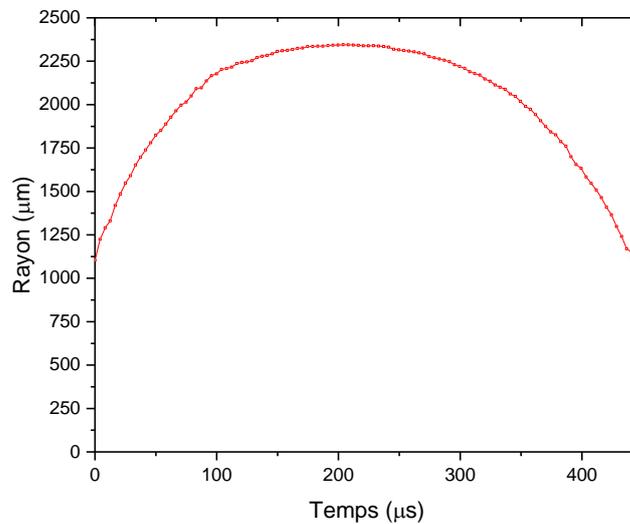


FIGURE 3.3 | Evolution temporelle du rayon expérimental pour le régime anode obtenue expérimentalement par ombroscopie résolue en temps. ($t=0 \mu\text{s}$ correspond au claquage)

2.1 Etude du temps d'implosion

L'étude du temps d'implosion de la bulle lors de son premier cycle a été effectuée sur 25 expériences. Ces expériences ont été réalisées à conductivité constante en variant la tension initiale (entre 9 et 12 kV) de sorte à varier l'énergie injectée. Pour chacune d'entre elles, le temps d'implosion expérimental a été relevé de manière à être comparé avec le temps d'implosion

théorique de Rayleigh défini par l'équation (4). La comparaison de ces valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales est présentée en FIGURE 3.4. Les résultats sont alignés sur la première bissectrice pour les deux régimes étudiés. Cela confirme que la dynamique du premier cycle de la bulle est correctement décrite par la théorie de Rayleigh. On en déduit finalement que la croissance de la bulle lors du premier cycle est contrôlée par des effets inertiels (selon les hypothèses du modèle), et cela pour les deux régimes. De plus, malgré les hypothèses fortes et la simplicité inhérente au modèle de Rayleigh, il est intéressant de noter qu'il est possible de décrire le 1^{er} rebond des bulles de cavitation obtenues par les régimes cathode et anode alors que ceux-ci possèdent des mécanismes très différents, que ce soit en termes d'initiation ou d'énergie injectée.

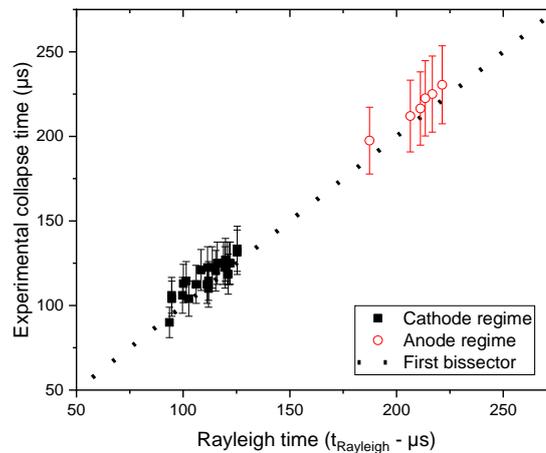


FIGURE 3.4 | Corrélation entre temps d'implosion expérimentaux et temps de Rayleigh théoriques pour les deux régimes de décharge. Le graphique est reproduit à partir de [117].

2.2 Dynamique de la bulle : rayon et pression

Afin de simuler la dynamique des bulles observées expérimentalement, les équations (10), (11) et (13) sont résolues par la méthode de Runge-Kutta-Fehlberg. Cette méthode numérique calcule et compare deux approximations différentes à chaque pas en utilisant des méthodes d'ordre 4 et 5. Lorsque les deux approximations sont suffisamment proches, la solution est acceptée. Dans le cas contraire, si ces approximations ne respectent pas la précision demandée, le pas de temps est réduit et le cycle recommence.

Les paramètres constants utilisés pour les simulations correspondent à ceux de l'eau à température et pression constante et sont présentés dans le TABLEAU 3.1.

$P_{\infty} = 101325 \text{ Pa}$	$\mu_l = 1,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$C_l = 1483 \text{ m/s}$
$\rho_{\infty} = 998,2 \text{ kg/m}^3$	$\sigma_l = 7,25 \times 10^{-2} \text{ N/m}$	$C_g = 345 \text{ m/s}$
$T_{\infty} = 293,15 \text{ K}$	$P_v(T_{\infty}) = 2339 \text{ Pa}$	

TABLEAU 3.1 | Constantes utilisées dans les modèles

Dans un premier temps il est possible de quantifier l'influence de la tension de surface et de la viscosité par le calcul des temps caractéristiques, τ_σ et τ_μ respectivement. Ces temps caractéristiques sont exprimés par l'équation (21).

$$\tau_\mu = \frac{R_M^2 \times \rho_\infty}{\mu_l} \quad | \quad \tau_\sigma = \sqrt{\frac{R_M^3 \times \rho_\infty}{2\sigma_l}} \quad (21)$$

Par exemple pour le cas d'étude n°1 du régime cathode, le rayon maximal est $R_M = 1122 \mu m$. En prenant les constantes définies dans le TABLEAU 3.1, on trouve $\tau_\mu = 1,3 s$ et $\tau_\sigma = 3,1 \times 10^{-3} s$. La dynamique de l'évolution du rayon se déroulant en moins d'une milliseconde (cf. FIGURE 3.2), on peut donc affirmer que la viscosité et la tension de surface n'auront pas d'effet global sur cette dynamique. Afin de confirmer ce résultat, nous avons fait des simulations en prenant en compte et en négligeant ces termes. En effet, la dépendance du terme de viscosité en \dot{R}/R et celle de la tension de surface en $1/R$ font que leur influence pourrait devenir importante au moment de l'effondrement de la bulle où R tend vers 0. La comparaison des simulations montre que la variation du rayon calculé est négligeable (de l'ordre d'1%), on peut donc aisément négliger l'influence de la tension de surface et de la viscosité.

2.2.1 Modèle applicable à la cavitation acoustique

Le modèle applicable à la cavitation acoustique est simple à mettre en œuvre mais il ne permet pas de reproduire parfaitement les phénomènes relatifs aux décharges électriques en milieu liquide. Ainsi la démarche employée ainsi que les résultats obtenus sont développés en Annexe 3.1.

2.2.2 Modèle applicable aux décharges électriques

Dans le cadre des modèles applicables aux décharges électriques, la principale différence avec le modèle acoustique est que la vitesse initiale est fixée et la pression de référence P_{g_0} n'est plus calculée à partir de l'équation (A1) mais est désormais considérée comme un paramètre libre dont on fixe la valeur de telle sorte à obtenir la meilleure correspondance possible entre valeurs expérimentales et valeurs simulées. Nous nous intéresserons préférentiellement au cas d'étude n°2 du régime cathode au sein de cette partie. Nous commenterons également les résultats obtenus pour le régime anode.

Deux méthodes distinctes sont testées au sein de cette partie pour définir R_0 :

- La première méthode est celle décrite précédemment lors de la partie 2.2.1 et consiste à garder le rayon de référence R_0 calculé comme rayon d'équilibre en Annexe 3.1 ($R_0 = R_{eq} = 217 \mu m$) et d'imposer un rayon initial $R(t = 0)$ différent du rayon d'équilibre. Pour le régime anode une moyenne des rayons d'équilibre des cas n°1 et n°2 du régime cathode est utilisée, soit $R_{eq} = 231 \mu m$ (cf. Annexe 3.1).
- La deuxième méthode consiste à utiliser comme valeur pour le rayon de référence R_0 celle du rayon initial $R(t = 0)$.

Au vu de l'incertitude sur la détermination du rayon initial $R(t = 0)$, une étude paramétrique sera effectuée en essayant pour chaque méthode deux valeurs différentes. La première valeur sera comme pour le modèle de cavitation acoustique la valeur déterminée par l'expérience d'ombroscopie $R_{exp}(0)$, à savoir dans le cas d'étude n°2 du régime cathode $R_{exp}(0) = 190 \mu m$ et dans le cas du régime anode $R_{exp}(0) = 1104 \mu m$. La deuxième valeur correspondra à un rayon théorique du plasma formé entre les deux électrodes R_{plasma} . Ce rayon théorique est calculé de la manière suivante : le volume de plasma est initialement cylindrique de rayon $R = 50 \mu m$ (rayon des électrodes) ; on calcule ensuite un rayon équivalent sphérique pour respecter les hypothèses du modèle (bulle sphérique), ce qui donne un rayon initial $R_{plasma} = 155 \mu m$. Un résumé des méthodes et des études qui sont réalisées dans le cadre du régime cathode est visible dans le TABLEAU 3.2. Nous nous intéressons au sein de cette partie uniquement aux modèles Rayleigh-Plesset compressible et Gilmore pour le régime cathode et au modèle de Rayleigh-Plesset pour le régime anode.

	Etude paramétrique n°1		Etude paramétrique n°2	
	$R(t = 0)$	R_0	$R(t = 0)$	R_0
Méthode n°1	$R_{exp}(0)$	R_{eq}	R_{plasma}	R_{eq}
Méthode n°2	$R_{exp}(0)$	$R_{exp}(0)$	R_{plasma}	R_{plasma}

TABLEAU 3.2 | Résumé des méthodes et des études paramétriques réalisées dans le cadre du modèle applicable aux décharges électriques. R_{eq} correspond au rayon d'équilibre calculé en Annexe 3.1. Pour le cas d'étude n°2 du régime cathode, $R_{eq} = 217 \mu m$ et $R_{exp}(0) = 190 \mu m$. Pour le régime anode, $R_{eq} = 231 \mu m$ et $R_{exp}(0) = 1104 \mu m$. Pour les 2 régimes, $R_{plasma} = 155 \mu m$ et $R_{exp}(0) = 190 \mu m$

2.2.2.1 Evolution du rayon

Il ne reste qu'à définir la vitesse initiale de l'interface afin de pouvoir simuler l'évolution du rayon avec ce nouveau modèle applicable aux décharges électriques. Pour cela, on utilise les données de l'expérience du cas d'étude n°2 du régime cathode : on somme une nouvelle fois les tangentes sur les 4 premiers points et on effectue ensuite une moyenne, ce qui nous amène à la valeur $\dot{R}_{t=0} = 18,0 m/s$. On notera que, contrairement au modèle de cavitation, la variation de cette vitesse d'un facteur 2 (entre 0 et $36,0 m/s$) n'a aucune influence sur les résultats obtenus. Pour le régime anode, on obtient $\dot{R}_{t=0} = 12,4 m/s$. Au vu des valeurs obtenues par le modèle acoustique pour lequel cette vitesse était un paramètre variable (de 26,7 à 500 m/s), l'incertitude sur cette valeur nous amènera par la suite à effectuer une étude paramétrique pour caractériser son influence. Cette étude sera effectuée pour trois valeurs de vitesse, à savoir 12,4, 100 et 500 m/s.

Contrairement au modèle applicable à la cavitation acoustique, les modèles de Rayleigh-Plesset compressible et Gilmore donnent ici les mêmes résultats en ce qui concerne l'évolution du rayon pour le cas d'étude n°2 du régime cathode. Nous décidons donc de ne pas afficher les résultats issus du modèle de Gilmore.

L'évolution du rayon du régime cathode pour les deux études paramétriques de la méthode n°1 et de la méthode n°2 est tracée sur la FIGURE 3.5. On observe une évolution du rayon

quasiment identique pour les deux études paramétriques de la méthode n°1. Le premier cycle de la bulle est très bien décrit par les deux modèles. En revanche, contrairement au modèle de cavitation, on observe une large différence pour les cycles suivants où le modèle est incapable de reproduire l'atténuation des rebonds successifs. Pour la méthode n°2, les résultats obtenus sont totalement semblables à ceux de la méthode n°1. Les observations sont également les mêmes, à savoir que le premier cycle est bien simulé mais que les rebonds postérieurs ne le sont pas. Dans la littérature, il est courant d'observer que les auteurs ne s'intéressent qu'au premier cycle sans prétendre vouloir simuler les effets de l'atténuation liée aux rebonds [209], [218]–[220].

Pour le régime anode, l'évolution du rayon est tracée seulement pour l'étude paramétrique n°2. En effet comme évoqué dans l'Annexe 3.1, la résolution temporelle de l'expérience ne permet pas de déterminer de manière correcte la valeur du rayon initial de la bulle. On fait l'hypothèse que le rayon initial du régime anode correspond au rayon des électrodes de $50 \mu\text{m}$, soit en équivalent sphérique $R_{\text{plasma}} = 155 \mu\text{m}$, d'où le choix de réaliser l'étude paramétrique n°2 seulement d'après le TABLEAU 3.2. L'évolution du rayon pour cette deuxième étude paramétrique et pour les deux méthodes proposées est tracée en FIGURE 3.6 pour une vitesse initiale de 12,4 et 500 m/s. Des écarts entre le modèle et l'expérience sont observés durant les 100 premières microsecondes notamment à cause de l'incertitude temporelle liée au rayon initial expérimental de la bulle. En dehors de ce laps de temps, on obtient une bonne correspondance entre valeurs expérimentales et valeurs simulées. On notera que la simulation effectuée à une vitesse initiale de 100 m/s permet d'obtenir une courbe en tout point identique à celle obtenue pour 12,4 m/s et n'est donc pas représentée sur la FIGURE 3.6.

Le rayon du premier cycle d'expansion-contraction de la bulle montrant une bonne cohérence entre expérience et modèle, il est intéressant de remonter à la pression initiale régnant dans la bulle pour les deux régimes étudiés.

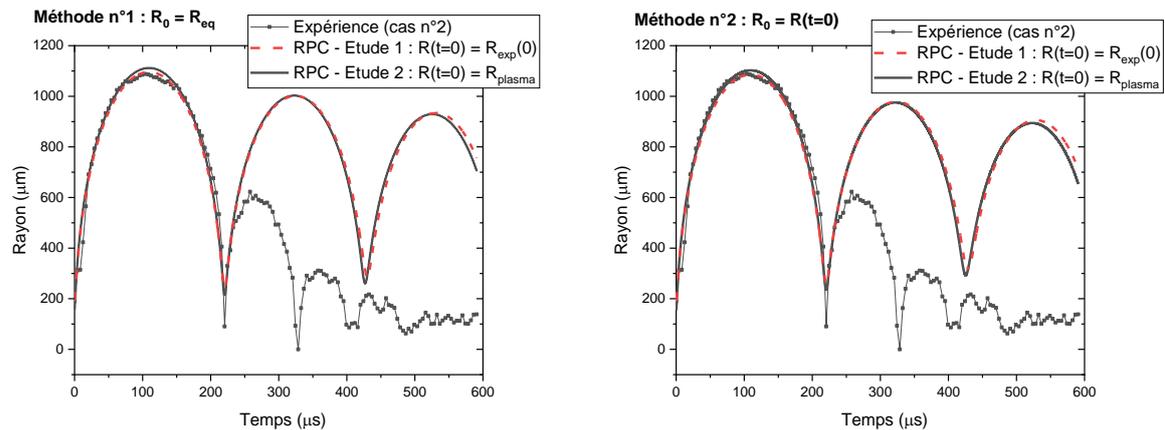


FIGURE 3.5 | Evolution temporelle du rayon pour le cas d'étude n°2 du régime cathode dans le cadre de la méthode n°1 (à gauche) et de la méthode n°2 (à droite). L'acronyme RPC correspond au modèle Rayleigh-Plesset Compressible.

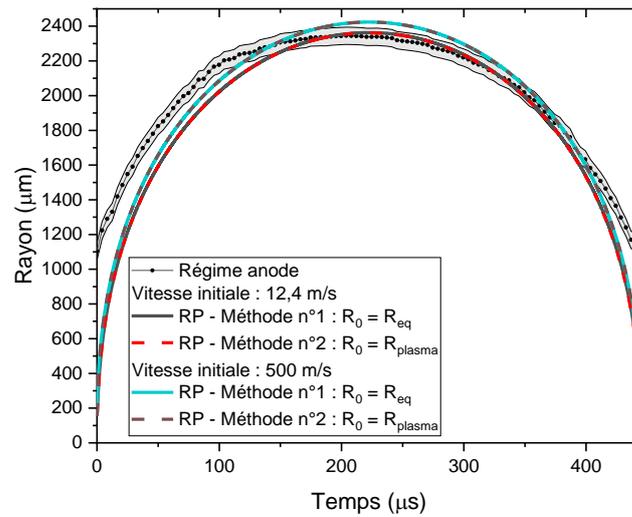


FIGURE 3.6 | Evolution temporelle du rayon pour le régime anode dans le cadre de la méthode n°1 et de la méthode n°2 pour l'étude paramétrique n°2. L'acronyme RP correspond au modèle de Rayleigh-Plesset.

2.2.2.2 Pression initiale

2.2.2.2.1 Régime cathode

Dans le cadre de la méthode n°1, la pression initiale $P_B(t = 0)$ n'est pas identique à la pression de référence imposée P_{g_0} correspondant au rayon R_0 . En effet dans l'équation (20), le rayon initial $R(t = 0)$ n'est pas égal au rayon R_0 (comme c'est le cas pour la méthode 2). D'après la première étude paramétrique où $R(t = 0) = R_{exp}(0)$, on relève une pression initiale $P_B(t = 0) = 85,9 \text{ bar}$ pour une pression de référence $P_{g_0} = 19,3 \text{ bar}$. D'après la deuxième étude paramétrique ($R(t = 0) = R_{plasma}$), on a $P_B(t = 0) = 169 \text{ bar}$ pour une pression de référence $P_{g_0} = 62,3 \text{ bar}$. Le rayon initial $R(t = 0)$ a donc une forte influence sur la pression initiale. Cette méthode est difficile à justifier d'un point de vue physique. En effet, la pression de référence P_{g_0} correspond normalement au rayon de référence $R_0 = R_{eq}$ qui possède la même définition que pour le modèle de cavitation, à savoir le rayon pour lequel la bulle est en équilibre avec le liquide. Dans un tel état d'équilibre, la pression au sein de la bulle est normalement proche de la pression hydrostatique du liquide (P_{atm}) comme on l'a vu à travers l'équation (A1). Or, avec la méthode n°1, il n'est pas possible de correctement représenter l'évolution du rayon pour une pression de référence de 1 bar , les valeurs de P_{g_0} ayant été fixées à $19,3 \text{ bar}$ pour l'étude paramétrique n°1 et $62,3 \text{ bar}$ pour l'étude paramétrique n°2. Il est donc difficile de justifier qu'une bulle à l'équilibre dans le liquide puisse avoir des pressions si importantes, cette bulle devant en toute logique subir une expansion liée à la différence de pression avec le liquide, rendant caduc l'hypothèse de l'équilibre.

Une deuxième manière de voir les choses serait que le rayon de référence ne soit en fait pas un rayon d'équilibre mais un rayon correspondant à un état de référence de la bulle. C'est l'hypothèse qui est faite dans la deuxième méthode, où le rayon de référence n'est plus considéré comme un rayon d'équilibre mais comme le rayon initial de la bulle.

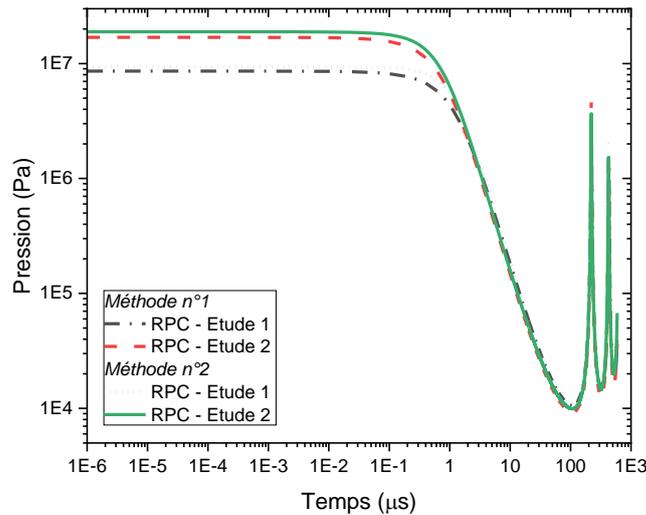


FIGURE 3.7 | Evolution temporelle de la pression dans la bulle $P_B(t)$ pour les deux méthodes et études caractéristiques réalisées dans le cadre du régime cathode.

Dans le cadre de la méthode n°2, la pression initiale $P_B(t = 0)$ est identique à la pression de référence P_{g_0} car le rayon de référence R_0 est choisi égal au rayon initial $R(t = 0)$. La première étude paramétrique nous permet de remonter à une pression $P_B(t = 0) = 94 \text{ bar}$ tandis que la deuxième étude paramétrique nous donne $P_B(t = 0) = 189 \text{ bar}$. Comme pour la méthode n°1, on dénote une forte influence du rayon initial sur la valeur de pression initiale.

	Etude paramétrique n°1	Etude paramétrique n°2
Méthode n°1	86 bar	169 bar
Méthode n°2	94 bar	189 bar

TABLEAU 3.3 | Résumé des valeurs de pression initiales $P_B(t=0)$ pour le régime cathode obtenues par les deux méthodes présentées et pour les deux études paramétriques réalisées.

Un résumé des valeurs de pression initiale $P_B(t = 0)$ obtenues est visible sur le TABLEAU 3.3 pour le régime cathode. Il est intéressant de noter que les deux méthodes donnent des résultats proches avec un écart de l'ordre de 10%. Il semble donc que malgré son manque de sens physique sur la valeur de P_{g_0} , la méthode n°1 est capable de donner des résultats cohérents pour la pression initiale.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux reportés par Hamdan *et al.* [210] bien que le rayon initial de leur bulle soit plus petit que les nôtres ($\approx 50 \mu\text{m}$) et que le rayon maximal atteint par ces bulles soit deux fois inférieur à ceux que nous obtenons dans le cadre du régime cathode. En effet un des trois jeux de données initiales qu'ils utilisent pour le modèle de Gilmore (celui avec le plus grand rayon initial) leur permet de remonter à une pression de 153 bar, valeur proche de celles résumées dans le TABLEAU 3.3. Leur simulation par le modèle de Rayleigh-Plesset quant à lui leur fournit une pression initiale de 228 bar, toujours en bon accord avec nos valeurs.

2.2.2.2.2 Régime anode

L'évolution de la pression régnant dans la bulle $P_B(t)$ est décrite sur la FIGURE 3.8 pour le régime anode. Pour une vitesse initiale de 500 m/s (non présentée sur la FIGURE 3.8), on relève d'après la méthode n°1 une pression initiale $P_B(t = 0) = 6,4 \text{ bar}$ pour une pression de référence $P_{g_0} = 1,5 \text{ bar}$. Ces valeurs sont trop faibles pour être crédibles. On peut donc directement éliminer l'hypothèse d'une vitesse initiale de 500 m/s, même si l'évolution du rayon présenté en FIGURE 3.6 pour cette valeur donnait un bon accord.

Pour une vitesse initiale de 12,4 m/s (déterminée expérimentalement), on relève d'après la première méthode une pression initiale $P_B(t = 0) = 1235 \text{ bar}$ pour une pression de référence $P_{g_0} = 289 \text{ bar}$ et une pression $P_B(t = 0) = 1233 \text{ bar}$ pour la deuxième méthode. Comme pour le régime cathode, on observe que les deux méthodes donnent des résultats très proches malgré le manque de sens physique de la méthode n°1. Conscient de l'incertitude sur la vitesse initiale de l'interface, une simulation a été réalisée à une valeur intermédiaire de 100 m/s comprise entre les vitesses 12,4 et 500 m/s déjà testées. Cette valeur de 100 m/s constitue une limite supérieure acceptable d'après les observations expérimentales (en toute rigueur, la vitesse initiale maximale observée par l'expérience est de l'ordre de 50 m/s). La première méthode donne alors une pression initiale $P(t = 0) = 1188 \text{ bar}$ pour une pression de référence $P_{g_0} = 278 \text{ bar}$ tandis que la méthode n°2 donne la valeur $P(t = 0) = 1187 \text{ bar}$. L'évolution de la pression n'est pas présentée sur la FIGURE 3.8 pour cette vitesse car les courbes sont quasiment confondues.

Un résumé des valeurs de pression initiale $P_B(t = 0)$ obtenues est visible sur le TABLEAU 3.4. Malgré la présence d'un facteur 8 entre les deux vitesses testées, les valeurs de pression obtenues sont très proches avec un écart inférieur à 5%. Vis-à-vis des vitesses observées expérimentalement (jusqu'à 50 m/s), on peut donc conclure que l'influence de la vitesse initiale de l'interface est très limitée et que la pression initiale dans la bulle est autour de 1000 bar.

Cette valeur obtenue pour le régime anode est 8 à 10 fois supérieure à celles obtenues pour le régime cathode (cf. TABLEAU 3.3 et TABLEAU 3.4). Cet écart peut se justifier à travers l'utilisation de la loi de Laplace ($PR^{3\gamma} = cte$). En utilisant les rayons maximaux obtenus pour le régime anode (2340 μm) et le régime cathode (1122 μm pour le cas 1 par exemple), on remarque que le rayon anodique maximal est deux fois plus grand que le rayon cathodique maximal. En considérant par simplicité un coefficient adiabatique égal à 1, on trouve que la pression dans la bulle anodique est 2^3 fois supérieure à celle dans la bulle cathodique, soit un facteur 8 de différence. Ce facteur 8 correspond en moyenne à celui observé entre les valeurs expérimentales du régime cathode et du régime anode, justifiant ainsi les valeurs obtenues pour le régime anode.

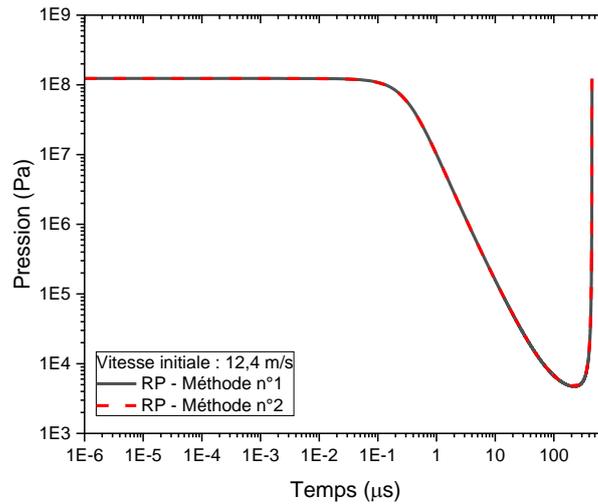


FIGURE 3.8 | Evolution temporelle de la pression dans la bulle $P_B(t)$ pour une vitesse initiale de 12,4 m/s pour les deux méthodes étudiées dans le cadre du régime anode

	Etude paramétrique n°2	
	$\dot{R}(t = 0) = 12,4 \text{ m/s}$	$\dot{R}(t = 0) = 100 \text{ m/s}$
Méthode n°1	1235 bar	1188 bar
Méthode n°2	1233 bar	1187 bar

TABLEAU 3.4 | Résumé des valeurs de pression initiales $P_B(t=0)$ obtenues par les deux méthodes présentées pour l'étude paramétrique n°2 et pour les deux vitesses initiales d'interfaces testées.

On note également que les valeurs de pression initiale obtenues sont du même ordre de grandeur que celles calculées par Grosse *et al.* [219] pour une bulle de rayon initial $25 \mu\text{m}$ atteignant un rayon maximal deux fois inférieur au notre, où ils estiment une pression initiale de 5000 bar. De la même manière que pour le régime cathode, Hamdan *et al.* utilisent un jeu de données initiales pour le modèle de Gilmore qui leur permet de remonter à une pression initiale de 1160 bar en bon accord avec les valeurs que nous obtenons. Pour une bulle formée par décharge laser nanoseconde dans l'eau, Vogel *et al.* [202] reportent même des valeurs encore plus grandes pouvant atteindre plus de 10000 bar. Les valeurs répertoriées dans le TABLEAU 3.4 sont donc crédibles, bien qu'elles puissent paraître très élevées.

3 Bilan énergétique

Afin d'obtenir une relation entre l'énergie injectée pendant la phase de claquage et l'évolution de la dynamique de la bulle pour les régimes cathode et anode, un bilan énergétique est dressé. Dans le cas du régime cathode, ce bilan concerne uniquement le cas d'étude n°1.

L'énergie électrostatique initialement délivrée au système E_{capa} est estimée à travers la formule [221]

$$E_{capa} = \frac{1}{2} C U_a^2 \quad (22)$$

où U_a représente la tension appliquée en volts (ici 12 kV) et C la valeur de la capacité chargée en farads (ici 1 nF). Cette énergie électrostatique initiale est à comparer avec l'énergie totale injectée dans la décharge, énergie estimée à l'aide des signaux électriques au sein du Chapitre 2. Un résumé de ces valeurs est visible sur le TABLEAU 3.5. Pour une tension appliquée de 12 kV, le système dispose d'une énergie initiale stockée de 72 mJ. Ce travail met en avant qu'environ 70% de l'énergie initiale est transférée à la décharge électrique pour le régime cathode alors que cette valeur tombe à 43% pour le régime anode. L'énergie de la décharge est répartie temporellement entre l'énergie délivrée pendant la phase de pré-claquage (phase I) et la phase de claquage (phase II). Comme il a été mis en avant au sein du Chapitre 2, la distribution de l'énergie entre ces deux phases dépend du régime étudié.

Tension appliquée U_a (kV)	Energie initiale E_{capa} (mJ)	Energie de la décharge (mJ)	
		Régime cathode E_c	Régime anode E_a
12	72	51 (71%) └ $E_c^I = 43$ mJ $E_c^{II} = 8$ mJ	31 (43%) └ $E_a^I = 4$ mJ $E_a^{II} = 27$ mJ

TABLEAU 3.5 | Bilan énergétique pour une conductivité de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (%) correspond à la part d'énergie initiale transférée dans la décharge. L'exposant *I* correspond à l'énergie de la phase pré-claquage et l'exposant *II* à la phase de claquage.

Aitken *et al.* [197] ont proposé un premier modèle décrivant la transformation de l'énergie initiale injectée en deux composantes, une thermique et une mécanique, de telle sorte que l'on a :

$$E_{capa} = E_T + E_P = (E_{in} + E_{vap}) + (E_b + E_{sw}) \quad (23)$$

E_T représente l'énergie thermique qui est décomposée en la somme de l'énergie interne E_{in} et de l'énergie de vaporisation E_{vap} . E_P correspond à l'énergie mécanique qui est également décomposée en la somme de l'énergie de la bulle E_b et de l'énergie emportée par l'onde de choc E_{sw} . Pour de l'eau à une pression hydrostatique de 1 atmosphère, Aitken *et al.* [197] reportent que pour une bulle formée par laser 75% de l'énergie initiale est consommée par des phénomènes thermiques et 25% par des effets mécaniques. Cette tendance a également été confirmée par les valeurs de l'expérience qui montrent que 80% de l'énergie est dissipée par des phénomènes thermiques pour chauffer et vaporiser le liquide tandis que les 20% restant sont dissipés dans la composante mécanique principalement par émission d'onde de pression [222], [223]

Dans le cadre de ce travail, nous établissons une relation entre le bilan d'énergie, les caractéristiques de la décharge (*i.e.* le régime impliqué) et les propriétés de la bulle (*i.e.* rayon maximal et dynamique).

3.1 Régime cathode

3.1.1 Phase de pré-claquage

On considère pour ce régime cathode que les processus d'initiation sont purement thermiques avec principalement de l'effet Joule [76], [117]. On peut alors estimer que l'énergie injectée durant la phase de pré-claquage amène à la formation de la bulle initiale qui tend vers une forme plutôt cylindrique que sphérique, cette bulle étant alors composée de vapeur uniquement. L'énergie requise pour chauffer un volume donné de liquide jusqu'à sa vaporisation (100°C) peut s'exprimer par la relation

$$E_T^I = \rho_\infty V_{liq} \times \left(\int_{T_1}^{T_b} C_p(T) dT + L_v(T_b) \right) \quad (24)$$

avec $C_p(T_\infty) = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ la chaleur spécifique isobarique de l'eau à T_∞ , $L_v(T_b) = 2256 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ la chaleur latente de vaporisation de l'eau à T_b , $T_b = 100^\circ\text{C}$ la température de vapeur finale, $T_1 = T_\infty = 20^\circ\text{C}$ la température initiale de l'eau et V_{liq} le volume de liquide à vaporiser. Dans une première approche, on peut estimer grossièrement que la vaporisation forme un volume de gaz cylindrique qui connecte les deux électrodes, ce qui correspond à volume égal à $V_{liq} = \pi R_e^2 d = 1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^3$ avec $R_e = 50 \times 10^{-6} \text{ m}$ le rayon des électrodes et $d = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$ la distance inter-électrodes. On obtient alors $E_T^I = 40,5 \text{ mJ}$, ce qui est en très bon accord avec l'énergie reportée dans le TABLEAU 3.5 pour la phase I ($E_C^I = 43 \text{ mJ}$). On peut donc conclure que l'énergie transférée à la décharge lors de la phase de pré-claquage induit principalement des phénomènes thermiques, et donc que $E_C^I = E_T^I$.

En comparant la dynamique de la bulle et la distribution en énergie, on remarque que le régime cathode induit un rayon maximal de la bulle et une énergie injectée plus faible ($1122 \mu\text{m}$ et $E_C^{II} = 8 \text{ mJ}$) que dans le cas du régime anode ($2340 \mu\text{m}$ et $E_a^{II} = 27 \text{ mJ}$). Nous pouvons donc considérer que la croissance de la bulle n'est pas directement liée à l'énergie dissipée durant la phase de pré-claquage mais plutôt à l'énergie injectée durant la phase claquage.

3.1.2 Phase de claquage

Pendant la phase de claquage, on observe que l'énergie est injectée très rapidement (en quelques centaines de nanosecondes) dans le volume de gaz. La dissipation de cette énergie peut être reliée à l'observation des phénomènes suivants (aussi valables pour le régime anode) :

- i. La formation d'une onde de choc produite par le claquage. La vitesse de l'onde n'a pu être que grossièrement mesurée comme étant égale à la vitesse du son quelles que soient les conditions appliquées.

- ii. La génération d'une bulle.
- iii. Une forte émission lumineuse. L'énergie liée à cette émission de lumière est dans la plupart des cas négligeable lorsqu'on considère des bilans d'énergie de décharges optiques (*i.e.* laser) ou électriques dans l'eau [224].

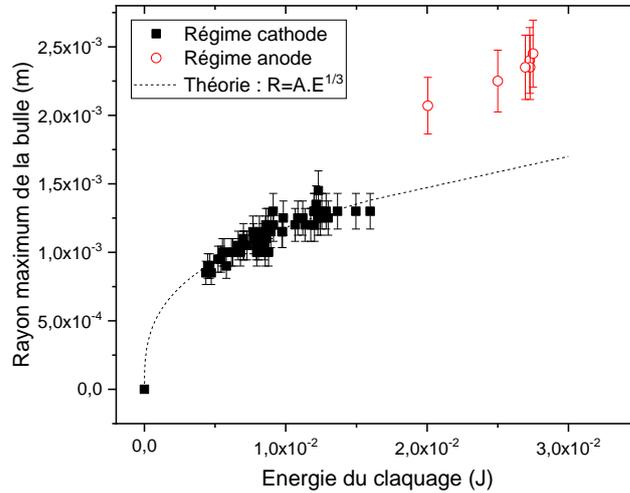


FIGURE 3.9 | Relation entre les valeurs expérimentales de l'énergie injectée pendant le claquage et celles du rayon du maximal de la bulle pour les deux régimes de décharge (100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – de 9 à 12 kV). La ligne pointillée représente la théorie avec $A=5,4 \times 10^{-3}$

La FIGURE 3.9 présente l'évolution du rayon maximal de la bulle en fonction de l'énergie injectée durant la phase de claquage. Dans le cadre de nos conditions expérimentales, le rayon maximal des bulles générées s'étale de 800 μm à 1450 μm pour le régime cathode (symboles carrés noirs). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature qui reporte que dans le cas de bulles générées par décharge électrique, ce rayon maximal varie de quelques dizaines à quelques centaines de microns en fonction de l'énergie absorbée par le liquide. Dans le cas du claquage par laser, ces valeurs sont plutôt comprises entre quelques centaines de microns et quelques millimètres [197].

Une relation entre la taille de la bulle et l'énergie injectée a été établie par Kattan *et al.* dans le cadre de liquides hydrocarbonés [225]. Ils font l'hypothèse que la bulle est composée uniquement de vapeur et donc que l'énergie injectée est entièrement utilisée pour chauffer et vaporiser le liquide. Dans nos conditions, l'analyse de la phase de pré-claquage a montré que la bulle initiale est bien composée de vapeur également. En considérant que la croissance de la bulle résulte de l'injection d'énergie pendant la phase de claquage et que la pression de vapeur dans la bulle à son rayon maximal R_M est égale à la pression hydrostatique du liquide P_{∞} , le nombre de molécules vaporisées est donné par

$$N = \frac{E_c^{II}}{\overline{E}_T} = \frac{P_{\infty} \nu}{\mathfrak{R} T_b} \quad (25)$$

où E_c^{II} est l'énergie injectée durant la phase de claquage, \widetilde{E}_T est l'énergie nécessaire pour vaporiser 1 mole d'eau telle que l'on a $\widetilde{E}_T = \widetilde{L}_v(T_b) + \int_{T_\infty}^{T_b} \widetilde{C}_p(T) \cdot dT$, v est le volume de vapeur maximal $\frac{4}{3}\pi R_M^3$ et \mathfrak{R} la constante molaire des gaz parfaits. L'équation (25) peut être réarrangée pour donner une relation entre le rayon maximal de la bulle et l'énergie injectée durant la phase de claquage :

$$R_M = \left(\frac{3\mathfrak{R}T_b}{4\pi P_\infty} \times \frac{1}{\widetilde{E}_T} \right)^{1/3} \times E_c^{II^{1/3}} \quad (26)$$

On obtient alors une relation de la forme $R_M = \text{Constante} \cdot \text{Energie}^{1/3}$ qui est également connue dans le domaine des explosions sous-marines [193]. On peut calculer théoriquement dans nos conditions à partir de l'équation (26) que $R_M^{th} = 5,4 \cdot 10^{-3} \times E_c^{II^{1/3}}$. Cette évolution théorique est reportée en ligne pointillée sur la FIGURE 3.9 où on observe un très bon accord avec les valeurs expérimentales pour ce régime cathode. De façon plus précise, les résultats affichés sur la FIGURE 3.10 confirment que le rayon maximal expérimental de la bulle est en bon accord avec les valeurs du rayon maximal théorique. En conséquence, l'hypothèse faite initialement qui statue que « toute l'énergie injectée dans la décharge lors du claquage est utilisée pour la vaporisation » est validée pour le régime cathode. On conclut donc que la croissance de la bulle n'est pas liée à l'énergie dissipée pendant la phase de pré-claquage mais plutôt à l'énergie injectée pendant la phase de claquage.

De plus, ces résultats confirment que l'énergie électrique injectée pendant la décharge (*i.e.* pendant la phase de pré-claquage et de claquage) est convertie en énergie thermique, validant ainsi l'hypothèse du régime thermique pour le régime cathode.

Finalement, le régime cathode reporte qu'environ 70% de l'énergie initiale est transférée à la décharge et utilisée dans des processus thermiques ($E_c = E_T = E_T^I + E_T^{II}$). La part restante (30%) est donc associée à de l'énergie mécanique. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats préalablement décrits (85% dans [226] et 80% dans [222]).

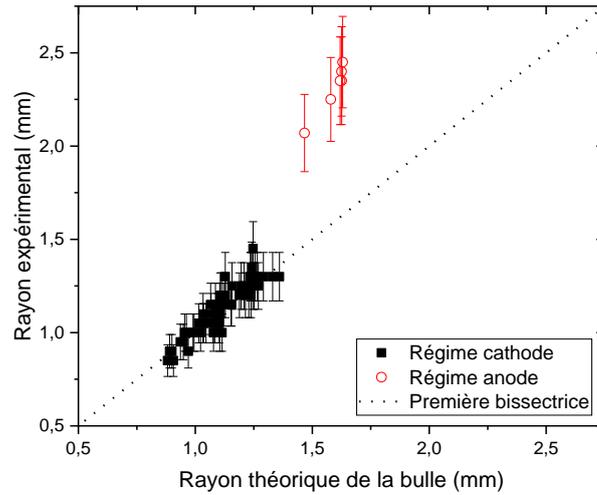


FIGURE 3.10 | Relation entre les valeurs expérimentales et théoriques du rayon maximal de la bulle pour les deux régimes de décharge (100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – de 9 à 12 kV).

3.1.3 Énergie mécanique

L'énergie restante (21 mJ) est associée à l'énergie mécanique consommée par la formation de la bulle E_b et par l'émission d'ondes de pression transitoires E_{sw} . Ces ondes sont émises pendant la phase de pré-claquage (observées à l'anode pour toutes les conditions) et de claquage. Ainsi, on peut écrire que $E_p = E_p^I + E_p^{II} = (E_{sw}^I) + (E_b + E_{sw}^{II})$. Dans nos conditions, on va voir que ces termes sont bien plus difficiles à évaluer.

L'énergie mécanique de la bulle est estimée en considérant que l'énergie de la bulle est conservée pendant la phase d'expansion [193], [201]. Durant l'expansion de la bulle, l'eau est poussée radialement vers l'extérieur de la bulle en effectuant un travail contre la pression hydrostatique du liquide. L'énergie disponible est alors transférée à l'eau sous forme d'énergie cinétique. L'expansion va continuer jusqu'à ce que toute l'énergie soit stockée sous forme d'énergie potentielle, ce qui arrive lorsque la bulle atteint son rayon maximal. A cet instant-là, on peut écrire que :

$$E_b = \frac{4}{3}\pi R_{M,c}^3 \times (P_\infty - P_v) \quad (27)$$

A partir de $R_{M,c} = 1122 \mu\text{m}$ on peut estimer que $E_b = 0,5 \text{ mJ}$, ce qui représente environ 0,7% de l'énergie totale injectée. Finalement, ce bilan énergétique nous permet d'estimer l'énergie emportée par les ondes de pression à travers la relation

$$E_{sw} = E_{sw}^I + E_{sw}^{II} = E_p - E_b \quad (28)$$

On obtient $E_{sw} \cong 20,5 \text{ mJ}$ sans avoir la possibilité de discriminer cette valeur entre E_{sw}^I et E_{sw}^{II} . Cette valeur doit être vue comme une limite haute étant donné que l'énergie thermique est sûrement sous-évaluée de par l'estimation incertaine du volume initial de liquide vaporisé, et elle représente 28,3% de l'énergie totale injectée. On notera également que la migration des charges

présentes dans le liquide (injectées ou initialement présentes) d'une électrode à l'autre va induire un mouvement électrohydrodynamique (*i.e.* EHD) provoqué par l'électroconvection [227]. Ce mouvement pourrait donc en toute rigueur modifier la répartition entre énergie thermique et mécanique, une partie de l'énergie électrique initialement injectée étant consommée par ce processus d'électroconvection qui dépend de la force de Coulomb et donc du champ électrique. Cependant, l'EHD est ici négligée en première approche.

L'énergie emportée par l'onde de choc est difficilement calculable, les modèles recensés dans la littérature n'étant pas capables de donner un bon accord [224]. Pour cette raison, cette valeur a été simplement déduite par la soustraction présentée dans l'équation (28). Un résumé de bilan d'énergie pour le cas n°1 du régime cathode est donné en FIGURE 3.11.

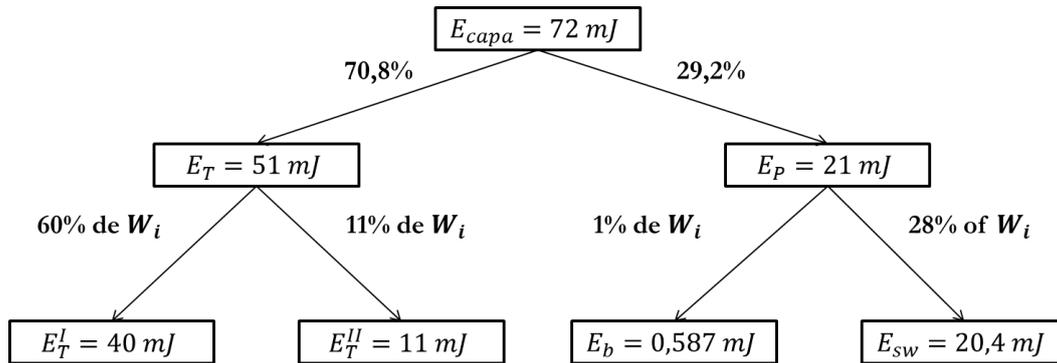


FIGURE 3.11 | Résumé du bilan énergétique pour le cas d'étude n°1 du régime cathode.

Un résumé des valeurs reportées par Aitken *et al.* [197] et Vogel *et al.* [224] pour des claquages laser ainsi que de nos valeurs obtenues pour les deux régimes de décharge est visible sur le TABLEAU 3.6. On obtient une bonne correspondance entre la distribution d'énergie en régime cathode et les résultats reportés par Aitken qui ont été obtenus dans le cas de claquage laser de faible énergie dans l'eau [226]. L'énergie est distribuée similairement entre énergie thermique (74%) et énergie de la bulle (3%). Pour des claquages laser de plus haute énergie (10 mJ), Vogel *et al.* [224] ont reporté une distribution différente de l'énergie. L'efficacité de la conversion d'énergie lumineuse à énergie mécanique y est plus importante que dans n'importe quelle autre interaction laser-matière (plus de 90% pour 10 mJ).

	Aitken [197]	Vogel [224]	Régime cathode	Régime anode
$W_i(mJ)$	1,8	10	72	72
$E_T(\%)$	74,04	6,5	71	43
$E_P(\%)$	25,96	78,7	29	57
$E_b(\%)$	2,90	29,4	1	7
$E_{sw}(\%)$	23,06	49,3	28	50

TABLEAU 3.6 | Bilan énergétique pour les régimes cathode et anode. Les résultats sont donnés en % de W_i . Les valeurs reportées [197], [224] correspondent à une bulle générée par laser dans l'eau.

3.2 Régime anode

La décharge obtenue dans le cas du régime anode a été réalisée en utilisant la même énergie électrostatique initiale (72 mJ) que pour le régime cathode. Cependant, l'énergie injectée dans la décharge est plus faible (31 mJ, soit 43 % de W_i) à cause d'une très faible énergie injectée pendant la phase de pré-claquage (4 mJ à la place des 43 mJ du régime cathode) due à la courte durée de cette phase.

Les mesures expérimentales effectuées ne permettent pas de mettre évidence de changement de phase pendant la phase de pré-claquage dans le cas du régime anode. En utilisant l'équation (24) avec une énergie déposée pendant le pré-claquage égale à $E_T^I = 4 \text{ mJ}$ (cf. TABLEAU 3.5), on trouve un rayon initial de la bulle de 15 μm . Ce rayon est inférieur au rayon des électrodes égal à 50 μm . Cette valeur est en bon accord avec les images qui montrent un filament relativement fin en provenance de l'anode, contrairement au régime cathode où on observe des structures en buisson (cf. Chapitre 2, FIGURE 2.2). Cependant, d'après les observations expérimentales, nous ne pouvons pas affirmer que ces filaments sont générés par des effets thermiques. Ces résultats confirment que le régime anode n'est pas dominé par des processus thermiques, les processus mécaniques y jouent un rôle important qui ne peut être négligé. De plus, l'énergie injectée pendant la phase de claquage est plus élevée (27 mJ) au lieu des 8 mJ du régime cathode).

La FIGURE 3.9 présente l'évolution du rayon maximal de la bulle en fonction de l'énergie injectée pendant la phase de claquage. Dans le cadre de nos conditions expérimentales, le rayon maximal de la bulle varie de 2070 μm à 2450 μm pour le régime anode. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [197]. Cette FIGURE 3.9 montre également que le modèle de Kattan *et al.* [225], qui fait l'hypothèse que toute l'énergie injectée durant le claquage est entièrement utilisée pour chauffer et vaporiser le liquide, n'arrive plus à décrire correctement les résultats expérimentaux. Ce résultat est attendu étant donné que le régime anode n'est pas dominé par des processus thermiques. En effet, les processus mécaniques jouent un rôle important et ne peuvent pas être négligés comme c'est le cas pour le modèle de Kattan-Denat. En accord avec les résultats obtenus pour le régime cathode, on fait l'hypothèse que l'énergie mesurée pendant la décharge correspond à la contribution thermique. On estime alors que $E_T = 31 \text{ mJ}$. En conséquence, l'énergie mécanique délivrée dans le régime anode est égale à $E_P = W_i - E_T = 41 \text{ mJ}$, soit 57% de W_i . Comme pour le régime cathode, une estimation de l'énergie mécanique utilisée pour la formation de la bulle et l'émission d'ondes de pression est visible dans le TABLEAU 3.6. L'énergie de la bulle est estimée à l'aide de l'équation (27) et est égale à $E_b = 5 \text{ mJ}$ (7% de W_i). Le bilan d'énergie (équation (23)) nous donne alors $E_{sw} = 36 \text{ mJ}$ (50% de W_i). Cette distribution est très différente de celle du régime cathode mais également de celle reportée par Aitken *et al.* [197]. Cependant, l'accord obtenu est meilleur avec les résultats reportés par Vogel *et al.* [224] qui reportent qu'environ 50 à 70% de l'énergie initiale est convertie en énergie de l'onde de choc.

Des écarts avec le modèle thermique ont déjà été observés pour des décharges électriques effectuées dans l'argon liquide et le benzytoluène [227]. Plus particulièrement, les résultats obtenus dans le benzytoluène sont similaires à ceux du régime anode pour des énergies injectées faibles. En effet, aucun rebond n'est observé et le rayon expérimental est plus élevé que le rayon

théorique comme pour le régime anode (cf. FIGURE 3.10). En accord avec le scénario proposé par McCluskey et Denat [227] et la théorie des explosions sous-marines [193], les processus menant à la formation de la bulle dans le cadre du régime anode peuvent être expliqués de la manière qui va suivre. Le liquide ne se vaporisant pas suivant l'injection d'énergie, une onde de pression transitoire sphérique est émise. Derrière le front de cette onde, le liquide est mis en mouvement dans la même direction que l'onde : c'est ce qu'on appelle l'*afterflow*. Le mouvement du liquide étant dirigé vers l'extérieur, il va y avoir création d'une chute de pression. Selon l'importance de cette chute de pression, on pourra potentiellement dépasser la résistance à la traction de l'eau et ainsi observer un claquage mécanique qui correspond à un déchirement d'une partie du liquide menant à la création d'une bulle qui sera alors composée d'une faible quantité de vapeur et de gaz incondensable. Après l'expansion de la bulle jusqu'à sa taille maximale, cette dernière s'effondre et se fragmente sans montrer de rebonds de par la faible quantité de matière la constituant. La taille de cette cavité sera dépendante de l'énergie de l'onde de choc et donc de la distribution de l'énergie lors de l'injection.

Contrairement à McCluskey et Denat [227] qui concluent que la quantité d'énergie déposée localement dans un liquide conduit au processus de formation de la cavité gazeuse (les effets thermiques dominant à haute énergie et les effets mécaniques à plus faible énergie), notre travail met en avant le rôle joué par la phase de pré-claquage dans la formation de la bulle. Pour le régime anode, aucune vaporisation n'a été observée durant cette phase de pré-claquage, contrairement au régime cathode. Pour ce dernier, ce sont les mécanismes thermiques qui déterminent la formation et l'expansion de la bulle et non les mécanismes mécaniques car on a création de vapeur durant la phase de pré-claquage. Pour le régime anode, ce sont les mécanismes mécaniques qui déterminent en grande partie la formation de la bulle, en particulier l'énergie plus élevée utilisée par la formation de l'onde de pression. Ce résultat est confirmé expérimentalement car l'on entend un bruit émis plus important dans le cas du régime anode

Conclusion

Au sein de ce Chapitre 3, on a pu étudier la dynamique de bulles. Dans un premier temps, le temps de formation de la bulle résultant du claquage ainsi que l'évolution temporelle de son volume ont pu être étudiés grâce à divers résultats expérimentaux. Dans le cas du régime cathode cette bulle subit plusieurs cycles d'expansion-contraction (*i.e.* elle rebondit dans le liquide), alors qu'on observe qu'un seul cycle et donc pas de rebonds pour le régime anode. C'est cette dynamique d'expansion-contraction qui a été simulée par les modèles de Rayleigh-Plesset, Rayleigh-Plesset compressible ou encore Gilmore.

Le modèle de Rayleigh-Plesset nous a tout d'abord permis de déterminer le temps d'effondrement théorique de la bulle à la fin du premier cycle d'expansion-contraction. La concordance avec le temps d'effondrement expérimental est très bonne. On s'est ensuite intéressé à l'évolution du rayon et de la pression au cours du temps à travers l'utilisation de deux modèles : un premier modèle adapté pour la cavitation acoustique et un deuxième modèle adapté aux décharges électriques. Avec le premier modèle la pression d'équilibre est calculée par un bilan de force à l'interface de la bulle, le rayon d'équilibre correspondant est déterminé par une méthode asymptotique et le rayon initial de la bulle correspond au rayon expérimental, nous permettant d'obtenir les résultats suivants :

- (i) Dans le cas du régime cathode, on obtient un bon accord concernant l'évolution du rayon jusqu'au 3^{ème} rebond avec le modèle de Rayleigh-Plesset compressible. La pression initiale est en revanche mal estimée, sa valeur étant inférieure à la pression hydrostatique du liquide.
- (ii) Dans le cas du régime anode, on obtient un bon accord concernant l'évolution du rayon durant le seul et unique 1^{er} cycle (la bulle impluse à la fin du 1^{er} cycle). La pression est en revanche une nouvelle fois largement sous-estimée.

Avec le deuxième modèle, la pression d'équilibre est utilisée comme une variable d'ajustement dans les simulations et le rayon d'équilibre peut être calculé de la même manière que pour le premier modèle ou être choisi égal à la valeur initiale du rayon. Le rayon initial est soit choisi comme étant le rayon expérimental soit comme étant le rayon théorique (rayon des électrodes) sauf pour le régime anode où on n'utilise que le rayon théorique. On obtient alors les résultats suivants :

- (i) Dans le cas du régime cathode, l'évolution du rayon du premier cycle de la bulle est en bon accord avec l'évolution expérimentale, et cela quel que soit le choix du rayon d'équilibre et du rayon initial. On ne parvient pas en revanche à simuler les rebonds successifs. Les valeurs de pression obtenues sont également en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature et sont deux fois plus élevées lorsque le rayon initial est choisi comme étant le rayon théorique (*i.e.* le plus petit) que lorsque le rayon initial est choisi comme étant le rayon expérimental (90 bar vs 180 bar).
- (ii) Dans le cas du régime anode, l'évolution du rayon durant le seul et unique 1^{er} cycle de la bulle est également en bon accord avec l'évolution expérimentale, et cela quel que soit le choix du rayon initial et du rayon d'équilibre. Les valeurs de pression obtenue sont en bon accord avec la littérature et identiques quel que soit le choix du rayon

d'équilibre (~ 1234 bar). Une étude paramétrique sur la vitesse initiale de l'interface a montré que cette dernière avait une faible influence sur la valeur de pression initiale.

Nous avons ensuite réalisé un bilan énergétique pour les trois phases temporelles de la décharge, nous permettant ainsi de déterminer la répartition de l'énergie électrostatique initialement injectée entre énergie thermique et énergie mécanique.

- (i) Dans le cas du régime cathode, 71% de l'énergie électrostatique initialement délivrée au système est consommée par des processus thermiques, dont 60% dans la phase de pré-claquage (vaporisation et chauffage) et 11% dans la phase de claquage (modèle de Kattan-Denat). Les 29% restants sont consommés par des processus mécaniques : 1% dans la formation de la bulle et 28% dans la formation d'ondes de choc.
- (ii) Dans le cas du régime cathode, 43% de l'énergie électrostatique initialement délivrée au système est consommée par des processus thermiques et 57% par des processus mécaniques, dont 7% dans la formation de la bulle et 50% dans la formation d'ondes de choc. Il n'est pas possible de discriminer l'énergie thermique entre les différentes phases car les hypothèses faites et les modèles utilisés pour le régime cathode (vaporisation, chauffage et modèle de Kattan-Denat) ne sont plus vrais pour le régime anode où on n'observe pas de phénomènes thermiques de vaporisation.

CHAPITRE 4

Modèle global : outils
numériques, équations et
hypothèses

Table des matières

INTRODUCTION.....	107
1 GEOMETRIE DU SYSTEME	108
2 SYSTEME D'EQUATIONS DU CODE 0D	110
2.1 Equation de continuité des espèces	110
2.2 Equation d'énergie des électrons	112
2.3 Equation d'énergie totale	113
2.4 Termes sources	113
2.4.1 Terme source chimique	113
2.4.2 Terme source de puissance injectée	114
2.4.3 Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes	115
2.4.4 Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique.....	116
2.5 Propriétés de transport et grandeurs thermodynamiques	116
2.5.1 Choix des potentiels d'interaction	117
2.5.1.1 Potentiel sphère rigide	117
2.5.1.2 Interactions neutre-neutre	117
2.5.1.3 Interaction chargé-chargé	120
2.5.1.4 Les interactions neutre-chargé	121
2.5.1.5 Interactions neutre-électron	123
2.5.1.6 Bilan des potentiels utilisés	124
2.5.2 Calcul des propriétés de transport.....	126
2.5.2.1 Conductivité électrique.....	126
2.5.2.2 Coefficients de diffusion	126
2.5.2.3 Conductivité thermique.....	127
2.5.3 Calcul des grandeurs thermodynamiques : capacité calorifique, enthalpie et entropie	129
2.6 Déroulement du calcul	131
3 CINETIQUE CHIMIQUE : ESPECES ET REACTIONS	134
3.1 Phase plasma-gaz.....	134
3.1.1 Espèces chimiques.....	134
3.1.2 Réactions chimiques et processus électroniques.....	135
3.1.2.1 Nature des mécanismes réactionnels	135
3.1.2.2 Constantes de réaction et références bibliographiques.....	138
3.1.2.3 Réactions directes	139
3.1.2.4 Réactions inverses	142
3.1.2.5 Calcul des vitesses de réaction	144
3.2 Phase liquide.....	145
3.2.1 Espèces chimiques.....	145
3.2.2 Réactions chimiques.....	145

Introduction

Nous avons mis en avant au cours des précédents chapitres la complexité des décharges électriques réalisées en milieu liquide de par leur caractère pluridisciplinaire. Les phénomènes mis en jeu sont non seulement multi-physiques mais également multi-échelles. Prétendre vouloir modéliser l'intégralité d'une décharge des premiers instants de la phase de pré-claquage (*i.e.* de l'initiation) aux derniers instants de la post-décharge serait trop ambitieux dans le cadre d'une thèse. En effet, aucune étude totale de la décharge n'a été réalisée et il n'y a que peu d'études de modélisation référencées à ce jour (cf. Introduction générale).

Au cours du chapitre précédent, la phase de post-décharge a été étudiée. La phase de pré-claquage étant très complexe, plus particulièrement la phase d'initiation, elle ne sera pas modélisée au sein de ce chapitre (le seul modèle réalisé pour cette phase est le bilan d'énergie développé au cours du chapitre précédent). On s'intéresse ici à la phase de claquage qui est la plus intéressante du point de vue des applications, notamment de par son importante réactivité chimique, ainsi qu'à la phase de post-claquage subséquente. Les mesures nécessaires à la caractérisation chimique de cette phase de décharge (détection chimique des espèces à longue durée de vie en phase liquide, spectroscopie pour la détection des espèces excitées en phase gazeuse...) restent délicates, tant dans la réalisation que dans l'interprétation, notamment à cause des valeurs de pression et de densité importantes et du fait que le milieu est optiquement épais.

L'idée au cœur de ce chapitre est donc de proposer un modèle global (*i.e.* 0D) dont l'objectif est la prise en compte et la caractérisation de la réactivité tant dans la phase plasma-gaz (plasma pendant la phase de décharge et gaz pendant la phase de post-claquage) que dans la phase liquide afin de déterminer les températures du gaz et des électrons et les concentrations des espèces en présence. Ces paramètres nous intéresseront tout particulièrement dans le cas du régime cathode, le régime anode n'étant pas traité ici (cf. Chapitre 2). D'un point de vue méthodologique, un réel effort est apporté sur la chimie en phase gazeuse tandis qu'une approche simplifiée est adoptée pour le transport et la réactivité chimique de la phase liquide. De plus, nous faisons le choix de traiter la décharge comme un plasma froid et non comme un arc électrique à l'équilibre thermique. Cette approche est contraire à celle d'Eubank *et al.* [228] qui abordent la question sous l'angle des plasmas thermiques. Cependant l'approche proposée ici, plus complexe mais plus générale, se justifie par le fait qu'un modèle hors-équilibre est en mesure de prédire l'équilibre si ce dernier est atteint. Cette question reste néanmoins à valider par des mesures de spectroscopie qui n'ont pas encore été réalisées au sein de l'équipe.

Je vais dans un premier temps vous présenter la géométrie du système étudié. Puis je détaillerai le système d'équations associé au code 0D, incluant la description des termes sources et des propriétés de transport. Finalement, nous nous intéresserons à la cinétique chimique à travers la description des espèces et des réactions incluses dans le schéma réactionnel en phase gazeuse et en phase liquide.

1 Géométrie du système

Le modèle présenté ici est un modèle 0D, ce qui signifie qu'on ne résout pas spatialement la décharge mais temporellement seulement. L'hypothèse 0D nous oblige à considérer que toutes les grandeurs de ce domaine de simulation sont homogènes. D'un point de vue numérique, cela revient à réduire ce domaine à un simple point.

Sur la FIGURE 4.1 représentant de manière schématique la phase de claquage, le domaine de simulation est représenté par la partie violette (le plasma). La rapidité du phénomène de claquage (~ 300 ns) permet de faire l'hypothèse d'un volume de gaz constant durant cette phase. Le volume du plasma considéré pendant la phase de claquage sera discuté lors du Chapitre 5.

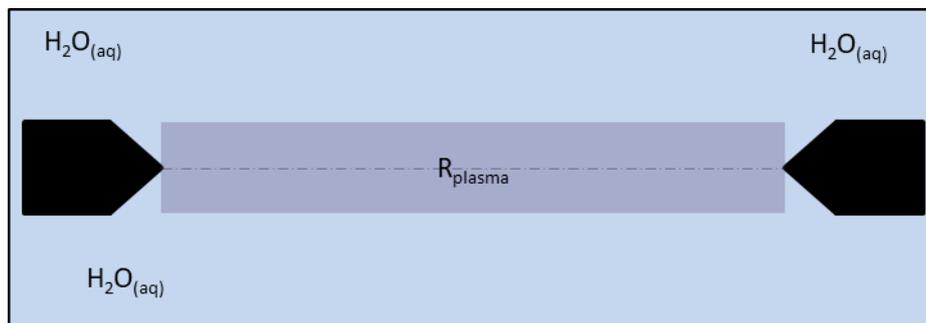


FIGURE 4.1 | Schéma de la phase de claquage. Les pointes noires représentent les électrodes d'un rayon de $50 \mu\text{m}$, la partie bleue l'eau liquide et la partie violette le plasma correspondant à notre domaine de simulation.

Sur la FIGURE 4.2, on peut observer la représentation schématique de la phase de post-claquage. Le domaine de simulation y est représenté par la zone blanche correspondant à la phase gazeuse (*i.e.* la bulle) formée par relaxation du plasma. Cette relaxation va engendrer une variation du volume de la phase gazeuse durant la totalité de la phase de post-claquage (cf. Chapitre 3), variation représentée par les doubles flèches noires sur la FIGURE 4.2. On dénote également la présence de flèches bordeaux qui indiquent des phénomènes de diffusion entre le gaz et le liquide. La diffusion ne peut en toute rigueur pas être traitée dans un modèle 0D sans résolution spatiale. On verra cependant qu'il est possible de l'inclure en considérant le liquide comme une condition limite pendant la phase de décharge et de post-décharge. Il suffit alors de définir une longueur caractéristique de diffusion, qui dans le cas d'un modèle 0D ne dépend que de la géométrie du système étudié, afin de prendre en compte cette diffusion « effective ».

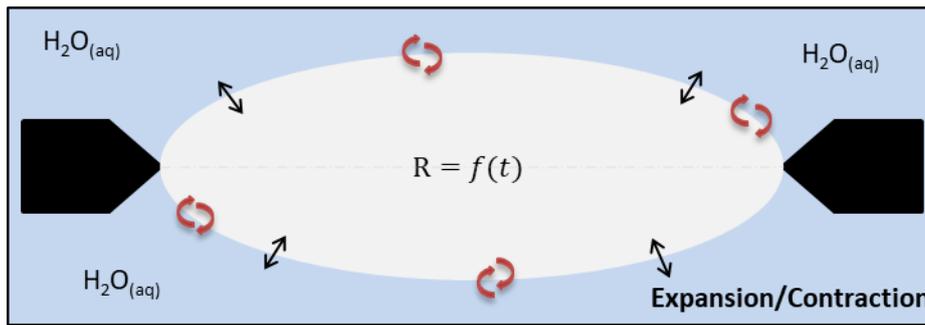


FIGURE 4.2 | Schéma de la phase de post-claquage. Les pointes noires représentent les électrodes d'un rayon de $50 \mu\text{m}$, la partie bleue l'eau liquide et la partie blanche la phase gazeuse correspondant à notre domaine de simulation. Les doubles flèches indiquent que cette phase gazeuse subit des cycles d'expansion/contraction. Les flèches bordeaux représentent la diffusion de la phase gazeuse vers le liquide.

2 Système d'équations du code 0D

Le code qui a été développé dans le cadre de ce travail provient initialement d'un précédent modèle développé au sein du LSPM [14], [15]. Cet ancien modèle a été totalement revisité de manière à l'adapter aux nouvelles conditions expérimentales décrites dans le Chapitre 2. D'un point de vue langage de programmation, ce modèle était encore codé en Fortran 77 en format fixe. Il a donc été entièrement remis au goût du jour avec les nouvelles normes Fortran (90 et supérieures) en format libre. Des modules et un bloc interface ont été ajoutés et un système d'allocation dynamique de mémoire a été mis en place.

Ce code repose sur la résolution d'un système d'équations différentielles ordinaires (EDO) couplées dans lesquelles on retrouve les équations de continuité des espèces (développées en 2.1), l'équation d'énergie des électrons (développée en 2.2) et l'équation d'énergie totale (développée en 2.3). L'objectif principal du calcul est de simuler et caractériser la composition chimique de notre système qui est composé d'une multitude d'espèces, incluant des neutres, des cations, des anions, des espèces excitées ou encore des électrons (cf. partie 3.1.1). Pour cela la routine de calcul doit également déterminer les deux températures du plasma froid initié par la décharge, la température du gaz T_g et des électrons T_e . Ces deux températures ne sont définissables que pour certains types de distribution. Elles sont dans notre cas définies car nous supposons une distribution maxwellienne des vitesses au vu des hautes pressions régnant dans notre système, pressions permettant d'obtenir un nombre élevé de collisions.

2.1 Equation de continuité des espèces

Les équations de continuité traduisent l'évolution de la densité des espèces dans le réacteur. On les obtient à travers l'expression de la loi de conservation de la masse appliquée au domaine de simulation.

Les équations de continuité des **espèces gazeuses** sont exprimées en termes de fraction massique. La variation de la fraction massique d'une espèce s pendant un temps dt s'écrit alors :

$$\frac{dY_s}{dt} = \frac{W_s}{\rho} - \frac{S_p}{V_p} \cdot \Gamma_s \quad (29)$$

avec¹⁹ :

- Y_s la fraction massique de l'espèce s
- ρ la masse volumique du plasma
- W_s le terme source chimique défini dans la partie 2.4.1
- Γ_s le flux de transport de l'espèce s
- S_p la surface d'échange plasma-surface
- V_p le volume du plasma

¹⁹ Tous les termes, symboles et unités associées sont explicités dans la nomenclature visible au début de ce manuscrit.

Pour les espèces en **phase liquide**, deux approches ont été utilisées. La première consiste à considérer le liquide comme un réservoir infini et donc à ne pas calculer la composition de la phase liquide. La deuxième méthode permet d'obtenir la concentration des espèces dans la phase liquide grâce à un bilan de matière. Les équations de continuité sont exprimées en termes de concentration molaire, de telle sorte que l'on a :

$$\frac{dc_{sl}}{dt} = \widetilde{W}_{sl} + \frac{S_p}{V_p} \times \frac{\Gamma_s}{M_s} \quad (30)$$

avec :

- $c_{s,l}$ la concentration molaire de l'espèce s en phase liquide
- \widetilde{W}_{sl} le terme source chimique pour le liquide défini en 2.4.1
- M_s la masse molaire de l'espèce s définie dans l'Annexe 4.1

Le flux de transport Γ_s n'est pas considéré comme un terme source mais comme une condition limite de notre modèle, chaque espèce ayant une certaine probabilité de réagir à la surface du liquide. Cette probabilité se traduit par un coefficient de collage défini dans l'équation (32). Ce flux est considéré comme étant purement diffusif. En effet nous sommes tout d'abord en l'absence totale de mélange mécanique dans le réacteur (pas d'agitateur ni de flux de gaz), il n'y a donc pas de convection forcée. De plus, même si la densité totale et la température du gaz deviennent suffisamment importantes pour générer des phénomènes de convection libre, les temps caractéristiques impliqués sont trop lents pour l'établissement de tels phénomènes. On notera finalement que le nombre de Peclet étant élevé dans les liquides, l'hypothèse d'un transport purement diffusif est valide uniquement pour des distances inter-électrodes faibles où le mouvement advectif du liquide peut être négligé. Ce flux diffusif du gaz vers le liquide Γ_s s'exprime par la loi de Fick :

$$\Gamma_s = -\rho D_s \xi_s \frac{Y_s}{\Lambda} \quad (31)$$

avec :

- ρ la masse volumique du mélange plasmagène
- D_s le coefficient de diffusion effectif de l'espèce s défini en 2.5.2.2
- ξ_s le coefficient de collage de l'espèce s
- Λ la longueur caractéristique de diffusion

Ce flux de transport est pris en compte uniquement pendant la phase de post-claquage. En effet le temps caractéristique de diffusion des espèces, $\tau_{diff} = \Lambda^2/D_s$, est toujours supérieur à la durée de la phase de claquage de 330 ns définie au cours de la partie 2.4.2. En effet τ_{diff} varie de 1 à 2 μ s pour les espèces les plus légères (comme H , H_2) et les électrons jusqu'à 70 μ s pour les espèces les plus lourdes.

Les coefficients de collage ξ_s sont déterminés à partir des constantes d'équilibre h_s de la loi de Henry [183]. Pour une espèce s , on a :

$$\xi_s = \frac{h_s n_s - n_{sl}}{h_s n_s} \quad (32)$$

avec :

- h_s la constant de Henry de l'espèce s
- n_s la densité en phase gazeuse de l'espèce s
- n_{sl} la densité en phase liquide de l'espèce s

Les constantes de Henry sont issues de la compilation réalisée par Sander [229] et sont définies dans l'Annexe 4.2. Concernant les ions, on considère que ces derniers sont directement solvatés lorsqu'ils arrivent en contact avec la surface du liquide avec une probabilité de collage unitaire, soit $\xi_s = 1$. Il n'y a donc pas de constante de Henry à définir pour les ions.

Par manque de données, nous choisissons d'exprimer la longueur caractéristique de diffusion des espèces, Λ , en fonction des propriétés géométriques du système seulement. Elle se formule pour un cylindre de rayon R_e (rayon des électrodes) et de longueur d (distance inter-électrodes) par l'expression²⁰ [230] :

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{2,405}{R_e}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \quad (33)$$

2.2 Equation d'énergie des électrons

L'équation d'énergie des électrons caractérise l'évolution de l'énergie moyenne des électrons initialement chauffés sous l'effet du champ électrique généré par une décharge continue pulsée. La résolution de cette équation permet ensuite de remonter à la valeur de la température électronique T_e . Cette équation s'exprime par la relation :

$$\frac{\partial n_e E_e}{\partial t} = (PDC(t) - Q_{e-t} - Q_{e-x}) - \frac{\lambda_e}{\Lambda} (T_e - T_\infty) \frac{S_p}{V_p} \quad (34)$$

avec :

- n_e la densité électronique
- E_e l'énergie des électrons
- $PDC(t)$ le terme source de puissance volumique injectée détaillé dans la partie 2.4.2
- Q_{e-t} le terme source de transfert aux modes translation-rotation des espèces lourdes détaillé dans la partie 2.4.3
- Q_{e-x} le terme source lié à l'activation des processus chimiques électrons-espèces lourdes détaillée dans la partie 2.4.4
- λ_e la conductivité thermique des électrons détaillée dans la partie 2.5.2.3
- T_∞ la température dans le liquide

²⁰Les valeurs des constantes sont définies dans la nomenclature visible au début de ce manuscrit.

2.3 Equation d'énergie totale

L'équation d'énergie totale décrit l'apport d'énergie au plasma réalisé par injection de puissance issue d'une source de tension pulsée. En première approximation et par soucis de simplification, les phénomènes radiatifs sont négligés. La résolution de cette équation permet de remonter à la température du gaz T_g et s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial n_{tot} E_{tot}}{\partial t} = PDC(t) - \frac{\lambda_g}{\Lambda} (T_g - T_\infty) \frac{S_p}{V_p} \quad (35)$$

avec :

- n_{tot} la densité totale du gaz
- E_{tot} l'énergie totale
- λ_g la conductivité thermique du gaz détaillée dans la partie 2.5.2.3

2.4 Termes sources

2.4.1 Terme source chimique

Le terme source chimique décrit la variation du nombre de particules au cours du temps liée aux réactions chimiques pouvant être sources de production ou de destruction d'espèces.

Pour le **gaz**, ce terme s'exprime pour une espèce s par la relation :

$$W_s = M_s \times \sum_{r=1}^{N_R} \left\{ k_r \left(\nu_{sr}^{(2)} - \nu_{sr}^{(1)} \right) \times \prod_{i=1}^{N_s} (c_i)^{\nu_{ir}^{(1)}} \right\} \quad (36)$$

avec :

- N_R le nombre de réactions chimiques en phase gazeuse
- N_s le nombre d'espèces en phase gazeuse
- k_r la constante de la réaction j dont le calcul est explicité dans la partie 3.1.2
- $\nu_{sr}^{(1)}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce s dans la réaction j dans le sens de la consommation
- $\nu_{sr}^{(2)}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce s dans la réaction j dans le sens de la production
- c_i la concentration molaire de l'espèce i

Pour le **liquide**, le terme source chimique s'exprime par :

$$\widetilde{W}_{sl} = \sum_{r=1}^{N_{R,l}} \left\{ k_j \left(\nu_{sl,r}^{(2)} - \nu_{sl,r}^{(1)} \right) \times \prod_{i=1}^{N_{s,l}} (c_{il})^{\nu_{ij}^{(1)}} \right\} \quad (37)$$

avec :

- $N_{R,l}$ le nombre de réactions chimiques en phase liquide
- $N_{s,l}$ le nombre d'espèces en phase liquide
- $\nu_{sl,r}^{(1)}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce s de la phase liquide dans la réaction j dans le sens de la consommation
- $\nu_{sl,r}^{(2)}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce s de la phase liquide dans la réaction j dans le sens de la production
- c_{il} la concentration molaire de l'espèce i en phase liquide

2.4.2 Terme source de puissance injectée

Le terme source d'injection de puissance volumique $PDC(t)$ est estimé à partir des signaux électriques de courant et de tension mesurés (cf. Chapitre 2). Ces signaux sont présentés ci-dessous en FIGURE 4.3 où un graphique en encart a été rajouté pour montrer la largeur du pic de courant. En effet la durée de l'injection d'énergie est définie comme étant la largeur du pic de courant obtenu lors du claquage, soit 330 ns d'après la FIGURE 4.3. Il suffit alors de multiplier la tension et l'intensité sur cette période pour obtenir la courbe de puissance injectée (FIGURE 4.4). Le front de montée est ainsi de 40 ns et la puissance maximale atteinte au bout de cette durée est de 24475 W. L'évolution temporelle de la puissance ainsi obtenue est divisée par le volume initial de la décharge de telle sorte à obtenir la densité de puissance volumique $PDC(t)$. Après la phase de claquage de 330 ns, la puissance volumique injectée $PDC(t)$ devient négligeable de telle sorte qu'on définit $PDC(t) = cte = 10^{-16} W$. Le volume initial de la décharge étant difficilement mesurable, celui-ci a été estimé, comme dans le Chapitre 3, à partir des données géométriques du dispositif expérimental. En considérant le rayon de 150 μm issu des données expérimentales (rayon discuté dans le Chapitre 5 au cours de la partie 1) et la distance inter-électrodes d égale à 2 mm, on obtient un volume de $1,6 \times 10^{-10} m^3$. La densité de puissance maximale atteinte est ainsi de $1,6 \times 10^{14} W/m^3$.

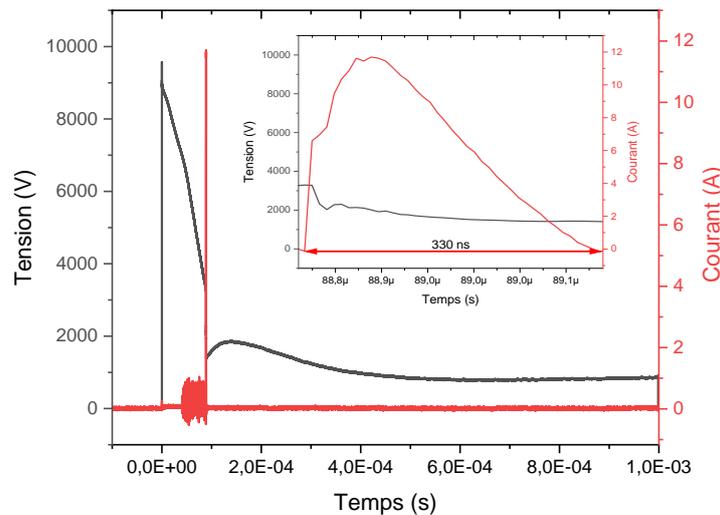


FIGURE 4.3 | Signaux de courant et de tension du régime cathode enregistrés pour une tension appliquée de 10 kV. Le graphique en encart représente un zoom centré sur le pic de courant.

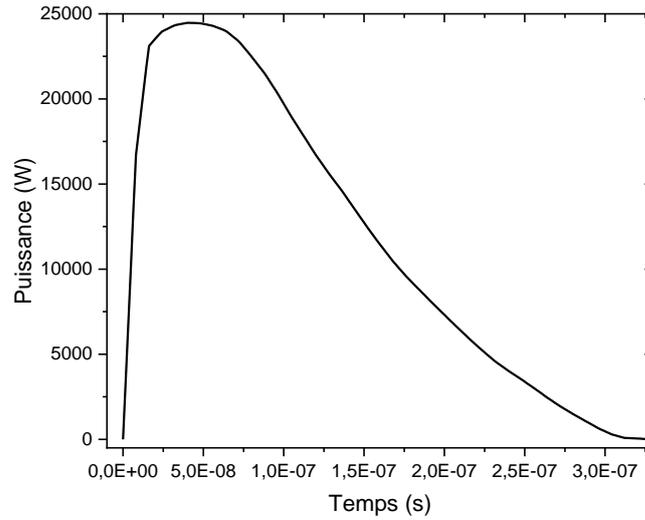


FIGURE 4.4 | Courbe de puissance injectée pour une tension appliquée de 10 kV (phase de claquage).

2.4.3 Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes

Ce terme source met en avant le transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes à travers les collisions élastiques pour lesquelles l'énergie cinétique et la masse sont conservées. Il s'exprime de la manière suivante :

$$Q_{e-t} = 3\Re\rho_e(T_e - T_g) \times \sum_{s \neq e} \frac{\nu_s}{M_s} \quad (38)$$

avec :

- ρ_e la masse volumique (*i.e.* la concentration massique) des électrons
- ν_s la fréquence de collision électron-espèce s
- \Re la constante molaire des gaz parfaits

En supposant toujours une distribution maxwellienne, la fréquence de collision élastique d'une espèce s , ν_s , s'exprime à travers la section efficace de collision élastique telle que :

$$\nu_s = n_s \sigma_s^{el} \times \left(\frac{8k_b T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (39)$$

avec :

- n_s la densité de l'espèce s
- σ_s^{el} la section efficace élastique de l'espèce s interpolée à la température T_e dont la provenance est détaillée au sein de la partie 3.1.2.2.
- k_b la constante de Boltzmann
- m_e la masse de l'électron

2.4.4 Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique

Ce terme source représente l'énergie dissipée par les électrons dans l'activation des processus chimiques électrons-lourds, *i.e.* l'énergie perdue (collision inélastique) ou gagnée (collisions superélastiques) par les électrons lors des réactions d'impact électronique. Il s'écrit :

$$Q_{e-X}^{inel} = \sum_{N_R} v_{e-r} \times \psi_r \quad | \quad Q_{e-X}^{superel} = - \sum_{N_R} v_{e-r} \times -\psi_r \quad (40)$$

avec :

- v_{e-R} la constante de vitesse de la réaction électron-neutre dont le calcul est détaillé dans la partie 3.1.2.5
- ψ_r l'énergie seuil de la réaction r présentée dans l'Annexe 4.3

Si $\psi_R > 0$ la collision sera identifiée comme inélastique, et la collision sera identifiée comme superélastique pour $\psi_r < 0$.

2.5 Propriétés de transport et grandeurs thermodynamiques

Le calcul des propriétés de transport est basé sur la théorie classique de Chapman-Enskog [149], [231]. Cette approche repose sur la résolution de l'équation de Boltzmann par expansion de la fonction de distribution en polynômes de Sonine. Les coefficients de transport sont ensuite calculés en se basant sur la détermination de la fonction de distribution proposée par Chapman et Enskog. Cette méthode repose sur plusieurs hypothèses :

- (i) Conditions proches de l'équilibre thermodynamique
- (ii) Interactions binaires indépendantes (*i.e.* chaos moléculaire)
- (iii) Collisions purement élastiques (conservation de la masse, quantité de mouvement et énergie cinétique)
- (iv) Coefficients de transport isotropes

Dans notre cas, ces hypothèses ne sont pas toutes respectées. En effet l'hypothèse (i) est violée car le système étudié est hors équilibre d'un point de vue chimique et thermique. L'hypothèse (ii) trouve ses limites pour des pressions élevées où les interactions ternaires deviennent importantes. Finalement l'hypothèse (iii) n'est pas respectée non plus car des collisions inélastiques existent dans le système d'étude. Bien que ces hypothèses ne soient pour la plupart pas respectées, les propriétés de transport obtenues par cette méthode donnent de bons résultats. De manière à s'affranchir de l'hypothèse de l'équilibre thermique, Devoto [232] développa une approche permettant le calcul des coefficients de transport d'un plasma à 2 températures (T_e et T_g) en découplant la contribution des électrons de celle des lourds.

