

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Département d'Aéronautique**

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

**Spécialité : Aéronautique**

## **ETUDE DUN ECOULEMENT REACTIF ET IONISE DERRIERE UNE ONDE DE CHOC DROITE (cas de l'air)**

Par

**Rachid ALLOUCHE**

Devant le jury composé de :

<b>S. BOUKRAA</b>	<b>Professeur, U. de Blida</b>	<b>Président</b>
<b>R. HAOUI</b>	<b>Maître de Conférences, U.S.T.H.B., Alger</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>T. REZZOUG</b>	<b>Maître de Conférences, U. de Blida</b>	<b>Examineur</b>
<b>T. ZEBBICHE</b>	<b>Chargé de Cours, U. de Blida</b>	<b>Examineur</b>

**Blida, janvier 2006**

## RESUME

Dans ce mémoire, on étudie les phénomènes de déséquilibre chimique dans un écoulement réactif hypersonique monodimensionnel en aval d'un choc fort détaché en tenant compte des phénomènes physico-chimiques comme la vibration, la dissociation des molécules et l'ionisations des atomes formées. Ces derniers auront lieu après le choc et s'évaluent en fonction du temps dans une zone de relaxation jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. On s'intéresse en particulier à l'effet de la température sur l'ionisation des atomes et des molécules.

La simulation numérique des écoulements régis par les équations d'Euler complétées par les équations modélisant le phénomène physico-chimique et basée sur la technique des différences finies du premier ordre dans l'espace.

## ABSTRACT

The subject of this work is the numerical simulation of hypersonic reactive non-viscous flows governed by the Euler equations completed by the equations modelling the chemical dissociation, ionization, and relaxation phenomena behind a strong detached shock for high temperature. We interest, in particular, in the effect of the temperature on ionization phenomena of the atoms and the molecules.

The computational method is based on a finite differences technique of the first order in space.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو الوصول إلى بلورة برنامج رقمي من اجل إعطاء مقارنة رقمية للسيران فائق السرعة متفاعل غير لزج المحتوى بمعادلات " Euler " و المكملة بالمعادلات النموذجية للتفكك و التأين الكيميائي مع دراسة ظاهرة الارتخاء خلف صدمة قوية عمودية منفصلة تحت درجات حرارة جد مرتفعة. ونولي خلال هذه المقاربة اهتمام خاص بمفعول الارتجاجات في التحركات الكيميائية و مدى تأثير هذه الظاهرة على منطقة الارتخاء.

إن بلورة البرنامج الرقمي يعتمد على تقنية التقسيمات المحددة من الدرجة الأولى في فضاء ذ و بعد واحد.

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse Monsieur R. HAOUI, Maître de conférences à l'Université Houari Boumediene de Bab-Ezouar (Alger), pour toute sa confiance qu'il m'a témoigné en proposant ce sujet. Ses conseils éclairés et sa large expérience scientifique ont permis l'aboutissement de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements, à Monsieur S. BOUKRAA, Professeur au département d'Aéronautique de l'Université de Blida, en me faisant l'honneur de présider le Jury de soutenance.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur T. REZOUG, Maître de conférences au département d'Aéronautique de l'Université de Blida, Monsieur T. ZEBBICHE, Chargé de Cours au département d'Aéronautique de l'Université de Blida pour avoir accepté de faire partie de jury de ma soutenance.

Je remercie très vivement Monsieur S. BERGHEUL, Directeur du département d'Aéronautique de l'Université de Blida, pour son soutien moral et son encouragements.

Je garde une profonde reconnaissance pour mon ami Rachid Renane qui m'a aidé avec efficacité à la rédaction de ce mémoire.

Je me dois aussi de remercier tous les enseignants ainsi que tout le personnel de département d'aéronautique.

En fin, que tous ceux ou celles qui m'ont appâté leur soutien et leur amitié tout au long de ce travail ; trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères

Rachid ALLOUCHE

## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERS

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.	8
1. CARACTERISTIQUES DE LA TRAJECTOIRE DES ENGINS SPATIAUX LORS DE LA RENTREE ATMOSPHERIQUE.	11
1.1. Introduction.	11
1.2. Caractéristiques des écoulements hypersoniques.	12
1.2.1. Trajectoire typique d'une navette spatiale.	12
1.2.2. Etats de libre cours.	14
1.3. Milieu Continu et approches moléculaires.	15
1.3.1. Divers Régimes D'écoulement.	15
1.3.2. Echauffement Cinétique.	16
1.3.3. Ecoulements d'énergie élevée.	18
1.4. Ecoulement au voisinage du nez de la navette.	19
1.5. Effets de gaz réel aux vitesses hypersonique.	20
1.6. Phénomènes liés a l'écoulement a travers un choc fort.	23
1.7. Zone de relaxation chimique.	24
1.7.1. Introduction.	24
1.7.2. Epaisseur de la zone de relaxation.	24
1.7.3. Effet de la pression sur l'épaisseur de la zone de relaxation.	24
2. EQUATIONS ET MODELISATION PHYSIQUE.	25
2.1. Introduction.	25
2.2. Exemple.	25
2.3. Etat microscopique.	26
2.4. Hors équilibre.	28
2.5. Application.	29
2.6. Phénomènes physico-chimiques en hypersonique.	31

2.6.1	Le déséquilibre thermochimique.	31
2.6.2	Echelles de temps caractéristiques.	32
2.6.	Modélisation des propriétés thermodynamiques.	34
2.6.1.	Les différents modes de stockage de l'énergie.	34
2.6.2.	Grandeurs thermodynamiques d'un gaz parfait.	36
2.6.3.	Particules monoatomiques.	38
2.6.3.1.	Fonction de partition de translation..	38
2.6.3.2.	Fonctions thermodynamiques de translation.	39
2.6.4.	Molécules diatomiques.	40
2.6.4.1.	Fonction de partition de rotation.	40
2.6.4.2.	Fonctions thermodynamiques de rotation.	42
2.6.4.3.	Fonction de partition de vibration.	43
2.6.4.4.	Fonctions thermodynamiques de vibration.	46
2.7.	Cinétique et relaxation chimique.	48
2.8.	Equation d'état.	52
2.9.	Equilibre chimique.	53
2.10.	Enthalpie et chaleurs spécifiques.	53
2.11.	Résultats et commentaires.	55
3.	DISCRETISATION ET RESOLUTION NUMERIQUE.	61
3.1.	Introduction.	61
3.2.	Généralités.	61
3.3.	Condition à l'aval de choc.	62
3.4.	Approche numérique.	63
3.4.1	Hypothèses.	63
3.4.2	Modèle cinétique.	64
3.4.2.1	Réactions de dissociations.	65
3.4.2.2	Réactions d'échanges.	65
3.4.2.3	Réactions d'ionisation associative.	65
3.4.2.4	Réactions d'ionisation.	65
3.4.2.5	Taux de production des espèces chimiques.	66
3.5	Equations de conservations.	67
3.5.1	Equation de continuité.	67
3.5.2	Equation de conservation de quantité de mouvement.	68

3.5.3	Equation de conservation d'énergie.	68
3.5.4	Températures de vibration.	70
3.5.5	Equation de fermeture.	70
3.6	Fractions molaires.	71
3.7	Conclusion.	72
3.8	Méthode de résolution.	72
3.9	Résolution numérique.	73
3.9.1.	Point de départ.	73
3.9.2.	Discrétisation des équations dans la zone de relaxation.	74
3.9.2.1.	Mise en équation.	74
3.9.2.2.	Les équations de vitesse de réaction.	76
3.9.2.3.	Exemple.	76
3.9.2.4.	Constante de vitesse de réaction.	77
3.9.2.5.	Equation d'état.	79
3.10	Organigramme.	80
4.	RESULTATS ET COMMENTAIRES.	83
	CONCLUSION	94
	Annexe A.	96
	Annexe B.	98
	Bibliographie.	105

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAHIQUES ET TABLEAUX

Figure.1.1: Trajectoire de la rentrée des véhicules spatiaux.	11
Figure.1.2: Réentrée atmosphérique de vol STS-35.	12
Figure.1.3: Rentrée de la Capsule dans l'atmosphère de la terre.	15
Figure.1.4: Echauffement cinétique en régime hypersonique autour d'un corps Arrondi.	17
Figure.1.5: Choc devant la navette spatiale lors de sa rentrée dans l'atmosphère.	20
Figure.1.6 : Effets de gaz réel sur la température derrière l'onde de choc.	21
Figure.1.7 : Régimes d'écoulement et phénomènes thermochimiques lors de la Rentrée.	22
Figure.2.1: Formation d'une onde de choc normale. (a) gaz parfait, (b) gaz réel.	26
Figure.2.2 : Simulation dans une Soufflerie hypersonique.	30
Figure.2.3 : Schéma de la soufflerie hypersonique TCM2.	31
Figure.2.4 : Modes d'énergie des molécules.	35
Figure. 2.5: Niveaux d'énergie pour un oscillateur harmonique.	44
Figure. 2.6: Evolution de l'énergie de vibration de $O_2$ , $N_2$ et $NO$ par rapport à l'énergie interne en %.	56
Figure. 2.7: Evolution de la chaleur spécifique de vibration de $O_2$ , $N_2$ et $NO$ .	56
Figure. 2.8: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.	57
Figure. 2.9: Variation des constantes de la cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.	57
Figure. 2.10: Variation des constantes de la cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.	58
Figure. 2.11: Variation des constantes de la cinétique chimique directes des réactions d'ionisation associative en fonction de la température pour le modèle de Park.	58

## INTRODUCTION

Le développement des techniques aérospatiales a suscité tout récemment un regain d'intérêt pour les recherches liées aux écoulements de fluide à grande vitesse, étant donné que l'aérodynamique classique s'est trouvée impuissante à décrire les régimes d'écoulement hypersoniques. En effet, en aérodynamique classique incluant les régimes des écoulements supersoniques, on est habitué à considérer l'énergie interne du milieu gazeux comme constituée uniquement des énergies translationnelles et rotationnelles des molécules qui composent le mélange gazeux. En revanche, dans les écoulements gazeux hypersoniques (nombre de Mach très supérieur à l'unité), l'énergie cinétique mise en jeu peut se retrouver à la faveur des phénomènes aérodynamiques particuliers, onde de choc par exemple, sous forme thermique favorisant par la même le déclenchement de processus physico-chimiques tels que l'excitation vibrationnelle des molécules, la dissociation de celles-ci, l'ionisation des atomes ainsi formés, l'excitation électronique des atomes et molécules et le rayonnement. [1] [2]

Dans ces conditions, dans les calculs de l'énergie interne, il faut tenir compte de tous les modes d'énergies. Ainsi, l'écoulement de fluide autour des véhicules spatiaux au cours de leur rentrée peut être le siège de tels phénomènes. Cette phase de rentrée ne détient d'ailleurs pas à elle seule le monopole de ces phénomènes qui sont aussi présents au cours des vols orbitaux. Tous ces phénomènes se déroulent sur des échelles de temps différentes car ils requièrent un certain nombre de collisions dont la probabilité augmente avec l'élévation de température. Du fait des vitesses atteintes et de l'altitude, la densité du fluide est généralement faible et il en résulte que les temps caractéristiques de ces processus physico-chimiques peuvent être du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de l'écoulement ou temps de transit des molécules [3], si bien que l'écoulement peut être en déséquilibre thermo-chimique. Dans ces conditions, les paramètres descriptifs des processus physico-chimiques ne sont plus déterminés par la valeur locale des grandeurs d'états du fluide ( $P, T, \rho$ ), mais l'interaction permanente entre ces processus et l'écoulement se traduit par un fort couplage entre les équations de



relaxation des processus physico-chimiques et les équations modélisant l'écoulement (équations de conservations). Toutefois, la maîtrise de ces phénomènes aérodynamiques et physico-chimiques est loin d'être acquise, notamment dans les régimes hypersoniques. La simulation tant expérimentale que théorico-numérique s'avère donc indispensable pour mieux les appréhender.

Ainsi, en régime collisionnel (milieu continu) [6], les écoulements euleriens rencontrés en aérodynamique interne ou externe sont fortement influencés par les phénomènes physico-chimiques tel que (distance de détachement de choc, forme de choc, ligne sonique, figeage....).

Du point de vue expérimental, l'étude des écoulements hypersoniques réactifs peut être envisagée par exemple par des moyens d'essais au sol. Ainsi, parmi les moyens d'essai et de simulation, figurant des souffleries à choc [4]. L'essentiel consiste à créer dans ces installations des conditions, réservoir à enthalpie élevée, ce qui est réalisé soit par un arc tournant de forte intensité soit par la réflexion d'une onde de choc intense à l'extrémité d'un tube.

Ces moyens aussi bien numériques qu'expérimentaux ne peuvent simuler que de façon partielle les conditions réelles de la rentrée des engins spatiaux ou de vol à cause des énergies mise en jeu et de la complexité des phénomènes physico-chimiques rencontrés dans les régimes hypersoniques. Toutefois, ces simulations expérimentales peuvent être utilisées essentiellement pour valider les codes de calcul incluant des modèles physico-chimiques par des mesures non intrusives et locales de concentrations d'espèces et de température.

Le présent travail a pour but la simulation numérique d'un écoulement hypersonique mono-dimensionnel réactif, non visqueux hors équilibre chimique en aval d'un choc fort détaché, en tenant compte des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent comme la vibration, la dissociation des molécules diatomiques et l'ionisation des atomes ainsi formées des espèces chimiques, pour des températures plus élevées.

La composition du mélange n'est pas nécessairement à l'équilibre et l'écoulement lieu des réactions qui dépendent de la vitesse de réaction. Une zone de relaxation vers l'équilibre final apparaîtra en aval du choc.

L'épaisseur de la zone de relaxation est conditionnée par la fréquence des collisions, cette fréquence est proportionnelle à la masse volumique du mélange gazeux.

La logique de simulation de l'écoulement hypersonique dans tout le domaine, notamment dans la zone de relaxation, d'une manière fine et fiable nécessite une modélisation physique régie par les équations d'Euler complétées par les équations modélisant le phénomène physico-chimique nous a conduit à suivre le plan de travail suivant :

Dans le premier chapitre, nous allons parler sur les caractéristiques de la trajectoire des engins spatiaux lors de la rentrée atmosphérique et les phénomènes aérodynamiques et physico-chimiques associés alors, que le deuxième chapitre présentera les équations mathématiques et la modélisation physique du déséquilibre thermo-chimique de l'écoulement à l'aval d'une onde de choc droite, où on va rappeler les propriétés mathématiques des équations et les caractéristiques thermodynamiques de l'écoulement.

Les méthodes de calcul proposées sont basées sur la technique de différences finies du premier ordre dans l'espace, et la discrétisation des équations physiques gouvernant le problème seront l'objet du troisième chapitre. Une analyse détaillée des différents résultats obtenus par notre programme de calcul et la confrontation avec ceux publiés dans la littérature spécialisée sera présentée dans le dernier chapitre.

## CHAPITRE 1

### CARACTERISTIQUES DE LA TRAJECTOIRE DES ENGIN SPATIAUX LORS DE LA RENTREE ATMOSPHERIQUE

#### 1.1. Introduction.

Lorsqu'un véhicule spatial rentre dans les couches supérieures de l'atmosphère, sa vitesse est encore très importante. On parle des vitesses hypersoniques. Les phénomènes aérodynamiques associés conduisent à des températures très élevées, en particulier sur le nez de l'engin, conduisant à le protéger par un bouclier thermique. Le nombre de Mach doit être très supérieur à l'unité. Vu la complexité des phénomènes qu'on rencontre dans les écoulements hypersoniques qui sont à l'heure actuelle l'objet d'études intensives. On présente dans ce qui suit quelques caractéristiques sur la trajectoire de ces engins et les caractéristiques importantes liées aux nouveaux caractères physico-chimiques des écoulements envisagés autour des véhicules spatiaux.

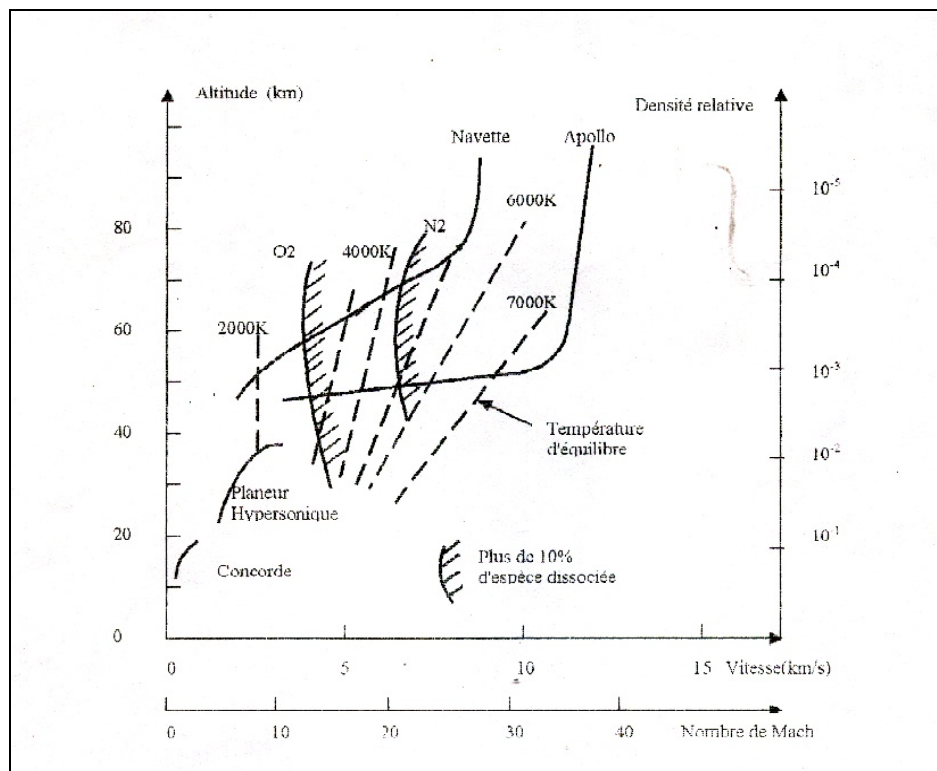


Figure 1. 1. Trajectoire de la rentrée des véhicules spatiaux

## 1.2 Caractéristiques des écoulements hypersoniques.

### 1.2.1 Trajectoire typique d'un engin spatial.

Les vols hypersoniques de la navette spatiale de COLOMBIA sont assignés par les trois lettres STS ( Space Transportation System) suivis par le numéro de chaque vol [5], pour ce là, on prend comme exemple le cas de vol de la navette STS-35 où la figure (1.2) montre la phase de rentrée de la navette suivant l'angle d'attaque et la vitesse de rentrée.

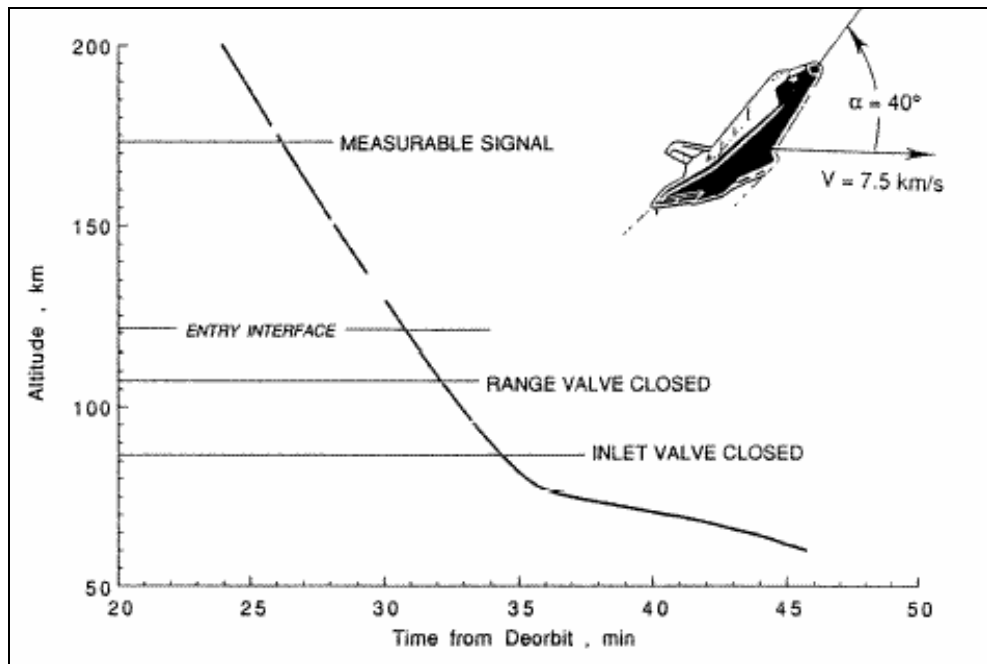


Figure 1.2. Réentrée atmosphérique de vol STS-35

Les caractéristiques données dans le tableau (1.1) sont spécifiées pour la trajectoire de réentrée de la mission de la navette du vol STS-2 le long des écoulements typiques. La référence ( $t=0$ ) correspond à une altitude de 120 km. Dans ces données,  $H$  et  $V_\infty$  sont respectivement l'altitude et la vitesse de la navette,  $\rho_\infty$  et  $T_\infty$  sont la densité et la température de l'écoulement à cette altitude (à l'infini amont de l'onde de choc détachée), le nombre de Mach est calculé avec la vitesse de la navette et la température atmosphérique. Le nombre de Reynolds  $R_L$  et le nombre de Knudsen  $K_n$  sont également calculés avec les mêmes conditions et la longueur de référence  $L=1\text{m}$  qui est l'ordre de grandeur du rayon de nez.

De ces données, on observe que les conditions d'écoulement changent considérablement le long de la trajectoire. En particulier, la densité varie considérablement

en ordre de grandeur entre le niveau de la mer et l'altitude 90 kilomètres. La pression suit les mêmes variations dans toute la trajectoire[6].

En conséquence, le nombre de Reynolds varie considérablement en ordres de grandeur. Au début de la phase de la trajectoire de ré-entrée de la navette, la vitesse est très élevée, voisine de  $8 \text{ Km s}^{-1}$ , mais la pression est faible de sorte que le nombre de Knudsen est aussi faible. Sa signification est discutée dans le paragraphe 1.3.1.