Avec cette théorie, les coefficients de transport sont fortement dépendants des intégrales de collision d'ordre 1 (transport de masse) et d'ordre 2 (transfert de quantité de mouvement). Ces intégrales de collision, très complexes, s'écrivent donc pour une interaction binaire entre deux

particules i et j et dépendent de nombreux paramètres (vitesse initiale des particules entrant en collision, section efficace de transport, paramètre d'impact, angle de déflexion, potentiel d'interaction). Lorsque les potentiels d'interaction sont de forme connue, ces intégrales sont mises sous forme de table. Il suffit alors de définir les potentiels d'interaction binaires régissant le mélange pour obtenir la valeur des intégrales de collision $\Omega^{(l,s)}$, où l correspond au moment et s à l'ordre de développement des polynômes de Sonine.

2.5.1 Choix des potentiels d'interaction

Le choix des potentiels d'interaction dépend du type des particules entrant en collision. Au vu des espèces définies dans la partie 3.1.1, on dénote les types d'interactions suivantes :

- (i) Interactions neutre-neutre
- (ii) Interactions neutre-chargé (hors électron)
- (iii) Interactions chargé-chargé (incluant l'interaction électron-électron)
- (iv) Interactions électron-neutre

2.5.1.1 Potentiel sphère rigide

Le potentiel de type sphère rigide est généralement utilisé lorsque des données sont manquantes. Il consiste à considérer un potentiel nul en dehors de la particule et un potentiel infini à l'intérieur. Ce potentiel est nécessaire car il permet d'adimensionner les intégrales de collision. En effet, on utilise généralement des quantités réduites, *i.e.* sans dimension, pour le calcul des coefficients de transport. Pour une molécule sphérique rigide de diamètre d_{col} , l'intégrale se met sous la forme :

$$[\Omega^{(l,s)}]_{SR} = \frac{1}{2}(s+1)! \times \left(1 - \frac{1}{2} \times \frac{1 + (-1)^l}{1+l}\right) \times \pi d_{col}^2 \quad (41)$$

où d_{col} représente le diamètre des particules en interaction et SR dénote l'appellation « sphère rigide ». Pour $l = 1$, on aura $[\Omega^{(l,s)}]_{SR} = \pi d_{col}^2$ tandis que pour $l = 2$ la formule devient $[\Omega^{(l,s)}]_{SR} = \frac{2}{3} \pi d_{col}^2$ et cela quelle que soit la valeur de s .

L'intégrale adimensionnelle prend ainsi la forme suivante :

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{\Omega^{(l,s)}}{\frac{1}{2}(s+1)! \times \left(1 - \frac{1}{2} \times \frac{1 + (-1)^l}{1+l}\right) \times \pi d_{col}^2} \quad (42)$$

L'intégrale de collision adimensionnelle $\Omega^{(l,s)*}$ a donc une signification physique, à savoir elle représente la déviation d'un quelconque modèle moléculaire par rapport au modèle idéal des sphères rigides. Nous allons dorénavant nous intéresser à l'expression des intégrales de collision adimensionnelles $\Omega^{(l,s)*}$.

2.5.1.2 Interactions neutre-neutre

Pour les interactions neutre-neutre, plusieurs cas sont à distinguer. En effet une particule neutre peut être polaire ou non, ce qui nous amène à distinguer les interactions suivantes :

- Interaction non polaire–non polaire
- Interaction polaire–polaire
- Interaction polaire–non polaire

Les interactions non polaire–non polaire entre deux particules i et j sont décrites par le potentiel de Lennard-Jones (12,6) dont la forme est la suivante :

$$V^{L-J}(r) = 4\varepsilon \times \left[\left(\frac{d_{col}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d_{col}}{r} \right)^6 \right] \quad (43)$$

avec :

- ε la profondeur du puit de potentiel (l'énergie maximale d'attraction)
- d_{col} le diamètre de collision, *i.e.* la valeur de r pour laquelle $V^{L-J}(r) = 0$
- r la distance entre les particules

Pour une collision binaire impliquant deux particules i et j , les paramètres ε_i et ε_j ainsi que $d_{col,i}$ et $d_{col,j}$ sont issus de la littérature. Pour retrouver les paramètres ε et d_{col} entrant en jeu dans l'équation (43), on utilise les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot [149] :

$$\begin{cases} d_{col} = \frac{1}{2}(d_{col,i} + d_{col,j}) \\ \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \end{cases} \quad (44)$$

Les constantes de forces d_{col} et ε sont issues de [233], [234] et sont définies dans l'Annexe 4.4. L'hypothèse est faite que la valeur de ces coefficients pour les espèces excitées est identique à celles des neutres.

Pour ce potentiel, les intégrales de collision adimensionnelles sont tabulées par Hirschfelder [149] en fonction d'une température réduite T^* qui s'exprime par :

$$T^* = \frac{k_b T_g}{\varepsilon} \quad (45)$$

où T_g représente la température du gaz. Les résultats obtenus sont ajustés selon l'expression :

$$\Omega^{(l,s)*}(T^*) = A \times \ln(T^*) + \frac{B}{T^{*2}} + \frac{C}{T^*} + D \times T^* + E \quad (46)$$

où les coefficients A à E sont définis dans l'Annexe 4.5. Les lois sont exprimées pour chaque couple (l,s) de l'intégrale adimensionnelle. Pour plus de clarté, seuls les coefficients des intégrales dont l'ordre est utile au calcul des propriétés de transport sont montrés.

Les interactions polaire–non polaire sont également décrites par un potentiel de type Lennard-Jones (cf. équation (43)) auquel on ajoute un facteur correctif aux constantes de force du modèle en prenant en compte la contribution du terme de dipôle induit. Pour une interaction entre une particule non-polaire n et une particule polaire p , les deux constantes de force deviennent alors :

$$\begin{cases} d_{col} = \frac{1}{2}(d_{col,n} + d_{col,p}) \times \xi^{-1/6} \\ \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_n \varepsilon_p} \times \xi^2 \end{cases} \quad (47)$$

Il reste à définir le facteur correctif ξ qui s'exprime par :

$$\xi = 1 + \frac{1}{4} \frac{\alpha_n}{d_{col,n}^3} \times \frac{\mu_p^2}{\varepsilon_p d_{col,p}^3} \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n}} \quad (48)$$

avec :

- α_n la polarisabilité de la particule neutre
- μ_p le moment dipolaire de la particule polaire

Les polarisabilités et les moments dipolaires sont définis dans l'Annexe 4.6 et sont majoritairement issus de la base de données CCCBDB du NIST [235]. On choisit de sélectionner des valeurs déterminées par l'expérience lorsqu'elles sont disponibles ou des valeurs calculées dans le cas contraire.

Le potentiel étant identique à celui pour une interaction non polaire-non polaire, on utilise les mêmes valeurs de coefficients pour calculer les intégrales adimensionnelles (cf. Annexe 4.5) mais avec une valeur de température réduite (cf. équation (45)) différente de par la présence du facteur de correction ξ sur la valeur de ε .

Les interactions polaire-polaires sont décrites par le potentiel de Stockmayer. Ce potentiel est la superposition de celui de Lennard-Jones (12,6) et de l'interaction de deux dipôles point et possède une dépendance angulaire de l'interaction dipôle-dipôle. Il représente une molécule polaire comme un potentiel sphérique avec un dipôle point en son centre²¹. Il s'écrit dans sa forme la plus simple :

$$V^{ST}(r) = 4\varepsilon \times \left[\left(\frac{d_{col}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d_{col}}{r} \right)^6 + \delta \left(\frac{d_{col}}{r} \right)^3 \right] \quad (49)$$

avec $\delta = \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{\varepsilon d_{col}^3} \times \zeta$ où $\zeta \in [-2,5 ; 2,5]$ est un paramètre du modèle contenant la dépendance angulaire. En supposant que toutes les orientations soient équiprobables, on a $\zeta \in [0 ; 2,5]$ et l'intégrale de collision s'écrit alors comme une moyenne sur toutes les orientations relatives, soit $\langle \Omega^{(l,s)} \rangle$ à la place de $\Omega^{(l,s)}$, et elle dépend de la température réduite définie par l'équation (45) ainsi que de la valeur $\delta_{max,i}$ définie par Monchik [236] :

$$\delta_{max,i} = 3,622 \times \frac{\mu_i^2}{\varepsilon_i d_{col,i}^3} \quad (50)$$

Pour trouver la valeur de δ_{max} , on utilise une nouvelle règle de combinaison [237] :

²¹ On notera que la majorité des molécules polaires n'est pas sphérique. Elles possèdent donc des centres de charge localisés près des surfaces.

$$\delta_{max} = \sqrt{\delta_{max,i}\delta_{max,j}} \times \left(\frac{\sqrt{d_{col,i}d_{col,j}}}{d_{col}} \right)^3 \quad (51)$$

où d_{col} est calculé par l'équation (44). Pour ce potentiel, les intégrales de collision adimensionnelles $\langle \Omega^{(l,s)*}(T^*, \delta_{max}) \rangle$ sont tabulées par Monchik [236]. Dans le cas où la valeur de δ_{max} se situe dans l'intervalle de deux valeurs tabulées, une interpolation linéaire est réalisée. Les valeurs de $\langle \Omega^{(l,s)*}(T^*, \delta_{max}) \rangle$ obtenues sont ensuite mises sous la forme de l'équation (46) dont les coefficients sont visibles dans l'Annexe 4.7.

2.5.1.3 Interaction chargé-chargé

Les interactions entre deux particules chargées i et j (électrons inclus) sont décrites par un potentiel de type Coulomb écranté qui s'exprime sous la forme suivante :

$$V^{CB}(r) = \pm \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \exp\left(\frac{-r}{\Lambda_{Debye}} \right) \quad (52)$$

avec :

- Z la charge des particules
- e la charge de l'électron
- ϵ_0 la permittivité du vide
- Λ_{Debye} la longueur de Debye

En ne considérant que l'écrantage des électrons, la longueur de Debye Λ_{Debye} s'écrit :

$$\Lambda_{Debye} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{n_e e^2}} \quad (53)$$

Pour ce potentiel, les intégrales de collision sont tabulées par Mason *et al.* [238] jusqu'au couple $(l, s) = (2, 3)$. Puis les valeurs obtenues par cet auteur ont ensuite été reprises par D'Angola *et al.* [239] qui ont ajusté ces dernières en distinguant potentiel attractif et potentiel répulsif selon la formule :

$$\ln(\Omega^{(l,s)*}(T^*)) = \sum_{j=0}^6 c_j [\ln(T^*)]^j \quad (54)$$

où T^* représente le ratio entre la longueur de Debye et le diamètre de la particule et s'écrit :

$$T^* = \frac{\Lambda_{Debye}}{(e^2/k_b T)} \quad (55)$$

Les intégrales d'ordre supérieur à celles tabulées par Mason *et al.* [238], à savoir les couples (1,4), (1,5) et (2,4), sont issues de l'article de Devoto [240] puis ajustées selon la formule de l'équation (54). Elles seront utiles au calcul de la conductivité électrique.

On utilisera donc le potentiel attractif pour une interaction entre un ion positif et un ion négatif et le potentiel répulsif pour les interactions ion positif-ion positif, ion négatif-ion négatif et électron-électron. Les coefficients c_j associés à l'équation (54) pour les deux types de potentiel sont définis dans l'Annexe 4.8. L'intégrale dimensionnelle peut ensuite être retrouvée avec l'équation (42) en prenant $d_{col} = \Lambda_{Debye}$.

2.5.1.4 Les interactions neutre-chargé

Les interactions neutre-chargé (sauf électron) sont décrites par deux types de potentiel. Un premier potentiel caractérise les interactions entre particules neutres et particules chargées hors proton H^+ . Un deuxième type de potentiel est utilisé pour caractériser les interactions entre H^+ et particules neutres.

Les interactions neutre-chargé (hors proton H^+) sont décrites par le potentiel empirique développé par Pirani *et al.* [241]. Ce potentiel peut être vu comme une amélioration de celui de Lennard-Jones et a donc été appelé par Pirani *Improved Lennard-Jones (ILJ)*. Ce potentiel a ensuite été utilisé par Laricchiuta *et al.* [242] pour le calcul et la tabulation des intégrales de collision jusqu'au couple (l,s)=(4,4). Pour un ion d'indice i et une particule neutre d'indice n , ce potentiel s'écrit :

$$V^{ILJ}(z) = \varepsilon \times \left[\frac{m}{n(z) - m} \left(\frac{1}{z} \right)^{n(z)} - \frac{n(z)}{n(z) - m} \left(\frac{1}{z} \right)^m \right] \quad (56)$$

avec :

- $z = r/r_e$
- r la distance entre les particules
- r_e la distance d'équilibre
- $n(z) = \beta + 4z^2$
- $\beta = 6 + \frac{5}{\sqrt[3]{\alpha_i} + \sqrt[3]{\alpha_n}}$ où β est compris entre 6 et 10 [243]
- α_i la polarisabilité de l'ion (Annexe 4.6)
- α_n la polarisabilité de la particule neutre (Annexe 4.6)
- $m = 4$ pour une interaction neutre-chargé

Les paramètres r_e et ε sont fonction de la polarisabilité de chacun des constituants et s'expriment par les relations suivantes :

$$r_e = 1,767 \frac{\sqrt[3]{\alpha_i} + \sqrt[3]{\alpha_n}}{\left(\alpha_i \alpha_n \left[1 + \frac{1}{\rho_{ILJ}} \right] \right)^{0,095}} \quad (57)$$

$$\varepsilon = 5,2 \frac{Z^2 \alpha_n}{r_e^4} \left(1 + \rho_{ILJ} \right) \quad (58)$$

$$\rho_{ILJ} = \frac{\alpha_i}{Z^2 \left[1 + \left(\frac{2\alpha_i}{\alpha_n} \right)^{2/3} \right] \sqrt{\alpha_n}} \quad (59)$$

où Z représente la charge de l'ion.

Les intégrales de collision adimensionnelles sont directement ajustées par l'auteur selon la formule :

$$\ln(\Omega^{(l,s)*}) = [a_1(\beta) + a_2(\beta)x] \frac{e^{\frac{x-a_3(\beta)}{a_4(\beta)}}}{e^{\frac{x-a_3(\beta)}{a_4(\beta)}} + e^{\frac{a_3(\beta)-x}{a_4(\beta)}}} + a_5(\beta) \frac{e^{\frac{x-a_6(\beta)}{a_7(\beta)}}}{e^{\frac{x-a_6(\beta)}{a_7(\beta)}} + e^{\frac{a_6(\beta)-x}{a_7(\beta)}}} \quad (60)$$

avec :

- $x = \ln(T^*)$
- $a_i(\beta) = \sum_{j=0}^2 c_j \beta^j$ où $i \in [1,7]$

La température réduite T^* est calculée par l'équation (45) où ε est décrit par l'équation (58). Les coefficients obtenus sont répertoriés dans l'Annexe 4.9, où seules les intégrales d'ordre utile au calcul des propriétés de transport sont présentées. Pour retrouver l'intégrale dimensionnelle $\Omega^{(l,s)}$, il suffira d'utiliser l'équation (42) avec $d_{col}^2 = (x_0 r_e)^2$ où x_0 possède une dépendance avec β selon la formule $x_0(\beta) = \psi_1 \beta \psi_2$ avec $\psi_1 = 0,7564$ et $\psi_2 = 0,064605$.

Les interactions neutre-proton sont caractérisées par un potentiel de type polarisabilité. Ce potentiel représente une interaction électrostatique charge point-dipôle induit et s'exprime :

$$V^{POL}(r) = -\frac{\alpha_n (Z \times e)^2}{8\pi\varepsilon_0} \times \frac{1}{r^4} \quad (61)$$

avec :

- $Z = 1$ la charge du proton
- e la charge de l'électron
- ε_0 la permittivité du vide
- r la distance entre les particules

Pour ce potentiel, les intégrales ont une forme fermée [244]. On peut donc directement calculer l'intégrale adimensionnelle par la formule :

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{4(l+1)}{(s+1)! [2l+1 - (-1)^l]} \sqrt{\frac{\alpha_n Z^2 e^2}{2\pi\varepsilon_0 k_b T_g}} \times \Gamma\left(s + \frac{3}{2}\right) \times A^{(l)}(4) \quad (62)$$

où Γ désigne la fonction Gamma et $A^{(l)}$ est un coefficient indépendant de la température corrélé à la section efficace de transport. Les coefficients $A^{(l)}(4)$ ont été estimés par Kihara *et al.* [244] puis mis à jour par Smith [245] avec $A^{(1)}(4) = 0,5523$, $A^{(2)}(4) = 0,3846$ et $A^{(3)}(4) =$

0,6377. Il est donc maintenant possible de calculer directement les intégrales de collision pour ce potentiel sans passer par des valeurs tabulées de telle sorte qu'on obtient [246] :

$$\begin{aligned}
 \Omega^{(1,1)*} &= 424,443 \times Z \sqrt{\frac{\alpha_n}{T_g}} \\
 \Omega^{(1,2)*} &= 0,833\Omega^{(1,1)*} \\
 \Omega^{(1,3)*} &= 0,729\Omega^{(1,1)*} \\
 \Omega^{(1,4)*} &= 0,656\Omega^{(1,1)*} \\
 \Omega^{(1,5)*} &= 0,602\Omega^{(1,1)*} \\
 \Omega^{(2,2)*} &= 0,870\Omega^{(1,1)*} \\
 \Omega^{(2,3)*} &= 0,761\Omega^{(1,1)*} \\
 \Omega^{(2,4)*} &= 0,685\Omega^{(1,1)*}
 \end{aligned} \tag{63}$$

Afin de retrouver l'intégrale dimensionnelle, on utilise une nouvelle fois l'équation (42) mais avec $d_{col} = 2 \times r_{vdw_n}$ où r_{vdw_n} désigne le rayon de van der Walls de la particule neutre défini dans l'Annexe 4.10.

2.5.1.5 Interactions neutre-électron

Pour les interactions électron-neutre, il est possible de calculer l'intégrale de collision par intégration de la section efficace de quantité de mouvement lorsque celle-ci est connue. C'est le cas pour les interactions entre électrons et H, H₂, O, O₂ et O₃.

Pour les interactions entre les électrons et H et H₂, j'utilise les données de Bruno *et al.* [246] qui ont effectué l'intégration puis ajusté les résultats selon $x = \ln(T^*)$ par la formule :

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{a_3 x^{a_5} \times \exp\left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)}{\exp\left(\frac{x - a_1}{a_2}\right) + \exp\left(\frac{-(x - a_1)}{a_2}\right)} + a_6 \times \exp\left[-\left(\frac{x - a_7}{a_8}\right)^2\right] + a_4 \tag{64}$$

Pour les interactions entre les électrons et O, O₂ et O₃, je récupère les données de Capitelli *et al.* [247] qui ont effectué l'intégration puis ajusté les résultats selon $x = \ln(T^*)$ par la formule :

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{a_3 x^{a_6} \times \exp\left(\frac{x - a_1}{a_2}\right)}{\exp\left(\frac{x - a_1}{a_2}\right) + \exp\left(\frac{-(x - a_1)}{a_2}\right)} + a_7 \exp\left[-\left(\frac{x - a_8}{a_9}\right)^2\right] + a_4 + a_{10} \times (x^{a_5}) \tag{65}$$

Les coefficients entrant dans les équations (64) et (65) sont résumés dans l'Annexe 4.11. La température réduite T^* est calculée par l'équation (45). L'intégrale dimensionnelle peut être retrouvée en utilisant l'équation (42) avec $d_{col} = 2 \times r_{vdw_n}$ où r_{vdw_n} désigne le rayon de van der Walls de la particule neutre défini dans l'Annexe 4.10.

Pour toutes les autres interactions électron-neutre, on utilise un potentiel de polarisabilité dont la forme est décrite dans l'équation (61). Les intégrales ont alors une forme fermée décrite par l'équation (62) et sont directement calculables par application de l'équation (63).

2.5.1.6 Bilan des potentiels utilisés

Un résumé des potentiels utilisés en fonction des espèces entrant en interaction est montré sur la FIGURE 4.5.

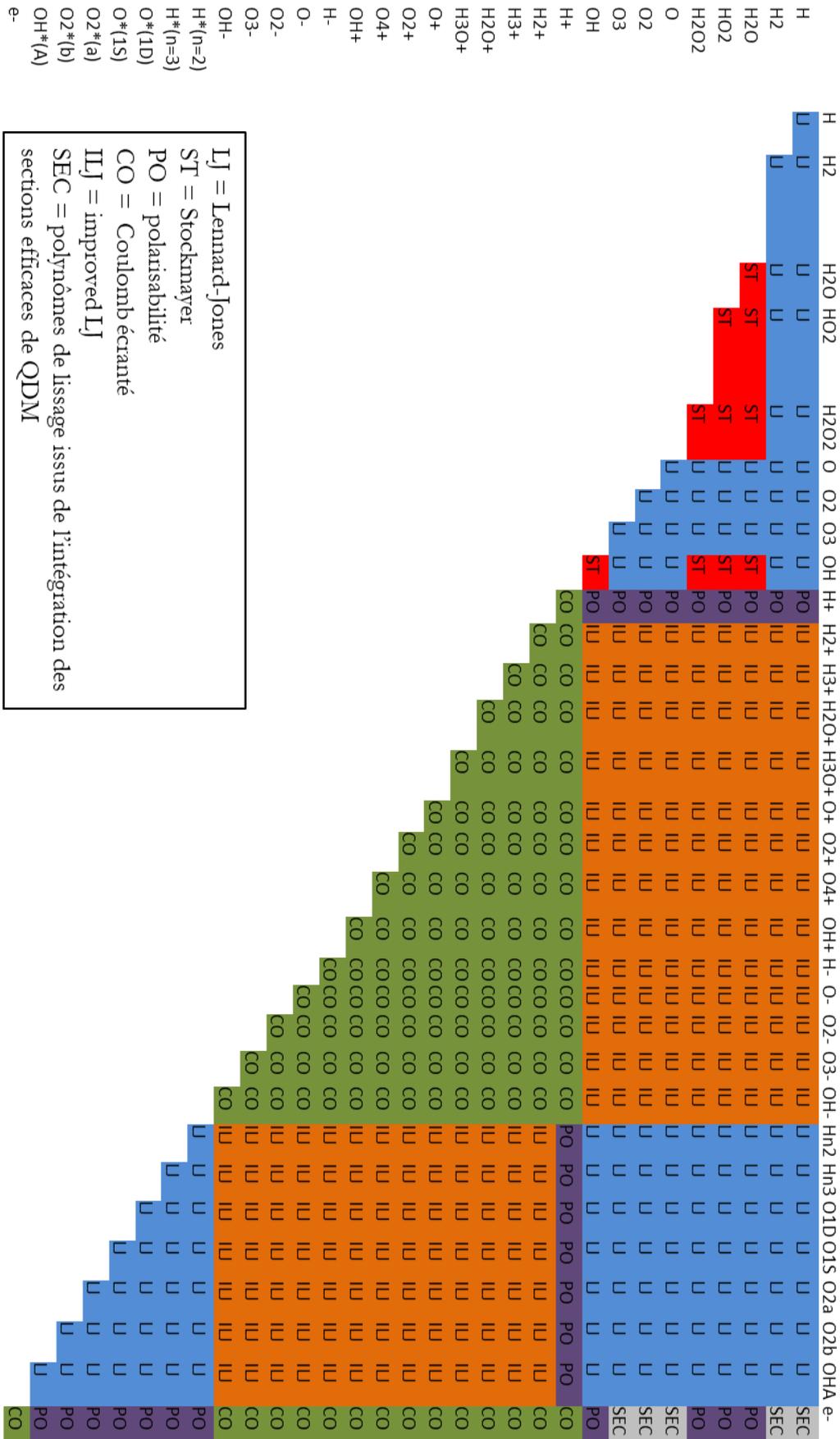


FIGURE 4.5 | Résumé des potentiels d'interaction utilisés en fonction des espèces entrant en interaction

2.5.2 Calcul des propriétés de transport

Les intégrales de collision étant maintenant toutes définies, on est en mesure de calculer les propriétés de transport qui sont fonction de ces intégrales [149], [231]. Pour cela, on utilise les intégrales sous forme dimensionnelle qu'on peut retrouver à partir des intégrales adimensionnelles à travers l'équation (42). Ces propriétés de transport étant toutes dépendantes de la température, que ce soit la température électronique ou la température de gaz, on se retrouve donc en toute rigueur avec des équations implicites. Cependant, la variation de la valeur des températures étant faibles entre deux pas de temps consécutifs, on choisit de se ramener à des équations explicites en utilisant les valeurs de température au temps $t-1$ pour le calcul de ces propriétés de transport.

2.5.2.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique n'étant pas utilisée au sein du code de calcul, son calcul est détaillé dans l'Annexe 4.12.

2.5.2.2 Coefficients de diffusion

Pour calculer le coefficient de diffusion d'un mélange de plusieurs espèces, on utilise un coefficient de diffusion effectif qui s'exprime pour toutes les espèces s hors électrons par la relation [149], [231] :

$$D_s = \frac{1 - X_s}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq s}}^{N_s} \frac{X_j}{D_{sj}}} \quad (66)$$

avec :

- X_s la fraction molaire de l'espèce s
- D_{ij} le coefficient de diffusion binaire
- D_s le coefficient de diffusion effectif

Bien que Rat *et al.* nous invite à utiliser une expression adaptée à un système hors-équilibre pour le calcul des coefficients de diffusion binaires [248], nous utiliserons en première approximation pour toutes les espèces i et j la formule [149] :

$$D_{ij} = 2,6454 \times 10^{-23} \times \frac{\sqrt{\frac{T_{ij}^3 (M_i + M_j)}{2M_i M_j}}}{P \Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad (67)$$

avec :

- M_i la masse molaire de l'espèce i définie dans l'Annexe 4.1
- T_{ij} la température avec $T_{ij} = T_g$ si $i, j \neq e$ et T_e sinon
- P la pression du mélange plasmagène

Les coefficients de diffusion obtenus sont symétriques, de telle sorte que l'on a $D_{ij} = D_{ji}$.

Concernant les électrons, le coefficient de diffusion est calculé par la formule issue de l'approximation au 3^{ème} ordre de la méthode de Chapman-Enskog :

$$D_{s=e} = \frac{3}{2} n_e \sqrt{\frac{2\pi k_b T_e}{m_e}} \times \frac{\begin{vmatrix} q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} q_{ej}^{00} & q_{ej}^{01} & q_{ej}^{02} \\ q_{ej}^{10} & q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{20} & q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}} \quad (68)$$

avec :

- n_e la densité électronique
- m_e la masse de l'électron
- k_b la constante de Boltzmann
- q_{ej}^{mn} les fonctions d'intégrales de collision définies dans le tableau de l'Annexe 4.12

La longueur de Debye Λ_{Debye} propre à notre système calculée par l'équation (53) est au maximum de l'ordre de quelques microns, valeur qui est petite devant le diamètre du plasma d'environ 100 μm . On utilise donc la théorie de la diffusion ambipolaire pour les ions qui s'exprime par la relation [249] :

$$D_a = D_s \left(1 + \frac{T_e}{T_g} \right) \quad (69)$$

où D_a désigne le coefficient de diffusion ambipolaire. En toute rigueur, l'équation (69) est valable uniquement pour un mélange composé d'un seul type d'ion. Cependant la diffusion ambipolaire d'un mélange comportant plusieurs types d'ions étant difficile à traiter et lourde à intégrer dans un modèle au niveau du temps de calcul, nous faisons l'approximation de négliger l'influence des particules chargées sur le coefficient de diffusion de l'ion considéré.

2.5.2.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique totale des espèces lourdes se décompose comme la somme de la conductivité de l'énergie translationnelle et de la conductivité thermique interne, également appelée conductivité thermique de Eucken. Pour les électrons, seule la conductivité thermique de l'énergie translationnelle est à calculer.

2.5.2.3.1 Conductivité de l'énergie translationnelle

Dans le cas des électrons, la conductivité thermique de translation est calculée une nouvelle fois par l'approximation à l'ordre 3 de la méthode de Chapman-Enskog. Ce choix est motivé par l'obtention de résultats satisfaisants suite à la faible masse des électrons. Cette conductivité s'exprime par la relation :

$$\lambda_e = \frac{75}{8} n_e^2 k_b \sqrt{\frac{2\pi k_b T_e}{m_e}} \times \frac{q_{ej}^{22}}{\begin{vmatrix} q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}} \quad (70)$$

où :

- n_e la densité électronique
- m_e la masse de l'électron
- k_b la constante de Boltzmann
- q_{ej}^{mn} les fonctions d'intégrales de collision définies dans le tableau de l'Annexe 4.12

Dans le cas des espèces lourdes, on calcule comme pour les coefficients de diffusion la conductivité thermique pour un mélange binaire (i, j) qui s'écrit [149] :

$$\lambda_{ij} = \frac{25}{32} \times \left(\frac{\sqrt{(m_i + m_j)\pi k_b T_g / 2m_i m_j}}{\Omega_{ij}^{(2,2)}} \right) \left(\frac{3}{2} k_b \right) \quad (71)$$

avec m_i la masse de la particule i calculable à partir de la masse molaire M_i définie dans l'Annexe 4.1 et de la constante d'Avogadro \mathcal{N}_A définie dans la nomenclature.

La conductivité thermique de translation des espèces lourdes est ensuite calculée par une approximation à l'ordre 2 de la méthode de Chapman-Enskog. Elle s'exprime par la relation [250] :

$$\lambda_g = - \frac{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1N_s} & X_1 \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ L_{N_s 1} & \dots & L_{N_s N_s} & X_{N_s} \\ X_1 & \dots & X_{N_s} & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} L_{11} & \dots & L_{1N_s} \\ \vdots & & \vdots \\ L_{N_s 1} & \dots & L_{N_s N_s} \end{vmatrix}} \quad (72)$$

où N_s est le nombre d'espèces, X_s la fraction massique de l'espèce s et où les coefficients diagonaux L_{ii} et non-diagonaux L_{ij} de la matrice sont définis dans le TABLEAU 4.1 ci-dessous.

$$L_{ii} = \frac{X_i^2}{\lambda_{ii}} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ i \neq e}}^{N_s} \frac{2X_i X_k}{\lambda_{ik} (M_i + M_k)^2} \times \frac{\Omega_{ik}^{(1,1)}}{\Omega_{ik}^{(2,2)}} \\ \times \left(\frac{15}{2} M_i^2 + \frac{25}{4} M_k^2 - 3M_k^2 \frac{5\Omega_{ik}^{(1,2)} - 4\Omega_{ik}^{(1,3)}}{\Omega_{ik}^{(1,1)}} + 4M_i M_k \frac{\Omega_{ik}^{(2,2)}}{\Omega_{ik}^{(1,1)}} \right) \\ L_{ij} = - \frac{2X_i X_j}{\lambda_{ij}} \times \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \times \frac{\Omega_{ij}^{(1,1)}}{\Omega_{ij}^{(2,2)}} \times \left(\frac{55}{4} - 3 \frac{5\Omega_{ij}^{(1,2)} - 4\Omega_{ij}^{(1,3)}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} - 4 \frac{\Omega_{ij}^{(2,2)}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} \right)$$

TABLEAU 4.1 | Définition des éléments diagonaux et non-diagonaux associés à l'équation (72).

Afin d'éviter la résolution des déterminants de l'équation (72), nous développons le ratio des déterminants qui s'écrit, en ne considérant que les trois premiers termes de l'expansion, de la manière suivante [149], [251] :

$$\lambda_g = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} \frac{X_i^2}{L_{ii}} - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \frac{X_i X_j L_{ij}}{L_{ii} L_{jj}} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_s} \frac{X_j X_k L_{ij} L_{ik}}{L_{ii} L_{jj} L_{kk}} \quad (73)$$

2.5.2.3.2 Conductivité thermique de Eucken

La conductivité thermique interne prend en compte le transfert entre l'énergie de translation et les degrés de liberté internes des molécules. Elle est donnée par Vanderslice en fonction des coefficients de diffusion binaires [252] :

$$\lambda_{int} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} \frac{\frac{P D_{ii}}{\mathfrak{R} T_g} \left(C_{p,i}^0 - \frac{5}{2} \mathfrak{R} \right)}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \frac{D_{ij}}{D_{ij}} \frac{X_j}{X_i}} \quad (74)$$

où $C_{p,i}^0$ est la capacité calorifique molaire de l'espèce i définie par l'équation (75) et D_{ii} le coefficient de diffusion d'un système mono-espèce calculé avec l'équation (67) en prenant $i = j$.

2.5.3 Calcul des grandeurs thermodynamiques : capacité calorifique, enthalpie et entropie

Les coefficients thermodynamiques sont issus de la base de données associée au programme NASA Glenn [253]. Celle-ci fournit des lissages de la capacité calorifique, de l'enthalpie et de l'entropie d'une multitude d'espèces en fonction de la température à partir de différents coefficients. La capacité calorifique se met sous la forme :

$$\frac{C_{p,s}^0(T)}{\mathfrak{R}} = a_{1,s} T^{-2} + a_{2,s} T^{-1} + a_{3,s} + a_{4,s} T + a_{5,s} T^2 + a_{6,s} T^3 + a_{7,s} T^4 \quad (75)$$

avec :

- $C_{p,s}^0$ la capacité calorifique molaire de l'espèce s
- $a_{i,s}$ ($i = 1, \dots, 7$) les coefficients de température pour l'espèce s
- $T = T_e$ pour les électrons et $T = T_g$ pour toutes les autres espèces

L'enthalpie est obtenue par intégration de $C_{p,s}^0(T)$ par rapport à T et se met sous la forme :

$$\frac{H_s^0(T)}{\mathfrak{R} T} = -a_{1,s} T^{-2} + a_{2,s} \frac{\ln(T)}{T} + a_{3,s} + a_{4,s} \frac{T}{2} + a_{5,s} \frac{T^2}{3} + a_{6,s} \frac{T^3}{4} + a_{7,s} \frac{T^4}{5} + \frac{b_{1,s}}{T} \quad (76)$$

avec :

- $H_s^0(T)$ l'enthalpie molaire de l'espèce s
- $b_{1,s}$ la constante liée à l'intégration

Finalement l'entropie est obtenue par intégration de $C_{p,s}^0(T)/T$ par rapport à T et se met sous la forme :

$$\frac{S_s^0(T)}{\mathfrak{R}} = -a_{1,s} \frac{T^{-2}}{2} - a_{2,s} T^{-1} + a_{3,s} \ln(T) + a_{4,s} T + a_{5,s} \frac{T^2}{2} + a_{6,s} \frac{T^3}{3} + a_{7,s} \frac{T^4}{4} + b_{2,s} \quad (77)$$

avec :

- $S_s^0(T)$ l'entropie molaire de l'espèce s
- $b_{2,s}$ la constante liée à l'intégration

Les coefficients de température et les constantes d'intégration lus pour le calcul des propriétés thermochimiques du système seront différents en fonction du domaine de température dans lequel on se trouve et sont consultables en ligne [254]. Pour les espèces lourdes, ces intervalles sont les suivants : $200 < T_g < 1000$, $1000 < T_g < 6000$ et $6000 < T_g < 20000$. Si on se trouve dans le troisième intervalle mais que les propriétés thermochimiques de l'espèce ne sont disponibles que jusqu'à $6000 K$, on fait l'hypothèse que les propriétés à $T_g > 6000$ sont identiques à celle de $T_g = 6000 K$. Le raisonnement est le même pour la limite $T_g = 20000 K$. Pour la température électronique, il existe un quatrième intervalle : $20000 < T_e < 50000$. Si $T_e > 50000$, alors on fait l'hypothèse que les propriétés à $T_e > 50000$ sont identiques à celle de $T_e = 50000 K$. On fait donc le choix pour les espèces lourdes comme pour les électrons de ne pas extrapoler.

Certaines données étant manquantes pour les espèces O_3^- , O_2^- , O_3 , H_3^+ et e^- d'autres sources sont utilisées.

- Pour O_2^- , seules les données sur l'intervalle $6000 < T_g < 20000$ sont manquantes. On récupère donc les valeurs de $C_{p,s}^0$ et S_s^0 dans [255] et on les ajuste sur le même modèle que les équations (75) et (77). Pour l'enthalpie H_s^0 , une autre forme de lissage est utilisée pour obtenir une meilleure correspondance. La forme du lissage est présentée dans l'équation (78) et les coefficients associés dans le TABLEAU 4.2.
- Pour O_3 et O_3^- , l'intégralité des données est issue de Capitelli *et al.* [255]. $C_{p,s}^0$, S_s^0 sont ajustées selon les équations (75) et (77) sur les trois intervalles de température décrits un peu plus haut. L'enthalpie est quant à elle ajustée selon l'équation (76) (pour avoir une meilleure précision) jusqu'à $T_g = 6000K$ puis par l'équation (78) jusqu'à $T_g = 20000K$ avec les coefficients du TABLEAU 4.2.
- Pour H_3^+ , l'intégralité des données est issue de Pagano *et al.* [256]. $C_{p,s}^0$, S_s^0 sont ajustées selon les équations (75) et (77) sur les trois intervalles de température décrits un peu plus haut. L'enthalpie est quant à elle ajustée selon l'équation (76) (pour avoir une meilleure précision) jusqu'à $T_g = 6000K$ puis par l'équation (78) jusqu'à $T_g = 20000K$ avec les coefficients du TABLEAU 4.2.

- Pour les électrons e^- , seules les données sur l'intervalle $20000K < T_e < 50000K$ sont manquantes. $C_{p,s}^0$ étant constant sur l'intervalle de température considéré, on ne s'occupe donc que de H_s^0 et S_s^0 qu'on récupère chez Capitelli *et al.* [256] et qu'on ajuste selon le même modèle que les équations (76) et (77).

Les équations utilisées pour le lissage de l'enthalpie de O_3^- , O_2^- , O_3 , H_3^+ et e^- se mettent sous la forme :

$$\frac{H_s^0(T)}{\mathfrak{R}T_g} = a_{1,s}T_g^0 + a_{2,s}T_g^1 + a_{3,s}T_g^2 + a_{4,s}T_g^3 + a_{5,s}T_g^4 + a_{6,s}T_g^4 \quad (78)$$

où les coefficients $a_{1,s}$ à $a_{6,s}$ sont définis dans le TABLEAU 4.2 ci-dessous. Les coefficients utilisés pour le fit de $C_{p,s}^0$, S_s^0 et H_s^0 (hors intervalle 6000-20000 K où l'équation (78) est utilisée) dont les données étaient manquantes sur le site de la NASA (*i.e.* pour O_3^- , O_2^- , O_3 , H_3^+ et e^-) sont disponibles en Annexe 4.13.

	$a_{1,s}$	$a_{2,s}$	$a_{3,s}$	$a_{4,s}$	$a_{5,s}$	$a_{6,s}$
O_3 1000 < T_g < 6000 Polynomiale ordre 5	43,4119	-3,38428 $\times 10^{-2}$	1,46565 $\times 10^{-5}$	-3,14418 $\times 10^{-9}$	3,28541 $\times 10^{-13}$	-1,34129 $\times 10^{-17}$
O_2^- 6000 < T_g < 20000 Polynomiale ordre 4	-1,09941 $\times 10^{-1}$	1,04022 $\times 10^{-3}$	-9,70248 $\times 10^{-8}$	3,90047 $\times 10^{-12}$	-5,88494 $\times 10^{-17}$	-
O_3^- 6000 < T_g < 20000 Polynomiale ordre 4	-4,25842 $\times 10^{-1}$	1,14026 $\times 10^{-3}$	-9,98195 $\times 10^{-8}$	3,76482 $\times 10^{-12}$	-5,3509 $\times 10^{-17}$	-
H_3^+ 6000 < T_g < 20000 Polynomiale ordre 4	62,36019	-9,65813 $\times 10^{-3}$	8,42085 $\times 10^{-7}$	-3,58507 $\times 10^{-11}$	5,84541 $\times 10^{-16}$	-

TABLEAU 4.2 | Coefficients de lissage utilisés pour le calcul de l'enthalpie des espèces O_3^- , O_2^- , O_3 et H_3^+ sur l'intervalle de température d'intérêt.

On notera également que par manque de données, les propriétés thermochimiques de l'ion O_4^+ ne sont pas calculées. Cet ion étant minoritaire dans notre système, négliger ses propriétés thermochimiques n'a aucune influence sur les résultats obtenus.

Finalement, il est nécessaire de mentionner que l'enthalpie des espèces excitées a été corrigée en ajoutant la valeur de l'énergie du niveau excité correspondant.

2.6 Déroulement du calcul

Notre système se compose initialement d'eau pure à l'état gazeux, d'ions H_3O^+ ainsi que de quelques électrons germes pour l'initiation de l'ionisation. Pour estimer cette densité électronique initiale, nous utilisons la formule suivante [257] :

$$\sigma_{elec} = \frac{5n_e e^2}{m_e \nu_{H_2O}} \quad (79)$$

N'ayant pas accès à la conductivité initiale de notre système, nous utilisons la valeur de $100 \mu\text{S/cm}$ qui correspond à la conductivité de l'eau liquide présente initialement dans le système avant le déclenchement du pulse de tension. En utilisant cette valeur et la fréquence de collision de l'eau (seul composé présent initialement) calculée par l'équation (39) pour une température initiale $T_e = 700 \text{ K}$, on trouve une densité électronique initiale de $3,6 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. L'électronneutralité nous impose alors d'équilibrer cette valeur en ajustant la densité de l'ion H_3O^+ . Cette valeur doit être vue comme une borne inférieure, la conductivité initiale de la phase gazeuse étant bien évidemment supérieure à la valeur de $100 \mu\text{S/cm}$ considérée ici.

On intègre ensuite à chaque pas de temps les équations de conservation de la matière, de l'énergie électronique (équation (34)) et de l'énergie totale (équation (35)). L'intégration est réalisée à l'aide du solveur d'équations différentielles ordinaires DVODE [258] qui a l'avantage d'être stable même pour des systèmes raides de par l'utilisation de la méthode Gear (également appelée BDF pour *Backward Differentiation Formula*). Ce solveur est implicite et permet également d'imposer la non-négativité des résultats renvoyés après l'intégration. On obtient alors les fractions massiques Y_s pour toutes les espèces s (incluant les électrons), l'énergie volumique totale \widehat{E}_{tot} et l'énergie électronique volumique \widehat{E}_e . Dans le cas où on décide de résoudre la phase liquide, on obtient également la concentration molaire c_{sl} pour toutes les espèces s . A partir de ces valeurs, nous sommes en mesure de calculer les nouvelles températures T_e et T_g ainsi que les grandeurs caractérisant la composition du plasma.

Avant de calculer toutes ces grandeurs, une vérification est réalisée pour garantir la conservation de la charge et de la masse. En faisant l'hypothèse que H_2O est l'espèce majoritaire du mélange, on peut écrire pour la conservation de la masse :

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \text{H}_2\text{O}}}^{N_s} Y_s \quad (80)$$

La température électronique T_e est ensuite obtenue en supposant une loi de distribution des vitesses maxwellienne de telle sorte qu'on a pour l'énergie volumique :

$$\widehat{E}_e = \frac{5}{2} \mathfrak{R} T_e c_e \quad (81)$$

avec c_e la concentration molaire d'électrons.

La température de gaz T_g est ensuite calculée en se basant sur le fait que l'énergie volumique totale est la somme de l'énergie des espèces lourdes et des électrons :

$$\widehat{E}_{tot} = \widehat{E}_e + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} c_i \times (C_{p,i}^0 (T_g - T_{ref}) + \Delta_f H_i^0) \quad (82)$$

avec :

- $C_{p,i}^0$ la capacité calorifique molaire calculée par l'équation (75)
- $\Delta_f H_i^0$ l'enthalpie standard de formation définie en Annexe 4.14
- $T_{ref} = 298,15 K$ la température de référence à laquelle est définie l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H_i^0$

On déduit aisément de l'équation (82) la température du gaz T_g qui se met sous la forme :

$$T_g = T_{ref} + \frac{\hat{E}_{tot} - \hat{E}_e - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} c_i \Delta_f H_i^0}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} c_i C_{p,i}^0} \quad (83)$$

Au final, nous sommes également en mesure de déduire la masse volumique ρ et la pression P du mélange plasmagène. Pendant la phase de claquage de 330 ns, les transformations sont isochores et la masse est conservée de par l'absence de diffusion. La masse volumique est donc constante pendant toute cette durée et n'est donc calculée qu'à l'instant initial par la relation :

$$\rho = M_p c_{tot} \quad (84)$$

où M_p désigne la masse molaire moyenne du mélange et c_{tot} la concentration totale calculée par la loi des gaz parfaits. La pression est quant à elle calculée par la loi de Raoult qui stipule :

$$P = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} c_i \mathcal{R} T_g + c_e \mathcal{R} T_e \quad (85)$$

Connaissant la valeur de la masse volumique du mélange plasmagène et des fractions massiques des espèces issues de la résolution des équations de continuité, on peut définir les grandeurs caractérisant la composition du plasma, à savoir :

- La masse volumique (*i.e.* la concentration massique) des espèces : $\rho_s = \rho Y_s$
- La concentration molaire des espèces : $c_s = \frac{\rho_s}{M_s}$
- La concentration totale : $c_{tot} = \sum_{i=1}^{N_s} c_s$
- La fraction molaire des espèces : $X_s = \frac{c_s}{c_{tot}}$

Pendant la phase de post-claquage, si la diffusion est prise en compte, la masse volumique n'est plus conservée. On la recalcule donc par la loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{P M_p}{\mathcal{R} \times \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} Y_i T_g + Y_e T_e} \quad (86)$$

Les nouvelles grandeurs ainsi obtenues permettent de calculer les coefficients de transport et les termes sources de transfert de masse et d'énergie utilisés pour la prochaine intégration.

3 Cinétique chimique : espèces et réactions

Le développement d'un schéma cinétique permettant de simuler la chimie de la décharge s'impose pour le calcul des termes sources chimiques gazeux (équation(36)) et liquide (équation(37)). Il est pour cela nécessaire de définir toutes les espèces chimiques entrant en jeu dans notre système, aussi bien les neutres que les ions ou encore les espèces excitées et les électrons. Une fois les espèces définies, l'objectif est d'identifier toutes les réactions dans lesquelles elles interviennent et de trouver les constantes de réaction associées.

3.1 Phase plasma-gaz

Intéressons-nous dans un premier temps aux espèces en présence dans la phase gazeuse et aux réactions leur étant associées.

3.1.1 Espèces chimiques

Au sein du mélange plasmagène, **31 espèces** ont été identifiées comme participant de manière active et significative à la décharge à partir des publications de Mededovic *et al.* [161], Liu *et al.* [164], Van Gaens *et al.* [157], Gordillo-Vázquez [259], Tavant *et al.* [260] et Sakiyama *et al.* [155]. Parmi ces espèces, on dénote des neutres, des cations, des anions, des espèces excitées et bien sûr des électrons. Les clusters ont quant à eux été négligés en première approximation, ces derniers étant majoritairement formés durant la phase de post-claquage tandis qu'on s'intéresse plus spécifiquement à la phase de claquage, là où la réactivité chimique est la plus importante. De la même manière on décide dans un premier temps de négliger les impuretés métalliques liées à l'érosion des électrodes, ces dernières n'étant pas détectées lors des mesures effectuées par spectroscopie d'émission optique. Les impuretés liées à la présence de NaCl sont également négligées par soucis de simplification du schéma cinétique déjà très conséquent. L'intégralité des espèces prises en compte est présentée dans le TABLEAU 4.3. Les niveaux vibrationnels et rotationnels des espèces ne sont pas pris en compte car on suppose qu'ils sont en équilibre de par la forte pression régnant dans notre système.

Neutres	Cations	Anions	Espèces excitées
H	H^+	H^-	$H(n = 2)$
H_2	H_2^+	O^-	$H(n = 3)$
H_2O	H_3^+	O_2^-	$O(^1D)$
HO_2	H_2O^+	O_3^-	$O(^1S)$
H_2O_2	H_3O^+	OH^-	$O_2(a)$
O	O^+		$O_2(b)$
O_2	O_2^+		$OH(A)$
O_3	O_4^+		
OH	OH^+		e^-

TABLEAU 4.3 | Espèces prises en compte dans le mélange plasmagène ($N_s=31$). $O_2(a)$ correspond au niveau excité $O_2(a^1\Delta_g)$ et $O_2(b)$ au niveau excité $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. $H(n=2)$ et $H(n=3)$ correspondent aux états excités de la série de Balmer. $OH(A)$ correspond à l'état excité $OH(A^2\Sigma)$.

L'énergie du niveau des espèces excitées prises en compte est reportée dans le TABLEAU 4.4.

Espèce	Energie (en eV)
$H(n = 2)$	10,19
$H(n = 3)$	12,08
$O(^1D)$	1,96
$O(^1S)$	4,18
$O_2(a)$	0,98
$O_2(b)$	1,627
$OH(A)$	4,05

TABLEAU 4.4 | Energie du niveau des espèces excitées

3.1.2 Réactions chimiques et processus électroniques

Les espèces sélectionnées vont interagir au sein de différentes réactions chimiques impliquant particules neutres, ions, électrons et espèces excitées. Il est donc nécessaire d'identifier l'intégralité de ces réactions qui permettent dans leur ensemble de simuler les propriétés physico-chimiques d'un plasma d'eau pure.

3.1.2.1 Nature des mécanismes réactionnels

Les réactions chimiques entrant dans la composition du schéma cinétique sont issues de sources multiples, en particulier celles ayant servies à l'identification des espèces importantes (cf. partie

3.1.1). Bien que les réactions aient été directement choisies parmi des schémas cinétiques existants, un soin a été apporté sur la recherche de la référence originale d'où provient initialement la valeur de la constante.

Le schéma comporte des processus de types divers et variés dont une liste exhaustive issue de la base de données Quantemol-DB [137] est donnée dans le TABLEAU 4.5. On y trouve des réactions par impact électronique, des réactions bimoléculaires (*i.e.* à 2 corps) et termoléculaires (*i.e.* à 3 corps) ou encore des réactions dépendantes de la pression.

Code	Nom du processus	Exemple
EAS	Association par impact électronique	$e^- + A + B \rightarrow e^- + AB$
EDA	Attachement dissociatif	$e^- + AB \rightarrow A + B^-$
EDR	Recombinaison dissociative	$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$
EDS	Dissociation par impact électronique	$e^- + AB \rightarrow e^- + A + B$
EDT	Attachement électronique	$e^- + A + B \rightarrow A + B^-$
EDX	Déexcitation par impact électronique	$e^- + A^* \rightarrow e^- + A$
EEL	Diffusion élastique	$e^- + A \rightarrow e^- + A$
EEX	Excitation par impact électronique	$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
EIN	Ionisation par impact électronique	$e^- + A \rightarrow e^- + e^- + A^+$
EMT	Transfert de moment	$e^- + A \rightarrow e^- + A$
ERC	Recombinaison (générale)	$e^- + A^{+Z} \rightarrow A^{+(Z-1)}$
HAS	Association par impact de lourd (2 corps)	$A + B \rightarrow AB$
HAM	Association par impact de lourd (3 corps)	$A + B + M \rightarrow AB + M$
HCX	Transfert de charge	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
HDC	Dissociation et transfert de charge par impact de lourd	$AB + C^+ \rightarrow A^+ + B + C$
HDN	Neutralisation dissociative	$AB^- + C^+ \rightarrow A + B + C$
HDS	Dissociation par impact de lourd	$AB + C \rightarrow A + B + C$
HDX	Déexcitation par impact de lourd	$A + B^* \rightarrow A + B$
HED	Détachement électronique par impact de lourd	$A^- + B \rightarrow A + B + e^-$
HEX	Excitation par impact de lourd	$A + B \rightarrow A + B^*$
HGN	Association et détachement électronique	$A^- + B \rightarrow AB + e^-$
HIA	Association et ionisation par impact de lourd	$A + B \rightarrow AB^+ + e^-$
HIN	Ionisation par impact de lourd	$A + B \rightarrow A + B^+ + e^-$
HIR	Permutation de lourds	$A + BC \rightarrow AB + C$
HMM	Recombinaison ionique	$A^- + B^+ \rightarrow A + B$

TABLEAU 4.5 | Types de processus inclus dans le schéma cinétique. M représente un troisième corps, * une espèce excitée et Z la charge de l'ion.

De manière plus quantitative, on dénombre dans notre schéma cinétique un total de **619 réactions** dont 110 réactions électroniques et 509 réactions de lourds. Parmi elles, on trouve 121 réactions termoléculaires et 16 réactions dépendantes de la pression. L'intégralité des réactions est considérée réversible et toutes les réactions inverses sont écrites de manière explicite (soit 318 réactions écrites en sens directe et 301 en sens inverse). Cependant, on notera que certaines

réactions ne sont pas considérées réversibles car difficilement réalisables d'un point de vue thermodynamique, comme la réaction inverse de la neutralisation ionique $A + B \rightarrow A^+ + B^-$.

L'intégralité du schéma réactionnel, impliquant les réactions, les constantes associées à ces réactions et leur référence originale, est disponible dans l'Annexe 4.15 pour les réactions directes et dans l'Annexe 4.16 pour les réactions inverses. Les tableaux présentés sont une extraction des données essentielles issues d'un fichier plus conséquent. Celui-ci est géré via une feuille Excel prenant en charge les macros intégrant une multitude de données parmi lesquelles :

- Ordre de la réaction
- Conservation de la charge (macro)
- Conservation de la masse (macro)
- Type de processus (cf. TABLEAU 4.5)
- Coefficients d'efficacité (pour les réactions à 3 corps)
- Température impliquée (gaz ou électrons)
- Type de données (expérimentale, calculée, estimée)
- Domaine de température
- Paramètres de la loi de la constante de réaction
- Valeur du seuil de la réaction (pour les réactions électroniques)
- Nom de la section efficace (pour les réactions électroniques)
- Référence originale

3.1.2.2 Constantes de réaction et références bibliographiques

Les constantes de réaction sont issues de multiples sources et sont donc présentées sous des formes différentes. Parmi les sources principales utilisées, on peut bien sûr citer la base de données NIST Chemical Kinetics [136]. Plusieurs articles de revues et autres bases de données ont également été utilisés :

- Pour les températures faibles, il y a notamment la revue de Herron et Green [141] qui concerne la chimie des plasmas d'air humide, les revues d'Atkinson *et al.* [261], [262] en rapport avec la chimie de l'atmosphère ou encore la base de données UMIST [139] dédiée à l'astrochimie ;
- Pour les températures élevées, on emprunte des constantes au domaine de la combustion avec les revues de Baulch *et al.* [142]–[145], Tsang et Hampson [140] et la base de données GRI_Mech de Berkley [146].

Une attention particulière est apportée au domaine de validité des constantes de réaction. Lorsqu'il y a des bornes de température, celles-ci sont lues dans la feuille Excel et respectées au sein du code : nous n'extrapolons donc pas les réactions ayant un domaine de validité en température. Les domaines de température des réactions lourdes en phase gazeuse sont donnés en Annexe 4.17.

Finalement concernant les réactions électroniques, les sections efficaces proviennent toutes de la base de données LXCAT [147], excepté pour le radical hydroxyle. Pour ce dernier, la section efficace de collision élastique et celle d'excitation (vers $OH(A)$) ont été digitalisées à partir de l'article de Kovtun [263] ; la section efficace d'ionisation provient de l'article de Tarnovsky *et al.*

[264] ; les sections efficaces de dissociation et d'attachement (vers O^-) sont issues de l'article de Chakrabarti *et al.* [265]. Un soin a été apporté concernant l'homogénéité des choix des sections efficaces pour une espèce donnée. En effet, les sections efficaces d'une espèce doivent provenir autant que possible de la même base et du même jeu de données pour pouvoir donner des résultats cohérents. Ainsi, les bases de données utilisées pour chacune des espèces sont les suivantes :

- H → Base de données IST-Lisbon [266]
- H_2 → Base de données d'Itikawa [267] sauf pour l'excitation vers $H(n = 2)$ et $H(n = 3)$ issus de la base de données de Phelps [268]
- H_2O → Base de données d'Itikawa [269]
- O → Base de données IST-Lisbon [266]
- O_2 → Base de données TRINITY [270]
- $O_2(a)$ → Base de données TRINITY [270]
- $O_2(b)$ → Base de données TRINITY [270]
- O_3 → Base de données de Morgan [271]

Concernant les espèces excitées, certaines sections efficaces ont été calculées par nos soins en partant de la section efficace de la réaction neutre et en corrigeant les valeurs par l'énergie de l'espèce excitée. C'est le cas pour l'ionisation de $H(n = 2)$, $H(n = 3)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$ et $OH(A)$.

3.1.2.3 Réactions directes

Les constantes de réaction associées aux réactions directes sont calculées par 6 méthodes :

- (i) Loi constante, *i.e.* sans dépendance en température
- (ii) Loi d'Arrhenius classique
- (iii) Loi d'Arrhenius modifiée
- (iv) Loi non classique
- (v) Loi de Troe (dépendance en pression)
- (vi) Section efficace (réactions par impact électronique)

(i) Pour les lois constantes, il suffit de lire l'unique coefficient associé à la réaction qui est directement la constante de la réaction.

(ii) Pour les lois d'Arrhenius classiques, il faut lire les deux coefficients associés à la réaction : le facteur pré-exponentiel A et l'énergie d'activation $E_{a,r}$. Le calcul de la constante se met alors sous la forme :

$$k_r(T) = A \times \exp\left(\frac{-E_{a,r}}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (87)$$

où k_r désigne la constante de la réaction r et T la température du gaz T_g ou des électrons T_e .

(iii) Pour les lois d'Arrhenius modifiées, il y a trois coefficients à lire : le facteur pré-exponentiel A , le coefficient de température n et le facteur exponentiel θ qui n'a plus le même sens qu'une énergie d'activation. La constante se calcule alors comme :

$$k_r(T) = A \times \left(\frac{T}{T_{ref,Arrh}} \right)^n \exp\left(\frac{-\theta}{T}\right) \quad (88)$$

où $T_{ref,Arrh}$ représente une température de référence pouvant selon les sources prendre la valeur de 1, 298 ou 300 Kelvins et T la température du gaz T_g ou des électrons T_e .

(iv) Pour les lois non classiques, la forme de la constante est exotique et ne correspond pas aux lois classiques. Dans ce cas, on ne lit pas de coefficients mais on calcule directement la constante à l'intérieur dans le code. On peut citer comme exemple la constante de la réaction $e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$ qui montre une double dépendance avec la température de gaz et des électrons et qui prend la forme d'une double exponentielle :

$$k_{557} = 1,4 \times 10^{-29} \times \left(\frac{300}{T_g} \right) \times \exp\left(\frac{-600}{T_g}\right) \times \exp\left(\frac{700(T_e - T_g)}{T_e T_g}\right) \quad (89)$$

(v) Pour les réactions dépendantes de la pression, on utilise une loi de Troe :

$$k_r(T, P) = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F_{Troe} \quad (90)$$

avec :

- P_r la pression réduite
- k_∞ la constante à haute pression
- F_{Troe} le facteur de correction de Troe

La pression réduite P_r se met sous la forme :

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (91)$$

avec :

- k_0 la constante à basse pression
- $[M]$ la concentration du mélange ou du troisième corps incluant possiblement des coefficients d'efficacité

Il est donc possible d'avoir des coefficients d'efficacité qui mettent en avant le fait que certaines espèces sont des troisièmes corps plus efficaces que d'autres. Les coefficients d'efficacité peuvent donc être supérieurs à 1 pour valoriser une espèce ou inférieurs à 1 pour diminuer l'impact d'une autre. Dans ce cas, on a alors :

$$[M] = \sum_{i=1}^{N_s} c_i \epsilon_i \quad (92)$$

où ϵ_i désigne le coefficient d'efficacité. Si les coefficients d'efficacité d'une réaction donnée ne sont pas connus, on se base sur les estimations de Konnov [272] qui nous donne les coefficients d'efficacité suivants :

$$\epsilon_{O} = 2,5 \mid \epsilon_{H_2} = 2,5 \mid \epsilon_{O_3} = 2,5 \mid \epsilon_{H_2O} = 5 \quad (93)$$

Pour toutes les autres espèces, on utilise un coefficient d'efficacité unitaire. Il nous reste à définir la fonction de correction de Troe F qui prend la forme [273] :

$$\log(F_{Troe}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\log(P_r) + c}{n - d \times (\log(P_r) + c)} \right)^2} \times \log(F_{cent}) \quad (94)$$

avec :

- $c = -0,4 - 0,67 \times \log(F_{cent})$
- $n = 0,75 - 1,27 \times \log(F_{cent})$
- $d = 0,14$
- F_{cent} le facteur d'élargissement

Dans notre cas, le facteur d'élargissement sera systématiquement une donnée d'entrée brute et non une donnée calculée.

(vi) Pour les réactions possédant une section efficace, c'est-à-dire la majorité des réactions par impact électronique, la constante se calcule via l'expression :

$$k_r = \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \times \int_0^{\infty} F(E_e) \cdot \sqrt{E_e} \cdot \sigma(E_e) \cdot dE_e \quad (95)$$

avec :

- E_e l'énergie des électrons
- $F(E_e)$ la Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE)
- σ la section efficace interpolée à l'énergie E_e

Pour rappel on a fait l'hypothèse que notre FDEE est maxwellienne, elle se met donc sous la forme :

$$F(\epsilon_e) = \frac{2}{\pi^{1/2} (k_b T_e)^{3/2}} \times \exp\left(\frac{-e \cdot E_e}{k_b T_e}\right) \quad (96)$$

On calcule ensuite cette FDEE de 0 à 30 eV sur 300 pas et nous la normalisons à 1, *i.e.* $\int_0^{\infty} F(E_e) \cdot dE_e = 1$. Tous les paramètres de l'équation (95) étant définis, nous résolvons l'intégrale associée à la constante de réaction par méthode Simpson.

Avec les méthodes présentées au sein de cette partie 3.1.2.3, il est possible de calculer l'intégralité des constantes de vitesses associées aux réactions directes définies dans l'Annexe 4.15.

3.1.2.4 Réactions inverses

Pour le calcul des réactions inverses définies dans l'Annexe 4.16, il y a deux possibilités : soit j'utilise une expression du même type que celles développées en 2.1.2.3 (si disponible), soit j'utilise une approche par bilan détaillé. L'approche par bilan détaillé permet de déterminer la constante de la réaction inverse à partir de la constante de la réaction directe et de la constante à l'équilibre. Pour cela, 3 types de bilans détaillés sont utilisés (les termes entre parenthèses font référence à l'Annexe 4.16) :

- (i) Bilan détaillé régi par l'équilibre de Saha (*Saha ionisation* et *Saha dissociation*)
- (ii) Bilan détaillé régi par l'équilibre de Boltzmann (*Boltzmann-2T*)
- (iii) Bilan détaillé général régi par les fonctions de partition (*Bilan général*)

(i) **L'équilibre de Saha** est utilisé pour caractériser la constante d'équilibre des **réactions d'ionisation** (directe) et de recombinaison à 3 corps (inverse) par impact électronique (*i.e.* $e^- + A \leftrightarrow e^- + e^- + A^+$) et par impact de lourd (*i.e.* $A + B \leftrightarrow e^- + A^+ + B$) et s'exprime avec la relation [274] :

$$K_{eq} = \frac{k_I}{k_{Rec}} = \frac{g_e g_+}{g_A} \times \left(\frac{2\pi m_e k_b T_e}{h^2} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_{ioni} - E_u}{k_b T}\right) \quad (97)$$

avec :

- K_{eq} la constante d'équilibre de la réaction
- k_I la constante d'ionisation (réaction directe)
- k_{Rec} la constante de recombinaison (réaction inverse)
- g_e le poids statistique de l'électron
- g_+ le poids statistique de l'ion A^+
- g_A le poids statistique de la particule A
- h la constante de Planck
- E_{ioni} l'énergie d'ionisation de l'espèce A
- E_u le niveau d'énergie de l'espèce A (non nul pour les espèces excitées uniquement)

Les poids statistiques sont définis dans l'Annexe 4.18. On remarque que la température impliquée T pourra prendre la valeur de la température électronique T_e dans le cas d'une ionisation par impact électronique et T_g lors d'une ionisation par impact de lourd. Cela met en avant la non-unicité des équations de Saha-Eggert dans le cas d'un plasma multi-températures, les deux températures étant présentes dans le calcul de la constante d'équilibre K_{eq} dans le cas d'une ionisation par impact de lourd (*i.e.* $A + B \leftrightarrow e^- + A^+ + B$), de telle sorte qu'on a [274] :

$$K_{eq} = \frac{k_I}{k_{Rec}} = \frac{g_e g_+}{g_A} \times \left(\frac{2\pi m_e k_b T_e}{h^2} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_{ioni} - E_u}{k_b T_g}\right) \quad (98)$$

Dans le cadre de ce travail, en connaissant les constantes des réactions d'ionisation k_I (réactions directes, partie 2.1.2.3) et en calculant les constantes à l'équilibre K_{eq} , nous pouvons calculer les constantes des réactions de recombinaison (réactions inverses).

(ii) **L'équilibre de Guldberg-Waage** est également utilisé pour caractériser la constante d'équilibre des **réactions de dissociation** par impact électronique (*i.e.* $e^- + AB \leftrightarrow e^- + A + B$) et par impact de lourd (*i.e.* $AB + M \leftrightarrow A + B + M$) et s'écrit dans ce cas :

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_{rev}} = \frac{Z_{int}^A Z_{int}^B}{Z_{int}^{AB}} \times \left(\frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_{AB}^{diss} - E_u^{AB}}{k_b T} \right) \quad (99)$$

avec :

- k_f la constante de dissociation (réaction directe)
- k_{rev} la constante de recombinaison (réaction inverse)
- Z_{int}^s la fonction de partition interne de l'espèce s
- $m = \frac{m_A m_b}{m_A + m_B}$ la masse réduite
- E_{AB}^{diss} l'énergie de dissociation de la molécule AB
- E_u^{AB} le niveau d'énergie de l'espèce AB (non nul pour les espèces excitées uniquement)

Les énergies de dissociation sont définies dans l'Annexe 4.19. Le calcul des fonctions de partition est détaillé dans l'Annexe 4.20. Contrairement au cas de l'ionisation, il n'y a ici qu'une seule température impliquée dans l'équation (99) : soit la température des électrons pour une dissociation par impact électronique, soit la température de gaz pour une dissociation par impact de lourd.

Remarque : une approche plus précise a été proposée par Baumann et al. [275]. Dans cette approche, la seule température impliquée dans l'équation (99) est la température de gaz T_g , que la dissociation se fasse par impact de lourd ou par impact électronique. En revanche, dans le cas où la dissociation se fait par impact électronique, il est nécessaire de multiplier l'équation (99) par le facteur correctif $f(\theta)$ suivant :

$$f(\theta) = \frac{\theta^3 \times \exp\left(\frac{(\theta - 1)E_{AB}^{diss}}{k_b T_e}\right) \times (E_{AB}^{diss} + 2k_b T_e)}{\theta E_{AB}^{diss} + 2k_b T_e} \quad (100)$$

avec :

- $\theta = \frac{T_e}{T_g}$ le rapport de déséquilibre
- E_{AB}^{diss} l'énergie de dissociation de la molécule AB

Cette approche n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail mais fera l'objet d'une prise en compte future.

(iii) **L'équilibre de Boltzmann** est utilisé pour caractériser la constante d'équilibre des **réactions d'excitation par impact de lourd** (*i.e.* $A + B \leftrightarrow A^* + B$) et par impact électronique (*i.e.* $e^- + A \leftrightarrow e^- + A^*$) et se met sous la forme :

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_{rev}} = \frac{g_{A^*}}{g_A} \exp\left(-\frac{E_{A^*} - E_A}{k_b T}\right) \quad (101)$$

avec :

- g_{A^*} le poids statistique de la particule excitée A^* (cf. Annexe 4.18)
- E_{A^*} l'énergie du niveau A^* de la particule excitée (cf. TABLEAU 4.4)
- E_A l'énergie du niveau A de l'espèce (0 si ce n'est pas une espèce excitée et dans le TABLEAU 4.4 sinon)

(iv) **Le bilan détaillé général** est utilisé pour calculer toutes les constantes de **réactions inverses** non calculées par les équilibres de Saha et de Boltzmann. Sous sa forme la plus générale, soit en considérant la réaction $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, ce bilan détaillé s'écrit [275], [276] :

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_{rev}} = \frac{\left(\frac{Z_{C,m}}{\mathcal{N}_A}\right)^c \times \left(\frac{Z_{D,m}}{\mathcal{N}_A}\right)^d}{\left(\frac{Z_{A,m}}{\mathcal{N}_A}\right)^a \times \left(\frac{Z_{B,m}}{\mathcal{N}_A}\right)^b} \times \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (102)$$

avec :

- $Z_{s,m}$ la fonction de partition totale molaire standard (*i.e.* calculée pour 1 mole et à $P = 1 \text{ bar}$) de l'espèce s
- \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro
- $\Delta_r E_0$ la différence d'énergie molaire entre les réactifs et les produits à $T = 0 \text{ K}$

$\Delta_r E_0$ est calculé à partir des enthalpies de formation à 0 K des espèces, enthalpies qui sont calculées à partir des enthalpies de formation standards (*i.e.* à $T = 298,15 \text{ K}$) selon la formule :

$$\Delta_f H_s(T = 0K) = \Delta_f H_s^0 \times C_{p,s}^0(0 - 298,15) \quad (103)$$

Il reste maintenant à détailler le calcul des fonctions de partition, calcul réalisé dans l'Annexe 4.20.

3.1.2.5 Calcul des vitesses de réaction

Les constantes de réaction sont dorénavant toutes définies, il est donc possible de calculer les vitesses de réaction associées à ces constantes. La vitesse v_r d'une réaction r se met sous la forme suivante :

$$v_r = k_r \times \sum_{s=1}^{N_s} c_s^{v_{sr}^{(1)}} \times \epsilon_s \quad (104)$$

avec :

- v_r la vitesse de réaction
- $\nu_{sr}^{(1)}$ le coefficient stœchiométrique de l'espèce s dans la réaction r dans le sens de la consommation
- c_s la concentration molaire
- ϵ_s les coefficients d'efficacité détaillés dans la partie 3.1.2.3

3.2 Phase liquide

3.2.1 Espèces chimiques

Les espèces chimiques prises en compte dans la phase liquide sont les mêmes que dans la phase plasmagène. Le lecteur est donc renvoyé au TABLEAU 4.3 pour obtenir une liste de ces espèces.

Du point de vue de l'initialisation des différentes concentrations des espèces liquides, la démarche suivante a été adoptée :

- H_2O est considérée comme un réservoir infini de molécules. A partir de sa masse molaire et de sa masse volumique, on déduit la valeur constante de 55 mol/m^3 . Cette valeur est affectée à H_2O à chaque pas de temps de telle sorte qu'elle ne varie pas au cours de la simulation afin de respecter l'hypothèse « réservoir infini ».
- Le réacteur étant ouvert, l'eau est contact avec l'air atmosphérique. Une certaine quantité de dioxygène O_2 est donc dissoute dans l'eau. A partir de la solubilité du dioxygène dans l'eau à 20°C [277], on trouve une valeur initiale de $0,28 \text{ mol/m}^3$.
- La réaction d'autoprotolyse de l'eau nous impose $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-4} \text{ mol/m}^3$.

3.2.2 Réactions chimiques

Les réactions chimiques entrant dans la composition du schéma cinétique en phase liquide sont au nombre de 63 et sont présentées dans l'Annexe 4.25. Elles sont essentiellement issues de l'article de Lietz et Kushner [183] et de celui de Chen *et al.* [133]. Notre réservoir étant supposé être un réservoir d'eau infini à température constante, les constantes de réaction ne possèdent pas de dépendance en températures et sont toutes considérées comme constantes.

Conclusion

Ce chapitre a permis la description théorico-numérique des outils, des équations et des hypothèses utilisés au sein du modèle global, *i.e.* 0D, développé.

L'approche adoptée repose sur le couplage de trois types d'équations : les équations de continuité pour chacune des espèces du mélange plasmagène et de la phase liquide, l'équation de conservation de l'énergie des électrons gouvernée par la température électronique T_e , et finalement l'équation d'énergie totale gouvernée par la température électronique T_g . Les termes sources associés à ces équations ont été explicités et les principales hypothèses simplificatrices utilisées ont été présentées. Malgré la géométrie 0D utilisée, le transport entre le gaz et le liquide a été pris en compte à travers les phénomènes de diffusion. Les coefficients de diffusion et les autres propriétés de transport utilisées dans le modèle sont calculés par la méthode de Chapman-Enskog où chaque intégrale de collision est caractérisée par un potentiel d'interaction de forme connu. Deux schémas cinétiques ont été spécialement développés pour des décharges dans de l'eau pure. Le premier concerne la cinétique de la phase gazeuse et se veut exhaustif : il comprend 31 espèces interagissant au sein de 619 réactions. Le second concerne la phase liquide et est un schéma simplifié : il comprend 31 espèces interagissant au sein de 63 réactions.

La résolution de ce système numérique nous amène à des temps de calcul variables allant de quelques minutes pour les cas les plus simples (*i.e.* à température de gaz constante) jusqu'à plusieurs heures lorsque l'intégralité des phénomènes est prise en compte (*i.e.* température de gaz résolue et diffusion prise en compte). On notera que les études de sensibilité vis-à-vis des intégrales de collisions permettant le calcul des propriétés de transport ne sont pas réalisées dans le cadre de cette étude.

La résolution des équations développées au cours de ce chapitre nous permet dorénavant de simuler l'évolution de la cinétique chimique de décharges microsecondes en eau pure, objet du Chapitre 5.

CHAPITRE 5

Résultats et discussions

Table des matières

INTRODUCTION.....	153
1 CONDITIONS INITIALES	154
2 SIMULATIONS A T_g CONSTANT	155
2.1 Hypothèse plasma froid et composition chimique	155
2.1.1 Neutres à l'état fondamental.....	157
2.1.2 Espèces excitées.....	158
2.1.3 Espèces ioniques.....	159
2.2 Influence de la diffusion	160
2.2.1 Dans un liquide non réactif	161
2.2.2 Dans un liquide réactif.....	163
2.3 Validation expérimentale	164
2.4 Influence de T_g sur la composition chimique de la phase gazeuse	165
2.5 Composition chimique à l'équilibre	170
3 SIMULATIONS A T_g RESOLUE	173
3.1 Energie de la décharge	173
3.2 Composition chimique	175
3.2.1 Dissociation de H_2O	175
3.2.2 Neutres à l'état fondamental.....	176
3.2.3 Espèces excitées.....	178
3.2.4 Espèces ioniques.....	179
3.2.5 Electrons	180
3.3 Pression du système	181
4 CALCULER T_g : UNE NECESSITE ?	184
CONCLUSION.....	190

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats issus du modèle 0D instationnaire dont les hypothèses ont été présentées au cours du Chapitre 4. Les résultats sont présentés selon la logique utilisée pendant la thèse : partir du cas le plus simple et complexifier les simulations au fur et à mesure des cas. En effet, le modèle a pour ambition de reproduire les conditions expérimentales utilisées dans l'équipe concernant des décharges pointe-pointe dans l'eau. La complexité des phénomènes impliqués justifie l'approche adoptée et la nécessité de commencer par un cas simple.

L'objectif des simulations est d'obtenir l'évolution temporelle des températures du gaz T_g et des électrons T_e , de la composition chimique du système et de la pression du mélange P pendant les phases de décharge et de post-décharge dans le cas du régime cathode (régime thermique). Le choix d'étudier le régime cathode est motivé par la bonne compréhension de la physique des phénomènes impliqués permettant de définir les conditions initiales plus facilement que dans le cadre du régime anode. En effet le chauffage observé dans le régime cathode amène à la création d'une phase gazeuse constituant le point de départ de la simulation.

Le modèle développé dans le cadre de cette thèse reste un modèle *exploratoire* dont la validation n'a pu être réalisée que partiellement. Les valeurs et les courbes présentées au sein de ce chapitre doivent être vues comme des tendances plutôt que comme des valeurs exactes. Les éléments sur lesquels nous allons porter notre attention sont le modèle cinétique, la température, la pression et le volume. La cinétique chimique des différentes espèces est ici présentée en termes de fraction massique. Le lecteur est renvoyé aux annexes correspondantes afin d'obtenir les courbes exprimées en termes de densité.

Je vais présenter dans un premier temps les conditions initiales des simulations, avant de détailler les résultats obtenus dans le cas où la température de gaz T_g est considérée comme constante. Je montrerai finalement les résultats obtenus dans le cas où T_g est calculée et démontrerai l'importance du calcul de cette température de gaz.

1 Conditions initiales

Le système étudié est composé initialement d'eau pure à l'état gazeux avec quelques électrons germes dont la densité calculée au cours du Chapitre 4 est de $n_{e_0} = 3,6 \times 10^{17} m^{-3}$. Cette densité est équilibrée avec la même densité d'ions H_3O^+ de telle sorte à respecter l'électroneutralité. En terme de fraction molaire $X_s = c_s/c_{tot}$, cela nous amène à une valeur de $X_{e_0} = X_{(H_3O^+)_0} = 2 \times 10^{-8}$ pour une concentration totale initiale de $30 mol/m^3$ pour chacune de ces deux espèces. On affecte toutes les autres espèces à une valeur nulle (numériquement imposée à 1×10^{-16}) sauf l'eau qui est notre composé majoritaire dont la concentration est calculée en considérant la conservation de la masse (cf. Chapitre 4 équation (80)). Sa valeur est donc quasiment égale à 1.

La pression initiale de notre système est de **1 bar**. En effet le choix du régime cathode implique qu'au tout début de la phase de claquage, de l'eau à une pression hydrostatique de **1 bar** est vaporisée, phénomène de vaporisation se déroulant à pression constante et justifiant donc cette valeur.

Le volume est lui toujours connu et est considéré constant pendant la phase de claquage. Nous estimons dans un premier temps le volume de la phase gazeuse formée à l'aide des observations expérimentales réalisées par ombroscopie sur la FIGURE 5.1. On remarque que le diamètre du volume de gaz réellement formé (zone en tirets verts) correspond environ à trois fois le diamètre des électrodes ($100 \mu m$). On trouve alors à l'aide de ces observations une estimation du volume égale à $1,6 \times 10^{-10} m^3$. Pendant la phase de post-claquage, la valeur du rayon peut être lue dans un fichier si l'on souhaite prendre en compte son évolution, fichier dans lequel figure l'évolution du rayon de la bulle calculée par le modèle de Rayleigh-Plesset compressible issu du Chapitre 3. Cette étude n'est cependant pas présentée dans le cadre de ce travail

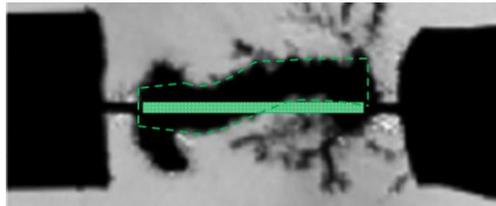


FIGURE 5.1 | Estimation expérimentale du volume initial de la phase de claquage. La partie verte remplie représente le volume de gaz formé pour un diamètre égal à celui des électrodes ($100 \mu m$). La zone représentée par des tirets verts correspond au volume de gaz réellement observé.

2 Simulations à T_g constant

Les premiers résultats ont été obtenus en considérant une température de gaz constante. Une approche récurrente dans la littérature pour ce type de plasma en milieu liquide est de faire l'hypothèse que la température du gaz est froide et qu'elle reste constante avec une valeur proche de la température atmosphérique. Dans notre cas, ce choix a également été fait en première approche car l'injection d'énergie se déroule sur des temps caractéristiques de l'ordre de la microseconde, et la faible durée des pulses utilisés ne permet pas le passage à l'arc et ne conduit donc pas à un chauffage significatif du gaz. Le développement du modèle cinétique ayant représenté une grosse partie du travail réalisé dans le cadre de cette thèse, une attention particulière est donc apportée sur la cohérence de ce schéma. Le premier objectif des simulations réalisées à température constante, bien qu'elles ne soient pas complètement physiquement réalistes, est donc de valider la cohérence du modèle cinétique. Le deuxième objectif est de discuter l'hypothèse $T_g = cte$ afin de savoir s'il est nécessaire d'introduire la résolution de T_g dans le modèle. Pour ces deux objectifs, l'accent est mis sur la phase de claquage où l'activité chimique est la plus importante. Dans une première approche, la diffusion n'est pas prise en compte.

2.1 Hypothèse plasma froid et composition chimique

Dans cette première simulation, T_g est imposée à une valeur constante de 400 K, valeur correspondant à de l'eau à l'état de vapeur issue du phénomène de vaporisation prenant place lors de la phase de pré-claquage (cf. Chapitre 3, partie 3). Cette valeur représente également bien l'hypothèse plasma froid pour laquelle la température de gaz est supposée proche de la température atmosphérique et froide devant celle des électrons. Cette dernière est imposée initialement à $T_e = 700 \text{ K}$, de telle sorte à avoir des électrons plus chauds que le gaz.

La FIGURE 5.2 représente l'évolution temporelle de la densité de puissance injectée ainsi que la température et la densité électroniques. Le trait vertical situé à 330 ns est tracé pour indiquer la démarcation entre la phase de claquage et de post-claquage. Durant la phase de claquage, on injecte l'énergie ce qui induit la production et le chauffage des électrons. Leur production n'est pas effective dès le début de la phase de claquage, les premiers électrons étant créés à partir de 10^{-9} s. Quand les premiers électrons sont créés, la température T_e diminue car le nombre plus élevé d'électrons permet une meilleure distribution de l'énergie. Le chauffage comme la production des électrons sont des processus pilotés par la courbe de densité de puissance PDC(t) avec laquelle ils sont fortement corrélés. A la fin de la phase de claquage, la température électronique est de 2,2 eV, soit 25 200 K, et la fraction massique électronique atteint $2,6 \times 10^{-8}$ ($n_e = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Une fois arrivée en phase de post-claquage, la densité de puissance s'écroule. Cette chute entraîne également la chute brutale de la température électronique T_e qui s'équilibre avec la température de gaz T_g . Cet équilibrage s'explique par le terme de collision élastique (cf. Chapitre 4) qui possède une dépendance en $(T_e - T_g)$. On observe également une diminution de la densité électronique qui est cependant moins brutale que la chute de T_e .

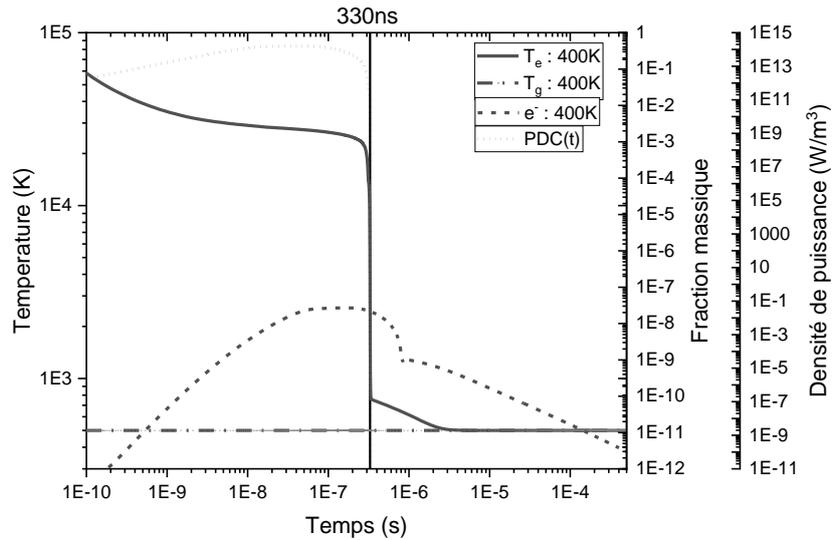


FIGURE 5.2 | Densité de puissance, températures du gaz et des électrons et fraction massique électronique calculées pour une température de gaz constante égale à 400 K. La barre verticale située à 330 ns correspond à la démarcation entre claquage et post-claquage (fin de l'injection d'énergie).

Sur la FIGURE 5.3 sont tracées les évolutions temporelles des fractions massiques : pour les neutres à l'état fondamental et les espèces excitées (FIGURE 5.3 (a)) ainsi que pour les ions (FIGURE 5.3 (b)). On remarque que les espèces neutres sont globalement majoritaires sur tout le domaine de simulation à l'exception de H_2O_2 et de O_3 qui présentent des fractions massiques plus faibles.

Afin d'identifier les principaux mécanismes réactionnels, on décide de tracer les taux net de production chimique en Annexe 5.2 pour les espèces neutres à l'état fondamental majoritaires, en Annexe 5.3 pour les espèces excitées majoritaires, et en Annexe 5.4 pour les ions majoritaires. L'analyse des mécanismes réactionnels est réalisée pour les espèces majoritaires seulement. Afin de ne pas surcharger les graphiques des taux nets de production chimique, seuls les couples de réaction ayant un taux majoritaire sont présentés. Des discussions détaillées relatives à ces trois groupes d'espèces sont développées ci-après.

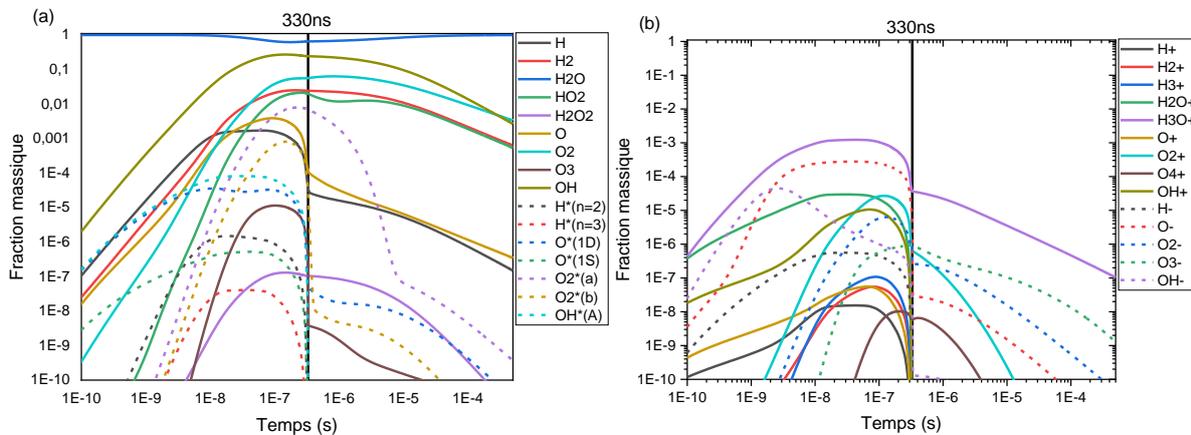


FIGURE 5.3 | Fractions massiques des espèces dans le cas $T_g = 400$ K avec (a) les neutres à l'état fondamental et les espèces excitées et (b) les ions. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.1 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité.

2.1.1 Neutres à l'état fondamental

La FIGURE 5.4 reprend l'évolution temporelle des fractions massiques pour les espèces neutres seulement (a) ainsi que le taux net des mécanismes réactionnels majoritaires pour l'espèce H_2O (b). Les taux nets des mécanismes réactionnels pour les autres espèces neutres sont donnés en Annexe 5.2.

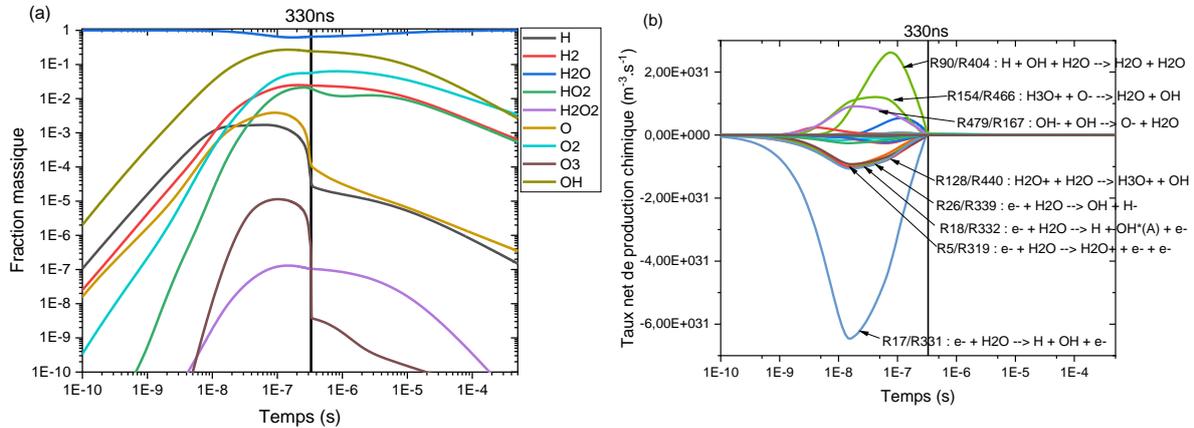


FIGURE 5.4 | Cas $T_g = 400\text{ K}$ avec (a) les fractions massiques des espèces neutres à l'état fondamental et (b) le bilan net des mécanismes réactionnels de H_2O .

On remarque logiquement pendant la phase de claquage la dissociation de H_2O jusqu'à $Y_{H_2O} = 0,62$ et la formation de produits moléculaires. En majorité et par ordre décroissant nous obtenons en fin de claquage OH , O_2 , H_2 , et HO_2 qui atteignent toutes leur maximum à 330 ns , à savoir $Y_{OH} = 0,24$, $Y_{O_2} = 0,06$ et $Y_{H_2} = Y_{HO_2} = 0,02$ (cf. FIGURE 5.4 (a)). On remarque que les espèces H_2 et HO_2 atteignent des valeurs très proches et également que la vitesse de production de OH et H_2 présentent une dynamique similaire, ces deux espèces ayant la même pente de croissance.

Les espèces atomiques O et H atteignent un maximum, respectivement $Y_O = 3,9 \times 10^{-3}$ et $Y_H = 1,7 \times 10^{-3}$, autour de 100 ns avant de redescendre brutalement jusqu'en fin de claquage. Leur fraction massique est 1 à 2 ordres de grandeur inférieure à celle des espèces diatomiques.

O_3 et H_2O_2 sont produits plus tardivement dans la décharge et en plus faible quantité. L'ozone atteint un pic de valeur $Y_{O_3} = 1,1 \times 10^{-5}$ à 100 ns avant de décroître brutalement jusqu'à la fin de la phase de claquage tandis que le peroxyde d'hydrogène atteint son maximum $Y_{H_2O_2} = 1,3 \times 10^{-7}$ en fin de décharge comme les espèces diatomiques avec une valeur en moyenne 5 ordres de grandeur inférieures à celles-ci.

En fin de claquage on observe donc la hiérarchie suivante sur les fractions massiques des espèces neutres :

$$H_2O > OH > O_2 > H_2 \geq HO_2 > O > H > O_3 > H_2O_2$$

Toutes ces espèces, à l'exception de l'eau, diminuent progressivement en phase de post-claquage entre un et trois ordres de grandeur.

Plus précisément, du point de vue des mécanismes réactionnels (cf. Annexe 5.2), on note tout d'abord la dissociation de H_2O par la réaction électronique $e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$ (R17) (cf. FIGURE 5.4 (b)). OH est majoritairement produit par la réaction R17 car c'est un produit primaire de cette réaction. O_2 est principalement produit par la réaction $O + OH \rightarrow O_2 + H$ (R399) et par la réaction $O(^1D) + OH \rightarrow O_2 + H$ (R524) dont la constante est supposée identique à la réaction R399. Le dioxygène est aussi créé par voie électronique avec la réaction $e^- + HO_2 \rightarrow H + O_2 + e^-$ (R41) qui prend une valeur significative plus tardivement que les autres réactions présentées car il faut le temps que la molécule HO_2 soit produite. Le dihydrogène H_2 est majoritairement produit par la réaction à 3 corps $H + H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$ (R78). On dénombre deux autres voies de production plus minoritaires, à savoir la réaction d'échange de charge $H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$ (R76) et la réaction de dissociation par impact électronique $e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1D) + e^-$ (R314). La production du radical HO_2 est assurée par deux réactions dépendantes de la pression calculées par une loi de type *Troe* : $H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$ (R82) et $H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$ (R81). Finalement concernant les espèces atomiques, la production de l'oxygène est assurée majoritairement par la réaction de dissociation $e^- + OH \rightarrow O + H + e^-$ (R67) tandis que l'hydrogène est produit dès les premiers instants de la décharge par la réaction de dissociation $e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$ (R17). Au bout de quelques dizaines de nanosecondes, une nouvelle voie de production fait son apparition pour les deux espèces : $e^- + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e^-$ (R49) pour l'oxygène et $e^- + H_2 \rightarrow H + H + e^-$ (R14) pour l'hydrogène.

2.1.2 Espèces excitées

Concernant les **espèces neutres excitées** dont l'évolution des fractions massiques est tracée sur la FIGURE 5.5, ce sont $O_2(a)$ et $O_2(b)$ qui sont majoritaires en fin de claquage avec des valeurs de fractions massiques semblables à celles obtenues pour les espèces atomiques O et H , à savoir $Y_{O_2(a)} = 7,9 \times 10^{-3}$ et $Y_{O_2(b)} = 8,1 \times 10^{-4}$. Cela s'explique par le fait qu' O_2 est disponible en large quantité et qu'en plus les valeurs de l'énergie des niveaux excités $O_2(a)$ et $O_2(b)$ sont les plus faibles de toutes les espèces excitées prises en compte, respectivement de 0,98 et 1,63 eV. On retrouve deux ordres de grandeur en-dessous de $O_2(a)$ les espèces $OH(A)$ et $O(^1D)$ avec $Y_{OH(A)} = 8,1 \times 10^{-5}$ et $Y_{O(^1D)} = 3,5 \times 10^{-5}$, bien que ces espèces aient commencé à être produites plus rapidement. $O(^1D)$ atteint ce niveau de fraction massique de par son faible niveau d'énergie égal à 1,96 eV. Pour $OH(A)$, c'est la forte disponibilité de OH (espèce majoritaire) qui lui permet d'atteindre ces niveaux de fraction massique malgré son énergie de 4,05 eV. On retrouve le reste des espèces excitées à des valeurs de fraction massique plus faibles ($< 10^{-5}$), notamment les espèces hydrogénées à cause d'énergies dépassant les 10 eV.

Du point de vue des mécanismes réactionnels, seuls les états excités de O_2 seront discutés car majoritaires. Le premier état excité $O_2(a)$ est majoritairement produit par la réaction d'excitation par impact électronique $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(a)$ (R54) du fait de la faible énergie du niveau excité et de la forte disponibilité de O_2 , et dans une moindre mesure par la réaction $O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2(a) + H_2O$ (R272). La réaction R272 se met en route plus tard que la réaction R54 car il faut le temps que $O_2(b)$ soit créé. Le deuxième état excité $O_2(b)$ est produit par deux

réactions majoritaires. La première est la réaction $e^- + O_2(a) \rightarrow e^- + O_2(b)$ (R57) qui nécessite la production préalable de $O_2(a)$. La deuxième réaction, qui débute avant la réaction R57, est l'excitation par impact électronique à partir de O_2 à l'état fondamental : $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(b)$ (R55). La réaction R57 a un taux plus élevé que la réaction R55 car l'énergie nécessaire à l'excitation est inférieure (0,65 eV contre 1,63 eV pour la réaction R55).

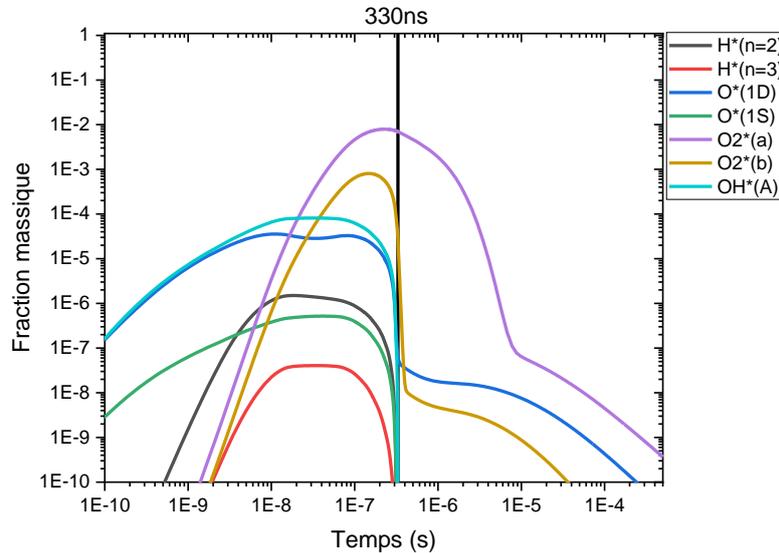


FIGURE 5.5 | Fraction massique des espèces excitées pour le cas $T_g = 400$ K.

2.1.3 Espèces ioniques

Concernant l'évolution de la fraction massique des cations présentée sur la FIGURE 5.6 (a), l'espèce majoritaire est l'ion H_3O^+ avec une valeur maximale $Y_{H_3O^+} = 1,2 \times 10^{-3}$. On trouve ensuite les ions O_2^+ , OH^+ et H_2O^+ avec des valeurs maximales aux alentours de $1 - 3 \times 10^{-5}$ qui sont les ions issus des 3 espèces neutres à l'état fondamental majoritaires visibles sur la FIGURE 5.4 (a). On trouve ensuite le reste des ions positifs qui sont minoritaires avec une fraction massique de l'ordre de 10^{-8} . Tous les cations s'effondrent en post-claquage de manière brutale sous l'effet des réactions de recombinaison ionique sauf H_3O^+ qui décroît de manière plus lente.

Concernant les anions (FIGURE 2.5(b)), c'est O^- qui est majoritaire avec une valeur proche de celle de l'ion H_3O^+ ($Y_{O^-} = 2,8 \times 10^{-4}$). On remarque que l'ion OH^- atteint un pic $Y_{OH^-} = 4,6 \times 10^{-5}$ autour de 2 ns avant de redescendre jusqu'en fin de claquage. Hormis O_3^- qui atteint son maximum $Y_{O_3^-} = 9,6 \times 10^{-7}$ en fin de décharge, les autres espèces atteignent leur valeur maximale avant ce temps puis s'écroulent pendant les dernières nanosecondes de la décharge. Tous les anions diminuent en post-claquage sous l'effet des recombinaisons ioniques. On notera que les fractions massiques des anions atteignent des valeurs similaires à celles obtenues pour les cations.

Du point de vue des mécanismes réactionnels (cf. Annexe 5.4), le cation majoritaire H_3O^+ est produit largement par la réaction d'échange de charges $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$ (R128). Cette réaction est efficace dès les premiers instants de la décharge car H_2O est pleinement

disponible à cet instant et l'ion H_2O^+ est également disponible très tôt car il est rapidement formé par la réaction d'ionisation $e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H_2O^+$ (R5) grâce à la densité initiale d'électrons imposée. L'anion atomique majoritaire O^- est quant à lui initialement formé par la réaction d'échange de charge $OH^- + OH \rightarrow O^- + H_2O$ (R479). Au bout d'une dizaine de nanosecondes, la production est ensuite assurée par la réaction d'attachement dissociatif $e^- + OH \rightarrow O^- + H$ (R476).

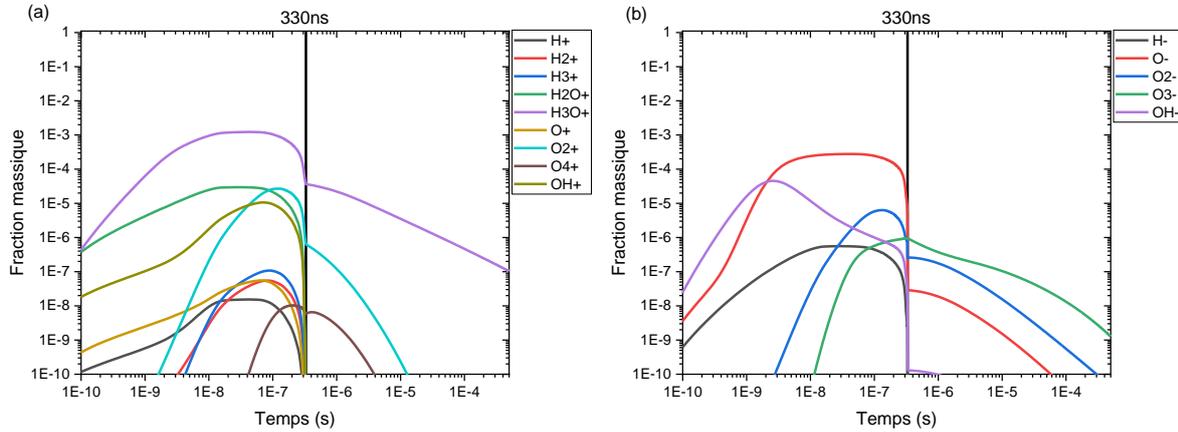


FIGURE 5.6 | Cas $T_g = 400$ K avec la fraction massique (a) des cations et (b) des anions.

La composition chimique de la phase plasmagène et les mécanismes réactionnels lui étant associés sont dorénavant connus. Comme attendu dans cette approche plasma froid, on constate que les mécanismes électroniques jouent un rôle prépondérant dans l'activation chimique du gaz. On peut donc maintenant s'intéresser à la composition chimique de la phase liquide à travers l'inclusion de la diffusion afin de quantifier son influence.

2.2 Influence de la diffusion

Malgré le fait que le modèle utilisé soit un modèle 0D où seule la résolution temporelle est envisageable, on a vu au cours du Chapitre 4 qu'il est possible d'inclure cette diffusion en considérant le liquide comme une condition limite de notre modèle et en utilisant quelques artefacts tels que la longueur caractéristique de diffusion qui ne dépend ici que de la géométrie du système.

Il est utile de rappeler les conditions limites pour chaque espèce diffusant dans l'eau en définissant sa probabilité de réaction. Cette probabilité se traduit par l'utilisation d'un coefficient de collage ξ_s défini dans l'équation (32) du Chapitre 4. Pour les ions, on considère que ces derniers sont directement solvatés avec une probabilité unitaire et donc un coefficient de collage égal à 1. Pour les autres espèces le coefficient de collage est défini à partir des constantes de Henry, de la densité de l'espèce en phase gazeuse et de cette même densité en phase liquide. Cette densité en phase liquide étant nécessaire pour la définition de ξ_s , la résolution de la phase liquide est inévitable.

2.2.1 Dans un liquide non réactif

La première approche utilisée consiste à ne pas résoudre le terme source chimique de l'équation de conservation de la masse en phase liquide et donc à ignorer le schéma cinétique développé pour la phase liquide : on ne prend donc en compte que le flux de diffusion du gaz vers le liquide. Nous rappelons également que ces flux ne sont effectifs que durant la phase de post-claquage, comme évoqué dans le Chapitre 4 car les temps caractéristiques de diffusion sont tous supérieurs à la durée du claquage de 330 ns.

Ces flux de diffusion sont tracés sur la FIGURE 5.7 (a) pour les espèces neutres fondamentales (traits pleins) et les espèces neutres excitées (tirets) et sur la FIGURE 5.7 (b) pour les cations (traits pleins) et les anions (tirets). Sur la FIGURE 5.7 (a), on observe deux types de comportement : soit les espèces diffusent du début à la fin, soit la diffusion s'arrête avant la fin du post-claquage. Cette différence peut s'expliquer par les constantes de Henry des espèces dont la différence entre la plus petite et la plus grande valeur atteint 8 ordres de grandeur (cf. Annexe 4.2). Plus la constante de Henry est élevée, comme c'est le cas pour les espèces H , OH , HO_2 et H_2O_2 , plus l'espèce diffusera longtemps dans le liquide. Cela s'explique par la valeur du coefficient de collage qui dépend de la différence entre $h_s n_s$ et n_{sl} : plus h_s est grand plus cette différence sera grande et plus le coefficient de collage sera proche de sa valeur maximale, 1. À l'inverse pour les espèces possédant une petite constante de Henry, O , H_2 , O_2 et O_3 , la différence entre $h_s n_s$ et n_{sl} est plus petite et le coefficient de collage est donc plus proche de sa valeur minimale, 0. Quand $h_s n_s$ et n_{sl} s'annulent, on observe l'arrêt de la diffusion. Cela signifie que l'espèce a atteint la valeur d'équilibre en phase liquide décrite par la loi de Henry. En résumé, le coefficient de collage permet de prendre en compte la diminution du flux de diffusion des espèces gazeuses vers le liquide au fur et à mesure que la concentration de ces espèces en phase liquide approche la valeur d'équilibre décrite par la loi de Henry, valeur d'équilibre correspondant à la saturation du liquide. Ces deux comportements sont clairement observables sur la FIGURE 5.7 (a).

Sur la FIGURE 5.7 (b), on observe une diffusion continue de tous les ions et des électrons au sein de la phase liquide. Cela s'explique par le fait que les ions ont un coefficient de collage unitaire et donc que leur diffusion ne s'arrête jamais. Le fait que cette diffusion soit infinie reflète l'hypothèse de la recombinaison totale des ions en phase liquide, il n'est donc pas possible avec ce simple modèle de capturer l'accumulation et la saturation des espèces dans la couche limite normalement présente à l'interface gaz-liquide.

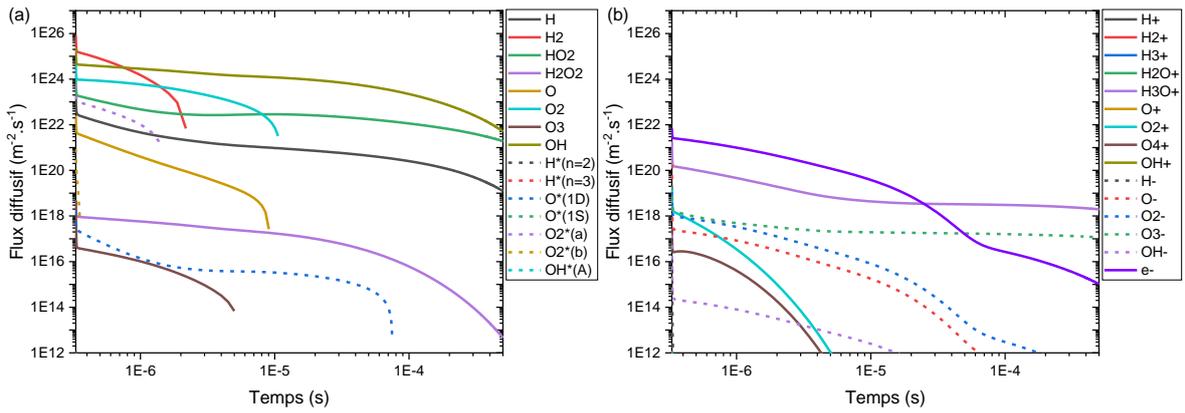


FIGURE 5.7 | Flux diffusif durant la phase de post-claquage (a) des espèces neutres où les lignes pleines correspondent aux espèces neutres à l'état fondamental et les tirets aux espèces excitées et (b) des ions où les lignes pleines correspondent aux cations et les tirets aux anions. Les électrons sont représentés en trait pleins violets. La température de gaz est de $T_g = 400$ K.

Ces flux diffusifs ont pour effet de consommer des espèces de la phase gazeuse et de produire des espèces dans la phase liquide. La quantité des espèces dans le liquide est calculée par la résolution de l'équation de continuité en phase liquide (cf. Chapitre 4 équation (30)) en considérant ici le terme source chimique égal à 0 (car on ne prend pas en compte le terme source chimique dans le liquide pour le moment). On obtient alors la concentration molaire de chaque espèce qui est tracée sur la FIGURE 5.8²² pour la phase de post-claquage. La valeur minimale de concentration choisie pour le dimensionnement de l'axe des ordonnées est volontairement petite pour permettre la comparaison entre neutres à l'état fondamental, espèces excitées et ions. Sur la FIGURE 5.8 (a) on retrouve comme espèces majoritaires les espèces majoritaires en phase gazeuse et à fort coefficient de Henry, c'est-à-dire celles qui ont le plus diffusé. On note que H_2O_2 est faiblement présent en phase liquide ($[H_2O_2]_{liq} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$) malgré une constante de Henry élevée égale à $1,92 \times 10^6$ car la concentration de ce dernier dans la phase gazeuse est faible (cf. FIGURE 5.4 (a)), ce qui limite le nombre de particules pouvant diffuser. On remarque également la concentration relativement élevée de la molécule excitée $O_2(a)$ ($[O_2(a)]_{liq} = 35,9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) du fait de sa concentration importante dans la phase gazeuse, $O_2(a)$ étant l'espèce excitée majoritaire, et cela malgré sa faible constante de Henry ($3,2 \times 10^{-2}$).

On voit sur la FIGURE 5.8 (b) que la concentration des ions et des électrons est faible par rapport aux espèces neutres majoritaires ($< 10^{-7} \text{ mol/L}$). Les électrons atteignent quant à eux une valeur de concentration proche des 10^{-7} mol/L et ont atteint un état d'équilibre, leur concentration ne variant plus à la fin du post-claquage.

²² Les espèces possédant de trop faibles valeurs pour être visibles sur un des graphiques présentés sont retirées de la légende.

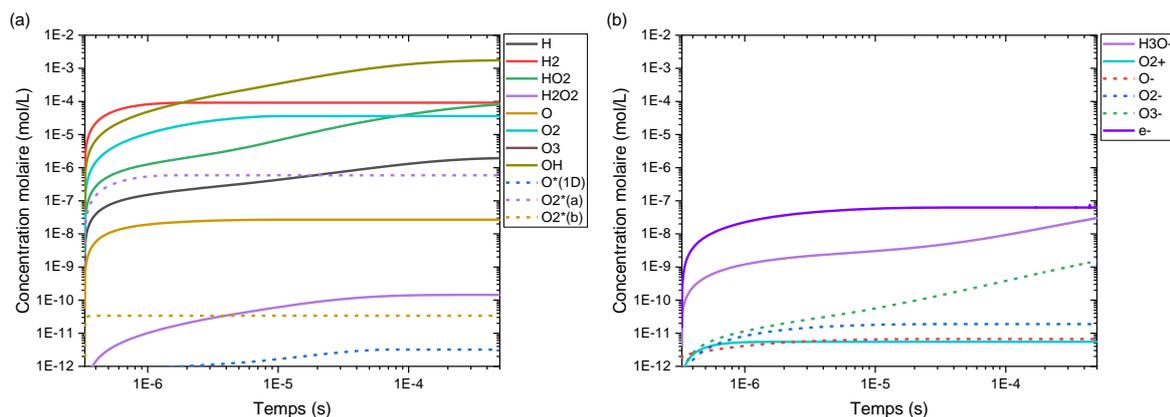


FIGURE 5.8 | Concentration molaire des espèces en phase liquide durant le post-claquage (a) des espèces neutres où les lignes pleines correspondent aux espèces neutres à l'état fondamental et les tirets aux espèces excitées et (b) des ions où les lignes pleines correspondent aux cations et les tirets aux anions. Les électrons sont représentés en trait pleins violets. Les réactions chimiques en phase liquide ne sont pas prises en compte. La température de gaz est de $T_g = 400$ K.

Les concentrations obtenues ne reflètent malheureusement pas la réalité des choses puisque certaines espèces de la phase liquide sont très réactives et ont des temps de vie court. À l'inverse certaines espèces sont stables en milieu liquide et possèdent des temps de vie long, comme la molécule H_2O_2 par exemple. Il convient donc de prendre en compte les réactions chimiques dans la phase liquide afin d'identifier les espèces très réactives à temps de vie court de celles à temps de vie long.

2.2.2 Dans un liquide réactif

Les réactions chimiques se déroulant en phase liquide sont dorénavant prises en compte à partir du schéma cinétique développé spécialement pour le liquide (cf. Annexe 4.25). On s'intéresse dans un premier temps à l'effet des réactions sur les concentrations molaires des espèces en phase liquide. L'évolution de ces concentrations est tracée sur la FIGURE 5.9. On remarque immédiatement sur la FIGURE 5.9 (a) la chute de l'oxygène atomique O . En effet la concentration molaire de l'oxygène O en fin de post-claquage était de $2,7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ sans la prise en compte des réactions contre une valeur de $6 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ lorsque les réactions sont prises en compte. Cette chute est liée aux réactions $O + H_2O \rightarrow OH + OH$ (R28liq) et $O + O_2 \rightarrow O_3$ (R29liq). On remarque effectivement que la concentration de O_3 est passée de $5,4 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ sans la prise en compte des réactions à $3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ avec les réactions, soit 5 ordres de grandeur de différence. La réaction R28liq devrait comme pour la réaction R29liq avec l'ozone voir la concentration du radical hydroxyle drastiquement augmenter. On n'observe pas ce phénomène à cause de la réaction $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ (R15liq) qui possède une constante de réaction élevée égale à $1,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ et qui consomme donc le OH produit par la réaction R29liq. Cette évolution se reflète sur H_2O_2 qui avait une concentration de $1,4 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ sans la prise en compte des réactions contre une valeur de $5,6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ avec leur prise en compte. Les 6 ordres de grandeur d'écart s'expliquent non seulement par la valeur élevée de la constante de réaction mais également par le fait qu'une grande quantité d' OH est disponible dans notre système, OH étant l'espèce majoritaire juste après l'eau qui est considérée comme réactif non limitant d'après l'hypothèse faite du réservoir infini de molécules. Finalement on voit

également l'augmentation de HO_2 de trois ordres de grandeur, ce dernier étant majoritairement produit par la réaction $O_2 + H \rightarrow HO_2$ (R30liq), le dioxygène étant présent en grande quantité et la réaction possédant une constante élevée égale à $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$. L'influence des réactions sur les autres espèces de la FIGURE 5.9 (a) est quant à elle très limitée. Concernant les ions présentés sur la FIGURE 5.9 (b), on n'observe aucune influence sur la concentration molaire des électrons et sur les ions positifs (seul l'ion O_2^+ montre une légère diminution peu significative au vu de sa très faible concentration). En revanche on observe une augmentation sensible de la concentration de l'intégralité des anions. Par rapport aux neutres de la FIGURE 5.9 (a), la concentration molaire des ions et des électrons en phase liquide reste négligeable. Cependant, les électrons solvatés sont extrêmement réactifs et ont un temps de vie court dans la phase liquide. On s'attendait donc à une diminution de la concentration molaire en électrons, ce qu'on n'observe pas sur la FIGURE 5.9. On peut attribuer cela au fait que notre schéma cinétique liquide n'est pas complet du point de vue des réactions impliquant les électrons. Malgré ce schéma cinétique simplifié, on propose de vérifier sa cohérence pour les neutres en raisonnant sur la concentration du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . En effet, cette espèce est stable et a un temps de vie long en phase liquide : elle est donc facilement mesurable.

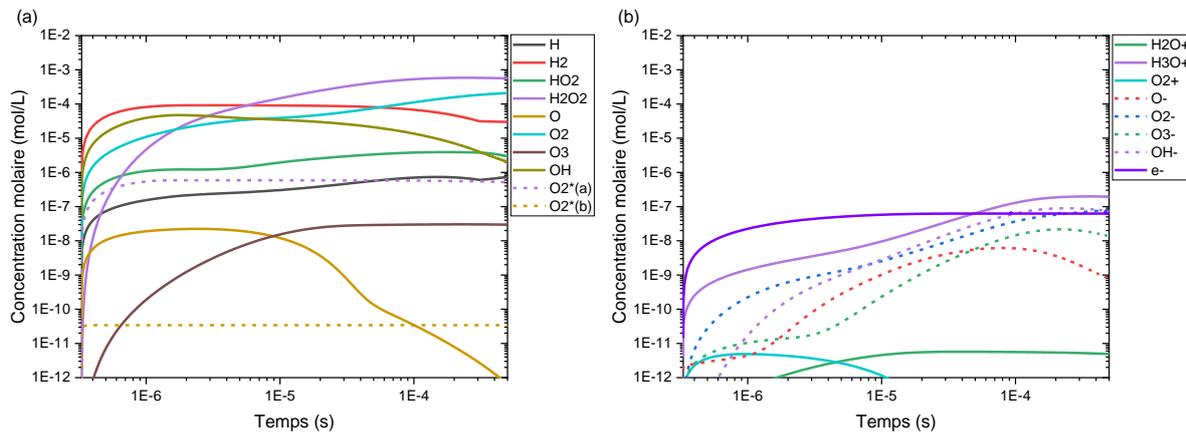


FIGURE 5.9 | Concentration molaire des espèces en phase liquide durant le post-claquage (a) des espèces neutres où les lignes pleines correspondent aux espèces neutres à l'état fondamental et les tirets aux espèces excitées et (b) des ions où les lignes pleines correspondent aux cations et les tirets aux anions. Les électrons sont représentés en trait pleins violets. Les réactions chimiques en phase liquide sont prises en compte. La température de gaz est de $T_g = 400 \text{ K}$.

2.3 Validation expérimentale

Au vu des nombreuses hypothèses inhérentes au modèle développé, un réel besoin de validation se fait ressentir. Pour cela, on s'intéresse au peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en phase liquide qui est une espèce stable à temps de vie long. De plus, sa concentration est facilement mesurable. L'objectif est donc de comparer une mesure expérimentale de concentration de H_2O_2 en phase liquide avec la concentration issue de notre modèle de diffusion prenant en compte les réactions en phase liquide (cf. FIGURE 5.9 (a)).

Pour effectuer cette comparaison, nous choisissons de nous intéresser aux résultats issus du montage expérimental développé au sein de l'équipe et présenté par Nguyen *et al.* [16].

Les auteurs utilisent deux électrodes d'un diamètre de 100 μm en configuration pointe-pointe immergées dans de l'eau avec un gap inter-électrode de 2 mm. La source de tension utilisée est pulsée avec une tension appliquée de 10 kV et un front de montée de 30 ns. Ils travaillent à une fréquence de 50 Hz pour une durée d'expérience de 30 minutes. La concentration en H_2O_2 est déterminée par absorption UV-Visible à partir d'une mesure *ex-situ* où l'échantillon prélevé est mélangé avec des ions titanyl pour former un complexe de couleur jaune absorbant à 410 nm.

Les auteurs obtiennent une valeur de concentration en H_2O_2 égale à $[H_2O_2]_{exp} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Afin de pouvoir comparer cette valeur expérimentale aux valeurs trouvées par la simulation réalisée à 1 Hz dans les deux cas limites (avec et sans la prise en compte des réactions dans la phase liquide nous proposons dans une première approche simplifiée de les multiplier par la fréquence et par la durée de l'expérience, on obtient alors :

- Dans le cas d'un liquide non réactif, $[H_2O_2]_{sans\ réaction} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- Dans le cas d'un liquide réactif, $[H_2O_2]_{avec\ réactions} = 5 \times 10^1 \text{ mol/L}$.

On obtient donc l'encadrement suivant :

$$[H_2O_2]_{sans\ réaction} < [H_2O_2]_{exp} \ll [H_2O_2]_{avec\ réactions}$$

On remarque immédiatement que la valeur obtenue sans réaction est proche de la valeur expérimentale obtenue par Nguyen *et al.* [16] avec un écart de seulement 2%. En revanche la valeur obtenue avec la prise en compte des réactions est bien trop élevée et paraît irréaliste. Ce résultat met en avant le fait que le schéma cinétique liquide n'est ici pas adapté. En effet, un déséquilibre entre production et consommation existe *a minima* pour les électrons solvatés (comme précisé au cours de la partie 2.2.2) et le peroxyde d'hydrogène. Il serait donc nécessaire de développer ce schéma afin de le rendre plus exhaustif, ce dernier étant ici très simplifié.

Connaissant dorénavant la composition chimique de notre système dans le cadre de l'hypothèse plasma froid, du point de vue de la phase gazeuse comme de la phase liquide, on va s'intéresser à l'influence de la température de gaz sur l'injection d'énergie et sur la composition chimique de la phase plasmagène.

2.4 Influence de T_g sur la composition chimique de la phase gazeuse

Trois simulations distinctes ont été réalisées pour quantifier l'impact de la température de gaz T_g sur la composition chimique du système gazeux. La première simulation est celle présentée sous l'hypothèse plasma froid au cours de la précédente partie 2.1 où T_g vaut 400 K, tandis que dans les deux autres simulations, T_g est d'abord imposée à 2000 K puis finalement à 5000 K. Afin de rester cohérent d'un point de vue physique, la température électronique est initialisée à une valeur de 200 K supérieure à la température de gaz de telle sorte à avoir des électrons plus chauds que le gaz.

Sur la FIGURE 5.10 sont présentées les évolutions des propriétés électroniques pour les 3 calculs effectués pour les 3 températures de gaz imposées. On observe la relation entre les

températures de gaz et la température et la fraction massique électroniques. On remarque tout d'abord que, quelle que soit la valeur de T_g , un pic de température électronique apparaît en début de simulation à 10^{-10} s (surtout visible pour la température de gaz imposée à 5000 K). Ce pic apparaît par manque d'électrons et disparaît dès que les premiers électrons commencent à être créés (10^{-9} s), soit quand la décharge est réellement amorcée. On peut néanmoins s'interroger pour le cas 5000 K de l'influence de ce pic de température électronique sur la valeur de fraction massique électronique qui est, en fin de claquage, 3 ordres de grandeurs supérieure au cas 400 K ($n_e = 8,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). En effet cette valeur de densité amène à l'obtention d'un plasma corrélé ($\Gamma \approx 1,2$). Finalement, les électrons sont créés pendant toute la phase de claquage et leur production est pilotée par la courbe d'injection de puissance PDC(t), tout comme le pic de température électronique. C'est donc cette densité de puissance qui pilote l'intégralité de la phase de claquage.

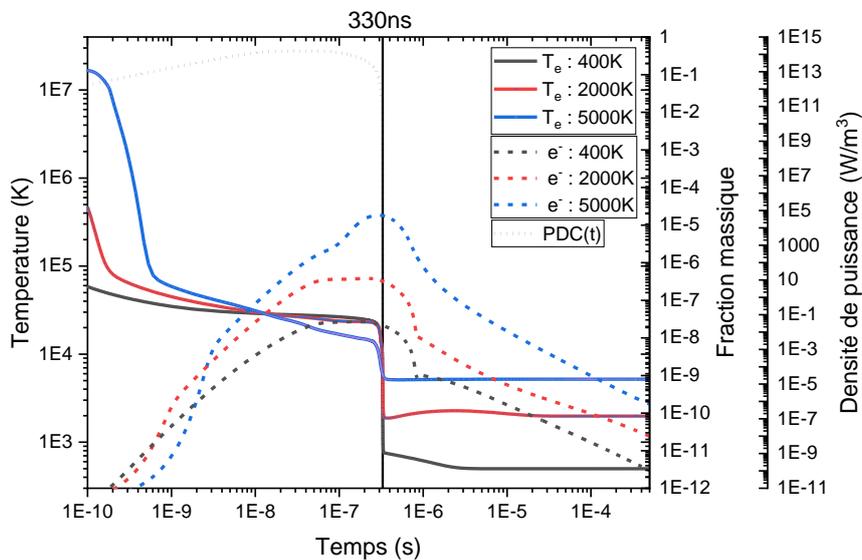


FIGURE 5.10 | Températures du gaz et des électrons et fraction massique électronique calculées pour trois valeurs de température de gaz constante. La barre verticale située à 330 ns correspond à la démarcation entre claquage et post-claquage (fin de l'injection d'énergie).

Concernant la variation de l'allure des courbes en fonction de la valeur de T_g , on remarque tout d'abord une forte influence de T_g sur le pic de température électronique situé à 10^{-10} s : plus la valeur initiale de T_g est grande, plus le pic de température électronique est important. Une fois le pic passé les températures électroniques sont proches toutes les trois d'une valeur de 25 000 K, soit environ 2,2 eV. Une fois la phase de claquage terminée (*i.e.* au bout des 330 ns), chacune des trois températures électroniques s'équilibre avec la température de gaz en phase de post-claquage. Cet équilibrage s'explique une nouvelle fois par le terme de collision élastique (cf. Chapitre 4) qui possède une dépendance en $(T_e - T_g)$. Concernant la fraction massique électronique on note que plus la température de gaz est élevée, plus cette fraction massique est élevée. Ces électrons sont bien produits durant la phase de décharge où l'énergie est injectée et tendent à disparaître pendant la phase de post-claquage durant laquelle ils subissent des phénomènes de recombinaison.

Du point de vue de la composition chimique de notre système, nous remarquons une influence significative de T_g sur l'évolution temporelle des concentrations pour toutes les espèces. Pour cette raison, il est intéressant de comparer les deux cas limites de la température de gaz, à savoir 400 K et 5000 K. Cette comparaison est tracée sur la FIGURE 5.11 qui représente l'évolution temporelle des concentrations des espèces neutres à l'état fondamental, espèces majoritaires de la décharge, ainsi que les taux nets de production/consommation chimique de ces espèces. Les taux net de production chimique des espèces neutres à l'état fondamental majoritaires sont également tracés en Annexe 5.6 pour le cas 5000 K.

Pour la température de gaz la plus faible, la description de l'évolution des concentrations a déjà été développée au cours de la partie 2.1, où l'on a pu conclure que le gaz est diatomique. Cette conclusion est également renforcée par la FIGURE 5.3 (b) sur laquelle on observe la présence des trois molécules diatomiques de notre système, H_2 , O_2 et OH . On note également la présence de l'hydrogène H durant les 10 premières nanosecondes, puis sa diminution au profit du dihydrogène H_2 , transition assurée par la réaction à 3 corps $H + H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$ (R78) (cf. Annexe 5.2). Les mécanismes réactionnels ayant, pour cette température, déjà été décrits au cours de la partie 2.1, ils ne sont pas répétés ici.

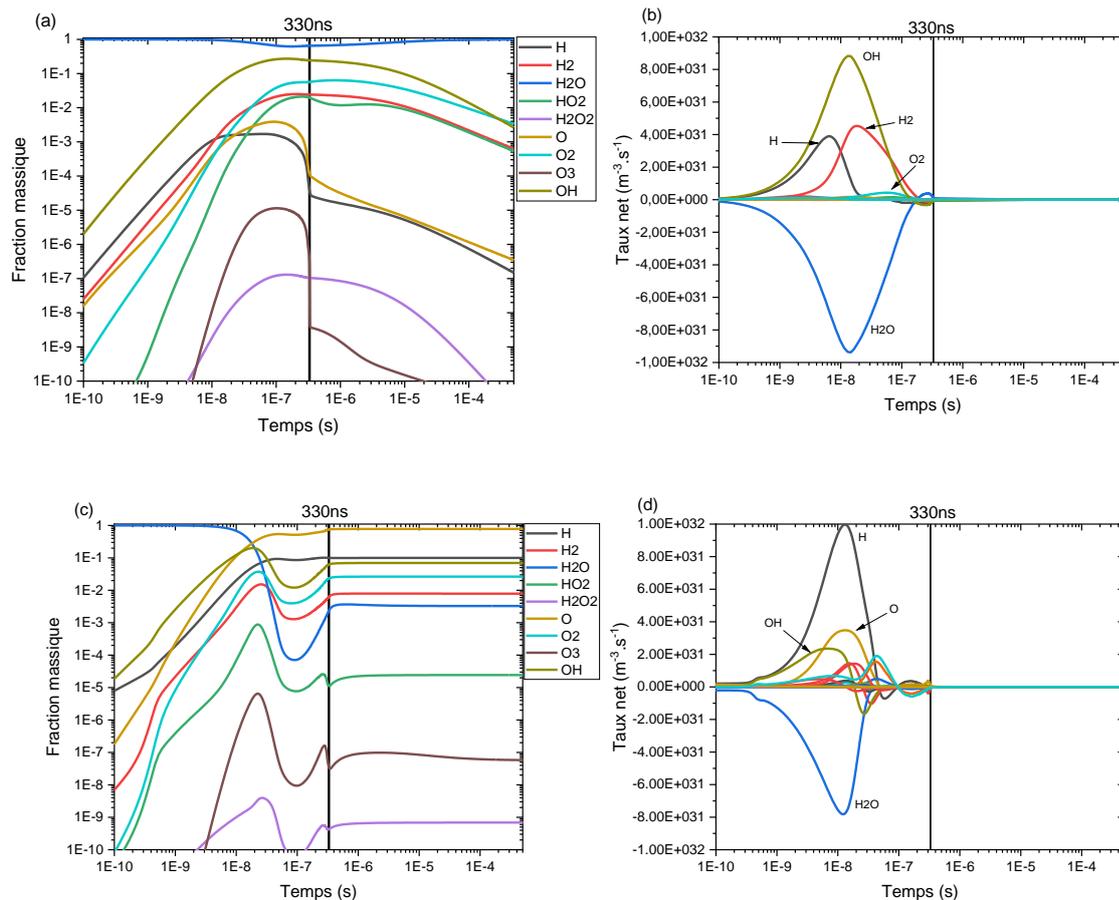


FIGURE 5.11 | Evolution des fractions massiques et des taux nets de production chimique pour les cas (a), (b) $T_g = 400\text{ K}$ et (c), (d) $T_g = 5000\text{ K}$. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.1 et à l'Annexe 5.5 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité respectivement pour le cas 400 K et 5000 K.

D'après la FIGURE 5.3 (c), pour la température de gaz la plus élevée, l'oxygène O et l'hydrogène H deviennent les espèces les plus présentes dans le système : le gaz devient monoatomique. Concernant les espèces moléculaires, les fractions massiques adoptent toutes une forme semblable : les courbes passent par un maximum aux alentours de 20 ns, puis diminuent jusqu'à une centaine de nanosecondes avant de remonter jusqu'à la fin de la phase de claquage. Cela se traduit par l'observation d'un creux dans les courbes. En phase de post-claquage, les fractions massiques deviennent constantes et n'évoluent plus. La FIGURE 5.3 (d) permet de conforter le fait que le gaz est bien monoatomique à cette température puisque les espèces les plus produites sont bien H et O . On observe également la présence de OH durant les 10 premières nanosecondes. Ce dernier s'effondre ensuite au profit de H et O selon la réaction $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475) (cf. Annexe 5.6).

Les taux nets de production chimique du cas $T_g = 5000 K$ sont tracés pour les espèces neutres à l'état fondamental majoritaires dans l'Annexe 5.6. Du point de vue des mécanismes réactionnels, l'hydrogène H est initialement produit par les réactions de dissociation par impact électronique sur l'eau $e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$ (R17) et par impact de lourd sur le radical hydroxyle $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475). Au bout d'une dizaine de nanosecondes les réactions de dissociation du dihydrogène deviennent une source importante d'hydrogène H , que ce soit par impact électronique avec la réaction $e^- + H_2 \rightarrow H + H + e^-$ (R14) ou par impact de lourd avec la réaction $H_2 + H_2O \rightarrow H + H + H_2O$ (R387). On note également la contribution de la réaction de désexcitation par impact de lourd $H(n=3) + H_2O \rightarrow H + H_2O$ (R100) qui est significative autour de 15 ns. Pour ce qui est de l'oxygène O , la voie de production majoritaire est également issue de réactions de dissociation, avec la contribution majoritaire de la dissociation par impact de lourd $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475) et la contribution mineure de la dissociation par impact électronique $e^- + OH \rightarrow O + H + e^-$ (R67). Puis aux alentours de la centaine de nanosecondes, c'est la réaction d'échange de charges $O_2^+ + H \rightarrow OH^+ + O$ (R322) qui est la source majoritaire d'oxygène.

La FIGURE 5.11 nous a permis de déterminer la nature de notre gaz (*i.e.* atomique ou diatomique) et d'identifier les espèces majoritaires de notre système ainsi que l'espèce la plus dissociée, ici H_2O . Pour la température la plus faible, les espèces majoritaires sont comme décrit dans la partie 2.1.1 OH , H_2 , O_2 et HO_2 . Pour la température la plus élevée, ce sont les espèces atomiques O et H qui dominent.

Afin de mettre en évidence l'impact de la température de gaz T_g sur l'évolution des fractions massiques des différentes espèces présentes dans notre système, on effectue une comparaison entre les espèces clés : H_2O car c'est l'espèce la plus dissociée, O et H car ils sont majoritaires à 5000 K, et H_2 et OH qui sont deux des espèces majoritaires à 400 K. L'évolution de la fraction massique de ces espèces pour les 3 températures étudiées est tracée sur la FIGURE 5.12.

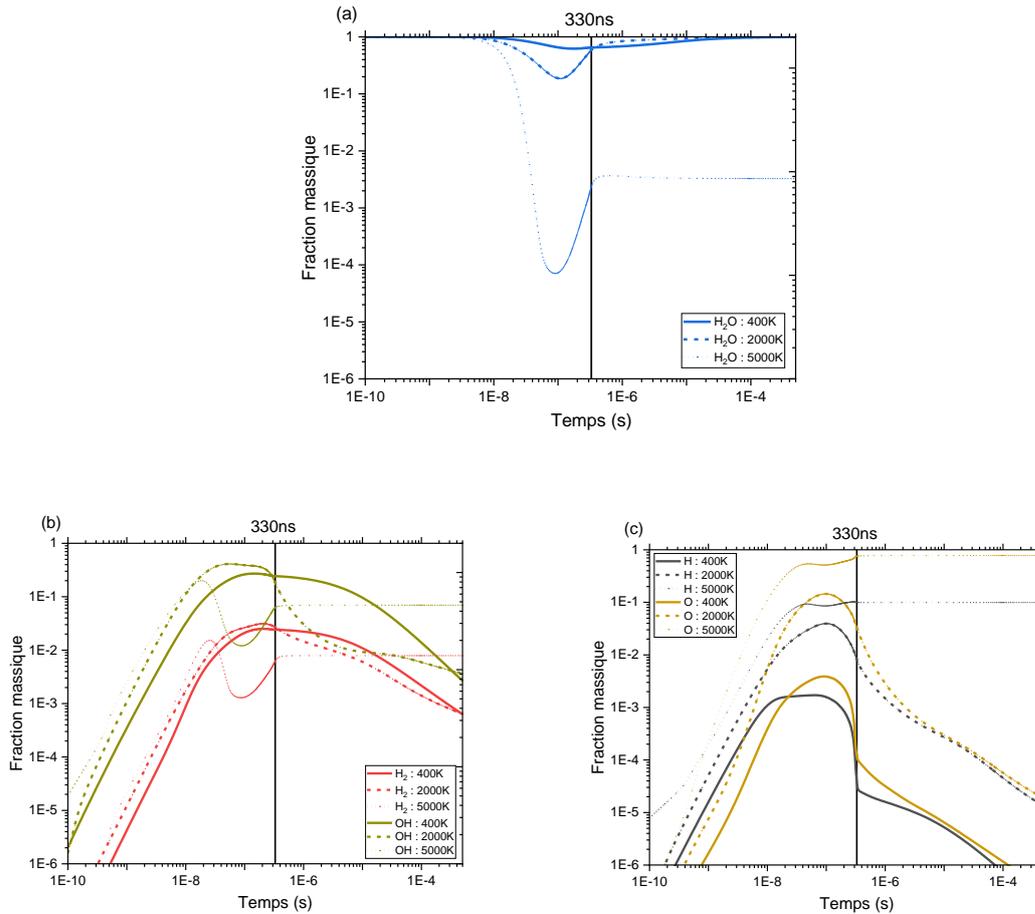


FIGURE 5.12 | Evolution des fractions massiques (a) de l'eau, (b) de l'oxygène et de l'hydrogène et (c) du dihydrogène et du radical hydroxyle pour les 3 températures de gaz simulées.

Concernant l'eau (FIGURE 5.12 (a)) on remarque tout de suite une forte influence de la température de gaz sur le taux de dissociation, la fraction massique à 100 ns pour $T_g = 5000\text{ K}$ étant 3 ordres de grandeur inférieure à celle pour $T_g = 2000\text{ K}$. On peut attribuer une partie de cet écart aux réactions de dissociation par impact de lourd $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$ (R203) et $H_2O + M \rightarrow H + OH(A) + M$ (R408) (cf. Annexe 5.6) qui adoptent une valeur significative à 5000 K alors qu'elles sont insignifiantes à 400 K. En plus de cette réaction de dissociation, le taux de production chimique de H_2O présente environ un ordre de grandeur de différence entre 400 K et 5000 K, la production étant plus faible pour la plus haute température. Avec plus de dissociation et moins de production, il est normal que la fraction massique de l'eau soit plus faible à 5000 K.

Pour les espèces diatomiques H_2 et OH (cf. FIGURE 5.12 (b)), on a mis en avant dans les paragraphes précédents la présence d'un creux dans les courbes à 5000 K. Pour H_2 , ce creux s'explique aisément grâce à la réaction $H_2 + H_2O \rightarrow H + H + H_2O$ (R387) prépondérante à 5000 K alors que c'est la réaction inverse R73 qui est prépondérante à 400 K et qui produit H_2 . Le constat est le même pour OH avec la réaction $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R163) majoritaire à 5000 K alors que c'est la réaction inverse R475 qui produit OH qui est effective à 400 K. Les

creux dans les courbes s'expliquent donc par les réactions de dissociation par impact de lourd très efficaces à 5000 K.

Pour les espèces atomiques O et H (cf. FIGURE 5.12 (c)), les évolutions des fractions massiques présentent des tendances similaires mais avec des valeurs maximales différentes. Pour l'oxygène atomique O , c'est la réaction $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R163) majoritaire à 5000 K qui explique la forte production de O alors qu'à 400 K c'est la réaction inverse R475 qui est effective et qui produit OH en consommant O , comme évoqué précédemment. Pour l'hydrogène atomique H , c'est également la réaction R163 ainsi que la réaction $H_2 + H_2O \rightarrow H + H + H_2O$ (R387) qui expliquent la différence de fraction massique entre 400 K et 5000 K. En effet ces réactions produisent OH et H_2 à 400 K alors qu'elles les consomment à 5000 K. La densité plus importante des espèces atomiques à 5000 K s'explique donc par la dissociation des molécules diatomiques : le creux observé dans les courbes de ces molécules à 5000 K est donc directement relié à l'augmentation de la fraction massique des espèces atomiques.

En conclusion, la production des espèces atomiques est assurée par les réactions de dissociation par impact électronique à 400 K. A 5000 K, cette production est assurée par ces mêmes réactions auxquelles on ajoute la contribution des réactions de dissociation par impact de lourd.

Concernant la phase de post-claquage, on observe un phénomène intéressant. En effet, notre système semble atteindre un état d'équilibre chimique en post-claquage lorsque la température de gaz est imposée constante à 5000 K. Nous pouvons tirer avantage de cet équilibre chimique pour vérifier la robustesse du schéma cinétique adopté. En effet il est possible de calculer la composition d'un mélange à l'équilibre à l'aide d'un outil développé par la NASA appelée CEARUN (*Chemical Equilibrium with Applications*) [278]. Ce calcul de composition peut ensuite être comparé au calcul de composition effectué à l'aide du code 0D développé.

2.5 Composition chimique à l'équilibre

Afin de calculer la composition à l'équilibre de notre système à l'aide de l'outil CEARUN, nous avons besoin de connaître la température, ici connue égale à 5000 K, et la pression.

On rappelle que la pression est calculée dans le code 0D par une loi de Raoult (cf. Chapitre 4) qui s'exprime par la relation $P = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e}}^{N_s} c_i \mathcal{R}T_g + c_e \mathcal{R}T_e$. Le terme de contribution des électrons à

la pression est toujours négligeable devant la contribution du gaz, la concentration molaire des électrons c_e étant faible devant celle des autres espèces. Pour des températures de gaz faibles, on devine donc que la variation de la pression sera également faible. L'évolution de la pression calculée par le code 0D pour les trois températures étudiées est tracée sur la FIGURE 5.13.

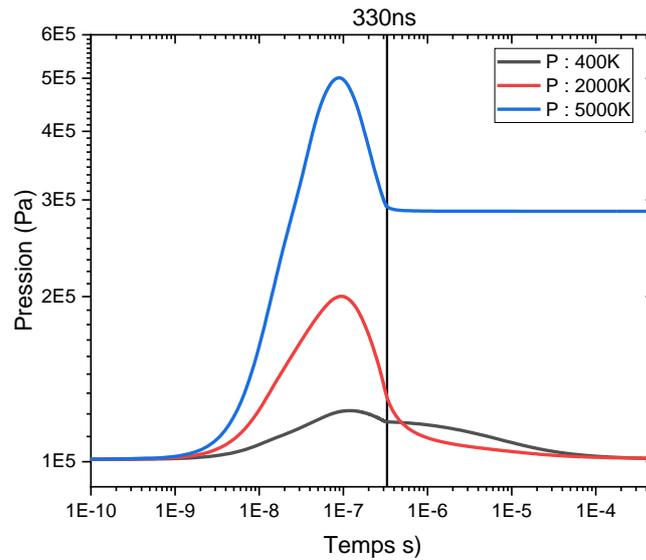


FIGURE 5.13 | Evolution de la pression pour les trois températures de gaz simulées.

On remarque tout de suite que l'augmentation de pression est faible pour les trois températures simulées. Elle atteint 1,23 bar à 126 ns pour le cas 400 K, 2 bar à 95 ns pour le cas 2000 K et finalement 5 bar à 87 ns pour le cas 5000 K. Plus la température de gaz est élevée, plus la pression est élevée et plus le pic de pression apparaît tôt d'un point de vue temporel. Concernant la phase de post-claquage la pression se rééquilibre avec la pression atmosphérique pour les deux températures les plus faibles, tandis qu'elle atteint une valeur d'équilibre égale à 2,8 bar pour la température la plus élevée. Cette valeur d'équilibre caractérise la composition à l'équilibre de notre système. En considérant la température (5000 K) et la pression d'équilibre (2,8 bar) de notre système, il est dorénavant possible de calculer sa composition à l'équilibre via l'outil CEARUN.

La composition de notre système calculée par le code 0D ($T_g = 5000\text{ K}$) est tracée sur la FIGURE 5.14, où seules les espèces neutres ont été reportées. Sur cette figure nous avons superposé les valeurs calculées par l'outil CEARUN pour $T_g = 5000\text{ K}$ et $P = 2,8\text{ bar}$, valeurs représentées par des lignes horizontales dont les valeurs numériques sont indiquées sur la partie droite du graphique.

On remarque tout de suite sur la FIGURE 5.14 un bon accord entre nos valeurs et celles calculées par l'outil CEARUN pour une température de gaz égale à 5000 K et une pression égale à 2,8 bar. Cette vérification nous permet de valider la méthode de calcul des bilans globaux à l'équilibre.

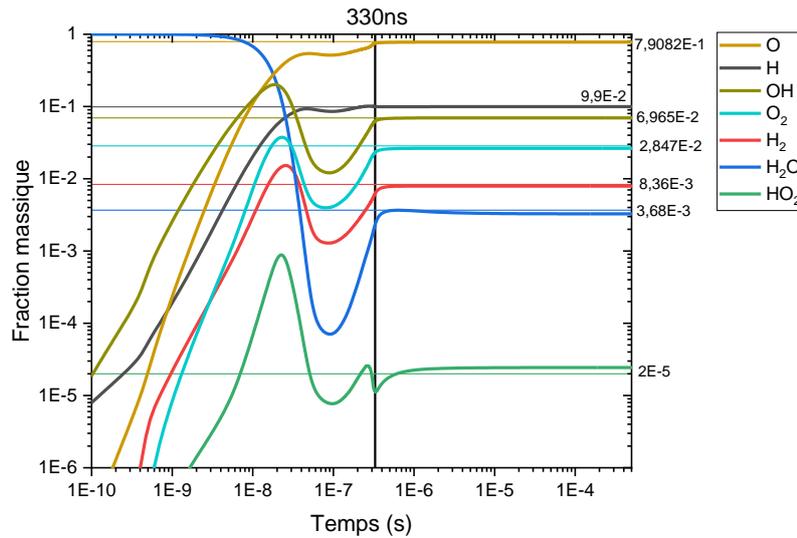


FIGURE 5.14 | Composition de notre système pour une température de gaz de 5000 K. Les lignes horizontales et leurs valeurs associées représentent les valeurs calculées par l'outil CEARUN ($T_g=5000$ K et $P=2,8$ bar)

Les calculs réalisés pour les trois températures de gaz considérées constantes, à savoir 400 K, 2000 K et 5000 K, soulèvent néanmoins différentes questions. Notamment : Quelle température doit-on choisir afin d'obtenir la meilleure représentation de notre système ? Afin de quantifier l'erreur faite en imposant une température de gaz constante, nous allons maintenant calculer la température de gaz et observer l'influence de ce calcul sur notre système.

3 Simulations à T_g résolue

Cette partie est dédiée à la présentation des résultats obtenus lorsque la température de gaz est calculée. On va notamment s'intéresser à la décharge d'un point de vue énergétique en premier lieu puis d'un point de vue chimique ensuite. Au sujet du modèle, les principales différences avec le cas T_g constant sont la résolution de l'équation d'énergie totale (comme dans la partie 2.1, la diffusion n'est pas incluse). Concernant les températures initiales, on garde pour le gaz $T_g = 400\text{ K}$, valeur correspond à de l'eau à l'état de vapeur issue du phénomène de vaporisation prenant place lors de la phase de pré-claquage (cf. Chapitre 3, partie 3). La température initiale des électrons est choisie arbitrairement en considérant qu'elle est nécessairement supérieure à la température de gaz. Une valeur $T_e = 700\text{ K}$ est adoptée.

3.1 Energie de la décharge

L'évolution de la température électronique et de la température de gaz est tracée sur la FIGURE 5.15. L'augmentation de la température de gaz visible pendant la phase de claquage sur la FIGURE 5.15 est la principale différence avec le cas où la température de gaz est constante. Lors de cette augmentation, on observe dans le même temps une diminution de la température électronique T_e . Ce phénomène s'explique par le transfert de l'énergie des électrons vers les lourds rendu possible par le terme de collision élastique Q_{e-t} . En choisissant de garder constante la température de gaz, on fausse ce transfert d'énergie qui est pourtant primordial si l'on souhaite décrire proprement la physique des phénomènes impliqués tant durant le claquage que le post-claquage. Finalement, toujours dans la phase de claquage, on notera la présence d'une cassure sur les deux températures à 35 ns.

La température maximale atteinte par le gaz en fin de claquage est égale à 6290 K. En phase de post-claquage, on observe dans un premier temps l'équilibrage des températures aux alentours de 12 μs (cerclé en tirets noir sur la FIGURE 5.15). Cet équilibrage est provoqué par le terme source de transfert entre énergie électronique et énergie de translation-rotation des espèces lourdes Q_{e-t} (cf. Chapitre 4 équation (38)). En effet ce terme possède une dépendance en $(T_e - T_g)$ qui a pour effet de faire s'équilibrer les deux températures de notre système. Cependant le temps d'atteinte de l'équilibre semble long avec une durée de plusieurs microsecondes. Cette durée nous questionne et laisse à penser que quelques ajustements du schéma cinétique seraient nécessaires afin d'atteindre un temps d'équilibrage plus rapide. Finalement, une fois les températures équilibrées, ces dernières continuent leur décroissance pour atteindre la valeur de 300 K (cerclé en noir à 500 μs sur la FIGURE 5.15), valeur correspondant à la température du liquide T_∞ . L'équilibrage des températures T_e et T_g avec la température T_∞ est assuré par le terme de conduction des lourds (cf. Chapitre 4 équation (35)) qui possède une dépendance en $(T_g - T_\infty)$.

Au vu des résultats obtenus en rapport avec la FIGURE 5.15, il semblerait que le calcul de la température de gaz soit nécessaire dans la phase de claquage pour proprement décrire le transfert entre énergie électronique et énergie des lourds mais aussi en phase de post-claquage afin de correctement représenter l'équilibrage des températures, tant entre T_e et T_g qu'entre T_g et T_∞ .

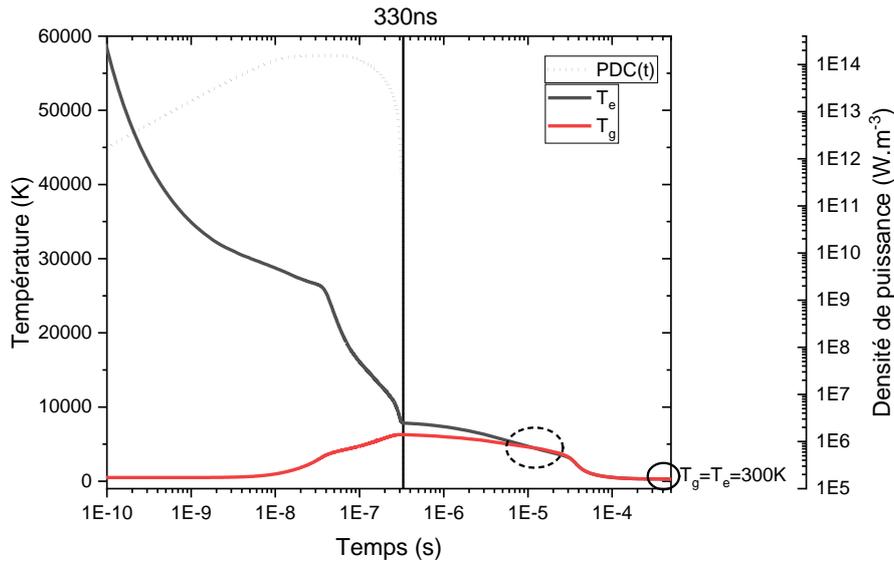


FIGURE 5.15 | Evolution des températures du gaz et des électrons.

L'objectif de la décharge, il est utile de le rappeler, est d'être très réactif d'un point de vue chimique. L'objectif est donc d'utiliser l'énergie injectée dans la décharge pour l'activation des processus chimiques plutôt que de passer cette énergie dans le chauffage du gaz. L'évolution des termes sources de l'énergie électronique et des températures est tracée sur la FIGURE 5.16.

En phase de claquage, on remarque que le terme source de perte d'énergie due aux collisions réactives Q_{e-X}^{inel} (*i.e.* inélastiques) domine les autres termes, notamment le terme source de perte d'énergie due aux collisions élastiques électrons-lourds, et est superposé à la courbe de densité de puissance injectée tracée en tirets noirs. Cela signifie que l'énergie injectée dans la décharge est majoritairement consommée par les processus d'activation chimique et non par le chauffage du gaz représentée par la courbe en jaune.

On observe sur cette figure qu'une cassure semblable à celle observée sur les températures apparaît au même instant sur les termes sources de transfert entre énergie électronique et énergie de translation-rotation des espèces lourdes Q_{e-t} (où les électrons chauffent le gaz car $T_e > T_g$) et de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique $Q_{e-X}^{superel}$ (où l'énergie est ici gagnée par les électrons car on parle du terme de collisions superélastiques), mais pas sur le terme source majoritaire (Q_{e-t}^{cons}). La température électronique est pilotée par l'énergie électronique mais également par la densité électronique (cf. Chapitre 4 équation (81)). A puissance injectée constante, une augmentation de la densité électronique peut engendrer une diminution plus importante de la température électronique, et donc un ralentissement du chauffage du gaz. L'évolution des termes sources Q_{e-t} et $Q_{e-X}^{superel}$ en phase de claquage est l'image de l'évolution de la densité électronique. De plus nous avons montré que l'énergie injectée dans la décharge est majoritairement consommée par les processus d'activation chimique et non par le chauffage du gaz représenté par la courbe en jaune. Il est donc intéressant de regarder plus en détail la composition chimique de notre système.

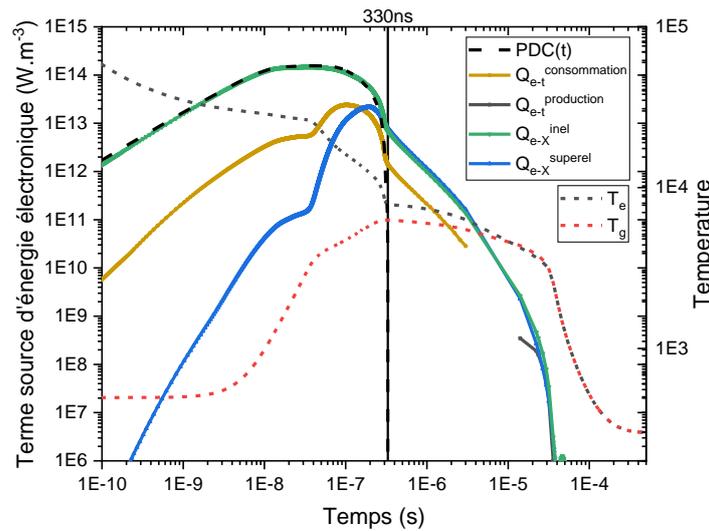


FIGURE 5.16 | Evolution des termes sources de l'énergie électronique et des températures de gaz T_g et des électrons T_e .

3.2 Composition chimique

On s'intéresse dans cette partie à la composition chimique de notre système. Pour cela, on se base sur l'évolution des fractions massiques et des taux nets de production/consommation. Afin d'identifier les principaux mécanismes réactionnels, on décide de tracer les taux net de production chimique, en Annexe 5.8 pour les espèces neutres à l'état fondamental, en Annexe 5.9 pour les espèces excitée, et en Annexe 5.10 pour les ions. Seuls les taux net de production chimique utiles à l'analyse des courbes de fraction massique sont tracés dans les annexes.

On décide de tracer l'évolution de toutes les grandeurs présentées au sein de cette partie 3 seulement jusqu'au moment où les deux températures s'équilibrent, soit à une valeur de $12 \mu\text{s}$ (cf. FIGURE 5.15). Ce choix est motivé par le fait que l'évolution de la fraction massique des espèces après ce temps semble incohérente suite à des instabilités numériques provoquées par l'équilibrage des températures. Comme nous nous intéressons principalement à la phase où la réactivité chimique est la plus importante, la phase de claquage, rogner la phase de post-claquage ne nous fait pas perdre beaucoup d'informations quant aux mécanismes réactionnels importants.

3.2.1 Dissociation de H_2O

Initialement, seule l'espèce H_2O est présente en quantité non négligeable. Les espèces produites lors de la décharge sont donc toutes issues de réactions impliquant H_2O . Il est donc intéressant de se pencher sur les mécanismes réactionnels créant les sous-produits de réaction issus de la dissociation de l'eau. Pour cela, le bilan net de H_2O est tracé sur la FIGURE 5.17. On remarque immédiatement que l'eau est initialement consommée par la réaction de dissociation par impact électronique $e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$ (R17) qui crée les premiers sous-produits de la décharge H et OH . H_2O est ensuite majoritairement dissociée par des réactions d'impact de lourd telles que les réactions $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ (R75) et $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$ (R203) qui

provoquent la cassure située à 50 ns sur la courbe de fraction massique de l'eau (cf. FIGURE 5.18). Dans le même temps, l'eau est également reformée par d'autres réactions telles que la réaction de recombinaison ionique $H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$ (R156).

Durant la phase de post-claquage, l'eau est reformée par deux réactions majoritaires. La première est la réaction de recombinaison à 3 corps $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$ (R91) dont l'intensité diminue à partir 3 μ s au moment où la deuxième réaction $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$ (R389) gagne elle en intensité.

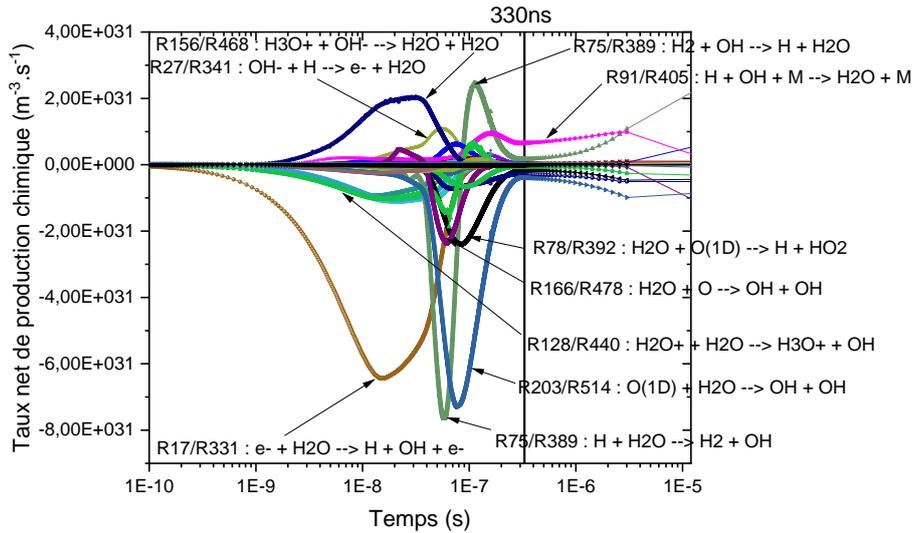


FIGURE 5.17 | Bilan net des réactions produisant et consommant H₂O.

3.2.2 Neutres à l'état fondamental

L'évolution des fractions massiques des espèces neutres à l'état fondamental est tracée sur la FIGURE 5.18.

Comme décrit précédemment, pendant la phase de claquage on observe à partir d'environ 50 ns la dissociation importante de H₂O. On retrouve comme espèces produites majoritaires l'oxygène et l'hydrogène atomique ainsi que le radical OH. La production du radical OH est d'abord assurée par la réaction de dissociation par impact électronique $e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$ (R17) jusqu'à 30 ns puis par des réactions d'impact de lourds dépendant de T_g ensuite ($O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$ (R203) par exemple).

On trouve juste après les espèces diatomiques H₂ et O₂. Ces 5 espèces ont une pente de croissance similaire jusqu'à 25 ns. Puis on observe un changement de pente à partir de 35 ns pour les 2 espèces atomiques, changement lié à la rupture de pente observable sur les deux températures T_e et T_g (cf. FIGURE 5.15). Alors que ces mêmes espèces continuent à croître jusqu'à la fin de la phase de claquage, la fraction massique des espèces diatomiques atteint un maximum à 90 ns avant de décroître jusqu'à la fin des 330 ns de la phase de claquage. Pour OH, cela s'explique par l'intensité de la réaction $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475). Pour H₂ c'est à cause de la réaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ (R200) et finalement pour O₂ à cause des réactions $H + O_2 \rightarrow O + OH$ (R85) et $H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$ (R82). Pour les trois espèces

diatomiques, c'est donc des réactions dépendantes de la température gaz qui contrôlent leur fraction massique à partir de quelques dizaines de nanosecondes lorsque cette température de gaz commence à augmenter.

Concernant les espèces atomiques, les pentes de croissance de O et H sont similaires, croissent jusqu'à la fin de la phase de claquage et présentent toutes deux une légère cassure à 35 ns correspondant à la cassure sur les températures. H est initialement produit comme OH par la réaction de dissociation $e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$ (R17) et est donc logiquement produit plus tôt que l'oxygène. A partir de 40 ns, c'est la réaction $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475) qui produit majoritairement H . On note également l'apparition de la réaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ (R200) à partir de la centaine de nanosecondes. L'oxygène atomique est quant à lui produit majoritairement par la réaction de dissociation par impact de lourd $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475) jusqu'à 150 ns puis par la combinaison des réactions $O + O(^1D) \rightarrow O + O$ (R175) et $O_2 + M \rightarrow O + O(^1D) + M$ (R486) jusqu'à la fin du claquage.

Les autres neutres, HO_2 , O_3 et H_2O_2 , sont quant à eux minoritaires devant les autres espèces. HO_2 croît jusqu'à 17 ns avant de diminuer pendant les 20 prochaines nanosecondes à cause de la réaction $HO_2 + H_2O \rightarrow H + O_2 + H_2O$ (R396) pour finalement augmenter à nouveau jusqu'à la fin du claquage grâce à la réaction inverse de R396 (R82) qui prend le pas sur la réaction directe. O_3 augmente selon la même pente que HO_2 jusqu'à 85 ns où sa fraction massique atteint un pic avant de diminuer de deux ordres de grandeur à la fin du claquage à cause des réactions $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$ (R88) et $e^- + O_3 \rightarrow O^- + O_2(a)$ (R499). On observe finalement la présence de H_2O_2 en très faible quantité avec une fraction massique qui augmente jusqu'à 20 ns avec la réaction $OH + OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2O$ (R139) et qui est quasiment constante ensuite.

Durant la phase de post-claquage, les espèces atomiques diminuent sous l'effet des recombinaisons, notamment les recombinaisons à 3 corps et plus particulièrement la réaction $O + H + M \rightarrow OH + M$ (R163). Les espèces diatomiques augmentent de manière assez douce. Pour OH , cette légère croissance s'explique avec la réaction R163 qu'on vient de voir qui consomme les espèces atomiques. Pour les trois autres espèces minoritaires O_2 , O_3 et H_2O_2 , leur valeur reste quasiment constante durant la phase de post-claquage. On note également l'augmentation de H_2O pour les raisons évoquées lors de la partie précédente 3.2.1.

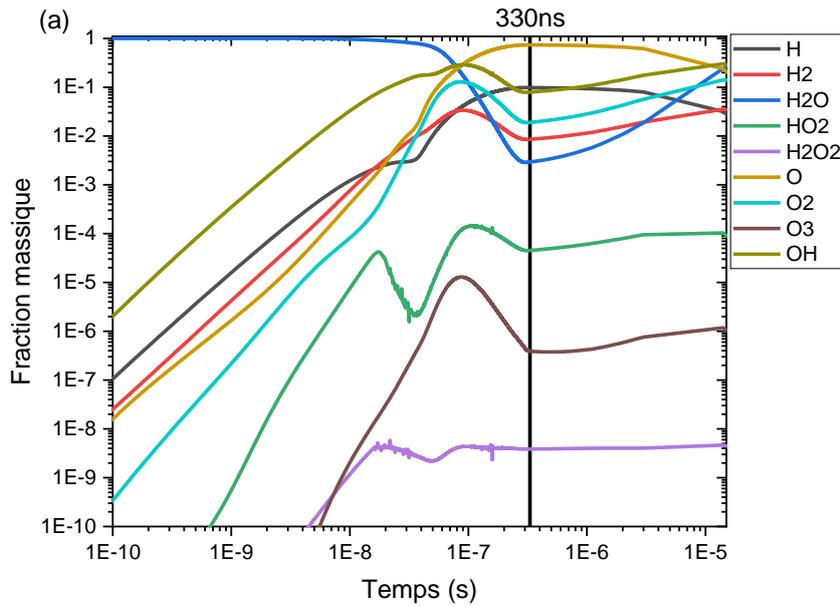


FIGURE 5.18 | Fractions massiques des espèces neutres. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.7 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité.

3.2.3 Espèces excitées

Sur la FIGURE 5.19 figure sont présentées les fractions massiques des espèces excitées. Les fractions massiques de l'hydrogène excité ($n = 2$ et $n = 3$) ne dépassent pas la valeur de 10^{-5} et sont donc minoritaires devant les autres espèces excitées. Cela peut s'expliquer par l'énergie de seuil nécessaire à l'excitation qui dépasse les 10 eV. La voie de production majoritaire reste l'excitation par impact électronique qui pour $H(n = 2)$ s'écrit $e^- + H \rightarrow e^- + H(n = 2)$ (R19). L'espèce majoritaire est l'oxygène excité $O(^1D)$. Sa production est assurée pendant le claquage par la réaction d'excitation $e^- + O \rightarrow e^- + O(^1D)$ (R47). Cela est lié au fait que l'oxygène fondamental est une espèce neutre majoritaire donc largement disponible et que l'énergie de seuil de la réaction d'excitation vers $O(^1D)$ est relativement faible (1,96 eV). On remarque la cassure à 35 ns correspondant à la cassure observable sur la température. On fait les mêmes observations sur $O(^1S)$, sauf que celui-ci est produit en majorité par la réaction d'excitation dissociative $OH + M \rightarrow H + O(^1S) + M$.

On trouve ensuite la molécule excitée $O_2(a)$ produite majoritairement par la réaction d'excitation $e^- + O_2 \rightarrow e^- + O_2(a)$ (R54). La diminution de la fraction massique à partir de la centaine de nanosecondes s'explique quant à elle par la réaction d'excitation $e^- + O_2(a) \rightarrow e^- + O_2(b)$ (R57). $O_2(b)$ a une forme très similaire à $O_2(a)$ qui s'explique par des mécanismes réactionnels très proches (cf. Annexe 5.9).

On retrouve finalement $OH(A)$ issu de la réaction $e^- + H_2O \rightarrow H + OH(A) + e^-$ (R18) jusqu'à 90 ns puis crée par $H_2O + M \rightarrow H + OH(A) + M$ (R408) ensuite.

Les espèces excitées diminuent par la suite en post-décharge sous l'effet des réactions de désexcitation par impact de lourd (cf. Annexe 5.9), l'énergie injectée étant alors quasiment nulle et ne permettant donc pas l'excitation de nouvelles espèces. Pour $O(^1D)$ par exemple, la

déexcitation s'effectue en partie par impact de lourd à travers plusieurs réactions dont $O + O(^1D) \rightarrow O + O$ (R175).