Tableau 1.1. Trajectoire de la rentrée de la navette spatiale (VOL- STS-2.)

H km	$V_{\infty}$ Km/s	$\rho_{\infty}$ $\text{kg/m}^3$	$T_{\infty}$ k	$M_{\infty}$	Angle d'attaque	$R_L$ $L=1 \text{ m}$	$K_n$ $L=1 \text{ m}$
92.35	7.50	$2.186 \cdot 10^{-6}$	324	20.9	40.4	$8.39 \cdot 10^2$	$3.69 \cdot 10^{-2}$
85.74	7.53	$6.365 \cdot 10^{-6}$	199	26.6	41.0	$3.63 \cdot 10^3$	$1.09 \cdot 10^{-2}$
77.91	7.42	$2.335 \cdot 10^{-5}$	199	26.3	40.2	$1.31 \cdot 10^4$	$2.98 \cdot 10^{-3}$
74.98	7.20	$3.815 \cdot 10^{-5}$	198	25.5	40.0	$1.75 \cdot 10^4$	$2.18 \cdot 10^{-3}$
74.62	7.16	$4.055 \cdot 10^{-5}$	198	25.4	40.3	$2.21 \cdot 10^4$	$1.71 \cdot 10^{-3}$
73.33	7.03	$4.794 \cdot 10^{-5}$	200	24.8	40.4	$2.54 \cdot 10^4$	$1.45 \cdot 10^{-3}$
71.29	6.73	$6.824 \cdot 10^{-5}$	205	23.4	39.4	$3.39 \cdot 10^4$	$1.03 \cdot 10^{-3}$
68.67	6.31	$9.669 \cdot 10^{-5}$	219	21.3	38.5	$4.26 \cdot 10^4$	$7.44 \cdot 10^{-4}$
66.81	6.05	$1.216 \cdot 10^{-4}$	230	19.9	41.4	$4.49 \cdot 10^4$	$6.01 \cdot 10^{-4}$
60.56	4.99	$2.621 \cdot 10^{-4}$	253	15.6	42.0	$8.12 \cdot 10^4$	$2.87 \cdot 10^{-4}$
52.97	3.87	$6.762 \cdot 10^{-4}$	262	11.9	38.3	$1.58 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^{-4}$
47.97	2.96	$1.344 \cdot 10^{-3}$	260	9.15	34.8	$2.42 \cdot 10^5$	$5.65 \cdot 10^{-5}$

De plus, on a le cas des deux avant corps de véhicules près des points de chauffage maximal de la trajectoire du retour de la lune et de la planète Mars à la terre à des grandes vitesses de rentrée nominales. Deux profils de base de mission ont été employés pour cette phase. Le premier est une mission de retour lunaire, et le second, une mission de retour martienne. Pour chacune des deux missions, des options de véhicule ont été étudiées.

L'option de la capsule larguée par le véhicule mère dans l'espace et un retour directement vers la terre portant seulement l'équipage et les charges utiles importantes. Il y a un choix nominal de vitesses d'entrée pour le retour lunaire, 11 km/s. Par contre, deux

chemins de trajectoire sont disponibles pour chaque cas, une trajectoire rapide à forte pente et une trajectoire lente à faible pente.

Pour examiner des états du non-équilibre maximum et minimum, la trajectoire rapide a été examinée pour le cas d'aérofrein (13.7 mètres de diamètre), alors que les trajectoires peu profondes sont employées pour les configurations de capsule (3.95 mètres de diamètre). Huit cas sont présentés dans le tableau (1.2) ci-dessous et chacun désigne un code de six lettres [7].

Le premier caractère (« l » ou « m ») dénote le renvoi lunaire ou martien. Le deuxième caractère (« a » ou « c ») dénote l'aérofrein ou capsule. Le troisième et le quatrième dénotent la vitesse nominale d'entrée en kilomètre par seconde. En fin, les deux derniers caractères (« st » ou « sh ») dénotent une trajectoire rapide ou peu profonde.

### 1.2.2 Etats de libre cours

Plusieurs cas de conditions d'entrée ont été examinés comme indiqué dans le tableau (1.2).

Le premier avant-corps de véhicule est celui d'un aérofrein d'angle au sommet  $70^\circ$  et de diamètre 13.7 m. Le deuxième est celui d'une capsule de configuration d'Apollo avec le diamètre de 3.95 m.

Tableau 1.2. Trajectoire d'entrée de retour de la Lune et de Mars

Cas	$V_\infty$ m/s	$\rho_\infty$ , kg/m <sup>3</sup>	$T_\infty$ , K	H, km
la11st	9772.7	$7.1208 \cdot 10^{-5}$	217	71.1
lc11sh	10050.	$9.3101 \cdot 10^{-5}$	222	69.2
ma11st	10472.	$1.2270 \cdot 10^{-4}$	227	67.1
ma12st	11504.	$1.0178 \cdot 10^{-4}$	224	68.5
ma14st	12999.	$8.1436 \cdot 10^{-5}$	219	70.1
mc11sh	10606.	$7.3453 \cdot 10^{-5}$	217	70.9
mc12sh	11528.	$8.3948 \cdot 10^{-5}$	220	69.9
mc14sh	12911.	$9.6000 \cdot 10^{-5}$	223	68.9

La figure 1.3 suivante montre une capsule à la phase de sa rentrée dans l'atmosphère et le bouclier thermique qui enveloppe le front de cette dernière[8].

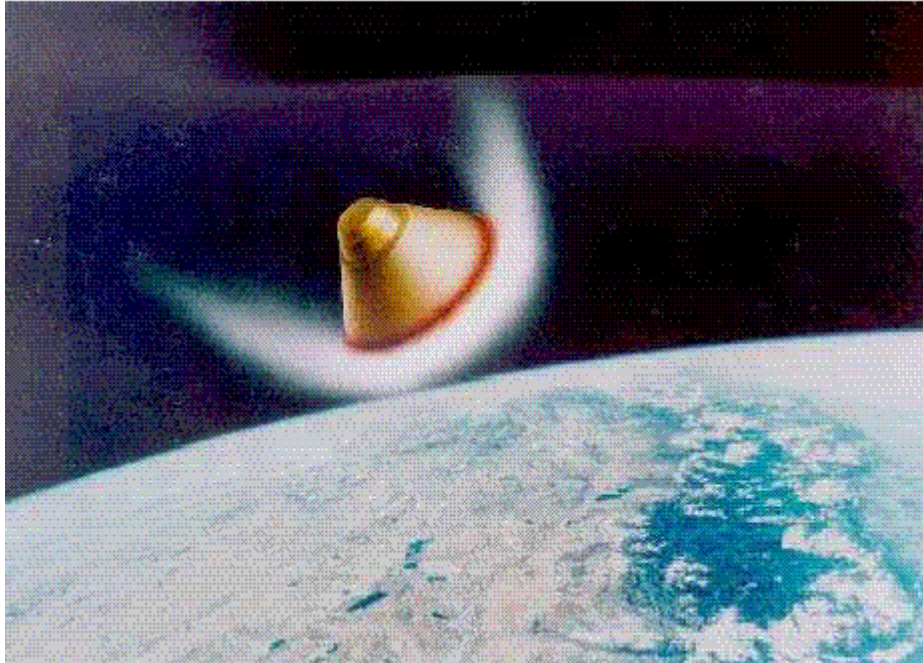


Figure 1.3. Rentrée de la Capsule dans l'atmosphère de la terre.

### 1.3. Milieu Continu et approches moléculaires.

#### 1.3.1. Divers Régimes D'écoulement.

Lors de la réentrée dans l'atmosphère, la densité est très basse et il y a peu de molécules dans l'écoulement autour du véhicule. Si une molécule heurte (entre en collision) le nez du véhicule, la prochaine collision est dans la région de queue, et même cette collision ne peut pas se produire du tout. Par conséquent, il est possible de suivre une particule donnée le long de son chemin dans l'écoulement. Aux basses altitudes, le nombre de particules est trop grand de telle façon que l'écoulement peut être considéré comme continu, c'est un régime collisionnel.

Le paramètre approprié employé pour classifier les divers régimes d'écoulements est le nombre de Knudsen [6]:

$$K_n = \lambda/L$$

où  $\lambda$  est le libre parcours moyen des molécules d'air à l'altitude considérée et  $L$  une longueur caractéristique de l'écoulement.

Une expression intéressante du nombre de Knudsen, obtenue à partir de la théorie cinétique de gaz, est :

$$K_n = 1,26 \sqrt{\gamma} M_\infty / R_L$$

où  $M$  est le nombre de Mach de l'écoulement,  $R_L$  est le nombre de Reynolds basé sur la longueur  $L$  et  $\gamma$  est le rapport des chaleurs spécifiques.

Si le nombre de Knudsen est très inférieur à l'unité ( $K_n < 0.1$ ), le gaz peut être considéré comme un milieu continu et l'approche de la mécanique de fluide standard est employée.

Au contraire, quand le nombre de Knudsen est grand ( $K_n > 10$ ), nous sommes dans le régime moléculaire libre. La marge des nombres de Knudsen entre les deux cas extrêmes, continu et moléculaire, correspond au régime transitoire. Ici, le régime transitoire n'a rien à faire avec la transition laminaire turbulente.

### 1.3.2 Echauffement Cinétique

Dans le domaine hypersonique, la transition de couche limite joue un rôle déterminant pour ce qui concerne la distribution des flux de chaleurs pariétaux intenses autour du point d'arrêt. La prévision de ce phénomène [9] présente donc un grand intérêt ayant une incidence directe sur la définition du bouclier thermique du véhicule de rentrée.

Par ailleurs, les problèmes de transition sont également importants lorsqu'il s'agit de simuler en soufflerie de manière réaliste les écoulements autour d'un véhicule hypersonique. Lorsqu'un véhicule spatial s'approche de l'atmosphère d'une planète avant d'atterrir, il dispose d'une grande quantité d'énergie potentielle du fait de sa position au-dessus de la surface de la planète et d'énergie cinétique du fait de la grande vitesse d'engin spatial.

Cependant au voisinage de la limite extérieure de l'atmosphère d'une planète, l'énergie cinétique prédomine. Un satellite sur une orbite circulaire de 322 Km au-dessus



de la surface terrestre possède une énergie cinétique d'environ 7228 Kcal/Kg, alors qu'un véhicule interplanétaire s'approchant de la terre peut avoir jusqu'à deux fois plus d'énergie cinétique de satellite.

Ainsi, lors de la rentrée atmosphérique, une forte quantité de chaleur est produite suite à des décélérations qu'accompagnent l'entrée dans l'atmosphère. C'est à dire de la dégradation du travail accompli par la force de la traînée. Une partie de cette chaleur est évacuée par l'air dans le quel baigne le véhicule spatial et une autre partie est transmise au matériau.

L'évaluation de cet échauffement cinétique résulte du calcul des couches limites qui se développent le long de la paroi du véhicule. Les forces de viscosité à l'intérieur de la couche limite effectuent un travail de cisaillement sur le fluide. Ce processus, est souvent appelé échauffement aérodynamique ou cinétique, augmente également la température de surface des corps placés dans un écoulement à grande vitesse (essais aux souffleries hypersoniques) ou des corps déplaçant à grandes vitesses dans un fluide au repos (navette spatiale, engaine balistique).

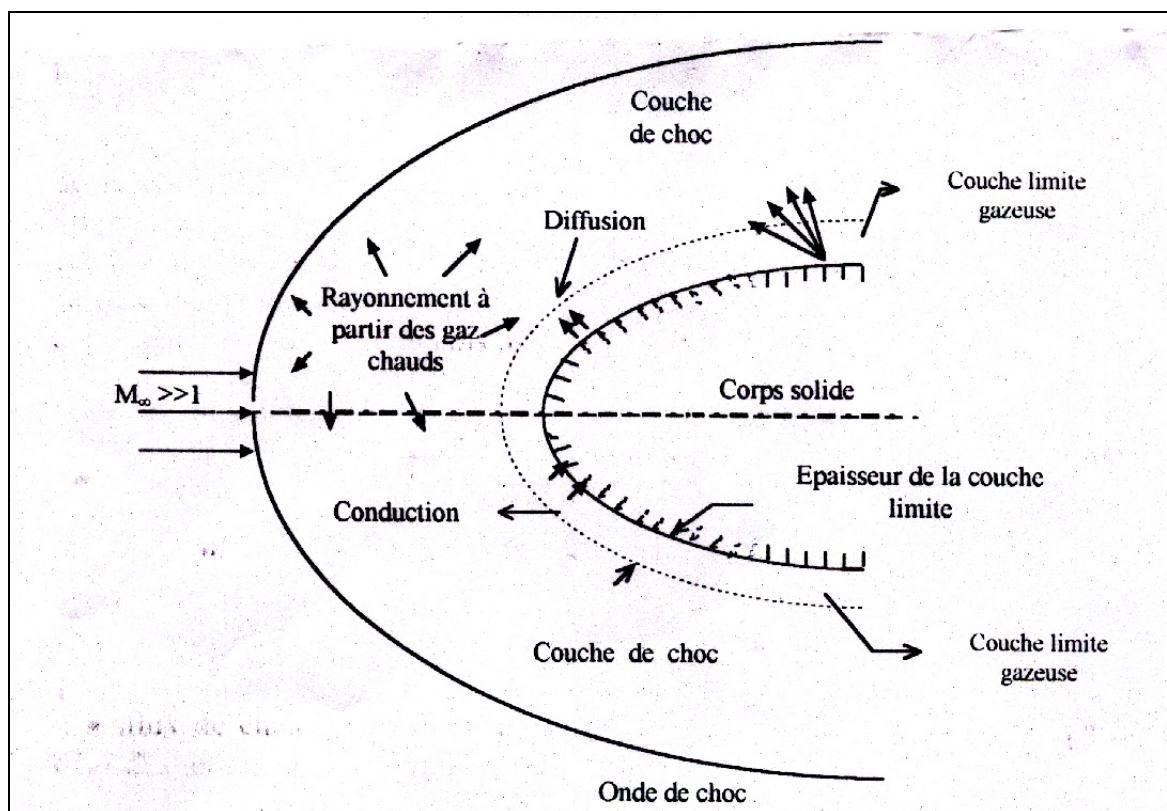


Figure 1.4. Echauffement cinétique en régime hypersonique autour d'un corps arrondi.

L'échauffement de la paroi est déterminé par trois éléments essentiels figure (1.4) :

- Flux de chaleur échangé entre la paroi et le gaz chaud qui s'écoule autour du véhicule par conduction et convection thermique à travers la couche limite.
- Flux de chaleur émis par la paroi par rayonnement.
- Flux de chaleur émis par le gaz par rayonnement qui est significatif à des températures très élevées.

Le problème principal de la rentrée atmosphérique du véhicule est de convertir cette énergie sous une forme telle qu'elle ne soit pas nuisible pour l'engin lors de la pénétration dans l'atmosphère.

Si la totalité de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique d'un véhicule spatial entrant dans l'atmosphère d'une planète est convertie en énergie interne, le véhicule se vaporiserait. La minimisation de la quantité de chaleur transmise à la paroi est réalisée en dessinant convenablement le véhicule en lui imposant des conditions de vol adéquates [10].

La formation d'une onde de choc intense assure une grande partie de freinage aérodynamique et par suite une forte élévation de température, mais une grande partie de chaleur est absorbée par l'écoulement qui s'effectue entre l'onde de choc et la paroi grâce à la dissociation des molécules et l'ionisation des atomes car ces phénomènes sont endothermiques, seul une petite quantité de chaleur est transmise à la paroi.

### 1.3.3. Ecoulements d'énergie élevée

Au début d'une réentrée atmosphérique, la vitesse d'une navette est en général à plusieurs kilomètres par seconde. Cette vitesse donne naissance à une onde de choc normale devant le véhicule, La formation de cette onde de choc intense détachée entraîne une diminution importante de la vitesse de l'écoulement en aval de ce même choc et une augmentation importante de la température.

Pratiquement toute cette énergie mécanique est transformée en enthalpie. Dans un système lié au corps, la vitesse d'écoulement devant l'onde choc,  $V_\infty$ , est égale à la vitesse du corps. À travers l'onde choc, l'enthalpie d'arrêt se conserve :

On a :

$$h_1 + v_1^2/2 = h_2 + v_2^2/2$$

- L'indice « 1 » signifie l'état d'écoulement juste avant le choc (infini amont)
- L'indice « 2 » signifie l'état d'écoulement juste après le choc.

Dans l'équation ci-dessus  $h_1 \ll V_1^2$  et puisque l'intensité de l'onde de choc est très forte (onde de choc droite au nez de véhicule) on a aussi ;

$$V_2 \ll V_1$$

Donc, à travers l'onde choc, une première approximation est

$$h_2 = V_1^2 / 2$$

Cette équation montre que l'écoulement est caractérisé, tout d'abord, par une transformation d'énergie mécanique en enthalpie. À travers l'onde choc, l'écoulement à grande vitesse est transformé en écoulement hyper-enthalpique.

#### 1.4 Ecoulement au voisinage du nez de la navette

On va maintenant étudier l'écoulement au voisinage du nez de la navette spatiale en vol hypersonique lors de sa rentrée dans l'atmosphère. Devant la navette, au nez arrondi en vol hypersonique stationnaire à un nombre de Mach très élevé (vitesse de l'engin par rapport à la vitesse du son dans l'air au repos), se produit un choc détaché supposé droit sur l'axe de symétrie passant par le point d'arrêt du nez de l'engin. C'est le cas le plus intéressant car les températures correspondantes sont très élevées figure 1.5.

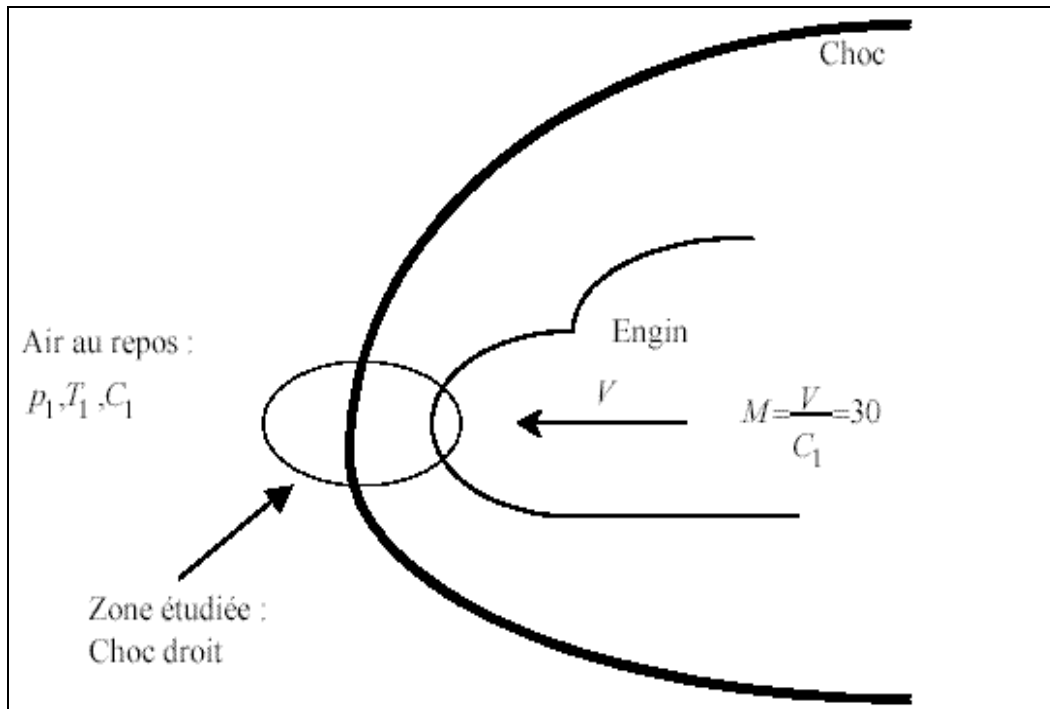


Figure 1.5 : Choc devant la navette spatiale lors de sa rentrée dans l'atmosphère.

Dans la figure (1.5)  $V$  : représente la vitesse de rentrée,  $M$  : nombre de Mach,  $p_1, T_1, c_1$  : Sont respectivement la pression, la température et la vitesse de son au point considéré.

### 1.5. Effets de gaz réel aux vitesses hypersonique

A des températures très élevées atteintes en aval des ondes de choc, l'écoulement subit diverses transformations telles que l'excitation de l'énergie de vibration, la dissociation des molécules et l'ionisation des atomes formés.

Les phénomènes sont endothermiques de sorte que les températures sont très inférieures à celles calculées en gaz parfait. A titre d'exemple, pour un mobile entrant dans l'atmosphère à une vitesse de 4 Km/s, l'air est porté à une température de 5000 K environ, alors que, sans effet de gaz réel cette température est de 8000 K comme l'indique la figure (1.6). Le degré d'ionisation est de l'ordre de  $10^{-5}$ , il reste faible, mais suffisant dans ce cas là pour perturber les liaisons radio avec l'engin en cours de la rentrée au point de les supprimer complètement.