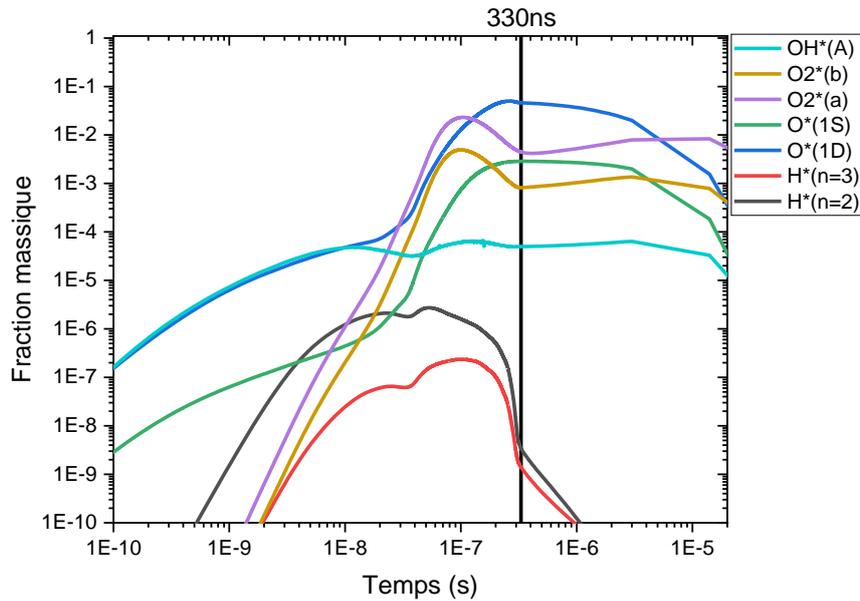


FIGURE 5.19 | Fractions massiques des espèces excitées. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.7 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité.

3.2.4 Espèces ioniques

L'évolution de la fraction massique des cations est présentée sur la FIGURE 5.20 (a) et des anions sur la FIGURE 5.20 (b). Les ions majoritaires, H_3O^+ , H_2O^+ , O_2^+ , O^+ et OH^+ , atteignent au maximum des fractions massiques comprises entre 10^{-4} et 2×10^{-3} pendant la phase de claquage. Mais ces espèces présentent des cinétiques de formation différentes. H_3O^+ et H_2O^+ sont produits avant les autres. Cela est logique car on se sert des ions hydroniums pour respecter l'électroneutralité à l'instant initial. De plus notre mélange étant initialement composé d'eau uniquement, il est normal que la seule réaction d'ionisation menant à la création de H_2O^+ à l'instant initial soit celle de l'eau (R5). On distingue ensuite un premier groupe d'ions au comportement similaire : H^+ , O^+ , OH^+ et H_2O^+ . Ils possèdent la même pente de croissance jusqu'à ce qu'ils atteignent leur maximum. H^+ atteint son maximum à 100 ns, suivi par O^+ à 150 ns et par OH^+ et H_2O^+ à 225 ns. Ces ions sont initialement créés par les réactions d'ionisation par impact électronique. Pour H_2O^+ par exemple, cette réaction s'écrit $e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H_2O^+$ (R5). Toutes ces espèces s'effondrent en phase de post-claquage sous l'effet des réactions d'échange de charge et de neutralisation ionique ($A^+ + B^- \rightarrow A + B$).

On a ensuite le groupe composé de H_2^+ , H_3^+ et O_2^+ . Leur pente de croissance est plus raide que pour le premier groupe mais la formation commence plus tardivement. On observe également l'apparition d'un maximum situé à 100 ns pour H_3^+ et autour de 150 ns pour les deux autres. Ce groupe d'ions s'effondre également en phase de post-claquage pour les mêmes raisons que le premier groupe d'ions. On note également l'apparition de l'espèce minoritaire O_4^+ à 100 ns.

Finalement, pour l'ion hydronium H_3O^+ , on remarque qu'il est majoritaire jusqu'à 75 ns où il atteint son maximum grâce à la réaction $H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$ (R128). Cela s'explique par le fait qu'il est utilisé à l'instant initial de la simulation pour respecter l'électroneutralité. Sa fraction massique diminue ensuite jusqu'à la fin de la phase de claquage à travers la réaction $H_3O^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H_2O$ (R440) (qui correspond à l'inversion de la réaction R128 à 85 ns) avant d'augmenter à nouveau en post-claquage sous l'effet des réactions d'échange de charges comme la réaction $H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$ (R127).

L'évolution de la fraction massique des ions négatifs est tracée sur la FIGURE 5.20 (b). Leur fraction massique maximale est un ordre de grandeur en dessous de celle des ions positifs ($Y_s < 10^{-4}$). Les anions H^- et OH^- présentent un comportement similaire avec un pic atteint aux alentours de 40 ns avant de décroître pendant le reste de la phase de claquage et également pendant le post-claquage. Pour OH^- par exemple, le pic est provoqué par la combinaison des réactions d'échange de charges $H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$ (R76) et $O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$ (R167). L'anion O^- augmente avec la même pente que OH^- jusqu'à 50 ns grâce à la réaction $e^- + OH \rightarrow O^- + H$ (R476) puis atteint un plateau avant de diminuer à partir de 90 ns jusqu'à la fin de la simulation notamment à cause de la réaction de détachement associatif $O^- + O \rightarrow e^- + O_2$. L'anion O_2^- présente lui un pic à 70 ns puis sa fraction massique diminue jusqu'à la fin de la simulation. Finalement, on note l'apparition de l'ion O_3^- très minoritaire avec une fraction massique d'environ 10^{-8} . Les ions négatifs sont donc minoritaires dans notre système. Cette observation nous permet de conforter l'hypothèse faite concernant la diffusion ambipolaire, à savoir de négliger l'influence des ions négatifs sur le coefficient de diffusion ambipolaire.

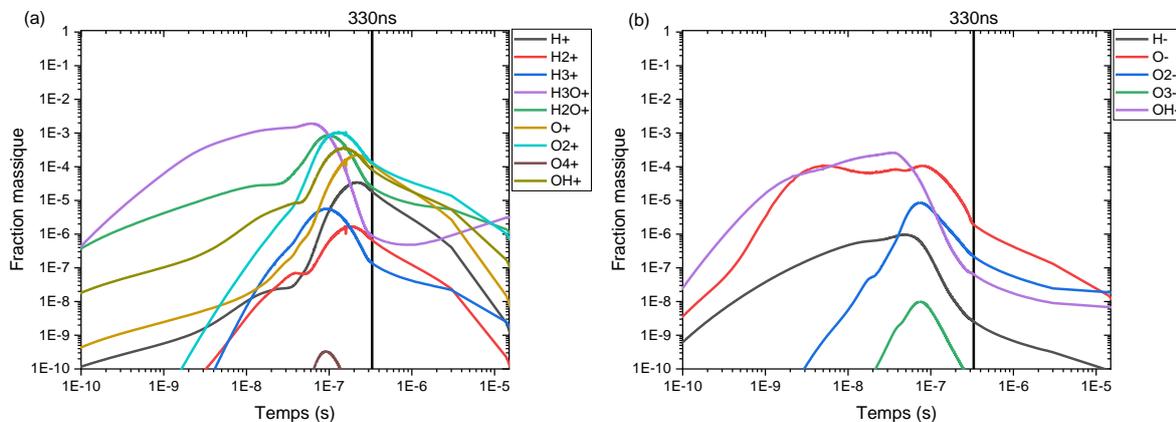


FIGURE 5.20 | Fractions massiques (a) des cations et (b) des anions. Le lecteur est renvoyé à l'Annexe 5.7 pour obtenir les courbes exprimées en termes de densité.

3.2.5 Electrons

Les électrons étant une espèce clé de notre système chimique, il est intéressant de comprendre par quels mécanismes ces derniers sont produits et consommés. La fraction massique des électrons est reportée sur la FIGURE 5.21 (a) et les mécanismes réactionnels sont présentés sur la FIGURE 5.21 (b).

En termes de production, les électrons sont créés dès les premiers instants du claquage par la réaction d'ionisation de l'eau $e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H_2O^+$ (R5), seule espèce présente à

l'instant initial. Puis la réaction de détachement associatif $OH^- + H \rightarrow e^- + H_2O$ (R27) devient efficace à partir de la trentaine de nanosecondes jusqu'à la centaine de nanosecondes, et on observe finalement le démarrage de la deuxième réaction de détachement associatif $O^- + O \rightarrow e^- + O_2$ (R53) à partir de 50 ns. Ces réactions de détachement associatif adoptent des valeurs assez élevées car elles dépendent de la température de gaz qui est ici d'environ 3000 K et qui continue à croître.

En termes de consommation, il apparaît clairement que les électrons disparaissent à travers des réactions d'attachement dissociatif. Jusqu'à environ 30 ns c'est la réaction d'attachement dissociatif avec H_2O , $e^- + H_2O \rightarrow OH + H^-$ (R26), qui est responsable de la consommation des électrons, une nouvelle fois car H_2O est l'espèce majoritaire à ce temps. Puis c'est la réaction d'attachement dissociatif $e^- + OH \rightarrow O^- + H$ (R164) qui prend le relais au bout de cette période de 30 ns.

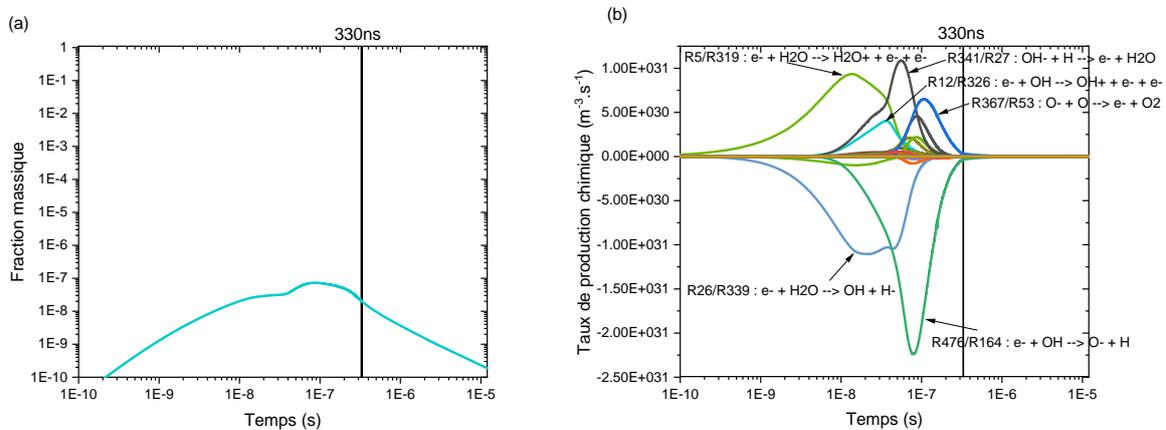


FIGURE 5.21 | (a) Fraction massique électronique et (b) bilan net des réactions produisant et consommant les électrons.

Cette température de gaz dorénavant calculée ainsi que la nouvelle composition du système va modifier la valeur de la pression issue de la loi de Raoult (cf. équation (85)) qui dépend de ces deux paramètres.

3.3 Pression du système

La valeur de pression calculée par le code 0D au sein de la phase gazeuse est ici intéressante car elle peut être comparée à la pression initiale dans la bulle trouvée par le modèle de dynamique de bulle développée dans le Chapitre 3. En effet dans le Chapitre 3, le modèle de Rayleigh Plesset modifié a notamment permis de déterminer la valeur de la pression au sein de la bulle, en particulier la valeur de la pression initiant la dynamique d'oscillation de la bulle ($P_b(t=0)$). Du point de vue du modèle 0D cette pression doit être confrontée à la pression maximale obtenue à la fin de la phase de claquage (à 330 ns), lorsque l'énergie a été entièrement injectée dans le gaz (à volume constant). La valeur atteinte par la pression à la fin de la phase de claquage dans le modèle 0D est de 36 bar (cf. FIGURE 5.22). Cette valeur n'est pas en parfait accord avec les valeurs trouvées dans le Chapitre 3. En effet les valeurs de pression trouvées lors de l'étude paramétrique n°1 (qui correspond au cas où le rayon initial est choisi comme étant le rayon

expérimental,) sont de 85,9 et 94 bar selon la méthode de calcul choisie, soit plus du double de la pression trouvée ici. Pour l'étude paramétrique n°2 (où le rayon initial est choisi comme étant le rayon théorique correspondant au rayon des électrodes), les valeurs trouvées étaient de 169 et 189 bar, soit entre 4 et 5 fois supérieures à la valeur de 36 bar trouvée ici.

Les différences obtenues peuvent s'expliquer par le modèle géométrique qui est différent dans le cas du modèle 0D. En effet on raisonne sur une géométrie initiale cylindrique dans le code 0D (cf. FIGURE 5.1), géométrie proche de la réalité, tandis qu'on raisonne sur un rayon équivalent sphérique dans le code bulle afin de pouvoir utiliser le modèle de Rayleigh-Plesset. Par la suite, nous parlerons uniquement en rayon équivalent sphérique (pour être en accord avec le Chapitre 3) en précisant la valeur cylindrique utilisée dans le modèle 0D entre parenthèses.

La différence de pression obtenue peut donc être issue de la différence entre les rayons initiaux, ils sont égaux à :

- 391 μm dans le code 0D (150 μm en équivalent cylindrique),
- 190 μm dans l'étude paramétrique n°1 du code bulle (68 μm en équivalent cylindrique),
- 155 μm dans l'étude paramétrique n°2 du code bulle (50 μm en équivalent cylindrique).

Comme discuté au Chapitre 3, le rayon initial a donc un fort impact sur l'évolution de la pression. Il est nécessaire de quantifier l'influence de ce rayon initial sur l'évolution de la pression de notre système.

Les conditions initiales du modèle 0D ont été modifiées afin de prendre en compte les valeurs de rayons initiaux issues du code bulle (155 et 190 μm) pour simuler la phase de claquage et ainsi déterminer la pression résultant de l'injection d'énergie. Les pressions obtenues pour les trois valeurs de rayon initial sont tracées sur la FIGURE 5.22. Seules les valeurs calculées pendant la phase de claquage sont présentées car on souhaite comparer les valeurs obtenues à 330 ns (*i.e.* à la fin du claquage) avec les valeurs obtenues au tout début du post-claquage issues du Chapitre 3.

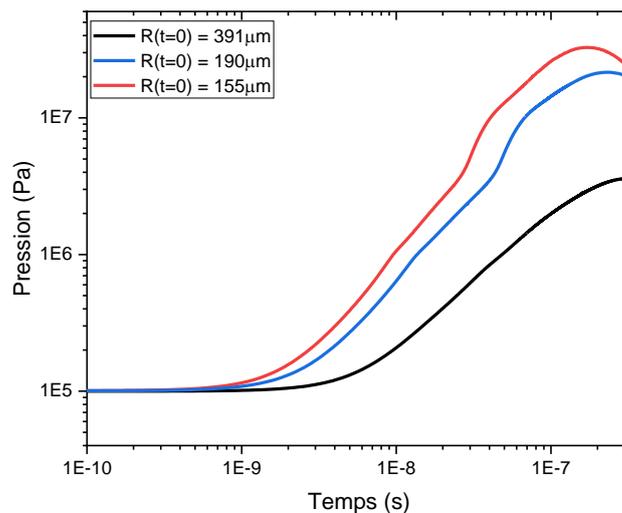


FIGURE 5.22 | Evolution de la pression dans le système.

La pression maximale atteinte par le plus grand rayon initial $R(t = 0) = 391 \mu m$ est comme indiquée lors de la partie 3.3 de 36 bar. Pour le rayon $R(t = 0) = 190 \mu m$ cette valeur grimpe à 215 bar, et finalement pour le rayon le plus petit $R(t = 0) = 155 \mu m$ (rayon des électrodes) la pression maximale atteinte est de 327 bar. Un résumé de la comparaison des valeurs obtenues par le code 0D instationnaire et par le code bulle est présenté dans le TABLEAU 5.1

	Pression obtenue par le code 0D instationnaire	Pression obtenue par le code bulle
$R(t = 0) = 391 \mu m$	36 bar	> 12 bar
$R(t = 0) = 190 \mu m$	215 bar	94 bar
$R(t = 0) = 155 \mu m$	327 bar	189 bar

TABLEAU 5.1 | Comparaison des valeurs de pression obtenues à $t = 330$ ns par le code 0D instationnaire et par le code bulle. Les rayons sont exprimés en équivalent sphérique.

Pour le plus grand rayon $R(t = 0) = 391 \mu m$, nous n'avons pas les données expérimentales nécessaires pour le calcul de la pression obtenue par le code bulle. Cependant, il est possible d'utiliser les données du cas d'étude n°1 du régime cathode présentée dans la partie *Modèle applicable à la cavitation acoustique* développée dans le Chapitre 3 où la bulle possède un rayon du même ordre de grandeur égal à $419 \mu m$. Avec ces données, une pression initiale de 12 bar est obtenue. La valeur du rayon initial étant de 7% supérieure au cas étudié au cours de ce chapitre, cette valeur de 12 bar doit être vue comme une limite inférieure. On obtient donc une pression du même ordre de grandeur entre les deux méthodes.

Pour le rayon intermédiaire $R(t = 0) = 190 \mu m$ on note un écart de 100 bar entre les 2 méthodes, tandis qu'on obtient un écart d'environ 140 bar pour le rayon le plus petit ($R(t = 0) = 155 \mu m$). Finalement on peut donc conclure que les deux codes nous renvoient des valeurs du même ordre de grandeur pour les trois rayons testées. Ces valeurs sont confortées par le fait que le code bulle surestime systématiquement les valeurs obtenues par rapport au code bulle. En revanche, on observe tout de même la présence d'une différence de 100 bar pour le rayon intermédiaire. Cela peut s'expliquer par une mauvaise estimation du rayon initial sur lequel on a beaucoup d'incertitudes, notamment en termes temporels, la résolution de la caméra ne permettant pas d'accéder aux premiers instants du claquage au moment de la formation de la phase gazeuse.

4 Calculer T_g : une nécessité ?

Afin de connaître l'impact de la température de gaz T_g sur l'injection et la distribution de l'énergie entre électrons et espèces lourdes, et donc sur la composition de la phase gazeuse obtenue, il est nécessaire de comparer le cas où elle est imposée constante et le cas où elle est calculée.

L'évolution de la température du gaz et des électrons est présentée sur la FIGURE 5.2 pour le cas $T_g = cte$ et sur la FIGURE 5.15 pour le cas où T_g est résolue. L'analyse des courbes ayant déjà été réalisée au cours des parties précédentes, elle ne sera pas répétée ici. Au vu des résultats obtenus, il semblerait que le calcul de la température de gaz ne modifie pas significativement l'évolution de T_e , notamment pendant la phase de claquage, mais qu'il soit nécessaire dans la phase de post-décharge afin de correctement représenter l'équilibrage des températures, tant entre T_e et T_g qu'entre T_g et T_∞ . Le calcul de la température de gaz est également nécessaire pendant la phase de claquage afin d'obtenir une meilleure précision sur T_g durant cette période.

Ces figures n'étant pas en mesure de répondre pleinement à notre question, allons plus loin en comparant la fraction massique électronique obtenue en calculant et en imposant T_g . Cette comparaison est tracée sur la FIGURE 5.23.

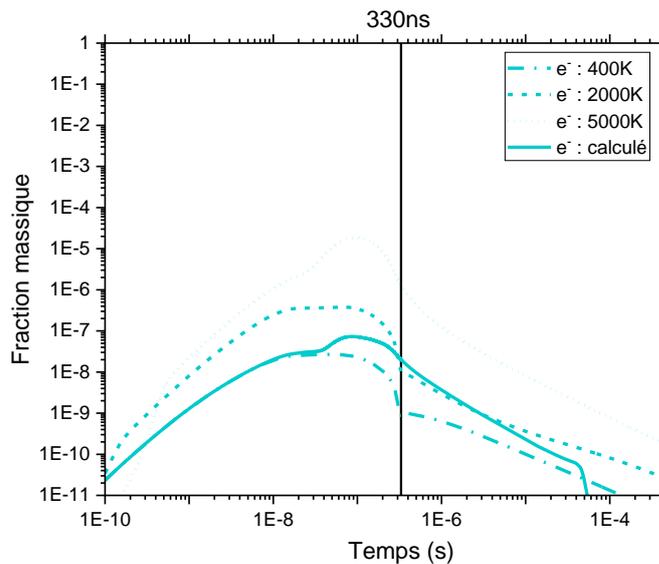


FIGURE 5.23 | Fraction massique électronique pour les trois cas où T_g est constante et pour le cas où T_g est calculée.

Il apparaît que la fraction massique d'électrons obtenue lorsque la température de gaz est calculée est plutôt faible avec un maximum de $7,3 \times 10^{-8}$ ($n_e = 3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) à 88 ns. On remarque d'autre part que cette fraction massique est très proche de celle obtenue à $T_g = 400 \text{ K}$ ($n_e = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) durant la phase de claquage et de post-claquage. Cela s'explique par le fait que l'énergie injectée dans les électrons est ensuite redistribuée sur la température du gaz, ayant pour effet de garder une densité électronique faible comme pour le cas $T_g = 400 \text{ K}$. Ne

pas résoudre T_g semble donc ne pas introduire une grosse erreur sur la densité électronique par rapport à l'hypothèse plasma froid.

Afin de confirmer cette observation, intéressons-nous aux processus de destruction et de création des électrons. Pour cela, les taux nets de production chimique sont tracés sur la FIGURE 5.24. Du point de vue de la consommation, ce sont dans les deux cas les réactions R26 et R476 qui sont dominantes. La réaction d'attachement dissociatif R26 est de la même intensité dans les deux cas tandis que la réaction d'attachement dissociatif R476 est plus intense dans le cas où T_g est résolu. En termes de production électronique, on retrouve dans les deux cas les réactions d'ionisation de H_2O (R5) et de OH (R12). En revanche on retrouve des réactions de détachement associatif ($A^- + B \rightarrow e^- + AB$) différentes selon le cas étudié. A 400 K, c'est la réaction $H_2 + O^- \rightarrow e^- + H_2O$ (R340) qui apparaît alors que ce sont les réactions $OH^- + H \rightarrow e^- + H_2O$ (R341) et $O^- + O \rightarrow e^- + O_2$ (R367) qui apparaissent pour le cas où T_g est résolue. Bien que les réactions de production des électrons ne soient pas exactement les mêmes selon le cas étudié, ces dernières font partie des mêmes familles (ionisation et détachement associatif) et leur valeur est du même ordre de grandeur. La dynamique de création des électrons est donc très similaire que T_g soit calculée ou non.

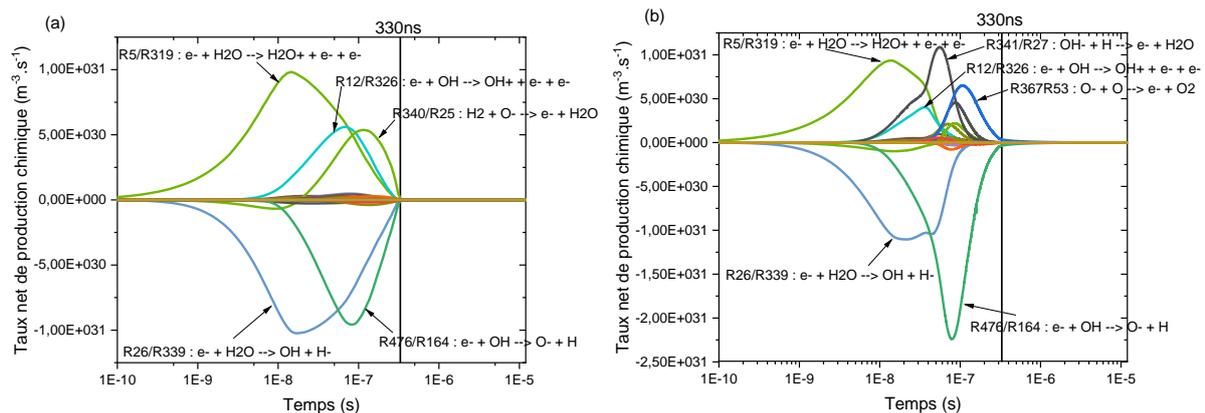


FIGURE 5.24 | Comparaison du taux net de production chimique des électrons des cas (a) $T_g = 400 K$ et (b) T_g résolue.

Ce résultat nous incite à étudier l'influence de T_g sur les autres espèces. En particulier les espèces qui nous intéressent ici, *i.e.* celles susceptibles de montrer de gros écarts entre les cas température de gaz calculée et constante, sont l'eau et les espèces atomiques O et H . En effet on a vu tout à l'heure sur la FIGURE 5.12 (a) l'importance de la température de gaz sur la dissociation de H_2O et sur la FIGURE 5.12 (b) et (c) l'importance de la température de gaz sur la production des espèces atomiques.

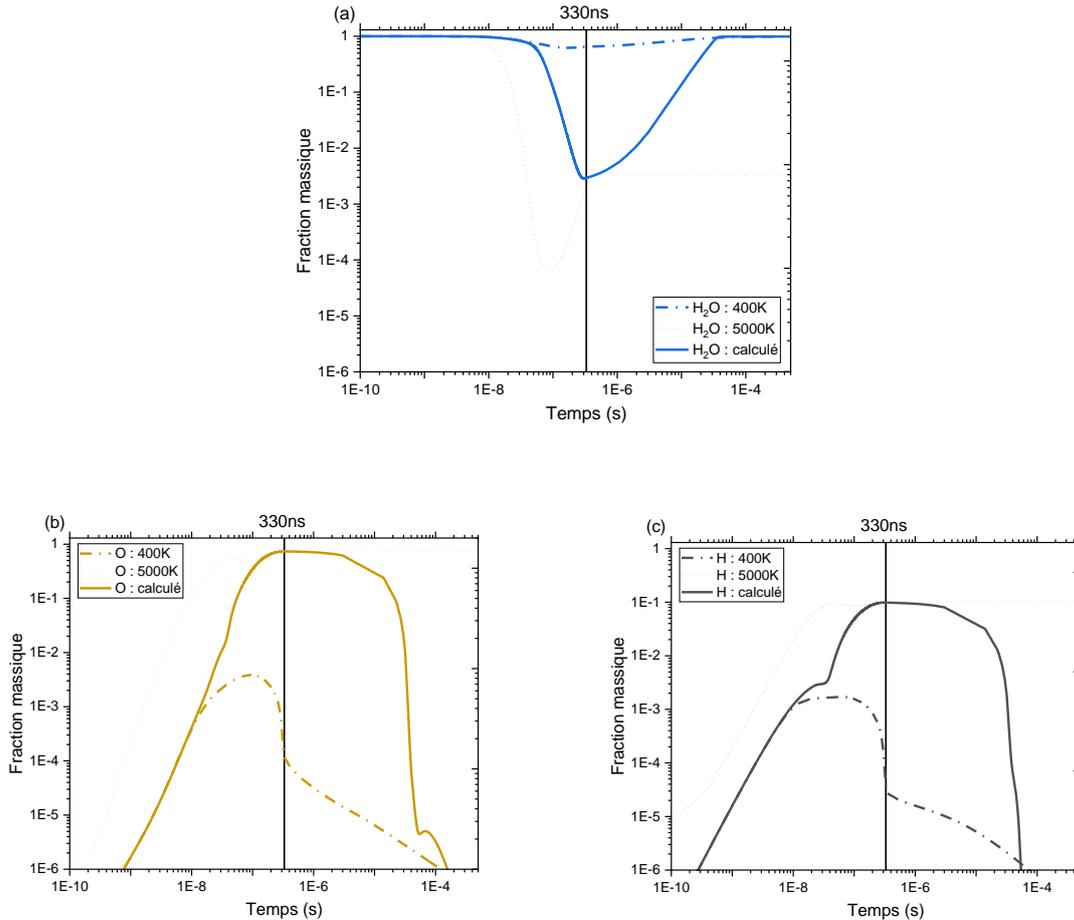


FIGURE 5.25 | Fraction massique (a) de l'eau, (b) de l'oxygène et (c) de l'hydrogène pour $T_g = 400\text{ K}$, $T_g = 5000\text{ K}$ et T_g calculé.

Sur la FIGURE 5.25 (a), on remarque immédiatement que la fraction massique de H_2O pour le cas T_g calculé est située entre les deux valeurs de fraction massique calculées pour les cas 400 K et 5000 K . Durant les premières 50 ns , la fraction massique de l'eau suit le cas $T_g = 500\text{ K}$ car la température de gaz n'a pas eu le temps d'augmenter de manière significative, et seule la dissociation par impact électronique est alors effective. Lorsque la température de gaz augmente, des réactions de dissociation par impact de lourd apparaissent et font croître le taux de dissociation. Ne pas calculer T_g impliquerait donc de largement sous-estimer ou surestimer cette valeur de fraction massique dans le cas de l'eau.

Les espèces atomiques O et H montrent un comportement identique. Leur fraction massique suit le cas $T_g = 500\text{ K}$ jusqu'à une dizaine de nanosecondes, puis continue à grimper pour atteindre la valeur obtenue pour le cas $T_g = 5000\text{ K}$ à une centaine de nanosecondes. La fraction massique suit alors le cas $T_g = 5000\text{ K}$ pendant quelques centaines de nanosecondes avant de s'effondrer en post-décharge. Il apparaît donc clairement que le cas où T_g est calculée est un intermédiaire des deux autres cas présentés. L'hypothèse plasma froid $T_g = 400\text{ K}$ amène donc à une sous-estimation des valeurs de O et H .

Afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels à l'origine des différences sur les valeurs de fraction massique, on choisit de comparer les taux nets de production chimique. On s'intéresse tout d'abord aux mécanismes à l'origine de la dissociation de l'eau tracés sur la FIGURE 5.26. Au niveau de la consommation, la principale différence entre les deux cas réside dans l'apparition de réactions d'impact de lourd lorsque la température est résolue, avec par exemple les réactions $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$ (R203) ou encore $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$ (R75). Ces réactions sont en effet favorisées par l'augmentation de la température de gaz T_g dont elles dépendent. En termes de production, les réactions sont assez similaires. On retrouve dans les deux cas des réactions de neutralisation ionique (R154 ou R156) et des réactions d'association à 3 corps (R90 ou R91). On note la présence de la réaction de détachement associatif R341 dans le cas T_g résolue mais qui n'est présente que quelques dizaines de nanosecondes. En ne calculant pas T_g , on sous-estime donc bien le taux de dissociation de H_2O (cf. FIGURE 5.25 (a)). En revanche on ne fait pas de grosse erreur sur les mécanismes de production.

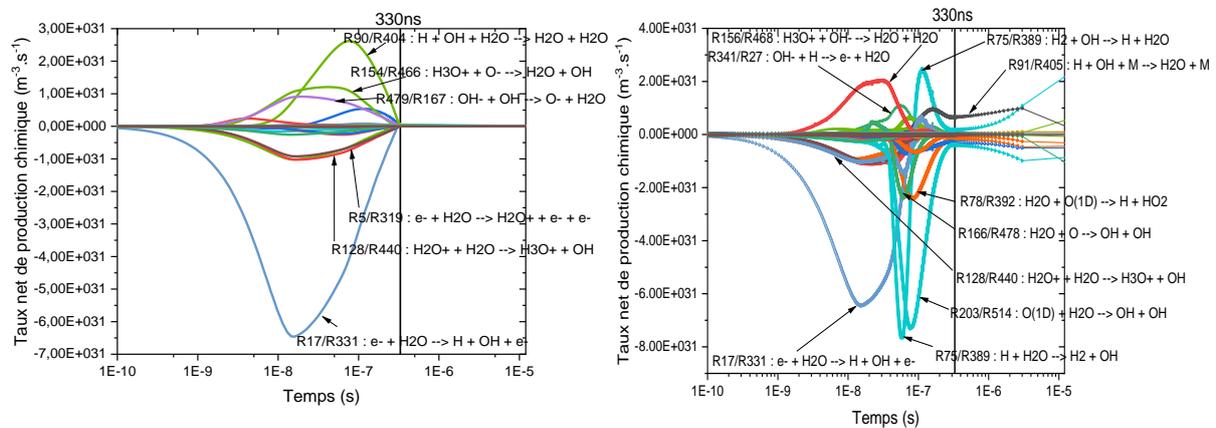


FIGURE 5.26 | Comparaison du taux net de production chimique de l'eau dans les cas (a) $T_g = 400 K$ et (b) T_g résolu.

On s'intéresse finalement aux mécanismes à l'origine de la production des espèces atomiques. Les comportements entre O et H étant similaires, on choisit de ne s'intéresser qu'à l'exemple de l'oxygène atomique O dont le taux de production chimique est tracé sur la FIGURE 5.27. Sur la FIGURE 5.27 (a) correspondant au cas $T_g = 400 K$, on voit tout de suite que l'oxygène atomique est créé par des processus électroniques, notamment des réactions de dissociation par impact électronique. Dans le cas où T_g est résolue, on n'observe plus ces réactions électroniques dont la valeur devient négligeable devant les réactions impliquant des impacts entre espèces lourdes. Parmi ces réactions on a la dissociation de OH par impact de lourd $OH + M \rightarrow O + H + M$ (R475) ou encore la désexcitation de $O(^1D) \rightarrow$ par impact de lourd $O + O(^1D) \rightarrow O + O$ (R175). Ces réactions dépendantes de la température de gaz dominent de 1 à 2 ordres de grandeur les réactions par impact électronique qu'on ne voit logiquement plus apparaître sur les courbes. Le calcul de la température de gaz semble donc bien être nécessaire afin de correctement reproduire la dynamique de création des espèces atomiques.

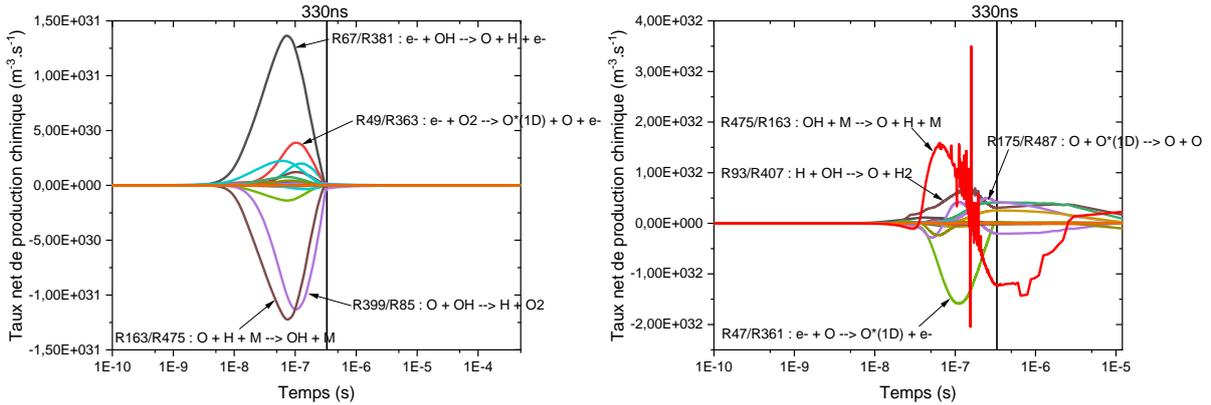


FIGURE 5.27 | Comparaison du taux net de production chimique de l'oxygène O dans les cas (a) $T_g = 400\text{ K}$ et (b) T_g résolu.

La sous-estimation des fractions massiques atomiques s'explique donc par la forme de la température de gaz. Cette évolution est tracée sur la FIGURE 5.28. On observe que la température suit initialement le cas constant $T_g = 500\text{ K}$, puis traverse une zone de transition avant de suivre les valeurs du cas $T_g = 5000\text{ K}$ pour finalement diminuer à nouveau pour s'équilibrer avec la température du liquide T_∞ . On retrouve exactement le même comportement sur la FIGURE 5.25 (b) et (c) pour l'évolution de la fraction massique des espèces atomiques.

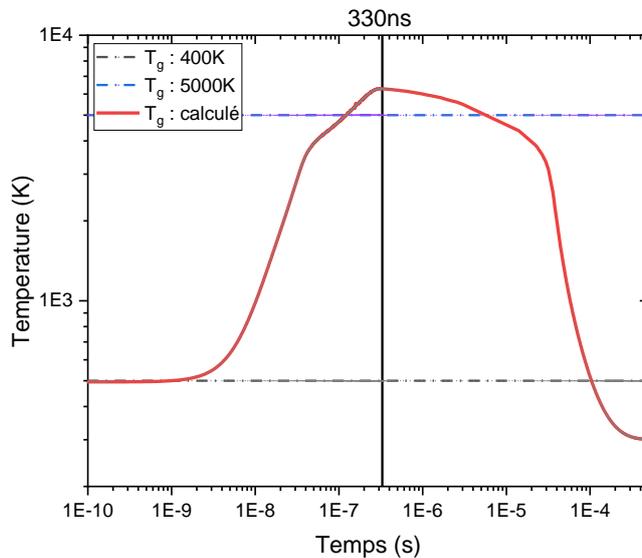


FIGURE 5.28 | Evolution de la température de gaz.

Pour résumer l'influence de la prise en compte de l'évolution de T_g , le TABLEAU 5.2 résume les fractions massiques des espèces majoritaires en fin de claquage ($Y_s > 10^{-4}$) pour les cas $T_g = 400\text{ K}$ et T_g résolue. On remarque que le taux de dissociation de H_2O est plus important dans le cas où T_g est résolue. Pour les espèces neutres à l'état fondamental diatomiques et triatomiques les fractions massiques sont plus élevées dans le cas $T_g = 400\text{ K}$ alors que celles des espèces atomiques sont plus élevées dans le cas où T_g est résolue. Ces résultats sont liés à la

température de gaz plus élevée dans le cas résolu qui implique une dissociation plus importante des espèces polyatomiques. Concernant les espèces ioniques majoritaires, seules les ions oxygénés sont présents significativement lorsque T_g est résolu tandis qu'aucune espèce ionique n'est majoritaire lorsque $T_g = 400\text{ K}$. Finalement pour les espèces excitées, on observe comme pour les cations que seules les espèces qui dérivent de l'oxygène sont majoritaires. A $T_g = 400\text{ K}$, seule l'espèce $O_2(a)$ est présente en quantité similaire avec le cas T_g résolu. Pour le cas T_g résolu c'est l'espèce $O(^1D)$ qui domine tandis que les autres espèces excitées oxygénées se situent un à deux ordres de grandeur en-dessous de $O(^1D)$. On observe donc une réelle différence de dynamique sur la composition chimique du système selon l'hypothèse choisie pour T_g .

Espèces	$T_g = 400\text{ K}$		T_g résolu
H_2O	$6,5 \times 10^{-1}$	>	$2,9 \times 10^{-3}$
H_2	$2,4 \times 10^{-2}$	>	$8,6 \times 10^{-3}$
O_2	$5,6 \times 10^{-2}$	>	$1,9 \times 10^{-2}$
OH	$2,4 \times 10^{-1}$	>	$8,0 \times 10^{-2}$
HO_2	$2,0 \times 10^{-2}$	>	$< 10^{-4}$
O	$1,3 \times 10^{-4}$	<	$7,4 \times 10^{-1}$
H	$< 10^{-4}$	<	$9,8 \times 10^{-2}$
O_2^+	$< 10^{-4}$	<	$1,3 \times 10^{-4}$
O^+	$< 10^{-4}$	<	$1,2 \times 10^{-4}$
$O_2(a)$	$7,3 \times 10^{-3}$	>	$4,5 \times 10^{-3}$
$O_2(b)$	$< 10^{-4}$	<	$8,2 \times 10^{-4}$
$O(^1D)$	$< 10^{-4}$	<	$4,6 \times 10^{-2}$
$O(^1S)$	$< 10^{-4}$	<	$2,9 \times 10^{-3}$

TABLEAU 5.2 | Résumé des fractions massiques des espèces majoritaires estimées à la fin du claquage pour les cas $T_g = 400\text{ K}$ et T_g résolu.

Au vu des résultats obtenus, il apparaît que la résolution de la température de gaz T_g est primordiale afin d'être en mesure de calculer la variation réelle des taux de production chimique des espèces et des fractions massiques qui en découlent.

Conclusion

Le code 0D instationnaire développé au cours du Chapitre 4 a permis de simuler les conditions thermochimiques résultant d'une décharge microseconde dans l'eau dans les conditions d'un claquage de type cathode (thermique). Le code nous donne notamment accès aux deux températures, la température de gaz T_g et la température des électrons T_e , à la pression P et finalement à la composition chimique de notre système. Ces paramètres sont obtenus pendant la phase de claquage et de post-claquage. L'objectif principal était de correctement modéliser l'injection d'énergie durant la phase de claquage là où la réactivité chimique est la plus importante et de valider la cohérence des schémas cinétiques gazeux et liquides.

Dans un premier temps, des simulations ont été effectuées sous l'hypothèse d'une température de gaz constante égale à 400 K. Pour ces simulations la diffusion vers le liquide a été incluse. La diffusion des espèces à temps de vie long (stables dans le liquide), notamment le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , permet de les mesurer expérimentalement. Nous avons alors comparé les valeurs issues du modèle de diffusion (avec et sans la prise en compte de la réactivité de la phase chimique) avec la valeur expérimentale mesurée par Nguyen *et al.* [16] dans des conditions similaires aux nôtres. La valeur de concentration en H_2O_2 obtenue sans réactivité chimique est proche de la valeur expérimentale avec un écart inférieure à 2% tandis que la valeur obtenue avec réactivité chimique est très éloignée de la réalité. Cela met en avant la nécessité de développer un schéma cinétique plus complet, un schéma simplifié ne semblant ici pas convenir.

L'influence de la valeur de température de gaz imposée sur la composition chimique a ensuite été testée. Plus la température imposée est élevée, plus le gaz devient monoatomique. A 5000 K, le système atteint un état d'équilibre chimique en phase de post-claquage. Les concentrations à l'équilibre ont été comparées avec les valeurs calculées par l'outil CEARUN [278]. Un excellent accord est obtenu. Cela nous permet de valider la cohérence du schéma cinétique gazeux pour la simulation de systèmes chimiques à l'équilibre.

Des simulations ont ensuite été réalisées avec une température de gaz calculée. A partir des résultats obtenus on peut affirmer que le calcul de la température de gaz est nécessaire afin de correctement représenter l'injection et la répartition de l'énergie dans le système, et plus précisément le transfert entre énergie électronique et énergie de translation-rotation des espèces lourdes. On note également une forte influence sur la composition chimique. Finalement, la pression obtenue dans ces nouvelles conditions est 2 ordres de grandeur supérieure à la pression obtenue à température de gaz constante.

La pression obtenue à la fin de la phase de claquage a pu être comparée à la pression initiale régnant dans la bulle au début de la phase de post-claquage $P_b(t = 0)$ calculée par le code bulle développé dans le Chapitre 3. Le rayon initial ayant une forte influence sur la pression, trois valeurs ont été testées : le premier rayon est celui estimé au début de ce chapitre, et les deux autres sont les rayons testés dans le modèle applicable aux décharges électriques du Chapitre 3. Les valeurs obtenues sont en bon accord pour le plus petit et le plus grand rayon.

Finalement, nous nous sommes posé la question de l'importance du calcul de la température de gaz en comparant les cas où cette dernière est constante et calculée. Il ressort de cette étude que

le calcul de T_g est primordial tant pour représenter de manière correcte l'injection d'énergie et le transfert de cette dernière entre les électrons et les lourds. La conclusion est la même pour la représentation de la composition chimique, les mécanismes réactionnels étant différents lorsque la température de gaz est calculée, son augmentation ayant un fort impact sur l'intensité des réactions d'impact de lourd.

Le modèle développé dans le cadre de cette thèse reste comme évoqué dans l'introduction un modèle *exploratoire* dont la validation a été réalisée partiellement à travers diverses comparaisons, ce qui permet notamment de valider la construction de notre modèle cinétique.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans cette thèse ont principalement porté sur l'étude des décharges électriques impulsionnelles microsecondes réalisées en milieu liquide, et plus particulièrement dans l'eau. On s'est intéressé à la caractérisation des trois phases de la décharge (pré-claquage, claquage et post-claquage) d'un point de vue énergétique d'abord puis d'un point de vue chimique pour les deux dernières phases seulement. Pour cela une approche numérique a été développée.

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique portant sur les décharges électriques en milieu liquide a été réalisée au cours du Chapitre 1. Cette synthèse a permis d'avoir une meilleure compréhension des modes de décharge existants et de leurs mécanismes associés. Les théories principales (et leurs mécanismes) associées à l'initiation et à la propagation des décharges les plus largement acceptées dans la littérature ont été présentées. Elles sont classées en deux familles : la théorie dite des bulles et la théorie de l'ionisation directe. La première induit une formation du plasma dans une phase gazeuse dans le liquide alors que la deuxième suppose une formation du plasma directement dans le liquide, théorie à ce jour absconse. Du point de vue de la modélisation de la composition chimique initiée par les décharges électriques dans l'eau, la majorité des études reportées jusqu'à présent font état de mélanges contenant de l'eau comme de l'air humide par exemple, et peu d'études en eau pure ont été réalisées à ce jour ce qui a en partie motivé ce travail de thèse. L'accent a été mis volontairement sur la réactivité chimique qui représente le cœur du travail réalisé.

Au cours du Chapitre 2, nous avons d'abord présenté le montage expérimental duquel sont issues les hypothèses et les données nécessaires à la compilation des modèles développées dans le cadre de ce travail de thèse. Au vu de la complexité des décharges étudiées et de leur caractère aléatoire, nous avons ensuite décrit de manière qualitative les différents types de régimes de décharge obtenus lors de décharges microsecondes en configuration pointe-pointe dans l'eau. La première description a été effectuée à partir de diagnostics optiques (imagerie Schlieren et ombroscopie) grâce auxquels nous avons pu identifier l'existence de deux régimes de décharges obtenus sans modifier la polarité :

- (i) Le régime cathode, régime rattaché à la théorie des bulles, est caractérisé par des phénomènes de vaporisation prenant place essentiellement à la cathode et une propagation de la cathode vers l'anode.
- (ii) Le régime anode, régime dont la théorie est encore mal expliquée, est caractérisé par une propagation de l'anode vers la cathode beaucoup plus rapide que pour le régime cathode. Aucun phénomène de vaporisation n'est observé à la cathode pour ce régime.

La deuxième description a été effectuée à l'aide de diagnostics électriques à partir de la mesure des signaux courant-tension obtenus pour chacun des cas définis à partir des mesures optiques. Ces signaux nous ont permis de séparer la décharge en trois phases temporelles distinctes : le pré-claquage, le claquage et le post-claquage :

- (i) Le pré-claquage rassemble les étapes d'initiation et de propagation de la décharge.
- (ii) Le claquage correspond à la connexion des deux électrodes par un canal gazeux et donc à l'injection d'énergie subséquente amenant à la vaporisation du liquide, la

création de nouvelles espèces (par des processus d'excitation, de dissociation, d'ionisation) et à la formation d'une onde de choc.

- (iii) Le post-claquage correspond à l'expansion radiale de la phase gazeuse formée lors du claquage suite à la relaxation du plasma menant à la création d'une bulle. Il n'y a plus d'énergie injectée pendant cette période et on observe donc des phénomènes de recombinaison chimique.

Ces trois phases temporelles se retrouvent également sur les graphiques d'évolution temporelle de l'énergie de la décharge.

Dans le Chapitre 3, des résultats expérimentaux nous ont permis de visualiser dans un premier temps la formation de la bulle résultant du claquage puis dans un deuxième temps l'évolution temporelle de son volume. C'est cette dynamique qu'on a analysé grâce à l'utilisation de deux modèles : un modèle de dynamique de bulle et un modèle énergétique. A la suite de la formation de la bulle, on a mis avant le fait que cette bulle subissait un ou plusieurs cycles d'expansion-contraction : dans le cas du régime anode on n'observe qu'un seul cycle et donc aucun rebond, alors que pour le régime cathode la bulle subit plusieurs cycles et donc plusieurs rebonds. Ces cycles d'expansion-contraction ont pu être simulés par les modèles de Rayleigh-Plesset, Rayleigh-Plesset compressible ou encore Gilmore.

On a obtenu dans un premier temps grâce au modèle de Rayleigh-Plesset le temps théorique d'effondrement de la bulle lors du premier cycle. Les temps obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales pour les régimes cathode et anode. On a ensuite utilisé ces mêmes modèles pour simuler la dynamique du rayon au cours du temps nous permettant ainsi d'en déduire la pression. Pour cela, deux modèles ont été utilisés : un premier modèle adapté pour la cavitation acoustique et un deuxième modèle adapté aux décharges électriques. Avec le premier modèle la valeur de la pression initiale est largement sous-estimée mais un bon accord avec l'expérience est obtenu concernant l'évolution du rayon de la bulle. Avec le deuxième modèle, l'évolution du rayon du premier cycle de la bulle est en bon accord avec l'évolution expérimentale et les valeurs de pression initiale obtenues sont également en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (entre 90 bar et 180 bar pour le régime cathode et 1200 bar pour le régime anode).

Un bilan énergétique a ensuite été dressé pour les trois phases temporelles de la décharge. Ce bilan nous a permis de déterminer la part d'énergie initiale injectée transformée en énergie thermique et en énergie mécanique en fonction des différentes phases temporelles et du régime de la décharge :

- (iii) Dans le cas du régime cathode, 71% de l'énergie électrostatique initialement délivrée au système est consommée par des processus thermiques, dont 60% dans la phase de pré-claquage (vaporisation et chauffage) et 11% dans la phase de claquage (modèle de Kattan-Denat). Les 29% restants sont consommés par des processus mécaniques : 1% dans la formation de la bulle et 28% dans la formation d'ondes de chocs.
- (iv) Dans le cas du régime cathode, 43% de l'énergie électrostatique initialement délivrée au système est consommée par des processus thermiques et 57% par des processus mécaniques, dont 7% dans la formation de la bulle et 50% dans la formation d'ondes

de chocs. Il n'est pas possible de discriminer l'énergie thermique entre les phases car les hypothèses faites et les modèles utilisés pour le régime cathode (vaporisation, chauffage et modèle de Kattan-Denat) ne sont plus vrais pour le régime anode où on n'observe pas de phénomènes thermiques de vaporisation.

Le Chapitre 4 a été consacré au développement du modèle 0D instationnaire utilisé dans le cadre de la thèse. La géométrie du système a été présentée. Le système d'équations du code a été développé, incluant les équations maîtresses, les termes sources, les propriétés de transport ainsi que les grandeurs thermodynamiques. Finalement le schéma cinétique développé pendant la thèse a été explicité à travers la description des espèces et des réactions chimiques prises en compte dans la phase gazeuse et dans la phase liquide.

Le Chapitre 5 fut dédié à la présentation des résultats et à leur discussion. L'étude présentée dans ce chapitre n'a été réalisée que pour le régime cathode. L'approche adoptée dans cette étude exploratoire a été de partir du cas le plus simple et de faire évoluer le modèle en le complexifiant au fur et à mesure. Les premiers résultats ont été obtenus à température de gaz constante et on peut en tirer les conclusions suivantes :

- (i) Pour une température de gaz imposée à 400 K, on obtient un mélange plasmagène diatomique où les neutres sont majoritaires.
- (ii) L'inclusion de la diffusion nous a permis de comparer la valeur de H_2O_2 obtenue en phase liquide avec une valeur expérimentale : une bonne cohérence est obtenue lorsque la réactivité chimique dans la phase liquide n'est pas prise en compte et un écart plus important est observé lorsque cette réactivité est incluse.
- (iii) L'influence de la température de gaz sur la composition chimique du système a été étudiée : à $T_g = 5000 K$, le mélange plasmagène devient atomique et les espèces atteignent un état d'équilibre en post-décharge. La composition chimique à l'équilibre est comparée avec les valeurs calculées par l'outil CEARUN et un excellent accord est trouvé entre ces valeurs. Cela nous permet de valider la cohérence du schéma cinétique gazeux pour la simulation de systèmes chimiques à l'équilibre.

Nous avons ensuite calculé la température de gaz afin d'en étudier l'impact sur l'injection et la répartition d'énergie dans le système et sur la composition chimique, et nous avons conclu les résultats suivants :

- (i) On autorise le transfert entre énergie électronique et énergie de translation-rotation des espèces lourdes et donc le chauffage du gaz jusqu'à $T_g = 6290 K$ au profit de la diminution de la température électronique.
- (ii) Le mélange plasmagène est à dominance neutre.
- (iii) La pression obtenue en fin de claquage est comparée avec la pression obtenue par le code bulle en début de post-claquage. Les valeurs de pression obtenues sont dans les mêmes ordres de grandeur.

On s'est finalement demandé si le calcul de T_g était vraiment nécessaire. Ce calcul est effectivement nécessaire pour correctement représenter le transfert d'énergie entre électrons et

espèces lourdes. De plus, ne pas calculer T_g amène à une sous-estimation du taux de dissociation de H_2O et à une sous-estimation des fractions massiques des espèces atomiques O et H .

Les premiers travaux de modélisation des décharges en milieu liquide réalisés au LSPM dans le cadre de cette thèse ouvrent un large champ en termes de perspectives. Concernant le code bulle développé au cours du Chapitre 3, on note les perspectives suivantes :

- (i) La prise en compte de la non-sphéricité de la bulle à l'instant initial afin d'obtenir une valeur de pression plus proche de la réalité.
- (ii) La prise en compte de la diffusion, phénomène potentiellement responsable du fait que la bulle du régime anode ne montre aucun rebond. La prise en compte de la diffusion inclut la prise en compte des processus d'évaporation et de condensation se déroulant à l'interface de la bulle.
- (iii) La validation des calculs de pression initiale par des mesures expérimentales. Cette pression peut être estimée à partir de la mesure de la vitesse de l'onde de choc initiale. Une campagne expérimentale est prévue au CORIA pour ces mesures de vitesse d'onde de choc.
- (iv) La recherche d'un modèle énergétique adapté au régime anode pour lequel le modèle de Kattan-Denat ne marche pas

Concernant le modèle 0D instationnaire, cœur de ce travail de thèse, on note tout d'abord la présence de perspectives à court terme, à savoir :

- (i) L'inclusion de la diffusion dans le cas où T_g est résolue, de telle sorte à pouvoir comparer les résultats obtenus à 400 K avec les résultats à T_g résolue et pouvoir conclure quant à l'influence de la température de gaz sur les phénomènes de diffusion.
- (ii) La prise en compte de la variation du volume de la bulle en phase de post-décharge à travers la lecture d'un fichier issu du code bulle afin de correctement représenter la variation de pression, de température et de masse volumique engendrée par la variation de volume pouvant être violente proche des phases d'effondrement.
- (iii) L'optimisation numérique du modèle afin d'obtenir un code stable numériquement sans oscillations sur les courbes de fraction massique ou de taux nets de production chimique. Un deuxième objectif de l'optimisation est d'atteindre des temps de calcul raisonnables, notamment en phase de post-décharge qui dure actuellement plusieurs heures. C'est une condition nécessaire pour le passage du code en multi-pulses.
- (iv) Passer de mono-pulse à multi-pulses. Il est intéressant de se pencher sur cette évolution pouvant avoir des répercussions sur la forme de la densité de puissance, les signaux électriques étant modifiés dans le cas multi-pulses. Cela permettrait également de s'attarder sur les effets mémoires entre deux pulses, plus particulièrement sur la modification de la chimie. En effet, des phénomènes d'accumulation pourraient apparaître tant dans la phase gazeuse que dans la phase liquide.

En termes d'objectifs à moyen terme, on peut définir les ambitions suivantes :

- (i) Travailler sur un modèle d'injection d'énergie auto-cohérent qui nous permettrait d'éviter la lecture d'un fichier de puissance calculée à partir des signaux électriques variables d'une expérience à l'autre. Un travail exploratoire a déjà été réalisé lors d'une collaboration avec le laboratoire CORIA sans toutefois déboucher sur des résultats satisfaisants concernant ce point.
- (ii) Prendre en compte les phénomènes radiatifs. En effet une forte émission lumineuse est enregistrée au cours de la phase de claquage, laissant à penser que les pertes par rayonnement pourraient avoir un rôle non négligeable sur l'énergie de la décharge. En première approximation, un modèle simple négligeant la réabsorption et considérant le canal de décharge comme optiquement fin, modèle utilisé par Chung *et al.*, [279] pourrait représenter une première solution.
- (iii) Compléter et améliorer le schéma cinétique en phase liquide, en portant une attention particulière sur la réactivité des électrons solvatés dont l'évolution n'est à ce jour pas satisfaisante, ces-derniers atteignant un état d'équilibre dans le liquide et ne semblant pas réagir malgré leur faible temps de vie et leur forte réactivité chimique.

Finalement à plus long terme, on peut espérer les améliorations suivantes :

- (i) Valider le schéma cinétique en phase gazeuse à travers une mesure de densité des espèces excitées par spectroscopie d'émission optique.
- (ii) Une fois le schéma cinétique en phase gazeuse validé, il serait souhaitable de le réduire en vue d'une intégration future dans un modèle d'ordre supérieur. Pour cela, l'utilisation de l'outil PumpKin [280] est fortement recommandé.
- (iii) Faire évoluer la géométrie du code de 0D à 1D afin d'être en mesure de prendre en compte la diffusion, notamment la diffusion radiale, de manière plus juste et plus précise qu'avec les artefacts utilisés en 0D.

ANNEXES

ANNEXES DU CHAPITRE 3

ANNEXE 3.1 | MODELE APPLICABLE A LA CAVITATION ACOUSTIQUE204

Annexe 3.1 | Modèle applicable à la cavitation acoustique

Dans le cas des modèles issus du domaine de la cavitation acoustique, le rayon de référence R_0 (introduit dans l'équation (19)) est considéré comme un rayon d'équilibre correspondant à un état d'équilibre de la bulle dans le liquide, *i.e.* lorsque la bulle est au repos avant d'être excitée par l'application d'un champ de pression oscillatoire imposé. La pression de référence P_{g_0} (*i.e.* d'équilibre dans ce cas) est alors déterminée par un simple bilan de force à l'interface de la bulle car dans ces conditions, $\dot{R} = \ddot{R} = 0$. Ce bilan s'écrit alors

$$P_{g_0} = P_\infty - P_v(T_\infty) + \frac{2\sigma_l}{R_0} \quad (A1)$$

La pression P_∞ étant grande devant les deux autres termes, la pression dans la bulle P_{g_0} équivaut à la pression atmosphérique, ce qui est cohérent étant donné que la bulle est en équilibre avec le liquide à P_∞ . Le rayon de référence est en revanche plus délicat à déterminer et fait l'objet de la prochaine sous-partie.

Détermination du rayon d'équilibre

Le rayon de référence correspond à un état d'équilibre de la bulle. Cet état d'équilibre est défini lorsque la bulle est au repos dans le liquide en équilibre avec ce dernier. Dans ce cas, l'interface n'a ni vitesse ni accélération ($\dot{R} = \ddot{R} = 0$). Dans le cas des décharges électriques, il est souvent compliqué de donner une signification à ce rayon de référence car la bulle croît à partir d'un volume indéfini. Pour contourner ce problème, nous utilisons l'approche de Shima et Tomita [281]. Ces derniers définissent ce rayon de référence comme étant un rayon résiduel représentant la valeur asymptotique du ratio R_{Mk}/R_M où l'indice k dénote le numéro de l'oscillation. La variation de ce ratio en fonction du numéro de l'oscillation est présentée dans la FIGURE A1 pour les deux cas d'étude du régime cathode. Après le cinquième rebond, le ratio asymptotique du cas d'étude n°1 atteint la valeur de $R_0/R_M = 0,219$, ce qui correspond à un rayon de référence d'environ $R_0 \approx 245 \mu m$. De la même manière pour le cas n°2 après le quatrième rebond, on trouve $R_0 \approx 217 \mu m$.

Pour le régime anode en revanche, la dynamique de bulle spécifique ne permet pas d'appliquer cette méthode. En effet, la bulle ne montre aucun rebond mais une implosion dès la fin du premier cycle. Cependant, on considère que le rayon de référence est le même que pour le régime cathode, ce rayon ne dépendant pas du régime mais seulement des propriétés du liquide. Nous utiliserons donc pour la suite de cette étude une moyenne des deux rayons d'équilibre calculés dans le cadre du régime cathode, à savoir $R_0 \approx 231 \mu m$.

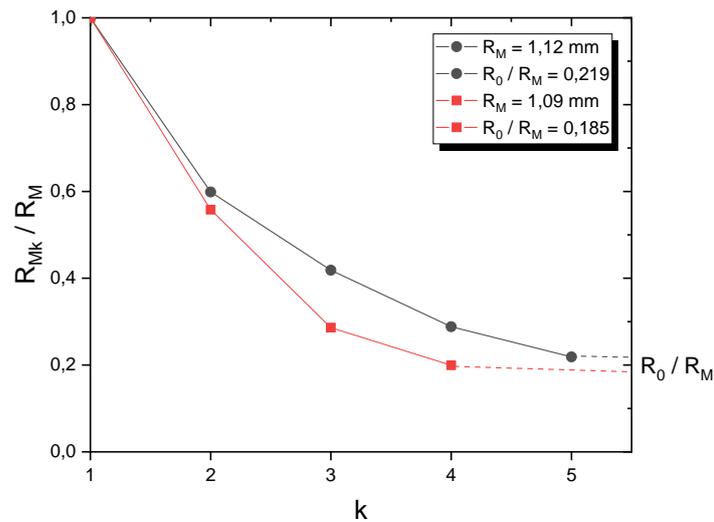


FIGURE A1 | Variation des maximums successifs du rayon de la bulle avec le nombre d'oscillation. Les symboles ronds correspondent au cas d'étude n°1, les symboles carrés au cas d'étude n°2

Evolution du rayon

Pour pouvoir simuler la dynamique du rayon de la bulle, il est nécessaire de fixer les conditions initiales du calcul, à savoir le rayon initial $R(t = 0)$ et la vitesse initiale de l'interface $\dot{R}(t = 0)$. Le rayon initial est défini dans un premier temps comme étant le rayon initial obtenu par l'expérience $R_{exp}(0)$ via les mesures d'ombroscopie. Comme évoqué précédemment, à cause des limitations de la résolution temporelle expérimentale, la vitesse initiale de l'interface est difficile à déterminer. On décide donc de ne pas fixer la vitesse initiale et de la considérer comme un paramètre libre qu'on fera varier jusqu'à obtenir un résultat satisfaisant. Le jeu de paramètres correspondant à ces conditions est donné dans le TABLEAU A1.

L'évolution du rayon est présentée dans la FIGURE A2 pour le cas d'étude numéro 1 du régime cathode pour les 3 modèles : le modèle de Rayleigh-Plesset (équation (10) du Chapitre 3), le modèle de Rayleigh-Plesset compressible (équation (11) du Chapitre 3) et le modèle de Gilmore (équation (13) du Chapitre 3). Pour ce qui est du régime anode, l'évolution du rayon est présentée sur la FIGURE A3 uniquement pour le modèle de Rayleigh-Plesset. En effet, la bulle anodique ne montre aucun rebond, il n'est donc pas nécessaire d'inclure des termes de compressibilité.

	Régime cathode	Régime anode
Rayon initial	$R_{t=0} = 419 \mu m$	$R_{t=0} = 1104 \mu m$
Vitesse de l'interface (<i>Rayleigh-Plesset</i>)	$\dot{R}_{t=0} = 35,0 m/s$	$\dot{R}_{t=0} = 26,7 m/s$
Vitesse de l'interface (<i>Rayleigh-Plesset compressible</i>)	$\dot{R}_{t=0} = 35,0 m/s$	-
Vitesse de l'interface (<i>Gilmore</i>)	$\dot{R}_{t=0} = 35,5 m/s$	-

TABLEAU A1 | Jeu de paramètres utilisés pour les simulations où $R(t=0)=R_{exp}(0)$ pour le cas d'étude n°1 du régime cathode et pour le régime anode.

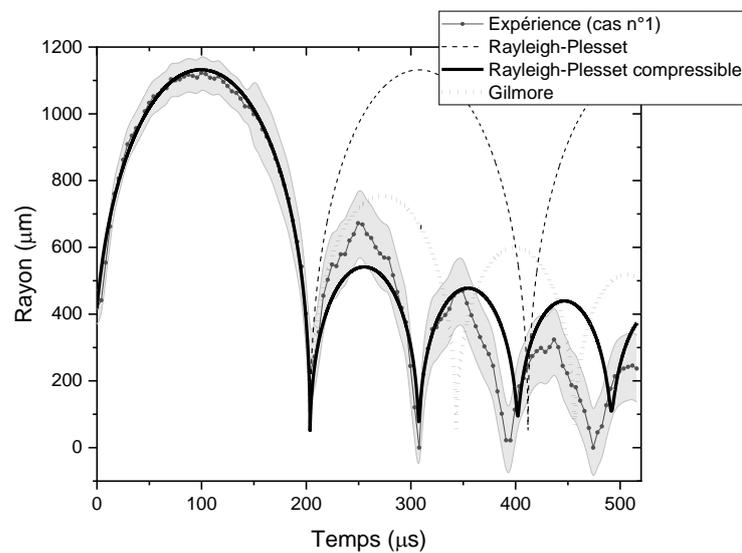


FIGURE A2 | Evolution temporelle du rayon de la bulle cathodique du cas n°1 - Comparaison entre l'expérience (zone grise représentant l'incertitude de mesure) et les trois modèles théoriques.

Dans le cadre du modèle de Rayleigh-Plesset, représenté par une ligne en tirets sur la FIGURE A2 et la FIGURE A3, la dynamique du premier cycle d'expansion-contraction est en bon accord avec les valeurs expérimentales pour le régime cathode et le régime anode. Le rayon maximal est correctement prédit avec une erreur inférieure à 10%, résultat en bon accord temporel avec le temps d'implosion obtenu au cours de la partie 2.1.

Cependant, comme on peut le voir sur la FIGURE A2 (régime cathode), le modèle de Rayleigh-Plesset ne permet pas décrire correctement l'atténuation des rebonds successifs. En effet, on voit avec ce modèle que $R_{M1} = R_{M2} = R_{M3}$. Effectivement, le modèle de Rayleigh-Plesset est bien connu pour ne pas être adapté à la simulation des mécanismes d'amortissement pour des bulles de taille comme les nôtres. Lorsque la bulle est comprimée à son maximum, *i.e.* lorsque son rayon est minimal, elle va émettre une onde de pression, il convient donc de modéliser les phénomènes de compressibilité pour prendre en compte la perte d'énergie lors de l'émission de cette onde. Ces termes de compressibilité ont été définis lors de la partie 1.2.2 du Chapitre 3

pour le modèle Rayleigh-Plesset compressible et lors de la partie 1.2.3 du Chapitre 3 pour le modèle de Gilmore.

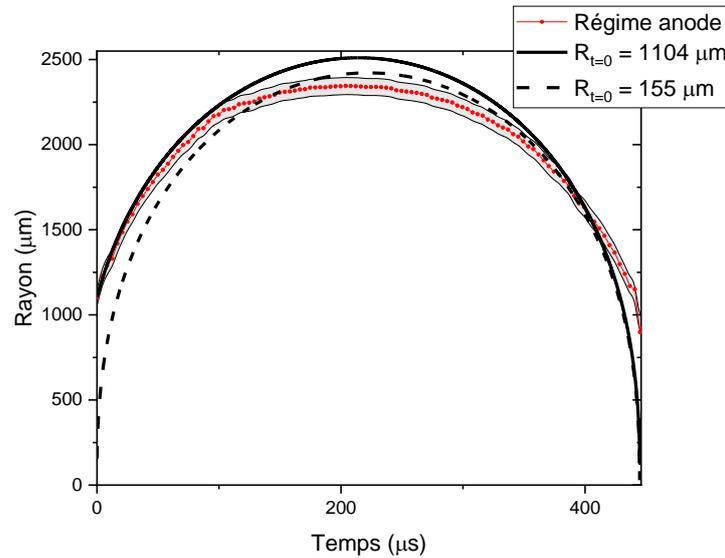


FIGURE A3 | Evolution temporelle du rayon de la bulle anodique - Comparaison entre l'expérience (zone grise représentant l'incertitude de mesure) et le modèle de Rayleigh-Plesset pour deux valeurs de rayons initiaux

L'évolution temporelle du rayon de la bulle selon le modèle de Rayleigh-Plesset compressible est visible en traits pleins sur la FIGURE A2. Ce modèle nous donne des résultats satisfaisants quant à l'évolution des rebonds successifs, la courbe étant incluse dans l'aire grise représentant l'incertitude sur le calcul du rayon. Cette incertitude sur le rayon maximal est de $50 \mu m$ sur le premier cycle et de $100 \mu m$ sur les autres rebonds. Le rayon maximal atteint durant les rebonds est plus petit que le rayon du rebond précédent, réduisant ainsi l'énergie disponible pour les prochains cycles. Ce résultat est lié aux termes d'amortissement du gaz et du liquide, respectivement en R/C_l dans l'équation (11) du Chapitre 3 et en $R/3C_g$ dans l'équation (12) du Chapitre 3. Comme on peut le voir sur la FIGURE A4, c'est le terme de compressibilité du liquide (ligne en tirets) qui est en grande partie responsable de la réduction de l'amplitude des oscillations par émission de radiations sonores dans le liquide durant l'effondrement adiabatique [215]. En effet, toujours sur cette même figure, on remarque que l'ajout du terme de compressibilité du gaz (trait plein) introduit une perte d'énergie supplémentaire (les rayons maximaux étant inférieurs à ceux où on a la compressibilité du liquide seulement), mais cette perte reste faible devant la perte induite par le terme de compressibilité du liquide. Cependant, l'ajout du terme de compressibilité du gaz nous permet d'obtenir une meilleure correspondance entre rayons expérimental et théorique, que ce soit en termes de rayon maximal ou de temps d'implosion.

Cependant, on observe une divergence lors de la simulation du quatrième et dernier rebond. Cet écart peut être expliqué par le choix du coefficient polytropique k qui varie entre 1 lorsque $R > R_0$ et 1,33 lorsque $R < R_0$. En effet après le troisième rebond, le comportement de la bulle devient proche de l'isotherme quasiment tout au long de son cycle (cf. FIGURE A4). En

conséquence, le rayon maximal de la bulle après le troisième rebond est surestimé car l'amortissement est plus prononcé pour des bulles isothermes où la vitesse du son et la pression dans la bulle sont plus faibles.

Finalement, on notera que l'équation de Gilmore ne donne pas de bons résultats dès le deuxième rebond.

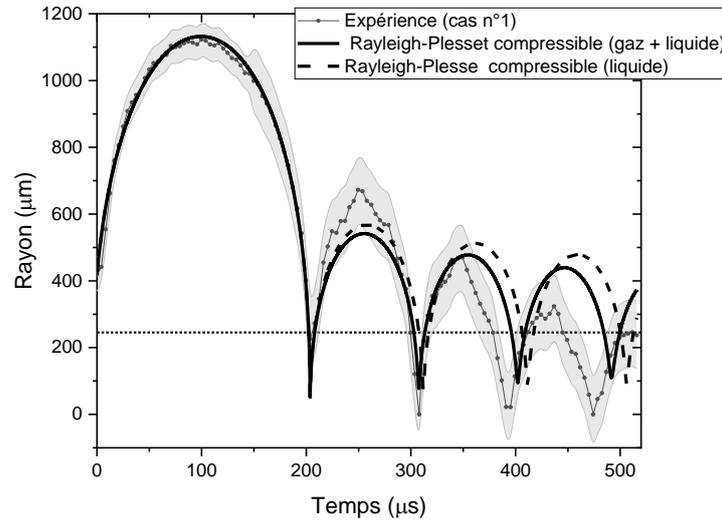


FIGURE A4 | Influence du terme de compressibilité du gaz sur l'équation de Rayleigh-Plesset compressible pour le cas d'étude n°1 du régime cathode. La ligne pointillée horizontale correspond au rayon d'équilibre calculé au cours de la partie 0.

Les rebonds, comme on vient de le voir, sont bien simulés par le modèle de Rayleigh-Plesset compressible. De plus, on remarque que l'ordre de grandeur des vitesses initiales d'interface est en bon accord avec les valeurs expérimentales (on observe un facteur 2) estimées à 16 m/s pour le cas d'étude n°1 du régime cathode étudié ici et de 12 m/s pour le régime anode, ces valeurs ayant été déterminées comme expliqué précédemment en sommant les tangentes sur les 4 premiers points et en faisant ensuite une moyenne de ces valeurs. La bonne simulation du rayon et la bonne concordance des vitesses d'interface initiales obtenues nous permettent donc d'avoir une « double validation » du modèle utilisé et de conforter notre choix quant à la validité de son utilisation.

Concernant le régime anode, la courbe obtenue sur la FIGURE A3 soulève quelques questions. Bien que la vitesse initiale de l'interface soit correctement prédite (facteur 2) par rapport aux valeurs expérimentales, le rayon initial choisi pour la simulation ($R_{t=0} = 1104 \mu\text{m}$) est lui bien trop élevée. En effet dans le cas du régime anode, les phénomènes sont très rapides et la résolution temporelle de l'expérience ne permet pas de capturer le rayon initial de la bulle. Cependant, ce dernier peut être estimé en sachant que la bulle se forme à partir du filament créé entre les deux électrodes, filament cylindrique dont le rayon correspond sur les images expérimentales (pendant le pré-claquage) au rayon des électrodes d'une valeur de $50 \mu\text{m}$. On calcule ensuite à partir de ce rayon cylindrique un rayon équivalent sphérique pour respecter les hypothèses du modèle (bulle sphérique), ce qui donne un rayon initial $R_{t=0} = 155 \mu\text{m}$. A partir

des simulations utilisant ce nouveau rayon, on observe sur la FIGURE A3 que l'évolution temporelle du rayon est une nouvelle fois correctement prédite avec une erreur toujours inférieure à 10%. Cependant, pour ce deuxième cas, la vitesse initiale de l'interface a dû être imposée à 500 m/s afin d'obtenir une bonne corrélation entre expérience et modèle. Il apparaît que cette valeur est bien trop élevée et ne correspond pas aux observations expérimentales. Malgré la qualité de la concordance obtenue entre rayons expérimentaux et théoriques, ce modèle ne permet donc pas de simuler le régime anode de manière correcte, le rayon étant trop grand dans le premier cas et la vitesse initiale de l'interface trop élevée dans le deuxième cas.

Toujours dans le cas du régime anode, aucun des trois modèles proposés n'est capable de simuler la fragmentation de la bulle. On peut tirer de ce résultat que la bulle contient très peu de gaz au moment où elle arrive au temps d'effondrement. En effet, si la bulle était remplie d'une quantité non négligeable de gaz et de vapeur, le fort taux de compression atteint lors de la phase d'effondrement amènerait à un rebond de cette dernière dû à l'expansion du gaz et de la vapeur comprimés. Une explication possible serait donc que la bulle posséderait très peu de vapeur lors de sa formation ou que la vapeur initialement présente aurait le temps de diffuser vers le liquide lors de la phase d'implosion de telle sorte que la bulle soit quasiment vide au moment de son effondrement [227]. Pour ce régime, il est attendu que l'effondrement violent de la bulle induise la formation d'une onde de choc emportant la majeure partie de l'énergie de la bulle. L'onde étant émise d'une source sphérique (la bulle), son amplitude décroît avec la distance et l'eau est mise en mouvement par la différence de pression résultante de cette onde sphérique divergente, phénomène connu sous le nom d'*afterflow* [193], [227].

Finalement, les différences de dynamique de rayon observées confirment que les processus mis en jeu lors de l'initiation de la décharge sont fondamentalement différents, bien que ces deux régimes de décharge puissent être observés dans des conditions expérimentales identiques, tension appliquée y compris.

Pression initiale

L'objectif de ces modèles, en dehors de la simulation du rayon, est qu'ils permettent de simuler l'évolution temporelle de la pression au sein de la bulle, et donc de remonter à une estimation de la pression initiale dans la bulle, paramètre clé lors de la simulation de décharges électriques dans les liquides bien qu'il ne soit pas mesuré expérimentalement. Il est possible de remonter à cette pression $P_B(t = 0)$ grâce à l'équation (12) du Chapitre 3 où la pression de gaz $P_g(R)$ est décrite par l'équation (20). Dans le modèle de cavitation acoustique décrit au sein de cet annexe, P_{g_0} est décrit par l'équation (A1) et R_0 le rayon de référence correspond ici au rayon d'équilibre calculé dans la partie « Détermination du rayon d'équilibre ». La pression initiale est donc dépendante de la méthode choisie et du cas d'étude.

Sur la FIGURE A5 correspondant au cas d'étude n°1, on trouve une pression initiale de l'ordre de $1,4 \times 10^4 \text{ Pa}$ avec le modèle de Rayleigh Plesset et de $1,25 \times 10^4 \text{ Pa}$ avec les modèles de Rayleigh-Plesset compressible et Gilmore. Bien que ces valeurs soient très proches, elles ne reflètent pas du tout les valeurs de pression auxquelles on s'attendait. En effet à l'instant $t = 0$ la bulle commence son cycle d'expansion, il est donc impossible que sa pression soit inférieure à la pression hydrostatique du liquide $P_\infty (= P_{atm})$.

Cependant, malgré cette pression initiale trop faible, on voit dans le graphique en encart que la pression augmente drastiquement lors des phases d'implosion de la bulle. De manière qualitative, on peut dire que le modèle de Rayleigh-Plesset donne des valeurs de pression plus importantes que les deux autres modèles. Cependant, on voit, comme sur la FIGURE A2 décrivant l'évolution du rayon, que seuls deux rebonds sont simulés par ce modèle. Concernant les deux autres modèles, c'est celui de Gilmore qui donne des pressions plus importantes.

Pour ce qui est du régime anode, on observe le même problème de pression initiale avec une valeur de $2,5 \times 10^{-2} \text{ bar}$ pour la simulation avec le plus grand rayon initial et une valeur de $4,3 \text{ bar}$ pour la simulation avec le rayon initial le plus petit.

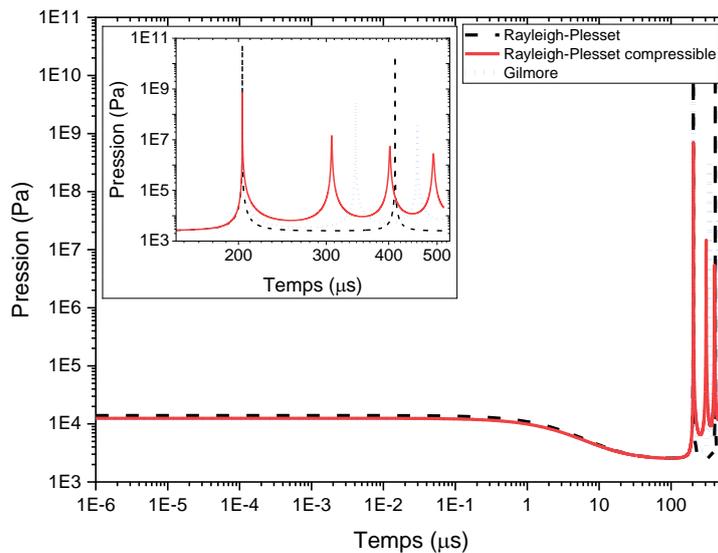


FIGURE A5 | Evolution temporelle de la pression dans la bulle $P_B(t)$ pour le cas d'étude n°1 du régime cathode. Le graphique incrusté représente un zoom du graphique original.

Le modèle de cavitation acoustique semble ne pas être approprié pour estimer la pression dans la bulle. Il convient donc de trouver un modèle adapté à notre type de décharge : les décharges électriques.

ANNEXES DU CHAPITRE 4

ANNEXE 4.1 MASSES MOLAIRES	215
ANNEXE 4.2 CONSTANTES DE HENRY.....	216
ANNEXE 4.4 ENERGIE DE SEUIL DES REACTIONS ELECTRONIQUES	217
ANNEXE 4.5 CONSTANTES DE FORCE ASSOCIEES AUX POTENTIELS DE LENNARD-JONES ET DE STOCKMAYER	227
ANNEXE 4.6 COEFFICIENTS UTILISES POUR LE FIT DES INTEGRALES DE COLLISION ADIMENSIONNELLES CALCULEES POUR UN POTENTIEL DE TYPE LENNARD-JONES (12,6)	228
ANNEXE 4.7 POLARISABILITE ET MOMENT DIPOLAIRE	229
ANNEXE 4.8 COEFFICIENTS UTILISES POUR LE FIT DES INTEGRALES DE COLLISION ADIMENSIONNELLES CALCULEES POUR UN POTENTIEL DE TYPE STOCKMAYER	230
ANNEXE 4.9 COEFFICIENTS UTILISES POUR LE FIT DES INTEGRALES DE COLLISION ADIMENSIONNELLES CALCULEES POUR UN POTENTIEL DE TYPE COULOMB ECRANTE.....	233
ANNEXE 4.10 COEFFICIENTS UTILISES POUR LE FIT DES INTEGRALES DE COLLISION ADIMENSIONNELLES CALCULEES POUR UN POTENTIEL DE TYPE ILJ.....	235
ANNEXE 4.11 RAYONS DE VAN DER WALLS	237
ANNEXE 4.12 COEFFICIENTS UTILISES POUR LE FIT DES INTEGRALES DE COLLISION ADIMENSIONNELLES CALCULEES PAR INTEGRATION DES SECTIONS EFFICACES DE QUANTITE DE MOUVEMENT POUR LES INTERACTIONS ELECTRON-NEUTRE.....	238
ANNEXE 4.13 CALCUL DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	242
ANNEXE 4.14 COEFFICIENTS UTILISES POUR L'AJUSTEMENT DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE O_3^- , O_2^- , O_3 , H_3^+ ET E^-	244
ANNEXE 4.15 ENTHALPIES DE FORMATION.....	245
ANNEXE 4.16 LISTE DES REACTIONS DIRECTES ET DES CONSTANTES DE REACTION ASSOCIEES.....	246
ANNEXE 4.17 LISTE DES REACTIONS INVERSES ET DES CONSTANTES DE REACTION ASSOCIEES.....	258
ANNEXE 4.18 DOMAINE DE TEMPERATURE DES REACTIONS EN PHASE GAZEUSE	268

ANNEXE 4.19 POIDS STATISTIQUES	279
ANNEXE 4.20 ENERGIES DE DISSOCIATION	280
ANNEXE 4.21 CALCUL DES FONCTIONS DE PARTITION	281
ANNEXE 4.22 FONCTIONS DE PARTITION ATOMIQUES	284
ANNEXE 4.23 NOMBRES DE SYMETRIE	285
ANNEXE 4.24 CONSTANTES ROTATIONNELLES	286
ANNEXE 4.25 NOMBRE D'ONDE DES MODES DE VIBRATION FONDAMENTAUX.....	287
ANNEXE 4.26 LISTE DES REACTIONS INCLUSES DANS LA PHASE LIQUIDE	288

Annexe 4.1 | Masses molaires

Espèce	M_s	Espèce	M_s	Espèce	M_s
H	$1,008 \times 10^{-3}$	H_2^+	$2,016 \times 10^{-3}$	O_2^-	$3,200 \times 10^{-2}$
H_2	$2,016 \times 10^{-3}$	H_3^+	$3,024 \times 10^{-3}$	O_3^-	$4,800 \times 10^{-2}$
H_2O	$1,802 \times 10^{-2}$	H_2O^+	$1,801 \times 10^{-2}$	OH^-	$1,701 \times 10^{-2}$
HO_2	$3,301 \times 10^{-2}$	H_3O^+	$1,902 \times 10^{-2}$	$H(n=2)$	$1,008 \times 10^{-3}$
H_2O_2	$3,401 \times 10^{-2}$	O^+	$1,600 \times 10^{-2}$	$H(n=3)$	$1,008 \times 10^{-3}$
O	$1,600 \times 10^{-2}$	O_2^+	$3,200 \times 10^{-2}$	$O(^1D)$	$1,600 \times 10^{-2}$
O_2	$3,200 \times 10^{-2}$	O_4^+	$6,400 \times 10^{-2}$	$O(^1S)$	$1,600 \times 10^{-2}$
O_3	$4,800 \times 10^{-2}$	OH^{++}	$1,701 \times 10^{-2}$	$O_2(a)$	$3,200 \times 10^{-2}$
OH	$1,701 \times 10^{-2}$	H^-	$1,009 \times 10^{-3}$	$O_2(b)$	$3,200 \times 10^{-2}$
H^+	$1,008 \times 10^{-3}$	O^-	$1,600 \times 10^{-2}$	$OH(A)$	$1,701 \times 10^{-2}$
				e^-	$1,481 \times 10^{-8}$

ANNEXE 4-1 | Masses molaires des espèces (kg/mol).

Annexe 4.2 | Constantes de Henry

Espèce	h_s	Espèce	h_s
H	$6,48 \times 10^3$	$H(n = 2)$	$6,48 \times 10^3$
H_2	$1,80 \times 10^{-2}$	$H(n = 3)$	$6,48 \times 10^3$
H_2O	0	$O(^1D)$	1
HO_2	$1,32 \times 10^5$	$O(^1S)$	1
H_2O_2	$1,92 \times 10^6$	$O_2(a)$	$3,24 \times 10^{-2}$
O	1	$O_2(b)$	$3,24 \times 10^{-2}$
O_2	$3,24 \times 10^{-2}$	$OH(A)$	$6,20 \times 10^2$
O_3	$3,00 \times 10^{-1}$		
OH	$6,20 \times 10^2$		

ANNEXE 4-2 | Constantes de Henry (sans dimension) [229]. On fait l'hypothèse que les constantes de Henry des espèces excitées sont identiques à celles des neutres.

Annexe 4.3 | Energie de seuil des réactions électroniques

N°	Réaction	Seuil ^{(a),(b)}	N°	Réaction	Seuil ^{(a),(b)}
1	$e^- + H \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	13,610	315	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H$	0,000
2	$e^- + H(n=2) \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	3,420	316	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H(n=2)$	0,000
3	$e^- + H(n=3) \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	1,530	317	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H(n=3)$	0,000
4	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + e^- + e^-$	15,400	318	$e^- + e^- + H_2^+ \rightarrow e^- + H_2$	0,000
5	$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^- + e^-$	13,500	319	$e^- + e^- + H_2O^+ \rightarrow e^- + H_2O$	0,000
6	$e^- + O \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	13,600	320	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O$	0,000
7	$e^- + O(^1D) \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	11,640	321	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O(^1D)$	0,000
8	$e^- + O(^1S) \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	9,420	322	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O(^1S)$	0,000
9	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	12,060	323	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2$	0,000
10	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	11,100	324	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2(a)$	0,000
11	$e^- + O_2(b) \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	10,450	325	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2(b)$	0,000
12	$e^- + OH \rightarrow OH^+ + e^- + e^-$	13,170	326	$e^- + e^- + OH^+ \rightarrow e^- + OH$	0,000
13	$e^- + OH(A) \rightarrow OH^+ + e^- + e^-$	9,120	327	$e^- + e^- + OH^+ \rightarrow e^- + OH(A)$	0,000
14	$e^- + H_2 \rightarrow H + H + e^-$	8,900	328	$e^- + H + H \rightarrow e^- + H_2$	-8,900
15	$e^- + H_2 \rightarrow H(n=2) + H + e^-$	15,000	329	$e^- + H + H(n=2) \rightarrow e^- + H_2$	-15,000
16	$e^- + H_2 \rightarrow H(n=3) + H + e^-$	16,600	330	$e^- + H + H(n=3) \rightarrow e^- + H_2$	-16,600
17	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$	7,000	331	$e^- + H + OH \rightarrow H_2O + e^-$	-7,000
18	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH(A) + e^-$	9,000	332	$e^- + H + OH(A) \rightarrow H_2O + e^-$	-9,000
19	$e^- + H \rightarrow H(n=2) + e^-$	10,210	333	$e^- + H(n=2) \rightarrow e^- + H$	-10,210
20	$e^- + H \rightarrow H(n=3) + e^-$	12,110	334	$e^- + H(n=3) \rightarrow e^- + H$	-12,110
21	$e^- + H(n=2) \rightarrow e^- + H(n=3)$	1,875	335	$e^- + H(n=3) \rightarrow e^- + H(n=2)$	-1,875
22	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1S) + e^-$	13,700	336	$e^- + H_2 + O(^1S) \rightarrow e^- + H_2O$	-13,700
23	$e^- + H_2 \rightarrow H^- + H$	3,600	337	$H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$	-
24	$e^- + H_2^+ \rightarrow H + H$	0,000	338	$H + H \rightarrow e^- + H_2^+$	-
25	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O^-$	4,430	339	$O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e^-$	-
26	$e^- + H_2O \rightarrow OH + H^-$	5,300	340	$H^- + OH \rightarrow H_2O + e^-$	-
27	$e^- + H_2O \rightarrow OH^- + H$	4,300	341	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e^-$	-
28	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H + H + O$	0,000	342	$H + H + O \rightarrow e^- + H_2O^+$	-
29	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H + OH$	0,000	343	$H + OH \rightarrow e^- + H_2O^+$	-
30	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H_2 + O$	0,000	344	$H_2 + O \rightarrow e^- + H_2O^+$	-

31	$e^- + H_2O_2 \rightarrow H + HO_2 + e^-$	3,794	345	$e^- + HO_2 + H \rightarrow e^- + H_2O_2$	-3,794
32	$e^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O^-$	0,000	346	$O^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + e^-$	-
33	$e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	0,000	347	$OH^- + OH \rightarrow e^- + H_2O_2$	-
34	$e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + e^-$	2,183	348	$e^- + OH + OH \rightarrow e^- + H_2O_2$	-2,183
35	$e^- + H_3^+ \rightarrow H + H + H$	0,000	349	$H + H + H \rightarrow e^- + H_3^+$	-
36	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=2) + H_2$	0,000	350	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	-
37	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H + H + OH$	0,000	351	$H + H + OH \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
38	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + O + H$	0,000	352	$H_2 + O + H \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
39	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + OH$	0,000	353	$H_2 + OH \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
40	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + H$	0,000	354	$H_2O + H \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
41	$e^- + HO_2 \rightarrow H + O_2 + e^-$	2,090	355	$e^- + O_2 + H \rightarrow e^- + HO_2$	-2,090
42	$e^- + HO_2 \rightarrow OH + O + e^-$	2,843	356	$e^- + OH + O \rightarrow e^- + HO_2$	-2,843
43	$e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$	6,000	357	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2$	-6,000
44	$e^- + O_2(a) \rightarrow O + O + e^-$	4,600	358	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2(a)$	-4,600
45	$e^- + O_2(b) \rightarrow O + O + e^-$	3,950	359	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	-3,950
46	$e^- + O + O_2 \rightarrow O^- + O_2$	0,000	360	$O^- + O_2 \rightarrow e^- + O + O_2$	-
47	$e^- + O \rightarrow O(^1D) + e^-$	1,960	361	$e^- + O(^1D) \rightarrow e^- + O$	-1,960
48	$e^- + O \rightarrow O(^1S) + e^-$	4,180	362	$e^- + O(^1S) \rightarrow e^- + O$	-4,180
49	$e^- + O_2 \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	8,400	363	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2$	-8,400
50	$e^- + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	6,340	364	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2(a)$	-6,340
51	$e^- + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	6,770	365	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	-6,770
52	$e^- + O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2$	0,000	366	$O + O_2 \rightarrow e^- + O^+ + O_2$	13,600
53	$e^- + O_2 \rightarrow O^- + O$	4,200	367	$O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	-
54	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(a) + e^-$	0,977	368	$e^- + O_2(a) \rightarrow e^- + O_2$	-0,977
55	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(b) + e^-$	1,627	369	$e^- + O_2(b) \rightarrow e^- + O_2$	-1,627
56	$e^- + O_2(a) \rightarrow O^- + O$	3,500	370	$O^- + O \rightarrow O_2(a) + e^-$	-
57	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + e^-$	0,650	371	$e^- + O_2(b) \rightarrow e^- + O_2(a)$	-0,650
58	$e^- + O_2(b) \rightarrow O^- + O$	2,850	372	$O^- + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	-
59	$e^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	0,000	373	$O_2 + O_2 \rightarrow e^- + O_2^+ + O_2$	12,070
60	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O$	0,000	374	$O + O \rightarrow e^- + O_2^+$	-
61	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O(^1D)$	0,000	375	$O + O(^1D) \rightarrow e^- + O_2^+$	-
62	$e^- + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	0,000	376	$O(^1D) + O(^1D) \rightarrow e^- + O_2^+$	-
63	$e^- + O_3 \rightarrow O + O_2^-$	0,250	377	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e^-$	-

64	$e^- + O_3 \rightarrow O^- + O_2$	0,000	378	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e^-$	-
65	$e^- + O_3 \rightarrow O + O_2 + e^-$	2,600	379	$e^- + O + O_2 \rightarrow e^- + O_3$	-2,600
66	$e^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2$	0,000	380	$O_2 + O_2 \rightarrow e^- + O_4^+$	-
67	$e^- + OH \rightarrow O + H + e^-$	7,353	381	$e^- + O + H \rightarrow e^- + OH$	-7,353
68	$e^- + OH \rightarrow OH(A) + e^-$	4,050	382	$e^- + OH(A) \rightarrow e^- + OH$	-4,050
69	$e^- + OH(A) \rightarrow O + H + e^-$	3,304	383	$e^- + O + H \rightarrow e^- + OH(A)$	-3,304
70	$e^- + OH^+ \rightarrow O + H$	0,000	384	$O + H \rightarrow e^- + OH^+$	-
71	$H + H + H \rightarrow H + H_2$	-	385	$H + H_2 \rightarrow H + H + H$	-
72	$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$	-	386	$H_2 + H_2 \rightarrow H + H + H_2$	-
73	$H + H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$	-	387	$H_2 + H_2O \rightarrow H + H + H_2O$	-
74	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	-	388	$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	-
75	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	-	389	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	-
76	$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$	-	390	$OH^- + H_2 \rightarrow H^- + H_2O$	-
77	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	-	391	$H_2O + O \rightarrow H + HO_2$	-
78	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^1D)$	-	392	$H_2O + O(^1D) \rightarrow H + HO_2$	-
79	$H + O(^1D) + M \rightarrow OH + M$	-	393	$OH + M \rightarrow H + O(^1D) + M$	-
80	$H + O(^1S) + M \rightarrow OH + M$	-	394	$OH + M \rightarrow H + O(^1S) + M$	-
81	$H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	-	395	$HO_2 + H_2 \rightarrow H + O_2 + H_2$	-
82	$H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$	-	396	$HO_2 + H_2O \rightarrow H + O_2 + H_2O$	-
83	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	-	397	$HO_2 + O_2 \rightarrow H + O_2 + O_2$	-
84	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e^-$	-	398	$e^- + HO_2 \rightarrow H^- + O_2$	1,336
85	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	-	399	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	-
86	$H + O_2(a) \rightarrow OH + O$	-	400	$O + OH \rightarrow O_2(a) + H$	-
87	$H + O_3 \rightarrow O + HO_2$	-	401	$O + HO_2 \rightarrow H + O_3$	-
88	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	-	402	$OH + O_2 \rightarrow H + O_3$	-
89	$H + OH + H_2 \rightarrow H_2O + H_2$	-	403	$H_2O + H_2 \rightarrow H + OH + H_2$	-
90	$H + OH + H_2O \rightarrow H_2O + H_2O$	-	404	$H_2O + H_2O \rightarrow OH + H + H_2O$	-
91	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	-	405	$H_2O + M \rightarrow H + OH + M$	-
92	$H + OH + O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	-	406	$H_2O + O_2 \rightarrow H + OH + O_2$	-
93	$H + OH \rightarrow O + H_2$	-	407	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	-
94	$H + OH(A) + M \rightarrow H_2O + M$	-	408	$H_2O + M \rightarrow H + OH(A) + M$	-
95	$H + OH(A) \rightarrow H_2 + O$	-	409	$H_2 + O \rightarrow H + OH(A)$	-
96	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H + H + H$	-	410	$H + H + H \rightarrow H(n=2) + H_2$	-

97	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H + H_2$	-	411	$H + H_2 \rightarrow H_2 + H(n=2)$	-
98	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H + H_2$	-	412	$H + H_2 \rightarrow H_2 + H(n=3)$	-
99	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	-	413	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=3) + H_2$	0,000
100	$H(n=3) + H_2O \rightarrow H + H_2O$	-	414	$H + H_2O \rightarrow H(n=3) + H_2O$	-
101	$H(n=3) + O_2 \rightarrow H + O_2$	-	415	$H + O_2 \rightarrow H(n=3) + O_2$	-
102	$H^+ + H + M \rightarrow H_2^+ + M$	-	416	$H_2^+ + M \rightarrow H^+ + H + M$	-
103	$H^+ + H^- \rightarrow H(n=2) + H$	-	417	$H(n=2) + H \rightarrow H^+ + H^-$	-
104	$H^+ + H^- \rightarrow H(n=3) + H$	-	418	$H(n=3) + H \rightarrow H^+ + H^-$	-
105	$H^+ + H_2 + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$	-	419	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2 + H_2$	-
106	$H^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H$	-	420	$H_2O^+ + H \rightarrow H^+ + H_2O$	-
107	$H^+ + O^- \rightarrow H + O$	-	421	$H + O \rightarrow H^+ + O^-$	-
108	$H^+ + O \rightarrow O^+ + H$	-	422	$O^+ + H \rightarrow H^+ + O$	-
109	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	-	423	$O_2^+ + H \rightarrow H^+ + O_2$	-
110	$H^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H$	-	424	$H_2O + O_2 \rightarrow H^+ + OH^- + O_2$	-
111	$H^+ + OH^- + O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	-	425	$OH^+ + H \rightarrow H^+ + OH$	-
112	$H^+ + OH \rightarrow OH^+ + H$	-	426	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH(A)$	-
113	$H_2 + OH(A) \rightarrow H + H_2O$	-	427	$H + H_2 \rightarrow H_2^+ + H^-$	-
114	$H_2^+ + H^- \rightarrow H + H_2$	-	428	$H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$	-
115	$H_2^+ + H \rightarrow H^+ + H_2$	-	429	$H_3^+ + H \rightarrow H_2^+ + H_2$	-
116	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	-	430	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H_2O$	-
117	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H_2$	-	431	$H_3O^+ + H \rightarrow H_2^+ + H_2O$	-
118	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H$	-	432	$OH^+ + H \rightarrow H_2^+ + O$	-
119	$H_2^+ + O^- \rightarrow H_2O$	-	433	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2^+ + O_2^-$	-
120	$H_2^+ + O \rightarrow OH^+ + H$	-	434	$O_2^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + O_2$	-
121	$H_2^+ + O_2^- \rightarrow H_2 + O_2$	-	435	$H_2O + H \rightarrow H_2^+ + OH^-$	-
122	$H_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H_2$	-	436	$H_2O^+ + H \rightarrow H_2^+ + OH$	-
123	$H_2^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H$	-	437	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + OH$	-
124	$H_2^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H$	-	438	$H + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H^-$	-
125	$H_2^+ + OH \rightarrow OH^+ + H_2$	-	439	$H_3O^+ + H \rightarrow H_2O^+ + H_2$	-
126	$H_2O^+ + H^- \rightarrow H + H_2O$	-	440	$H_3O^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H_2O$	-
127	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$	-	441	$O + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + O^- + O_2$	-
128	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	-	442	$O + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O^-$	-
129	$H_2O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + H_2O + O_2$	-	443	$O_2^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + O$	-

130	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-	444	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2^-$	-
131	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2$	-	445	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2$	-
132	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-	446	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{O}_2$	-
133	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^+$	-	447	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^-$	-
134	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-	448	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}$	-
135	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	-	449	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-
136	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}$	-	450	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-
137	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	-	451	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-
138	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-	452	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	-
139	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	453	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	-
140	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	-	454	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2$	-
141	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	-	455	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	-
142	$\text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	-	456	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	-
143	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	-	457	$\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}^-$	-
144	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	458	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	-
145	$\text{H}_3^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	-	459	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{O}^-$	-
146	$\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2$	-	460	$\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{O}$	-
147	$\text{H}_3^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	-	461	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{O}_2^-$	-
148	$\text{H}_3^+ + \text{O} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}_2$	-	462	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{OH}^-$	-
149	$\text{H}_3^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-	463	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{OH}$	-
150	$\text{H}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	464	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^-$	-
151	$\text{H}_3^+ + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2$	-	465	$\text{OH} + \text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^-$	-
152	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	466	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^-$	-
153	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2 + \text{H}$	-	467	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$	-
154	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	-	468	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	-
155	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{O}_2$	-	469	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	-
156	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-	470	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	-
157	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	-	471	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	-
158	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	-	472	$\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$	-
159	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	-	473	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_3$	-
160	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	-	474	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-

161	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	-	475	$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$	-
162	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	-	476	$\text{e}^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}$	2,500
163	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	-	477	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2$	-
164	$\text{O}^- + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{e}^-$	-	478	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	-
165	$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	-	479	$\text{OH}^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	-
166	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	-	480	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-
167	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	-	481	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-
168	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	-	482	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-
169	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{M}$	-	483	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	-
170	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{M}$	-	484	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	-
171	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	-	485	$\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_3$	-
172	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	-	486	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{M}$	-
173	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3$	-	487	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{D})$	-
174	$\text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	-	488	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{S})$	-
175	$\text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{O}$	-	489	$\text{O} + \text{O}({}^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{O}({}^1\text{S})$	-
176	$\text{O} + \text{O}({}^1\text{S}) \rightarrow \text{O} + \text{O}$	-	490	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^+ + \text{O}_2$	-
177	$\text{O} + \text{O}({}^1\text{S}) \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}$	-	491	$\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	-
178	$\text{O} + \text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}_2$	-	492	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-
179	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2$	-	493	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	-
180	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-	494	$\text{O}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2$	-
181	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	-	495	$\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_3$	-
182	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	-	496	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	-
183	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_3$	-	497	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{a})$	-
184	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	-	498	$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2(\text{a})$	-
185	$\text{O} + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	-	499	$\text{e}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2(\text{a})$	0,560
186	$\text{O}^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	-	500	$\text{e}^- + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2(\text{b})$	0,000
187	$\text{O}^- + \text{O}_2(\text{a}) \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}^-$	-	501	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2^+$	-
188	$\text{O}^- + \text{O}_2(\text{b}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{e}^-$	-	502	$\text{O} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_3$	-
189	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	-	503	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3$	-
190	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3^-$	-	504	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3^-$	-
191	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	-	505	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_3$	-
192	$\text{O} + \text{O}_3^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	-	506	$\text{e}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}$	0,000
193	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	-	507	$\text{e}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_3$	0,000

194	$O + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	508	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O^- + O_4^+$	-
195	$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	509	$O_3 + O_2^+ \rightarrow O_4^+ + O$	-
196	$O^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	-	510	$H + O_2 \rightarrow O + OH(A)$	-
197	$O^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2$	-	511	$OH + H \rightarrow O(^1D) + H_2$	-
198	$O + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2^+$	-	512	$H_2 + O_2 \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-
199	$O + OH(A) \rightarrow H + O_2$	-	513	$O + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-
200	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	-	514	$OH + OH \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-
201	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	-	515	$H_2O + O_2 \rightarrow O(^1D) + H_2O_2$	-
202	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	-	516	$OH + O_2 \rightarrow O(^1D) + HO_2$	-
203	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	-	517	$O + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	-
204	$O(^1D) + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	-	518	$O + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_2$	-
205	$O(^1D) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	-	519	$O + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O_2$	-
206	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	-	520	$O_2 + O + O \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
207	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	-	521	$O_2 + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
208	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(b)$	-	522	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
209	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	-	523	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
210	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	-	524	$H + O_2 \rightarrow O(^1D) + OH$	-
211	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2$	-	525	$OH + H \rightarrow O(^1S) + H_2$	-
212	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_2$	-	526	$H_2 + O_2 \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
213	$O(^1D) + OH \rightarrow H + O_2$	-	527	$O + H_2O \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
214	$O(^1S) + H_2 \rightarrow OH + H$	-	528	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
215	$O(^1S) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	-	529	$OH + OH \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
216	$O(^1S) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	-	530	$OH + O_2 \rightarrow O(^1S) + HO_2$	-
217	$O(^1S) + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-	531	$O + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_2$	-
218	$O(^1S) + H_2O \rightarrow OH + OH$	-	532	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_2$	-
219	$O(^1S) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	-	533	$O_2 + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_3$	-
220	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O + O_2$	-	534	$H + O_2 \rightarrow O(^1S) + OH$	-
221	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	-	535	$H + O \rightarrow O^+ + H^-$	-
222	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	-	536	$OH^+ + H \rightarrow O^+ + H_2$	-
223	$O(^1S) + OH \rightarrow H + O_2$	-	537	$H_2O^+ + O \rightarrow O^+ + H_2O$	-
224	$O^+ + H^- \rightarrow H + O$	-	538	$O_2^+ + M \rightarrow O^+ + O + M$	-
225	$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$	-	539	$O + O + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + O_2$	-
226	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	-	540	$O + O \rightarrow O^+ + O^-$	-

227	$O^+ + O + M \rightarrow O_2^+ + M$	-	541	$O + O(^1D) \rightarrow O^+ + O^-$	-
228	$O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	-	542	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^- + O_2$	-
229	$O^+ + O^- \rightarrow O + O$	-	543	$O_3 + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^- + O_2$	-
230	$O^+ + O^- \rightarrow O + O(^1D)$	-	544	$O + O + O \rightarrow O^+ + O_2^-$	-
231	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	-	545	$O + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^-$	-
232	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	-	546	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2$	-
233	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O$	-	547	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2(a)$	-
234	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O_2$	-	548	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2(b)$	-
235	$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$	-	549	$O_3 + O + O_2 \rightarrow O^+ + O_3^- + O_2$	-
236	$O^+ + O_2(a) \rightarrow O + O_2^+$	-	550	$O_2 + O + O \rightarrow O^+ + O_3^-$	-
237	$O^+ + O_2(b) \rightarrow O + O_2^+$	-	551	$O_2 + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_3$	-
238	$O^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O + O_2$	-	552	$O_3 + O \rightarrow O^+ + O_3^-$	-
239	$O^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O + O$	-	553	$O_2^+ + H \rightarrow O^+ + OH$	-
240	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^+$	-	554	$OH^+ + O \rightarrow O^+ + OH$	-
241	$O^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + O$	-	555	$e^- + HO_2 \rightarrow O_2^- + H$	1,640
242	$O^+ + OH^- \rightarrow HO_2$	-	556	$e^- + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	0,000
243	$O^+ + OH \rightarrow O_2^+ + H$	-	557	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	0,000
244	$O^+ + OH \rightarrow OH^+ + O$	-	558	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2(a)$	0,000
245	$O_2^- + H \rightarrow HO_2 + e^-$	-	559	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	-
246	$O_2^- + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O + e^-$	-	560	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2(b)$	0,000
247	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	561	$O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	-
248	$O_2^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	562	$O_3^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_3$	-
249	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O_3 + O$	-	563	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_4^+$	-
250	$O_2^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	564	$OH^- + O_2 \rightarrow O_2^- + OH$	-
251	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	-	565	$O_2 + OH \rightarrow O_2 + OH(A)$	-
252	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	-	566	$O_2 + H_2 \rightarrow O_2(a) + H_2$	-
253	$O_2^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	-	567	$O_2 + H_2O \rightarrow O_2(a) + H_2O$	-
254	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O + O$	-	568	$O + O_2 + OH \rightarrow HO_2 + O_2(a)$	-
255	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	-	569	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	-
256	$O_2^- + OH \rightarrow OH^- + O_2$	-	570	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$	-
257	$O_2 + OH(A) \rightarrow O_2 + OH$	-	571	$O_2 + O_2(b) \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$	-
258	$O_2(a) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	-	572	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_3$	-
259	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	-	573	$O_2 + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_3$	-

260	$O_2(a) + HO_2 \rightarrow OH + O + O_2$	-	574	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2(a)$	-
261	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	-	575	$O_2 + H \rightarrow O_2(b) + H$	-
262	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2$	-	576	$O_2(a) + H \rightarrow O_2(b) + H$	-
263	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2$	-	577	$O_2 + H_2 \rightarrow O_2(b) + H_2$	-
264	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	-	578	$O_2(a) + H_2 \rightarrow O_2(b) + H_2$	-
265	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	-	579	$O_2 + H_2O \rightarrow O_2(b) + H_2O$	-
266	$O_2(a) + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2^+ + O_2$	-	580	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2(b) + H_2O$	-
267	$O_2(b) + H \rightarrow O_2 + H$	-	581	$O_2 + O \rightarrow O_2(b) + O$	-
268	$O_2(b) + H \rightarrow O_2(a) + H$	-	582	$O_2(a) + O \rightarrow O_2(b) + O$	-
269	$O_2(b) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	-	583	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2$	-
270	$O_2(b) + H_2 \rightarrow O_2(a) + H_2$	-	584	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2$	-
271	$O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	-	585	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2(b)$	-
272	$O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2(a) + H_2O$	-	586	$O_2 + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_3$	-
273	$O_2(b) + O \rightarrow O_2 + O$	-	587	$O + O_2 + O_2(a) \rightarrow O_3 + O_2(b)$	-
274	$O_2(b) + O \rightarrow O_2(a) + O$	-	588	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_3$	-
275	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	-	589	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2(b)$	-
276	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	-	590	$H + O_2 \rightarrow O_2^+ + H^-$	-
277	$O_2(b) + O_2(b) \rightarrow O_2(a) + O_2$	-	591	$O_2 + O \rightarrow O_2^+ + O^-$	-
278	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	-	592	$O_2(a) + O^+ \rightarrow O_2^+ + O(^1D)$	-
279	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2 + O$	-	593	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2^- + O_2$	-
280	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_3$	-	594	$O + O + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2^-$	-
281	$O_2(b) + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2^+ + O_2$	-	595	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2^-$	-
282	$O_2^+ + H^- \rightarrow H + O_2$	-	596	$O_3 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_3^- + O_2$	-
283	$O_2^+ + O^- \rightarrow O_2 + O$	-	597	$O_2 + O_2 + O \rightarrow O_2^+ + O_3^-$	-
284	$O_2^+ + O(^1D) \rightarrow O_2(a) + O^+$	-	598	$O_3 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_3^-$	-
285	$O_2^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	-	599	$OH + O_2 \rightarrow O_2^+ + OH^-$	-
286	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O + O$	-	600	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$	-
287	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O + O$	-	601	$O_3 + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_4^+$	-
288	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2$	-	602	$HO_2 + O_2 \rightarrow O_3 + OH$	-
289	$O_2^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 + O_2$	-	603	$e^- + HO_2 \rightarrow OH^- + O$	1,015
290	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O + O + O$	-	604	$H_2O + O \rightarrow OH + OH(A)$	-
291	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + O$	-	605	$H_2O + OH \rightarrow OH(A) + H_2O$	-

292	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + O_2$	-	606	$HO_2 + H_2O \rightarrow OH(A) + H_2O_2$	-
293	$O_2^+ + OH^- \rightarrow OH + O_2$	-	607	$H_2O^+ + H \rightarrow OH^+ + H_2$	-
294	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	-	608	$H_2O^+ + OH \rightarrow OH^+ + H_2O$	-
295	$O_3^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O + O_2$	-	609	$H_3O^+ + O \rightarrow OH^+ + H_2O$	-
296	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	-	610	$O_2^+ + H \rightarrow OH^+ + O$	-
297	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2 + O_2$	-	611	$OH + O_2 \rightarrow OH^+ + O_2^-$	-
298	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	-	612	$OH + O_2^+ \rightarrow OH^+ + O_2$	-
299	$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e^-$	-	613	$H_2O^+ + O \rightarrow OH^+ + OH$	-
300	$OH + OH \rightarrow O + O + H + H$	-	614	$OH + OH \rightarrow OH^+ + OH^-$	-
301	$OH + OH(A) \rightarrow H_2O + O$	-	615	$e^- + H_2 + O(^1D) \rightarrow e^- + H_2O$	-13,000
302	$OH(A) + H_2O \rightarrow H_2O + OH$	-	616	$e^- + H \rightarrow e^- + H$	0,000
303	$OH(A) + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	-	617	$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H_2$	0,000
304	$OH^+ + H^- \rightarrow H_2O$	-	618	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + H_2O$	0,000
305	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + H$	-	619	$e^- + O \rightarrow O + e^-$	0,000
306	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + OH$	-	620	$e^- + O_2 \rightarrow O_2 + e^-$	0,000
307	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O$	-	621	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2(a) + e^-$	0,000
308	$OH^+ + O^- \rightarrow HO_2$	-	622	$e^- + O_2(b) \rightarrow O_2(b) + e^-$	0,000
309	$OH^+ + O \rightarrow O_2^+ + H$	-	623	$e^- + OH \rightarrow e^- + OH$	0,000
310	$OH^+ + O_2^- \rightarrow OH + O_2$	-	624	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H^+ + OH$	16,900
311	$OH^+ + O_2 \rightarrow OH + O_2^+$	-	625	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H_2^+ + O$	20,700
312	$OH^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + O$	-	626	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + O^+ + H_2$	19,000
313	$OH^+ + OH^- \rightarrow OH + OH$	-	627	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + OH^+ + H$	18,116
314	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1D) + e^-$	13,000	628	$e^- + O_3 \rightarrow e^- + O_3$	0,000

^(a)L'énergie de seuil est exprimée en eV.

^(b) Une énergie de seuil négative se traduit par le fait que la collision est super-élastique.

Annexe 4.4 | Constantes de force associées aux potentiels de Lennard-Jones et de Stockmayer

Espèce	ε/k_b ^(a)	d_{col} ^(b)	Espèce	ε/k_b	d_{col}
H [233]	5,42	3,288	H(<i>n</i> = 2)	5,42	3,288
H ₂ [233]	23,96	3,063	H(<i>n</i> = 3)	5,42	3,288
H ₂ O [282]	475,0	2,595	O(¹ D)	57,91	3,064
HO ₂ [233]	365,56	3,433	O(¹ S)	57,91	3,064
H ₂ O ₂ [233]	368,11	3,499	O ₂ (<i>a</i>)	121,1	3,470
O [233]	57,91	3,064	O ₂ (<i>b</i>)	121,1	3,470
O ₂ [233]	121,1	3,470	OH(<i>A</i>)	527,1	2,921
O ₃ [234]	180,0	4,100			
OH [233]	527,1	2,921			

ANNEXE 4-4 | Constantes de force associées aux potentiels de Lennard-Jones et de Stockmayer [233], [234], [282]. On fait l'hypothèse que les constantes de force des espèces excitées sont identiques à celles des neutres. (a) ε/k_b est donné en K et (b) d_{col} en Å

Annexe 4.5 | Coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées pour un potentiel de type Lennard-Jones (12,6)

$\Omega^{(l,s)*}$	A	B	C	D	E
$\Omega^{(1,1)*}$	-0,0495492093	-0,0502458406	0,7239905025	-1,7779017545 (-04)	0,7690843541
$\Omega^{(1,2)*}$	-0,0617666231	0,0026649876	0,4192291326	-9,1016420587 (-05)	0,7901290663
$\Omega^{(1,3)*}$	-0,0740712454	0,0245610703	0,2441737447	1,1914713038 (-05)	0,8138328274
$\Omega^{(2,2)*}$	-0,0366199926	-0,0866044185	0,8784663018	-3,0469209899 (-04)	0,7986444408
$\Omega^{(2,3)*}$	-0,0476266096	-0,0279318895	0,8784663018	-2,3807624140 (-04)	0,8228322923

ANNEXE 4-5 | Résumé des coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées avec un potentiel de type Lennard-Jones (12,6). Les parenthèses correspondent à l'exposant de la puissance de 10.

Annexe 4.6 | Polarisabilité et moment dipolaire

Espèce	μ_s	α_s	Espèce	μ_s	α_s	Espèce	μ_s	α_s
H	-	0,667	H_2^+	-	0,469	O_2^-	-	1,335
H_2	-	0,7675	H_3^+	-	0,450	O_3^-	1,036	2,426
H_2O	1,830	1,429	H_2O^+	2,230	0,782	OH^-	1,193	0,828
HO_2	2,144	1,988	H_3O^+	1,745	0,974	$H(n=2)$	-	0,667
H_2O_2	1,770	2,264	O^+	-	0,279	$H(n=3)$	-	0,667
O	-	0,7014	O_2^+	-	0,946	$O(^1D)$	-	0,804
O_2	-	1,562	O_4^+	-	0,946	$O(^1S)$	-	0,837
O_3	-	3,079	OH^{++}	2,040	0,588	$O_2(a)$	-	1,562
OH	1,660	1,070	H^-	-	0,279	$O_2(b)$	-	1,562
H^+	-	-	O^-	-	0,471	$OH(A)$	1,660	1,070

ANNEXE 4-6 | Valeurs des polarisabilités (\AA^3) et des moments dipolaires (D) [235]. Seules les molécules polaires possèdent un moment dipolaire non nul. La polarisabilité de O_4^+ est supposée identique à O_2^+ . La polarisabilité et le moment dipolaire des espèces excitées sont supposés identiques à ceux des neutres sauf pour $O(^1D)$ et $O(^1S)$ dont les valeurs de polarisabilité sont issues de [283]. Les polarisabilités de H_2 , O et OH viennent de [282].

Annexe 4.7 | Coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées pour un potentiel de type Stockmayer

$\Omega^{(l,s)*}$	A	B	C	D	E
$\delta = 0$					
$\Omega^{(1,1)*}$	- 0,08547682416 90441	- 0,03088339596 35309	0,60117148979 3702	5,014808382629 78(-04)	0,86943925497 5279
$\Omega^{(1,2)*}$	- 0,03320491899 44995	- 0,02449342510 42775	0,51918912259 517	- 0,001031547531 22576	0,72791157486 4709
$\Omega^{(1,3)*}$	- 0,02089040246 5694	- 0,01761686782 66565	0,42728322872 9891	- 0,001469076326 7994	0,68660724171 1831
$\Omega^{(2,2)*}$	- 0,10872216641 4053	- 0,03434606737 34515	0,62596171085 9572	0,001176851008 12446	0,99452359430 0873
$\Omega^{(2,3)*}$	- 0,04968423948 49227	- 0,03189373729 15042	0,59736207818 5928	- 5,467582376933 25(-04)	0,84262882279 4974
$\delta = 0,25$					
$\Omega^{(1,1)*}$	- 0,08576146579 22505	- 0,03166052655 52033	0,60838608156 8433	4,985657852131 70(-04)	0,87057805057 9920
$\Omega^{(1,2)*}$	- 0,03679295173 29992	- 0,02401768866 10698	0,51748858927 4484	- 9,295405450363 46(-04)	0,73598116673 9238
$\Omega^{(1,3)*}$	- 0,02566523683 2991	- 0,01697708145 51433	0,42264986750 9242	- 0,001325479939 70776	0,69695983785 2852
$\Omega^{(2,2)*}$	- 0,11425698241 6176	- 0,03153783343 91215	0,61188493428 5655	0,001293173040 37660	1,00967657168 643
$\Omega^{(2,3)*}$	- 0,05083561178 692	- 0,03292196282 1229	0,60134825554 0852	- 5,247653415020 15(-04)	0,84583955939 0691
$\delta = 0,5$					
$\Omega^{(1,1)*}$	- 0,09822829691 05062	- 0,02592301604 09727	0,61041644251 3418	8,502818100131 03(-04)	0,89865006538 3180
$\Omega^{(1,2)*}$	- 0,03923269276 42352	- 0,02308076618 60897	0,53762379618 3455	- 8,423595469766 96(-04)	0,73998807605 977
$\Omega^{(1,3)*}$	-	-	0,43150765855	-	0,70774604296

	0,03141162656 56097	0,01657361065 24686	2612	0,001127629956 18863	133
$\Omega^{(2,2)*}$	0,12341030081 8968	0,02714445386 17090	0,62058106437 8709	0,001522991901 20262	1,03191130707 060
$\Omega^{(2,3)*}$	0,06545882829 70105	0,03007205051 3732	0,59542731373 9672	1,079715565953 05(-04)	0,87883794570 0007
$\delta = 0,75$					
$\Omega^{(1,1)*}$	0,10461118007 6119	0,02304338809 28010	0,66556675108 3300	0,001069326271 96209	0,90959328970 6720
$\Omega^{(1,2)*}$	0,04157228502 308	0,02211007689 21545	0,58055493048 8003	7,287833979906 7(-04)	0,74152627804 21
$\Omega^{(1,3)*}$	0,03566927687 96961	0,01600960786 49523	0,45941688142 2153	9,508606369576 13(-04)	0,71347645982 8599
$\Omega^{(2,2)*}$	0,13148427652 3321	0,02366694187 17526	0,67339735729 5519	0,001760292129 06960	1,04852186229 897
$\Omega^{(2,3)*}$	0,07800994983 88149	0,02730518307 27205	0,62336723855 4678	2,812024853948 72(-04)	0,90466279309 3644
$\delta = 1$					
$\Omega^{(1,1)*}$	0,10777530872 9447	0,02344121709 05883	0,76196011646 9471	0,001229484405 00343	0,91051521501 9891
$\Omega^{(1,2)*}$	0,04380537929 03673	0,02181737222 27262	0,64161170430 9242	8,229439621123 36(-04)	0,74402166758 4605
$\Omega^{(1,3)*}$	0,03302026512 26322	0,01636366743 6585	0,51319958856 8324	0,001243700534 1962	0,70617305802 6875
$\Omega^{(2,2)*}$	0,13679430285 8887	0,02412880020 54997	0,77488867556 8478	0,001960948366 17750	1,05542047804 933
$\Omega^{(2,3)*}$	0,08385469600 04544	0,02733353049 82123	0,69759545859 3472	5,137047870506 26(-04)	0,91226270533 7076
$\delta = 1,5$					
$\Omega^{(1,1)*}$	0,12154182669 2578	0,02964132132 70194	0,99475956779 1982	0,001778966296 56550	0,92727346214 3943
$\Omega^{(1,2)*}$	0,05398458243 95423	0,02510959197 98489	0,80383474914 0723	1,159806600529 64(-04)	0,74904998253 7778

$\Omega^{(1,3)*}$	- 0,03313493314 00824	- 0,01938693478 88089	0,65319126154 4839	- 7,766503017982 92(-04)	0,68897247938 7404
$\Omega^{(2,2)*}$	- 0,15614420190 8113	- 0,03125998540 94557	1,02790683589 791	0,002634310399 88196	1,08619044339 335
$\Omega^{(2,3)*}$	- 0,09479253258 25227	- 0,03215055526 22253	0,90263845401 354	9,797464176992 65(-04)	0,92292282591 2098
$\delta = 2$					
$\Omega^{(1,1)*}$	- 0,15103870008 9930	- 0,03651031360 62832	1,21151968635 188	0,002707325450 77501	0,98389046352 8581
$\Omega^{(1,2)*}$	- 0,07026634846 15668	- 0,03004999356 94116	0,97163133646 3676	5,025026764669 23(-04)	0,77253288577 911
$\Omega^{(1,3)*}$	- 0,03758740441 76866	- 0,02410849197 74488	0,80200014278 7807	- 4,818926996209 77(-04)	0,68550135063 8555
$\Omega^{(2,2)*}$	- 0,19596150652 7649	- 0,03832574404 11381	1,25218432271 407	0,003796187573 36085	1,16913114197 203
$\Omega^{(2,3)*}$	- 0,12490091358 4331	- 0,03689806378 58223	1,08594545412 812	0,001934674312 29758	0,98007444195 9257
$\delta = 2,5$					
$\Omega^{(1,1)*}$	- 0,18393689879 5356	- 0,04334702192 30654	1,41344014123 935	0,003661837004 57712	1,05311226721 428
$\Omega^{(1,2)*}$	- 0,34680007890 2896	- 0,06098812731 81765	1,53047826575 687	- 0,017027852517 6758	0,34871230357 1743
$\Omega^{(1,3)*}$	- 0,50634066532 0937	- 0,06209384827 21478	1,45718565664 075	- 0,023040840953 6672	0,10596771220 9023
$\Omega^{(2,2)*}$	- 0,24643744908 0750	- 0,04453731947 95947	1,44571623527 637	0,005154494522 40819	1,28322656464 556
$\Omega^{(2,3)*}$	- 0,16143987438 5217	- 0,04204650591 87998	1,25543248137 953	0,002989155002 8722	1,05680265378 942

ANNEXE 4-7 | Résumé des coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées avec un potentiel de type Stockmayer. Les parenthèses correspondent à l'exposant de la puissance de 10.

Annexe 4.8 | Coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées pour un potentiel de type Coulomb écranté

$\Omega^{(l,s)*}$	c_6	c_5	c_4	c_3	c_2	c_1	c_0
Potentiel attractif							
$\Omega^{(1,1)*a}$	- 6,8907164 (-07)	- 3,9962681 (-05)	- 9,1726603 (-04)	- 1,1119743 (-02)	- 8,6680553 (-02)	- 1,420178 6	- 0,792063 0
$\Omega^{(1,2)*a}$	- 5,7227070 (-07)	- 3,2934374 (-05)	- 7,4777692 (-04)	- 8,9360011 (-03)	- 6,8914896 (-02)	- 1,525973 3	- 1,438818 0
$\Omega^{(1,3)*a}$	- 4,3210796 (-07)	- 2,5069749 (-05)	- 5,7744446 (-04)	- 7,0875826 (-03)	- 5,7252758 (-02)	- 1,579879 2	- 1,924012 6
$\Omega^{(1,4)*a}$	- 3,7042254 (-06)	- 9,1708884 (-05)	- 9,5139254 (-04)	- 6,7099495 (-03)	- 4,7693084 (-02)	- 1,617612 5	- 2,307982 0
$\Omega^{(1,5)*a}$	- 2,9310898 (-06)	- 7,3170267 (-05)	- 7,8191329 (-04)	- 5,8480460 (-03)	- 4,3717921 (-02)	- 1,638815 7	- 2,621946 9
$\Omega^{(2,2)*a}$	- 7,3601073 (-07)	- 4,6128777 (-05)	- 1,1591771 (-03)	- 1,5291388 (-02)	- 1,2062283 (-01)	- 1,306199 0	- 0,811987 2
$\Omega^{(2,3)*a}$	- 9,9732643 (-07)	- 5,8539823 (-05)	- 1,3501321 (-03)	- 1,5966952 (-02)	- 1,1181856 (-01)	- 1,393996 0	- 1,200437 4
$\Omega^{(2,4)*a}$	- 5,4683667 (-06)	- 1,6881434 (-04)	- 2,2206470 (-03)	- 1,7239308 (-02)	- 9,7801747 (-02)	- 1,466059 8	- 1,528540 5
Potentiel répulsif							
$\Omega^{(1,1)*r}$	- 4,5117138 (-07)	- 1,8071172 (-05)	- 1,0779533 (-04)	- 4,6897082 (-03)	- 9,5164062 (-02)	- 1,192489 7	- 1,398561 3
$\Omega^{(1,2)*r}$	- 1,8550098 (-07)	- 2,9457724 (-06)	- 2,0524258 (-04)	- 7,2736296 (-03)	- 9,6108844 (-02)	- 1,302864 3	- 1,899073 8
$\Omega^{(1,3)*r}$	- 4,9754626 (-08)	- 9,4148622 (-06)	- 4,3259106 (-04)	- 8,7680260 (-03)	- 9,3477251 (-02)	- 1,376766 1	- 2,287708 1
$\Omega^{(1,4)*r}$	- 7,1198322 (-06)	- 1,4471926 (-04)	- 5,8007871 (-04)	- 7,3061954 (-03)	- 9,4642956 (-02)	- 1,416383 6	- 2,602286 9
$\Omega^{(1,5)*r}$	- 5,1752739	-	- 3,6110211	- 9,4747347	-	-	-

	(-05)	8,8389034 (-04)	(-03)	(-03)	1,1317635 (-01)	1,451484 7	2,852797 1
$\Omega^{(2,2)*r}$	3,7088651 (-07)	- 1,2368963 (-05)	- 4,3287839 (-05)	6,4520586 (-03)	- 1,0180688 (-01)	- 1,224263 2	- 1,109692 9
$\Omega^{(2,3)*r}$	1,3746615 (-07)	4,8295307 (-08)	- 2,7706436 (-04)	8,0837639 (-03)	- 1,0007200 (-01)	- 1,299967 5	- 1,470079 7
$\Omega^{(2,4)*r}$	8,5077600 (-06)	- 1,8207550 (-04)	9,1912944 (-04)	6,6693364 (-03)	- 1,0402937 (-01)	- 1,341087 6	- 1,762096 9

ANNEXE 4-8 | Résumé des coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées avec un potentiel de type Coulomb écranté. Les parenthèses correspondent à l'exposant de la puissance de 10.

Annexe 4.9 | Coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées pour un potentiel de type ILJ

$\Omega^{(l,s)*}$	c_0	c_1	c_2
$\Omega^{(1,1)*}$			
a_1	9,851755(-01)	-2,870704(-02)	0,000000
a_2	-4,737800(-01)	-1,370344(-03)	0,000000
a_3	7,080799(-01)	4,575312(-03)	0,000000
a_4	-1,239439	-3,683605(-02)	0,000000
a_5	-4,638467	4,418904(-01)	-1,220292(-02)
a_6	3,841835	3,277658(-01)	-2,660275(-02)
a_7	2,317342	3,912768(-01)	-3,136223(-02)
$\Omega^{(1,2)*}$			
a_1	8,361751(-01)	-3,201292(-02)	0,000000
a_2	-4,707355(-01)	-1,783284(-03)	0,000000
a_3	1,771157(-01)	1,172773(-02)	0,000000
a_4	-1,094937	-3,115598(-02)	0,000000
a_5	-4,976384	4,708074(-01)	-1,283818(-02)
a_6	3,645873	3,699452(-01)	-2,988684(-02)
a_7	2,428864	4,267351(-01)	-3,278874(-02)
$\Omega^{(1,3)*}$			
a_1	7,440562(-01)	-3,453851(-02)	0,000000
a_2	-4,656306(-01)	-2,097901(-03)	0,000000
a_3	-1,465752(-01)	1,446209(-02)	0,000000
a_4	-1,080410	-2,712029(-02)	0,000000
a_5	-5,233907	4,846691(-01)	-1,280346(-02)
a_6	3,489814	4,140270(-01)	-3,250138(-02)
a_7	2,529678	4,515088(-01)	-3,339293(-02)
$\Omega^{(2,2)*}$			
a_1	9,124518(-01)	-2,398461(-02)	0,000000
a_2	-4,697184(-01)	-7,809681(-04)	0,000000
a_3	1,031053	4,069668(-03)	0,000000
a_4	-1,090782	-2,413508(-02)	0,000000
a_5	-4,127243	4,302667(-01)	-1,352874(-02)
a_6	4,059078	2,597379(-01)	-2,169951(-02)
a_7	2,086906	2,920310(-01)	-2,560437(-02)
$\Omega^{(2,3)*}$			
a_1	8,073459(-01)	-2,581232(-02)	0,000000

a_2	-4,663682(-01)	-1,030271(-03)	0,000000
a_3	6,256342(-01)	4,086881(-03)	0,000000
a_4	-1,063437	-1,235489(-02)	0,000000
a_5	-4,365989	4,391454(-01)	-1,314615(-02)
a_6	3,854346	3,219224(-01)	-2,587493(-02)
a_7	2,146207	3,325620(-01)	-2,686959(-02)

ANNEXE 4-9 | Résumé des coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées avec un potentiel de type ILJ. Les parenthèses correspondent à l'exposant de la puissance de 10.

Annexe 4.10 | Rayons de van der Walls

Espèce	r_{vdw}	Espèce	r_{vdw}
H	1,2	$H(n = 2)$	1,2
H_2	1,91	$H(n = 3)$	1,2
H_2O	1,91	$O(^1D)$	1,52
HO_2	2,06	$O(^1S)$	1,52
H_2O_2	2,19	$O_2(a)$	1,915
O	1,52	$O_2(b)$	1,915
O_2	1,915	$OH(A)$	1,74
O_3	2,1921		
OH	1,74		

ANNEXE 4-10 | Rayon de van der Walls exprimé en Å [284]. Le rayon de van der Walls des espèces excitées est supposé identique à celui des espèces neutres.

Annexe 4.11 | Coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées par intégration des sections efficaces de quantité de mouvement pour les interactions électron-neutre

$\Omega^{(l,s)*}$	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
e^- / O										
$\Omega^{(1,1)*}$	8,4272 724	1,5114 426	1,8515 287(0 2)	5,1923 435(- 01)	0,0000 000	- 2,4753 262	4,5551 320(- 01)	1,1183 108(0 1)	1,3284 135	0,0000 000
$\Omega^{(1,2)*}$	8,8104 856	1,4638 292	4,6284 537(0 5)	3,4721 927(- 01)	0,0000 000	- 5,8325 613	7,2600 394(- 01)	1,1019 551(0 1)	1,4157 571	0,0000 000
$\Omega^{(1,3)*}$	8,7209 499	1,6025 253	1,7347 857(0 5)	2,5782 606(- 01)	0,0000 000	- 5,3356 533	7,0492 042(- 01)	1,0823 475(0 1)	1,3369 725	0,0000 000
$\Omega^{(1,4)*}$	8,5791 555	1,6974 863	9,3716 661(0 4)	1,6125 373(- 01)	0,0000 000	- 5,0345 906	7,2049 861(- 01)	1,0657 225(0 1)	1,3166 940	0,0000 000
$\Omega^{(1,5)*}$	8,4079 354	1,7417 063	6,6900 888(0 4)	7,6528 761(- 02)	0,0000 000	- 4,8849 034	7,6169 177(- 01)	1,0514 777(0 1)	1,3291 704	0,0000 000
$\Omega^{(2,2)*}$	8,5895 173	1,1543 620	1,1397 656(0 7)	5,1127 498(- 01)	0,0000 000	- 7,0781 870	1,4301 510	1,0160 031(0 1)	1,2547 808	0,0000 000
$\Omega^{(2,3)*}$	8,4019 947	1,1520 014	1,1681 715(0 7)	4,5650 827(- 01)	0,0000 000	- 7,1333 167	1,4773 336	9,9422 415	1,2229 175	0,0000 000
$\Omega^{(2,4)*}$	8,2004 011	1,1443 707	9,6043 123(0 6)	4,2229 855(- 01)	0,0000 000	- 7,1138 747	1,5482 109	9,7503 828	1,2182 253	0,0000 000
e^- / O_2										
$\Omega^{(1,1)*}$	7,8588 787	1,8369 546	3,5693 172(0 2)	2,8223 244(- 02)	0,0000 000	- 2,2467 312	5,0707 449(- 01)	1,0843 859(0 1)	1,0487 624	0,0000 000
$\Omega^{(1,2)*}$	7,6482 114	1,7644 092	6,6540 159(0 2)	4,3786 142(- 03)	0,0000 000	- 2,5567 984	6,3599 773(- 01)	1,0597 054(0 1)	1,0651 801	0,0000 000
$\Omega^{(1,3)*}$	7,4713 949	1,6999 137	1,0582 978(0 3)	- 1,1775 249(- 02)	0,0000 000	- 2,8012 345	7,4937 898(- 01)	1,0396 702(0 1)	1,0989 618	0,0000 000
$\Omega^{(1,4)*}$	7,3195 193	1,6438 407	1,5323 704(0	- 2,3221	0,0000 000	- 3,0058	8,4916 205(-	1,0228 012(0	1,1421 074	0,0000 000

			3)	479(- 02)		803	01)	1)		
$\Omega^{(1,5)*}$	7,1872 618	1,5993 805	2,0917 705(0 3)	- 3,8643 508(- 02)	0,0000 000	- 3,1834 745	9,4024 864(- 01)	1,0082 742(0 1)	1,1927 295	0,0000 000
$\Omega^{(2,2)*}$	8,6050 316	1,9234 429	2,4007 545(0 4)	- 6,1447 421(- 01)	0,0000 000	- 3,9000 941	1,0229 813	1,0482 913(0 1)	1,1035 341	0,0000 000
$\Omega^{(2,3)*}$	8,4198 162	1,9466 632	2,0484 698(0 4)	- 7,5126 150(- 01)	0,0000 000	- 3,8356 592	1,0450 625	1,0262 712(0 1)	1,0484 238	0,0000 000
$\Omega^{(2,4)*}$	8,2684 322	1,9702 143	1,6867 520(0 4)	- 8,6114 910(- 01)	0,0000 000	- 3,7539 962	1,0494 037	1,0079 267(0 1)	9,9980 198(- 01)	0,0000 000

e^-/O_3

$\Omega^{(1,1)*}$	1,2085 049(0 1)	- 6,7073 828(- 01)	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	2,8539 711(- 01)	3,3292 083(0 3)	- 3,3729 721	3,9524 568	0,0000 000
$\Omega^{(1,2)*}$	1,2072 024(0 1)	- 1,0408 204	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,0285 426(- 01)	1,1098 273(0 2)	2,3937 919	2,1601 142	0,0000 000
$\Omega^{(1,3)*}$	1,1957 946(0 1)	- 1,4409 899	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,2663 645(- 01)	5,2815 458(0 1)	3,4457 978	1,5724 752	0,0000 000
$\Omega^{(1,4)*}$	1,1744 211(0 1)	- 1,7671 914	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,5233 499(- 01)	4,1107 153(0 1)	3,7008 669	1,3090 511	0,0000 000
$\Omega^{(1,5)*}$	1,1526 836(0 1)	- 1,8339 480	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,6473 106(- 01)	3,6839 102(0 1)	3,7373 397	1,1758 627	0,0000 000
$\Omega^{(2,2)*}$	1,2141 978(0 1)	- 7,3395 660(- 01)	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,1744 234(- 01)	1,0904 948(0 2)	2,4361 965	2,1361 187	0,0000 000
$\Omega^{(2,3)*}$	1,2169 044(0 1)	- 1,0856 385	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,3233 547(- 01)	5,2684 389(0 1)	3,4531 193	1,5661 535	0,0000 000
$\Omega^{(2,4)*}$	1,2102 398(0 1)	- 1,4253 014	1,9000 000	0,0000 000	0,0000 000	3,5012 930(- 01)	4,1152 025(0 1)	3,6978 710	1,3123 366	0,0000 000

e^-/H

$\Omega^{(1,1)*}$	1,0352 91134	- 1,5830	1,2458 44036	- 0,2328	5,3662 8573(-	- 5,3437	9,3556 1752	- 2,1546	0,0000 000	0,0000 000
-------------------	-----------------	-------------	-----------------	-------------	------------------	-------------	----------------	-------------	---------------	---------------

	(01)	1162	(01)	5190	02)	2929		3427		
$\Omega^{(1,2)*}$	1,0099 59930 (01)	- 1,5006 8352	1,2545 24872 (01)	- 7,2952 9868(- 02)	4,3730 1268(- 02)	- 5,7316 6847	9,0979 8179	- 2,1326 5127	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,3)*}$	9,8444 33410	- 1,4256 8830	1,2971 94554 (01)	- 9,2406 7489(- 02)	2,3275 4987(- 02)	- 5,7194 8057	8,8325 9870	- 2,0579 7013	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,4)*}$	9,6595 92530	- 1,3829 3428	1,3188 65311 (01)	- 6,3431 0879(- 02)	1,1196 8653(- 02)	- 5,7797 7010	8,6452 5855	- 2,0271 5634	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,5)*}$	9,5011 32200	- 1,3604 3711	1,3238 85240 (01)	- 4,4417 2748(- 02)	7,8886 4536(- 03)	- 5,8359 3794	8,4900 0000	- 2,0141 8763	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(2,2)*}$	1,0334 45440 (01)	- 1,4488 0911	1,2085 34341 (01)	- 1,8616 3984(- 02)	3,3072 3152(- 02)	- 6,4564 9277	9,1593 2646	- 2,1349 4419	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(2,3)*}$	1,0086 12484 (01)	- 1,3907 0408	1,2398 23810 (01)	- 3,2653 2858(- 02)	1,7528 7406(- 02)	- 6,4818 6913	8,9078 3546	- 2,0811 9318	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(2,4)*}$	9,8931 21880	- 1,3482 0033	1,2631 38071 (01)	- 1,9603 0794(- 02)	4,5576 6915(- 03)	- 6,5068 7636	8,7140 5704	- 2,0469 0115	0,0000 000	0,0000 000
e^-/H_2										
$\Omega^{(1,1)*}$	7,6155 2567	- 1,3115 2238	1,0876 7030	- 8,5847 8684(- 02)	0,6030 7406	5,0112 5522	9,0740 3916	1,9241 6429	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,2)*}$	7,8204 5948	- 1,2850 9145	0,8466 1899	7,3025 2753(- 03)	0,7733 8688	4,5903 8620	8,9291 2750	1,7231 5372	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,3)*}$	7,9171 3411	- 1,1853 3267	0,7790 2584	4,5605 3378(- 02)	0,8416 0605	4,2939 3447	8,8105 6581	1,5994 9292	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,4)*}$	7,8608 9850	- 1,1092 6763	0,7723 5681	5,9809 6935(- 02)	0,8644 1504	4,1879 5370	8,6760 1998	1,5334 7205	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(1,5)*}$	7,7660 7601	- 1,0607 6517	0,7863 0351	6,5198 5996(- 02)	0,8695 6793	4,1485 1371	8,5455 3153	1,4939 6365	0,0000 000	0,0000 000
$\Omega^{(2,2)*}$	8,4490 4482	- 0,8594	0,4560 8703	- 3,2837	0,8841 8654	3,6267 2485	9,4548 3919	1,6716 0237	0,0000 000	0,0000 000

		1165		0076(- 02)							
$\Omega^{(2,3)*}$	8,2823 5333	- 0,7776 4787	0,3916 2611	3,1521 4680(- 02)	0,9836 6646	3,5975 6557	9,2557 7830	1,5742 3504	0,0000 000	0,0000 000	
$\Omega^{(2,4)*}$	8,1489 9029	- 0,7189 3844	0,3394 3549	8,3429 7336(- 02)	1,0784 6844	3,5646 3327	9,1001 9221	1,4940 4727	0,0000 000	0,0000 000	

ANNEXE 4-11 | Résumé des coefficients utilisés pour le fit des intégrales de collision adimensionnelles calculées par intégration des sections efficaces de quantité de mouvement pour les interactions électron-neutre. Les parenthèses correspondent à l'exposant de la puissance de 10.

Annexe 4.12 | Calcul de la conductivité électrique

La conductivité électrique est calculée à partir de l'approximation à l'ordre 3 de la méthode de Chapman-Enskog en considérant que les électrons sont les porteurs de charge majoritaires (*i.e.* que le courant ionique est négligeable). D'après Devoto [285], cette conductivité se met sous la forme :

$$\sigma_e(T_e) = \frac{3}{2} e^2 n_e^2 \sqrt{\frac{2\pi}{m_e k_b T_e}} \times \frac{\begin{vmatrix} q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} q_{ej}^{00} & q_{ej}^{01} & q_{ej}^{02} \\ q_{ej}^{10} & q_{ej}^{11} & q_{ej}^{12} \\ q_{ej}^{20} & q_{ej}^{21} & q_{ej}^{22} \end{vmatrix}} \quad (105)$$

avec :

- e la charge de l'électron
- n_e la densité électronique
- m_e la masse de l'électron
- k_b la constante de Boltzmann
- q_{ej}^{mn} représentent les fonctions d'intégrales de collision définies dans le tableau ci-dessous

$$\begin{aligned} q_{ej}^{00} &= 8\pi n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_s} n_j \Omega_{ej}^{(1,1)} \\ q_{ej}^{01} &= q_{ej}^{10} = 8\pi n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_s} n_j \left(\frac{5}{2} \Omega_{ej}^{(1,1)} - 3 \Omega_{ej}^{(1,2)} \right) \\ q_{ej}^{02} &= q_{ej}^{20} = 8\pi n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_s} n_j \left(\frac{35}{8} \Omega_{ej}^{(1,1)} - \frac{21}{2} \Omega_{ej}^{(1,2)} + 6 \Omega_{ej}^{(1,3)} \right) \\ q_{ej}^{11} &= 8\pi n_e^2 \sqrt{2} \Omega_{ee}^{(2,2)} + 8\pi n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_s} n_j \left(\frac{25}{4} \Omega_{ej}^{(1,1)} - 15 \Omega_{ej}^{(1,2)} + 12 \Omega_{ej}^{(1,3)} \right) \\ q_{ej}^{12} &= q_{ej}^{21} = 8\pi n_e^2 \sqrt{2} \left(\frac{7}{4} \Omega_{ee}^{(2,2)} - 2 \Omega_{ee}^{(2,3)} \right) \\ &\quad + 8\pi n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_s} n_j \left(\frac{175}{16} \Omega_{ej}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \Omega_{ej}^{(1,2)} + 57 \Omega_{ej}^{(1,3)} - 30 \Omega_{ej}^{(1,4)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_{ej}^{22} = & 8\pi n_e^2 \sqrt{2} \left(\frac{77}{16} \Omega_{ee}^{(2,2)} - 7\Omega_{ee}^{(2,3)} + 5\Omega_{ee}^{(2,4)} \right) \\
& + 8\pi n_e \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^{N_s} n_j \left(\frac{1225}{64} \Omega_{ej}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \Omega_{ej}^{(1,2)} + \frac{399}{2} \Omega_{ej}^{(1,3)} - 210\Omega_{ej}^{(1,4)} \right. \\
& \left. + 90\Omega_{ej}^{(1,5)} \right)
\end{aligned}$$

ANNEXE 4-12 | Définition des coefficients q_{ej}^{mn}

Annexe 4.13 | Coefficients utilisés pour l'ajustement des propriétés thermodynamiques de O_3^- , O_2^- , O_3 , H_3^+ et e^-

	$a_{1,s}$	$a_{2,s}$	$a_{3,s}$	$a_{4,s}$	$a_{5,s}$	$a_{6,s}$	$a_{7,s}$	$b_{1,s}$	$b_{2,s}$
$200 < T_g < 1000$									
	5,32139 7041(03)	3,39267 6643(02)	- 1,27045 7398	2,38809 6090(- 02)	- 3,17722 6868(- 05)	2,09127 3232(- 08)	- 5,48551 4193(- 12)	1,47033 0680(04)	3,12668 6782(01)
$1000 < T_g < 6000$									
O_3	- 5,17275 7390(07)	1,57939 6505(05)	- 1,69961 7798(02)	8,90487 6021(- 02)	- 2,08347 5125(- 05)	2,24601 4628(- 09)	- 9,13414 3191(- 14)	0,00000 0000	1,26270 0970(03)
$6000 < T_g < 20000$									
	2,24415 9815(08)	- 3,40454 7962(04)	5,40767 0103	9,26749 2261(- 05)	- 2,06033 8930(- 08)	9,31179 4441(- 13)	- 1,41325 0922(- 17)	3,62808 1659(05)	9,75600 9184(- 02)
$6000 < T_g < 20000$									
O_2^-	2,52324 0016(08)	- 1,83321 1698(05)	5,38425 6926(01)	- 6,03326 7787(- 03)	3,61491 5688(- 07)	- 1,09555 6105(- 11)	1,33645 1320(- 16)	0,00000 0000	- 4,26634 3937(02)
$200 < T_g < 1000$									
	6,98995 7641(04)	- 7,12535 3674(02)	3,33732 6819	9,48083 1076(- 03)	- 1,41079 9718(- 05)	9,69633 1683(- 09)	- 2,58742 4003(- 12)	- 5,37826 8515(03)	- 4,68515 7289
$1000 < T_g < 6000$									
O_3^-	3,27402 7661(05)	- 1,40376 6396(03)	6,17551 2929	3,51327 1500(- 04)	- 3,42666 9945(- 07)	7,25355 2459(- 11)	- 4,64073 7748(- 15)	- 1,25904 1385(03)	- 2,00462 2554(01)
$6000 < T_g < 20000$									
	6,73969 7872(08)	- 4,21768 9895(05)	1,05592 5547(02)	- 1,14105 6187(- 02)	6,58655 8785(- 07)	- 1,94236 2230(- 11)	2,31885 6639(- 16)	0,00000 0000	- 8,88042 3554(02)

Annexe 4.14 | Enthalpies de formation

Espèce	$\Delta_f H_s^0$	Espèce	$\Delta_f H_s^0$	Espèce	$\Delta_f H_s^0$
H	$2,17998 \times 10^5$	H_2^+	$1,49467 \times 10^6$	O_2^-	$-4,8027 \times 10^4$
H_2	0	H_3^+	$1,10670 \times 10^6$	O_3^-	$-6,0840 \times 10^4$
H_2O	0 ($-2,41826 \times 10^5$)	H_2O^+	$9,81601 \times 10^5$	OH^-	$-1,45256 \times 10^5$
HO_2	$1,2020 \times 10^4$	H_3O^+	$5,98 \times 10^5$	$H(n=2)$	$1,20118 \times 10^6$
H_2O_2	$-1,35880 \times 10^5$	O^+	$1,56879 \times 10^6$	$H(n=3)$	$1,38354 \times 10^6$
O	$2,49175 \times 10^5$	O_2^+	$1,17183 \times 10^6$	$O(^1D)$	$4,38386 \times 10^5$
O_2	0	O_4^+	$1,77242 \times 10^4$	$O(^1S)$	$6,52483 \times 10^5$
O_3	$1,41734 \times 10^5$	OH^{++}	$1,29921 \times 10^6$	$O_2(a)$	$9,45556 \times 10^4$
OH	$3,7278 \times 10^4$	H^-	$1,39031 \times 10^5$	$O_2(b)$	$1,56982 \times 10^5$
H^+	$1,53624 \times 10^6$	O^-	$1,01846 \times 10^5$	$OH(A)$	$4,28044 \times 10^5$

ANNEXE 4-14 | Enthalpies de formation (J/mol). L'enthalpie de formation de H_2O est prise égale à 0 car c'est l'espèce de référence, sa valeur est donnée à titre indicatif. L'enthalpie standard de formation des espèces excitées est calculée en partant de la valeur des espèces neutres à laquelle on ajoute l'énergie du niveau excité.

Annexe 4.15 | Liste des réactions directes et des constantes de réaction associées

N°	Réaction	Constante de réaction ^(b)	Ref
1	$e^- + H \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)^{(a)}$	[157], [286]
2	$e^- + H(n=2) \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [286] ^c
3	$e^- + H(n=3) \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [286] ^c
4	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[157], [287]
5	$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [269]
6	$e^- + O \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[157], [288]
7	$e^- + O(^1D) \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [288] ^c
8	$e^- + O(^1S) \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [288] ^c
9	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[157], [289]
10	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[157], [290] ^c
11	$e^- + O_2(b) \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[157], [290] ^c
12	$e^- + OH \rightarrow OH^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [291]
13	$e^- + OH(A) \rightarrow OH^+ + e^- + e^-$	$f(T_e)$	[164], [291] ^c
14	$e^- + H_2 \rightarrow H + H + e^-$	$f(T_e)$	[164], [292]
15	$e^- + H_2 \rightarrow H(n=2) + H + e^-$	$f(T_e)$	[157], [293]
16	$e^- + H_2 \rightarrow H(n=3) + H + e^-$	$f(T_e)$	[157], [293]
17	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$	$f(T_e)$	[164], [294]
18	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH(A) + e^-$	$f(T_e)$	[164], [269]
19	$e^- + H \rightarrow H(n=2) + e^-$	$f(T_e)$	[164], [292]
20	$e^- + H \rightarrow H(n=3) + e^-$	$f(T_e)$	[164], [292]
21	$e^- + H(n=2) \rightarrow e^- + H(n=3)$	$f(T_e)$	[164], [295]
22	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1S) + e^-$	$f(T_e)$	[164], [269]
23	$e^- + H_2 \rightarrow H^- + H$	$f(T_e)$	[164], [296]
24	$e^- + H_2^+ \rightarrow H + H$	$f(T_e)$	[297]
25	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O^-$	$f(T_e)$	[164], [269]
26	$e^- + H_2O \rightarrow OH + H^-$	$f(T_e)$	[164], [269]
27	$e^- + H_2O \rightarrow OH^- + H$	$f(T_e)$	[164], [269]
28	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H + H + O$	$4,90 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,50}$	[139], [157] ^d
29	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H + OH$	$1,38 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,50}$	[139], [157] ^d

30	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H_2 + O$	$6,27 \times 10^{-09} \times T_e^{-0,50}$	[139], [157] ^d
31	$e^- + H_2O_2 \rightarrow H + HO_2 + e^-$	$3,100 \times 10^{-11}$	[164], [298] ^e
32	$e^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O^-$	$1,57 \times 10^{-10} \times T_e^{-0,55}$	[164], [299]
33	$e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	$2,70 \times 10^{-10} \times T_e^{-0,50}$	[164], [299]
34	$e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + e^-$	$2,360 \times 10^{-09}$	[164], [300] ^f
35	$e^- + H_3^+ \rightarrow H + H + H$	$4,15 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,40}$	[164], [292]
36	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=2) + H_2$	$4,15 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,40}$	[164], [292]
37	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H + H + OH$	$6,00 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,70}$	[157], [301] ^g
38	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + O + H$	$1,30 \times 10^{-09} \times T_e^{-0,70}$	[157], [301] ^g
39	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + OH$	$1,40 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,70}$	[157], [301] ^g
40	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + H$	$2,50 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,70}$	[157], [301] ^g
41	$e^- + HO_2 \rightarrow H + O_2 + e^-$	$3,100 \times 10^{-09}$	[164], [300]
42	$e^- + HO_2 \rightarrow OH + O + e^-$	$1,670 \times 10^{-09}$	[164], [300]
43	$e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$	$f(T_e)$	[157], [302]
44	$e^- + O_2(a) \rightarrow O + O + e^-$	$f(T_e)$	[157], [303] ^c
45	$e^- + O_2(b) \rightarrow O + O + e^-$	$f(T_e)$	[157], [303] ^c
46	$e^- + O + O_2 \rightarrow O^- + O_2$	$1,000 \times 10^{-31}$	[164], [304]
47	$e^- + O \rightarrow O(^1D) + e^-$	$f(T_e)$	[157], [288]
48	$e^- + O \rightarrow O(^1S) + e^-$	$f(T_e)$	[157], [288]
49	$e^- + O_2 \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	$f(T_e)$	[164], [259]
50	$e^- + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	$f(T_e)$	[259] ^c
51	$e^- + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	$f(T_e)$	[259] ^c
52	$e^- + O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2$	$6,00 \times 10^{-27} \times (T_e/300)^{-1,50}$	[164], [305]
53	$e^- + O_2 \rightarrow O^- + O$	$f(T_e)$	[157], [289]
54	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(a) + e^-$	$f(T_e)$	[157], [289]
55	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(b) + e^-$	$f(T_e)$	[157], [289]
56	$e^- + O_2(a) \rightarrow O^- + O$	$f(T_e)$	[157], [306]
57	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + e^-$	$f(T_e)$	[157], [307]
58	$e^- + O_2(b) \rightarrow O^- + O$	$f(T_e)$	[157]
59	$e^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$6,00 \times 10^{-27} \times (T_e/300)^{-1,50}$	[157], [305]
60	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O$	$1,20 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,70}$	[164], [168]
61	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O(^1D)$	$8,88 \times 10^{-09} \times T_e^{-0,70}$	[164], [308]
62	$e^- + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	$6,87 \times 10^{-09} \times T_e^{-0,70}$	[164], [304]

63	$e^- + O_3 \rightarrow O + O_2^-$	$f(T_e)$	[164], [309]
64	$e^- + O_3 \rightarrow O^- + O_2$	$f(T_e)$	[164], [309]
65	$e^- + O_3 \rightarrow O + O_2 + e^-$	$5,880 \times 10^{-09}$	[164], [300]
66	$e^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$7,12 \times 10^{-08} \times T_e^{-0,50}$	[157], [305]
67	$e^- + OH \rightarrow O + H + e^-$	$f(T_e)$	[164], [265]
68	$e^- + OH \rightarrow OH(A) + e^-$	$f(T_e)$	[164], [291]
69	$e^- + OH(A) \rightarrow O + H + e^-$	$f(T_e)$	[164], [265] ^c
70	$e^- + OH^+ \rightarrow O + H$	$6,03 \times 10^{-09} \times T_e^{-0,50}$	[164], [310]
71	$H + H + H \rightarrow H + H_2$	$8,820 \times 10^{-33}$	[164], [272]
72	$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$	$2,76 \times 10^{-31} \times (T_g/300)^{-0,60}$	[164], [272]
73	$H + H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$	$2,76 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-1,00}$	[164], [272]
74	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$6,04 \times 10^{-33} \times (T_g/298)^{-1,00}$	[143], [164]
75	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	$6,82 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{1,60} \times \exp(-9,72 \times 10^0 / T_g)$	[143], [164]
76	$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$	$4,800 \times 10^{-09}$	[164], [311]
77	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$6,56 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{1,48} \times \exp(-6,09 \times 10^0 / T_g)$	[164], [312]
78	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^1D)$	$3,29 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{1,55} \times \exp(8,06 \times 10^0 / T_g)$	[164], [312]
79	$H + O(^1D) + M \rightarrow OH + M$	$4,36 \times 10^{-32} \times (T_g/298)^{-1,00}$	[140], [164] ^h
80	$H + O(^1S) + M \rightarrow OH + M$	$4,36 \times 10^{-32} \times (T_g/298)^{-1,00}$	[140], [164] ^h
81	$H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	$k_0 = 7,30 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-1,30}$ $k_{inf} = 3,20 \times 10^{-12} \times T_g^{0,56} + 2,90 \times 10^{-06} \times T_g^{-1,70}$ $F_{cent} = 0,57$	[145], [164] ^j
82	$H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$	$k_0 = 1,00 \times 10^{-28} \times (T_g/300)^{-1,00}$ $k_{inf} = 3,20 \times 10^{-12} \times T_g^{0,56} + 2,90 \times 10^{-06} \times T_g^{-1,70}$ $F_{cent} = 0,81$	[145], [164]
83	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_0 = 1,57 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-1,09}$ $k_{inf} = 3,20 \times 10^{-12} \times T_g^{0,56} + 2,90 \times 10^{-06} \times T_g^{-1,70}$ $F_{cent} = 0,56$	[164], [313] ⁱ
84	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e^-$	$1,200 \times 10^{-09}$	[164], [314]
85	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	$1,62 \times 10^{-10} \times \exp(-6,21 \times 10^0 / RT_g)$	[144], [161]
86	$H + O_2(a) \rightarrow OH + O$	$1,83 \times 10^{-13} \times \exp(-1,55 \times 10^0 / RT_g)$	[164], [315]
87	$H + O_3 \rightarrow O + HO_2$	$7,510 \times 10^{-13}$	[164], [316]
88	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$2,72 \times 10^{-11} \times (T_g/298)^{0,75}$	[164], [317]

89	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$4,43 \times 10^{-26} \times T_g^{-2,00}$	[145], [164]
90	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,90 \times 10^{-25} \times T_g^{-2,00}$	[145], [164]
91	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$6,87 \times 10^{-31} \times (T_g/298)^{-2,00}$	[140], [164]
92	$\text{H} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,10 \times 10^{-26} \times T_g^{-2,00}$	[145], [164] ^j
93	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	$6,86 \times 10^{-14} \times (T_g/298)^{2,80} \times \exp(-1,95 \times 10^3/T_g)$	[140], [161]
94	$\text{H} + \text{OH(A)} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$6,87 \times 10^{-31} \times (T_g/298)^{-2,00}$	[140], [164] ^k
95	$\text{H} + \text{OH(A)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	$3,32 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [318]
96	$\text{H}(n=2) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}$	$2,100 \times 10^{-11}$	[164], [319]
97	$\text{H}(n=2) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$	$1,000 \times 10^{-13}$	[1], [157]
98	$\text{H}(n=3) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$	$1,990 \times 10^{-09}$	[164], [320]
99	$\text{H}(n=3) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{e}^-$	$4,83 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[15], [164]
100	$\text{H}(n=3) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$1,100 \times 10^{-08}$	[164], [320]
101	$\text{H}(n=3) + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$2,600 \times 10^{-09}$	[164], [320]
102	$\text{H}^+ + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{M}$	$1,000 \times 10^{-34}$	[164], [298]
103	$\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}(n=2) + \text{H}$	$9,00 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{0,83}$	[164], [309]
104	$\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}(n=3) + \text{H}$	$1,80 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [309]
105	$\text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2$	$3,10 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [321]
106	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$	$6,90 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [322]
107	$\text{H}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{H} + \text{O}$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
108	$\text{H}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{H}$	$6,86 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,26} \times \exp(-2,24 \times 10^2/T_g)$	[164], [323]
109	$\text{H}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
110	$\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}$	$2,000 \times 10^{-09}$	[164], [322]
111	$\text{H}^+ + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[164], [305]
112	$\text{H}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$	$2,10 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [324]
113	$\text{H}_2 + \text{OH(A)} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$7,47 \times 10^{-12} \times T_g^{0,50}$	[164], [318]
114	$\text{H}_2^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [321]
115	$\text{H}_2^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2$	$6,390 \times 10^{-10}$	[164], [321]
116	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$2,100 \times 10^{-09}$	[164], [321]
117	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2$	$3,90 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [325]
118	$\text{H}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$	$3,40 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [325]
119	$\text{H}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]

120	$\text{H}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$	$1,500 \times 10^{-09}$	[164], [324]
121	$\text{H}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
122	$\text{H}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2$	$8,000 \times 10^{-10}$	[164], [325]
123	$\text{H}_2^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,000 \times 10^{-07}$	[164], [305]
124	$\text{H}_2^+ + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$	$7,60 \times 10^{-10} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [324]
125	$\text{H}_2^+ + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}_2$	$7,60 \times 10^{-10} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [324]
126	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \times 10^{-07} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
127	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$	$1,300 \times 10^{-09}$	[164], [326]
128	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	$1,850 \times 10^{-09}$	[164], [259]
129	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (\text{T}_g/300)^{-2,50}$	[164], [305]
130	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \times 10^{-07} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
131	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2$	$5,500 \times 10^{-11}$	[164], [315]
132	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
133	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^+$	$3,300 \times 10^{-10}$	[164], [259]
134	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (\text{T}_g/300)^{-2,50}$	[164], [305]
135	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,00 \times 10^{-07} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
136	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}$	$6,90 \times 10^{-10} \times (\text{T}_g/300)^{-0,50}$	[164], [324]
137	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$8,00 \times 10^{-11} \times \exp(-3,33 \times 10^4 / \text{RT}_g)$	[140], [161]
138	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$4,01 \times 10^{-11} \times \exp(-1,66 \times 10^4 / \text{RT}_g)$	[140], [161]
139	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_0 = 2,97 \times 10^{-30} \times (\text{T}_g/300)^{-2,87}$ $k_{\text{inf}} = 3,76 \times 10^{-11} \times (298/\text{T}_g)^{0,47} + ,1,30 \times 10^{-11}$ $\times (\text{T}_g/298)^{0,74}$ $F_{\text{cent}} = 0,51$	[327]
140	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_0 = 3,06 \times 10^{-30} \times (\text{T}_g/300)^{-2,77}$ $k_{\text{inf}} = 3,76 \times 10^{-11} \times (298/\text{T}_g)^{0,47} + ,1,30 \times 10^{-11}$ $\times (\text{T}_g/298)^{0,74}$ $F_{\text{cent}} = 0,51$	[327]
141	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_0 = 9,00 \times 10^{-31} \times (\text{T}_g/300)^{-3,20}$ $k_{\text{inf}} = 3,76 \times 10^{-11} \times (298/\text{T}_g)^{0,47} + ,1,30 \times 10^{-11}$ $\times (\text{T}_g/298)^{0,74}$ $F_{\text{cent}} = 0,37$	[327]
142	$\text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_0 = 7,11 \times 10^{-31} \times (\text{T}_g/300)^{-3,20}$ $k_{\text{inf}} = 3,76 \times 10^{-11} \times (298/\text{T}_g)^{0,47} + ,1,30 \times 10^{-11}$ $\times (\text{T}_g/298)^{0,74}$ $F_{\text{cent}} = 0,42$	[327]
143	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$1,42 \times 10^{-12} \times (\text{T}_g/298)^{2,00} \times \exp(-1,66 \times 10^4 / \text{T}_g)$	[140], [164]
144	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,91 \times 10^{-12} \times \exp(-1,33 \times 10^3 / \text{RT}_g)$	[145], [161]

145	$H_3^+ + H^- \rightarrow H_2 + H_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[15], [164]
146	$H_3^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2$	$5,90 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [328]
147	$H_3^+ + O^- \rightarrow OH + H_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
148	$H_3^+ + O \rightarrow OH^+ + H_2$	$8,400 \times 10^{-10}$	[164], [329]
149	$H_3^+ + O_2^- \rightarrow OH + H_2O$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
150	$H_3^+ + OH^- \rightarrow H_2 + H_2O$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
151	$H_3^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H_2$	$1,30 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [324]
152	$H_3O^+ + H^- \rightarrow H_2 + H_2O$	$2,30 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [310]
153	$H_3O^+ + H^- \rightarrow OH + H_2 + H$	$2,30 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [310]
154	$H_3O^+ + O^- \rightarrow H_2O + OH$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
155	$H_3O^+ + O_2^- \rightarrow H_2O + H + O_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
156	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$	$4,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [309]
157	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$5,56 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{1,72} \times \exp(5,82 \times 10^{02}/T_g)$	[164], [312]
158	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	$2,81 \times 10^{-10} \times \exp(-3,66 \times 10^{03}/RT_g)$	[140], [161]
159	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$7,00 \times 10^{-10} \times \exp(-6,30 \times 10^{03}/Tg) + 2,20 \times 10^{-13} \times \exp(8,20 \times 10^{02}/Tg)$	[145]
160	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$2,91 \times 10^{-11} \times \exp(1,66 \times 10^{03}/RT_g)$	[140], [164]
161	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	$1,97 \times 10^{-16} \times (T_g/298)^{4,57} \times \exp(5,76 \times 10^{03}/T_g)$	[164], [261]
162	$O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + OH$	$7,72 \times 10^{-12} \times \exp(-3,10 \times 10^{05}/RT_g)$	[164], [330]
163	$O + H + M \rightarrow OH + M$	$1,30 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{-1,00}$	[140], [164]
164	$O^- + H \rightarrow OH + e^-$	$5,000 \times 10^{-10}$	[164], [324]
165	$O^- + H_2 \rightarrow OH^- + H$	$3,000 \times 10^{-11}$	[164], [310]
166	$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	$6,68 \times 10^{-13} \times (T_g/298)^{2,60} \times \exp(-7,64 \times 10^{03}/T_g)$	[161], [301]
167	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$1,400 \times 10^{-09}$	[164], [331]
168	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$1,70 \times 10^{-32} \times T_g^{-0,50}$	[157], [332]
169	$O + O + M \rightarrow O_2(a) + M$	$6,93 \times 10^{-35} \times (T_g/300)^{-0,63}$	[157], [168]
170	$O + O + M \rightarrow O_2(b) + M$	$6,93 \times 10^{-35} \times (T_g/300)^{-0,63}$	[157] ^l
171	$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$1,44 \times 10^{-32} \times (T_g/300)^{-0,41}$	[157], [333]
172	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$4,14 \times 10^{-32} \times (T_g/300)^{-0,41}$	[157], [333]
173	$O + O + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$3,58 \times 10^{-34} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(7,48 \times 10^{03}/T_g)$	[157], [333]
174	$O + O(^1D) + M \rightarrow O_2 + M$	$9,900 \times 10^{-33}$	[157], [334]