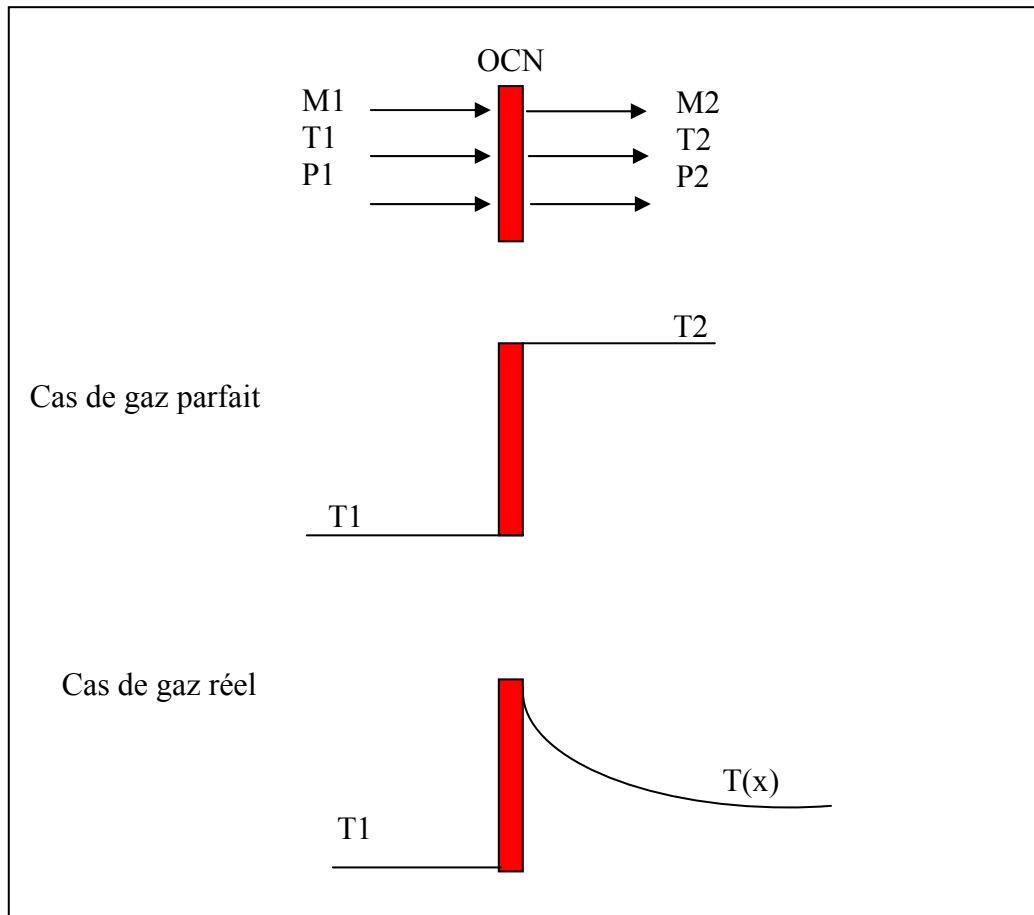


Figure 1.6 : Effets de gaz réel sur la température derrière l'onde de choc

Les propriétés de l'air sont notablement modifiées et la composition du mélange n'est pas nécessairement à l'équilibre chimique, l'écoulement est le lieu des réactions chimiques et il est dit relaxé ou hors équilibre chimique et ionique. En outre la paroi peut participer aux réactions par le biais du pouvoir catalytique du matériau qui favorise ou non la recombinaison des espèces chimique[1]. Ce cadre nous intéresse pas.

L'enchaînement des phénomènes déroule comme suit : tout d'abord sous l'effet de l'augmentation de la température la vibration des molécules commence à avoir lieu, l'oscillation s'amplifie et les atomes se séparent, c'est le phénomène de dissociation des molécules. Si la température est encore très élevée, la collision entre les atomes et les molécules est très intense et donne lieu à l'ionisation. Dans l'ordre on a la vibration de l'oxygène puis de l'azote, dissociation de l'oxygène puis de l'azote, ainsi que l'ionisation des atomes et des molécules figure (1.7.).

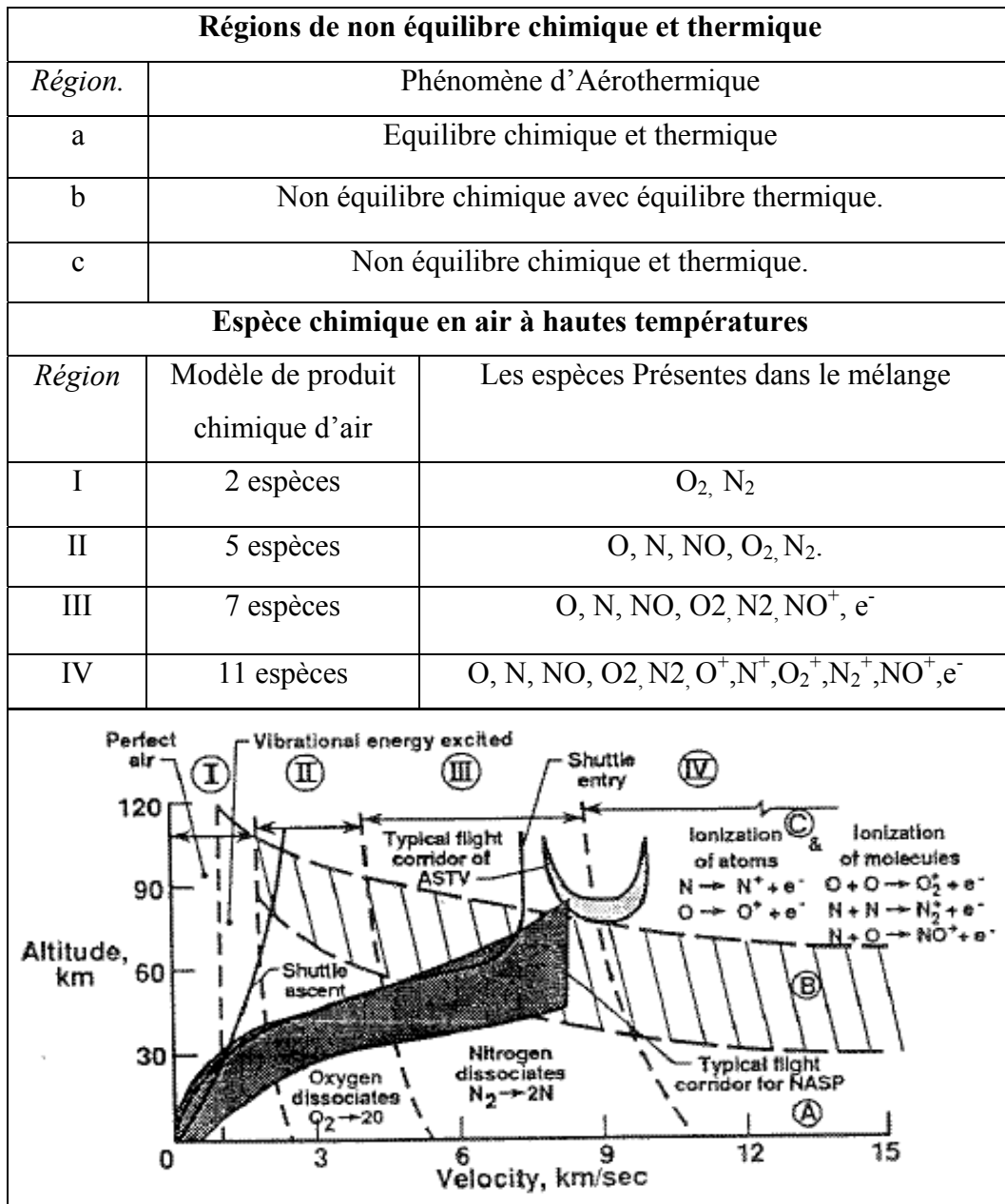


Figure 1.7. Régimes d'écoulement et phénomènes thermo-chimiques lors de la rentrée.

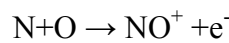
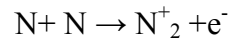
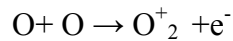
Les phénomènes de la dissociation et d'ionisation ont tous les deux une tendance d'être très importants dans un milieu comme la haute atmosphère, les espèces diatomique présentes, comme l'oxygène O<sub>2</sub> et l'azote N<sub>2</sub> réagissent. Il se produit alors la dissociation de ces molécules, des recombinaisons et des ionisations vont transformer la composition initiale de l'air en un mélange de plusieurs espèces : O, N, NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, N<sup>-</sup>, e<sup>-</sup>, ... dont les fractions massiques ou molaires sont fonction de la température et de pression.

La figure (1.7 ) montre les différents régimes de vol suivant les différentes altitudes et on voit qu'il y a plusieurs régions, par exemple dans la région (IV) les phénomènes de dissociation et d'ionisation sont retrouvés [11].

Les réactions d'ionisation dans cette région sont les suivantes.

- Ionisation associative:

Les réactions associatives d'ionisation sont les réactions qui forment les ions diatomiques tel que la formation de  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  et  $\text{N}_2^+$  suivant les réactions ci-dessous.



- Ionisation des atomes par électron:



De plus dans cette figure, on peut limiter notre domaine d'étude, qui est l'intersection entre la région (B) et la région (IV) où on trouve le régime d'écoulement en hors équilibre chimique et en équilibre thermique, avec un mélange qui est constitué de onze espèces.

### 1.6. Phénomènes liés à l'écoulement à travers un choc fort.

Des nombreuses applications pratique nécessitent une étude des processus physico-chimiques qui apparaissent en aval des chocs intenses où le nombre de Mach est très élevé. Ces chocs produisent des températures élevées et, par conséquent, une déviation par rapport au comportement d'un gaz parfait est observée figure(1.6).

On considère un choc qui se développe à l'avant d'un véhicule se déplaçant à une vitesse hypersonique  $V_1$ . l'enthalpie  $h_2$  du gaz en aval de ce choc est de l'ordre de  $(V_1^2/2)$  qui est très supérieure de  $(cpT_1)$ , et la température correspondante peut-être suffisamment élevée, non seulement pour exciter les niveaux vibratoires et électroniques mais également pour provoquer la dissociation des molécules ainsi que l'ionisation des atomes et molécules d'air et la formation des nouvelles espèces chimiques.

L'accroissement brutal de l'énergie interne du gaz au travers du choc se manifeste tout d'abord sous forme d'une augmentation de l'énergie d'agitation thermique de translation et de rotation des molécules. Ensuite, une évolution vers l'état d'équilibre, caractérisé par l'équipartition des énergies, grâce aux collisions entre particules.

## 1.7. Zone de relaxation chimique.

### 1.7.1. Introduction.

Une zone de relaxation vers l'équilibre final apparaît donc en aval d'un choc intense comme l'indique la figure (1.6) (cas de gaz réel), dans laquelle une partie de l'énergie de translation et de rotation est cédée aux modes internes ou absorbée par des réactions chimiques qui vont modifier la composition du mélange gazeux. Ce processus continuera jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique et chimique soit atteint.

### 1.7.2. Epaisseur de la zone de relaxation :

L'épaisseur de la zone de relaxation est conditionnée par la fréquence des collisions. Cette fréquence est proportionnelle à la masse volumique du gaz, de sorte que la zone sera mince aux niveaux de pressions élevés rencontrés dans le vol en basse ou moyenne altitude et nettement plus épaisse aux hautes altitudes[12].

En fait, la zone de relaxation peut-être si mince à basse altitude, que l'on peut la confondre avec la couche de choc proprement dit. Au contraire, aux altitudes extrêmes de vol, la totalité de l'écoulement autour du véhicule, en aval du choc, peut-être en déséquilibre.

### 1.7.3 Effet de la pression sur l'épaisseur de la zone de relaxation :

Suivant l'explication de paragraphe précédant, on tire des conclusions analogues qui s'appliquent aux techniques des mesures des propriétés gazeuses à l'aide des tubes à chocs. Si l'on désire étudier la relaxation des modes d'énergies internes ou la cinétique chimique, il faudra choisir un niveau de pression relativement bas. La zone de relaxation, en effet, être suffisant étendu pour permettre une mesure fine de la structure d'écoulement a étudié



## CHAPITRE 2

### EQUATIONS ET MODELISATION PHYSIQUE

#### 2.1. Introduction

Dans la phase la plus critique de la rentrée atmosphérique d'un engin spatial, la vitesse est de l'ordre de plusieurs dizaines de fois la vitesse du son. L'écoulement est alors qualifié d'ypersonique. Il se forme un choc détaché en amont de l'engin, à travers lequel l'écoulement subit des très forts effets de compressibilité. L'écoulement, qui possède à l'infini amont une énergie cinétique très élevée, est caractérisé après le choc par des températures de plusieurs dizaines de milliers de degrés Kelvin, c'est à dire par une énergie interne très élevée[13]. Une telle énergie est stockée par les molécules dans leurs modes internes (translation, rotation, excitation électronique, vibration et nucléaire). Si l'énergie stockée par les molécules est suffisamment élevée, des phénomènes de dissociation chimique et de la dissociation ionique (Ionisation) se produisent.

Les différents modes de stockage de l'énergie, ainsi que les phénomènes de dissociation et d'ionisation, peuvent être en déséquilibre : leur relaxation vers l'équilibre, caractérisée par un temps de relaxation, se réalise grâce aux collisions entre molécules. En fait, les modes de translation et de rotation ont besoin de très peu de collisions pour s'équilibrer : on suppose donc dans toute l'étude l'équilibre translationnel et rotationnel atteints. En revanche[14], les phénomènes vibratoires et chimiques, pour les écoulements étudiés, sont en général en déséquilibre : leurs temps de relaxation sont du même ordre que le temps caractéristique de transit.

#### 2.2. Exemple

Dans les cours classiques de mécanique des fluides compressibles, il est rarement tenu compte de la nature microscopique du milieu en écoulement, si ce n'est pour définir les limites imposées à ce milieu pour qu'il puisse être considéré comme un milieu continu.

En effet, les  $dx$  et les  $dt$  des équations de bilan de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, qui sont infiniment petits macroscopiques du premier ordre, doivent être grands devant, respectivement, le libre parcours moyen,  $L_m$ , et la libre durée moyenne,  $\tau$ , des molécules composant le milieu. Or, si par l'intermédiaire d'une onde de choc, on porte un milieu gazeux à une température moyennement élevée pour que sa composition reste invariable, de l'azote moléculaire à 2000 K par exemple, au lieu d'observer un échelon de masse volumique en fonction du temps, on met en évidence une variation brutale suivie d'une évolution progressive de cette masse volumique comme la montre la figure (2.1).

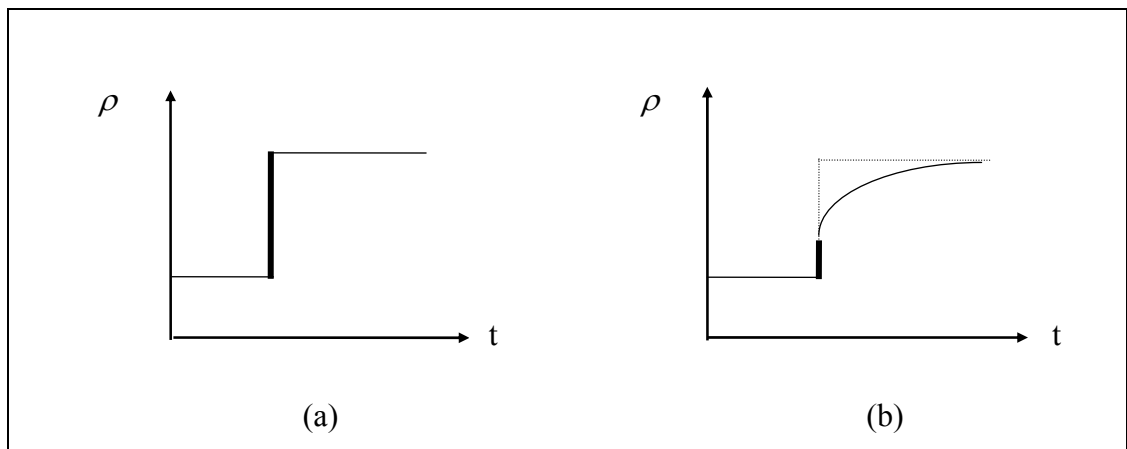


Figure.2.1: Formation d'une onde de choc normale. (a) gaz parfait, (b) gaz réel.

De même, refroidissons rapidement de l'azote moléculaire initialement à 4000 K et à 40 Atmosphères par détente dans une tuyère supersonique de rapport d'aire en section de sortie égale à 100. Si la tuyère est très courte, on constate que du Sodium, incorporé au gaz en très faible quantité pour jouer le rôle de traceur, émet en sortie de tuyère un rayonnement correspondant à une température de l'ordre de 2000 K, alors que cette température serait de l'ordre de 590 K si la tuyère était très longue[15].

### 2.3. Etat microscopique

Pour interpréter ces deux phénomènes, il faut se référer à la structure de la matière. Les molécules possèdent de l'énergie de translation, de rotation, de vibration, et d'excitation électronique, énergies toutes quantifiées. A chaque instant les molécules d'un système sont réparties dans les niveaux quantiques et les niveaux d'énergie correspondants, et cette répartition dépend des collisions qui se produisent entre les molécules.

On accroît ou on diminue l'agitation des molécules, et par voie de conséquence le nombre de leurs collisions et leur énergie, ce qui perturbe la répartition des molécules dans leurs niveaux d'énergie et leurs niveaux quantiques. Si le système est abandonné à lui-même, au bout d'une durée suffisante, cette répartition devient invariable, le milieu a atteint un état d'équilibre, et, du point de vue moléculaire, si :

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(2\pi K m T)^{3/2}}{h^3}$$

Où N représente le nombre de molécules, V le volume, K la constante de Boltzmann, m la masse d'une molécule, h la constante de Planck. Si en supposant le gaz parfait ( $PV=NKT$ ), on aura :

$$P \ll \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} K^{5/2} T^{5/2}$$

la répartition des molécules obéit à la statistique de Boltzmann, c'est-à-dire que :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / KT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / KT)}$$

où l'indice i caractérise les niveaux d'énergie,  $g_i$  leur poids statistique et  $\varepsilon_i$  la valeur de l'énergie pour les différents niveaux. On dit que les différents niveaux sont peuplés de façon Boltzmannienne ou encore qu'il y a équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté des molécules.

Quelques collisions suffisent pour rendre Boltzmannienne les populations des niveaux de translation et de rotation. Il n'en est pas de même pour la vibration, qui exige un nombre beaucoup plus important de collisions, l'ordre de dix milles ( $10^4$ ) fois plus, pour que la population de ses niveaux devienne Boltzmannienne[15]. Ainsi, si l'un revient au cas de l'onde de choc, les molécules acquièrent très rapidement, sur une distance de quelques libres parcours moyens des molécules, de l'énergie de translation et de rotation.

En effet, si l'on définit le temps caractéristique  $t_c$  lié à un mode d'énergie comme étant la durée nécessaire pour que les différents niveaux de ce mode soient peuplés de façon Boltzmannienne, les temps caractéristiques de translation et de rotation, à savoir  $t_{ct}$  et  $t_{cr}$ , sont très petits devant le temps caractéristique de vibration  $t_{cv}$ . Ce n'est donc qu'au bout d'une certaine durée que l'équilibre est atteint.

#### 2.4. Hors équilibre

En ce qui concerne l'écoulement en tuyère. Il est important de comparer les temps caractéristiques  $t_{cr}$  et  $t_{cv}$  au temps caractéristique de l'écoulement :

$$t_{ce} = \frac{\Delta L}{\langle U \rangle}$$

C'est le rapport de l'épaisseur d'une branche de fluide à la vitesse moyenne d'écoulement dans cette branche. Le gaz part d'un état d'équilibre et acquiert progressivement de l'énergie cinétique aux dépens de son énergie interne, somme des énergies de translation, rotation et vibration, en se limite à celle-ci.

Pratiquement jusqu'au voisinage du col, le gaz reste en équilibre. Mais en atteignant le col de la tuyère, où la vitesse d'écoulement est de l'ordre de la vitesse d'agitation moléculaire, et au-delà dans la partie divergente de la tuyère, si  $t_{cr}$  reste inférieur à  $t_{ce}$ , il n'en est plus de même pour  $t_{cv}$  qui devient supérieur à  $t_{ce}$ . Le gaz n'arrive plus à restituer son énergie de vibration et il parvient en sortie de tuyère avec une énergie de vibration bien supérieure à celle qu'il aurait eue en équilibre thermodynamique.

Si l'on porte le milieu gazeux à haute température, le phénomène se complique encore car la composition de ce milieu varie en fonction de la pression et de la température. Prenons par exemple un milieu gazeux à 1 Atm constitué de molécules d'oxygène  $O_2$  que l'on porte à 3000 K par l'intermédiaire d'une onde de choc. On constate qu'à une certaine distance du front de l'onde de choc, le milieu est devenu un mélange de molécules  $O_2$  et d'atomes O. C'est ainsi également que l'air porté à 8000 K par un corps lors de la rentrée dans l'atmosphère devient un mélange de  $N_2$ , N,  $O_2$ , O, NO,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ , CO, Ar, de molécules et d'atomes et molécules ionisés  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $CO^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$  et d'électrons  $e^-$ .

Lorsque des réactions chimiques sont mises en jeu, il est important de tenir compte des temps caractéristiques de réaction, temps qui pour des températures modérées sont généralement plus longs que  $t_{cv}$ .

#### 2.2.4. Application

Dans tels projets demandent à la fois des études théoriques, numériques et expérimentales. Jusqu'à ces 20 dernières années, les études théoriques et expérimentales s'étaient partagées la part du travail, aussi bien aux Etats-Unis que dans la CEI. Cependant le nombre d'études expérimentales est resté relativement restreint, d'une part parce que les mesures en vol (sur la navette par exemple) sont difficiles à réaliser, et d'autre part parce que les souffleries hypersoniques, moyens d'essais au sol, sont conçues de telle manière qu'elles recréent des conditions non totalement similaires à celles en haute atmosphère. La figure(2.2) ci-dessous représente un choc fort détaché avant le nez de la navette spatiale a leur phase de rentrée par une souffleries hypersonique[4].

En effet, en haute atmosphère, l'air est dans un état d'équilibre thermodynamique, alors que l'écoulement d'air obtenu en souffleries est d'une part fortement déséquilibré thermo-chimiquement en raison de la rapide expansion du mélange gazeux dans la tuyère servant à l'accélérer, et d'autre part spatialement non uniforme en raison des couches limites qui se développent sur les parois de la tuyère.

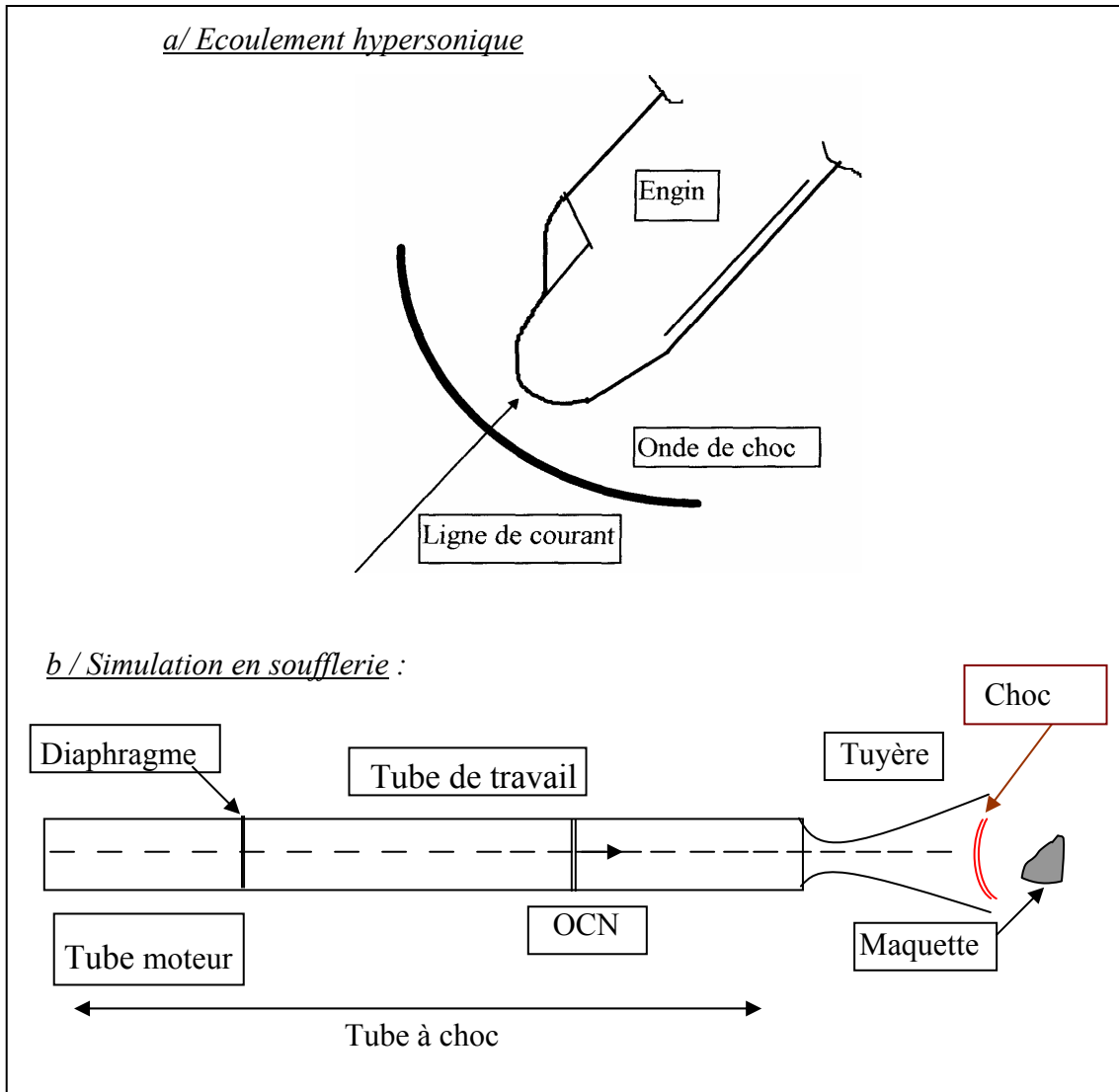


Figure 2.2. Simulation dans une Soufflerie hypersonique.

Toutefois, les expériences réalisées en soufflerie hypersonique restent une source précieuse de renseignements sur les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans l'écoulement d'air entourant la maquette. Pour cela, de tels moyens d'essais se sont développés ces dernières années et sont amenés à se développer encore. L'obtention d'un écoulement à grande vitesse dans une soufflerie hypersonique nécessite un dispositif complexe permettant d'obtenir un fluide à haute enthalpie. Parmi les différents types de souffleries hypersoniques, les souffleries à choc à piston libre, comme celle qui est construite au département "Milieux Hors d'Equilibre" du Laboratoire I.U.S.T.I à l'Université de Marseille (soufflerie *TCM2*), figure(2.3), ont l'avantage de générer un écoulement de bonne qualité, d'être performantes et souples d'utilisation.

Une soufflerie à choc à piston libre est composée de 4 parties bien distinctes:

- un réservoir d'air haute pression,
- un tube de compression (chambre haute pression) avec un piston libre.
- un tube à choc (chambre basse pression).
- une tuyère de détente associée à une chambre d'expérience et à un réservoir d'expansion.

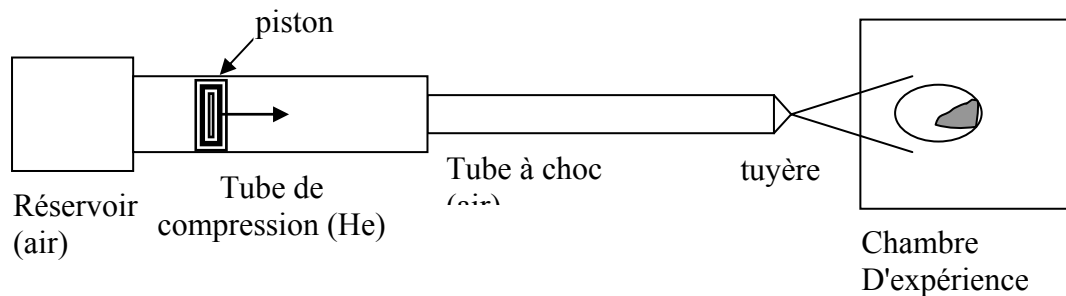


Figure.2.3: Schéma de la soufflerie hypersonique *TCM2*.

## 2.6. Phénomènes physico-chimiques en hypersonique

Dans un écoulement gazeux hypersonique, une partie importante de l'énergie cinétique mise en jeu peut se retrouver sous forme d'énergie thermique à la faveur de phénomènes aérodynamiques particuliers comme les ondes de choc. Ce haut niveau d'énergie interne est à l'origine du déclenchement de ce qu'il est convenu d'appeler «les effets de gaz réels», à savoir des processus physico-chimiques affectant le comportement thermodynamique de l'air [16]. Tout d'abord, il y a excitation vibrationnelle des molécules diatomiques  $N_2$  et  $O_2$  entrant dans la composition de l'air. Si la température est suffisante, l'excitation vibrationnelle peut conduire à la dissociation de ces molécules ainsi que l'ionisation des atomes et molécules, suivie de réactions d'échange liées à la présence de monoxyde d'azote  $NO$ . On obtient alors un mélange à onze espèces  $O$ ,  $N$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O^+$ ,  $N^+$ ,  $NO^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $e^-$ .

### 2.6.1. Le déséquilibre thermo-chimique

Compte tenu des vitesses atteintes et de l'altitude, la densité du fluide est généralement faible et il en résulte donc que ces phénomènes se déroulent sur des échelles de temps caractéristiques voisines de l'échelle de temps des écoulements hypersoniques

d'un corps donné ou même supérieures dans le cas des tuyères. Ainsi le milieu est en état de déséquilibre thermodynamique et chimique. Dans ces conditions, les paramètres descriptifs des processus physico-chimiques ne sont plus déterminés par la valeur locale des grandeurs d'état du fluide (  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$  ) mais l'interaction permanente entre ces processus et l'écoulement qui se traduit par un couplage entre les équations d'évolution de ces processus (équations de relaxation) et celles modélisant l'écoulement.

### 2.6.2. Echelles de temps caractéristiques

Pour déterminer le type d'écoulement auquel est soumis le véhicule lors de la rentrée atmosphérique, on doit attacher une grande importance à la densité de l'atmosphère qui va déterminer en partie la nature des phénomènes physico-chimiques. En effet, suivant la densité du milieu atmosphérique, il y aura plus au moins de collisions entre les particules, donc plus au moins d'échanges d'énergie, suivant l'explication présentée dans le paragraphe (1.3.1).

La première hypothèse faite est celle d'une atmosphère assez dense pour pouvoir considérer le fluide comme un milieu continu, on parle alors de régime collisionnel. On appelle  $t_{\text{écoul}}$  le temps caractéristique de transit des particules dans une zone donnée de l'écoulement, et  $t_{\text{coll}}$  le temps caractéristique des collisions élastiques entre molécules. Le nombre de Knudsen défini par :

$$Kn = \frac{t_{\text{coll}}}{t_{\text{écoul}}}$$

permet de caractériser la densité du fluide. Lorsque ce nombre est très petit devant 1, le milieu est continu.

Lorsque les phénomènes de déséquilibre sont déclenchés, l'écoulement tend à retrouver un état d'équilibre grâce aux collisions particulières de type inélastique. Ces collisions permettent la redistribution de la surcharge énergétique qui a été injectée au fluide [16] [13], sur les modes internes des particules. Ce temps de retour à l'équilibre du processus de déséquilibre envisagé ou temps caractéristique de relaxation du processus, est



noté  $t_{in}$ . Ainsi on peut définir un nouveau nombre sans dimension, le nombre de Damköhler :

$$Da = \frac{t_{in}}{t_{écoul}}$$

Le temps associé aux collisions élastiques étant toujours beaucoup plus faible que celui des collisions inélastiques on a :

$$Kn \ll Da$$

Pour juger de l'importance de prendre en compte tel ou tel processus de déséquilibre, il faut examiner les trois situations possibles dans lesquelles peut se retrouver le gaz :

- $Da \ll 1$  : La relaxation est très rapide, le processus s'ajuste immédiatement à son état d'équilibre, tout en restant couplé aux conditions locales. Si le gaz est en mouvement, cette situation se produit lorsque la vitesse est suffisamment faible pour que les collisions entre molécules aient le temps de se produire. Ainsi l'état interne du gaz change plus vite que le fluide ne se déplace. Cette situation se rencontre dans le convergent d'une tuyère ou au point d'arrêt d'un écoulement sur un obstacle émoussé.
  
- $Da \gg 1$  : Les collisions inélastiques sont inefficaces ou peu nombreuses pour modifier l'état interne du gaz qui reste figé. Pour un gaz en écoulement, cette situation de figeage thermodynamique peut se produire si la vitesse de déplacement des particules fluides est très grande, comme dans la zone de détente de l'écoulement autour d'un obstacle ou dans le divergent d'une tuyère. Les molécules sont emportées par l'écoulement avant d'avoir pu entrer en collision. L'état interne du gaz ne peut donc pas s'adapter aux conditions locales.
  
- $Da \approx 1$  : Les collisions inélastiques se produisent sur une échelle de temps comparable à celle de l'écoulement, donc l'état interne du gaz change en même temps que les conditions locales aérodynamiques. C'est la situation caractéristique du déséquilibre. Pour suivre l'évolution d'un écoulement en hors équilibre, il faut donc compléter les équations descriptives du mouvement par des équations cinétiques d'évolution des processus hors équilibre, ces équations décrivant la production d'espèces dans le cas du déséquilibre chimique ou la population des niveaux internes ou l'évolution de la température propre à chaque mode dans le cas du déséquilibre thermique. Ce genre d'écoulement se trouve derrière les ondes de choc intenses et au niveau du col des tuyères.

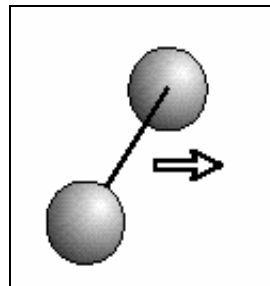
## 2.7. Modélisation des propriétés thermodynamiques

On rappelle rapidement quelques résultats issus de la thermodynamique statistique, qui sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local permet d'établir les expressions de l'énergie stockée par une particule sur ses divers modes internes. Nous nous inspirons largement du travail de compilation de Eldem [17] repris ensuite par Perrel [18]. Pour plus de détail, on pourra utilement se reporter aux ouvrages traitant du sujet.

### 2.7.1. Les différents modes de stockage de l'énergie.

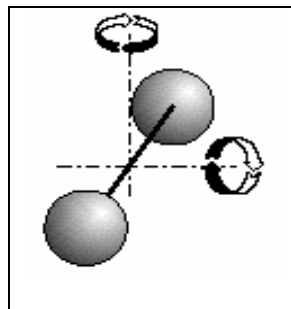
On assimile les atomes à des sphères rigides et les molécules à des atomes liées par des ressorts rigides. Au cours des collisions inélastiques qui ont lieu entre les particules au sein du fluide, l'énergie d'une molécule ou d'un atome se répartit sur les différents modes de stockage suivants[15] [8] :

- Energie cinétique de **translation** liée au mouvement d'agitation brownien des particules.



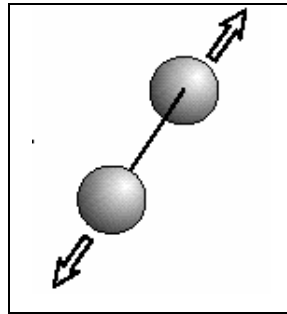
**(a). Energie de translation**

- Energie de **rotation** liée au mouvement de rotation qu'acquiert la molécule autour de son centre d'inertie par suite des chocs avec d'autres particules. Les atomes ne sont pas sensibles à la rotation en raison d'une inertie de rotation pratiquement nulle.



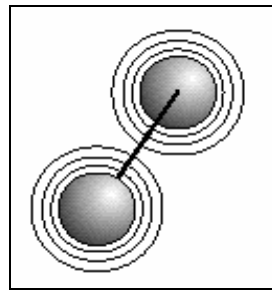
**(b). Energie de rotation**

- Energie de **vibration** des molécules liée au mouvement de vibration des atomes de la molécule le long de l'axe formé par la liaison inter-atomique.



(c). Energie de vibration

- Energie d'excitation **électronique** liée au déplacement des électrons situés sur les couches périphériques vers des orbitales de niveau d'énergie plus élevé, à la suite des chocs entre particules.



(d). Energie Electronique

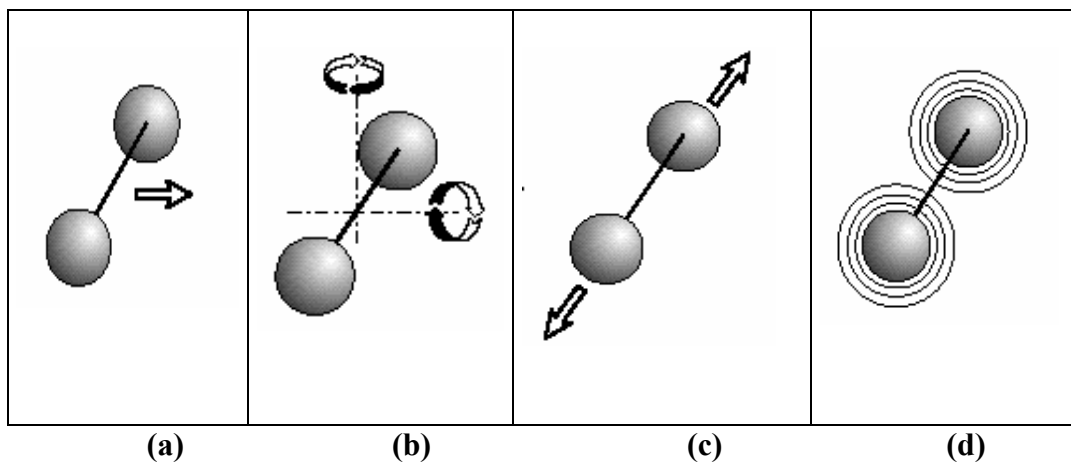


Figure 2.4 Modes d'énergie des molécules.

La distribution d'énergie sur les modes de translation et de rotation est très rapidement à l'équilibre en raison du faible nombre de collision nécessaire pour équilibrer ces modes. On suppose comme Flament [19], un retour à l'équilibre énergétique du mode électronique après très peu de collisions. L'énergie interne se répartit donc sur les modes de translation, rotation et électronique, selon la solution d'équilibre donnée par la thermodynamique statistique.

Concernant le mode vibration d'une molécule, le transfert d'énergie sur ce mode est beaucoup plus long, un nombre très important de collisions est nécessaire pour retrouver une situation d'équilibre thermodynamique avec les autres modes. C'est pourquoi l'énergie des modes de vibration de chaque molécule est caractérisée par une température propre, dite de vibration. Le retour progressif à l'équilibre thermique, encore appelé relaxation vibrationnelle, se caractérise par la relaxation de la température de vibration. La solution d'équilibre donnée par la mécanique statistique [16] dans l'hypothèse du régime collisionnel est une distribution de Boltzmann à la température T du milieu ambiant. Elle correspond à la distribution la plus probable de l'énergie de vibration des molécules sur l'ensemble des niveaux quantifiés d'énergie de vibration.

Enfin, précisons à propos du mode électronique que le retour d'un électron sur son orbite naturelle s'accompagne d'une émission d'énergie par rayonnement, phénomène non pris en compte dans cette étude. D'autre part, si l'apport d'énergie au gaz est suffisant, les électrons qui sont passés de leur orbite initiale à des orbites de plus haut niveau d'énergie, peuvent quitter l'atome ou la molécule et constituer d'autres produits, c'est le phénomène d'ionisation.

### 2.7.2. Grandeurs thermodynamiques d'un gaz parfait

Si les différentes formes d'énergie d'une particule, atome ou molécule, sont supposées indépendantes les unes des autres, c'est à dire s'il n'y a pas couplage entre les différents degrés de liberté de la particule (degrés de translation, rotation, vibration, électronique et nucléaire), l'énergie d'une particule a pour valeur :

$$E = E_i^t + E_j^r + E_k^v + E_l^e + E_m^n \quad (2.1)$$

*translation    rotation    vibration    électronique    nucléaire*

d'où :

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_j^r}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_k^v}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_l^e}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_m^n}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Les énergies de rotation et de vibration étant naturellement nulles pour les atomes.

$k$  est la constante de Boltzmann.

Les indices  $i, j, k, l$  et  $m$  indiquent que chaque mode d'énergie est quantifié. Chaque indice peut représenter un ou plusieurs nombres quantiques. Ainsi, l'indice  $i$  représente les 3 nombres quantiques de translation  $n_1, n_2$  et  $n_3$ .

De plus, le poids statistique, qui représente le nombre de fonctions propres du système, est égal au produit des poids statistiques des différents modes [15]:

$$g_{i,j,k,l,m} = g_i g_j g_k g_l g_m \quad (2.3)$$

Il en résulte que la fonction de partition d'une particule :

$$Q = \sum_{i,j,k,l,m} g_{i,j,k,l,m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.4)$$

s'exprime: puisque les différents modes d'énergie sont indépendantes :

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right) \cdot \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j^r}{kT}\right) \cdot \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k^v}{kT}\right) \cdot \sum_l g_l \exp\left(-\frac{E_l^e}{kT}\right) \cdot \sum_m g_m \exp\left(-\frac{E_m^n}{kT}\right) \quad (2.5)$$

car les différents modes d'énergie sont indépendantes. Soit :

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (2.6)$$

On posera:

$$Q_{\text{int}} = Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (2.7)$$

$Q_{\text{int}}$  étant une quantité appelée fonction de partition interne.

### 2.7.3. Particules monoatomiques

#### 2.7.3.1. Fonction de partition de translation

L'énergie de translation d'une particule de masse  $m$  contenue dans un volume  $V$  a pour expression[20] :

$$E_i^t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.8)$$

où  $h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$  [J.s] est la constante de Planck et les  $n_j$  sont les nombres quantiques de translation. Posons :

$$\theta_t = \frac{h^2}{8mkV^{2/3}} \quad (2.9)$$

où  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  [J.K<sup>-1</sup>] est la constante de Boltzmann. Cette quantité, de même dimension qu'une température, est appelée température caractéristique de translation.

$$\frac{E_i^t}{kT} = \frac{\theta_t}{T} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.10)$$

Puisque  $g_i=1$ , on a :

$$Q_t = \sum_{n_1} \exp\left(-n_1^2 \frac{\theta_t}{T}\right) \sum_{n_2} \exp\left(-n_2^2 \frac{\theta_t}{T}\right) \sum_{n_3} \exp\left(-n_3^2 \frac{\theta_t}{T}\right) \quad (2.11)$$

Comme les niveaux de translation sont très proches les uns des autres, la répartition d'énergie peut être considérée comme étant continue, et les sommations ( $\sum$ ) peuvent être remplacées par des intégrales ( $\int$ ). Puisque :

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a}} \quad (2.12)$$

$$Q_t = \left( \frac{\pi T}{4\theta_t} \right)^{3/2} = \left( \frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (2.13)$$

Si l'on utilise la fonction de partition de translation pour calculer les fonctions thermodynamiques molaires,

$$Q_t = \left( \frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \quad (2.14)$$

Si p est exprimée en atm,  $R=82.05576 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ atm K}^{-1}$ .

### 2.7.3.2. Fonctions thermodynamiques de translation

- Energie interne moyenne molaire:

$$E_t = RT^2 \left( \frac{\partial \text{Log} Q_t}{\partial T} \right)_V \quad (2.15)$$

soit :

$$E_t = \frac{3}{2} RT \quad (2.16)$$

- Chaleur molaire à volume constant:

$$C_{vt} = \left( \frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (2.17)$$

- Enthalpie molaire:

$$H_t = RT^2 \left( \frac{\partial \text{Log} Q_t}{\partial T} \right)_p \quad (2.18)$$

soit :

$$H_t = \frac{5}{2} RT \quad (2.19)$$

- Chaleur molaire à pression constante:

$$C_{p_t} = \left( \frac{\partial H_t}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R \quad (2.20)$$

#### 2.7.4. Molécules diatomiques

Avec les molécules diatomiques, si la fonction de partition de translation est la même que pour les atomes, la fonction de partition interne contient un terme provenant de la rotation, un terme provenant de la vibration.

##### 2.7.4.1. Fonction de partition de rotation

Si les énergies de rotation et de vibration sont considérées comme étant indépendantes, une molécule diatomique peut être assimilée à un système rigide tournant autour d'un axe libre. L'énergie d'un tel système a pour valeur [20]:

$$E_r = E_j^r = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (2.21)$$

où  $I$  est le moment d'inertie de la molécule et  $J$  le nombre quantique de rotation. Posons :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (2.22)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière.  $B$ , qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ , est appelée constante de rotation.