175	$O + O(^1D) \rightarrow O + O$	$8,000 \times 10^{-12}$	[164], [304]
176	$O + O(^1S) \rightarrow O + O$	$5,00 \times 10^{-11} \times \exp(-3,00 \times 10^{02}/RT_g)$	[164], [335] ^m
177	$O + O(^1S) \rightarrow O(^1D) + O$	$5,00 \times 10^{-11} \times \exp(-3,00 \times 10^{02}/RT_g)$	[164], [335]
178	$O + O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2$	$1,000 \times 10^{-29}$	[157], [308]
179	$O + O_2 + H_2 \rightarrow O_3 + H_2$	$1,30 \times 10^{-34} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(6,63 \times 10^{02}/T_g)$	[157], [336]
180	$O + O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + H_2O$	$3,20 \times 10^{-34} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(6,63 \times 10^{02}/T_g)$	[157], [336]
181	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6,00 \times 10^{-34} \times (T_g/300)^{-2,80}$	[157], [261]
182	$O^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	$1,10 \times 10^{-30} \times (T_g/300)^{-1,00}$	[157], [305]
183	$O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	$1,30 \times 10^{-34} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(6,63 \times 10^{02}/T_g)$	[157], [336]
184	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$1,50 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,55}$	[164], [168]
185	$O + O_2(a) \rightarrow O_2 + O$	$7,000 \times 10^{-16}$	[164], [305]
186	$O^- + O_2(a) \rightarrow O_2^- + O$	$1,10 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [337]
187	$O^- + O_2(a) \rightarrow O_3 + e^-$	$3,00 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
188	$O^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O + e^-$	$6,90 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
189	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [308]
190	$O^- + O_3 \rightarrow O + O_3^-$	$5,300 \times 10^{-10}$	[157], [305]
191	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,23 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{0,75} \times \exp(-1,58 \times 10^{03}/T_g)$	[157], [317]
192	$O + O_3^- \rightarrow O_2^- + O_2$	$3,200 \times 10^{-10}$	[157], [338]
193	$O^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O_2$	$1,02 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
194	$O + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	$3,000 \times 10^{-10}$	[157], [305]
195	$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	$3,01 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
196	$O^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
197	$O^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
198	$O + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2^+$	$3,000 \times 10^{-10}$	[157], [305]
199	$O + OH(A) \rightarrow H + O_2$	$2,49 \times 10^{-12} \times T_g^{0,50}$	[164], [318]
200	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	$1,100 \times 10^{-10}$	[164], [261]
201	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	$2,200 \times 10^{-12}$	[164], [262]
202	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	$1,200 \times 10^{-11}$	[164], [262]
203	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$1,62 \times 10^{-10} \times \exp(5,40 \times 10^{02}/RT_g)$	[164], [339]
204	$O(^1D) + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$2,800 \times 10^{-10}$	[164], [335]

205	$O(^1D) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$2,91 \times 10^{-11} \times \exp(1,66 \times 10^3 / RT_g)$	[140], [164] ^h
206	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$4,80 \times 10^{-12} \times \exp(6,70 \times 10^1 / RT_g)$	[164], [340]
207	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	$1,60 \times 10^{-12} \times \exp(6,70 \times 10^1 / RT_g)$	[164], [168]
208	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(b)$	$2,60 \times 10^{-11} \times \exp(5,57 \times 10^2 / RT_g)$	[164], [304]
209	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$2,400 \times 10^{-10}$	[157], [261]
210	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$1,200 \times 10^{-10}$	[157], [341]
211	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2$	$2,650 \times 10^{-10}$	[157]
212	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_2$	$7,200 \times 10^{-12}$	[157], [342]
213	$O(^1D) + OH \rightarrow H + O_2$	$4,55 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{0,40} \times \exp(3,09 \times 10^3 / T_g)$	[164], [343] ^h
214	$O(^1S) + H_2 \rightarrow OH + H$	$2,600 \times 10^{-16}$	[141], [164]
215	$O(^1S) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	$5,000 \times 10^{-12}$	[164], [344] ⁿ
216	$O(^1S) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	$4,500 \times 10^{-11}$	[164], [344] ⁿ
217	$O(^1S) + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2O$	$1,500 \times 10^{-10}$	[164], [344] ⁿ
218	$O(^1S) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$3,000 \times 10^{-10}$	[164], [344] ⁿ
219	$O(^1S) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$2,91 \times 10^{-11} \times \exp(1,66 \times 10^3 / RT_g)$	[140], [164] ^h
220	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$4,30 \times 10^{-12} \times \exp(-8,50 \times 10^2 / RT_g)$	[164], [305]
221	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	$3,20 \times 10^{-12} \times \exp(-8,50 \times 10^2 / RT_g)$	[164], [168]
222	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$5,800 \times 10^{-10}$	[164], [305]
223	$O(^1S) + OH \rightarrow H + O_2$	$4,55 \times 10^{-12} \times (T_g/298)^{0,40} \times \exp(3,09 \times 10^3 / T_g)$	[164], [343] ^h
224	$O^+ + H^- \rightarrow H + O$	$7,51 \times 10^{-08} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [345]
225	$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$	$1,620 \times 10^{-09}$	[164], [259]
226	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	$2,600 \times 10^{-09}$	[141], [164]
227	$O^+ + O + M \rightarrow O_2^+ + M$	$1,00 \times 10^{-29} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
228	$O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [308]
229	$O^+ + O^- \rightarrow O + O$	$2,70 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[157], [346]
230	$O^+ + O^- \rightarrow O + O(^1D)$	$4,90 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [337]
231	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
232	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
233	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
234	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O_2$	$2,70 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[157], [337]
235	$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$	$2,00 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{-0,40}$	[157], [347]
236	$O^+ + O_2(a) \rightarrow O + O_2^+$	$2,100 \times 10^{-11}$	[157], [346]

237	$O^+ + O_2(b) \rightarrow O + O_2^+$	$2,100 \times 10^{-11}$	[157], [346]
238	$O^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
239	$O^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
240	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^+$	$1,000 \times 10^{-10}$	[157], [308]
241	$O^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + O$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[157], [305]
242	$O^+ + OH^- \rightarrow HO_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
243	$O^+ + OH \rightarrow O_2^+ + H$	$3,600 \times 10^{-10}$	[164], [315]
244	$O^+ + OH \rightarrow OH^+ + O$	$3,300 \times 10^{-10}$	[164], [315]
245	$O_2^- + H \rightarrow HO_2 + e^-$	$1,500 \times 10^{-09}$	[164], [348]
246	$O_2^- + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O + e^-$	$5,00 \times 10^{-09} \times \exp(-5,00 \times 10^{03}/RT_g)$	[164], [259]
247	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	$2,70 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50} \times \exp(-5,59 \times 10^{03}/T_g)$	[157], [305]
248	$O_2^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	$2,00 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
249	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O_3 + O$	$2,95 \times 10^{-21} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [168]
250	$O_2^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	$2,00 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [305]
251	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	$2,40 \times 10^{-30} \times (T_g/300)^{-3,20}$	[157], [305]
252	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	$4,000 \times 10^{-10}$	[157], [305]
253	$O_2^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
254	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
255	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
256	$O_2^- + OH \rightarrow OH^- + O_2$	$1,000 \times 10^{-10}$	[164], [349]
257	$O_2 + OH(A) \rightarrow O_2 + OH$	$7,50 \times 10^{-11} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [318]
258	$O_2(a) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$1,500 \times 10^{-18}$	[164], [350]
259	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	$3,000 \times 10^{-18}$	[164], [351]
260	$O_2(a) + HO_2 \rightarrow OH + O + O_2$	$1,660 \times 10^{-11}$	[164], [315]
261	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$3,01 \times 10^{-18} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(-1,66 \times 10^{03}/T_g)$	[157], [341]
262	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2$	$9,00 \times 10^{-17} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(-5,60 \times 10^{02}/T_g)$	[141], [157]
263	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2$	$1,80 \times 10^{-19} \times (T_g/300)^{3,80} \times \exp(7,00 \times 10^{02}/T_g)$	[157], [346]
264	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$5,20 \times 10^{-11} \times \exp(-2,84 \times 10^{03}/RT_g)$	[141], [164]
265	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$6,00 \times 10^{-18} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(-2,00 \times 10^{02}/T_g)$	[157], [336]
266	$O_2(a) + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2^+ + O_2$	$1,000 \times 10^{-10}$	[157], [305]

267	$O_2(b) + H \rightarrow O_2 + H$	$8,00 \times 10^{-15} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157]
268	$O_2(b) + H \rightarrow O_2(a) + H$	$7,20 \times 10^{-14} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [168]
269	$O_2(b) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$7,900 \times 10^{-13}$	[164], [351]
270	$O_2(b) + H_2 \rightarrow O_2(a) + H_2$	$4,90 \times 10^{-15} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(-2,53 \times 10^2/T_g)$	[157], [305]
271	$O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	$6,700 \times 10^{-12}$	[164], [351]
272	$O_2(b) + H_2O \rightarrow O_2(a) + H_2O$	$4,52 \times 10^{-12} \times \exp(7,40 \times 10^2/RT_g)$	[157], [352]
273	$O_2(b) + O \rightarrow O_2 + O$	$8,00 \times 10^{-15} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [340]
274	$O_2(b) + O \rightarrow O_2(a) + O$	$7,20 \times 10^{-14} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [340]
275	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$4,00 \times 10^{-18} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [168]
276	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	$3,60 \times 10^{-17} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [168]
277	$O_2(b) + O_2(b) \rightarrow O_2(a) + O_2$	$3,60 \times 10^{-17} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(-5,00 \times 10^0/T_g)$	[157], [168]
278	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$7,33 \times 10^{-12} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [353]
279	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2 + O$	$1,000 \times 10^{-14}$	[157]
280	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_3$	$7,33 \times 10^{-12} \times (T_g/300)^{0,50}$	[157], [353]
281	$O_2(b) + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2^+ + O_2$	$1,000 \times 10^{-10}$	[157], [305]
282	$O_2^+ + H^- \rightarrow H + O_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
283	$O_2^+ + O^- \rightarrow O_2 + O$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [259]
284	$O_2^+ + O(^1D) \rightarrow O_2(a) + O^+$	$1,00 \times 10^{-12} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [337]
285	$O_2^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$1,00 \times 10^{-24} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
286	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
287	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O + O$	$1,01 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [337]
288	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2$	$1,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[157], [305]
289	$O_2^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
290	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O + O + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
291	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
292	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + O_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[157], [305]
293	$O_2^+ + OH^- \rightarrow OH + O_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
294	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$7,47 \times 10^{-12} \times (T_g/300)^{0,00} \times \exp(-9,31 \times 10^3/T_g)$	[157]
295	$O_3^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O + O_2$	$2,00 \times 10^{-25} \times (T_g/300)^{-2,50}$	[157], [305]
296	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]
297	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2 + O_2$	$1,000 \times 10^{-07}$	[157], [305]

298	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$3,76 \times 10^{-13} \times (T_g/298)^{1,99} \times \exp(-5,02 \times 10^3/T_g)$	[164], [354]
299	$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e^-$	$2,000 \times 10^{-10}$	[164], [348]
300	$OH + OH \rightarrow O + O + H + H$	$4,09 \times 10^{-09} \times \exp(-4,16 \times 10^5/RT_g)$	[161]
301	$OH + OH(A) \rightarrow H_2O + O$	$5,10 \times 10^{-12} \times \exp(-T_g/1,90 \times 10^2) + 5,19 \times 10^{-13} \times (T_g/300)$	[164], [355] ^k
302	$OH(A) + H_2O \rightarrow H_2O + OH$	$4,90 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [318]
303	$OH(A) + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2,930 \times 10^{-10}$	[164], [356]
304	$OH^+ + H^- \rightarrow H_2O$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
305	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + H$	$1,300 \times 10^{-09}$	[164], [315]
306	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + OH$	$1,500 \times 10^{-09}$	[164], [334]
307	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O$	$1,300 \times 10^{-09}$	[164], [357]
308	$OH^+ + O^- \rightarrow HO_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
309	$OH^+ + O \rightarrow O_2^+ + H$	$7,100 \times 10^{-10}$	[164], [324]
310	$OH^+ + O_2^- \rightarrow OH + O_2$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
311	$OH^+ + O_2 \rightarrow OH + O_2^+$	$3,800 \times 10^{-10}$	[164], [259]
312	$OH^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + O$	$7,000 \times 10^{-10}$	[164], [315]
313	$OH^+ + OH^- \rightarrow OH + OH$	$2,00 \times 10^{-07} \times (T_g/300)^{-0,50}$	[164], [305]
314	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1D) + e^-$	$f(T_e)$	[269]
315	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H^+ + OH$	$f(T_e)$	[269]
316	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H_2^+ + O$	$f(T_e)$	[269]
317	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + O^+ + H_2$	$f(T_e)$	[269]
318	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + OH^+ + H$	$f(T_e)$	[269]

^(a) $f(T_e)$ indique que la constante de réaction est calculée à partir de la FDEE Maxwellienne en utilisant les sections efficaces indiquées en référence.

^(b) Les constantes de réaction sont données en s^{-1} pour les réactions d'ordre 1, en $cm^3.s^{-1}$ pour les réactions d'ordre 2 et en $cm^6.s^{-1}$ pour les réactions d'ordre 3. T_e et T_g sont tous les deux donnés en K.

^(c) Section efficace estimée en translatant le seuil de la réaction par la valeur de l'énergie du niveau de l'espèce excitée.

^(d) Prise en compte du rapport d'embranchement de 0,09 pour $O+H_2$, 0,71 pour $O+H+H$ et 0,20 pour $OH+H$ [358].

^(e) Section efficace calculée par la formule de Thompson-Gryzinski par manque de données.

^(f) Section efficace supposée identique à la dissociation par impact électronique de O_2 .

^(g) Prise en compte du rapport d'embranchement de 0,60 pour $H+H+OH$, 0,25 pour H_2O+H , 0,14 pour H_2+OH et 0,01 pour H_2+O+H [359].

^(h) Constante de réaction estimée identique à la réaction avec O fondamental

⁽ⁱ⁾ F_{cent} supposés identiques à la réaction où $M=N_2$.

- (i) Constante de réaction supposée identique à la réaction où $M=N_2$.
- (k) Constante de réaction estimée identique à la réaction avec OH fondamental.
- (l) Constante de réaction supposée identique à $O+O+M \rightarrow O_2(a)+M$.
- (m) Constante de réaction supposée identique à la réaction $O+O(^1D) \rightarrow O+O$.
- (n) Prise en compte du rapport d'embranchement de 0,01 pour $H_2 + O_2$, 0,09 pour $O+H_2O$, 0,30 pour $O(^1D)+H_2O$ et 0,60 pour $OH+OH$.

Annexe 4.16 | Liste des réactions inverses et des constantes de réaction associées

N°	Reaction	Constante de reaction ^{(a),(b)}	Ref
1	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H$	Saha ionisation	
2	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H(n=2)$	Saha ionisation	
3	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H(n=3)$	Saha ionisation	
4	$e^- + e^- + H_2^+ \rightarrow e^- + H_2$	Saha ionisation	
5	$e^- + e^- + H_2O^+ \rightarrow e^- + H_2O$	Saha ionisation	
6	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O$	Saha ionisation	
7	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O(^1D)$	Saha ionisation	
8	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O(^1S)$	Saha ionisation	
9	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2$	Saha ionisation	
10	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2(a)$	Saha ionisation	
11	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2(b)$	Saha ionisation	
12	$e^- + e^- + OH^+ \rightarrow e^- + OH$	Saha ionisation	
13	$e^- + e^- + OH^+ \rightarrow e^- + OH(A)$	Saha ionisation	
14	$e^- + H + H \rightarrow e^- + H_2$	Saha dissociation	
15	$e^- + H + H(n=2) \rightarrow e^- + H_2$	Saha dissociation	
16	$e^- + H + H(n=3) \rightarrow e^- + H_2$	Saha dissociation	
17	$e^- + H + OH \rightarrow H_2O + e^-$	Saha dissociation	
18	$e^- + H + OH(A) \rightarrow H_2O + e^-$	Saha dissociation	
19	$e^- + H(n=2) \rightarrow e^- + H$	Boltzmann-2T	
20	$e^- + H(n=3) \rightarrow e^- + H$	Boltzmann-2T	
21	$e^- + H(n=3) \rightarrow e^- + H(n=2)$	Boltzmann-2T	
22	$e^- + H_2 + O(^1S) \rightarrow e^- + H_2O$	Saha dissociation	
23	$H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$	$4,32 \times 10^{-09} \times (T_g/300)^{-0,39} \times \exp(-3,94 \times 10^{01}/T_g)$	[164], [360]
24	$H + H \rightarrow e^- + H_2^+$	Bilan général	
25	$O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e^-$	$6,00 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{-0,24}$	[164], [347]
26	$H^- + OH \rightarrow H_2O + e^-$	$1,000 \times 10^{-10}$	[164], [324]
27	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e^-$	$1,800 \times 10^{-09}$	[164], [348]
28	$H + H + O \rightarrow e^- + H_2O^+$	Bilan général	
29	$H + OH \rightarrow e^- + H_2O^+$	Bilan général	

30	$H_2 + O \rightarrow e^- + H_2O^+$	Bilan général	
31	$e^- + HO_2 + H \rightarrow e^- + H_2O_2$	Saha dissociation	
32	$O^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + e^-$	Bilan général	
33	$OH^- + OH \rightarrow e^- + H_2O_2$	Bilan général	
34	$e^- + OH + OH \rightarrow e^- + H_2O_2$	Saha dissociation	
35	$H + H + H \rightarrow e^- + H_3^+$	Bilan général	
36	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	$4,83 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[15], [164]
37	$H + H + OH \rightarrow e^- + H_3O^+$	Bilan général	
38	$H_2 + O + H \rightarrow e^- + H_3O^+$	Bilan général	
39	$H_2 + OH \rightarrow e^- + H_3O^+$	Bilan général	
40	$H_2O + H \rightarrow e^- + H_3O^+$	Bilan général	
41	$e^- + O_2 + H \rightarrow e^- + HO_2$	Saha dissociation	
42	$e^- + OH + O \rightarrow e^- + HO_2$	Saha dissociation	
43	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2$	Saha dissociation	
44	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2(a)$	Saha dissociation	
45	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	Saha dissociation	
46	$O^- + O_2 \rightarrow e^- + O + O_2$	Bilan général	
47	$e^- + O(^1D) \rightarrow e^- + O$	Boltzmann-2T	
48	$e^- + O(^1S) \rightarrow e^- + O$	Boltzmann-2T	
49	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2$	Saha dissociation	
50	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2(a)$	Saha dissociation	
51	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	Saha dissociation	
52	$O + O_2 \rightarrow e^- + O^+ + O_2$	Saha ionisation	
53	$O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	$2,00 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
54	$e^- + O_2(a) \rightarrow e^- + O_2$	Boltzmann-2T	
55	$e^- + O_2(b) \rightarrow e^- + O_2$	Boltzmann-2T	
56	$O^- + O \rightarrow O_2(a) + e^-$	Constante non calculée ^(c)	
57	$e^- + O_2(b) \rightarrow e^- + O_2(a)$	Boltzmann-2T	
58	$O^- + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	Constante non calculée	
59	$O_2 + O_2 \rightarrow e^- + O_2^+ + O_2$	Saha ionisation	
60	$O + O \rightarrow e^- + O_2^+$	Bilan général	
61	$O + O(^1D) \rightarrow e^- + O_2^+$	Bilan général	
62	$O(^1D) + O(^1D) \rightarrow e^- + O_2^+$	Bilan général	

63	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e^-$	$1,50 \times 10^{-10} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
64	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e^-$	$5,00 \times 10^{-15} \times (T_g/300)^{0,50}$	[164], [168]
65	$e^- + O + O_2 \rightarrow e^- + O_3$	Saha dissociation	
66	$O_2 + O_2 \rightarrow e^- + O_4^+$	Constante non calculée	
67	$e^- + O + H \rightarrow e^- + OH$	Saha dissociation	
68	$e^- + OH(A) \rightarrow e^- + OH$	Boltzmann-2T	
69	$e^- + O + H \rightarrow e^- + OH(A)$	Saha dissociation	
70	$O + H \rightarrow e^- + OH^+$	Bilan général	
71	$H + H_2 \rightarrow H + H + H$	Saha dissociation	
72	$H_2 + H_2 \rightarrow H + H + H_2$	Saha dissociation	
73	$H_2 + H_2O \rightarrow H + H + H_2O$	Saha dissociation	
74	$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	Saha dissociation	
75	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	Bilan général	
76	$OH^- + H_2 \rightarrow H^- + H_2O$	Bilan général	
77	$H_2O + O \rightarrow H + HO_2$	Bilan général	
78	$H_2O + O(^1D) \rightarrow H + HO_2$	Bilan général	
79	$OH + M \rightarrow H + O(^1D) + M$	Saha dissociation	
80	$OH + M \rightarrow H + O(^1S) + M$	Saha dissociation	
81	$HO_2 + H_2 \rightarrow H + O_2 + H_2$	Saha dissociation	
82	$HO_2 + H_2O \rightarrow H + O_2 + H_2O$	Saha dissociation	
83	$HO_2 + O_2 \rightarrow H + O_2 + O_2$	Saha dissociation	
84	$e^- + HO_2 \rightarrow H^- + O_2$	Bilan général	
85	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	Bilan général	
86	$O + OH \rightarrow O_2(a) + H$	Bilan général	
87	$O + HO_2 \rightarrow H + O_3$	Bilan général	
88	$OH + O_2 \rightarrow H + O_3$	Bilan général	
89	$H_2O + H_2 \rightarrow H + OH + H_2$	$3,02 \times 10^{04} \times T_g^{-3,32} \times \exp(-6,08 \times 10^{04}/T_g)$	[361] ^(d)
90	$H_2O + H_2O \rightarrow OH + H + H_2O$	$1,67 \times 10^{02} \times T_g^{-2,44} \times \exp(-6,05 \times 10^{04}/T_g)$	[164], [361] ^(d)
91	$H_2O + M \rightarrow H + OH + M$	$1,01 \times 10^{04} \times T_g^{-3,32} \times \exp(-6,08 \times 10^{04}/T_g)$	[164], [361] ^(d)
92	$H_2O + O_2 \rightarrow H + OH + O_2$	$1,51 \times 10^{04} \times T_g^{-3,32} \times \exp(-6,08 \times 10^{04}/T_g)$	[164], [361] ^(d)
93	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	Bilan général	
94	$H_2O + M \rightarrow H + OH(A) + M$	Saha dissociation	

95	$H_2 + O \rightarrow H + OH(A)$	Bilan général
96	$H + H + H \rightarrow H(n=2) + H_2$	Bilan général
97	$H + H_2 \rightarrow H_2 + H(n=2)$	Boltzmann-2T
98	$H + H_2 \rightarrow H_2 + H(n=3)$	Boltzmann-2T
99	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=3) + H_2$	Bilan général
100	$H + H_2O \rightarrow H(n=3) + H_2O$	Boltzmann-2T
101	$H + O_2 \rightarrow H(n=3) + O_2$	Boltzmann-2T
102	$H_2^+ + M \rightarrow H^+ + H + M$	Saha dissociation
103	$H(n=2) + H \rightarrow H^+ + H^-$	Constante non calculée
104	$H(n=3) + H \rightarrow H^+ + H^-$	Constante non calculée
105	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2 + H_2$	Saha dissociation
106	$H_2O^+ + H \rightarrow H^+ + H_2O$	Bilan général
107	$H + O \rightarrow H^+ + O^-$	Constante non calculée
108	$O^+ + H \rightarrow H^+ + O$	Bilan général
109	$O_2^+ + H \rightarrow H^+ + O_2$	Bilan général
110	$H_2O + O_2 \rightarrow H^+ + OH^- + O_2$	Constante non calculée
111	$OH^+ + H \rightarrow H^+ + OH$	Bilan général
112	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH(A)$	Bilan général
113	$H + H_2 \rightarrow H_2^+ + H^-$	Constante non calculée
114	$H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$	Bilan général
115	$H_3^+ + H \rightarrow H_2^+ + H_2$	Bilan général
116	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H_2O$	Bilan général
117	$H_3O^+ + H \rightarrow H_2^+ + H_2O$	Bilan général
118	$OH^+ + H \rightarrow H_2^+ + O$	Bilan général
119	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2^+ + O_2^-$	Constante non calculée
120	$O_2^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + O_2$	Bilan général
121	$H_2O + H \rightarrow H_2^+ + OH^-$	Constante non calculée
122	$H_2O^+ + H \rightarrow H_2^+ + OH$	Bilan général
123	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + OH$	Bilan général
124	$H + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H^-$	Constante non calculée
125	$H_3O^+ + H \rightarrow H_2O^+ + H_2$	Bilan général
126	$H_3O^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H_2O$	Bilan général
127	$O + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + O^- + O_2$	Constante non calculée

128	$O + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O^-$	Constante non calculée	
129	$O_2^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + O$	Bilan général	
130	$H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + O_2^-$	Constante non calculée	
131	$H_2O + O_2^+ \rightarrow H_2O^+ + O_2$	Bilan général	
132	$OH + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + OH^- + O_2$	Constante non calculée	
133	$H_2O + OH \rightarrow H_2O^+ + OH^-$	Constante non calculée	
134	$H_3O^+ + O \rightarrow H_2O^+ + OH$	Bilan général	
135	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	Bilan général	
136	$OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H$	Bilan général	
137	$H_2O_2 + H_2O \rightarrow OH + OH + H_2O$	$k_0 = 2,65 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $k_{inf} = 2,65 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $F_{cent} = 0,51$	[327]
138	$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + H_2O_2$	$k_0 = 2,70 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $k_{inf} = 2,65 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $F_{cent} = 0,51$	[327]
139	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$k_0 = 5,20 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $k_{inf} = 2,65 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $F_{cent} = 0,43$	[327]
140	$H_2O_2 + O_2 \rightarrow OH + OH + O_2$	$k_0 = 4,11 \times 10^{-07} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $k_{inf} = 2,65 \times 10^{-06} \times (T_g/1000)^{-2,30} \times \exp(-2,453 \times 10^{01}/T_g)$ $F_{cent} = 0,42$	[327]
141	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O_2 + O$	Bilan général	
142	$HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH$	Bilan général	
143	$H_2 + H_2 \rightarrow H_3^+ + H^-$	Constante non calculée	
144	$H_3O^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2O$	Bilan général	
145	$OH + H_2 \rightarrow H_3^+ + O^-$	Constante non calculée	
146	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + O$	Bilan général	
147	$OH + H_2O \rightarrow H_3^+ + O_2^-$	Constante non calculée	
148	$H_2 + H_2O \rightarrow H_3^+ + OH^-$	Constante non calculée	
149	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + OH$	Bilan général	
150	$H_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H^-$	Constante non calculée	

151	$\text{OH} + \text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^-$	Constante non calculée	
152	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^-$	Constante non calculée	
153	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$	Constante non calculée	
154	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	Constante non calculée	
155	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	Bilan général	
156	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	Bilan général	
157	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	Bilan général	
158	$\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$	Bilan général	
159	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_3$	Bilan général	
160	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Bilan général	
161	$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$	Saha dissociation	
162	$e^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}$	$f(T_e)$	[265]
163	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2$	Bilan général	
164	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	Bilan général	
165	$\text{OH}^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	Bilan général	
166	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	Saha dissociation	
167	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	Saha dissociation	
168	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	Saha dissociation	
169	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	Saha dissociation	
170	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	Saha dissociation	
171	$\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_3$	Saha dissociation	
172	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + \text{M}$	Saha dissociation	
173	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D})$	Boltzmann-2T	
174	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{S})$	Boltzmann-2T	
175	$\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{S})$	Boltzmann-2T	
176	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^+ + \text{O}_2$	Saha dissociation	
177	$\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	Saha dissociation	
178	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Saha dissociation	
179	$\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	Saha dissociation	
180	$\text{O}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2 + \text{O}_2$	Saha dissociation	
181	$\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_3$	Saha dissociation	
182	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	Bilan général	
183	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{a})$	Boltzmann-2T	

184	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2(a)$	Bilan général
185	$e^- + O_3 \rightarrow O^- + O_2(a)$	Bilan général
186	$e^- + O + O_2 \rightarrow O^- + O_2(b)$	Bilan général
187	$O + O + O \rightarrow O^- + O_2^+$	Bilan général
188	$O + O_3^- \rightarrow O^- + O_3$	Bilan général
189	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$	Bilan général
190	$O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_3^-$	Bilan général
191	$O_2^- + O_2 \rightarrow O^- + O_3$	Bilan général
192	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O$	Bilan général
193	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O^- + O_3$	Bilan général
194	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O^- + O_4^+$	Constante non calculée
195	$O_3 + O_2^+ \rightarrow O_4^+ + O$	Constante non calculée
196	$H + O_2 \rightarrow O + OH(A)$	Bilan général
197	$OH + H \rightarrow O(^1D) + H_2$	Bilan général
198	$H_2 + O_2 \rightarrow O(^1D) + H_2O$	Bilan général
199	$O + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2O$	Boltzmann-2T
200	$OH + OH \rightarrow O(^1D) + H_2O$	Bilan général
201	$H_2O + O_2 \rightarrow O(^1D) + H_2O_2$	Bilan général
202	$OH + O_2 \rightarrow O(^1D) + HO_2$	Bilan général
203	$O + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	Boltzmann-2T
204	$O + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_2$	Bilan général
205	$O + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O_2$	Bilan général
206	$O_2 + O + O \rightarrow O(^1D) + O_3$	Bilan général
207	$O_2 + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_3$	Bilan général
208	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_3$	Bilan général
209	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_3$	Bilan général
210	$H + O_2 \rightarrow O(^1D) + OH$	Bilan général
211	$OH + H \rightarrow O(^1S) + H_2$	Bilan général
212	$H_2 + O_2 \rightarrow O(^1S) + H_2O$	Bilan général
213	$O + H_2O \rightarrow O(^1S) + H_2O$	Boltzmann-2T
214	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O(^1S) + H_2O$	Boltzmann-2T
215	$OH + OH \rightarrow O(^1S) + H_2O$	Bilan général
216	$OH + O_2 \rightarrow O(^1S) + HO_2$	Bilan général

217	$O + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_2$	Boltzmann-2T	
218	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_2$	Boltzmann-2T	
219	$O_2 + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_3$	Bilan général	
220	$H + O_2 \rightarrow O(^1S) + OH$	Bilan général	
221	$H + O \rightarrow O^+ + H^-$	Constante non calculée	
222	$OH^+ + H \rightarrow O^+ + H_2$	Bilan général	
223	$H_2O^+ + O \rightarrow O^+ + H_2O$	Bilan général	
224	$O_2^+ + M \rightarrow O^+ + O + M$	Saha dissociation	
225	$O + O + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + O_2$	Constante non calculée	
226	$O + O \rightarrow O^+ + O^-$	Constante non calculée	
227	$O + O(^1D) \rightarrow O^+ + O^-$	Constante non calculée	
228	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^- + O_2$	Constante non calculée	
229	$O_3 + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^- + O_2$	Constante non calculée	
230	$O + O + O \rightarrow O^+ + O_2^-$	Constante non calculée	
231	$O + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^-$	Constante non calculée	
232	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2$	Bilan général	
233	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2(a)$	Bilan général	
234	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2(b)$	Bilan général	
235	$O_3 + O + O_2 \rightarrow O^+ + O_3^- + O_2$	Constante non calculée	
236	$O_2 + O + O \rightarrow O^+ + O_3^-$	Constante non calculée	
237	$O_2 + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_3$	Bilan général	
238	$O_3 + O \rightarrow O^+ + O_3^-$	Constante non calculée	
239	$O_2^+ + H \rightarrow O^+ + OH$	Bilan général	
240	$OH^+ + O \rightarrow O^+ + OH$	Bilan général	
241	$e^- + HO_2 \rightarrow O_2^- + H$	Bilan général	
242	$e^- + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	$1,400 \times 10^{-29}$	[304]
243	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$1,40 \times 10^{-29} \times (300/T_g) \times \exp(-6,00 \times 10^{02}/T_g)$ $\times \exp(7,0 \times 10^{02} \times (T_e - T_g)/(T_e T_g))$	[304]
244	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2(a)$	Bilan général	
245	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	Constante non calculée	
246	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2(b)$	Bilan général	
247	$O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$3,30 \times 10^{-06} \times (T_g/300)^{-4,00} \times \exp(-5,03 \times 10^{03}/T_g)$	[157], [305]
248	$O_3^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_3$	Bilan général	

249	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_4^+$	Constante non calculée
250	$OH^- + O_2 \rightarrow O_2^- + OH$	Bilan général
251	$O_2 + OH \rightarrow O_2 + OH(A)$	Boltzmann-2T
252	$O_2 + H_2 \rightarrow O_2(a) + H_2$	Boltzmann-2T
253	$O_2 + H_2O \rightarrow O_2(a) + H_2O$	Boltzmann-2T
254	$O + O_2 + OH \rightarrow HO_2 + O_2(a)$	Constante non calculée
255	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	Boltzmann-2T
256	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$	Bilan général
257	$O_2 + O_2(b) \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$	Bilan général
258	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_3$	Bilan général
259	$O_2 + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_3$	Boltzmann-2T
260	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2(a)$	Constante non calculée
261	$O_2 + H \rightarrow O_2(b) + H$	Boltzmann-2T
262	$O_2(a) + H \rightarrow O_2(b) + H$	Boltzmann-2T
263	$O_2 + H_2 \rightarrow O_2(b) + H_2$	Boltzmann-2T
264	$O_2(a) + H_2 \rightarrow O_2(b) + H_2$	Boltzmann-2T
265	$O_2 + H_2O \rightarrow O_2(b) + H_2O$	Boltzmann-2T
266	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2(b) + H_2O$	Boltzmann-2T
267	$O_2 + O \rightarrow O_2(b) + O$	Boltzmann-2T
268	$O_2(a) + O \rightarrow O_2(b) + O$	Boltzmann-2T
269	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2$	Boltzmann-2T
270	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2$	Boltzmann-2T
271	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2(b) + O_2(b)$	Bilan général
272	$O_2 + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_3$	Boltzmann-2T
273	$O + O_2 + O_2(a) \rightarrow O_3 + O_2(b)$	Bilan général
274	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_3$	Boltzmann-2T
275	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2(b)$	Constante non calculée
276	$H + O_2 \rightarrow O_2^+ + H^-$	Constante non calculée
277	$O_2 + O \rightarrow O_2^+ + O^-$	Constante non calculée
278	$O_2(a) + O^+ \rightarrow O_2^+ + O(^1D)$	Constante non calculée
279	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2^- + O_2$	Constante non calculée
280	$O + O + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2^-$	Constante non calculée
281	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2^-$	Constante non calculée

282	$O_3 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_3^- + O_2$	Constante non calculée
283	$O_2 + O_2 + O \rightarrow O_2^+ + O_3^-$	Constante non calculée
284	$O_3 + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_3^-$	Constante non calculée
285	$OH + O_2 \rightarrow O_2^+ + OH^-$	Constante non calculée
286	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_3$	Bilan général
287	$O_3 + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_4^+$	Constante non calculée
288	$HO_2 + O_2 \rightarrow O_3 + OH$	Bilan général
289	$e^- + HO_2 \rightarrow OH^- + O$	Bilan général
290	$H_2O + O \rightarrow OH + OH(A)$	Bilan général
291	$H_2O + OH \rightarrow OH(A) + H_2O$	Boltzmann-2T
292	$HO_2 + H_2O \rightarrow OH(A) + H_2O_2$	Bilan général
293	$H_2O^+ + H \rightarrow OH^+ + H_2$	Bilan général
294	$H_2O^+ + OH \rightarrow OH^+ + H_2O$	Bilan général
295	$H_3O^+ + O \rightarrow OH^+ + H_2O$	Bilan général
296	$O_2^+ + H \rightarrow OH^+ + O$	Bilan général
297	$OH + O_2 \rightarrow OH^+ + O_2^-$	Constante non calculée
298	$OH + O_2^+ \rightarrow OH^+ + O_2$	Bilan général
299	$H_2O^+ + O \rightarrow OH^+ + OH$	Bilan général
300	$OH + OH \rightarrow OH^+ + OH^-$	Constante non calculée
301	$e^- + H_2 + O(^1D) \rightarrow e^- + H_2O$	Saha dissociation

^(a) Les constantes de réaction sont données en s^{-1} pour les réactions d'ordre 1, en $cm^3.s^{-1}$ pour les réactions d'ordre 2 et en $cm^6.s^{-1}$ pour les réactions d'ordre 3. T_e et T_g sont tous les deux donnés en K.

^(b) Les constantes de la forme $A + B \rightarrow A^+ + B^-$ ne sont pas calculées car peu probables thermodynamiquement.

^(c) Constante non calculée car les résultats renvoyés par le bilan détaillé ne sont pas satisfaisants.

^(d) La dépendance en pression est incluse dans les coefficients (méthode de factorisation de Troe).

Annexe 4.17 | Domaine de température des réactions en phase gazeuse

N°	Réaction	Domaine de température ^(a)	N°	Réaction	Domaine de température ^(a)
1	$e^- + H \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	-	315	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H$	-
2	$e^- + H(n=2) \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	-	316	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H(n=2)$	-
3	$e^- + H(n=3) \rightarrow H^+ + e^- + e^-$	-	317	$e^- + e^- + H^+ \rightarrow e^- + H(n=3)$	-
4	$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + e^- + e^-$	-	318	$e^- + e^- + H_2^+ \rightarrow e^- + H_2$	-
5	$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^- + e^-$	-	319	$e^- + e^- + H_2O^+ \rightarrow e^- + H_2O$	-
6	$e^- + O \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	-	320	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O$	-
7	$e^- + O(^1D) \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	-	321	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O(^1D)$	-
8	$e^- + O(^1S) \rightarrow O^+ + e^- + e^-$	-	322	$e^- + e^- + O^+ \rightarrow e^- + O(^1S)$	-
9	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	-	323	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2$	-
10	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	-	324	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2(a)$	-
11	$e^- + O_2(b) \rightarrow O_2^+ + e^- + e^-$	-	325	$e^- + e^- + O_2^+ \rightarrow e^- + O_2(b)$	-
12	$e^- + OH \rightarrow OH^+ + e^- + e^-$	-	326	$e^- + e^- + OH^+ \rightarrow e^- + OH$	-
13	$e^- + OH(A) \rightarrow OH^+ + e^- + e^-$	-	327	$e^- + e^- + OH^+ \rightarrow e^- + OH(A)$	-
14	$e^- + H_2 \rightarrow H + H + e^-$	-	328	$e^- + H + H \rightarrow e^- + H_2$	-
15	$e^- + H_2 \rightarrow H(n=2) + H + e^-$	-	329	$e^- + H + H(n=2) \rightarrow e^- + H_2$	-
16	$e^- + H_2 \rightarrow H(n=3) + H + e^-$	-	330	$e^- + H + H(n=3) \rightarrow e^- + H_2$	-
17	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH + e^-$	-	331	$e^- + H + OH \rightarrow H_2O + e^-$	-
18	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH(A) + e^-$	-	332	$e^- + H + OH(A) \rightarrow H_2O + e^-$	-
19	$e^- + H \rightarrow H(n=2) + e^-$	-	333	$e^- + H(n=2) \rightarrow e^- + H$	-
20	$e^- + H \rightarrow H(n=3) + e^-$	-	334	$e^- + H(n=3) \rightarrow e^- + H$	-
21	$e^- + H(n=2) \rightarrow e^- + H(n=3)$	-	335	$e^- + H(n=3) \rightarrow e^- + H(n=2)$	-
22	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1S) + e^-$	-	336	$e^- + H_2 + O(^1S) \rightarrow e^- + H_2O$	-
23	$e^- + H_2 \rightarrow H^- + H$	-	337	$H^- + H \rightarrow H_2 + e^-$	101-3000
24	$e^- + H_2^+ \rightarrow H + H$	-	338	$H + H \rightarrow e^- + H_2^+$	-
25	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O^-$	-	339	$O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e^-$	-
26	$e^- + H_2O \rightarrow OH + H^-$	-	340	$H^- + OH \rightarrow H_2O + e^-$	10-41000
27	$e^- + H_2O \rightarrow OH^- + H$	-	341	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e^-$	-

28	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H + H + O$	-	342	$H + H + O \rightarrow e^- + H_2O^+$	-
29	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H + OH$	-	343	$H + OH \rightarrow e^- + H_2O^+$	-
30	$e^- + H_2O^+ \rightarrow H_2 + O$	-	344	$H_2 + O \rightarrow e^- + H_2O^+$	-
31	$e^- + H_2O_2 \rightarrow H + HO_2 + e^-$	-	345	$e^- + HO_2 + H \rightarrow e^- + H_2O_2$	-
32	$e^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O^-$	-	346	$O^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + e^-$	-
33	$e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	-	347	$OH^- + OH \rightarrow e^- + H_2O_2$	-
34	$e^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + e^-$	-	348	$e^- + OH + OH \rightarrow e^- + H_2O_2$	-
35	$e^- + H_3^+ \rightarrow H + H + H$	-	349	$H + H + H \rightarrow e^- + H_3^+$	-
36	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=2) + H_2$	-	350	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	-
37	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H + H + OH$	-	351	$H + H + OH \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
38	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + O + H$	-	352	$H_2 + O + H \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
39	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + OH$	-	353	$H_2 + OH \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
40	$e^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + H$	-	354	$H_2O + H \rightarrow e^- + H_3O^+$	-
41	$e^- + HO_2 \rightarrow H + O_2 + e^-$	-	355	$e^- + O_2 + H \rightarrow e^- + HO_2$	-
42	$e^- + HO_2 \rightarrow OH + O + e^-$	-	356	$e^- + OH + O \rightarrow e^- + HO_2$	-
43	$e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$	-	357	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2$	-
44	$e^- + O_2(a) \rightarrow O + O + e^-$	-	358	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2(a)$	-
45	$e^- + O_2(b) \rightarrow O + O + e^-$	-	359	$e^- + O + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	-
46	$e^- + O + O_2 \rightarrow O^- + O_2$	-	360	$O^- + O_2 \rightarrow e^- + O + O_2$	-
47	$e^- + O \rightarrow O(^1D) + e^-$	-	361	$e^- + O(^1D) \rightarrow e^- + O$	-
48	$e^- + O \rightarrow O(^1S) + e^-$	-	362	$e^- + O(^1S) \rightarrow e^- + O$	-
49	$e^- + O_2 \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	-	363	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2$	-
50	$e^- + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	-	364	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2(a)$	-
51	$e^- + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O + e^-$	-	365	$e^- + O(^1D) + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	-
52	$e^- + O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2$	-	366	$O + O_2 \rightarrow e^- + O^+ + O_2$	-
53	$e^- + O_2 \rightarrow O^- + O$	-	367	$O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	-
54	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(a) + e^-$	-	368	$e^- + O_2(a) \rightarrow e^- + O_2$	-
55	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(b) + e^-$	-	369	$e^- + O_2(b) \rightarrow e^- + O_2$	-
56	$e^- + O_2(a) \rightarrow O^- + O$	-	370	$O^- + O \rightarrow O_2(a) + e^-$	-
57	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + e^-$	-	371	$e^- + O_2(b) \rightarrow e^- + O_2(a)$	-
58	$e^- + O_2(b) \rightarrow O^- + O$	-	372	$O^- + O \rightarrow e^- + O_2(b)$	-
59	$e^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	-	373	$O_2 + O_2 \rightarrow e^- + O_2^+ + O_2$	-

60	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O$	-	374	$O + O \rightarrow e^- + O_2^+$	-
61	$e^- + O_2^+ \rightarrow O + O(^1D)$	-	375	$O + O(^1D) \rightarrow e^- + O_2^+$	-
62	$e^- + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	-	376	$O(^1D) + O(^1D) \rightarrow e^- + O_2^+$	-
63	$e^- + O_3 \rightarrow O + O_2^-$	-	377	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e^-$	-
64	$e^- + O_3 \rightarrow O^- + O_2$	-	378	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e^-$	300-10000
65	$e^- + O_3 \rightarrow O + O_2 + e^-$	-	379	$e^- + O + O_2 \rightarrow e^- + O_3$	-
66	$e^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2$	-	380	$O_2 + O_2 \rightarrow e^- + O_4^+$	-
67	$e^- + OH \rightarrow O + H + e^-$	-	381	$e^- + O + H \rightarrow e^- + OH$	-
68	$e^- + OH \rightarrow OH(A) + e^-$	-	382	$e^- + OH(A) \rightarrow e^- + OH$	-
69	$e^- + OH(A) \rightarrow O + H + e^-$	-	383	$e^- + O + H \rightarrow e^- + OH(A)$	-
70	$e^- + OH^+ \rightarrow O + H$	-	384	$O + H \rightarrow e^- + OH^+$	-
71	$H + H + H \rightarrow H + H_2$	50-5000	385	$H + H_2 \rightarrow H + H + H$	-
72	$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$	50-5000	386	$H_2 + H_2 \rightarrow H + H + H_2$	-
73	$H + H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$	300-2000	387	$H_2 + H_2O \rightarrow H + H + H_2O$	-
74	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	300-2500	388	$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	-
75	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	300-2500	389	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	-
76	$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$	10-41000	390	$OH^- + H_2 \rightarrow H^- + H_2O$	-
77	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	200-3000	391	$H_2O + O \rightarrow H + HO_2$	-
78	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O(^1D)$	200-3000	392	$H_2O + O(^1D) \rightarrow H + HO_2$	-
79	$H + O(^1D) + M \rightarrow OH + M$	300-2500	393	$OH + M \rightarrow H + O(^1D) + M$	-
80	$H + O(^1S) + M \rightarrow OH + M$	300-2500	394	$OH + M \rightarrow H + O(^1S) + M$	-
81	$H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	$k_0 : 298-2000$ $k_{inf} : 298-1500$ $F_{cent} : 298-1500$	395	$HO_2 + H_2 \rightarrow H + O_2 + H_2$	-
82	$H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$	$k_0 : 298-2000$ $k_{inf} : 298-1500$ $F_{cent} : 298-1500$	396	$HO_2 + H_2O \rightarrow H + O_2 + H_2O$	-
83	$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$	$k_0 : 296-700$ $k_{inf} : 298-1500$ $F_{cent} : 298-1500$	397	$HO_2 + O_2 \rightarrow H + O_2 + O_2$	-
84	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e^-$	300	398	$e^- + HO_2 \rightarrow H^- + O_2$	-
85	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	300-5000	399	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	-
86	$H + O_2(a) \rightarrow OH + O$	-	400	$O + OH \rightarrow O_2(a) + H$	-
87	$H + O_3 \rightarrow O + HO_2$	300	401	$O + HO_2 \rightarrow H + O_3$	-

88	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	250-2000	402	$OH + O_2 \rightarrow H + O_3$	-
89	$H + OH + H_2 \rightarrow H_2O + H_2$	300-3000	403	$H_2O + H_2 \rightarrow H + OH + H_2$	300-3400
90	$H + OH + H_2O \rightarrow H_2O + H_2O$	300-3000	404	$H_2O + H_2O \rightarrow OH + H + H_2O$	300-3400
91	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	300-3000	405	$H_2O + M \rightarrow H + OH + M$	300-3400
92	$H + OH + O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	300-3000	406	$H_2O + O_2 \rightarrow H + OH + O_2$	300-3400
93	$H + OH \rightarrow O + H_2$	300-2500	407	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	-
94	$H + OH(A) + M \rightarrow H_2O + M$	300-3000	408	$H_2O + M \rightarrow H + OH(A) + M$	-
95	$H + OH(A) \rightarrow H_2 + O$	-	409	$H_2 + O \rightarrow H + OH(A)$	-
96	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H + H + H$	-	410	$H + H + H \rightarrow H(n=2) + H_2$	-
97	$H(n=2) + H_2 \rightarrow H + H_2$	-	411	$H + H_2 \rightarrow H_2 + H(n=2)$	-
98	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H + H_2$	-	412	$H + H_2 \rightarrow H_2 + H(n=3)$	-
99	$H(n=3) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	-	413	$e^- + H_3^+ \rightarrow H(n=3) + H_2$	-
100	$H(n=3) + H_2O \rightarrow H + H_2O$	-	414	$H + H_2O \rightarrow H(n=3) + H_2O$	-
101	$H(n=3) + O_2 \rightarrow H + O_2$	-	415	$H + O_2 \rightarrow H(n=3) + O_2$	-
102	$H^+ + H + M \rightarrow H_2^+ + M$	-	416	$H_2^+ + M \rightarrow H^+ + H + M$	-
103	$H^+ + H^- \rightarrow H(n=2) + H$	-	417	$H(n=2) + H \rightarrow H^+ + H^-$	-
104	$H^+ + H^- \rightarrow H(n=3) + H$	-	418	$H(n=3) + H \rightarrow H^+ + H^-$	-
105	$H^+ + H_2 + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$	-	419	$H_3^+ + H_2 \rightarrow H^+ + H_2 + H_2$	-
106	$H^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H$	10-300	420	$H_2O^+ + H \rightarrow H^+ + H_2O$	-
107	$H^+ + O^- \rightarrow H + O$	-	421	$H + O \rightarrow H^+ + O^-$	-
108	$H^+ + O \rightarrow O^+ + H$	10-41000	422	$O^+ + H \rightarrow H^+ + O$	-
109	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	-	423	$O_2^+ + H \rightarrow H^+ + O_2$	-
110	$H^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H$	10-300	424	$H_2O + O_2 \rightarrow H^+ + OH^- + O_2$	-
111	$H^+ + OH^- + O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	-	425	$OH^+ + H \rightarrow H^+ + OH$	-
112	$H^+ + OH \rightarrow OH^+ + H$	10-41000	426	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH(A)$	-
113	$H_2 + OH(A) \rightarrow H + H_2O$	-	427	$H + H_2 \rightarrow H_2^+ + H^-$	-
114	$H_2^+ + H^- \rightarrow H + H_2$	-	428	$H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$	-
115	$H_2^+ + H \rightarrow H^+ + H_2$	-	429	$H_3^+ + H \rightarrow H_2^+ + H_2$	-
116	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	-	430	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H_2O$	-
117	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H_2$	10-41000	431	$H_3O^+ + H \rightarrow H_2^+ + H_2O$	-
118	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H$	10-41000	432	$OH^+ + H \rightarrow H_2^+ + O$	-
119	$H_2^+ + O^- \rightarrow H_2O$	-	433	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2^+ + O_2^-$	-

120	$H_2^+ + O \rightarrow OH^+ + H$	10-41000	434	$O_2^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + O_2$	-
121	$H_2^+ + O_2^- \rightarrow H_2 + O_2$	-	435	$H_2O + H \rightarrow H_2^+ + OH^-$	-
122	$H_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H_2$	10-41000	436	$H_2O^+ + H \rightarrow H_2^+ + OH$	-
123	$H_2^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H$	-	437	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + OH$	-
124	$H_2^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H$	10-41000	438	$H + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H^-$	-
125	$H_2^+ + OH \rightarrow OH^+ + H_2$	10-41000	439	$H_3O^+ + H \rightarrow H_2O^+ + H_2$	-
126	$H_2O^+ + H^- \rightarrow H + H_2O$	-	440	$H_3O^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + H_2O$	-
127	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$	-	441	$O + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + O^- + O_2$	-
128	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	-	442	$O + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O^-$	-
129	$H_2O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + H_2O + O_2$	-	443	$O_2^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + O$	-
130	$H_2O^+ + O^- \rightarrow O + H_2O$	-	444	$H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + O_2^-$	-
131	$H_2O^+ + O \rightarrow O_2^+ + H_2$	-	445	$H_2O + O_2^+ \rightarrow H_2O^+ + O_2$	-
132	$H_2O^+ + O_2^- \rightarrow H_2O + O_2$	-	446	$OH + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O^+ + OH^- + O_2$	-
133	$H_2O^+ + O_2 \rightarrow H_2O + O_2^+$	-	447	$H_2O + OH \rightarrow H_2O^+ + OH^-$	-
134	$H_2O^+ + OH^- + O_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2$	-	448	$H_3O^+ + O \rightarrow H_2O^+ + OH$	-
135	$H_2O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + OH$	-	449	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	-
136	$H_2O^+ + OH \rightarrow H_3O^+ + O$	10-41000	450	$OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H$	-
137	$H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$	300-2500	451	$H_2O_2 + H_2O \rightarrow OH + OH + H_2O$	$k_0 : 500-1500$ $k_{inf} : 500-1500$ $F_{cent} : 200-1500$
138	$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$	300-2500	452	$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + H_2O_2$	$k_0 : 500-1500$ $k_{inf} : 500-1500$ $F_{cent} : 200-1500$
139	$OH + OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2O$	$k_0 : 200-1500$ $k_{inf} : 60-5000$ $F_{cent} : 200-1500$	453	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$k_0 : 500-1500$ $k_{inf} : 500-1500$ $F_{cent} : 200-1500$
140	$OH + OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O_2 + H_2O_2$	$k_0 : 200-1500$ $k_{inf} : 60-5000$ $F_{cent} : 200-1500$	454	$H_2O_2 + O_2 \rightarrow OH + OH + O_2$	$k_0 : 500-1500$ $k_{inf} : 500-1500$ $F_{cent} : 200-1500$
141	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$k_0 : 200-1500$ $k_{inf} : 60-5000$ $F_{cent} : 200-1500$	455	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O_2 + O$	-

142	$\text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_0 : 200-1500$ $k_{\text{inf}} : 60-5000$ $F_{\text{cent}} : 200-1500$	456	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	-
143	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	300-2500	457	$\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}^-$	-
144	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	300-2500	458	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	-
145	$\text{H}_3^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	-	459	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{O}^-$	-
146	$\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2$	10-41000	460	$\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{O}$	-
147	$\text{H}_3^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	-	461	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{O}_2^-$	-
148	$\text{H}_3^+ + \text{O} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}_2$	10-41000	462	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{OH}^-$	-
149	$\text{H}_3^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-	463	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{OH}$	-
150	$\text{H}_3^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	464	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^-$	-
151	$\text{H}_3^+ + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2$	10-41000	465	$\text{OH} + \text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^-$	-
152	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	466	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^-$	-
153	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2 + \text{H}$	-	467	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$	-
154	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	-	468	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	-
155	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{O}_2$	-	469	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	-
156	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-	470	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	-
157	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	200-3000	471	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	-
158	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	300-2500	472	$\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}$	-
159	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	550-1250	473	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_3$	-
160	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	300-2500	474	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-
161	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	250-340	475	$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$	-
162	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	300-1000	476	$\text{e}^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}$	-
163	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	300-3000	477	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2$	-
164	$\text{O}^- + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{e}^-$	10-41000	478	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	-
165	$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	-	479	$\text{OH}^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	-
166	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	300-2000	480	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-
167	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	-	481	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-
168	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	300-5000	482	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	-
169	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{M}$	-	483	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	-
170	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{M}$	-	484	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	-
171	$\text{O} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	300-4000	485	$\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_3$	-
172	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	500-4000	486	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + \text{M}$	-

173	$O + O + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	300-4000	487	$O + O \rightarrow O + O(^1D)$	-
174	$O + O(^1D) + M \rightarrow O_2 + M$	-	488	$O + O \rightarrow O + O(^1S)$	-
175	$O + O(^1D) \rightarrow O + O$	200-370	489	$O + O(^1D) \rightarrow O + O(^1S)$	-
176	$O + O(^1S) \rightarrow O + O$	200-370	490	$O_2^+ + O_2 \rightarrow O + O^+ + O_2$	-
177	$O + O(^1S) \rightarrow O(^1D) + O$	200-370	491	$O_3 + H_2 \rightarrow O + O_2 + H_2$	-
178	$O + O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2$	-	492	$O_3 + H_2O \rightarrow O + O_2 + H_2O$	-
179	$O + O_2 + H_2 \rightarrow O_3 + H_2$	-	493	$O_3 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	-
180	$O + O_2 + H_2O \rightarrow O_3 + H_2O$	-	494	$O_3^- + O_2 \rightarrow O^- + O_2 + O_2$	-
181	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	100-300	495	$O_3 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$	-
182	$O^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	-	496	$O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	-
183	$O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	-	497	$O_2 + O \rightarrow O + O_2(a)$	-
184	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	-	498	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2(a)$	-
185	$O + O_2(a) \rightarrow O_2 + O$	200-500	499	$e^- + O_3 \rightarrow O^- + O_2(a)$	-
186	$O^- + O_2(a) \rightarrow O_2^- + O$	-	500	$e^- + O + O_2 \rightarrow O^- + O_2(b)$	-
187	$O^- + O_2(a) \rightarrow O_3 + e^-$	-	501	$O + O + O \rightarrow O^- + O_2^+$	-
188	$O^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O + e^-$	-	502	$O + O_3^- \rightarrow O^- + O_3$	-
189	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O$	-	503	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$	-
190	$O^- + O_3 \rightarrow O + O_3^-$	-	504	$O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_3^-$	-
191	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	250-2000	505	$O_2^- + O_2 \rightarrow O^- + O_3$	-
192	$O + O_3^- \rightarrow O_2^- + O_2$	-	506	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_3^- + O$	-
193	$O^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O_2$	-	507	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O^- + O_3$	-
194	$O + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	508	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O^- + O_4^+$	-
195	$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	509	$O_3 + O_2^+ \rightarrow O_4^+ + O$	-
196	$O^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	-	510	$H + O_2 \rightarrow O + OH(A)$	-
197	$O^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2$	-	511	$OH + H \rightarrow O(^1D) + H_2$	-
198	$O + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2^+$	-	512	$H_2 + O_2 \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-
199	$O + OH(A) \rightarrow H + O_2$	-	513	$O + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-
200	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	200-350	514	$OH + OH \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-
201	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	298	515	$H_2O + O_2 \rightarrow O(^1D) + H_2O_2$	-
202	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	298	516	$OH + O_2 \rightarrow O(^1D) + HO_2$	-
203	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	235-370	517	$O + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	-
204	$O(^1D) + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	-	518	$O + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_2$	-
205	$O(^1D) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	300-2500	519	$O + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O_2$	-

206	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	200-350	520	$O_2 + O + O \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
207	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	200-350	521	$O_2 + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
208	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(b)$	200-350	522	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
209	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	100-400	523	$O_2(b) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_3$	-
210	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	100-400	524	$H + O_2 \rightarrow O(^1D) + OH$	-
211	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_2$	-	525	$OH + H \rightarrow O(^1S) + H_2$	-
212	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2(b) + O_2$	-	526	$H_2 + O_2 \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
213	$O(^1D) + OH \rightarrow H + O_2$	250-5000	527	$O + H_2O \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
214	$O(^1S) + H_2 \rightarrow OH + H$	-	528	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
215	$O(^1S) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	-	529	$OH + OH \rightarrow O(^1S) + H_2O$	-
216	$O(^1S) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	-	530	$OH + O_2 \rightarrow O(^1S) + HO_2$	-
217	$O(^1S) + H_2O \rightarrow O(^1D) + H_2O$	-	531	$O + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_2$	-
218	$O(^1S) + H_2O \rightarrow OH + OH$	-	532	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_2$	-
219	$O(^1S) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	300-2500	533	$O_2 + O_2 \rightarrow O(^1S) + O_3$	-
220	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O + O_2$	200-450	534	$H + O_2 \rightarrow O(^1S) + OH$	-
221	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	200-450	535	$H + O \rightarrow O^+ + H^-$	-
222	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	-	536	$OH^+ + H \rightarrow O^+ + H_2$	-
223	$O(^1S) + OH \rightarrow H + O_2$	250-5000	537	$H_2O^+ + O \rightarrow O^+ + H_2O$	-
224	$O^+ + H^- \rightarrow H + O$	10-41000	538	$O_2^+ + M \rightarrow O^+ + O + M$	-
225	$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$	-	539	$O + O + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + O_2$	-
226	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	-	540	$O + O \rightarrow O^+ + O^-$	-
227	$O^+ + O + M \rightarrow O_2^+ + M$	-	541	$O + O(^1D) \rightarrow O^+ + O^-$	-
228	$O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	-	542	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^- + O_2$	-
229	$O^+ + O^- \rightarrow O + O$	-	543	$O_3 + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^- + O_2$	-
230	$O^+ + O^- \rightarrow O + O(^1D)$	-	544	$O + O + O \rightarrow O^+ + O_2^-$	-
231	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	-	545	$O + O_2 \rightarrow O^+ + O_2^-$	-
232	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	-	546	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2$	-
233	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O$	-	547	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2(a)$	-
234	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O_2$	-	548	$O + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_2(b)$	-
235	$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$	300-1800	549	$O_3 + O + O_2 \rightarrow O^+ + O_3^- + O_2$	-
236	$O^+ + O_2(a) \rightarrow O + O_2^+$	-	550	$O_2 + O + O \rightarrow O^+ + O_3^-$	-

237	$O^+ + O_2(b) \rightarrow O + O_2^+$	-	551	$O_2 + O_2^+ \rightarrow O^+ + O_3$	-
238	$O^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_3 + O + O_2$	-	552	$O_3 + O \rightarrow O^+ + O_3^-$	-
239	$O^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O + O$	-	553	$O_2^+ + H \rightarrow O^+ + OH$	-
240	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^+$	-	554	$OH^+ + O \rightarrow O^+ + OH$	-
241	$O^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + O$	-	555	$e^- + HO_2 \rightarrow O_2^- + H$	-
242	$O^+ + OH^- \rightarrow HO_2$	-	556	$e^- + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	-
243	$O^+ + OH \rightarrow O_2^+ + H$	-	557	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	-
244	$O^+ + OH \rightarrow OH^+ + O$	-	558	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2(a)$	-
245	$O_2^- + H \rightarrow HO_2 + e^-$	-	559	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	-
246	$O_2^- + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O + e^-$	-	560	$e^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2(b)$	-
247	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	561	$O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	-
248	$O_2^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	562	$O_3^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_3$	-
249	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O_3 + O$	-	563	$O_2 + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_4^+$	-
250	$O_2^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + e^-$	-	564	$OH^- + O_2 \rightarrow O_2^- + OH$	-
251	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	-	565	$O_2 + OH \rightarrow O_2 + OH(A)$	-
252	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	-	566	$O_2 + H_2 \rightarrow O_2(a) + H_2$	-
253	$O_2^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	-	567	$O_2 + H_2O \rightarrow O_2(a) + H_2O$	-
254	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O + O$	-	568	$O + O_2 + OH \rightarrow HO_2 + O_2(a)$	-
255	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	-	569	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	-
256	$O_2^- + OH \rightarrow OH^- + O_2$	-	570	$O_2 + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$	-
257	$O_2 + OH(A) \rightarrow O_2 + OH$	-	571	$O_2 + O_2(b) \rightarrow O_2(a) + O_2(a)$	-
258	$O_2(a) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	295-295	572	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_3$	-
259	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	-	573	$O_2 + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_3$	-
260	$O_2(a) + HO_2 \rightarrow OH + O + O_2$	-	574	$O_2 + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2(a)$	-
261	$O_2(a) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	100-450	575	$O_2 + H \rightarrow O_2(b) + H$	-
262	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2$	-	576	$O_2(a) + H \rightarrow O_2(b) + H$	-
263	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2$	-	577	$O_2 + H_2 \rightarrow O_2(b) + H_2$	-
264	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	280-360	578	$O_2(a) + H_2 \rightarrow O_2(b) + H_2$	-
265	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	-	579	$O_2 + H_2O \rightarrow O_2(b) + H_2O$	-
266	$O_2(a) + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2^+ +$	-	580	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2(b) + H_2O$	-

	O ₂				
267	O ₂ (b) + H → O ₂ + H	-	581	O ₂ + O → O ₂ (b) + O	-
268	O ₂ (b) + H → O ₂ (a) + H	-	582	O ₂ (a) + O → O ₂ (b) + O	-
269	O ₂ (b) + H ₂ → O ₂ + H ₂	-	583	O ₂ + O ₂ → O ₂ (b) + O ₂	-
270	O ₂ (b) + H ₂ → O ₂ (a) + H ₂	-	584	O ₂ (a) + O ₂ → O ₂ (b) + O ₂	-
271	O ₂ (b) + H ₂ O → O ₂ + H ₂ O	-	585	O ₂ (a) + O ₂ → O ₂ (b) + O ₂ (b)	-
272	O ₂ (b) + H ₂ O → O ₂ (a) + H ₂ O	250-370	586	O ₂ + O ₃ → O ₂ (b) + O ₃	-
273	O ₂ (b) + O → O ₂ + O	-	587	O + O ₂ + O ₂ (a) → O ₃ + O ₂ (b)	-
274	O ₂ (b) + O → O ₂ (a) + O	-	588	O ₂ (a) + O ₃ → O ₂ (b) + O ₃	-
275	O ₂ (b) + O ₂ → O ₂ + O ₂	-	589	O ₂ + O ₂ ⁺ + O ₂ → O ₄ ⁺ + O ₂ (b)	-
276	O ₂ (b) + O ₂ → O ₂ (a) + O ₂	-	590	H + O ₂ → O ₂ ⁺ + H ⁻	-
277	O ₂ (b) + O ₂ (b) → O ₂ (a) + O ₂	-	591	O ₂ + O → O ₂ ⁺ + O ⁻	-
278	O ₂ (b) + O ₃ → O ₂ + O ₃	245-362	592	O ₂ (a) + O ⁺ → O ₂ ⁺ + O(¹ D)	-
279	O ₂ (b) + O ₃ → O ₂ (a) + O ₂ + O	-	593	O ₂ + O ₂ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻ + O ₂	-
280	O ₂ (b) + O ₃ → O ₂ (a) + O ₃	245-362	594	O + O + O ₂ → O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻	-
281	O ₂ (b) + O ₄ ⁺ → O ₂ + O ₂ ⁺ + O ₂	-	595	O ₂ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻	-
282	O ₂ ⁺ + H ⁻ → H + O ₂	-	596	O ₃ + O ₂ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻ + O ₂	-
283	O ₂ ⁺ + O ⁻ → O ₂ + O	-	597	O ₂ + O ₂ + O → O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻	-
284	O ₂ ⁺ + O(¹ D) → O ₂ (a) + O ⁺	-	598	O ₃ + O ₂ → O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻	-
285	O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻ + O ₂ → O ₂ + O ₂ + O ₂	-	599	OH + O ₂ → O ₂ ⁺ + OH ⁻	-
286	O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻ → O + O + O + O	-	600	O ₂ + O ₂ + O ₂ → O ₃ + O ₃	-
287	O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻ → O ₂ + O + O	-	601	O ₃ + O ₂ + O ₂ → O ₃ ⁻ + O ₄ ⁺	-
288	O ₂ ⁺ + O ₂ ⁻ → O ₂ + O ₂	-	602	HO ₂ + O ₂ → O ₃ + OH	-
289	O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻ + O ₂ → O ₃ + O ₂ + O ₂	-	603	e ⁻ + HO ₂ → OH ⁻ + O	-
290	O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻ → O ₂ + O + O + O	-	604	H ₂ O + O → OH + OH(A)	-
291	O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻ → O ₂ + O ₂ + O	-	605	H ₂ O + OH → OH(A) + H ₂ O	-
292	O ₂ ⁺ + O ₃ ⁻ → O ₃ + O ₂	-	606	HO ₂ + H ₂ O → OH(A) + H ₂ O ₂	-
293	O ₂ ⁺ + OH ⁻ → OH + O ₂	-	607	H ₂ O ⁺ + H → OH ⁺ + H ₂	-

294	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	-	608	$H_2O^+ + OH \rightarrow OH^+ + H_2O$	-
295	$O_3^- + O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O + O_2$	-	609	$H_3O^+ + O \rightarrow OH^+ + H_2O$	-
296	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	-	610	$O_2^+ + H \rightarrow OH^+ + O$	-
297	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2 + O_2$	-	611	$OH + O_2 \rightarrow OH^+ + O_2^-$	-
298	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	100-2000	612	$OH + O_2^+ \rightarrow OH^+ + O_2$	-
299	$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e^-$	-	613	$H_2O^+ + O \rightarrow OH^+ + OH$	-
300	$OH + OH \rightarrow O + O + H + H$	300-2500	614	$OH + OH \rightarrow OH^+ + OH^-$	-
301	$OH + OH(A) \rightarrow H_2O + O$	233-2380	615	$e^- + H_2 + O(^1D) \rightarrow e^- + H_2O$	-
302	$OH(A) + H_2O \rightarrow H_2O + OH$	-	616	$e^- + H \rightarrow e^- + H$	-
303	$OH(A) + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	-	617	$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H_2$	-
304	$OH^+ + H^- \rightarrow H_2O$	-	618	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + H_2O$	-
305	$OH^+ + H_2 \rightarrow H_2O^+ + H$	-	619	$e^- + O \rightarrow O + e^-$	-
306	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + OH$	-	620	$e^- + O_2 \rightarrow O_2 + e^-$	-
307	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O$	-	621	$e^- + O_2(a) \rightarrow O_2(a) + e^-$	-
308	$OH^+ + O^- \rightarrow HO_2$	-	622	$e^- + O_2(b) \rightarrow O_2(b) + e^-$	-
309	$OH^+ + O \rightarrow O_2^+ + H$	10-41000	623	$e^- + OH \rightarrow e^- + OH$	-
310	$OH^+ + O_2^- \rightarrow OH + O_2$	-	624	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H^+ + OH$	-
311	$OH^+ + O_2 \rightarrow OH + O_2^+$	-	625	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + H_2^+ + O$	-
312	$OH^+ + OH \rightarrow H_2O^+ + O$	-	626	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + O^+ + H_2$	-
313	$OH^+ + OH^- \rightarrow OH + OH$	-	627	$e^- + H_2O \rightarrow e^- + e^- + OH^+ + H$	-
314	$e^- + H_2O \rightarrow H_2 + O(^1D) + e^-$	-	628	$e^- + O_3 \rightarrow e^- + O_3$	-

^(a) Les domaines de température sont exprimés en Kelvins.

Annexe 4.18 | Poids statistiques

Espèce	g_s	Espèce	g_s	Espèce	g_s
H	2	H_2^+	2	O_2^-	4
H_2	1	H_3^+	1	O_3^-	2
H_2O	1	H_2O^+	2	OH^-	1
HO_2	2	H_3O^+	1	$H(n=2)$	8
H_2O_2	1	O^+	1	$H(n=3)$	18
O	5	O_2^+	4	$O(^1D)$	5
O_2	3	O_4^+	4	$O(^1S)$	1
O_3	1	OH^{++}	3	$O_2(a)$	2
OH	4	H^-	2	$O_2(b)$	1
H^+	2	O^-	1	$OH(A)$	2
				e^-	2

ANNEXE 4-18 | Poids statistiques [362], [363]. Le poids statistique de O_4^+ est supposé identique à celui de O_2^+ .

Annexe 4.19 | Energies de dissociation

Espèce e	E_S^{diss}	Espèce	E_S^{diss}	Espèce	E_S^{diss}
H	-	H_2^+	2,689	O_2^-	4,103
H_2	4,517	H_3^+	$H^+ + H_2 \rightarrow 4,388$ $H_2^+ + H \rightarrow 4,411$	O_3^-	$O^- + O_2 \rightarrow 1,690$ $O_2^- + O \rightarrow 2,776$
H_2O	5,152	H_2O^+	5,559	OH^-	4,822
HO_2	$H + O_2 \rightarrow 2,090$ $OH + O \rightarrow 2,090$	H_3O^+	$H^+ + H_2O \rightarrow 7,237$ $H_2O^+ + H \rightarrow 6,249$	$H(n=2)$	-
H_2O_2	$OH + OH \rightarrow 2,183$ $HO_2 + H \rightarrow 3,794$	O^+	-	$H(n=3)$	-
O	-	O_2^+	6,713	$O(^1D)$	-
O_2	5,155	O_4^+	0,397	$O(^1S)$	-
O_3	1,062	OH^{++}	5,057	$O_2(a)$	4,175
OH	4,456	H^-	-	$O_2(b)$	3,528
H^+	-	O^-	-	$OH(A)$	0,406

ANNEXE 4-19 | Energies de dissociation (eV) [364]. L'énergie de dissociation des espèces excitées est calculée en soustrayant la valeur de l'énergie du niveau excité à la valeur de l'énergie de dissociation du niveau fondamental. Lorsque plusieurs chemins de dissociation existent, les valeurs d'énergie de dissociation sont données pour chacun des chemins.

Annexe 4.20 | Calcul des fonctions de partition

Les fonctions de partition atomiques sont directement tabulées par Barklem et Collet [365], [366] pour 42 valeurs de température allant de 10^{-5} à 10^4 Kelvins. Elles sont présentées en Annexe 4.21 pour les deux valeurs de températures représentant les extrémités de l'intervalle des 42 valeurs. On remarque que ces valeurs ne varient que très peu avec la température, avec au maximum un facteur 2 entre la valeur de température la moins élevée et la plus élevée. Au vu des petits intervalles de température et de la faible variation des valeurs dans ces intervalles, on choisit d'interpoler linéairement les valeurs comprises entre 2 intervalles.

Les fonctions de partition moléculaires découlent de l'énergie pouvant être contenue par une molécule. Cette énergie est la somme des contributions des différents modes de mouvement de la molécule considérée. En faisant l'hypothèse que tous les modes de mouvement de la molécule sont indépendants les uns des autres (pas de couplage vibration-translation ou translation-rotation par exemple), l'énergie de la molécule s'écrit comme la somme des composantes translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle. Cela revient à négliger les interactions entre particules, et donc à adopter un modèle type gaz parfait. Grâce à cette séparation, on peut écrire la fonction de partition comme le produit de chacune des contributions et donc étudier ces contributions séparément. Cette fonction de partition totale s'écrit ainsi :

$$\mathcal{Z}^{Tot} = \mathcal{Z}^{Trans} \mathcal{Z}^{Rot} \mathcal{Z}^{Vib} \mathcal{Z}^{Elec} \quad (106)$$

La contribution électronique n'est pas un mode de mouvement à proprement parler mais est incluse par praticité. Cette fonction de partition totale nous indique ainsi le nombre d'états, *i.e.* le nombre de niveaux d'énergie, accessibles par la molécule à une température donnée. Par définition, la fonction de partition interne s'écrit :

$$\mathcal{Z}_{int} = \mathcal{Z}^{Rot} \mathcal{Z}^{Vib} \mathcal{Z}^{Elec} \quad (107)$$

On va maintenant s'intéresser à définir chacune des composantes de l'équation (106).

La fonction de partition de translation d'une molécule de masse m contenue dans un volume Vol s'écrit :

$$\mathcal{Z}^{Trans} = \frac{Vol}{\Lambda_{deBroglie}^3} \quad (108)$$

où $\Lambda_{deBroglie}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie définie par :

$$\Lambda_{deBroglie} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_b T_g}} \quad (109)$$

avec :

- h la constante de Planck
- m_s la masse de l'espèce s avec $s \neq e$
- k_b la constante de Boltzmann
- T_g la température du gaz

Elle correspond à une estimation de la longueur d'onde associée aux particules en fonction de l'énergie du système. De manière pratique, si $\Lambda_{deBroglie}^3$ divisé par le volume de la particule est très petit devant 1, on n'a pas d'effets d'interférence ondulatoire et on peut utiliser la mécanique classique car on peut définir les coordonnées et l'impulsion d'une particule à chaque instant. Il faut donc que $\Lambda_{deBroglie}$ soit petit devant les dimensions du système étudié. Dans le cas contraire, il faudra utiliser la mécanique quantique. Dans notre cas $\Lambda_{deBroglie}$ est de l'ordre de 0,1 pm, nous sommes donc dans le cas classique sans interférences ondulatoires.

La fonction de partition de rotation est calculée en faisant l'approximation du rotateur rigide. Le rotateur rigide est un modèle mécanique utilisé pour expliquer la rotation des molécules. Ce modèle est équivalent à une masse m réduite tournant à distance r d'un point fixe, les deux atomes étant chacun réduits à un point matériel et liés de manière rigide et la masse des électrons étant négligée. Avec ce modèle, on peut aisément obtenir les fonctions de partition de rotation pour les rotateurs linéaires et non linéaires. Pour un rotateur linéaire (*i.e.* une molécule diatomique), la fonction de partition se met sous la forme :

$$Z_{Lin}^{Rot} = \frac{k_b T_g}{\sigma_{sym} h c B_{rot}} \quad (110)$$

avec :

- c la vitesse de la lumière
- σ_{sym} le nombre de symétrie
- B_{rot} une constante rotationnelle

Pour un rotateur non linéaire (*i.e.* une molécule polyatomique avec au moins 3 atomes), la fonction de partition se met sous la forme :

$$Z_{NonLin}^{Rot} = \frac{1}{\sigma_{sym}} \times \left(\frac{k_b T_g}{h c} \right)^{3/2} \times \left(\frac{\pi}{A_{rot} B_{rot} C_{rot}} \right)^{1/2} \quad (111)$$

où A_{rot} et C_{rot} sont aussi des constantes rotationnelles. Les nombres de symétrie sont définis dans l'Annexe 4.22 et les constantes rotationnelles dans l'Annexe 4.23. Il est également possible de distinguer un rotateur linéaire d'un rotateur non linéaire par rapport au nombre de constantes rotationnelles associées à la molécule : si la molécule a plus d'une constante rotationnelle (cf. Annexe 4.23), alors c'est obligatoirement un rotateur non linéaire.

La fonction de partition de vibration est calculée en faisant l'approximation de l'oscillateur harmonique. L'oscillateur harmonique est un modèle mécanique qui considère que les atomes au sein d'une molécule sont liés par un ressort selon la loi de Hooke. Ce modèle considère que la molécule est réduite à un point matériel oscillant sous l'effet d'une force de rappel due à l'élongation, et que la force de rappel est proportionnelle à cette élongation.

Chaque molécule possède un ou plusieurs modes de vibration normaux (fondamentaux). Si on considère ces modes indépendants (*i.e.* pas d'anharmonicité), on a alors pour chaque mode normal :

$$\mathcal{Z}^{vib}(K) = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-hc\bar{\nu}}{k_b T_g}\right)} \quad (112)$$

avec :

- K le $K^{\text{ème}}$ mode normal
- $\bar{\nu}$ la fréquence de vibration du mode normal

Pour calculer la fonction de partition de vibration totale, il suffit de faire le produit de chaque mode normal :

$$\mathcal{Z}^{vib} = \prod_{K=1}^{\alpha_{vib}} \mathcal{Z}^{vib}(K) \quad (113)$$

où α_{vib} désigne le nombre de modes de vibration. Pour une molécule linéaire $\alpha_{vib} = 3N - 5$ et pour une molécule non linéaire $\alpha_{vib} = 3N - 6$ où N désigne le nombre d'atomes présents dans la molécule. Les fréquences de vibration du mode normal sont définies dans l'Annexe 4.24 pour chaque espèce.

Annexe 4.21 | Fonctions de partition atomiques

Espèce	$Z_s(T = 10^{-5}K)$	$Z_s(T = 10^4K)$
H	2,00000	2,00015
O	5,00000	9,41864
H^+	1,00000	1,00000
O^+	4,00000	4,22885
H^-	1,00000	1,00000
O^-	4,00000	5,94969
$H(n = 2)^*$		8
$H(n = 3)^*$		18
$O(^1D)^*$		5
$O(^1S)^*$		1

ANNEXE 4-21 | Fonctions de partition atomiques. La fonction de partition des espèces excitées monoatomiques (signalées par *) est égale au poids statistique de l'espèce.

Annexe 4.22 | Nombres de symétrie

Espèce	σ_{sym}	Espèce	σ_{sym}	Espèce	σ_{sym}
H	-	H_2^+	2	O_2^-	2
H_2	2	H_3^+	6	O_3^-	2
H_2O	2	H_2O^+	2	OH^-	1
HO_2	1	H_3O^+	3	$H(n=2)$	-
H_2O_2	2	O^+	-	$H(n=3)$	-
O	-	O_2^+	2	$O(^1D)$	-
O_2	2	O_4^+	4	$O(^1S)$	-
O_3	2	OH^{++}	1	$O_2(a)$	2
OH	1	H^-	-	$O_2(b)$	2
H^+	-	O^-	-	$OH(A)$	1

ANNEXE 4-22 | Nombres de symétrie [235]. Le nombre de symétrie de O_4^+ est supposé identique à celui de O_2^+ .

Annexe 4.23 | Constantes rotationnelles

Espèce	A_{rot} B_{rot} C_{rot}	Espèce	A_{rot} B_{rot} C_{rot}	Espèce	A_{rot} B_{rot} C_{rot}
H	-	H_2^+	0 29,930 0	O_2^-	0 1,164 0
H_2	0 60,764 0	H_3^+	43,820 43,820 21,910	O_3^-	2,901 0,396 0,349
H_2O	27,391 14,596 9,522	H_2O^+	28,312 12,598 8,719	OH^-	0 19,142 0
HO_2	20,725 1,128 1,070	H_3O^+	11,083 11,083 6,411	$H(n = 2)$	-
H_2O_2	10,167 0,885 0,858	O^+	-	$H(n = 3)$	-
O	-	O_2^+	0 1,695 0	$O(^1D)$	-
O_2	0 1,450 0	O_4^+	0 1,695 0	$O(^1S)$	-
O_3	3,643 0,451 0,401	OH^{++}	0 16,862 0	$O_2(a)$	0 1,422 0
OH	0 18,911 0	H^-	-	$O_2(b)$	0 1,400 0
H^+	-	O^-	-	$OH(A)$	0 17,358 0

ANNEXE 4-23 | Constantes rotationnelles exprimées en cm^{-1} [235]. La constante rotationnelle de O_4^+ est supposée identique à celle de O_2^+ .