D'où :



$$E_r = J(J + 1)Bhc \quad (2.23)$$

Pour chaque valeur de J, il existe  $g_r=2J+1$  valeurs propres correspondant à la même valeur de l'énergie de rotation. Chaque niveau de rotation a une dégénérescence égale à  $2J+1$ . Il en résulte que :

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left\{-J(J + 1) \frac{Bhc}{kT}\right\} \quad (2.24)$$

Posons :

$$y = \frac{Bhc}{kT} = \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} = \frac{\theta_r}{T} \quad (2.25)$$

où :

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \quad (2.26)$$

est la température caractéristique de rotation.

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp(-J(J + 1)y) \quad (2.27)$$

$y$  est inférieur à 1, sauf aux très basses températures. En appliquant la formule d'Euler-Mac Laurin :

$$\sum_{J=0}^{\infty} f(J) = \int_0^{\infty} f(J)dJ + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f''''(0) + \dots \quad (2.28)$$

l'expression précédente devient :

$$Q_r = \frac{1}{y} \left\{ 1 + \frac{y}{3} + \frac{y^2}{15} + \frac{4y^3}{315} + \dots \right\} \quad (2.29)$$

Pour obtenir ce résultat, toutes les valeurs de J (0,1,2,...) ont été retenues, ce qui implique que les molécules considérées soient hétéronucléaires.

Si  $y$  est très petit, on a :

$$Q_r = \frac{1}{y} = \frac{T}{\theta_r} \quad (2.30)$$

#### 2.7.4.2. Fonctions thermodynamiques de rotation

- Energie interne molaire:

$$E_r = RT^2 \left( \frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_v \quad (2.31)$$

soit :

$$E_r = RT^2 \frac{d \text{Log} Q_r}{dT} \quad (2.32)$$

puisque le volume n'intervient que pour l'énergie de translation.

$$E_r = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} - \frac{\theta_{rot}}{3T^2} - \frac{\theta_{rot}^2}{45T^3} \right\} = RT \left\{ 1 - \frac{y}{3} - \frac{y^2}{45} \right\} \quad (2.33)$$

Pour  $y$  petit :

$$E_r = RT \quad (2.34)$$

- Enthalpie molaire

Puisque  $Q_r$  ne dépend ni de V ni de p,

$$\left( \frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_v = \frac{d \text{Log} Q_r}{dT} \quad (2.35)$$

d'où :

$$H_r = E_r \quad (2.36)$$

- Chaleur molaire à volume ou à pression constante

$$C_r = R \left\{ 1 + \frac{y^2}{45} \right\} \quad (2.37)$$

soit, pour y petit

$$C_r = R \quad (2.38)$$

#### 2.7.4.3. Fonction de partition de vibration

Les molécules sont assimilées à des oscillateurs harmoniques de fréquence  $\nu$ . D'après la mécanique quantique, les niveaux d'énergie permis pour ces oscillateurs qui sont donnés par :

$$\varepsilon_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h c \nu', \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.39)$$

où  $\nu$  est le nombre quantique de vibration,  $h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$  [J.s] est la constante de Planck et  $c$  étant la vitesse de la lumière.  $\nu'$  est la fréquence de vibration exprimée en nombre d'ondes, c'est à dire en  $\text{cm}^{-1}$ , elle est reliée à la fréquence de vibration  $\nu$  par :

$$\nu = c \nu' \quad (2.40)$$

d'où les niveaux d'énergie deviennent :

$$\varepsilon_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.41)$$

qui correspond à la figure 2.5.



Figure. 2.5 Niveaux d'énergie pour un oscillateur harmonique.

Pour évaluer la fonction de partition, on prend pour origine de l'énergie celle du niveau le plus bas  $v=0$ . L'énergie de vibration s'exprime alors par :

$$\varepsilon_v = vhc\nu' \quad \text{ou bien} \quad \varepsilon_v = v h \nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.42)$$

Les molécules excitées vibrationnellement sont supposées être capables d'échanger de l'énergie de vibration avec le degré de liberté de translation du diluant, ces échanges sont appelés Vibrationnel-Translationnel (V-T).

Quand le système d'oscillateurs est en équilibre avec le diluant qui est à la température  $T$ , la distribution des oscillateurs sur tous les niveaux d'énergie est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$n_v^0 = n \frac{\exp\left(-\frac{v h \nu}{kT}\right)}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h \nu}{kT}\right)} \quad (2.43)$$

où  $n$  est le nombre total d'oscillateurs par unité de volume et  $n_v^0$  le nombre d'oscillateurs ayant l'énergie  $\varepsilon_v$  à l'équilibre.  $T$  est la température du milieu ambiant et  $k$  la constante de Boltzmann

Comme le poids statistique de chaque niveau d'énergie de vibration est 1, la fonction de partition de vibration s'écrit :

$$Q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{vhc\nu'}{kT}\right) \quad (2.44)$$

Or:

$$\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-vx) = 1 + \exp(-x) + \exp(-2x) + \dots = \frac{1}{1 - \exp(-x)} \quad (2.45)$$

d'où :

$$Q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc\nu'}{kT}\right)} \quad (2.46)$$

Posons:

$$\frac{hc\nu'}{k} = \theta_{vib} \quad (2.47)$$

$\theta_{vib}$  étant ce qu'on appelle la température caractéristique de vibration, il vient :

$$Q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)} \quad (2.48)$$

Aux températures ordinaires  $\theta_{vib}/T$  est très supérieur à 1 pour la plus part des molécules diatomiques de sorte que  $Q_v$  est de l'ordre de 1. La contribution de la vibration aux fonctions thermodynamiques est donc généralement négligeable aux températures ordinaires.

#### 2.7.4.4. Fonctions thermodynamiques de vibration

- Energie interne molaire[20]

$$E_v = RT^2 \frac{d \text{Log} Q_v}{dT} \quad (2.49)$$

car le volume est sans influence sur l'énergie de vibration. D'où :

$$E_v = RT \frac{\theta_{vib}}{T} \frac{\exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)} \quad (2.50)$$

soit,

$$\frac{E_v}{R} = \frac{\theta_{vib}}{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right) - 1} \quad (2.51)$$

Posons :

$$u = \frac{\theta_{vib}}{T} \quad (2.52)$$

il vient:

$$\frac{E_v}{R} = \frac{T u}{\exp(u) - 1} \quad (2.53)$$

Cette équation représente en fait  $E_v - E_0$  puisque l'énergie au point zéro a été négligée.

- Enthalpie molaire

Puisque  $Q_v$  ne dépend ni de V ni de p,

$$H_v = E_v \quad (2.54)$$

- Chaleur molaire à volume ou à pression constante:

$$C_v = \frac{dE_v}{dT} \quad (2.55)$$

soit :

$$C_v = R \left( \frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right)}{\left\{ \exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right) - 1 \right\}^2} \quad (2.56)$$

Les fonctions

$$\frac{u}{\exp(u) - 1} \quad \text{et} \quad \frac{u^2 \exp(u)}{\{\exp(u) - 1\}^2} \quad (2.57)$$

sont appelées fonctions d'Einstein.

Aux températures modérées, la valeur de  $u$  est élevée pour de nombreuses molécules diatomiques ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $D_2$ ). Il en est de même pour  $\exp(u)$ , de sorte que  $E_v$  est faible. Presque toutes les molécules sont dans leur plus bas niveau d'énergie de vibration  $v=0$ . Dans ces conditions,  $Q_v \approx 1$ . Quand la température croît,  $u$  diminue,  $\exp(u)-1$  également mais plus rapidement, de sorte que  $E_v$  augmente : un nombre croissant de molécules occupe les niveaux d'énergie plus élevés pour lesquels  $v$  est supérieur à 0,  $\exp(u)-1$  est de l'ordre de  $u$  et  $E_v$  tend vers  $RT$ . De même, on constate qu'à basse et moyenne température  $c_v = 0$ . A haute température, puisque  $u$  décroît,

$$C_v = R \frac{u^2 \left( 1 + u + \frac{u^2}{2!} + \Lambda \right)}{\left( u + \frac{u^2}{2!} + \frac{u^3}{3!} \Lambda \right)^2} = R \frac{1 + u + \frac{u^2}{2!} \Lambda}{\left( 1 + \frac{u}{2!} + \frac{u^2}{3!} + \Lambda \right)^2} \quad (2.58)$$

et  $C_v$  tend vers  $R$ .

## 2.8. Cinétique et relaxation chimique

L'étude de vitesses de réactions chimiques, appelée communément cinétique chimique, nous permet d'exprimer le terme source des équations d'évolution des espèces réactives d'un mélange gazeux. Dans le cas d'un mélange complexe, comme c'est le cas de l'air à haute température, un nombre important de réactions chimiques a lieu simultanément.

Tout d'abord, rappelons quelques hypothèses sur les réactions chimiques considérées : Les plages de températures dans lesquelles nous nous plaçons pour notre étude, nous permettent en effet de prendre en considération les phénomènes d'ionisation. Ainsi, on se limite à l'étude des seules réactions de dissociation-recombinaison, d'échange et d'ionisation. D'autres part, on se limite aux réactions entre gaz, on ne s'intéresse pas aux réactions entre les molécules gazeuses et la paroi solide (paroi de la tuyère ou du corps de rentrée). Ces interactions gaz-paroi sont particulièrement complexes et font l'objet de recherches actuelles [21]. On exclut également dans cette étude toutes les réactions ayant rapport avec les phénomènes radiatifs.

Conformément aux hypothèses rappelées ci-dessus, les réactions chimiques prises en compte dans notre étude sont au nombre de 47 et sont données dans le tableau (2.1) [14].

Dans les 33 premières réactions,  $m$  peut être l'une quelconque des onze espèces et constitue un corps catalytique pour la réaction ; dans le bilan de chaque réaction, elle n'apporte rien, son rôle étant simplement de permettre la réaction de dissociation ou de recombinaison. Les réactions ont été écrites dans un sens tel que la réaction directe soit endothermique, et à titre indicatif, on a donné la valeur (en eV) de l'énergie nécessaire pour former les produits (espèces de droite dans la réaction) à partir des réactifs (espèces de gauche dans la réaction).



Tableau (2.1) Modèle Cinétique[22].

(  $m = O, N, NO, O_2, N_2, O^+, N^+, NO^+, O_2^+, N_2^+, e^-$  )

Numéro de la réaction	réaction	Energie mise en jeu
<i>Dissociation des molécules</i>		
$r = 1$ à $11$	$O_2 + m \Leftrightarrow 2O + m$	5.12 eV
$r = 12$ à $22$	$N_2 + m \Leftrightarrow 2N + m$	9.76 eV
$r = 23$ à $33$	$NO + m \Leftrightarrow N + O + m$	6.49 eV
<i>Reactions d'échange</i>		
$r = 34$	$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	3.27 eV
$r = 35$	$NO + O \Leftrightarrow O_2 + N$	1.37 eV
$r = 36$	$O + O_2^+ \Leftrightarrow O_2 + O^+$	1.61 eV
$r = 37$	$N_2 + N^+ \Leftrightarrow N + N_2^+$	1.05 eV
$r = 38$	$O + NO^+ \Leftrightarrow NO + O^+$	4.43 eV
$r = 39$	$N_2 + O^+ \Leftrightarrow O + N_2^+$	1.94 eV
$r = 40$	$N + NO^+ \Leftrightarrow NO + N^+$	5.32 eV
$r = 41$	$O_2 + NO^+ \Leftrightarrow NO + O_2^+$	2.82 eV
$r = 42$	$N + NO^+ \Leftrightarrow O + N_2^+$	3.09 eV
<i>Ionisation associative</i>		
$r = 43$	$O + N \Leftrightarrow NO^+ + e^-$	2.79 eV
$r = 44$	$O + O \Leftrightarrow O_2^+ + e^-$	7.01 eV
$r = 45$	$N + N \Leftrightarrow N_2^+ + e^-$	5.88 eV
<i>Electron impact ionisation</i>		
$r = 46$	$O + e^- \Leftrightarrow O^+ + e^- + e^-$	13.78 eV
$r = 47$	$N + e^- \Leftrightarrow N^+ + e^- + e^-$	14.67 eV

L'unité des énergies mises en jeu est en électron-volt avec  $1 \text{ eV} = 23.04 \text{ Kcal/mole}$ Généralement, on réécrit les équations pour chaque réaction  $r$  de la façon suivante :

$$\sum_{s=1}^{11} \nu_{s,r}^b A_s \Leftrightarrow \sum_{s=1}^{11} \nu_{s,r}^f A_s \quad r = 1 \text{ à } 47 \quad (2.59)$$

où  $A_s$  représente l'une quelconque des 11 espèces  $s$  ;  $v'_{s,r}$  et  $v''_{s,r}$  sont les coefficients stœchiométriques correspondant à la réaction  $r$  et à l'espèce  $s$  ;  $K_{f,r}$  et  $K_{b,r}$  sont les constantes de cinétique chimique directe (forward) et inverse (backward) pour la réaction  $r$ .

Connaissant les réactions chimiques dans le milieu considéré on détermine un bilan élémentaire  $J_r$  pour chaque réaction  $r$  :

$$J_r = K_{f,r} \prod_{s=1}^{11} [A_s]^{v'_{s,r}} - K_{b,r} \prod_{s=1}^{11} [A_s]^{v''_{s,r}} \quad (2.60)$$

où  $[A_s]$  est la fraction molaire de l'espèce  $A_s$ .

Ceci nous permet alors de déterminer le taux de production molaire de chaque espèce  $[A_s]$

$$\frac{d[A_s]}{dt} = \sum_{r=1}^{47} (v''_{s,r} - v'_{s,r}) J_r \quad (2.61)$$

Dans la suite de ce travail, on préférera utiliser les fractions massiques. Le taux de production massique des espèces chimiques  $s$  s'écrira[23] :

$$\omega_{cs} = M_s \sum_{r=1}^{47} (v''_{s,r} - v'_{s,r}) \left[ K_{f,r} \prod_{s=1}^{11} \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v'_{s,r}} - K_{b,r} \prod_{s=1}^{11} \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v''_{s,r}} \right] \quad (2.62)$$

où  $\rho_s$  est la masse volumique de l'espèce  $s$ . notons que la masse volumique du mélange est telle que :

$$\rho = \sum_{s=1}^{11} \rho_s \quad (2.63)$$

et de ce fait, si on prend la fraction massique :

$$Y_s = \frac{\rho_s}{\rho} \quad (2.64)$$

on aura :

$$\sum_{s=1}^{11} Y_s = 1 \quad (2.65)$$

On définit également la fraction molaire  $\xi_s$  de l'espèce  $s$ , reliée à la fraction massique par :

$$Y_s = \xi_s \frac{M_s}{M_m} \quad (2.66)$$

$M_s$  et  $M_m$  sont respectivement les masses molaires de l'espèce  $s$  et du mélange.

Le calcul explicite de  $\omega_{cs}$ , appliqué aux 47 réactions et aux 11 espèces du mélange, est présenté en Annexe B.3.

Nous venons de donner une expression du terme source des équations d'évolution des espèces chimiques. L'enchaînement des expressions laisse apparaître l'importance des constantes de cinétique chimique dans la formulation du taux de production des espèces  $\omega_{cs}$ .

Ces constantes déterminées à l'aide de corrélations de résultats expérimentaux sont répertoriées par différents auteurs, nous avons à notre disposition plusieurs modèles : Gardiner [20], Park [15], Evans [24].

Les expressions des constantes de cinétique chimique sont les suivantes :

- dans le cas des modèles de Gardiner et de Park :

$$K_f(T) = C T^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad [\text{mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}] \quad (2.67)$$

$$K_{eq}(T) = \exp(C_0 + C_1 z + C_2 z^2 + C_3 z^3 + C_4 z^4) \quad , \quad z = \frac{10000}{T} \quad (2.68)$$

$$K_b(T) = \frac{K_f(T)}{K_{eq}(T)} \quad (2.69)$$

où  $K_{eq}$  est la constante d'équilibre à la température  $T$ .

- dans le cas du modèle de Evans :

$$K_f(T) = C_f T^{n_f} \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad (2.70)$$

$$K_b(T) = C_b T^{n_b} \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad (2.71)$$

$$K_{eq}(T) = \frac{K_f(T)}{K_b(T)} \quad (2.72)$$

Il est à noter que  $K_f$ ,  $K_b$  et  $K_{eq}$  dépendent de façon explicite de  $T$  et des propriétés des espèces. Les constantes ( $C$ ,  $n$ ,  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ) sont données en annexe B.2.

### 2.9. Equation d'état

Etant donné que chaque composant du mélange se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire une équation d'état pour chacun d'eux :

$$p_s = \rho_s r_s T \quad (2.73)$$

où  $P_s$  et  $r_s$  sont respectivement la pression partielle et la constante d'un gaz parfait de l'espèce  $s$  dans le mélange. La pression du mélange est donc :

$$p = \sum_{s=1}^{11} p_s = \sum_{s=1}^{11} \rho_s r_s T = \sum_{s=1}^{11} \rho Y_s \frac{R}{M_s} T = \rho R T \sum_{s=1}^{11} \frac{Y_s}{M_s} = \rho R T \sum_{s=1}^{11} \frac{\xi_s}{M_m} = \rho \frac{R}{M_m} T \sum_{s=1}^{11} \xi_s = \rho r_m T \quad (2.74)$$

$r_m$  est la constante du mélange et  $Mm$  sa masse molaire.

### 2.10. Equilibre chimique

Comme nous l'avons déjà vu, il est fréquent que les réactifs ne disparaissent pas totalement par suite de l'existence d'une réaction entre les produits qui tend à redonner les réactifs, équation (2.62).

Après une certaine durée, la composition du milieu atteint un état d'équilibre qui dépend de la pression et de la température, de sorte qu'on a :

$$\omega_{cs} = 0 \quad (2.75)$$

car à l'équilibre toute transformation moléculaire individuelle et son inverse se produisent en moyenne à la même vitesse. Comme les constantes d'équilibre ne sont fonction que de  $T$ , l'équation (2.62) est valable quel que soit l'instant  $t$ , et, par conséquent, à l'équilibre. d'où :

$$Keq = \frac{Kf}{Kb} = \frac{\prod_s \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{\nu''}}{\prod_s \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{\nu'}} \quad (2.76)$$

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer, pour un système en équilibre à température et sous pression constante, la composition de toute phase pouvant être le siège de réactions chimiques et de savoir prévoir l'influence de variations de température ou de pression sur la composition chimique d'un système en équilibre.

### 2.11. Enthalpie et chaleurs spécifiques

On admet que chaque espèce du mélange se comporte comme un gaz parfait. On a donc :

$$h_s = \int_0^T C p_s dt + h_s^0 \quad (2.77)$$

où  $h_s$  est l'enthalpie de l'espèce  $s$ , par unité de masse de la même espèce, et  $Cp_s$  et la chaleur spécifique de l'espèce  $s$  à pression constante par unité de masse. Pour un gaz parfait,  $Cp_s$  n'est fonction que de la température :

$$Cp_s = \left( \frac{\partial h_s}{\partial T} \right)_p \quad (2.78)$$

$Cp_s$  dépend des différents modes d'excitations des degrés internes de liberté, c'est une fonction de  $T$  qui se détermine à partir des fonctions de partition correspondant aux différents modes.  $h_s^0$  est l'enthalpie de formation de l'espèce  $s$ . Si on suppose que l'air est composé uniquement d'oxygène et d'azote, on pose conventionnellement que la chaleur de formation de  $O_2$  et  $N_2$  est nulle :

$$\begin{aligned} h_{O_2}^0 &= 0 & h_{N_2}^0 &= 0 \\ h_O^0 &\neq 0 & h_N^0 &\neq 0 \\ h_O^0 &+ \neq 0 & h_N^0 &+ \neq 0 \\ h_{O_2}^0 &+ \neq 0 & h_{N_2}^0 &+ \neq 0 \\ h_{NO}^0 &\neq 0 & h_{NO}^0 &+ \neq 0 \end{aligned} \quad (2.79)$$

La dissociation des molécules ainsi que l'ionisation des atomes et molécules sont des phénomènes endothermiques, de sorte que la chaleur de formation des atomes et des ions est positive. La dissociation et l'ionisation conduit à des températures plus faibles que celles qu'on aurait sans dissociation et ionisation. La dissociation de  $O_2$  dont l'enthalpie est 138 KJ donne deux moles du monoxyde ( $2O$ ) d'enthalpie égale à 653 KJ à 4000K. Donc 515 KJ sont nécessaire pour la dissociation d'une mole de  $O_2$  (endothermique). L'enthalpie du mélange, par unité de masse du mélange est :

$$h = \sum_s Y_s \cdot h_s \quad (2.80)$$

La chaleur spécifique du mélange est telle que :

$$Cp_m = \sum Y_s \cdot Cp_s \quad (2.81)$$

Si les différentes formes d'énergie d'une particule (atome ou molécule) sont supposées indépendantes les unes des autres, c'est à dire s'il n'y a pas couplage entre les degrés de liberté de la particule (degrés de translation, rotation, vibration, électronique et nucléaire), l'énergie d'une particule peut être quantifié. Les énergies de rotation et de vibration étant naturellement nulles pour les atomes.

### 2.12. Résultats et commentaires

La figure(2.6) montre la contribution de l'énergie de vibration par rapport à l'énergie interne de translation-rotation, on remarque qu'à grande température celle-ci ne peut être négligée, à 2000K elle est déjà de 20% de l'énergie interne. Quand à la chaleur spécifique de vibration pour les trois gaz diatomiques O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et NO elle n'est plus constante à partir de 500K comme le cas des gaz parfait, figure (2.7), elle augmente considérablement jusqu'à 6000K où elle devient presque constante. Les figures de (2.8) à (2.10) montrent la variation des constantes directes des trois réactions chimiques essentielles en fonction de la température pour les modèles de Gardiner, de Park et de Evans. Ces constantes de réactions sont généralement déduites par un ajustement à des mesures expérimentales. Dans ce travail nous avons utilisé les constantes de vitesses issues du travail de « Park ».