Annexe 4.24 | Nombre d'onde des modes de vibration fondamentaux

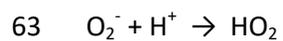
Espèce	$\bar{\nu}$	Espèce	$\bar{\nu}$	Espèce	$\bar{\nu}$
H	-	H_2^+	2321	O_2^-	1090
H_2	4161	H_3^+	3178 2521	O_3^-	975 550 880
H_2O	3657 1595 3756	H_2O^+	3144 1408 3253	OH^-	3700
HO_2	3436 1392 1098	H_3O^+	3491 954 3535 1639	$H(n=2)$	-
H_2O_2	3610 1394 866 520 3611 1265	O^+	-	$H(n=3)$	-
O	-	O_2^+	1905	$O(^1D)$	-
O_2	1580	O_4^+	1644 1164	$O(^1S)$	-
O_3	1102 699 1044	OH^{++}	3113	$O_2(a)$	1484
OH	3570	H^-	-	$O_2(b)$	1433
H^+	-	O^-	-	$OH(A)$	3179

ANNEXE 4-24 | Nombre d'onde des modes de vibration fondamentaux exprimés en cm^{-1} [235].

Annexe 4.25 | Liste des réactions incluses dans la phase liquide

N°	Réaction	Constante de réaction ^a	Ref
1	$O_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O_2$	$5,000 \times 10^{-15}$	[183]
2	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H_2$	$5,000 \times 10^{-15}$	[183]
3	$O_4^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O_2 + O_2$	$5,000 \times 10^{-15}$	[183]
4	$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$	$5,000 \times 10^{-15}$	[183]
5	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	$1,000 \times 10^{-17}$	[174], [183]
6	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$3,000 \times 10^{-15}$	[183], [367]
7	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	$1,200 \times 10^{-11}$	[183], [368] ^b
8	$O_2(a) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	$7,700 \times 10^{-18}$	[183], [261] ^b
9	$HO_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O_2^-$	$1,430 \times 10^{-17}$	[183] ^c
10	$H_3O^+ + O_2^- \rightarrow HO_2 + H_2O$	$5,000 \times 10^{-11}$	[183]
11	$OH + H \rightarrow H_2O$	$3,000 \times 10^{-11}$	[183], [369]
12	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H + OH + H_2O$	$1,000 \times 10^{-10}$	[183]
13	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$	$1,000 \times 10^{-20}$	[183]
14	$H_2O \rightarrow OH + H$	$1,000 \times 10^{-20}$	[183] ^b
15	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$1,700 \times 10^{-11}$	[174], [183]
16	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$6,000 \times 10^{-14}$	[174], [183]
17	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	$2,000 \times 10^{-11}$	[183], [370]
18	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1,000 \times 10^{-13}$	[183]
19	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	$8,000 \times 10^{-12}$	[183], [367]
20	$OH + O_2^- \rightarrow O_2 + OH^-$	$1,500 \times 10^{-11}$	[174], [183]
21	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	$1,500 \times 10^{-21}$	[183], [371]
22	$H + H \rightarrow H_2$	$1,500 \times 10^{-11}$	[183], [372]
23	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$3,000 \times 10^{-11}$	[174], [183]
24	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	$1,500 \times 10^{-13}$	[174], [183]
25	$H_2 + H_2O_2 \rightarrow H + OH + H_2O$	$1,000 \times 10^{-14}$	[174], [183]
26	$H^- + H_2O^+ \rightarrow H + H_2O$	$3,000 \times 10^{-06}$	[183], [305]
27	$H^- + H_3O^+ \rightarrow H_2 + H_2O$	$3,000 \times 10^{-06}$	[183], [305]
28	$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2,200 \times 10^{-17}$	[174], [183] ^b
29	$O + O_2 \rightarrow O_3$	$5,000 \times 10^{-12}$	[183], [373]

30	$O_2 + H \rightarrow HO_2$	$5,000 \times 10^{-11}$	[174], [183]
31	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	$1,300 \times 10^{-13}$	[174], [183]
32	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	$5,000 \times 10^{-12}$	[174], [183]
33	$O^- + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + H_2O$	$8,000 \times 10^{-13}$	[174], [183]
34	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	$2,300 \times 10^{-12}$	[183] ^b
35	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2,200 \times 10^{-10}$	[183] ^b
36	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$3,800 \times 10^{-11}$	[183] ^b
37	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$1,200 \times 10^{-10}$	[183] ^b
38	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$5,040 \times 10^{-10}$	[183] ^b
39	$O_3^- + OH \rightarrow O_2^- + HO_2$	$1,410 \times 10^{-11}$	[183], [374]
40	$O_3^- + O^- \rightarrow O_2^- + O_2^-$	$1,700 \times 10^{-13}$	[183], [375] ^d
41	$O_3^- + H_3O^+ \rightarrow O_2 + OH + H_2O$	$1,500 \times 10^{-10}$	[183]
42	$O_3^- \rightarrow O_2 + O^-$	$2,600 \times 10^{+03}$	[183], [376]
43	$O_2^- + HO_2 + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O_2 + OH^-$	$2,680 \times 10^{-34}$	[183], [377]
44	$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH + OH^-$	$2,160 \times 10^{-22}$	[183], [378]
45	$O_2^- + O^- + H_2O \rightarrow O_2 + OH^- + OH^-$	$2,980 \times 10^{-35}$	[183]
46	$O_3 \rightarrow O_2 + O$	$3,000 \times 10^{-06}$	[183], [379] ^e
47	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	$1,200 \times 10^{-12}$	[183], [368] ^b
48	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$1,900 \times 10^{-11}$	[183], [380] ^b
49	$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- + HO_2$	$1,160 \times 10^{-19}$	[183]
50	$O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$	$2,660 \times 10^{-12}$	[183], [381] ^f
51	$O + O \rightarrow O_2$	$4,651 \times 10^{-11}$	[133], [175]
52	$O_2(a) + OH \rightarrow O_2 + OH$	$3,654 \times 10^{-18}$	[133], [382]
53	$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$	$2,990 \times 10^{-11}$	[133], [383]
54	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$2,326 \times 10^{-10}$	[133], [384]
55	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$2,326 \times 10^{-24}$	[133], [172] ^g
56	$e^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$	$3,156 \times 10^{-20}$	[133]
57	$H + OH^- \rightarrow e^- + H_2O$	$3,654 \times 10^{-14}$	[133], [172]
58	$H \rightarrow e^- + H^+$	$6,478 \times 10^{-21}$	[133], [172] ^g
59	$e^- + H^+ \rightarrow H$	$3,821 \times 10^{-11}$	[133], [172]
60	$OH \rightarrow O^- + H^+$	$2,093 \times 10^{-22}$	[133], [172] ^g
61	$O^- + H^+ \rightarrow OH$	$1,661 \times 10^{-10}$	[133], [172]
62	$HO_2 \rightarrow O_2^- + H^+$	$2,243 \times 10^{-15}$	[133], [172] ^g



$$8,306 \times 10^{-11}$$

[133], [172]

^(a) Les constantes de réaction sont données en s^{-1} pour les réactions d'ordre 1, en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions d'ordre 2 et en $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions d'ordre 3.

^(b) Approximée par analogie avec la phase gazeuse.

^(c) Estimée à partir de la réaction inverse et du pK_a .

^(d) Constante de réaction donnée pour un pH alcalin compris entre 13 et 14.

^(e) Constante de réaction donnée pour un pH acide compris entre 0 et 4.

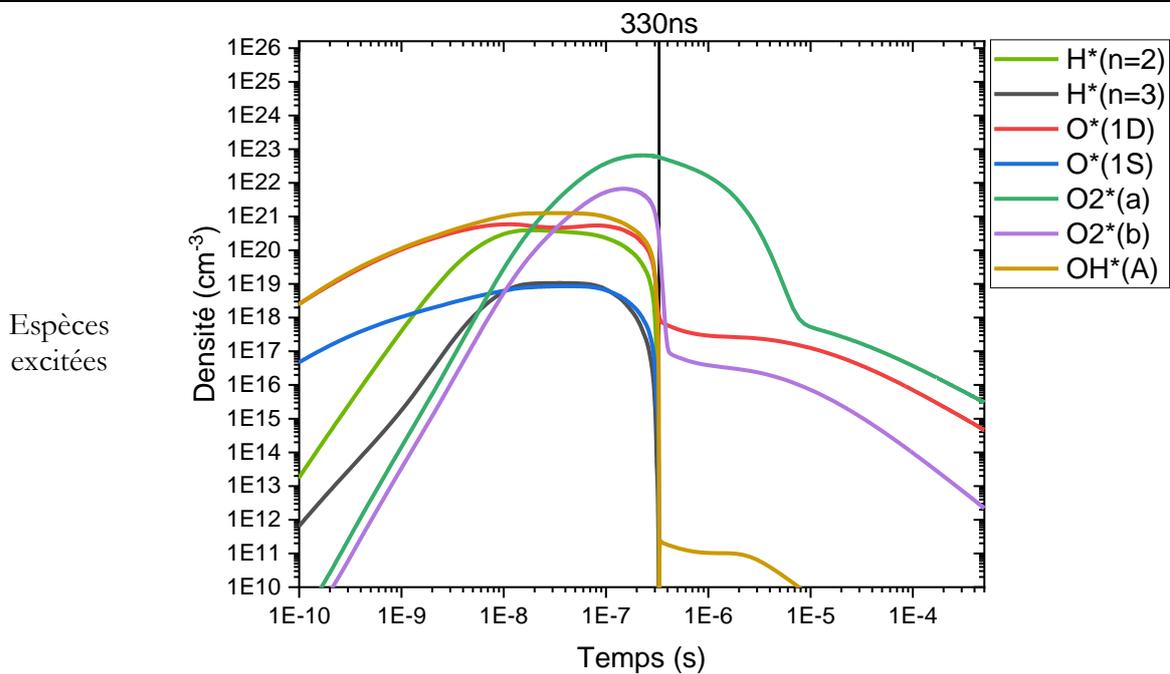
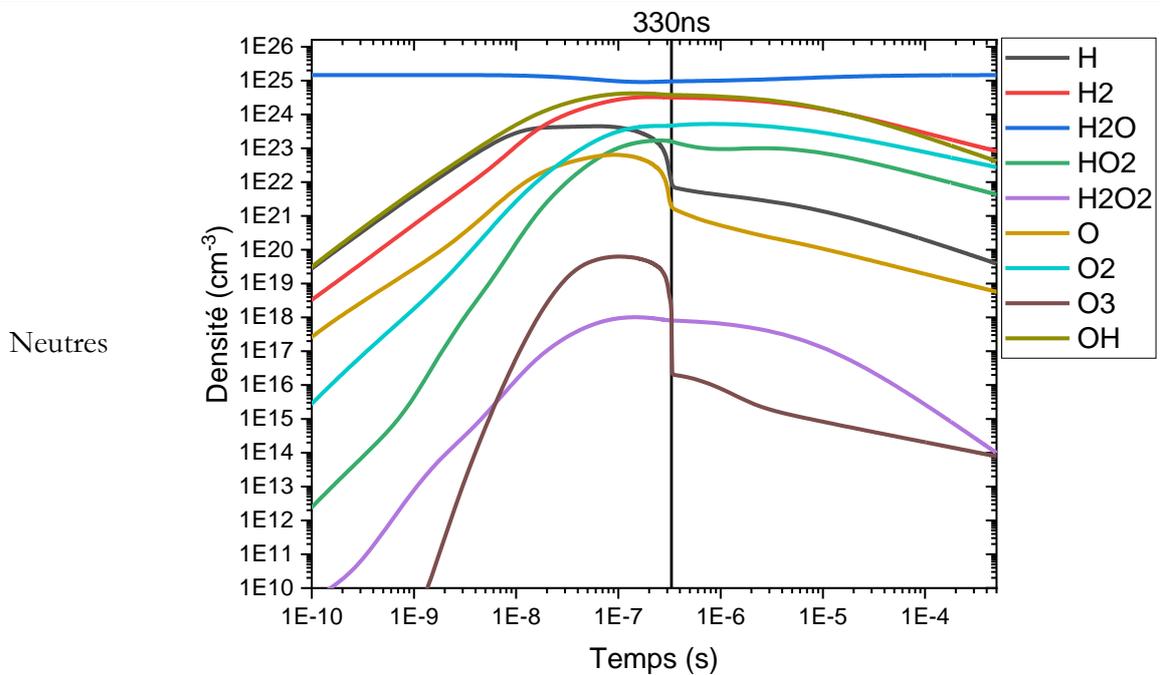
^(f) Constante de réaction calculée pour un pH acide de 6,3.

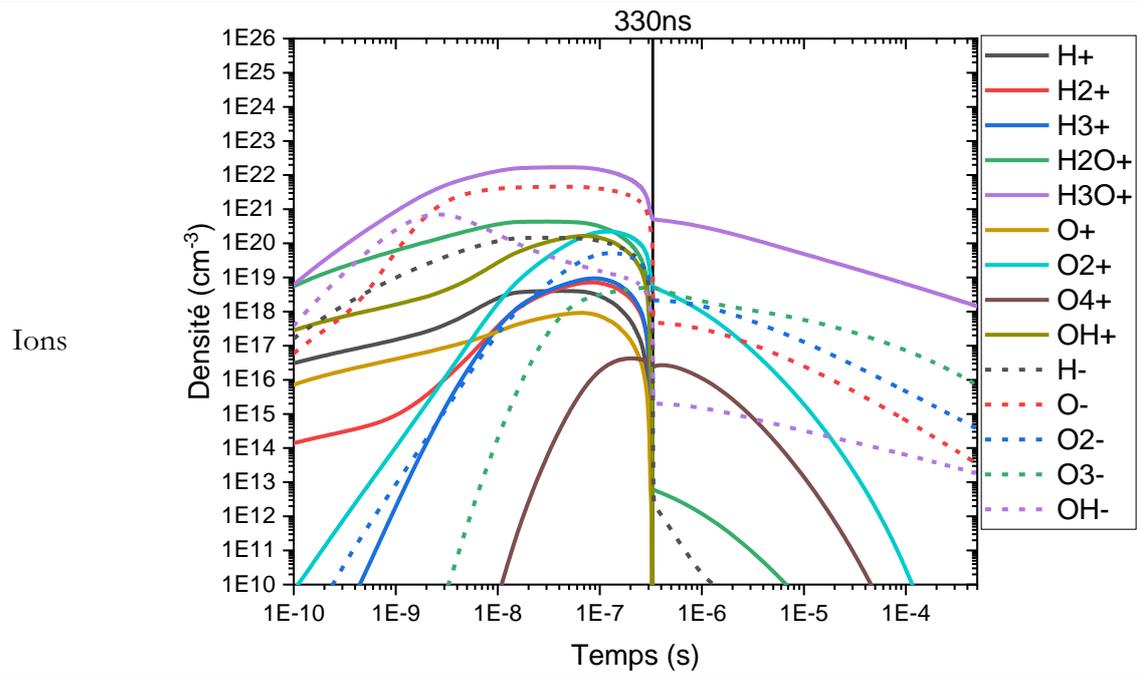
^(g) Constante de réaction calculée à partir de la constante d'ionisation.

ANNEXES DU CHAPITRE 5

ANNEXE 5.1 DENSITE DES NEUTRES, DES ESPECES EXCITEES ET DES IONS DANS LE CAS D'UNE TEMPERATURE DE GAZ CONSTANTE EGALE A 400 K.....	294
ANNEXE 5.2 TAUX NET DE PRODUCTION CHIMIQUE DES NEUTRES MAJORITAIRES DANS LE CAS D'UNE TEMPERATURE DE GAZ CONSTANTE EGALE A 400 K.....	296
ANNEXE 5.3 TAUX NETS DE PRODUCTION CHIMIQUE DES ESPECES EXCITEES MAJORITAIRES DANS LE CAS D'UNE TEMPERATURE DE GAZ CONSTANTE EGALE A 400 K...300	
ANNEXE 5.4 TAUX NETS DE PRODUCTION CHIMIQUE DES IONS MAJORITAIRES ET DES ELECTRONS DANS LE CAS D'UNE TEMPERATURE DE GAZ CONSTANTE EGALE A 400 K.....	301
ANNEXE 5.5 DENSITE DES NEUTRES, DES ESPECES EXCITEES ET DES IONS DANS LE CAS D'UNE TEMPERATURE DE GAZ CONSTANTE EGALE A 5000 K	303
ANNEXE 5.6 TAUX NETS DE PRODUCTION CHIMIQUE DES NEUTRES MAJORITAIRES DANS LE CAS D'UNE TEMPERATURE DE GAZ CONSTANTE EGALE A 5000 K.....	305
ANNEXE 5.7 DENSITE DES NEUTRES, DES ESPECES EXCITEES ET DES IONS DANS LE CAS OU LA TEMPERATURE DE GAZ EST RESOLUE	308
ANNEXE 5.8 TAUX NETS DE PRODUCTION CHIMIQUE DES NEUTRES A L'ETAT FONDAMENTAL DANS LE CAS OU LA TEMPERATURE DE GAZ EST RESOLUE	310
ANNEXE 5.9 TAUX NETS DE PRODUCTION CHIMIQUE DES ESPECES EXCITEES DANS LE CAS OU LA TEMPERATURE DE GAZ EST RESOLUE	314
ANNEXE 5.10 TAUX NETS DE PRODUCTION CHIMIQUE DES IONS MAJORITAIRES ET DES ELECTRONS DANS LE CAS OU LA TEMPERATURE DE GAZ EST RESOLUE.....	317

Annexe 5.1 | Densité des neutres, des espèces excitées et des ions dans le cas d'une température de gaz constante égale à 400 K

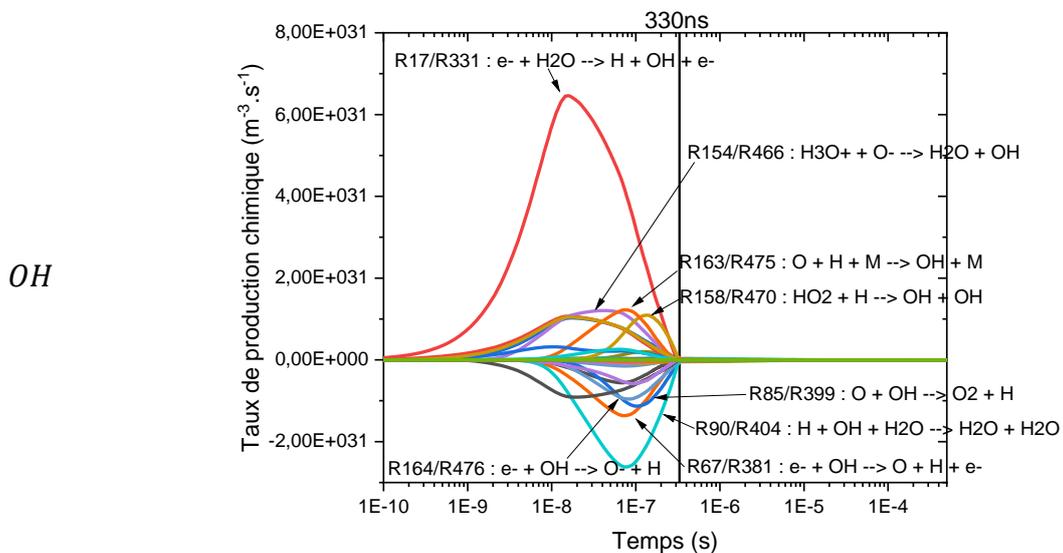
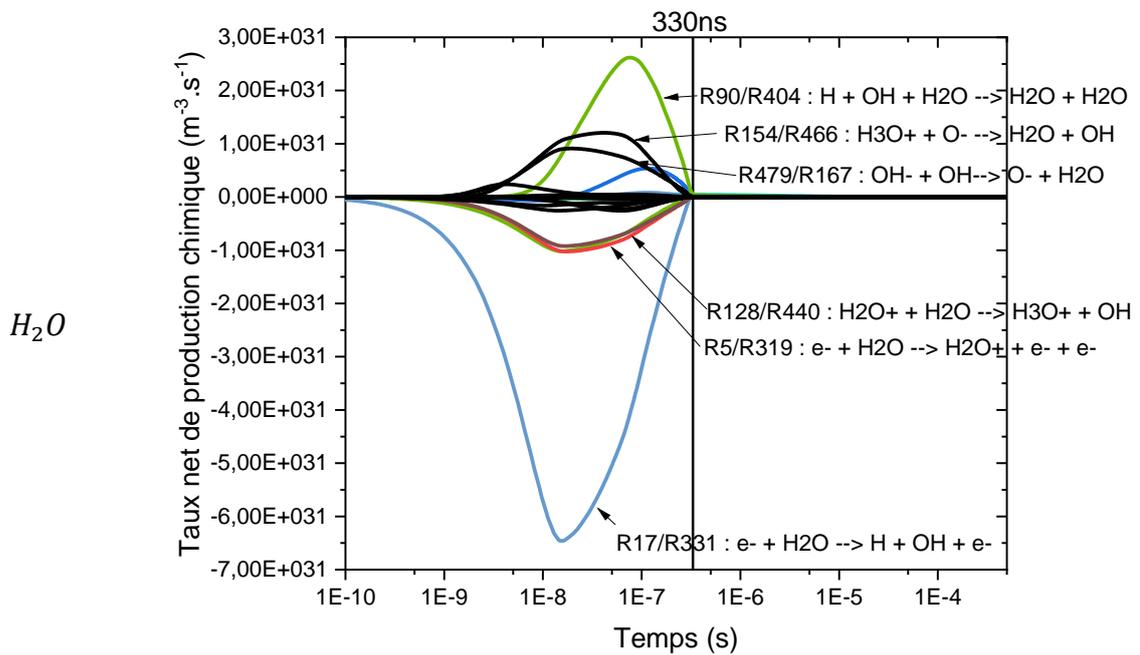




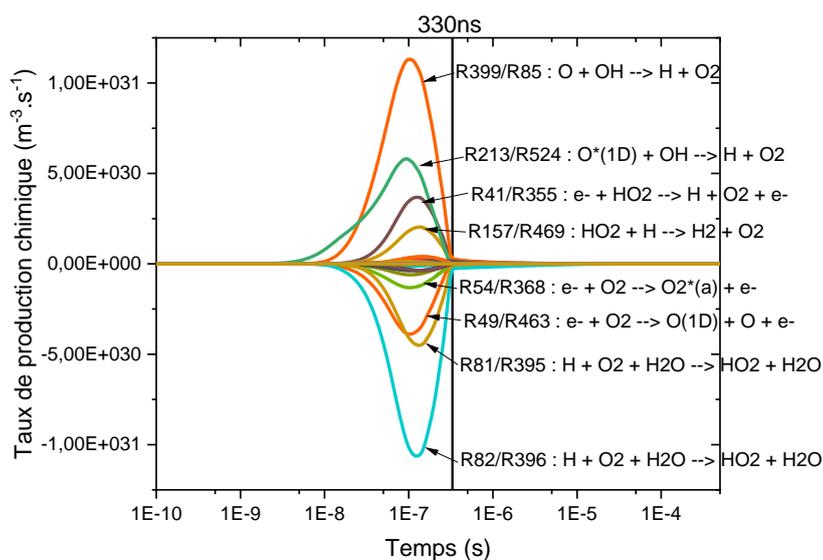
Annexe 5.2 | Taux net de production chimique des neutres majoritaires dans le cas d'une température de gaz constante égale à 400 K

Afin de ne pas surcharger les graphiques des taux de production chimique, seuls les couples de réactions ayant un taux net majoritaire sont présentés.

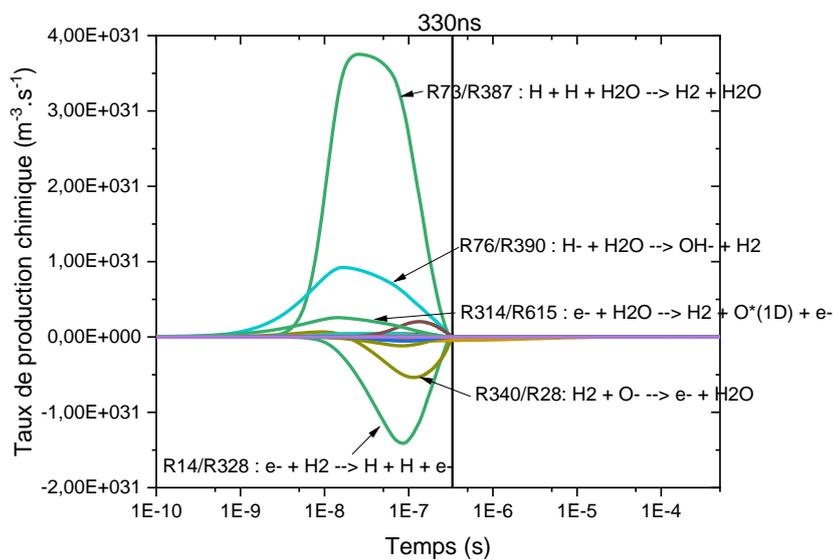
L'échelle des graphiques a été définie afin d'étudier particulièrement la phase de claquage, phase où la réactivité chimique est la plus intense et pendant laquelle les espèces réactives sont créées.



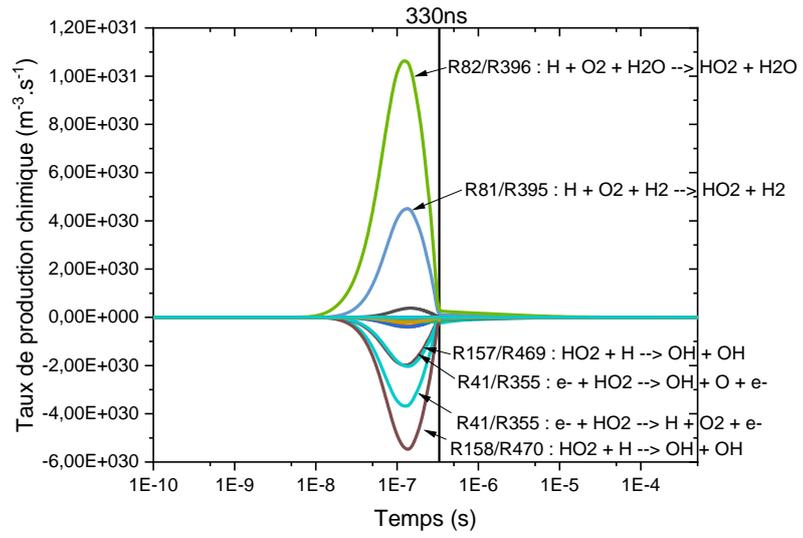
O_2



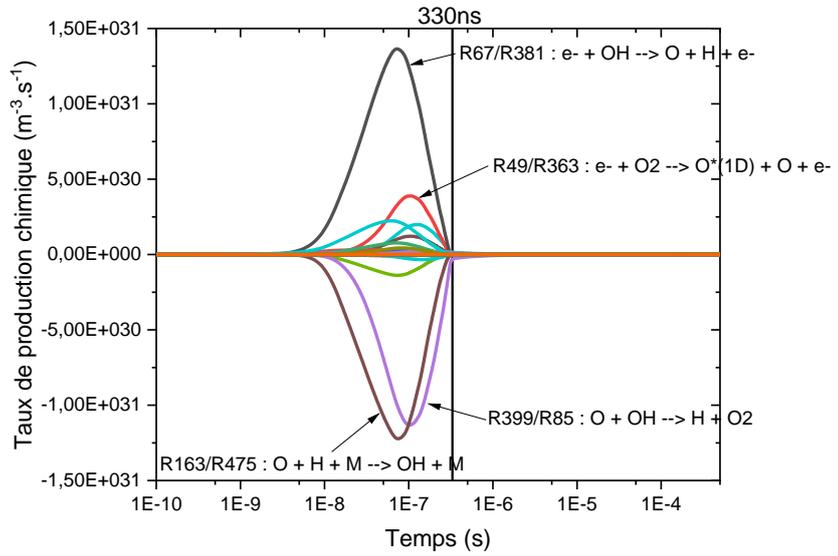
H_2

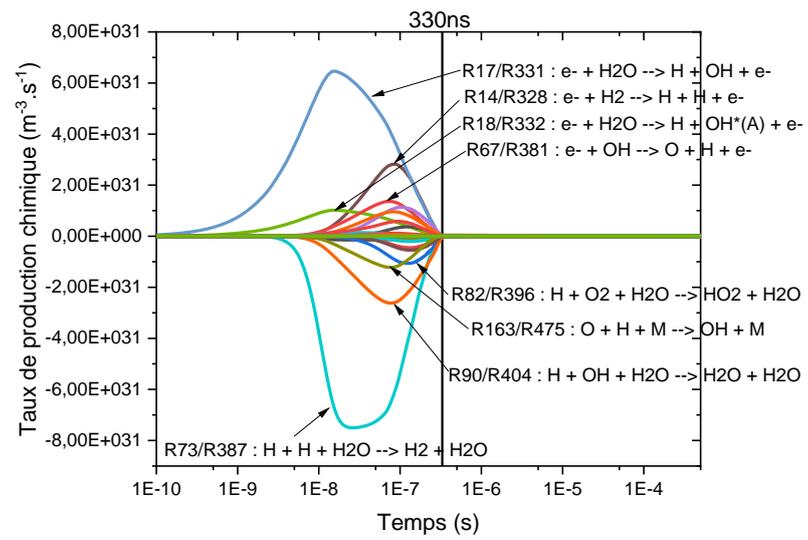


HO_2



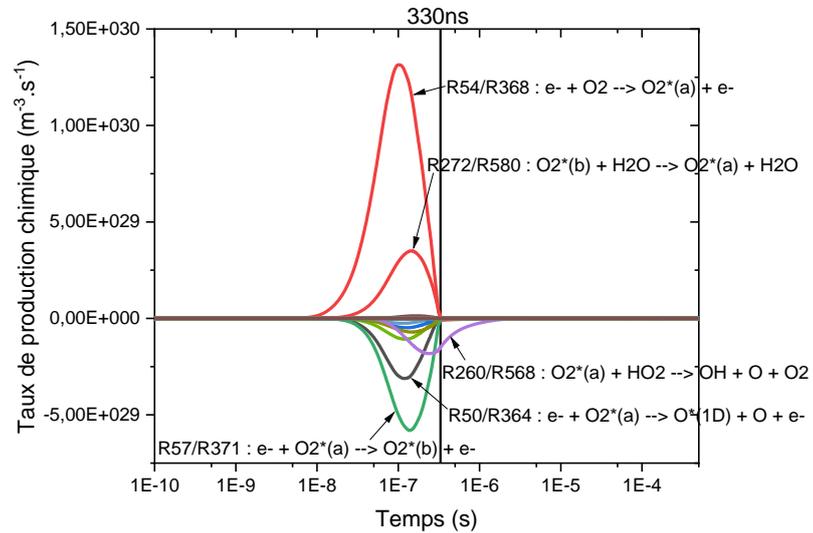
O



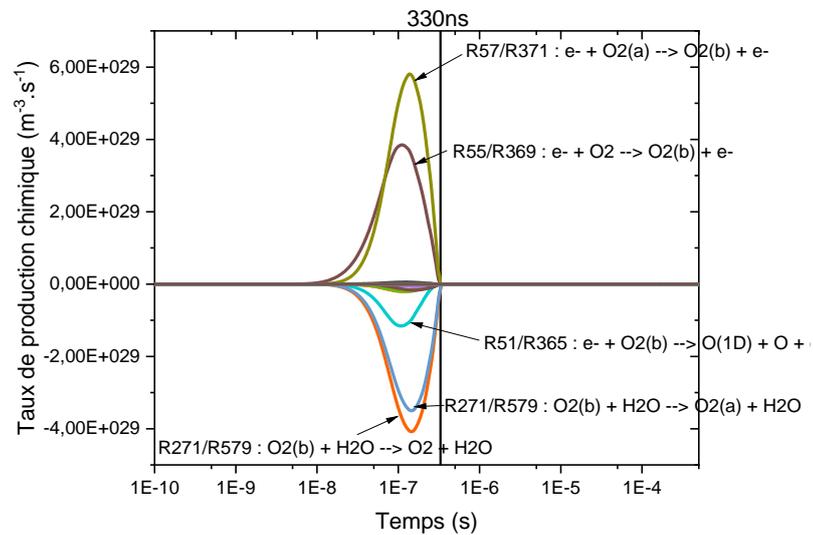
H

Annexe 5.3 | Taux nets de production chimique des espèces excitées majoritaires dans le cas d'une température de gaz constante égale à 400 K

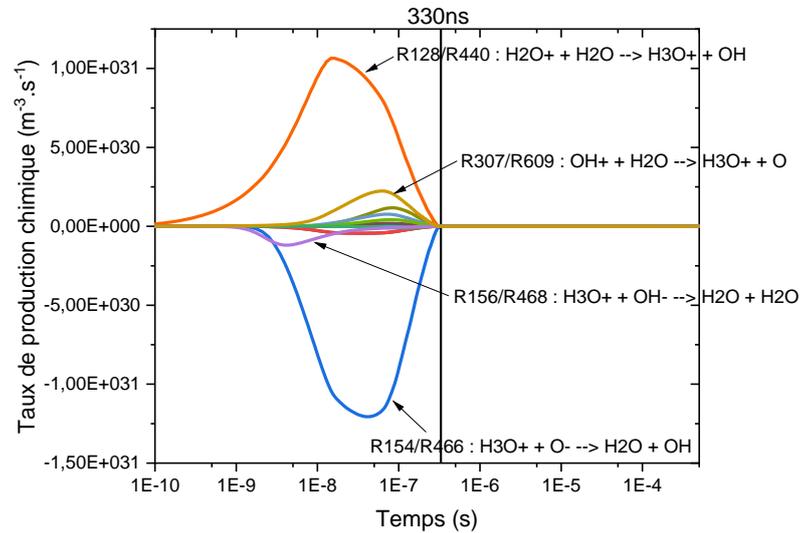
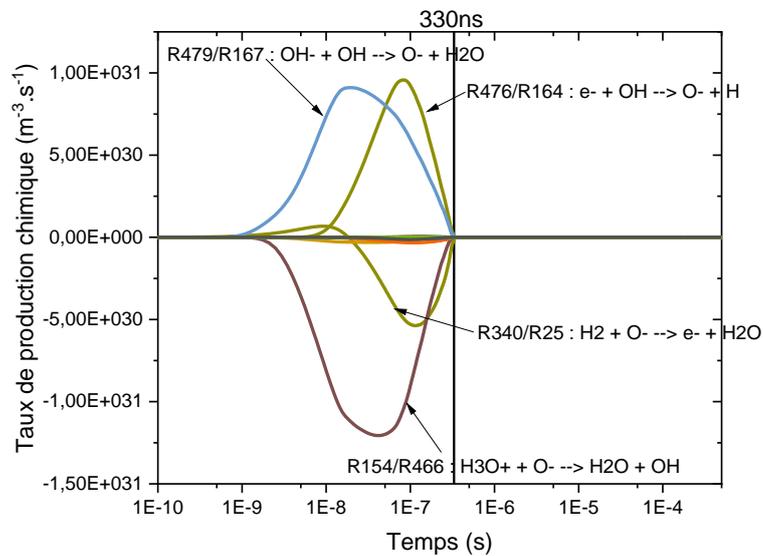
$O_2(a)$

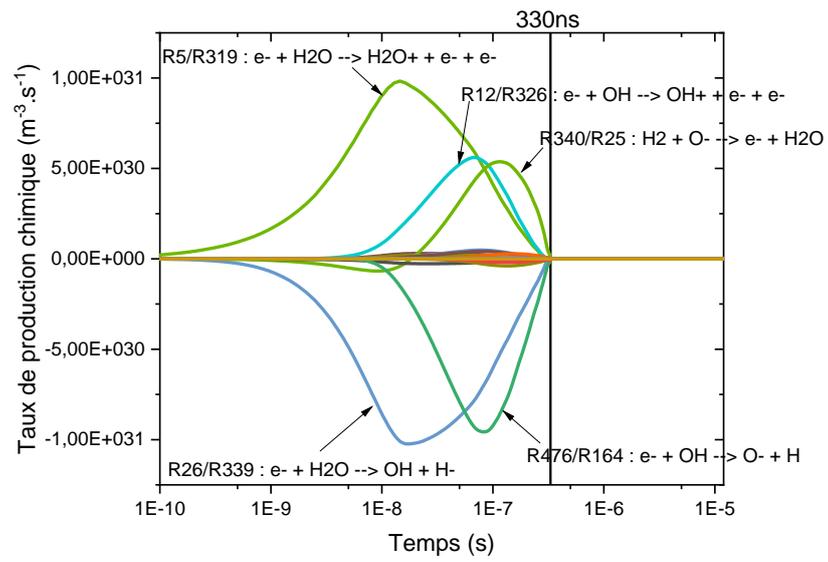


$O_2(b)$

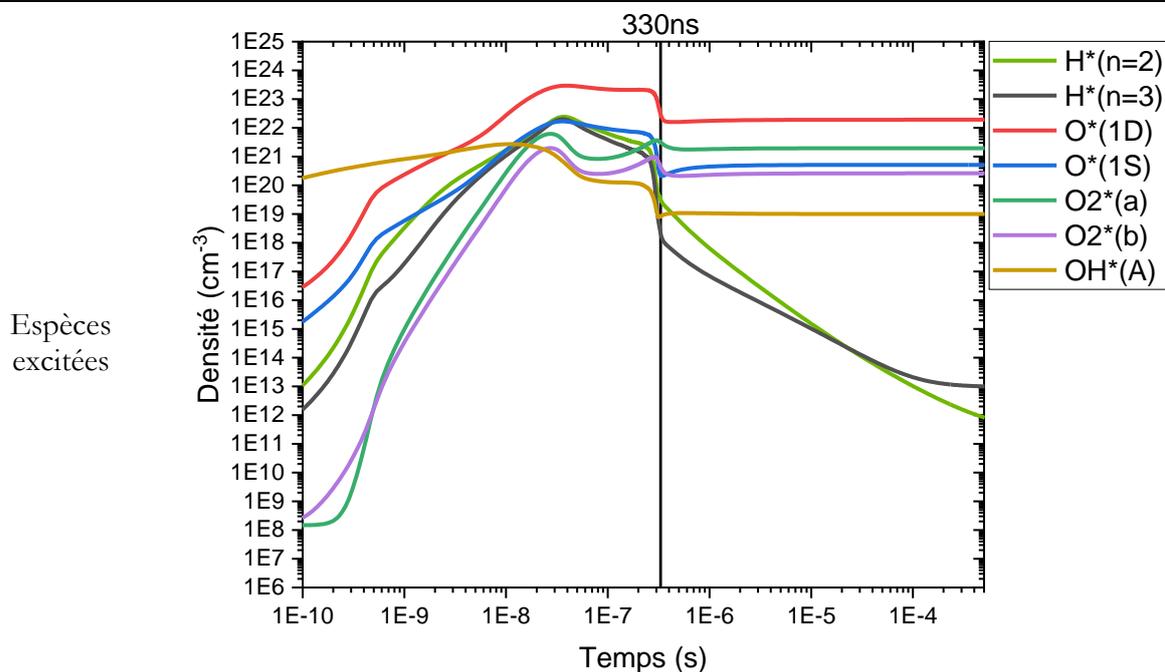
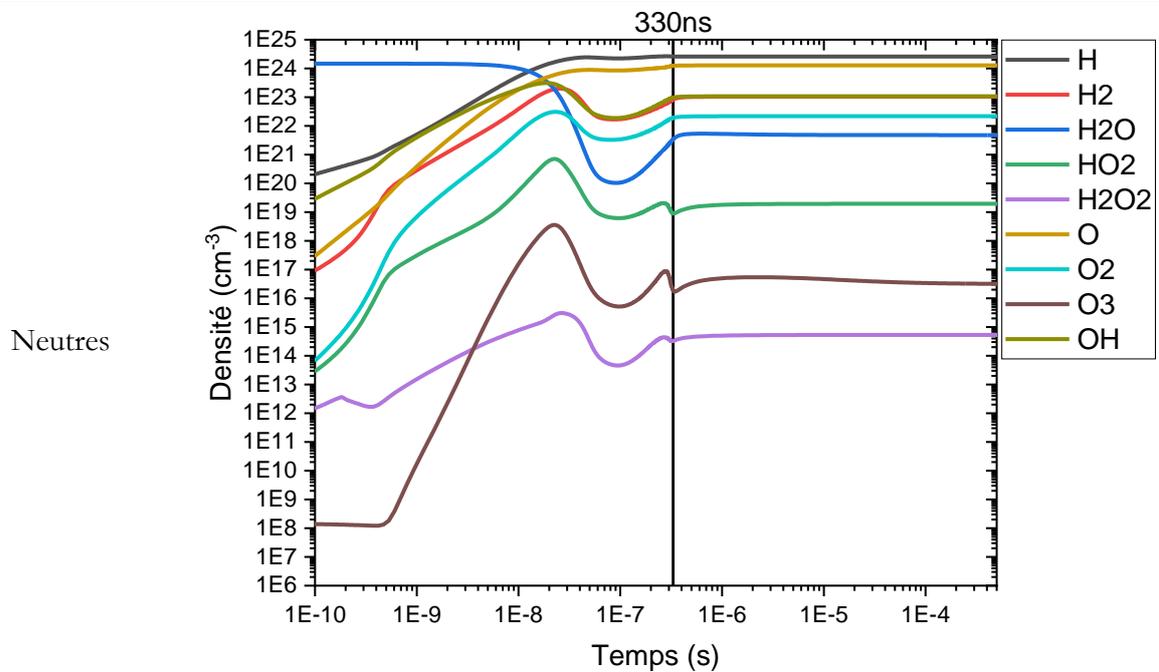


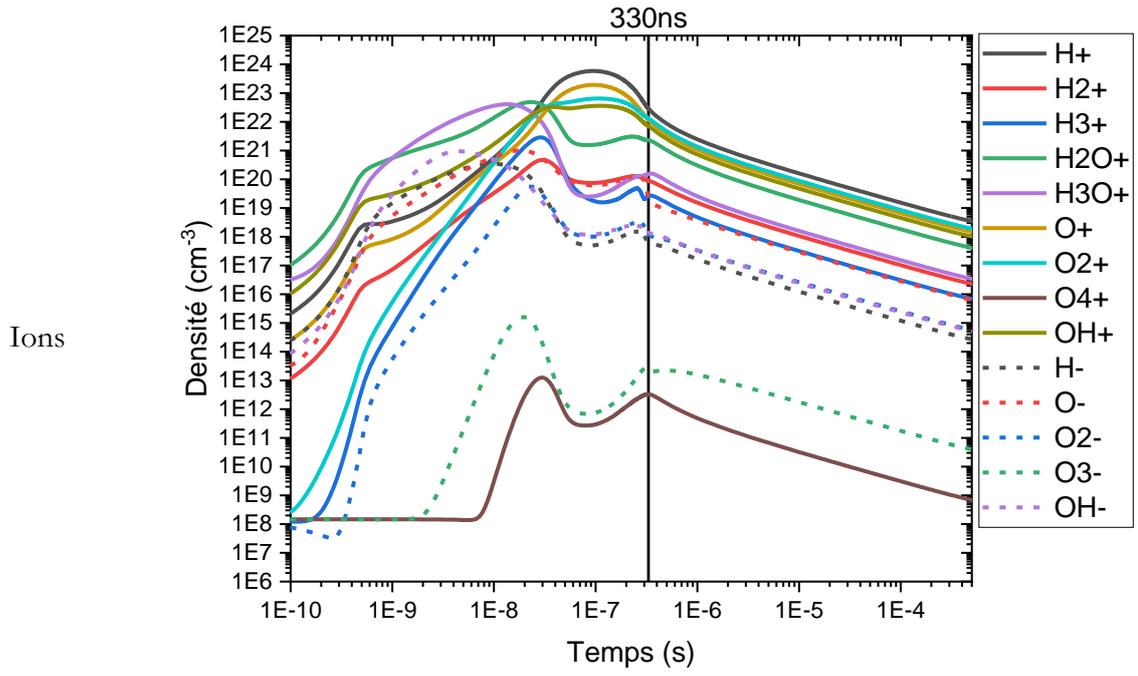
Annexe 5.4 | Taux nets de production chimique des ions majoritaires et des électrons dans le cas d'une température de gaz constante égale à 400 K

 H_3O^+

 O^-


e^- 

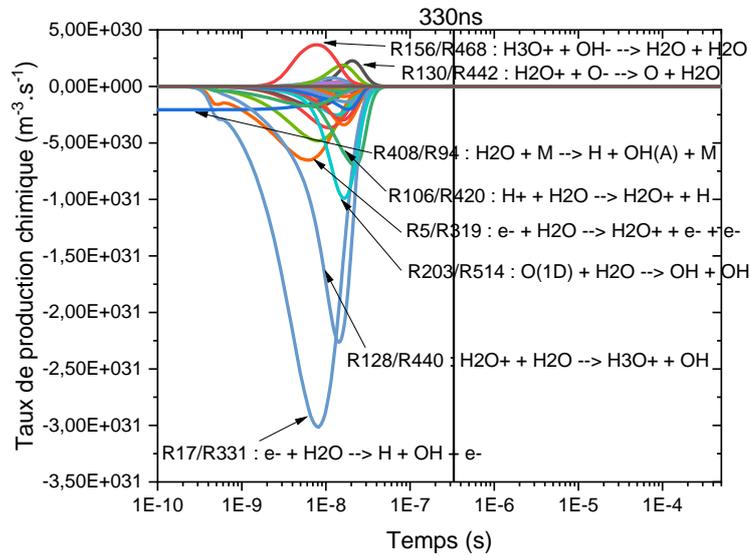
Annexe 5.5 | Densité des neutres, des espèces excitées et des ions dans le cas d'une température de gaz constante égale à 5000 K



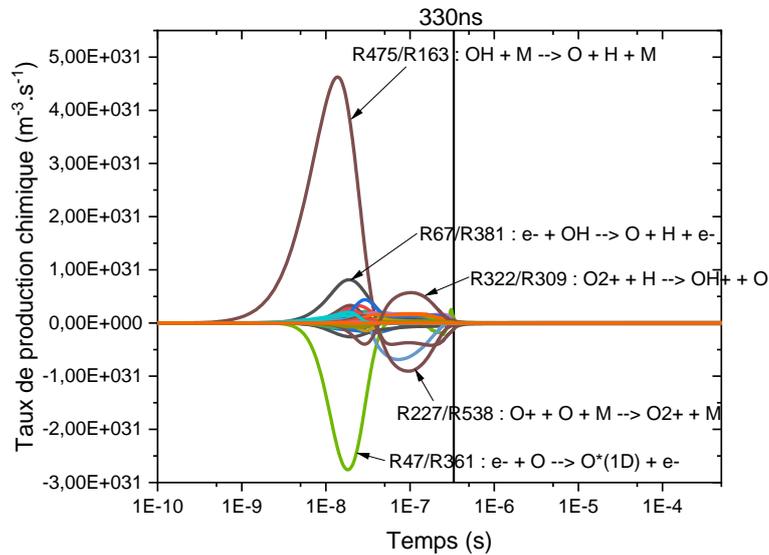


Annexe 5.6 | Taux nets de production chimique des neutres majoritaires dans le cas d'une température de gaz constante égale à 5000 K

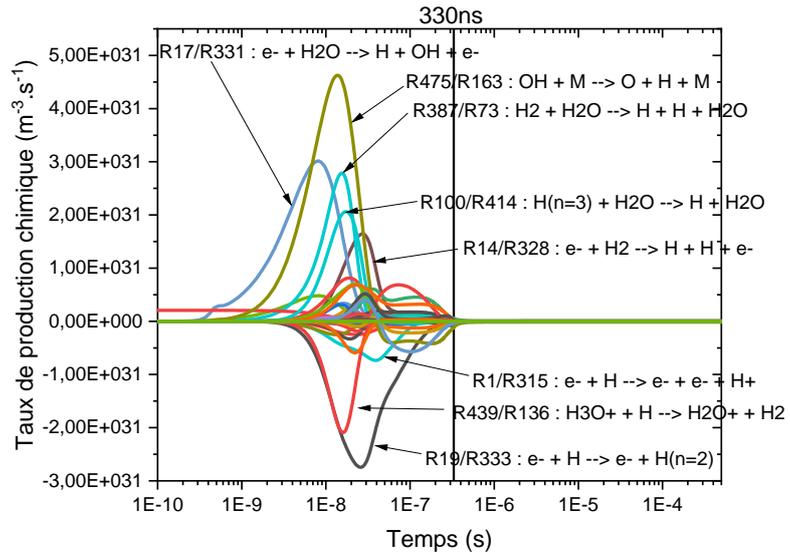
H_2O



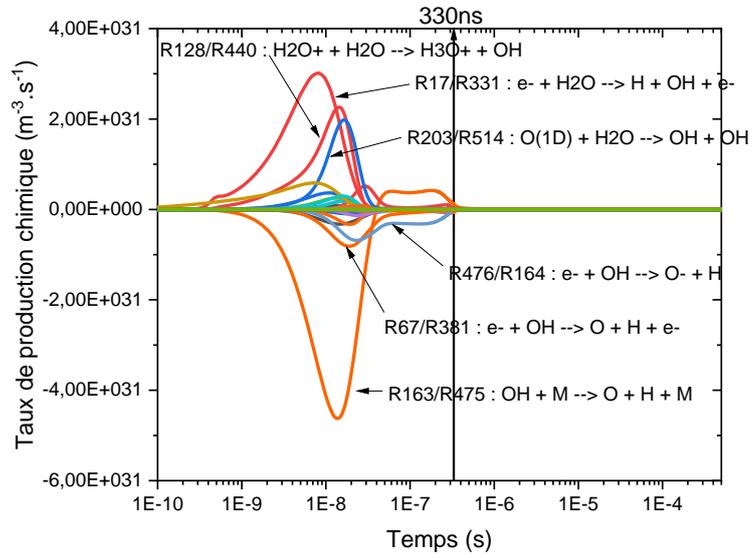
O

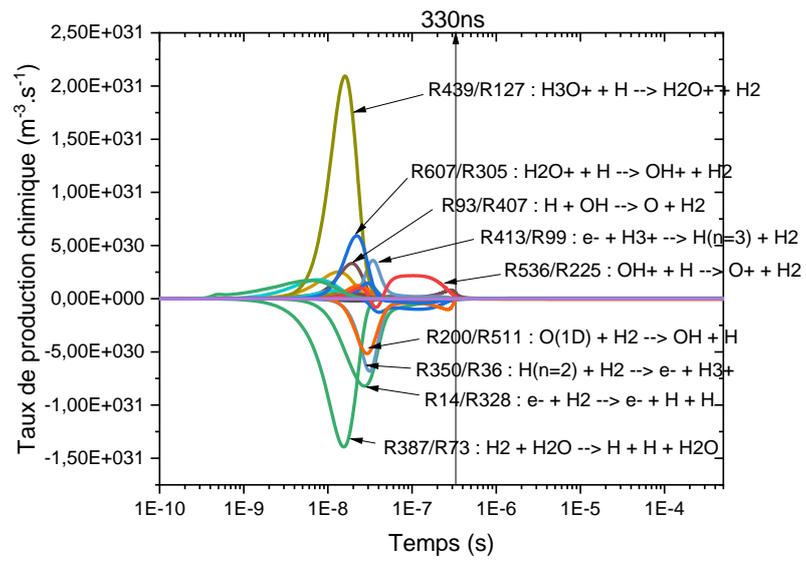


H

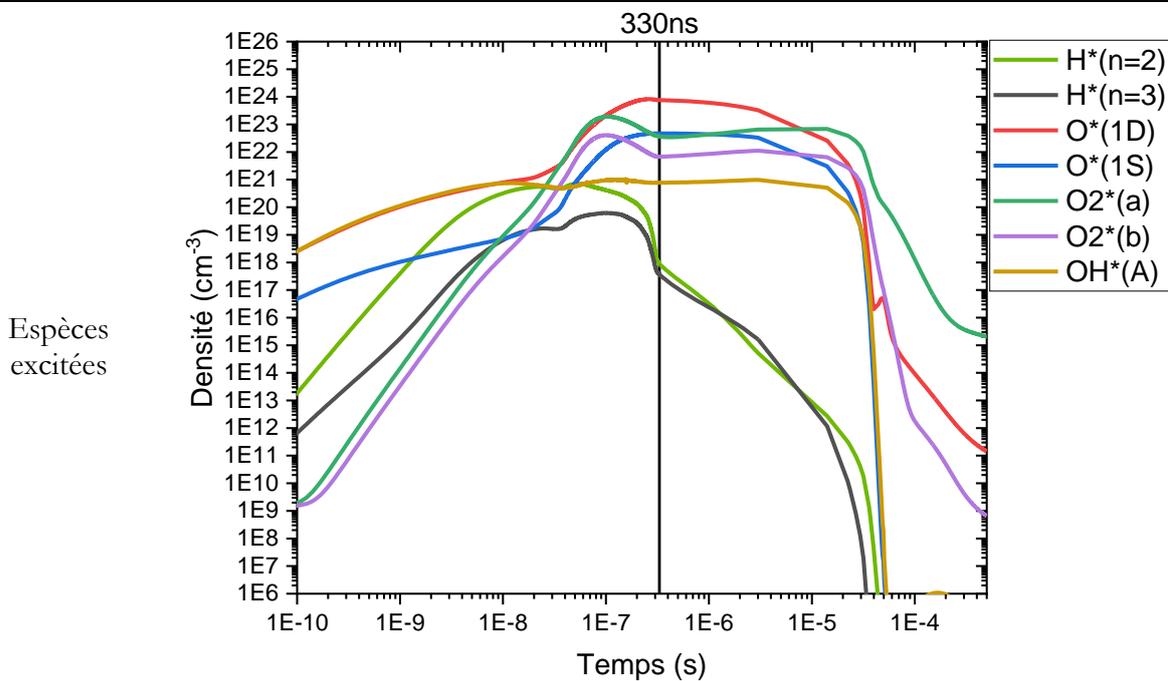
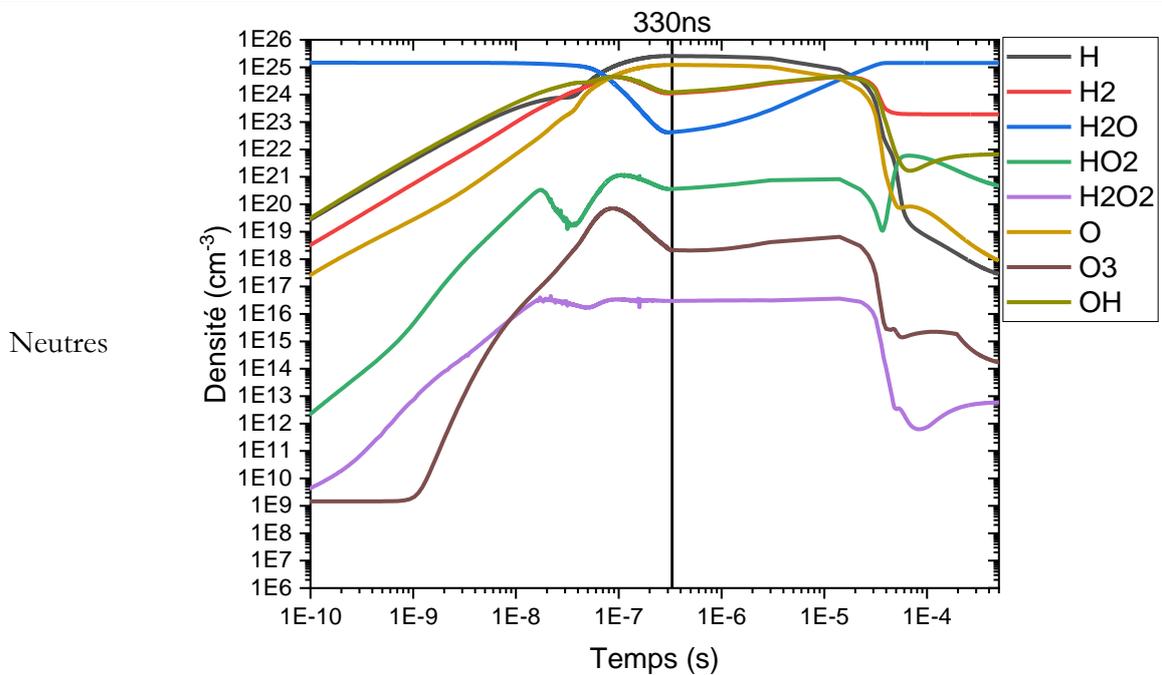


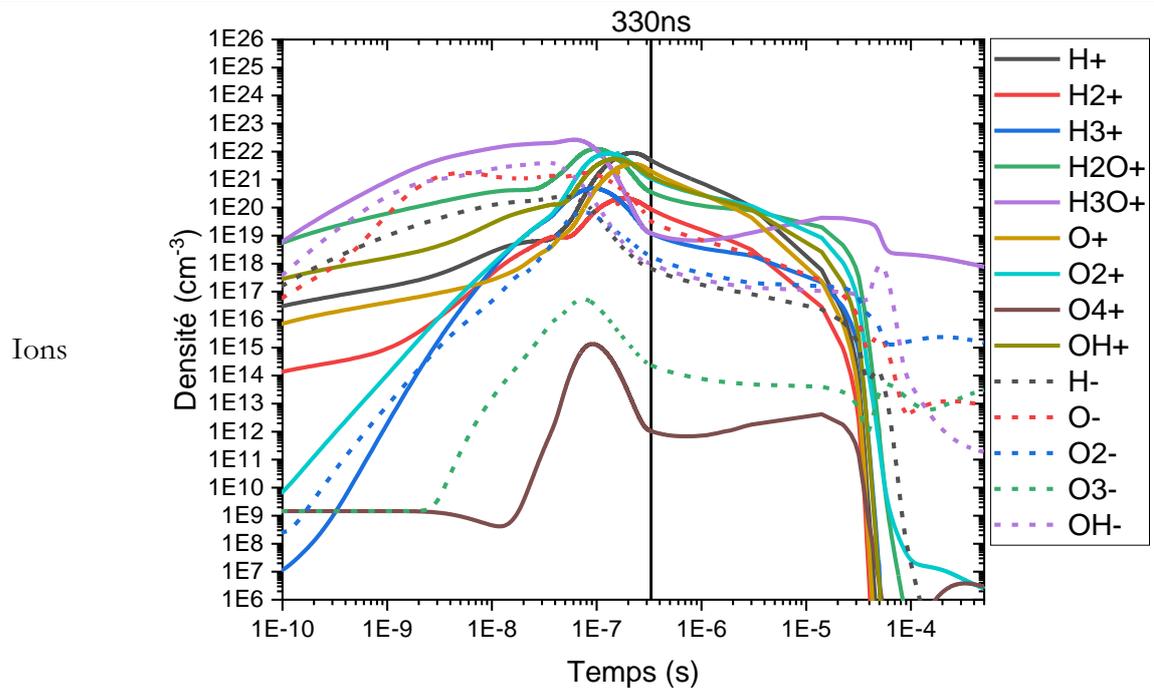
OH



H_2 

Annexe 5.7 | Densité des neutres, des espèces excitées et des ions dans le cas où la température de gaz est résolue

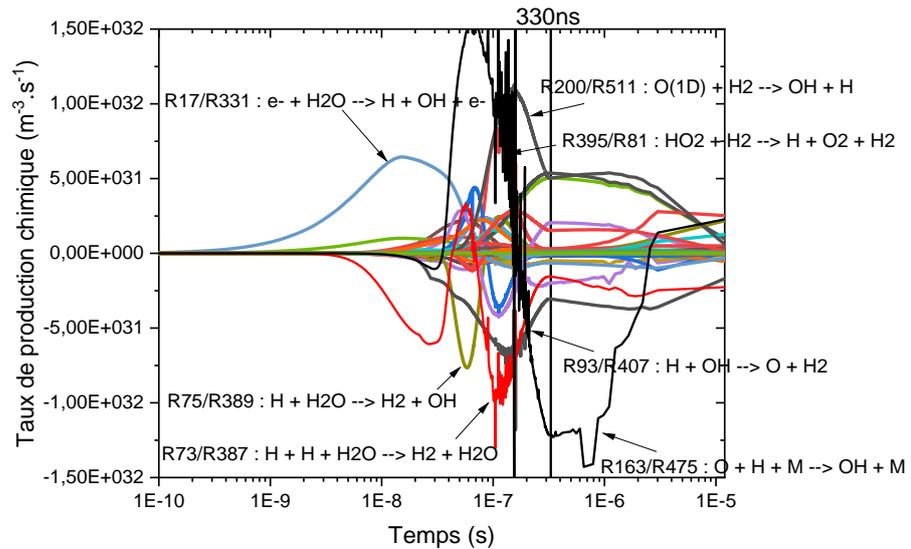




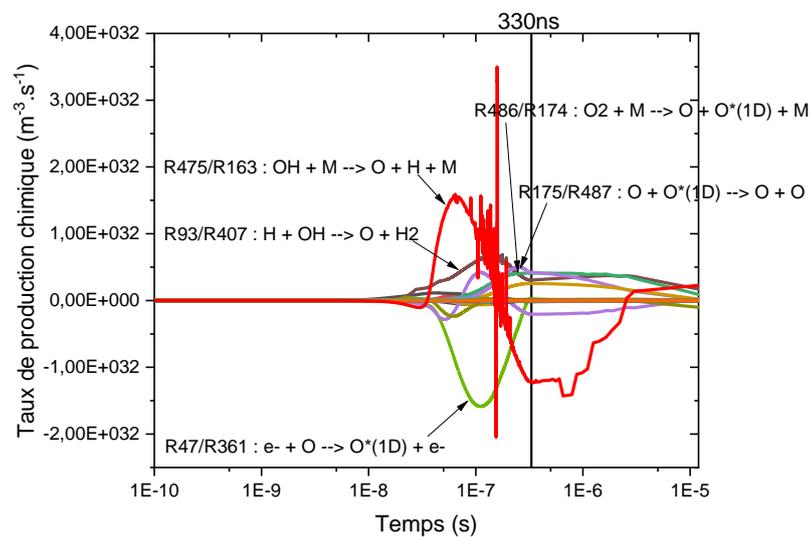
Annexe 5.8 | Taux nets de production chimique des neutres à l'état fondamental dans le cas où la température de gaz est résolue

La résolution de l'équation d'énergie totale fait apparaître des instabilités numériques visibles sur les bilans nets présentés ci-après, mais cela ne semble pas avoir de conséquences significatives sur l'estimation des fractions massiques présentées dans le manuscrit.

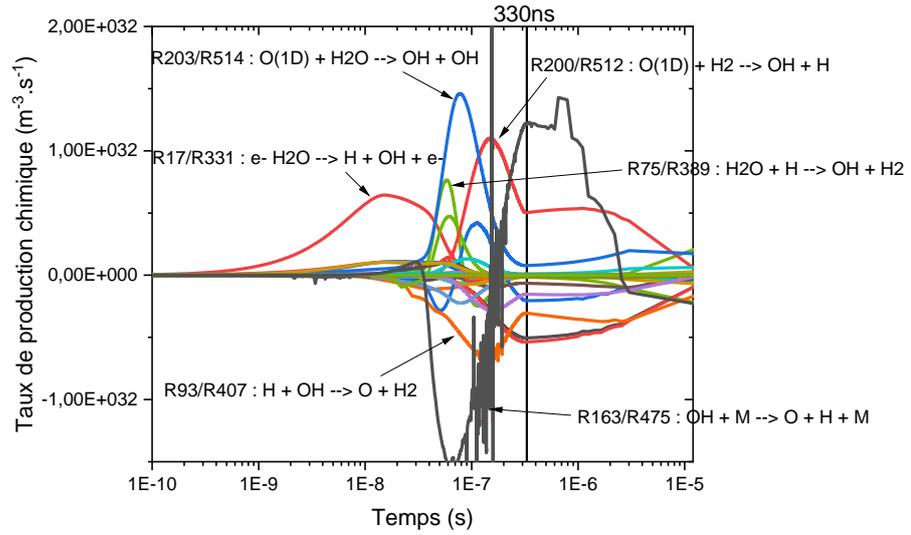
H



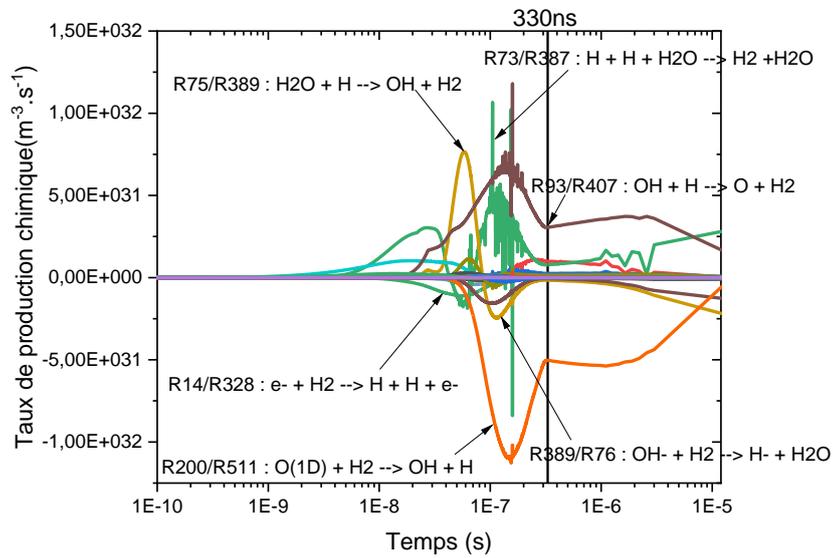
O



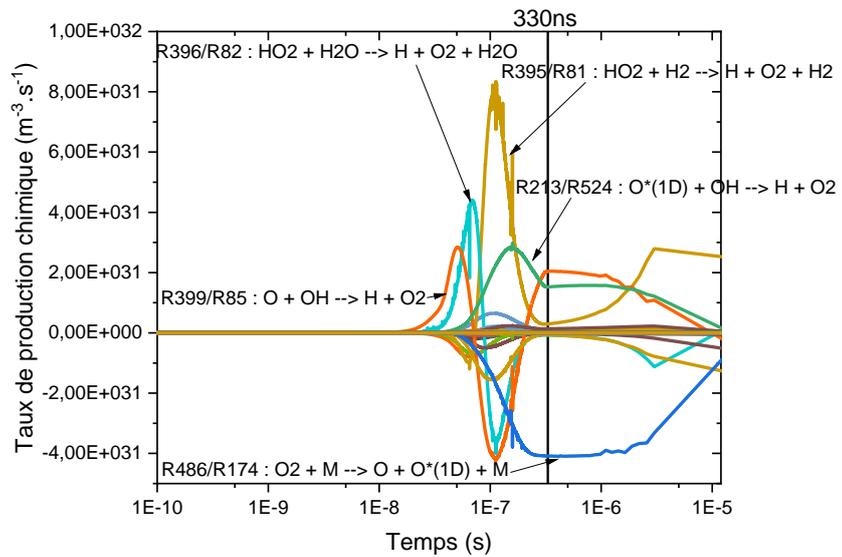
OH



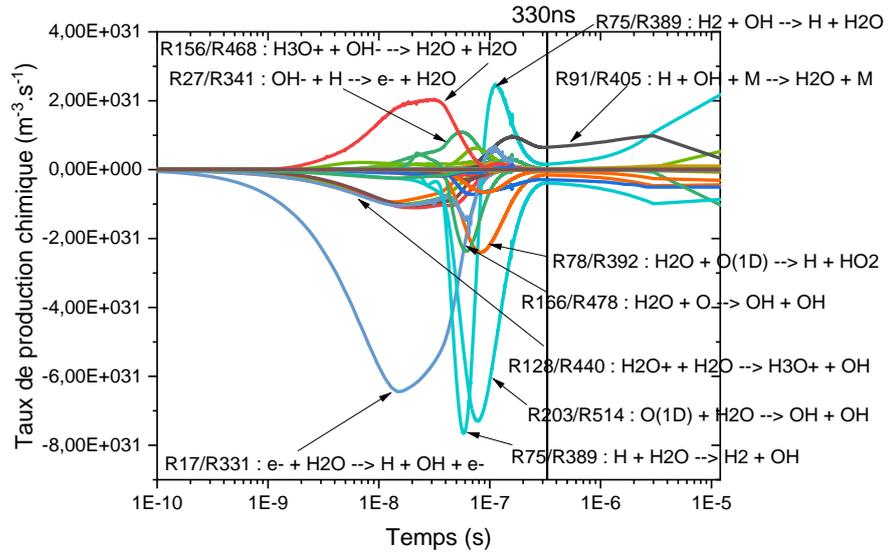
H₂



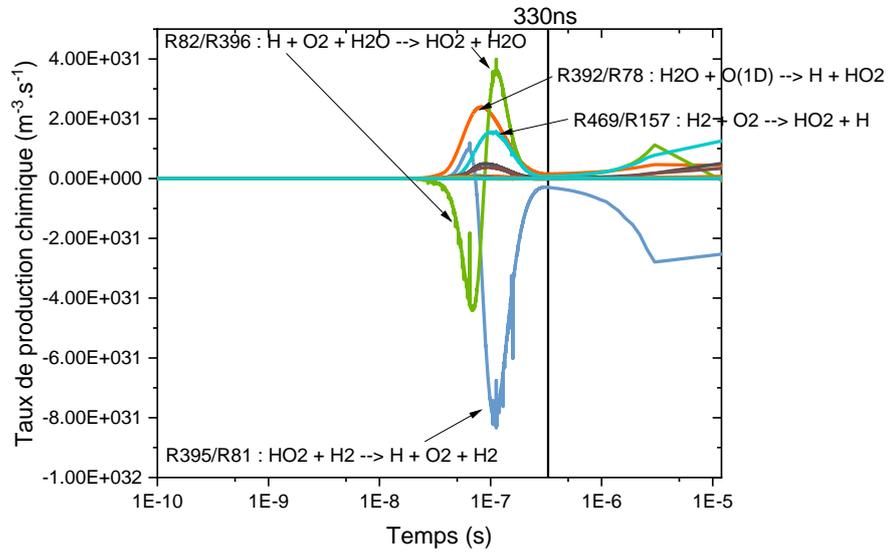
O₂



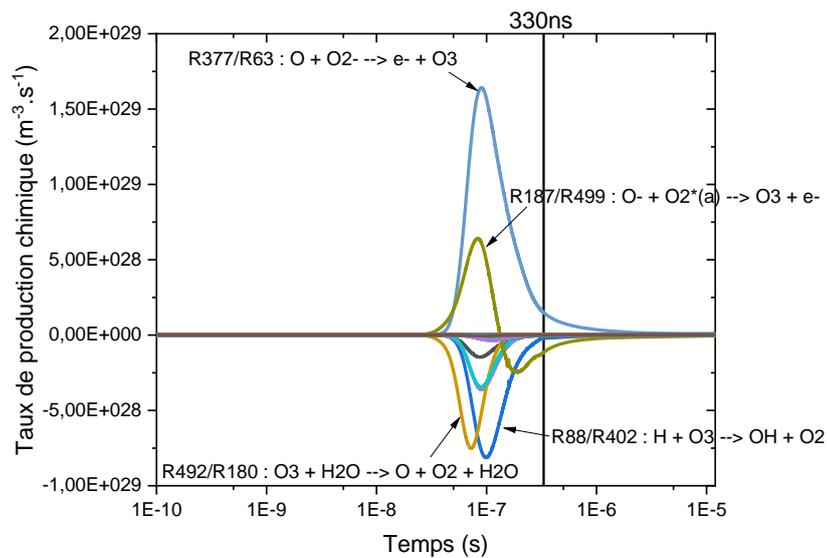
H_2O

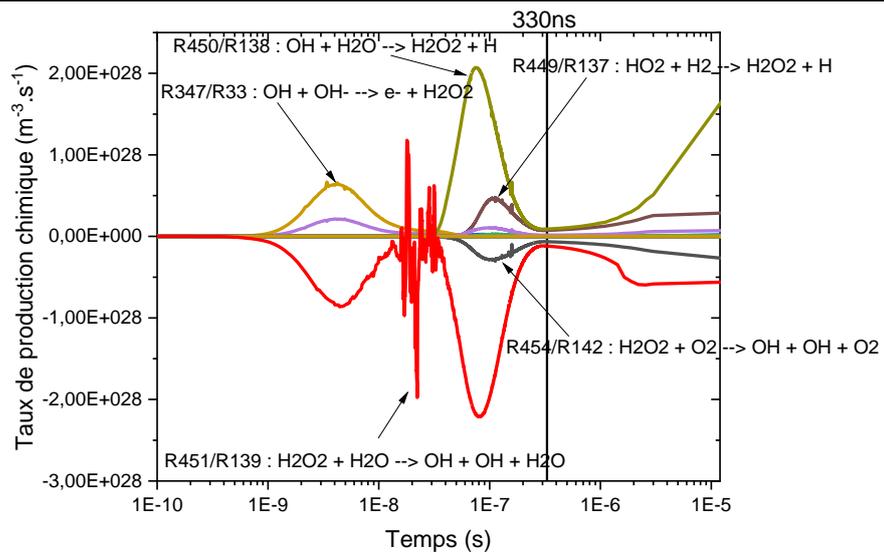


HO_2

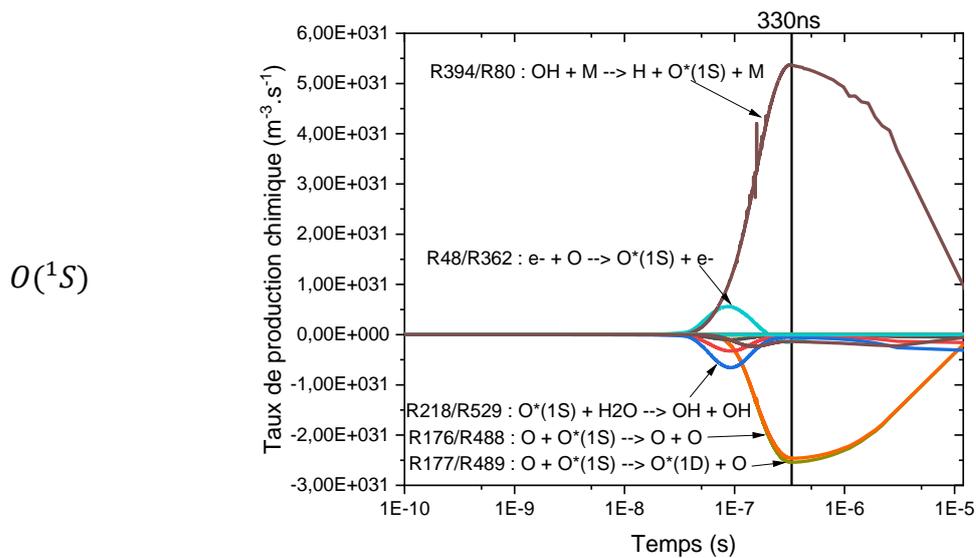
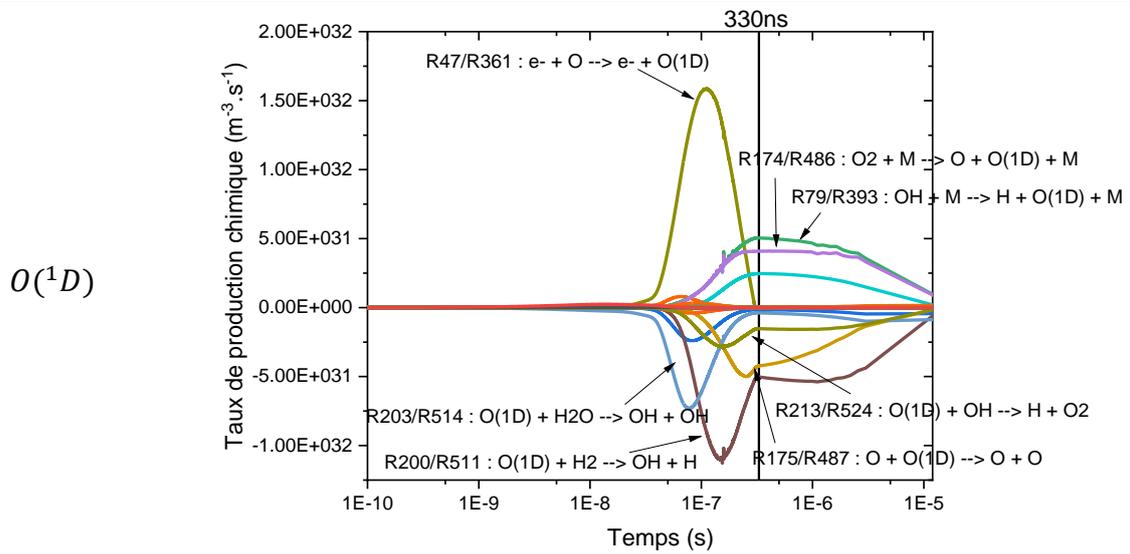


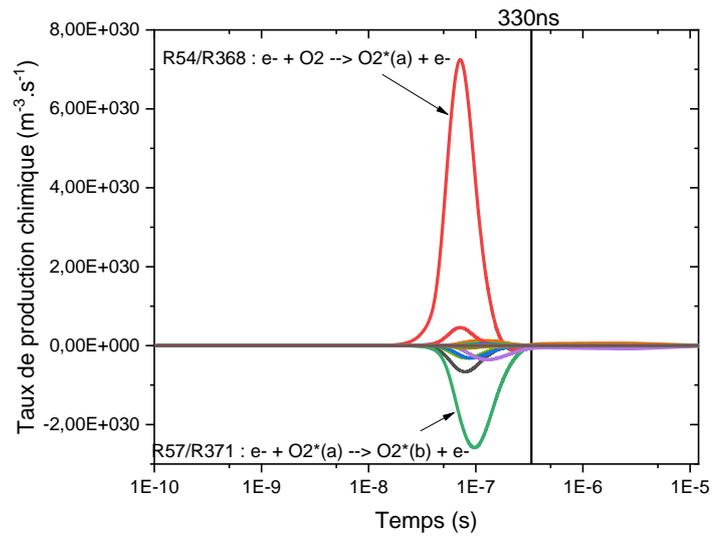
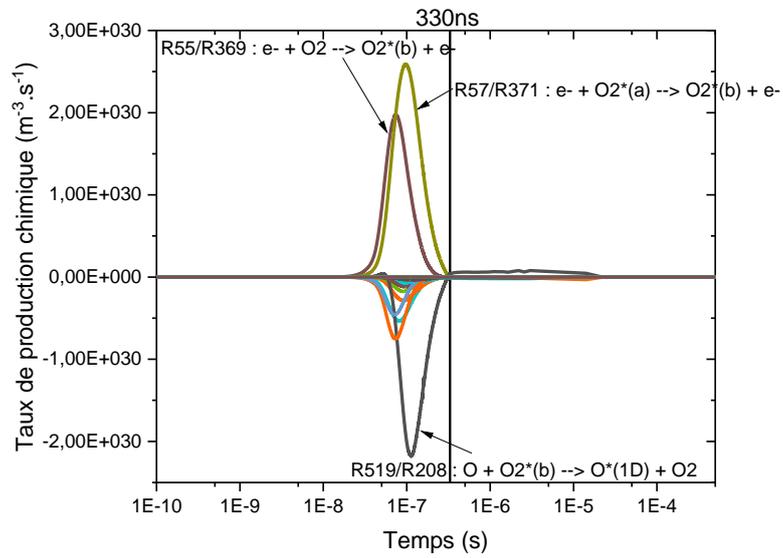
O_3



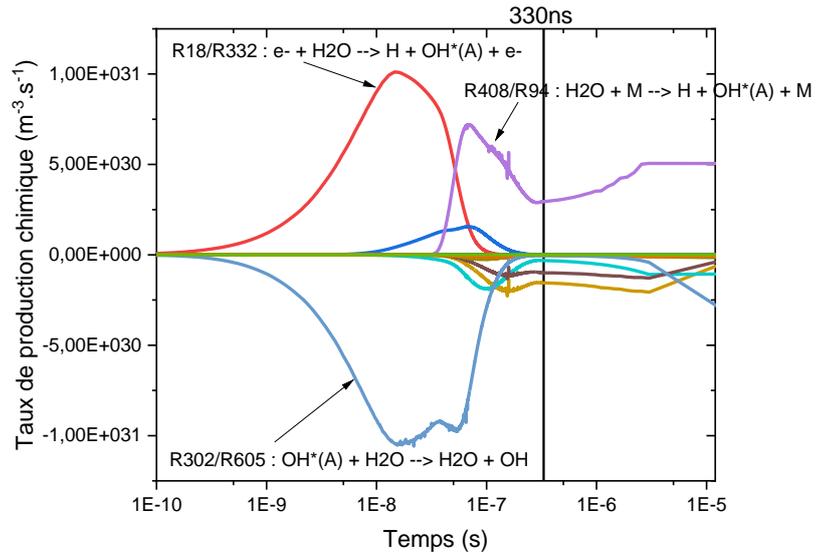
H_2O_2 

Annexe 5.9 | Taux nets de production chimique des espèces excitées dans le cas où la température de gaz est résolue