La figure (2.11) et la figure (2.12) montre respectivement la variation des constantes directes des réactions d'ionisation associative et d'ionisation d'électron impact en fonction de la température pour le modèle de Park

Les figures (2.13) et (2.14) montrent la variation de la chaleur spécifique à pression constante et le rapport des chaleurs spécifiques en fonction de la température de l'air dissocié à 0.01 atm. Il est remarquable que la vibration fait augmenter le  $C_p$  et diminuer le  $\gamma$  de l'air chaud.

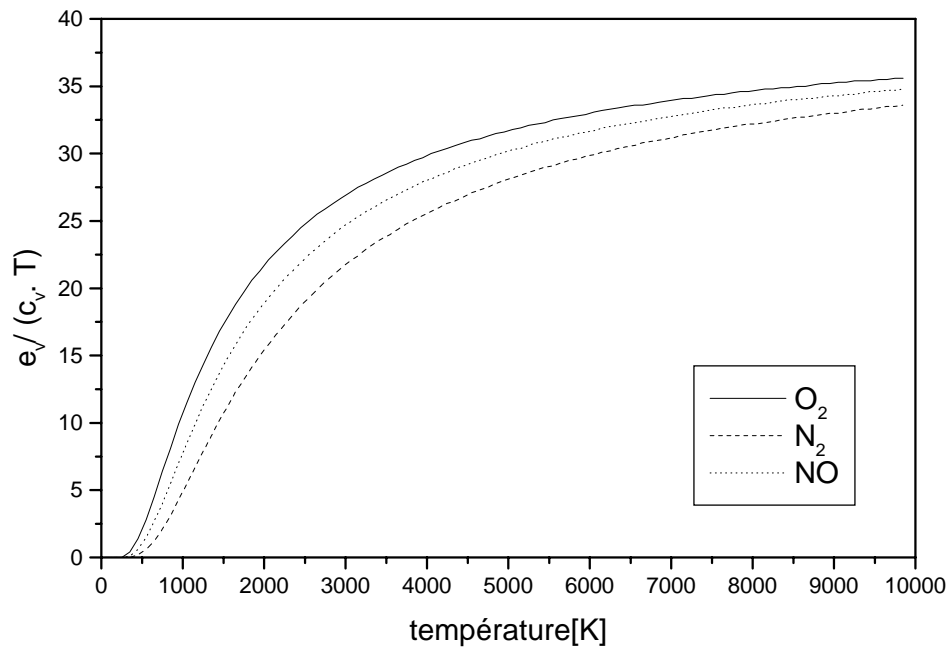


Figure. 2.6: Evolution de l'énergie de vibration de  $O_2$ ,  $N_2$  et  $NO$  par rapport à l'énergie interne en % , en fonction de la température.

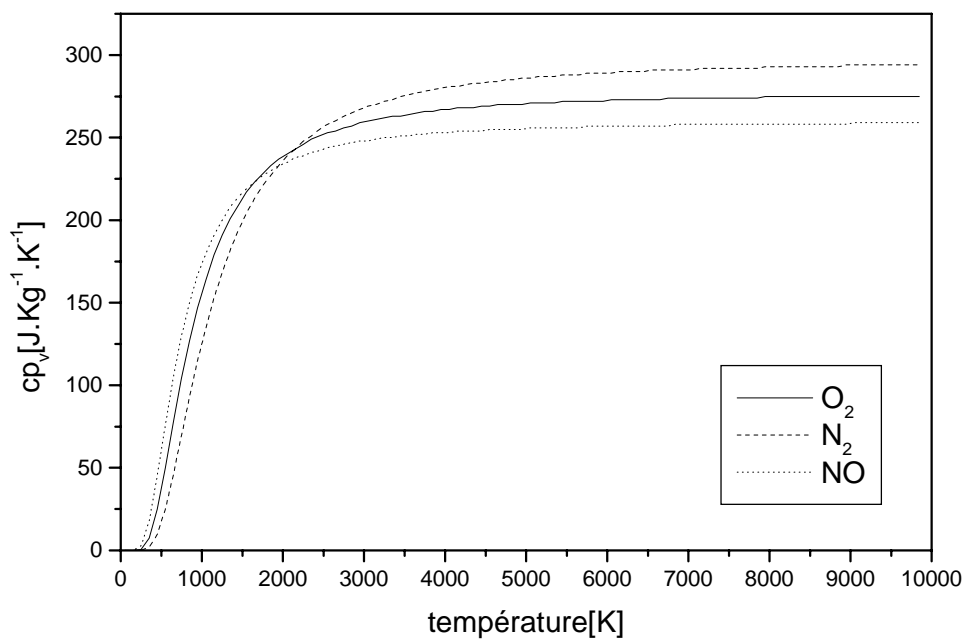


Figure. 2.7: Evolution de la chaleur spécifique de vibration de  $O_2$ ,  $N_2$  et  $NO$ , en fonction de la température.



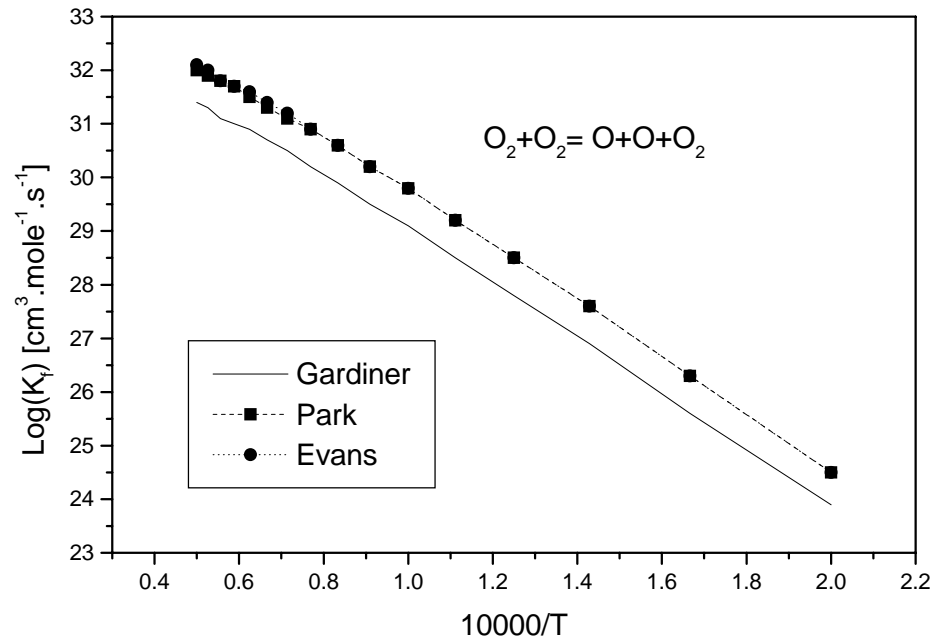


Figure. 2.8: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.

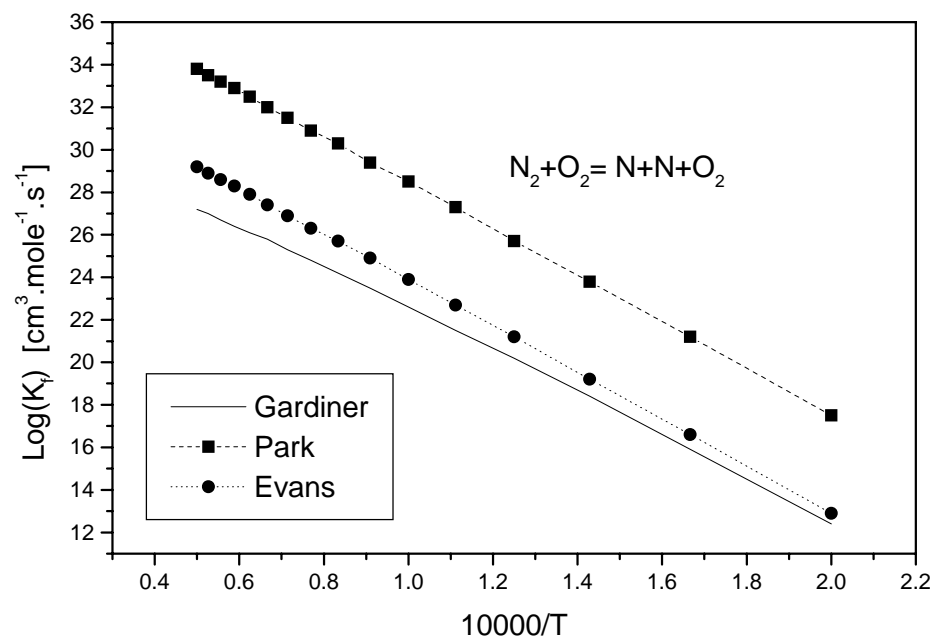


Figure. 2.9: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.

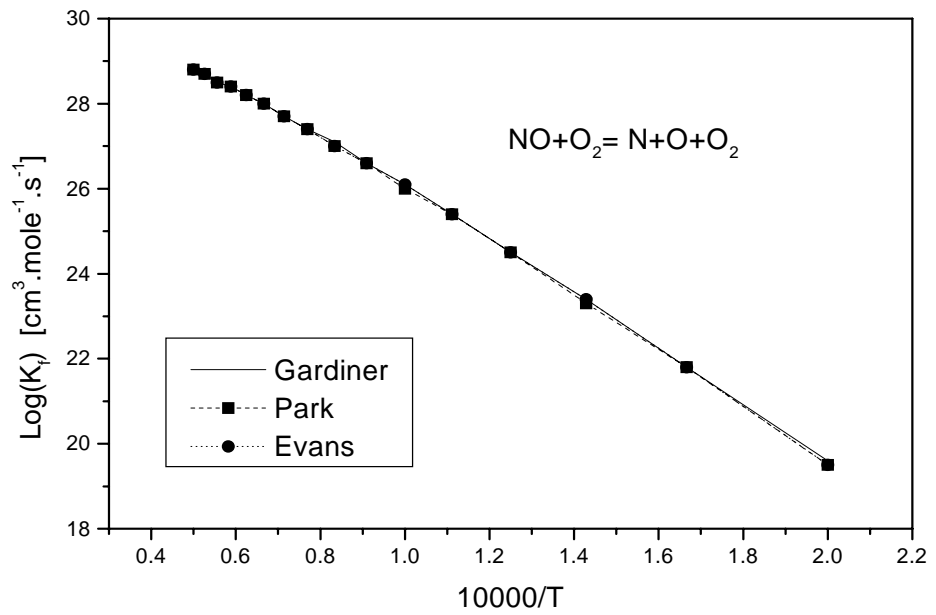


Figure. 2.10: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.

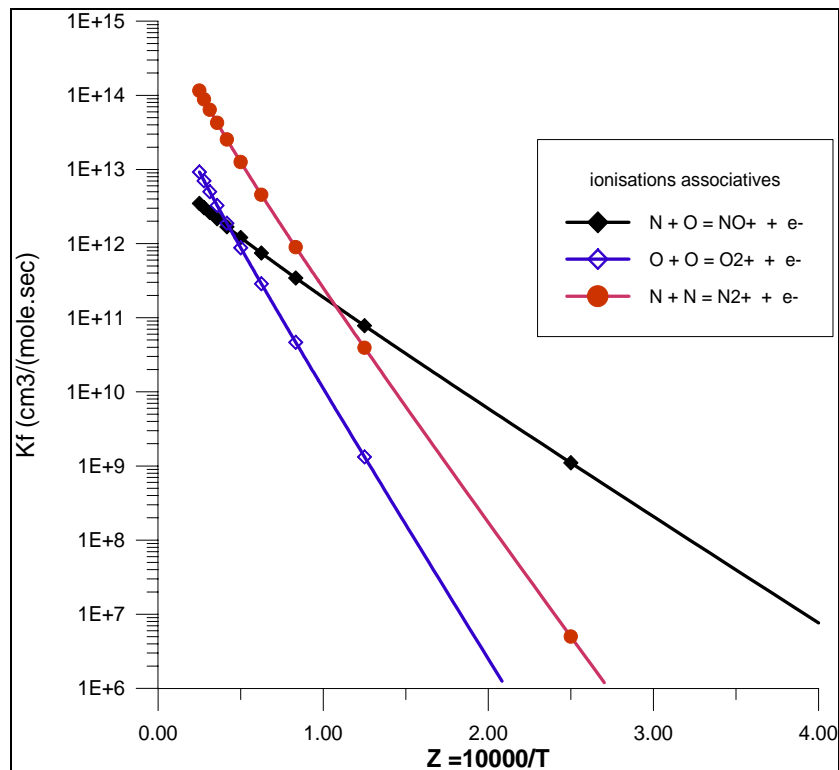


Figure 2.11 : Variation des constantes de la cinétique chimique directes des réactions d'ionisation associative en fonction de la température pour le modèle de Park

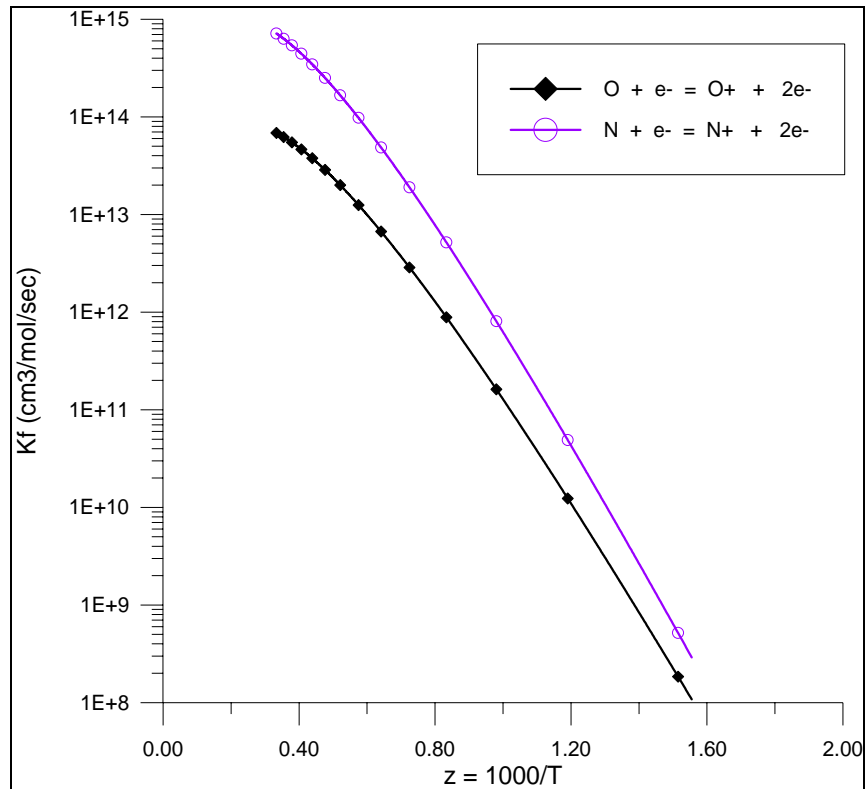


Figure 2.12 : Variation des constantes de la cinétique chimique directes des réactions d'électron impact d'ionisation en fonction de la température pour le modèle de Park

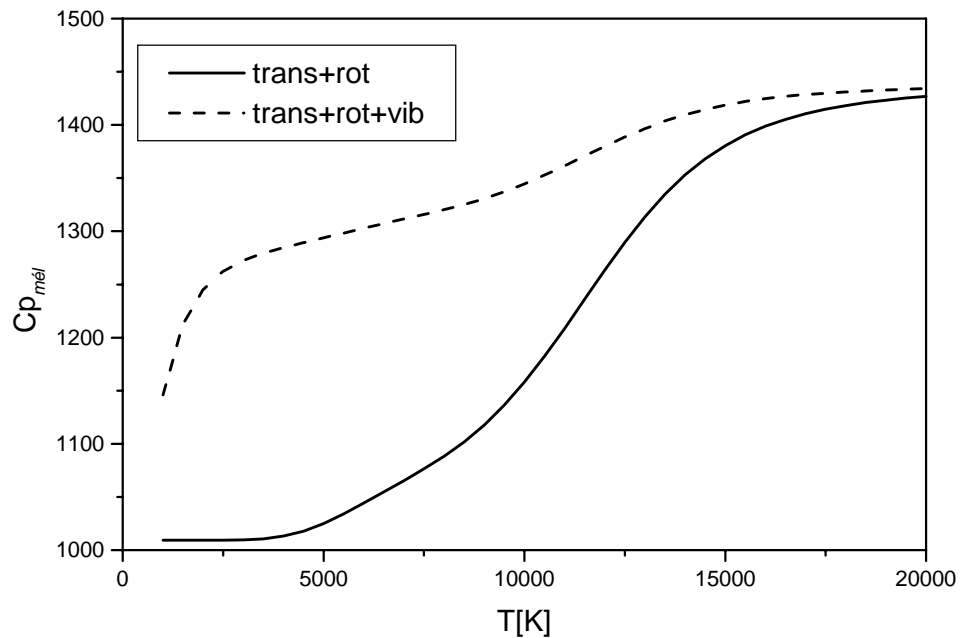


Figure.2.13: Chaleur spécifique du mélange à l'équilibre, sous une pression de  $10^{-2}$  atm, en fonction de la température

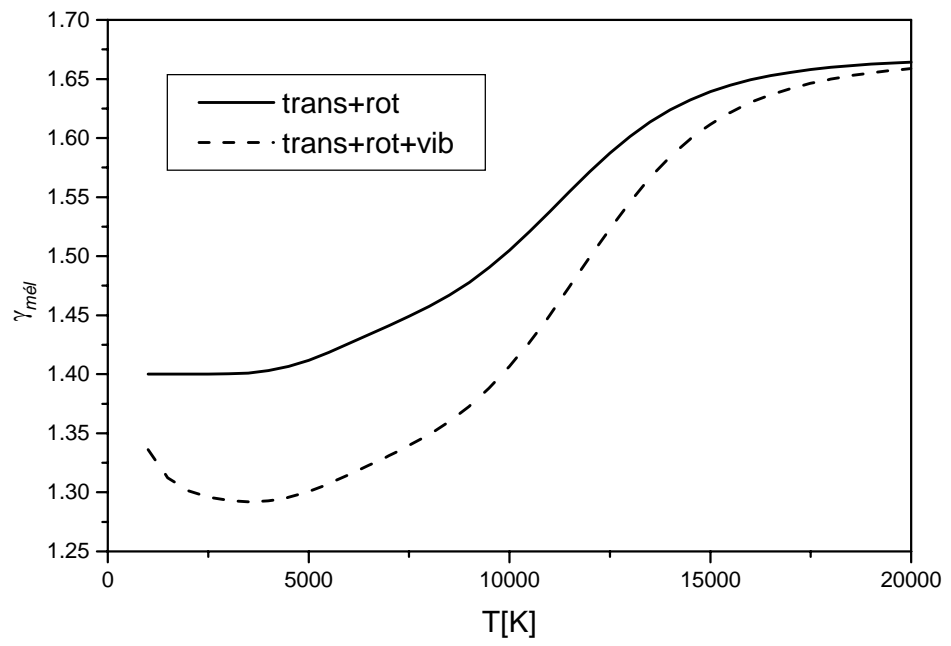


Figure.2.14: Rapport des chaleurs spécifiques du mélange, en fonction de la température

## **CHAPITRE 3**

### **DISCRETISATION ET RESOLUTION NUMERIQUE**

#### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les équations qui régissent un écoulement de mélange de gaz réactif en déséquilibre chimique et ionique. Tout d'abord, on rappelle quelques généralités sur les écoulements hypersoniques et on mentionne les hypothèses faites dans cette étude. Les équations de conservation et les équations de relaxation chimique sont donc présentées en donnant une importance particulière à l'expression des termes source. On présente aussi de façon détaillée les phénomènes de dissociation et d'ionisation dans la zone de la relaxation jusqu'à l'état d'équilibre. Enfin, la méthode numérique de résolution utilisée et la discrétisation des équations.

#### 3.2. Généralités

Dans un écoulement gazeux à grande vitesse, l'énergie cinétique importante mise en jeu (10-30 MJ/Kg) [1] peut se retrouver, à la faveur de phénomènes aérodynamiques particuliers, onde de choc par exemple, sous forme thermique favorisant par la même le déclenchement de processus physico-chimique tels que l'excitation vibrationnelle des molécules, la dissociation de celles-ci, l'excitation électronique des molécules et des atomes ainsi formés, l'ionisation et le rayonnement, processus dont la probabilité augmente avec l'élévation de température. Ainsi l'écoulement du gaz autour des véhicules spatiaux lors de leur phase de rentrée peut être le siège de tels phénomènes. Ces phénomènes n'existent d'ailleurs pas seulement dans la phase de rentrée, mais se rencontrent aussi au cours du vol orbital, c'est à dire atmosphère raréfiée.

Toutefois, la maîtrise de ces phénomènes aérodynamique et physico-chimique est loin d'être acquise à cause de leur complexité, notamment en régime hypersonique. La simulation de ces phénomènes s'avère donc nécessaire pour bien évaluer les flux de

chaleur convectif et radiatif qui se développent autour des véhicules pendant leur phase de rentrée en atmosphère planétaire.

### 3.3. Conditions à l'aval de choc

Le choc est défini par l'état infini amont désigné par l'indice 1, et l'état infini aval par l'indice 2.

Pour un écoulement unidimensionnel, stationnaire et adiabatique, les équations de RANKINE-HUGONIOT d'arrière un choc droit sont[12] :

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (3.1)$$

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (3.2)$$

$$C_{p1}T_1 + \frac{1}{2}u_1^2 = C_{p2}T_2 + \frac{1}{2}u_2^2 \quad (3.3)$$

les relations entre les paramètres amont et aval d'un choc sont :

- Rapport de pression

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} M_1^2 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \quad (3.4)$$

- Rapport de masse volumique

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{1}{\frac{2}{\gamma+1} M_1^2 + \frac{\gamma-1}{\gamma+1}} \quad (3.5)$$

- Rapport de température

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3.6)$$

- Rapport de vitesses

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3.7)$$

- Nombre de Mach aval

$$M_2^2 = \frac{2+(\gamma+1).M_1^2}{2.\gamma.M_1^2-(\gamma-1)} \quad (3.8)$$

### 3.4. Approche numérique

#### 3.4.1 Hypothèses

L'écoulement hors équilibre qui est décrit ici comme un milieu continu (régime collisionnel) est en réalité un écoulement tridimensionnel. Toutefois, conformément au régime d'écoulement reproduit dans le tube à choc, la présente étude suppose un écoulement mono-dimensionnel, ceci par souci de conformité avec les conditions expérimentales et par ailleurs, l'écoulement sur la ligne d'arrêt de nez de la navette. Dans le mélange gazeux, les effets de viscosité et de diffusion des espèces sont négligés.