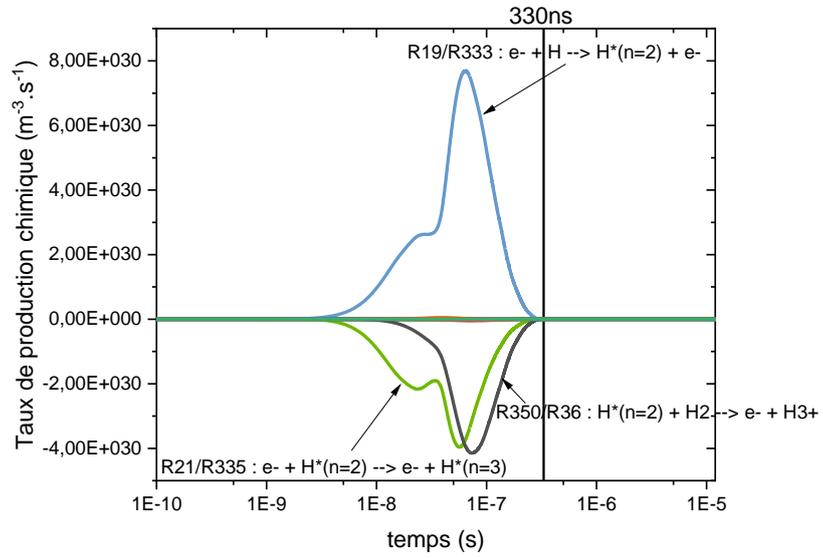


$O_2(a)$  $O_2(b)$ 

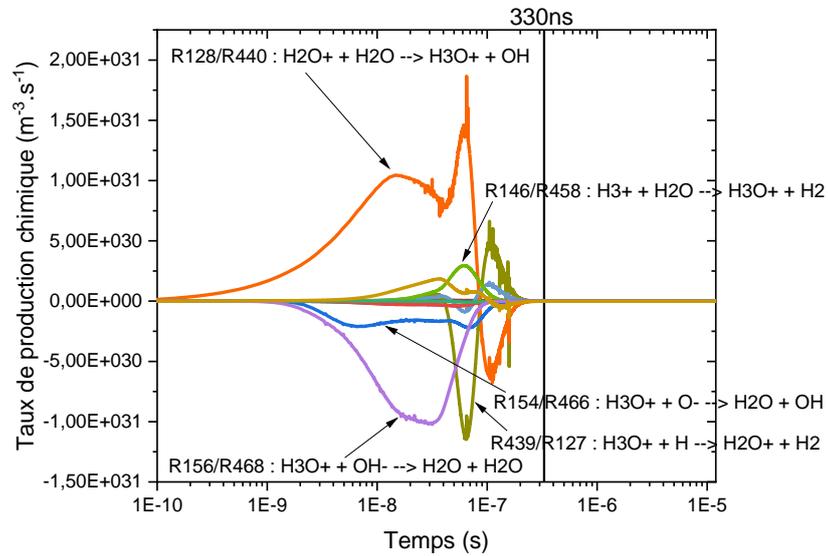
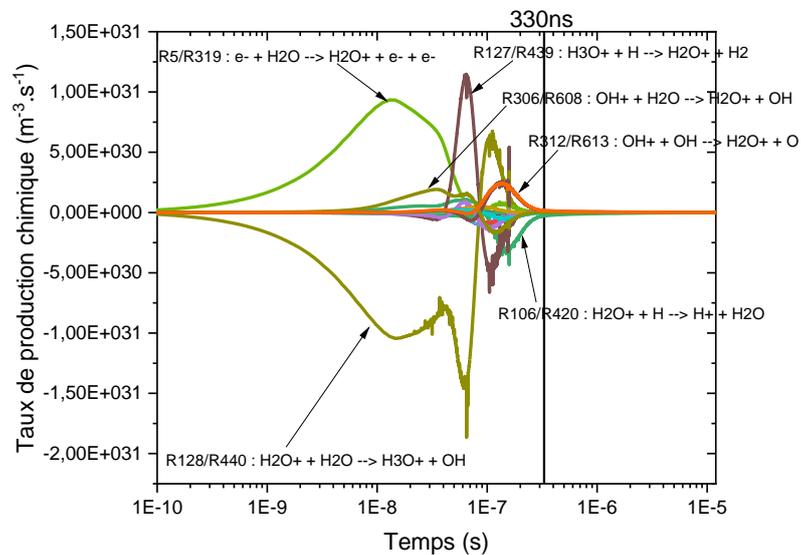
$OH(A)$



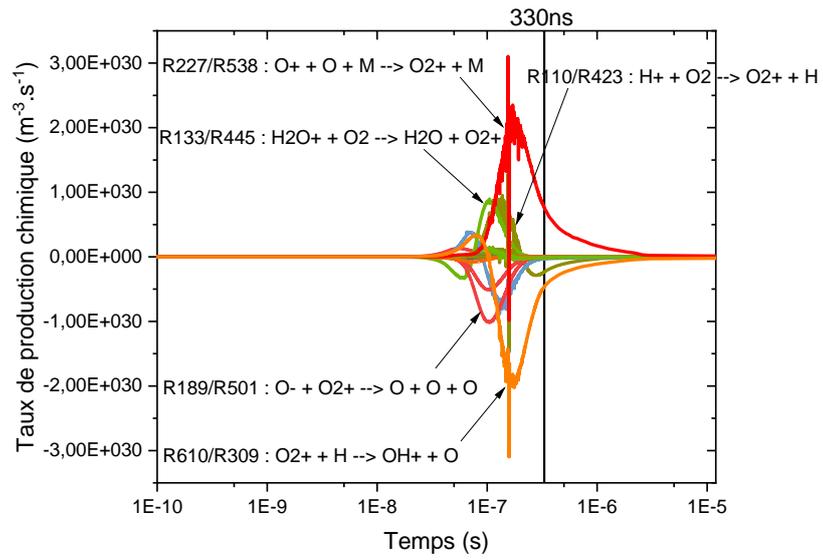
$H(n = 2)$



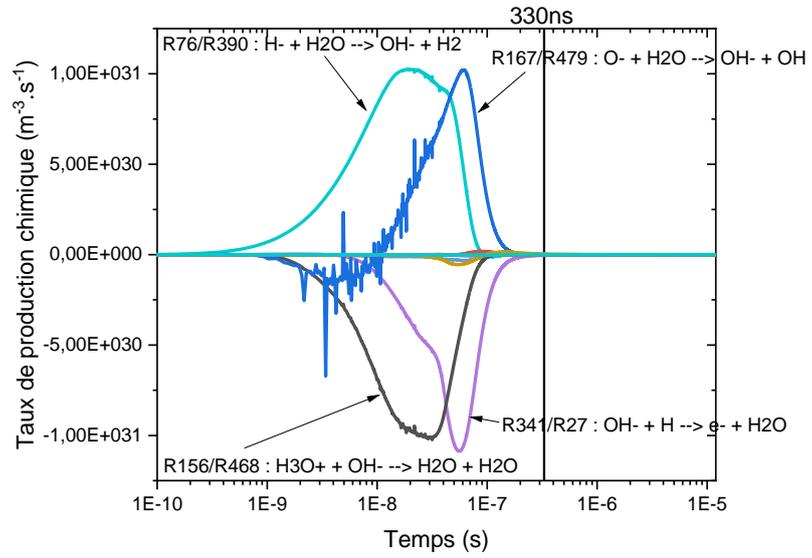
Annexe 5.10 | Taux nets de production chimique des ions majoritaires et des électrons dans le cas où la température de gaz est résolue

 H_3O^+

 H_2O^+


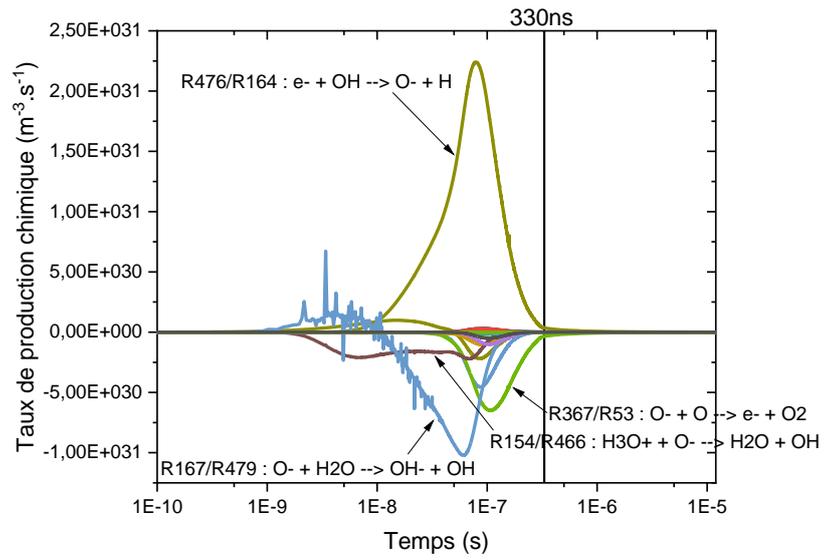
O_2^+



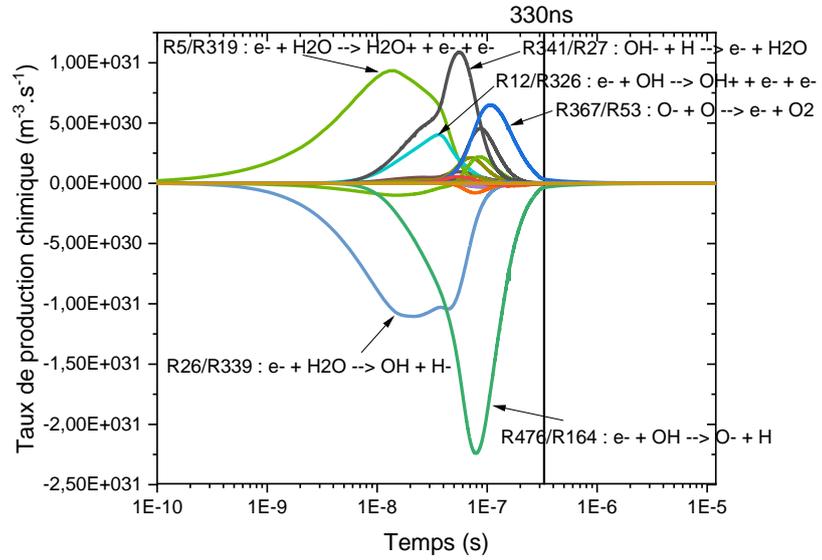
OH^-



O^-



e^-



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. doi: 10.1017/CBO9780511546075.
- [2] P. J. Bruggeman *et al.*, « Plasma–liquid interactions: a review and roadmap », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, p. 053002, 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.
- [3] J. M. Pouvesle *et al.*, « Non thermal atmospheric plasma jets : a new way for cancer treatment? », présenté à International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2014), Orléans, France, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01056976>
- [4] G. Fridman *et al.*, « Applied Plasma Medicine », *Plasma Process Polym.*, vol. 5, n° 6, p. 503, 2008, doi: 10.1002/ppap.200700154.
- [5] P. Ranieri *et al.*, « Plasma agriculture: Review from the perspective of the plant and its ecosystem », *Plasma Process Polym.*, vol. 18, n° 1, p. 2000162, 2021, doi: 10.1002/ppap.202000162.
- [6] H. J. Ahn *et al.*, « Targeting Cancer Cells with Reactive Oxygen and Nitrogen Species Generated by Atmospheric-Pressure Air Plasma », *PLoS ONE*, vol. 9, n° 1, p. e86173, 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0086173.
- [7] A. M. Hirst *et al.*, « Low temperature plasmas as emerging cancer therapeutics: the state of play and thoughts for the future », *Tumor Biol.*, vol. 37, n° 6, p. 7021, 2016, doi: 10.1007/s13277-016-4911-7.
- [8] S. Fathollah *et al.*, « Investigation on the effects of the atmospheric pressure plasma on wound healing in diabetic rats », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 19144, 2016, doi: 10.1038/srep19144.
- [9] G. Fridman *et al.*, « Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 26, n° 4, p. 425, 2006, doi: 10.1007/s11090-006-9024-4.
- [10] M. G. Kong *et al.*, « Plasma medicine: an introductory review », *New J. Phys.*, vol. 11, n° 11, p. 115012, 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/11/115012.
- [11] L. Sivachandiran *et al.*, « Enhanced seed germination and plant growth by atmospheric pressure cold air plasma: combined effect of seed and water treatment », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 4, p. 1822, 2017, doi: 10.1039/C6RA24762H.
- [12] B. Jiang *et al.*, « Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 236, p. 348, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.090.
- [13] J. E. Foster, « Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future », *Physics of Plasmas*, vol. 24, n° 5, p. 055501, 2017, doi: 10.1063/1.4977921.
- [14] K. Hassouni *et al.*, « Modeling Species and Energy Transport in Moderate Pressure Diamond Deposition H₂ Plasmas », *J. Phys. III France*, vol. 6, n° 9, p. 1229, 1996, doi: 10.1051/jp3:1996182.
- [15] K. Hassouni *et al.*, « Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor », *Journal of Applied Physics*, vol. 86, n° 1, p. 134, 1999, doi: 10.1063/1.370710.
- [16] T. S. Nguyen *et al.*, « Investigation of Hydrogen Peroxide Formation After Underwater Plasma Discharge », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 40, n° 4, p. 955, 2020, doi: 10.1007/s11090-020-10084-0.
- [17] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-22309-4.
- [18] M. G. Kivelson *et al.*, Éd., *Introduction to Space Physics*, 1^{re} éd. Cambridge University Press, 1995. doi: 10.1017/9781139878296.
- [19] A. Gleizes, « Les plasmas thermiques », in *Plasmas froids. Génération, caractérisation et technologies*, F. Massines, Éd. PUSE-MRCT-CNRS, 2004, p. 109. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01481542>

- [20] A. Bers *et al.*, *Physique des plasmas. 1*. EDP Sciences, 2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=NvIm2iaRrwUC>
- [21] K. T. Compton *et al.*, « Electrical Discharges in Gases. Part I. Survey of Fundamental Processes », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 2, n° 2, p. 123, 1930, doi: 10.1103/RevModPhys.2.123.
- [22] J. P. Raizer, *Gas discharge physics*, Corr. 2. printing. Berlin: Springer, 1997.
- [23] B. Fotovvati *et al.*, « On Coating Techniques for Surface Protection: A Review », *JMMP*, vol. 3, n° 1, p. 28, 2019, doi: 10.3390/jmmp3010028.
- [24] R. d'Agostino *et al.*, Éd., *Advanced Plasma Technology*, 1^{re} éd. Wiley, 2007. doi: 10.1002/9783527622184.
- [25] A. Gicquel *et al.*, « CVD diamond films: from growth to applications », *Current Applied Physics*, vol. 1, n° 6, p. 479, 2001, doi: 10.1016/S1567-1739(01)00061-X.
- [26] R. L. Maddox, « The new microelectronic processing technology: a review of the state-of-the-art », *Microelectronics Journal*, vol. 11, n° 1, p. 4, 1980, doi: 10.1016/S0026-2692(80)80208-4.
- [27] K. Ishikawa *et al.*, « Progress and prospects in nanoscale dry processes: How can we control atomic layer reactions? », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, n° 6S2, p. 06HA02, 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.06HA02.
- [28] A. Starikovskiy *et al.*, « Plasma-assisted ignition and combustion », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, n° 1, p. 61, 2013, doi: 10.1016/j.pecs.2012.05.003.
- [29] D. M. Goebel *et al.*, *Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008. doi: 10.1002/9780470436448.
- [30] S. Mazouffre, « Electric propulsion for satellites and spacecraft: established technologies and novel approaches », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 3, p. 033002, 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/3/033002.
- [31] H.-H. Kim, « Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects », *Plasma Process. Polym.*, vol. 1, n° 2, p. 91, 2004, doi: 10.1002/ppap.200400028.
- [32] J. Amouroux, « Pollution Control and Depollution Processes by Plasma Techniques », *Tech. Phys.*, vol. 50, n° 5, p. 603, 2005, doi: 10.1134/1.1927215.
- [33] H. Tanaka *et al.*, « State of the art in medical applications using non-thermal atmospheric pressure plasma », *Rev. Mod. Plasma Phys.*, vol. 1, n° 1, p. 3, 2017, doi: 10.1007/s41614-017-0004-3.
- [34] N. Puač *et al.*, « Plasma agriculture: A rapidly emerging field », *Plasma Process Polym.*, vol. 15, n° 2, p. 1700174, 2018, doi: 10.1002/ppap.201700174.
- [35] N. N. Misra *et al.*, *Cold plasma in food and agriculture: Fundamentals and applications*. 2016.
- [36] A. von Keudell *et al.*, « Foundations of low-temperature plasma physics—an introduction », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 26, n° 11, p. 113001, 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa8d4c.
- [37] H. Akiyama *et al.*, « Pulsed Power Technology », in *Bioelectrics*, H. Akiyama et R. Heller, Éd. Tokyo: Springer Japan, 2017, p. 41. doi: 10.1007/978-4-431-56095-1_2.
- [38] A.-M. Pointu *et al.*, « Plasmas froids de décharge », *Techniques de l'ingénieur Matériaux conducteurs et plasmas*, vol. base documentaire : TIB251DUO., n° ref. article : d2830, 1998, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-conducteurs-et-plasmas-42251210/plasmas-froids-de-decharge-d2830/>
- [39] M. A. Lieberman *et al.*, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, 2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=m0iOga2XE5wC>
- [40] P. Segur, « Gaz isolants », *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [41] H. Raether, « Die Entwicklung der Elektronenlawine in den Funkenkanal: Nach Beobachtungen in der Nebelkammer », *Z. Physik*, vol. 112, n° 7-8, p. 464, 1939, doi: 10.1007/BF01340229.

- [42] J. M. Meek, « A Theory of Spark Discharge », *Phys. Rev.*, vol. 57, n° 8, p. 722, 1940, doi: 10.1103/PhysRev.57.722.
- [43] C. Montijn *et al.*, « Diffusion correction to the Raether–Meek criterion for the avalanche-to-streamer transition », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, n° 14, p. 2979, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/14/017.
- [44] J. F. Kolb *et al.*, « Streamers in water and other dielectric liquids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, n° 23, p. 234007, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/23/234007.
- [45] H. Akiyama, « Streamer discharges in liquids and their applications », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 7, n° 5, p. 646, 2000, doi: 10.1109/94.879360.
- [46] W. An *et al.*, « Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, n° 5, p. 053302, 2007, doi: 10.1063/1.2437675.
- [47] P. Šunka, « Pulse electrical discharges in water and their applications », *Physics of Plasmas*, vol. 8, n° 5, p. 2587, 2001, doi: 10.1063/1.1356742.
- [48] P. Bruggeman *et al.*, « Non-thermal plasmas in and in contact with liquids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n° 5, p. 053001, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053001.
- [49] B. R. Locke *et al.*, « Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 3, p. 882, 2006, doi: 10.1021/ie050981u.
- [50] M. Er *et al.*, « Synthesis of silver nanoparticles using a plasma-liquid process », Université Sorbonne Paris Cité, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02901184>
- [51] O. Höfft *et al.*, « Plasma electrochemistry in ionic liquids: an alternative route to generate nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 30, p. 13472, 2011, doi: 10.1039/C1CP20501C.
- [52] S. Z. E. Abedin *et al.*, « Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials », *Green Chem.*, vol. 9, n° 6, p. 549, 2007, doi: 10.1039/B614520E.
- [53] O. Lesaint *et al.*, « Initiation and propagation thresholds of positive prebreakdown phenomena in hydrocarbon liquids », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 1, n° 4, p. 702, 1994, doi: 10.1109/94.311713.
- [54] O. Lesaint, « Prebreakdown phenomena in liquids: propagation ‘modes’ and basic physical properties », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, n° 14, p. 144001, 2016, doi: sunka.
- [55] R. Tobazéon, « Préclaquage et claquage des liquides diélectriques », *Techniques de l'ingénieur Matériaux isolants en électrotechnique*, vol. base documentaire : TIB255DUO., n° ref. article : d2450. Editions T.I., 1997. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-isolants-en-electrotechnique-42255210/preclaquage-et-claquage-des-liquides-dielectriques-d2450/>
- [56] R. P. Joshi *et al.*, « Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 33, n° 1, p. 17, 2013, doi: 10.1007/s11090-013-9436-x.
- [57] B. R. Locke *et al.*, « Method for reacting flowing liquid and gas in a plasma discharge reactor », US9861950B2, janv. 09, 2018
- [58] D. Mariotti *et al.*, « Plasma-Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering », *Plasma Processes Polym.*, vol. 9, n° 11-12, p. 1074, 2012, doi: 10.1002/ppap.201200007.
- [59] Q. Chen *et al.*, « A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, n° 42, p. 424005, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/42/424005.
- [60] G. Saito *et al.*, « Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, p. 123696, 2015, doi: 10.1155/2015/123696.

- [61] P. Bruggeman *et al.*, « Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 46, p. 464001, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/46/464001.
- [62] *Impulse Breakdown of Liquids*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-72760-6.
- [63] L. Rongsheng *et al.*, « Geometry impact on streamer propagation in transformer insulation liquids », in *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, West Lafayette, IN, 2010, p. 1. doi: 10.1109/CEIDP.2010.5724093.
- [64] H. M. Jones *et al.*, « The influence of pressure and conductivity on the pulsed breakdown of water », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, n° 6, p. 1016, 1994, doi: 10.1109/94.368641.
- [65] J. Bernardes *et al.*, « Electrical Breakdown Characteristics of Sodium Chloride - Water Mixtures », 1983.
- [66] P. Lukeš *et al.*, *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph. D. thesis*. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001.
- [67] A. Beroual *et al.*, « Influence of additives and hydrostatic pressure on streamers initiation and dielectric strength of liquids », in *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Cancun, Mexico, 2002, p. 248. doi: 10.1109/CEIDP.2002.1048782.
- [68] P. Ceccato, « Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasma in a dense medium », Ecole Polytechnique X, France, 2009.
- [69] A. Beroual *et al.*, « Propagation and structure of streamers in liquid dielectrics », *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 14, n° 2, p. 6, 1998, doi: 10.1109/57.662781.
- [70] R. E. Hebner, « Measurement of Electrical Breakdown in Liquids », in *The Liquid State and Its Electrical Properties*, vol. 193, E. E. Kunhardt, L. G. Christophorou, et L. H. Luessen, Éd. Boston, MA: Springer US, 1988, p. 519. doi: 10.1007/978-1-4684-8023-8_21.
- [71] O. Lesaint *et al.*, « Positive streamer propagation in large oil gaps: experimental characterization of propagation modes », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 5, n° 3, p. 360, 1998, doi: 10.1109/94.689425.
- [72] Z. Huang *et al.*, « Streamer characteristics of dielectric natural ester-based liquids under long gap distances », *AIP Advances*, vol. 8, n° 10, p. 105129, 2018, doi: 10.1063/1.5054727.
- [73] R. E. Tobazéon, « Streamers in Liquids », in *The Liquid State and Its Electrical Properties*, vol. 193, E. E. Kunhardt, L. G. Christophorou, et L. H. Luessen, Éd. Boston, MA: Springer US, 1988, p. 465. doi: 10.1007/978-1-4684-8023-8_19.
- [74] V. Y. Ushakov, *Impulse Breakdown of Liquids*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-72760-6.
- [75] J. Nieto-Salazar *et al.*, « Characterization and spectroscopic study of positive streamers in water », in *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.*, Coimbra, Portugal, 2005, p. 89. doi: 10.1109/ICDL.2005.1490034.
- [76] H. Fujita *et al.*, « Initiation process and propagation mechanism of positive streamer discharge in water », *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 21, p. 213301, 2014, doi: 10.1063/1.4902862.
- [77] H. Fujita *et al.*, « Spatiotemporal analysis of propagation mechanism of positive primary streamer in water », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 11, p. 113304, 2013, doi: 10.1063/1.4795765.
- [78] X. D. Li *et al.*, « Subsonic streamers in water: initiation, propagation and morphology », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, n° 25, p. 255301, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa6fd7.
- [79] V. A. Panov *et al.*, « Slow ‘thermal’ and fast ‘streamer-leader’ breakdown modes in conductive water », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, n° 35, p. 354003, 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aad428.

- [80] V. A. Panov *et al.*, « Pulsed electrical discharge in conductive solution », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, n° 38, p. 385202, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/38/385202.
- [81] H. Fujita *et al.*, « Fast propagation of an underwater secondary streamer by the appearance of a continuous component in the discharge current », *EPL*, vol. 105, n° 1, p. 15003, 2014, doi: 10.1209/0295-5075/105/15003.
- [82] P. H. Ceccato *et al.*, « Time-resolved nanosecond imaging of the propagation of a corona-like plasma discharge in water at positive applied voltage polarity », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 17, p. 175202, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/17/175202.
- [83] R. Kumagai *et al.*, « Propagation and branching process of negative streamers in water », *Journal of Applied Physics*, vol. 124, n° 16, p. 163301, 2018, doi: 10.1063/1.5025376.
- [84] X. Li *et al.*, « Impulse breakdown of liquid water - influence of pulse duration and gap distance », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 26, n° 4, p. 1154, 2019, doi: 10.1109/TDEI.2019.007918.
- [85] A. H. Sharbaugh *et al.*, « Progress in the Field of Electric Breakdown in Dielectric Liquids », *IEEE Trans. Elect. Insul.*, vol. EI-13, n° 4, p. 249, 1978, doi: 10.1109/TEI.1978.298076.
- [86] T. J. Gallagher, *Simple Dielectric Liquids: Mobility, Conduction, and Breakdown*. Clarendon Press, 1975. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=CYZKjwEACAAJ>
- [87] H. M. Jones *et al.*, « Pulsed dielectric breakdown of pressurized water and salt solutions », *Journal of Applied Physics*, vol. 77, n° 2, p. 795, 1995, doi: 10.1063/1.359002.
- [88] G. Touya *et al.*, « Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, n° 24, p. 5236, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/24/021.
- [89] A. Starikovskiy, « Pulsed nanosecond discharge development in liquids with various dielectric permittivity constants », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, n° 1, p. 012001, 2013, doi: 10.1088/0963-0252/22/1/012001.
- [90] S. M. Korobeinikov *et al.*, « Breakdown Initiation in Water with the Aid of Bubbles », *High Temperature*, vol. 40, n° 5, p. 652, 2002, doi: 10.1023/A:1020420216579.
- [91] N. Yu. Babaeva *et al.*, « Kinetic and electrical phenomena in gas-liquid systems », *High Temp*, vol. 54, n° 5, p. 745, 2016, doi: 10.1134/S0018151X16050059.
- [92] A. W. H. Kratel, « Pulsed Power Discharges in Water », California Institute of Technology, USA, 1996.
- [93] G. A. Mesyats, « Ecton mechanism of the vacuum arc cathode spot », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 23, n° 6, p. 879, 1995, doi: 10.1109/27.476469.
- [94] R. Laenen *et al.*, « Novel Precursors of Solvated Electrons in Water: Evidence for a Charge Transfer Process », *Physical Review Letters*, vol. 85, n° 1, p. 50, 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.50.
- [95] J. A. LaVerne *et al.*, « Production of the hydrated electron in the radiolysis of water with helium ions », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 41, p. 10720, 1993, doi: 10.1021/j100143a033.
- [96] R. P. Joshi *et al.*, « Aspects of Plasma in Water: Streamer Physics and Applications », *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, n° 11, p. 763, 2009, doi: 10.1002/ppap.200900022.
- [97] A. Starikovskiy *et al.*, « Non-equilibrium plasma in liquid water: dynamics of generation and quenching », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, n° 2, p. 024003, 2011, doi: 10.1088/0963-0252/20/2/024003.
- [98] J. Qian *et al.*, « Microbubble-based model analysis of liquid breakdown initiation by a submicrosecond pulse », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 11, p. 113304, 2005, doi: 10.1063/1.1921338.
- [99] R. P. Joshi *et al.*, « Are microbubbles necessary for the breakdown of liquid water subjected to a submicrosecond pulse? », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 9, p. 5129, 2004, doi: 10.1063/1.1792391.

- [100] T. J. Lewis, « A new model for the primary process of electrical breakdown in liquids », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 5, n° 3, p. 306, 1998, doi: 10.1109/94.689419.
- [101] B. Cabane *et al.*, « The physics of liquid water », *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 337, n° 1-2, p. 159, 2005, doi: 10.1016/j.crte.2004.09.018.
- [102] M. Shneider *et al.*, « Theoretical study of the initial stage of sub-nanosecond pulsed breakdown in liquid dielectrics », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 19, n° 5, p. 1579, 2012, doi: 10.1109/TDEI.2012.6311503.
- [103] M. Pekker *et al.*, « Pre-breakdown cavitation nanopores in the dielectric fluid in the inhomogeneous, pulsed electric fields », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, n° 42, p. 424009, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/42/424009.
- [104] J. Zhuang *et al.*, « Formation mechanism of streamer discharges in liquids: a review », *High Voltage*, vol. 1, n° 2, p. 74, 2016, doi: 10.1049/hve.2016.0016.
- [105] B. Halpern *et al.*, « Field Ionization in Liquids », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, n° 3, p. 1048, 1969, doi: 10.1063/1.1672103.
- [106] J. Qian *et al.*, « Analysis of polarity effects in the electrical breakdown of liquids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, n° 2, p. 359, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/2/018.
- [107] J. Jadidian *et al.*, « Impulse breakdown delay in liquid dielectrics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 19, p. 192910, 2012, doi: 10.1063/1.4716464.
- [108] N. Kuskova, « Mechanism of leader propagation in water », *Sov. Phys. Tech. Phys.*, vol. 28, p. 591, 1983.
- [109] R. P. Joshi *et al.*, « Microscopic analysis for water stressed by high electric fields in the prebreakdown regime », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 7, p. 3617, 2004, doi: 10.1063/1.1789274.
- [110] K. C. Kao, « New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators », *Journal of Applied Physics*, vol. 55, n° 3, p. 752, 1984, doi: 10.1063/1.333133.
- [111] A. Beroual *et al.*, « Propagation et génération des streamers dans les diélectriques liquides », *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 22, n° 9, p. 1117, 1987, doi: 10.1051/rphysap:019870022090111700.
- [112] R. P. Joshi *et al.*, « Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part I. Fundamental Mechanisms », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 33, n° 1, p. 1, 2013, doi: 10.1007/s11090-012-9425-5.
- [113] I. V. Lisitsyn *et al.*, « Thermal processes in a streamer discharge in water », *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 6, n° 3, p. 351, 1999, doi: 10.1109/94.775622.
- [114] P. Vanraes *et al.*, « Plasma physics of liquids—A focused review », *Applied Physics Reviews*, vol. 5, n° 3, p. 031103, 2018, doi: 10.1063/1.5020511.
- [115] N. Y. Babaeva *et al.*, « Structure of positive streamers inside gaseous bubbles immersed in liquids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n° 13, p. 132003, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/13/132003.
- [116] A. Beroual, « Pre-breakdown mechanisms in dielectric liquids and predicting models », in *2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, Montreal, QC, Canada, 2016, p. 117. doi: 10.1109/EIC.2016.7548608.
- [117] C. Rond *et al.*, « Time-resolved diagnostics of a pin-to-pin pulsed discharge in water: pre-breakdown and breakdown analysis », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, n° 33, p. 335201, 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aad175.
- [118] E. Gidalevich *et al.*, « Hydrodynamic effects in liquids subjected to pulsed low current arc discharges », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 37, n° 10, p. 1509, 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/10/014.
- [119] E. Gidalevich *et al.*, « Sub- and supersonic expansion of an arc channel in liquid », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, n° 4, p. 652, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/4/010.

- [120] I. V. Timoshkin *et al.*, « Hydrodynamic modelling of transient cavities in fluids generated by high voltage spark discharges », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, n° 22, p. 4808, 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/22/011.
- [121] S. Buogo *et al.*, « Implosion of an underwater spark-generated bubble and acoustic energy evaluation using the Rayleigh model », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 111, n° 6, p. 2594, 2002, doi: 10.1121/1.1476919.
- [122] L. L. Alves *et al.*, « Foundations of modelling of nonequilibrium low-temperature plasmas », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 27, n° 2, p. 023002, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aaa86d.
- [123] F. Tochikubo, « Review of numerical simulation of atmospheric-pressure non-equilibrium plasmas: streamer discharges and glow discharges », *Jpn. J. Appl. Phys.*, p. 25, 2021.
- [124] D. Levko *et al.*, « Plasmas generated in bubbles immersed in liquids: direct current streamers versus microwave plasma », *Appl. Phys.*, p. 11, 2016.
- [125] A. C. Aghdam *et al.*, « Multiphysics simulation of the initial stage of plasma discharge formation in liquids », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 29, n° 2, p. 025011, 2020, doi: 10.1088/1361-6595/ab51e3.
- [126] N. Y. Babaeva *et al.*, « Initiation of breakdown in bubbles immersed in liquids: pre-existed charges versus bubble size », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, n° 35, p. 355201, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/35/355201.
- [127] N. Y. Babaeva *et al.*, « Streamer breakdown in elongated, compressed and tilted bubbles immersed in water », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, n° 36, p. 364001, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa7ef1.
- [128] A. Sharma *et al.*, « Kinetics and dynamics of nanosecond streamer discharge in atmospheric-pressure gas bubble suspended in distilled water under saturated vapor pressure conditions », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 39, p. 395205, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/39/395205.
- [129] D. Levko *et al.*, « Microwave plasmas generated in bubbles immersed in liquids for hydrocarbons reforming », *Appl. Phys.*, p. 8, 2016.
- [130] R. Gopalakrishnan *et al.*, « Solvated electrons at the atmospheric pressure plasma–water anodic interface », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 29, p. 295205, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/29/295205.
- [131] T. Shirafuji *et al.*, « Numerical simulation of electric double layer in contact with dielectric barrier discharge: Effects of ion transport parameters in liquid », *Jpn. J. Appl. Phys.*, p. 7, 2014.
- [132] A. D. Lindsay *et al.*, « Fully coupled simulation of the plasma liquid interface and interfacial coefficient effects », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 23, p. 235204, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/23/235204.
- [133] C. Chen *et al.*, « A Model of Plasma-Biofilm and Plasma-Tissue Interactions at Ambient Pressure », *Plasma Chem Plasma Process*, p. 39, 2014.
- [134] A. Bogaerts, « Modeling plasmas in analytical chemistry—an example of cross-fertilization », *Anal Bioanal Chem*, vol. 412, n° 24, p. 6059, 2020, doi: 10.1007/s00216-020-02587-8.
- [135] A. Hurlbatt *et al.*, « Concepts, Capabilities, and Limitations of Global Models: A Review: Concepts, Capabilities, and Limitations of Global Models ... », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 14, n° 1-2, p. 1600138, 2017, doi: 10.1002/ppap.201600138.
- [136] W. G. Mallard *et al.*, « NIST Chemical Kinetics Database: Version 6.0 », *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*, 1994.
- [137] J. Tennyson *et al.*, « QDB: a new database of plasma chemistries and reactions », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 26, n° 5, p. 055014, 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa6669.

- [138] J. Woodall *et al.*, «The UMIST database for astrochemistry 2006 », *Astronomy & Astrophysics*, vol. 466, n° 3, p. 1197, 2007, doi: 10.1051/0004-6361/20064981.
- [139] D. McElroy *et al.*, «The UMIST database for astrochemistry 2012 », *Astronomy and Astrophysics*, vol. 550, p. A36, 2013, doi: 10.1051/0004-6361/201220465.
- [140] W. Tsang *et al.*, « Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 15, n° 3, p. 1087, 1986, doi: 10.1063/1.555759.
- [141] J. T. Herron *et al.*, « Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions! », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 21, n° 3, p. 459, 2001, doi: 10.1023/A:1011082611822.
- [142] D. L. Baulch, *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions: Homogeneous gas phase reactions of the H₂-O₂ system*, Journal of physical and chemical reference data. CRC Press, 1981. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=ygQpAQAAMAAJ>
- [143] D. L. Baulch *et al.*, « Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 21, n° 3, p. 411, 1992, doi: 10.1063/1.555908.
- [144] D. L. Baulch *et al.*, « Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 23, n° 6, p. 847, 1994, doi: 10.1063/1.555953.
- [145] D. L. Baulch *et al.*, « Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 34, n° 3, p. 757, 2005, doi: 10.1063/1.1748524.
- [146] G. P. Smith *et al.*, « GRI-Mech 3.0 ». <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/> (consulté le oct. 01, 2021).
- [147] L. C. Pitchford *et al.*, « LXCat: an Open-Access, Web-Based Platform for Data Needed for Modeling Low Temperature Plasmas: LXCat: an Open-Access, Web-Based Platform for... », *Plasma Process. Polym.*, vol. 14, n° 1-2, p. 1600098, 2017, doi: 10.1002/ppap.201600098.
- [148] G. J. M. Hagelaar *et al.*, « Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, n° 4, p. 722, 2005, doi: 10.1088/0963-0252/14/4/011.
- [149] J. O. Hirschfelder *et al.*, *Molecular theory of gases and liquids*, Corr. print. with notes added. New York, NY: Wiley, 1964.
- [150] C. F. Curtiss *et al.*, « Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 17, n° 6, p. 550, 1949, doi: 10.1063/1.1747319.
- [151] B. Eliasson *et al.*, « Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 20, n° 11, p. 1421, 1987, doi: 10.1088/0022-3727/20/11/010.
- [152] J. Waskoenig *et al.*, « Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, n° 4, p. 045018, 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/4/045018.
- [153] B. Sun *et al.*, « Global model of an atmospheric-pressure capacitive discharge in helium with air impurities from 100 to 10 000 ppm », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 28, n° 3, p. 035006, 2019, doi: 10.1088/1361-6595/aaf8e1.
- [154] I. A. Soloshenko *et al.*, « Effect of water adding on kinetics of barrier discharge in air », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 045019, 2009, doi: 10.1088/0963-0252/18/4/045019.
- [155] Y. Sakiyama *et al.*, « Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, n° 42, p. 425201, 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/42/425201.

- [156] A. C. Gentile *et al.*, « Reaction chemistry and optimization of plasma remediation of N_x O_y from gas streams », *Journal of Applied Physics*, vol. 78, n° 3, p. 2074, 1995, doi: 10.1063/1.360185.
- [157] W. V. Gaens *et al.*, « Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 27, p. 275201, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/27/275201.
- [158] T. Murakami *et al.*, « Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, n° 1, p. 015003, 2012, doi: 10.1088/0963-0252/22/1/015003.
- [159] T. Murakami *et al.*, « Atmospheric pressure helium–oxygen plasmas with humid-air impurities », *Plasma Sources Sci. Technol.*, p. 30, 2013.
- [160] F. P. Sainct *et al.*, « Temporal evolution of temperature and OH density produced by nanosecond repetitively pulsed discharges in water vapour at atmospheric pressure », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, n° 7, p. 075204, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/7/075204.
- [161] S. Medodovic *et al.*, « Primary chemical reactions in pulsed electrical discharge channels in water », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n° 4, p. 049801, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/4/049801.
- [162] Y. Luo *et al.*, « Plasma kinetics in a nanosecond pulsed filamentary discharge sustained in Ar– H_2O and H_2O », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, n° 4, p. 044003, 2019, doi: 10.1088/1361-6463/aeb14.
- [163] W. V. Gaens, « Numerical analysis of the effect of nitrogen and oxygen admixtures on the chemistry of an argon plasma jet operating at atmospheric pressure », *New J. Phys.*, p. 24, 2015.
- [164] D. X. Liu *et al.*, « Global model of low-temperature atmospheric-pressure He + H_2O plasmas », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 19, n° 2, p. 025018, 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/2/025018.
- [165] D.-X. Liu *et al.*, « Main Species and Physicochemical Processes in Cold Atmospheric-pressure He + O_2 Plasmas: Main Species and Physicochemical Processes in Cold Atmospheric-pressure ... », *Plasma Processes Polym.*, vol. 7, n° 9-10, p. 846, 2010, doi: 10.1002/ppap.201000049.
- [166] W. Tian *et al.*, « Plasmas sustained in bubbles in water: optical emission and excitation mechanisms », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 5, p. 055202, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/5/055202.
- [167] N. Takeuchi *et al.*, « Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water », *Plasma Sources Sci. Technol.*, p. 9, 2012.
- [168] D. S. Stafford *et al.*, « $\text{O}_2(\Delta_1)$ production in He/ O_2 mixtures in flowing low pressure plasmas », *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 5, p. 2451, 2004, doi: 10.1063/1.1768615.
- [169] J. J. Munro *et al.*, « Global plasma simulations using dynamically generated chemical models », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 26, n° 4, p. 865, 2008, doi: 10.1116/1.2889433.
- [170] J. van Dijk *et al.*, « The plasma modelling toolkit Plasimo », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 19, p. 194012, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/19/194012.
- [171] C. Inc, « COMSOL ». 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.comsol.com/products/multiphysics/>
- [172] J. Newman *et al.*, *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2012.
- [173] M. A. J. Rodgers, *Radiation Chemistry: Principles and Applications*. VCH Publishers, 1987. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=-6pqAAAAMAAJ>
- [174] K. P. Madden *et al.*, « Critical Review of Aqueous Solution Reaction Rate Constants for Hydrogen Atoms », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 40, n° 2, p. 023103, 2011, doi: 10.1063/1.3578343.

- [175] B. Pastina *et al.*, « Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, n° 40, p. 9316, 2001.
- [176] P. Lertnaisat *et al.*, « Primary yields and reaction sets with corresponding rate constants for computer simulation of water radiolysis at elevated temperature », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 53, n° 11, p. 1816, 2016, doi: 10.1080/00223131.2016.1165636.
- [177] H. Eyring, « Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 4, n° 4, p. 283, 1936, doi: 10.1063/1.1749836.
- [178] C. A. J. van Gils *et al.*, « Mechanisms of bacterial inactivation in the liquid phase induced by a remote RF cold atmospheric pressure plasma jet », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, n° 17, p. 175203, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/17/175203.
- [179] S. Hamaguchi, « Chemically reactive species in liquids generated by atmospheric-pressure plasmas and their roles in plasma medicine », Gaithersburg, Maryland, USA, 2013, p. 214. doi: 10.1063/1.4815857.
- [180] S. Hamaguchi *et al.*, « Generation of Free Radicals in Liquid by Atmospheric-Pressure Plasmas and its Application to Biology and Medicine », présenté à Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Makuhari, Japan, 2014. doi: 10.7566/JPSCP.1.015055.
- [181] Z. C. Liu *et al.*, « Chemical Kinetics and Reactive Species in Normal Saline Activated by a Surface Air Discharge », *Plasma Process Polym.*, vol. 14, n° 4-5, p. 1600113, 2017, doi: 10.1002/ppap.201600113.
- [182] W. Tian *et al.*, « Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue », *Appl. Phys.*, p. 22, 2014.
- [183] A. M. Lietz *et al.*, « Air plasma treatment of liquid covered tissue: long timescale chemistry », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, n° 42, p. 425204, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/42/425204.
- [184] D. Jun *et al.*, « Concentration distributions and reaction pathways of species in the mass transfer process from atmospheric pressure plasma jet to water », *Eur. Phys. J. D*, p. 7, 2018.
- [185] J. Kruszelnicki *et al.*, « Atmospheric pressure plasma activation of water droplets », *Appl. Phys.*, p. 30, 2019.
- [186] W. K. Lewis *et al.*, « Principles of Gas Absorption. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, n° 12, p. 1215, 1924, doi: 10.1021/ie50180a002.
- [187] P. Gournay *et al.*, « On the gaseous nature of positive filamentary streamers in hydrocarbon liquids. II: Propagation, growth and collapse of gaseous filaments in pentane », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 27, n° 10, p. 2117, 1994, doi: 10.1088/0022-3727/27/10/020.
- [188] B. Farazmand, « Study of electric breakdown of liquid dielectrics using Schlieren optical techniques », *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 12, n° 5, p. 251, 1961, doi: 10.1088/0508-3443/12/5/310.
- [189] C. Rond *et al.*, « Statistical analysis of a micro-pulsed electrical discharge in water », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, n° 33, p. 335204, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab8b03.
- [190] B. Dufour *et al.*, « Analysis of discharge regimes obtained by microsecond underwater electrical breakdown in regard to energy balance », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, n° 36, p. 365202, 2021, doi: 10.1088/1361-6463/ac09ba.
- [191] M. S. Plesset *et al.*, « Bubble Dynamics and Cavitation », *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 9, n° 1, p. 145, 1977, doi: 10.1146/annurev.fl.09.010177.001045.
- [192] C. E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. doi: 10.1017/CBO9781107338760.
- [193] R. H. Cole, *Underwater Explosions*. Princeton University Press, 1948. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=L8vPAAAAMAAJ>

- [194] P. K. Kennedy *et al.*, « Laser-induced breakdown in aqueous media », *Progress in Quantum Electronics*, vol. 21, n° 3, p. 155, 1997, doi: 10.1016/S0079-6727(97)00002-5.
- [195] I. Akhatov *et al.*, « Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble », *Physics of Fluids*, vol. 13, n° 10, p. 2805, 2001, doi: 10.1063/1.1401810.
- [196] R. Tobazcon, « Prebreakdown phenomena in dielectric liquids », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 1, n° 6, p. 1132, 1994, doi: 10.1109/94.368650.
- [197] F. Aitken *et al.*, « An energy model for artificially generated bubbles in liquids », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 327, p. 373, 1996, doi: 10.1017/S0022112096008580.
- [198] R. Qotba *et al.*, « Etude de la génération de cavités par un dépôt fortement localisée d'énergie dans le n-pentane liquide en fonction de la température », *Journal of Electrostatics*, vol. 64, n° 7-9, p. 506, 2006, doi: 10.1016/j.elstat.2005.10.019.
- [199] W. Lauterborn *et al.*, « Physics of bubble oscillations », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 73, n° 10, p. 106501, 2010, doi: 10.1088/0034-4885/73/10/106501.
- [200] A. Denat *et al.*, « Thermally and electrically induced bubbles in liquid argon and nitrogen », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 9, n° 1, p. 17, 2002, doi: 10.1109/94.983879.
- [201] F. Aitken, « Modélisation des phénomènes induits par une injection fortement localisée d'énergie dans un liquide », 1998. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1998INPG0035>
- [202] A. Vogel *et al.*, « Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 100, n° 1, p. 148, 1996, doi: 10.1121/1.415878.
- [203] Lord Rayleigh, « On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 34, n° 200, p. 94, 1917, doi: 10.1080/14786440808635681.
- [204] K. Yasui, « Dynamics of Acoustic Bubbles », in *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, Elsevier, 2015, p. 41. doi: 10.1016/B978-0-12-801530-8.00003-7.
- [205] R. Beeching, « Resistance to cavitation erosion », *Trans. Instn. Engrs. Shipb. Scot.*, vol. 85, p. 210, 1942.
- [206] H. Poritsky, « The collapse or growth of a spherical bubble or cavity in a viscous fluid », in *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the ASME*, 1951, vol. 18, n° 3, p. 332.
- [207] M. S. Plesset, « The Dynamics of Cavitation Bubbles », *Journal of Applied Mechanics*, vol. 16, n° 3, p. 277, 1949, doi: 10.1115/1.4009975.
- [208] T. G. Leighton, *The acoustic bubble*. London: Acad. Press, 1994.
- [209] P. Koukouvini *et al.*, « Simulation of bubble expansion and collapse in the vicinity of a free surface », *Physics of Fluids*, vol. 28, n° 5, p. 052103, 2016, doi: 10.1063/1.4949354.
- [210] A. Hamdan *et al.*, « Dynamics of bubbles created by plasma in heptane for micro-gap conditions », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 134, n° 2, p. 991, 2013, doi: 10.1121/1.4812255.
- [211] V. Lomakin *et al.*, « Numerical prediction of the gas content effect on the cavitation characteristics of the pump using the simplified Rayleigh-Plesset equation », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 492, p. 012037, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/492/1/012037.
- [212] H. Alehossein *et al.*, « Numerical analysis of Rayleigh–Plesset equation for cavitating water jets », *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, vol. 72, n° 7, p. 780, 2007, doi: 10.1002/nme.2032.
- [213] T. Fourest, « Analysis of bubbles dynamics created by Hydrodynamic Ram in confined geometries using the Rayleigh-Plesset equation », *International Journal of Impact Engineering*, p. 9, 2014.
- [214] R. Löfstedt *et al.*, « Toward a hydrodynamic theory of sonoluminescence », *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, vol. 5, n° 11, p. 2911, 1993, doi: 10.1063/1.858700.
- [215] W. C. Moss *et al.*, « A new damping mechanism in strongly collapsing bubbles », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 456, n° 2004, p. 2983, 2000, doi: 10.1098/rspa.2000.0649.

- [216] F. R. Gilmore, « The Growth Or Collapse of a Spherical Bubble in a Viscous Compressible Liquid », *Report 26-4, Hydrodynamics Laboratory, California Institute of Technology*, 1952.
- [217] G. L. Chahine *et al.*, « Spark-generated bubbles as laboratory scale models of underwater explosions and their use for validation of simulation tools », 1995.
- [218] L. Chauvet *et al.*, « Chemistry in nanosecond plasmas in water », *Plasma Process Polym*, vol. 17, n° 6, p. 1900192, 2020, doi: 10.1002/ppap.201900192.
- [219] K. Grosse *et al.*, « Nanosecond plasmas in water: ignition, cavitation and plasma parameters », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, n° 8, p. 085003, 2019, doi: 10.1088/1361-6595/ab26fc.
- [220] P. Xiao *et al.*, « Microbubble generation by microplasma in water », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 35, p. 355203, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/35/355203.
- [221] Z. Laforest *et al.*, « Experimental study of a plasma bubble created by a wire explosion in water », *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, vol. 34, 2018, [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02324105>
- [222] A. Vogel *et al.*, « Acoustic transient generation by laser-produced cavitation bubbles near solid boundaries », *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 84, n° 2, p. 719, 1988, doi: 10.1121/1.396852.
- [223] A. Vogel *et al.*, « Optical and acoustic investigations of the dynamics of laser-produced cavitation bubbles near a solid boundary », *J. Fluid Mech.*, vol. 206, p. 299, 1989, doi: 10.1017/S0022112089002314.
- [224] A. Vogel *et al.*, « Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales », *Appl Phys B*, vol. 68, n° 2, p. 271, 1999, doi: 10.1007/s003400050617.
- [225] R. Kattan *et al.*, « Generation, growth, and collapse of vapor bubbles in hydrocarbon liquids under a high divergent electric field », *Journal of Applied Physics*, vol. 66, n° 9, p. 4062, 1989, doi: 10.1063/1.343990.
- [226] W. Lauterborn, « Optic cavitation », *J. Phys. Colloques*, vol. 40, n° C8, p. C8, 1979, doi: 10.1051/jphyscol:1979847.
- [227] F. M. J. McCluskey *et al.*, « The behavior of small bubbles generated by electrical current impulses over a wide range of applied pressures », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n° 4, p. 2049, 1996, doi: 10.1063/1.363098.
- [228] P. T. Eubank *et al.*, « Theoretical models of the electrical discharge machining process. III. The variable mass, cylindrical plasma model », *Journal of Applied Physics*, vol. 73, n° 11, p. 7900, 1993, doi: 10.1063/1.353942.
- [229] R. Sander, « Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent », *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 8, p. 4399, 2015, doi: 10.5194/acp-15-4399-2015.
- [230] P. Fauchais, « Gaz ionisés et plasmas », *Techniques de l'ingénieur États de la matière*, vol. base documentaire: TIB109DUO., n° ref. article: af3560. Editions T.I., 2000. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/etats-de-la-matiere-42109210/gaz-ionises-et-plasmas-af3560/>
- [231] R. B. Bird, « Transport phenomena », *Applied Mechanics Reviews*, vol. 55, n° 1, p. R1, 2002, doi: 10.1115/1.1424298.
- [232] R. S. Devoto, « The transport properties of a partially ionized monoatomic gas », Université de Stanford, 1965.
- [233] P. H. Paul, « DRFM: A new package for the evaluation of gas-phase transport properties », SAND--98-8203, 565553, 1997. doi: 10.2172/565553.
- [234] L. D. Cloutman, « A Selected Library of Transport Coefficients for Combustion and Plasma Physics Applications », UCRL-ID-139893, 793685, 2000. doi: 10.2172/793685.

- [235] R. D. Johnson III, « NIST 101. Computational chemistry comparison and benchmark database ». CCCBDB Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, 1999.
- [236] L. Monchick *et al.*, « Transport Properties of Polar Gases », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 35, n° 5, p. 1676, 1961, doi: 10.1063/1.1732130.
- [237] E. A. Mason *et al.*, « Transport Properties of Polar-Gas Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 36, n° 10, p. 2746, 1962, doi: 10.1063/1.1732363.
- [238] E. A. Mason, « Transport Coefficients of Ionized Gases », *Phys. Fluids*, vol. 10, n° 8, p. 1827, 1967, doi: 10.1063/1.1762365.
- [239] A. D'Angola *et al.*, « Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range », *Eur. Phys. J. D*, vol. 46, n° 1, p. 129, 2008, doi: 10.1140/epjd/e2007-00305-4.
- [240] R. S. Devoto, « Transport coefficients of ionized argon », *Phys. Fluids*, vol. 16, n° 5, p. 616, 1973, doi: 10.1063/1.1694396.
- [241] F. Pirani *et al.*, « Beyond the Lennard-Jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 36, p. 5489, 2008, doi: 10.1039/b808524b.
- [242] A. Laricchiuta *et al.*, « Classical transport collision integrals for a Lennard-Jones like phenomenological model potential », *Chemical Physics Letters*, vol. 445, n° 4-6, p. 133, 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.07.097.
- [243] M. Capitelli *et al.*, « On the possibility of using model potentials for collision integral calculations of interest for planetary atmospheres », *Chemical Physics*, vol. 338, n° 1, p. 62, 2007, doi: 10.1016/j.chemphys.2007.07.036.
- [244] T. Kihara *et al.*, « Transport Properties for Gases Assuming Inverse Power Intermolecular Potentials », *Phys. Fluids*, vol. 3, n° 5, p. 715, 1960, doi: 10.1063/1.1706115.
- [245] F. J. Smith, « High order collision integrals », Final Report on contract NSR 52-112-001 National Aeronautics and Space Administration, 1967.
- [246] D. Bruno *et al.*, « Transport properties of high-temperature Jupiter atmosphere components », *Physics of Plasmas*, vol. 17, n° 11, p. 112315, 2010, doi: 10.1063/1.3495980.
- [247] M. Capitelli *et al.*, « Collision Integrals of High-Temperature Air Species », *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 14, n° 2, p. 259, 2000, doi: 10.2514/2.6517.
- [248] V. Rat *et al.*, « Transport properties in a two-temperature plasma: Theory and application », *Phys. Rev. E*, vol. 64, n° 2, p. 026409, 2001, doi: 10.1103/PhysRevE.64.026409.
- [249] A. V. Phelps, « The diffusion of charged particles in collisional plasmas: Free and ambipolar diffusion at low and moderate pressures », *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, vol. 95, n° 4, p. 407, 1990, doi: 10.6028/jres.095.035.
- [250] C. Muckenfuss *et al.*, « Thermal Conductivity of Multicomponent Gas Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 29, n° 6, p. 1273, 1958, doi: 10.1063/1.1744709.
- [251] R. S. Brokaw, « Approximate Formulas for the Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 29, n° 2, p. 391, 1958, doi: 10.1063/1.1744491.
- [252] J. T. Vanderslice *et al.*, « High-Temperature Transport Properties of Dissociating Hydrogen », *Phys. Fluids*, vol. 5, n° 2, p. 155, 1962, doi: 10.1063/1.1706590.
- [253] B. J. McBride *et al.*, « NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species », *NASA Glenn Research Center Cleveland*, p. 297, 2002.
- [254] « NASA Thermo Build ». <https://cearun.grc.nasa.gov/ThermoBuild/> (consulté le oct. 14, 2021).

- [255] M. Capitelli *et al.*, *Tables of Internal Partition Functions and Thermodynamic Properties of High-temperature Mars-atmosphere Species from 50K to 50000K*. ESA Publications Division, 2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=HuMPMwAACAAJ>
- [256] D. Pagano *et al.*, « Thermodynamic Properties of High-Temperature Jupiter-Atmosphere Components », *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 22, n° 3, p. 434, 2008, doi: 10.2514/1.34583.
- [257] P. L. Bhatnagar *et al.*, « A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems », *Phys. Rev.*, vol. 94, n° 3, p. 511, 1954, doi: 10.1103/PhysRev.94.511.
- [258] P. N. Brown *et al.*, « VODE: A Variable-Coefficient ODE Solver », *SIAM J. Sci. and Stat. Comput.*, vol. 10, n° 5, p. 1038, 1989, doi: 10.1137/0910062.
- [259] F. J. Gordillo-Vázquez, « Air plasma kinetics under the influence of sprites », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, n° 23, p. 234016, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/23/234016.
- [260] A. Tavant *et al.*, « Hybrid global model of water cluster ions in atmospheric pressure Ar/H₂O RF capacitive discharges », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, n° 46, p. 465201, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/46/465201.
- [261] R. Atkinson *et al.*, « Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species », *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, n° 6, p. 1461, 2004, doi: 10.5194/acp-4-1461-2004.
- [262] R. Atkinson *et al.*, « Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, n° 6, p. 1329, 1997, doi: 10.1063/1.556010.
- [263] Y. V. Kovtun, « Calculation and comparative analysis of the mean energy expended per ion pair by electrons in water and hydroxyl radical », *energetika*, vol. 63, n° 2, p. 56, 2017, doi: 10.6001/energetika.v63i2.3520.
- [264] V. Tarnovsky *et al.*, « Electron impact ionization of the hydroxyl radical », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 3, p. 932, 1998, doi: 10.1063/1.476635.
- [265] K. Chakrabarti *et al.*, « Calculated cross sections for low energy electron collision with OH », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, n° 8, p. 085013, 2019, doi: 10.1088/1361-6595/ab364c.
- [266] L. L. Alves, « The IST-LISBON database on LXCat », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 565, p. 012007, 2014, doi: 10.1088/1742-6596/565/1/012007.
- [267] J.-S. Yoon *et al.*, « Cross Sections for Electron Collisions with Hydrogen Molecules », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 37, n° 2, p. 913, 2008, doi: 10.1063/1.2838023.
- [268] « Phelps database », Consulté le: oct. 02, 2021. [En ligne]. Disponible sur: www.lxcat.net
- [269] Y. Itikawa *et al.*, « Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 34, n° 1, p. 1, 2005, doi: 10.1063/1.1799251.
- [270] « TRINITY database », Consulté le: oct. 02, 2021. [En ligne]. Disponible sur: www.lxcat.net
- [271] « Morgan database », Consulté le: oct. 02, 2021. [En ligne]. Disponible sur: www.lxcat.net
- [272] A. A. Konnov, « Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion », *Combustion and Flame*, vol. 152, n° 4, p. 507, 2008, doi: 10.1016/j.combustflame.2007.10.024.
- [273] R. G. Gilbert *et al.*, « Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 87, n° 2, p. 169, 1983, doi: 10.1002/bbpc.19830870218.

- [274] J. Annaloro *et al.*, « Non-uniqueness of the multi-temperature law of mass action. Application to 2T plasma composition calculation by means of a collisional-radiative model », *Eur. Phys. J. D*, vol. 71, n° 12, p. 342, 2017, doi: 10.1140/epjd/e2017-80284-5.
- [275] « Statistical thermodynamics 2 : applications », 2012.
- [276] J. B. Tatum, « Accurate Partition Functions and Dissociation Equilibrium Constants of Diatomic Molecules of Astrophysical Interest », *Publications of the Dominion Astrophysical Observatory Victoria*, vol. 13, p. 1, 1966.
- [277] J. H. Carpenter, « New measurements of oxygen solubility in pure and natural water », *Limnol. Oceanogr.*, vol. 11, n° 2, p. 264, 1966, doi: 10.4319/lo.1966.11.2.0264.
- [278] S. Gordon *et al.*, « Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium », *NASA reference publication*, vol. 1311, 1994.
- [279] K.-J. Chung *et al.*, « Modeling of pulsed spark discharge in water and its application to well cleaning », *Current Applied Physics*, vol. 15, n° 9, p. 977, 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.05.010.
- [280] A. H. Markosyan *et al.*, « PumpKin: A tool to find principal pathways in plasma chemical models », *Computer Physics Communications*, vol. 185, n° 10, p. 2697, 2014, doi: 10.1016/j.cpc.2014.05.019.
- [281] A. Shima *et al.*, « The behavior of a spherical bubble near a solid wall in a compressible liquid », *Ingenieur-Archiv*, vol. 51, n° 3, p. 243, 1981, doi: 10.1007/BF00535992.
- [282] J. Aubreton *et al.*, « Transport Coefficients in Water Plasma: Part I: Equilibrium Plasma », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 29, n° 2, p. 149, 2009, doi: 10.1007/s11090-008-9165-8.
- [283] R. K. Nesbet, « Atomic polarizabilities for ground and excited states of C, N, and O », *Phys. Rev. A*, vol. 16, n° 1, p. 1, 1977, doi: 10.1103/PhysRevA.16.1.
- [284] A. Bondi, « van der Waals Volumes and Radii », *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n° 3, p. 441, 1964, doi: 10.1021/j100785a001.
- [285] R. S. Devoto, « Transport Properties of Ionized Monatomic Gases », *Phys. Fluids*, vol. 9, n° 6, p. 1230, 1966, doi: 10.1063/1.1761825.
- [286] I. Shimamura, « Cross sections for collisions of electrons with atoms and molecules », *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, vol. 82, p. 1, 1989.
- [287] D. Rapp *et al.*, « Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. I. Positive Ionization », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, n° 5, p. 1464, 1965, doi: 10.1063/1.1696957.
- [288] R. R. Laher *et al.*, « Updated Excitation and Ionization Cross Sections for Electron Impact on Atomic Oxygen », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 19, n° 1, p. 277, 1990, doi: 10.1063/1.555872.
- [289] Y. Itikawa, « Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 38, n° 1, p. 1, 2009, doi: 10.1063/1.3025886.
- [290] B. Eliasson *et al.*, « Basic Data Modelling of Electrical Discharges in Gases: Oxygen. June. 1986 », *BBC Brown Boveri, Konzernfor, KLR*, p. 86.
- [291] R. Riahi *et al.*, « Cross-section and rate coefficient calculation for electron impact excitation, ionisation and dissociation of H₂ and OH molecules », *The European Physical Journal D*, vol. 40, n° 2, p. 223, 2006, doi: 10.1140/epjd/e2006-00159-2.
- [292] R. K. Janev *et al.*, *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas: Cross Sections and Reaction Rate Coefficients*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1987. [En ligne]. Disponible sur: <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3091461>
- [293] S. J. Buckman *et al.*, « Vibrational excitation of D₂ by low energy electrons », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, n° 11, p. 4999, 1985, doi: 10.1063/1.448673.
- [294] T. Harb *et al.*, « Production of ground state OH following electron impact on H₂O », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n° 12, p. 5507, 2001, doi: 10.1063/1.1397327.
- [295] R. K. Janev *et al.*, « Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas », p. 195.

- [296] K. N. Joshipura *et al.*, « Electron impact total cross sections of CH_x, NH_x and OH radicals *vis-à-vis* their parent molecules », *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 34, n° 4, p. 509, 2001, doi: 10.1088/0953-4075/34/4/301.
- [297] C. F. Chan *et al.*, « Model of positive ion sources for neutral beam injection », *Journal of Applied Physics*, vol. 54, n° 11, p. 6119, 1983, doi: 10.1063/1.331948.
- [298] I. A. Soloshenko *et al.*, « Features of sterilization using low-pressure DC-discharge hydrogen-peroxide plasma », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 30, n° 4, p. 1440, 2002, doi: 10.1109/TPS.2002.804192.
- [299] D. Nandi *et al.*, « Dissociative electron attachment to H₂O₂: a very effective source for OH and OH⁻ generation », *Chemical Physics Letters*, vol. 373, n° 5-6, p. 454, 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)00622-5.
- [300] I. A. Soloshenko *et al.*, « The component content of active particles in a plasma-chemical reactor based on volume barrier discharge », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, n° 1, p. 56, 2007, doi: 10.1088/0963-0252/16/1/008.
- [301] L. B. Harding *et al.*, « Theoretical study of the reaction rates of OH+OH ⇌ H₂O+O », *Symposium (International) on Combustion*, vol. 22, n° 1, p. 983, 1989, doi: 10.1016/S0082-0784(89)80107-9.
- [302] L. L. Alves *et al.*, « Electron scattering cross sections for the modelling of oxygen-containing plasmas* », *The European Physical Journal D*, vol. 70, n° 6, 2016, doi: 10.1140/epjd/e2016-70102-1.
- [303] A. A. Ionin *et al.*, « Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, n° 2, p. R25, 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/2/R01.
- [304] M. Capitelli *et al.*, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. Consulté le: janv. 04, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3097878>
- [305] I. A. Kossyi *et al.*, « Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 1, n° 3, p. 207, 1992, doi: 10.1088/0963-0252/1/3/011.
- [306] P. D. Burrow, « Dissociative attachment from the O₂(a¹Δ_g) state », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, n° 9, p. 4922, 1973, doi: 10.1063/1.1680707.
- [307] R. I. Hall *et al.*, « Scattering of 4.5 eV electrons by ground (X 3Z₂) state and metastable (a 1Ar) oxygen molecules », vol. 8, n° 12, p. L293, 1975.
- [308] B. F. Gordiets *et al.*, « Kinetic model of a low-pressure N₂/O₂ flowing glow discharge », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 23, n° 4, p. 750, 1995, doi: 10.1109/27.467998.
- [309] R. S. Konstantinovskii *et al.*, « Effect of a Gas Discharge on the Ignition in the Hydrogen-Oxygen System », *Kinetics and Catalysis*, vol. 46, n° 6, p. 775, 2005, doi: 10.1007/s10975-005-0136-2.
- [310] T. J. Millar *et al.*, « The UMIST Database for Astrochemistry 1995 », *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, vol. 121, n° 1, p. 139, 1997, doi: 10.1051/aas:1997118.
- [311] O. Martinez *et al.*, « Gas-phase reactions of hydride anion, H⁻ », *The Astrophysical Journal*, vol. 720, n° 1, p. 173, 2010, doi: 10.1088/0004-637X/720/1/173.
- [312] S. H. Mousavipour *et al.*, « Theoretical Study on the Kinetic and Mechanism of H+HO₂ Reaction », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 80, n° 10, p. 1901, 2007, doi: 10.1246/bcsj.80.1901.
- [313] J. V. Michael *et al.*, « Rate Constants For H+O₂+M → HO₂+M in Seven Bath Gases », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, n° 21, p. 5297, 2002, doi: 10.1021/jp020229w.
- [314] D. B. Dunkin *et al.*, « Rate Constants for the Thermal Energy Reactions of H⁻ with O₂, NO, CO, and N₂O », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, n° 3, p. 987, 1970, doi: 10.1063/1.1674168.

- [315] O. Eichwald *et al.*, « Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases », *Journal of Applied Physics*, vol. 82, n° 10, p. 4781, 1997, doi: 10.1063/1.366336.
- [316] C. J. Howard *et al.*, « Yields of HO₂ in the reaction of hydrogen atoms with ozone », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, n° 6, p. 3842, 1980, doi: 10.1063/1.439601.
- [317] R. Shaw, « Estimation of rate constants as a function of temperature for the reactions W + XYZ = WX + YZ, where W, X, Y, and Z are H or O atoms », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 9, n° 6, p. 929, 1977, doi: 10.1002/kin.550090608.
- [318] T. Koike *et al.*, « Further Studies of the Rate Constant for Chemical Excitation of OH in Shock Waves », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 55, n° 1, p. 52, 1982, doi: 10.1246/bcsj.55.52.
- [319] J. Geddes *et al.*, « Dissociation of hydrogen in high-frequency discharges », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 2, n° 2, p. 93, 1993, doi: 10.1088/0963-0252/2/2/004.
- [320] J. Bittner *et al.*, « Quenching of two-photon-excited H(3s, 3d) and O(3p 3P_{2,1,0}) atoms by rare gases and small molecules », *Chemical Physics Letters*, vol. 143, n° 6, p. 571, 1988, doi: 10.1016/0009-2614(88)87068-4.
- [321] C. D. Scott *et al.*, « Determining electron temperature and density in a hydrogen microwave plasma », *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 10, n° 3, p. 426, 1996, doi: 10.2514/3.807.
- [322] D. Smith *et al.*, « A selected ion-flow tube study of the reactions of O⁺, H⁺ and HeH⁺ with several molecular gases at 300 K », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 117, p. 457, 1992, doi: 10.1016/0168-1176(92)80108-D.
- [323] P. C. Stancil *et al.*, « Charge transfer in collisions of O⁺ with H and H⁺ with O », *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, vol. 140, n° 2, p. 225, 1999, doi: 10.1051/aas:1999419.
- [324] S. S. Prasad *et al.*, « A model for gas phase chemistry in interstellar clouds. I - The basic model, library of chemical reactions, and chemistry among C, N, and O compounds », *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 43, p. 1, 1980, doi: 10.1086/190665.
- [325] J. K. Kim *et al.*, « Ion cyclotron resonance studies on the reaction of H₂⁺ and D₂⁺ ions with various simple molecules and hydrocarbons », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, n° 7, p. 2820, 1975, doi: 10.1063/1.430817.
- [326] F. C. Fehsenfeld *et al.*, « Thermal-Energy Ion—Neutral Reaction Rates. VII. Some Hydrogen-Atom Abstraction Reactions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 46, n° 7, p. 2802, 1967, doi: 10.1063/1.1841117.
- [327] J. Troe, « The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide H₂O₂(+M) ⇌ 2OH(+M) III. », *Combustion and Flame*, vol. 158, n° 4, p. 594, 2011, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.08.013.
- [328] V. G. Anicich *et al.*, « Comments on “reactions of excited and ground state H₃⁺ ions with simple hydrides and hydrocarbons” », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 18, n° 1, p. 63, 1975, doi: 10.1016/0020-7381(75)87007-0.
- [329] D. B. Milligan *et al.*, « H₃⁺ + O: an experimental study », *Chemical Physics Letters*, vol. 319, n° 5-6, p. 482, 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)00154-8.
- [330] S. W. Mayer *et al.*, « Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 72, n° 7, p. 2628, 1968, doi: 10.1021/j100853a066.
- [331] E. E. Ferguson, « Rate constants of thermal energy binary ion-molecule reactions of aeronomic interest », *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 12, n° 2, p. 159, 1973, doi: 10.1016/0092-640X(73)90017-X.
- [332] M. P. Burke *et al.*, « Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 44, n° 7, p. 444, 2012, doi: 10.1002/kin.20603.

- [333] L. B. Ibraguimova *et al.*, « Recommended rate constants of chemical reactions in an H₂-O₂ gas mixture with electronically excited species O₂(Δ), O(D), OH(2Σ) », *Institute of Mechanics of Lomonosov Moscow State University*, 2003.
- [334] J. J. Lowke *et al.*, « Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 23, n° 4, p. 661, 1995, doi: 10.1109/27.467988.
- [335] K. Schofield, « Rate constants for the gaseous interaction of O(21D₂) and O(21S₀) - a critical evaluation », *Journal of Photochemistry*, vol. 9, n° 1, p. 55, 1978, doi: 10.1016/0047-2670(78)87006-3.
- [336] A. A. Konnov, « Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism », *Combustion and Flame*, vol. 156, n° 11, p. 2093, 2009, doi: 10.1016/j.combustflame.2009.03.016.
- [337] J. T. Gudmundsson *et al.*, « Electronegativity of low-pressure high-density oxygen discharges », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, n° 7, p. 1100, 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/7/312.
- [338] M. H. Bortner *et al.*, « Defense Nuclear Agency reaction rate hand-book, Revision number 7 », 1978.
- [339] E. J. Dunlea *et al.*, « Measurement of the rate coefficient for the reaction of O(1D) with H₂O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, n° 13, p. 3333, 2004, doi: 10.1039/b402483d.
- [340] R. Atkinson *et al.*, « Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, n° 3, p. 521, 1997, doi: 10.1063/1.556011.
- [341] R. Atkinson *et al.*, « Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV: IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry », *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 26, n° 7, p. 1187, 1992, doi: 10.1016/0960-1686(92)90383-V.
- [342] C. Hsin-Liang, « Investigation on performance enhancement of nonthermal plasma with the assistance of numerical simulation », PhD thesis, Graduate institute of environmental engineering. Taiwan, 2008.
- [343] J. A. Miller *et al.*, « Quantifying the non-RRKM effect in the H + O₂ → OH + O reaction », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 29, n° 4, p. 275, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:4<275::AID-KIN6>3.0.CO;2-R.
- [344] T. G. Slanger *et al.*, « O(¹S) interactions—the product channels », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, n° 3, p. 989, 1978, doi: 10.1063/1.435838.
- [345] N. Harada *et al.*, « Modeling Carbon Chain Anions in L1527 », *The Astrophysical Journal*, vol. 685, n° 1, p. 272, 2008, doi: 10.1086/590468.
- [346] A. Bogaerts, « Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 11-12, p. 1266, 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.10.003.
- [347] M. McFarland *et al.*, « Flow-drift technique for ion mobility and ion-molecule reaction rate constant measurements. II. Positive ion reactions of N⁺, O⁺, and H₂⁺ with O₂ and O⁺ with N₂ from thermal to 2 eV », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, n° 12, p. 6620, 1973, doi: 10.1063/1.1680042.
- [348] M. J. McEwan *et al.*, *Chemistry of the Atmosphere*. Edward Arnold, 1975. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=pPvAGpe-ZtkC>
- [349] S. D. T. Axford *et al.*, « Mass spectrometric sampling of negative ions from flames of hydrogen and oxygen: the kinetics of electron attachment and detachment in hot mixtures of H₂O, O₂, OH and HO₂ », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical,*

- Physical and Engineering Sciences*, vol. 452, n° 1948, p. 1007, 1996, doi: 10.1098/rspa.1996.0051.
- [350] K. S. Klopovskiy *et al.*, « Heterogeneous quenching of $O_2(^1\Delta_g)$ molecules in H_2/O_2 mixtures », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, n° 23, p. 3004, 1999, doi: 10.1088/0022-3727/32/23/305.
- [351] S. M. Starikovskaia *et al.*, « Hydrogen oxidation in a stoichiometric hydrogen-air mixture in the fast ionization wave », *Combustion Theory and Modelling*, vol. 5, n° 1, p. 97, 2001, doi: 10.1088/1364-7830/5/1/306.
- [352] E. J. Dunlea *et al.*, « Kinetic Studies of the Reactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with Several Atmospheric Molecules », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, n° 17, p. 3912, 2005, doi: 10.1021/jp044129x.
- [353] K. Y. Choo *et al.*, « Rate constants for the quenching of metastable $O_2(1g^+)$ molecules », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 17, n° 11, p. 1155, 1985, doi: 10.1002/kin.550171102.
- [354] L.-P. Ju *et al.*, « Variational transition-state theory study of the atmospheric reaction $OH+O_3 \rightarrow HO_2+O_2$: Study of the Atmospheric Reaction $OH+O_3 \rightarrow HO_2 O_2$ », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 39, n° 3, p. 148, 2007, doi: 10.1002/kin.20226.
- [355] M. Sangwan *et al.*, « Reaction $OH + OH$ Studied over the 298–834 K Temperature and 1 - 100 bar Pressure Ranges », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, n° 24, p. 6282, 2012, doi: 10.1021/jp211805v.
- [356] C. B. McKendrick *et al.*, « Hydroxyl(A2.SIGMA.+ .fwdarw. X2v.PI.) photofragment emission from two-photon photolysis of hydrogen peroxide at 193.3 nm », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, n° 18, p. 3930, 1984, doi: 10.1021/j150662a007.
- [357] Z. Jianli *et al.*, « Scale-Up Synthesis of Hydrogen Peroxide from H_2/O_2 with Multiple Parallel DBD Tubes », *Plasma Science and Technology*, vol. 11, n° 2, p. 181, 2009, doi: 10.1088/1009-0630/11/2/10.
- [358] S. Rose'n *et al.*, « Recombination of simple molecular ions studied in storage ring: dissociative recombination of H_2O^+ », *Faraday Discussions*, vol. 115, p. 295, 2000, doi: 10.1039/a909314a.
- [359] M. J. Jensen *et al.*, « Dissociative Recombination of $H_3 O^+$, $HD_2 O^+$, and $D_3 O^+$ », *The Astrophysical Journal*, vol. 543, n° 2, p. 764, 2000, doi: 10.1086/317137.
- [360] H. Bruhns *et al.*, « Absolute energy-resolved measurements of the $H^-+H \rightarrow H_2+e^-$ associative detachment reaction using a merged-beam apparatus », *Physical Review A*, vol. 82, n° 4, 2010, doi: 10.1103/PhysRevA.82.042708.
- [361] N. K. Srinivasan *et al.*, « The thermal decomposition of water », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 38, n° 3, p. 211, 2006, doi: 10.1002/kin.20172.
- [362] A. Kramida *et al.*, « NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78 ». National Institute of Standards and Technology, 1999. doi: 10.18434/T4W30F.
- [363] T. Horton, « The computation of partition functions and thermochemistry data for atomic, ionic, diatomic, and polyatomic species », 1970.
- [364] Y.-R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC press, 2007.
- [365] P. S. Barklem *et al.*, « Partition functions and equilibrium constants for diatomic molecules and atoms of astrophysical interest », *Astronomy and Astrophysics*, vol. 588, p. A96, 2016, doi: 10.1051/0004-6361/201526961.
- [366] P. S. Barklem *et al.*, « Partition functions for molecules and atoms ». Centre de Données Strasbourg (CDS), 2016. doi: 10.26093/CDS/VIZIER.35880096.
- [367] J. Rabani *et al.*, « Pulse radiolytic investigation of Oaq- radical ions », *J. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 11, p. 1738, 1971, doi: 10.1021/j100906a017.
- [368] J. C. Person *et al.*, « Removal of SO_2 and NO_x from stack gases by electron beam irradiation », *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 31, n° 1-3, p. 1, 1988, doi: 10.1016/1359-0197(88)90103-8.

- [369] J. K. Thomas, « Rates of reaction of the hydroxyl radical », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 61, p. 702, 1965, doi: 10.1039/tf9656100702.
- [370] A. J. Elliot, « Temperature Dependence of the Reactions OH and OHHO, in Water up to 200°C », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, p. 6, 1992.
- [371] K. J. Hartig *et al.*, « Reactivity of hydrogen atoms with liquid water », *Journal of Photochemistry*, vol. 18, n° 1, p. 29, 1982, doi: 10.1016/0047-2670(82)80005-1.
- [372] G. V. Buxton *et al.*, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, n° 2, p. 513, 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [373] U. K. Klänning *et al.*, « Ozone formation in laser flash photolysis of oxoacids and oxoanions of chlorine and bromine », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 80, n° 11, p. 2969, 1984, doi: 10.1039/f19848002969.
- [374] K. Sehested *et al.*, « Formation of ozone in the reaction of hydroxyl with O₃⁻ and the decay of the ozonide ion radical at pH 10-13 », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 2, p. 269, 1984, doi: 10.1021/j150646a021.
- [375] K. Sehested *et al.*, « Ultraviolet spectrum and decay of the ozonide ion radical, O₃⁻, in strong alkaline solution », *J. Phys. Chem.*, vol. 86, n° 11, p. 2066, 1982, doi: 10.1021/j100208a031.
- [376] A. J. Elliot *et al.*, « Effect of temperature on OH reactions and equilibria: A pulse radiolysis study », *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 33, n° 1, p. 69, 1989, doi: 10.1016/1359-0197(89)90096-9.
- [377] B. H. J. Bielski *et al.*, « Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in Aqueous Solution », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 14, n° 4, p. 1041, 1985, doi: 10.1063/1.555739.
- [378] J. Weinstein *et al.*, « Kinetics of the interaction of perhydroxyl and superoxide radicals with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, n° 1, p. 58, 1979, doi: 10.1021/ja00495a010.
- [379] K. Sehested *et al.*, « Decomposition of ozone in aqueous acetic acid solutions (pH 0-4) », *J. Phys. Chem.*, vol. 96, n° 2, p. 1005, 1992, doi: 10.1021/j100181a084.
- [380] M. A. Lieberman *et al.*, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. doi: 10.1002/0471724254.
- [381] R. E. Buehler *et al.*, « Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO₂)/hydroperoxide (O₂⁻) and HO₃/O₃⁻ as intermediates », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 12, p. 2560, 1984, doi: 10.1021/j150656a026.
- [382] F. Barat *et al.*, « Flash photolysis of chlorate ion in aqueous solution », *J. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 14, p. 2177, 1971, doi: 10.1021/j100683a019.
- [383] C. Schweitzer *et al.*, « Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen », *Chem. Rev.*, vol. 103, n° 5, p. 1685, 2003, doi: 10.1021/cr010371d.
- [384] A. H. G. Cents *et al.*, « CO₂ absorption in carbonate/bicarbonate solutions: The Danckwerts-criterion revisited », *Chemical Engineering Science*, vol. 60, n° 21, p. 5830, 2005, doi: 10.1016/j.ces.2005.05.020.

Résumé :

Ce travail de thèse a porté sur le développement d'outils numériques permettant de simuler les phénomènes physico-chimiques associés à une décharge électrique microseconde réalisée dans de l'eau. Une première partie de ma thèse a permis de reproduire l'évolution de la composition chimique (hors-équilibre) du milieu en phase de claquage et de post-claquage à travers le développement d'un modèle 0D. Un schéma cinétique contenant 31 espèces interagissant au sein de 619 réactions a été développé. Le modèle prend également en compte le déséquilibre thermique en distinguant les modes cinétiques des électrons et de l'énergie totale des lourds. L'importance du calcul de la température de gaz a été prouvée par le modèle. Un deuxième volet de ma thèse est dédié à la modélisation des phénomènes de diffusion se déroulant à l'interface plasma-liquide. Les coefficients de diffusion gazeux utilisés sont déterminés par la méthode de Chapman-Enskog. Un schéma cinétique a été développé pour modéliser les réactions dans la phase liquide (31 espèces et 63 réactions). L'objectif était de pouvoir quantifier la quantité de H_2O_2 produite dans le but d'une validation expérience-modèle. Les valeurs obtenues par l'expérience et le modèle mettent en évidence les limites du schéma cinétique liquide simplifié. Un dernier volet de ma thèse a consisté à modéliser les phénomènes physiques mis en jeu lors de la phase de post-claquage durant laquelle une bulle se forme. Cette bulle oscille dans le liquide en subissant des cycles d'expansion puis de contraction. Ces oscillations sont modélisées par des équations de Rayleigh-Plesset (fluide incompressible) ou de Gilmore (fluide compressible). La confrontation expérience-modèle permet de remonter aux variations de volume et de pression. Un bon accord est obtenu pour l'évolution du rayon du 1^{er} cycle des bulles et pour les valeurs de pression initiale.

Mots clés :

Plasma dans les liquides (eau), décharge microseconde, claquage dans l'eau, plasma hors-équilibre, simulation numérique, modèle global, schéma cinétique, dynamique de bulle, bilan d'énergie

Abstract:

This thesis work focused on the development of numerical tools to simulate the physico-chemical phenomena associated with a microsecond electrical discharge in water. The first part of my thesis allowed me to reproduce the evolution of the chemical composition (out of equilibrium) of the medium during the breakdown and post breakdown stages through the development of a 0D model. A kinetic scheme containing 31 species interacting in 619 reactions was developed. The model also takes into account the thermal non-equilibrium by distinguishing the kinetic modes of electrons and total heavy energy. The importance of the gas temperature calculation has been proven by the model. A second part of my thesis is dedicated to the modelling of the diffusion phenomena taking place at the plasma-liquid interface. The gas diffusion coefficients used are determined by the Chapman-Enskog method. A kinetic scheme was developed to model the reactions in the liquid phase (31 species and 63 reactions). The objective was to be able to quantify the amount of H_2O_2 produced in order to make an experimental-model validation. The values obtained by the experiment and the model highlight the limits of the simplified liquid kinetic scheme. The last part of my thesis consisted in modelling the physical phenomena involved in the post breakdown stage during which a bubble is formed. This bubble oscillates in the liquid undergoing cycles of expansion and contraction. These oscillations are modelled by Rayleigh-Plesset (incompressible fluid) or Gilmore (compressible fluid) equations. The experiment-model comparison allows us to trace the variations of the volume and the pressure. A good agreement is obtained for the evolution of the radius during the first cycle of the bubbles and for the initial pressure values.

Key words:

In-liquid plasma (water), microsecond discharge, breakdown in water, non-equilibrium plasma, numerical model, global model, kinetic scheme, bubble dynamic, energy balance