Cette hypothèse ramène ainsi les équations de Navier-Stokes à celles d'Euler. Dans l'équation de conservation d'énergie totale le flux de chaleur radiatif est négligé. Cette hypothèse évite la détermination de la distribution de population des espèces leur état électronique excité lors de l'intégration des équations de conservation et de relaxation. Le déséquilibre régnant dans le mélange gazeux ionisé induit trois températures caractérisant les énergies de chaque mode : - translationnel – vibrationnel – électronique.

La température de rotation des molécules est supposée être égale à la température de translation de chaque espèce puisque les temps caractéristiques de rotation sont suffisamment courts pour que les températures de rotation et de translation s'équilibrent très rapidement.

Lorsque le nombre de Mach à l'infini amont est plus élevé, la modélisation des phénomènes de vibration ne semble pas avoir une influence importante. Cela peut être expliqué par le fait que dans cet écoulement l'équilibre vibrationnel est atteint très rapidement après le choc, de plus, l'oxygène diatomique se dissocie presque entièrement derrière le choc et  $E_{v,O_2}$  et  $\rho_{O_2}$  tendent vers 0. [13]

La plupart des codes machines existants pour calculer le non-équilibre chimique réagissant l'utilisation d'écoulement d'un modèle à une température, supposent que tous les modes internes d'énergie de l'espèce gazeuse sont dans l'équilibre avec le mode de translation. Ce dernier a été précisé une description que si le mode a une température de l'écoulement, mène à une surestimation substantielle du taux d'équilibration en comparaison avec des données expérimentales existantes.

Comme prétention de fonctionnement, l'écoulement est pris pour être dans l'équilibre thermique ; donc seulement les effets de produit chimique en hors équilibre sont considérés ici, et les températures sont égales ( $T_t = T_r = T_v = T_e$ ) [25]. Ce qui nous permet de traiter les énergies à la température de translation.

Les phénomènes de couplage entre la relaxation chimique et la relaxation vibrationnelle ne sont pas pris en compte car l'écoulement est en équilibre thermique ( $T_v = T_r = T$ ). Enfin, les équations régissant l'écoulement eulerien en hors équilibre chimique et ionique du mélange gazeux sont écrites dans un repère lié à l'onde de choc, ce qui rend donc les équations stationnaires, en admettant que l'onde de choc se propage à une vitesse constante.

### 3.4.2 Modèle cinétique

L'excitation des molécules immédiatement derrière l'onde de choc se traduit par la dissociation de celles-ci et l'ionisation des atomes ainsi formés due à l'importance de la température qui règne dans la zone de relaxation chimique. L'atmosphère de la terre est composée d'azote moléculaire ( $N_2$ ), d'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) et d'argon (Ar) même si la concentration relative de chaque espèce n'est pas connue précisément jusqu'à présent.

Dans la présente étude, les concentrations sont fixées en fonction des conditions expérimentales étudiées, à savoir 79% de  $N_2$  et 21% de  $O_2$ . Derrière l'onde de choc, les espèces précédentes se dissocient et s'ionisent en formant de nouvelles espèces. A cause de faibles densités régnant dans ces régimes d'écoulement, les molécules de plus de deux atomes ont une faible probabilité de se former, ainsi, onze espèces sont supposées être présentes dans le mélange gazeux :  $O$ ,  $N$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O^+$ ,  $N^+$ ,  $NO^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$  et  $e^-$ . indicées de 1 à 11 dans cet ordre.



Ces espèces réagissent entre elles, et suivent un modèle cinétique à 47 réactions [22], représenté dans le tableau 1.1 de l'annexe (B.1), où on distingue quatre types de réactions présentées ci-dessous.

#### 3.4.2.1 Réactions de dissociations

Il s'agit des  $3 \times 11$  premières équations. La dissociation des molécules derrière le choc se traduit ainsi par la diminution de la température. La prépondérance de l'azote moléculaire dans le mélange augmente la zone de déséquilibre du fait que la molécule d'azote qui a une importante température caractéristique de dissociation, se dissocie très difficilement, et on a encore la dissociation des molécules diatomique de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, avec les ions et les électrons, car le nombre des catalyseurs égale à onze.

#### 3.4.2.2 Réactions d'échanges

Ce sont les réactions R<sub>34</sub> à R<sub>42</sub>. la molécule d'azote peut aussi se dissocier par des réactions de type R<sub>34</sub> qui conduit a la formation de la molécule diatomique monoxyde d'azote NO. Cette réaction joue aussi un rôle très important sur l'équilibre chimique. Les constantes de vitesse de ces réactions sont contrôlées par la température de translation soit en équilibre ou en hors équilibre thermique.

#### 3.4.2.3 Réactions d'ionisation associative

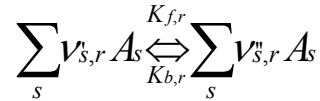
Il s'agit des réactions R<sub>43</sub> à R<sub>45</sub>. dès que les atomes d'azote et d'oxygène se sont formés, ils peuvent s'associer pour former des ions moléculaires et des électrons libres par des réactions d'ionisation associative. Les électrons ainsi formés, conduisent par " ionisation par avalanche " à l'équilibre rapide du processus d'ionisation. Les vitesses des réactions directes et inverses sont déterminées en fonction de la température de translation.

#### 3.4.2.4 Réactions d'ionisation

Ce sont les réactions R<sub>46</sub> et R<sub>47</sub>. Dès que les électrons sont produits à partir des réactions d'ionisation associative, ils catalysent l'ionisation des atomes avec production d'autres électrons libres. Ce processus augmente de façon exponentielle la densité numérique des électrons dans le mélange gazeux. Le potentiel d'ionisation de chaque atome doit donc contrôler ce processus ainsi que l'équilibre chimique d'ionisation local. Les vitesses des réactions sont calculées en fonction de la température de translation.

### 3.4.2.5. Taux de production des espèces chimiques

La forme générale des réactions induite par l'ensemble des espèces chimiques s'écrit [23] [1] [14] :



Ainsi, le taux de production massique d'une espèce chimique s'écrit :

$$w_s = M_s \sum_r (\nu_{s,r}^n - \nu_{s,r}^r) J_r \quad (3.9)$$

avec,

$$J_r = \left[ K_{f,r} \prod_s \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v_s} - K_{b,r} \prod_s \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v_s} \right] \quad (3.10)$$

Dans l'expression de  $J_r$ ,  $k_{fr}$  représente la constante de vitesse directe de réaction  $r$  et  $k_{br}$ , la constante de vitesse inverse de réaction  $r$ . La constante de vitesse directe est donnée par la loi de d'Arrhenius :

$$K_f(T) = C T^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad (3.11)$$

La constante de vitesse inverse est quant à elle déterminée par le rapport de la constante de vitesse directe sur la constante d'équilibre :

$$K_b(T) = \frac{K_f(T)}{K_{eq}(T)} \quad (3.12)$$

La constante d'équilibre est déterminée par les fonctions de partition des espèces dont les constantes sont données par les tables de Janaf. On peut ainsi la mettre sous la forme suivante :

$$K_{eq}(T) = \exp(C_0 + C_1 z + C_2 z^2 + C_3 z^3 + C_4 z^4), \quad \text{avec} \quad z = \frac{10000}{T} \quad (3.13)$$

les coefficients  $C_0, C_1, C_2, C_3$  et  $C_4$  des différentes réactions sont donnés dans le tableau 3. de l'annexe B.2. A partir du modèle cinétique décrit dans le tableau (2.1) et de la connaissance des vitesses directes et inverses, on est en mesure d'explicitier les termes sources de chaque espèce qui sont ainsi reportés en annexe B.3. Ainsi, l'équation de relaxation des espèces chimiques s'écrit[23] :

$$\frac{d(\rho_s u)}{dx} = \omega_{cs} \quad (3.14)$$

avec,

$$\rho_s = \rho Y_s$$

Où,

$$\rho_s u = \begin{bmatrix} \rho u Y_1 \\ \rho u Y_2 \\ \rho u Y_3 \\ \vdots \\ \rho u Y_s \\ \vdots \\ \rho u Y_{SM} \end{bmatrix} ; \quad w_s = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ \vdots \\ w_s \\ \vdots \\ w_{SM} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

L'indice  $s \in \{1, 2, \dots, SM\}$  signifie l'espèce chimique  $s$  ;  $SM=11$  est le nombre des espèces chimique de mélange ;  $Y_s$  est la fraction massique de l'espèce  $s$  et le terme  $w_s$  représente le taux de production de l'espèce  $s$ .

### 3.5 Equations de conservations

#### 3.5.1 Equation de continuité

L'équation de continuité est appelée aussi équation de conservation de masse sous forme différentielle. Elle s'écrit [26][27]:

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} + \frac{d(\rho u_s)}{dx} = 0 \quad (3.16)$$

Compte tenu des hypothèses précédemment émises, celles d'écoulement Eulerien et permanent, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{d(\rho u_s)}{dx} = 0 \quad (3.17)$$

### 3.5.2 Equation de conservation de quantité de mouvement

L'équation de quantité de mouvement sous forme différentielle s'écrit :

$$\frac{\delta}{\delta t}[\rho u] + \left[ \frac{d}{dx}(\rho u^2 + P) \right] = 0 \quad (3.18)$$

avec les mêmes hypothèses l'équation (3.18) s'écrit comme suit :

$$\left[ \frac{d}{dx}(\rho u^2 + P) \right] = 0 \quad (3.19)$$

### 3.5.3 Equation de conservation d'énergie

L'équation de conservation d'énergie peut être écrite sous sa forme générale en plusieurs dimensions. Cette dernière représente la dernière équation dans le système d'équation d'Euler.

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \text{div} \left[ (E+P)\vec{u} \right] = 0 \quad (3.20)$$

En introduisant l'enthalpie totale par unité de masse

$$H = \frac{E+P}{\rho} = \frac{1}{2}u^2 + h_s \quad (3.21)$$

où :

$H$  : enthalpie totale

$h_s$  : enthalpie statique

L'équation (3.20) devient :

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \text{div} [\rho \vec{u} H] = 0 \quad (3.22)$$

Suivant les mêmes hypothèses qui sont tenues en compte précédemment, celles d'écoulement eulerien et stationnaire, l'équation de l'énergie s'écrit :

$$[\text{div} [\rho \vec{u} H]] = 0 \quad (3.23)$$

or, elle est équivalente de

$$\text{div}(\rho \vec{u})H + (\rho \vec{u}) \cdot \vec{\nabla} H = 0 \quad (3.24)$$

puisque l'équation de continuité est satisfaite  $[\text{div}(\rho \vec{u}) = 0]$

on trouve :

$$\vec{U} \cdot \vec{\nabla} H = 0 \quad (3.25)$$

sachant que l'enthalpie totale est constante le long d'une ligne de courant qui est dans notre cas, n'est que le même champ d'écoulement uniforme à l'infini amont ; l'écoulement est iso-énergétique partout

$$H = \text{constante}$$

La conservation d'enthalpie spécifique totale est toujours vraie pour un écoulement Eulerien stationnaire, même réactif

$$H = \frac{1}{2}U^2 + \sum Y_s h_{f_s}^0 + (T - T_0) \sum Y_s C_{p_s} + \sum Y_s E_{v_s} = H_\infty \quad (3.26)$$

ainsi on a une autre représentation :

$$\frac{d(P + \rho E)u}{dx} = 0 \quad (3.27)$$

avec,

$$E = \sum_s Y_s C_{vtr,s} T + \sum_{diatom} Y_s E_{vs} + \sum_{atom+ions} Y_s h_{f,s}^0 + \frac{1}{2} \|\vec{U}\|^2 \quad (3.28)$$

on a supposé les énergies vibrationnelles des molécules à l'équilibre à la température de translation-rotation  $T$ .

$$E_{vs} = \frac{R \theta_{vib_s}}{\exp\left(\frac{\theta_{vib_s}}{T}\right) - 1} \quad (3.29)$$

L'équation (3.29) représente les énergies de vibration, considérées à l'équilibre avec le reste du système puisqu'elles ne dépendent que d'une seule température, celle de mélange.

#### 3.5.4 Températures de vibration

Les températures caractéristiques de vibration des espèces diatomiques d'oxygène moléculaire  $O_2$ , d'azote  $N_2$  et de monoxyde d'azote  $NO$  sont représentées dans le tableau (3.1) ci-dessous.

Tableau 3.1 Température caractéristique de vibration.

$O_2$	$\theta_{vO_2}$	2239.k
$N_2$	$\theta_{vN_2}$	3390.k
$NO$	$\theta_{vNO}$	2817.k

#### 3.5.5 Equation de fermeture

Compte tenu du nombre de variables prises en considération dans le système d'équations de conservation d'Euler: Quatre variables pour le système mono dimensionnel ( $P, e, U, \rho$ ), il est nécessaire de fermer les équations par une équation d'état du fluide reliant les variables précédentes entre elles. Le fluide étant supposé être composé d'un

mélange de gaz parfaits, l'équation d'état de fluide reliant la pression totale a la température de translation et à la masse volumique des espèces s'écrit :

$$P = \sum_{s \neq e} \frac{\rho_s}{M_s} RT + \frac{\rho_e}{M_e} RT_e \quad (3.30)$$

avec  $T$  et  $T_e$  sont respectivement la température de translation et d'électronique, suivant l'hypothèse qu'on a, dans le cas de l'équilibre thermique où on trouve,  $T_e = T$ , et l'équation (3.30) devient comme suit :

$$P = \sum_s \frac{\rho_s}{M_s} RT = \rho RT \sum_s \frac{Y_s}{m_s} \quad (3.31)$$

### 3.6 Fractions molaires

La fraction molaire d'une espèce  $s$  égale au rapport de nombre de moles de cette espèce ( $n_s$ ) et le nombre de moles globales du mélange ( $n$ ), il est exprimé comme suit :

$$\xi_s = \frac{n_s}{n} \left[ \frac{\text{moles}(s)}{\text{moles\_mélange}} \right] \quad (3.32)$$

De plus on peut exprimer la fraction molaire d'une espèce chimique en fonction d'une fraction massique de même espèce comme on le trouve dans l'équation (2.65) [28] :

$$\xi_s = Y_s \frac{Mm}{M_s} \quad (3.33)$$

avec,

$$Mm = \frac{1}{\sum_{s=1}^N \frac{Y_s}{M_s}} \quad (3.34)$$

D'où  $Y_s$  et  $\xi_s$  sont respectivement la fraction massique et la fraction molaire de l'espèce  $s$ ,  $M_s$  la masse molaire de l'espèce  $s$  et  $Mm$  la masse molaire de mélange.

### 1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les équations de relaxation des différents processus physico-chimiques pris en compte la relaxation chimique et les équations de conservation modélisant l'écoulement. Dans le paragraphe suivant, on expose la méthode de résolution du système d'équations ainsi écrit.

### 3.8 Méthode de résolution

Après établissement des équations de conservation et des équations de relaxation décrites dans les paragraphes précédents, il nous faut résoudre numériquement les équations de conservation couplées aux équations de relaxation. Ces équations écrites dans un repère lié à l'onde de choc se déplaçant à vitesse constante, peuvent se mettre sous la forme conservative suivante :

$$\frac{d\vec{F}}{dx}(W) = \vec{\Omega}(W) \quad (3.35)$$

les variables conservatives sont :

$$W = \left\{ \begin{array}{c} \rho \\ \rho u \\ \rho E \\ \rho_s \end{array} \right\} \quad (3.36)$$

$\rho$  est la masse volumique du mélange, les  $\rho_s$  sont les masses volumiques partielles des espèces produites, où les vecteurs  $\vec{F}$  et  $\vec{\Omega}$  représentent respectivement les flux convectifs et les termes source. Les vecteurs  $\vec{F}$  et  $\vec{\Omega}$  s'expriment ainsi :



$$F(W) = \left[ \begin{array}{c} \rho u \\ P + \rho u^2 \\ u(\rho E + P) \\ \rho_s u \end{array} \right] \quad \Omega(W) = \left[ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_s \end{array} \right] \quad (3.37)$$

### 3.9. Résolution numérique

Notre étude concerne l'ionisation d'air derrière un choc fort en hors équilibre, on a les conditions en amont de choc suivant les trajectoires des engins spatiaux.

La méthode de résolution de ces équations différentielles de premier ordre est basée sur la méthode de Différences finies où un maillage très fin est utilisé dans la zone de relaxation afin de pouvoir déterminer l'écoulement à chaque position de maillage, en remplaçant les dérivés par les différences finies.

$$\frac{df}{dx} = \frac{\Delta f}{\Delta x}$$

#### 3.9.1 Point de départ

L'écoulement juste après l'onde de choc normale est figé, dans ce cas la, la ligne de départ est prise pour  $i = 1$  qui coïncide avec le choc où les caractéristiques de l'écoulement sont celles d'un gaz parfait.

Les valeurs sont celles obtenues immédiatement derrière un choc droit, pour les calculer, on rappelle ici les conditions de saut ou de RANKINE-HUGONIOT qui fournit les propriétés de l'écoulement derrière une onde de choc droite en fonction du nombre de Mach à l'infini amont et le rapport des chaleurs spécifique  $\gamma$ , donné par les équations (3.4), (3.5), (3.6), (3.8).

A la ligne de départ nous avons seulement l'air composé de deux espèces diatomiques qui sont l'azote moléculaire  $N_2$  et d'oxygène moléculaire  $O_2$ , donc dans cette

ligne les fractions des espèces monoatomiques et des fractions d'ions et d'électrons sont nulles.

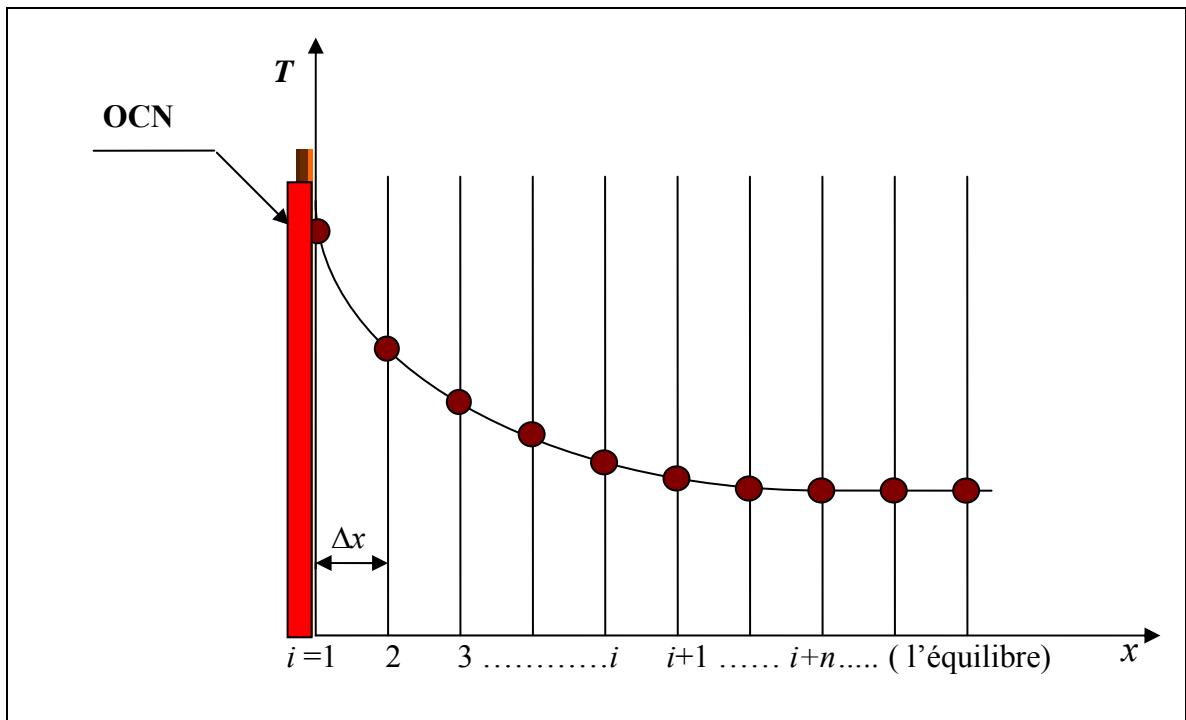


Figure 3.1 : Variation de la température après un choc fort.

### 3.9.2. Discrétisation des équations dans la zone de relaxation

#### 3.9.2.1 Mise en équation

Le but de cette mise en équation est le calcul des fractions massiques et molaires des différents constituants en fonction de leur déplacement  $x$  suivant la variation de température ainsi que les termes sources car, la relation qui relie la fraction massique de l'espèce ( $i$ ) au cours de son déplacement par le terme de production  $W_i$  est donnée par la relation (3.14.)

A chaque déplacement  $x$ , la quantité de masse, de quantité de mouvement et la quantité d'énergie de l'écoulement se conservent, donc le système différentiel des équations conservatrices de chaque déplacement  $x$  est données par les relations (3.17), (3.19), (3.27)

Le système d'équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie est comme suit :

$$\rho(i) u(i) = \rho(i+1) u(i+1) \quad (3.38)$$

$$P(i) + \rho(i) u^2(i) = P(i+1) + \rho(i+1) u^2(i+1) \quad (3.39)$$

$$\left. \begin{aligned} Cp_m(i) T(i) + \frac{1}{2} u(i) + \sum_{atom+ions} Y_s(i) h_{fs}^0 + \sum_{diatom} Y_s(i) + E_{vs}(i) &= \\ Cp_m(i+1) T(i+1) + \frac{1}{2} u(i+1) + \sum_{atom+ions} Y_s(i+1) h_{fs}^0 + \sum_{diatom} Y_s(i+1) E_{vs}(i+1) & \end{aligned} \right\} \quad (3.40)$$

Avec,

Au point (i)

$$E_{vs}(i) = \frac{r_m(i) \theta_{vibs}}{\exp\left(\frac{\theta_{vibs}}{T(i)}\right) - 1} \quad (3.41)$$

et

$$r_m(i) = \sum_s Y_s(i) r_s \quad (3.42)$$

$$Cp_m(i) = \frac{\gamma r_m(i)}{(\gamma - 1)} \quad (3.43)$$

Au point (i+1)

$$E_{vs}(i+1) = \frac{r_m(i+1) \theta_{vibs}}{\exp\left(\frac{\theta_{vibs}}{T(i+1)}\right) - 1} \quad (3.44)$$

$$r_m(i+1) = \sum_s Y_s(i+1) r_s \quad (3.45)$$

$$Cp_m(i+1) = \frac{\gamma r_m(i+1)}{(\gamma - 1)} \quad (3.46)$$

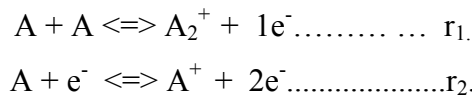
Nous avons le nombre des inconnues plus que le nombre d'équations donc, nous avons besoin à des équations supplémentaires.

### 3.9.2.2 Les équations de vitesses des réactions

Le but de la cinétique chimique est de déduire la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions chimiques c'est à dire de déterminer le nombre de molécules ou d'atomes des produits et des réactifs ainsi que leur mécanisme. De l'équation (3.10) nous avons les ( $J_r$ ), le nombre des ( $J_r$ ) suit le nombre des réactions. [1] :

### 3.9.2.3. Exemple

On va prendre à titre d'exemple deux réactions chimiques pour voir la manière de discrétisation des ( $J_r$ ) :



$$J_{r1} = k_{f1} \left[ \frac{\rho_A(i)}{M_A} \right]^2 - k_{b1} \left[ \frac{\rho_{A_2^+}(i)}{M_{A_2^+}} \right] \left[ \frac{\rho_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] \quad (3.47)$$

$$J_{r2} = k_{f2} \left[ \frac{\rho_A(i)}{M_A} \right] \left[ \frac{\rho_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] - k_{b2} \left[ \frac{\rho_{A^+}(i)}{M_{A^+}} \right] \left[ \frac{\rho_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right]^2 \quad (3.48)$$

$\rho_s(i)$  : la masse volumique de l'espèce  $s$  au point  $i$ , elle est exprimée par :

$$\rho_s(i) = \rho(i) Y_s(i) \quad (3.49)$$

avec,  $\rho(i)$  et  $Y_s(i)$  sont respectivement la masse volumique de mélange total et la concentration massique de l'espèce  $s$  à la ligne  $i$ .

En substituant cette équation dans les équations (3.47) et (3.48) on trouve :

$$J_1 = \rho^2(i) \left\{ k_{f1} \left[ \frac{Y_A(i)}{M_A} \right]^2 - k_{b1} \left[ \frac{Y_{A_2^+}(i)}{M_{A_2^+}} \right] \left[ \frac{Y_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] \right\} \quad (3.50)$$

$$J_2 = \rho^2(i) \left\{ k_{f2} \left[ \frac{Y_A(i)}{M_A} \right] \left[ \frac{Y_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] - k_{b2} \left[ \frac{Y_{A^+}(i)}{M_{A^+}} \right] \left[ \frac{Y_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right]^2 \times \rho(i) \right\} \quad (3.51)$$

#### 3.9.2.4. Constante de vitesse de réaction

De plus, la constante des vitesses de réaction directe définie dans l'équation (3.11), suivant la position de point ( $i$ ) cette dernière donnée par :

$$K_f(T(i)) = C T^n(i) \exp\left[-\frac{\theta_d}{T(i)}\right] \quad (3.52)$$

la constante de vitesse de réaction inverse  $k_{br}$  et calculée par l'équation (3.12) suivant le point  $i$

pour le calcul des  $k_{eq}(T)$  on va utiliser l'équation (2.13) avec,  $z = \frac{10000}{T(i+1)}$

La relation qui relie la fraction massique d'une espèce  $s$  et son terme de taux de production  $w_s$  à chaque déplacement de  $\Delta x$  est donnée selon l'équation (3.14)

$$\frac{d(\rho_s u)}{dx} = \omega_{cs}$$

de plus, suivant les hypothèses précédentes on a  $\rho u = \text{constante}$ .

A Partir de l'application de la méthode des différences finies qui nous permet de remplacer les dérivés par des différences on obtient:

$$\frac{\Delta Y_s(i)}{\Delta x} = \frac{1}{\rho u} (\Delta \omega_{cs}) \quad (3.53)$$

pour chaque espèce  $s$  on a la relation suivante qui relie la fraction massique au point  $i$  avec la fraction massique au point  $i+1$  :

$$Y_s(i+1) = \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{cs} + Y_s(i) \quad (3.54)$$

dans notre étude le mélange gazeux est constitué de 11 espèces d'après la discrétisation de l'équation (3.15)

pour les réactions chimiques qui sont décrites suivant le modèle cinétique qui est représenté dans le tableau 1.1 de l'annexe (B.1) les concentrations massiques sont représentées :

$$\left. \begin{aligned} Y_1(i+1) &= \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{c1} + Y_1(i) \\ Y_2(i+1) &= \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{c2} + Y_2(i) \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ Y_{11}(i+1) &= \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{e11} + Y_{11}(i) \end{aligned} \right\} \quad (3.55)$$

de l'équation (3.9) on peut calculer le terme source de chaque espèce chimique  $s$  dans le mélange gazeux.

Si on prend le même exemple de deux réactions du paragraphe (3.9.2.2.1) on trouve les termes sources :

$$\omega_A = M_A(-2 J_1 - J_2)$$

$$\omega_{A_2^+} = M_{A_2^+} (J_1)$$

$$\omega_{A^+} = M_{A^+} (J_2)$$

$$\omega_{e^-} = M_{e^-} (J_1 + J_2)$$

$j_1$  et  $j_2$  sont calculés d'après les équations (3.50) et (3.51)

### 3.9.2.5. Equation d'état

D'après l'équation de fermeture (3.31) l'équation d'état du mélange est présentée comme suit :

$$\frac{P}{\rho} = r_m T \quad (3.56)$$

cette équation est valable pour chaque déplacement  $\Delta x$ .

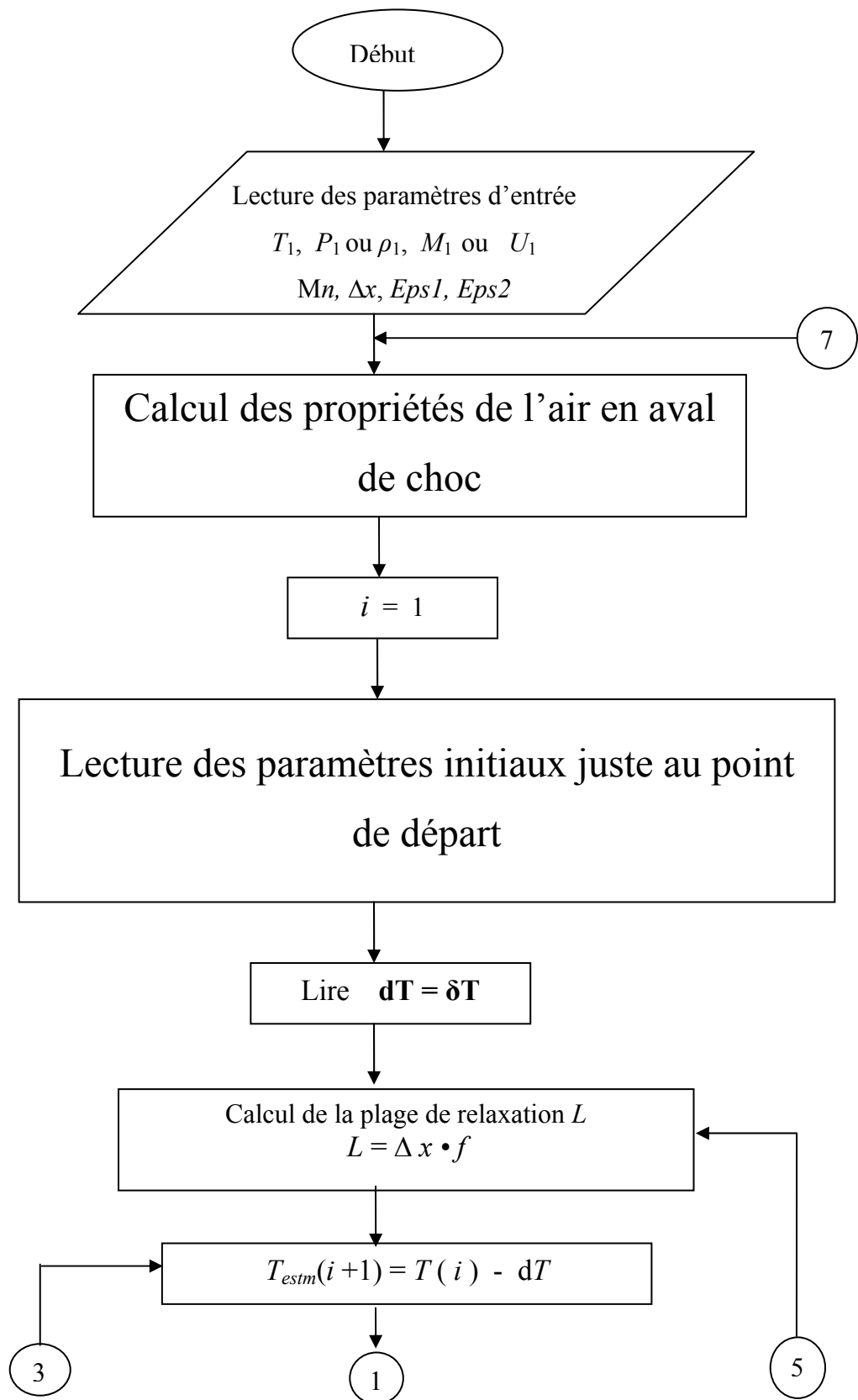
donc :

$$\frac{P(i+1)}{\rho(i+1)} = r_m(i+1) \cdot T(i+1) \quad (3.57)$$

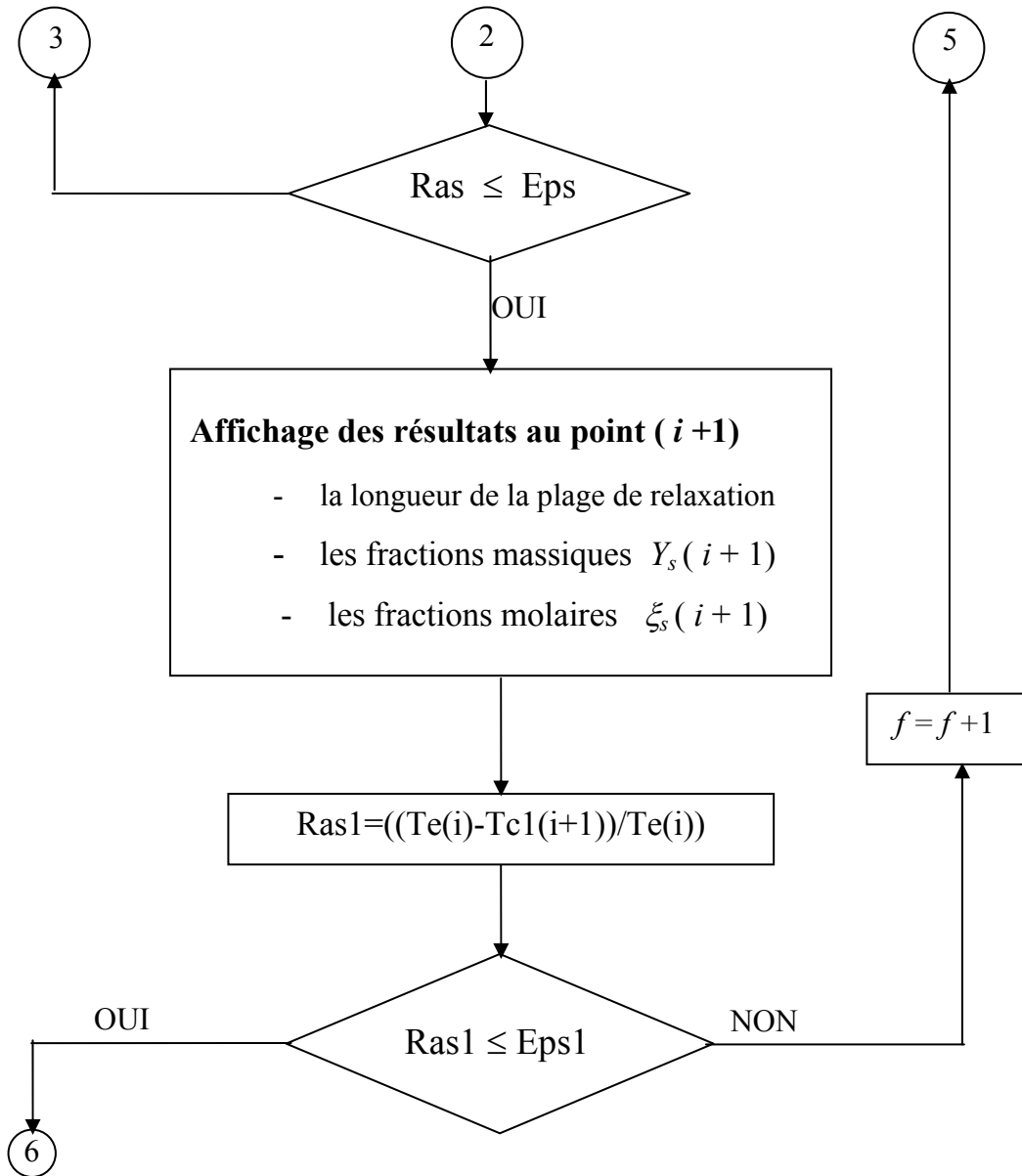
de l'équation si-dessus on tir la température de point  $(i+1)$  :

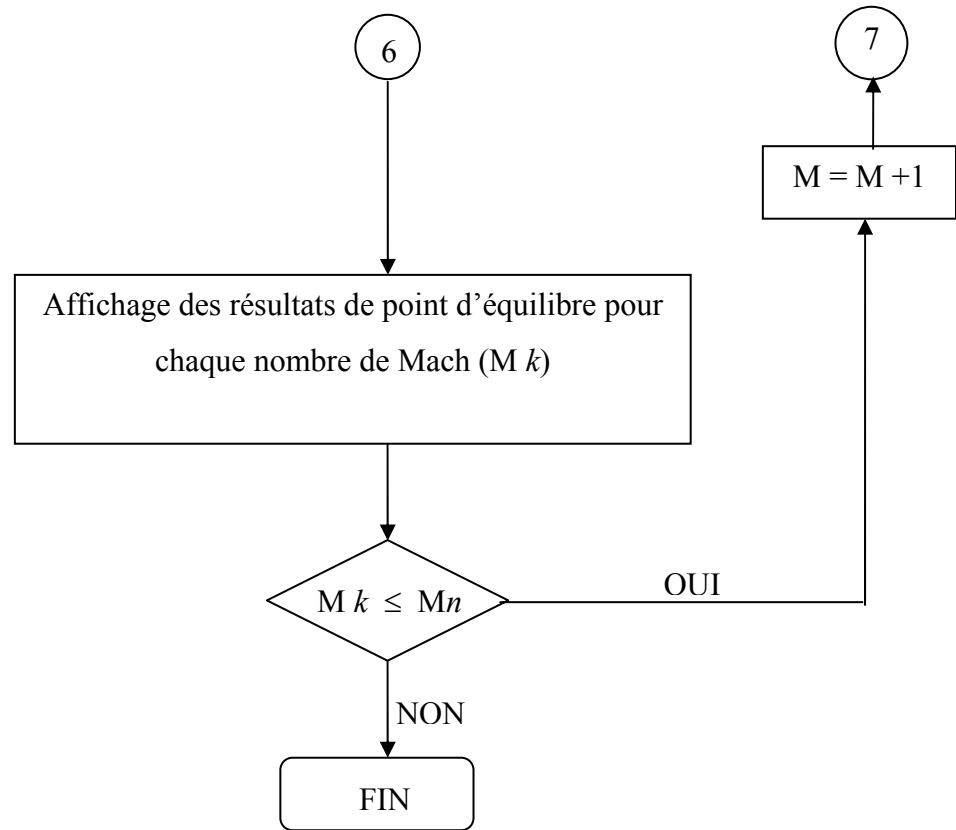
$$T(i+1) = \frac{P(i+1)}{r_m(i+1) \rho(i+1)} \quad (3.58)$$

## 3.10 Organigramme









## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET COMMENTAIRES

Le programme de calcul décrit précédemment a été utilisé pour la résolution des équations non linéaires gérant un écoulement de fluide compressible en déséquilibre chimique par la technique des différences finis.

On admet que le modèle chimique de l'air est composé de onze espèces. Les modes d'énergies vibratoires sont considérées à l'état d'équilibre et donc la température de vibration égale à la température de translation-rotation de l'écoulement. Le pas de calcul utilisé dans notre programme est de l'ordre de 1 micron alors que le temps d'exécution varie de une à deux heures de calcul. Dans la partie de relaxation ou du hors équilibre, les réactions chimiques et l'ionisation commencent à avoir lieu très fortement et puis cette intensité diminue progressivement jusqu'à l'état d'équilibre. A cet instant le calcul s'arrête lorsque la température de l'écoulement garde à peu près une valeur constante. Les termes de production deviennent nuls.

On va présenter alors les résultats numériques et graphiques permettant d'analyser le phénomène de dissociation et l'ionisation derrière l'onde de choc en tenant compte de l'altitude et le Mach amont. On peut faire également une comparaison avec d'autres auteurs.

La figure (4.1) montre l'évolution de la température du mélange gazeux dans la plage de relaxation pour différentes altitudes. La vitesse de l'engin est choisie égale à 13 Km/s. On voit que les trois variations de température ont les mêmes allures, fortement décroissantes au début car les vitesses de réaction sont rapides, une grande partie de l'énergie thermique est utilisée pour provoquer la dissociation et l'ionisation. Après, et vu que la température diminue, les vitesses de réaction sont moins rapides et par conséquent on tend vers un état d'équilibre. Seulement la différence entre les trois cas présentés est dans la longueur de la plage de relaxation. On remarque que plus l'altitude est grande plus

la plage de relaxation est longue, 0.67 cm à 70 km et 4.27cm à 85 km. Cette différence est causée par la différence de pression des altitudes. On sait qu'aux pressions élevées le gaz est très agité et le nombre de collisions est très grand ce qui favorise rapidement la dissociation et l'ionisation par conséquent on arrive rapidement à l'état d'équilibre.

Au contraire, si on maintient l'altitude à 85 Km et on fait varier la vitesse de l'engin, le phénomène physique observé est le même que dans le premier cas. Mais de point de vue quantitative, les températures juste derrière le choc sont différentes (4.2). Par exemple, lorsque la vitesse est 9 Km/s la température atteinte est 42829 K, si la vitesse augmente à 14 Km/s la température derrière le choc a la valeur de 100626 K. Pour le premier cas l'ionisation est négligeable par contre dans le deuxième cas elle est considérable. C'est pour ça d'ailleurs à l'équilibre on retrouve moyennement les mêmes températures. La différence de températures est absorbée par le phénomène d'ionisation. Concernant la longueur de la plage de relaxation on constate que la différence n'est pas grande.

Traitant maintenant en détail les phénomènes physico-chimiques qui se passent derrière un choc intense. On a pris comme exemple deux cas extrêmes, le premier est pour un nombre de Mach de vol  $M=30$  et le deuxième pour  $M=41$ , l'altitude est la même pour les deux cas, soit  $H=79.1$  Km. Dans la figure (4.3) on présente l'évolution de la température translation-rotation de l'air dissocié et ionisé derrière l'onde de choc, elle chute de la valeur 43000K à presque 8000K dans une plage de relaxation équivalente à 4 cm. La courbe de la température prend une forme réelle de point de vue physique et elle varie progressivement jusqu'au point d'équilibre. La diminution rapide puis lente de la température est causée par la dissociation et l'ionisation de l'air et l'apparition de nouvelles espèces chimiques. La figure (4.4) montre donc l'évolution de chaque espèce entre le choc et le point d'équilibre. On observe premièrement la diminution des concentrations de l'oxygène  $O_2$  et de l'azote  $N_2$  de la valeur initiale (21%, 79%) à la valeur d'équilibre (0.1%, 50%). Entre autre on a la formation de l'oxygène et de l'azote monoatomiques, presque 20% pour les deux. La concentration de NO est de 5%. L'ionisation elle est présentée par 0.1 % d'électron, .07% de  $NO^+$ ,  $7.10^{-5}$  de  $N^+$ ,  $3.10^{-5}$  de  $N_2^+$ ,  $1.10^{-5}$  de  $O^+$  et  $2.10^{-6}$  de  $O_2^+$ . On observe que le  $O_2^+$  prend une valeur maximale de  $10^{-5}$  de concentration à 0.4 cm du front de l'onde puis elle diminue progressivement. La plage de relaxation dans ce cas est de 4 cm de long. Augmentons maintenant le nombre de

Mach de vol à la valeur  $M=41$  et essayons de voir la différence. Premièrement la température derrière l'onde est très élevée par rapport au premier cas, elle atteint les 76000 Kelvin puis elle diminue rapidement pour atteindre finalement la valeur 7500K à l'équilibre figure(4.5). Cette grande chute de température donne une idée sur la formation des ions et d'électron. Effectivement, la figure (4.6) donne une concentration molaire des électrons égale à 3% qui est beaucoup supérieure à la valeur du premier cas (0.1%). Par contre on observe pratiquement la disparition de  $O_2^+$ . On observe une diminution supplémentaire des concentrations de l'oxygène  $O_2$  et de l'azote  $N_2$  de la valeur initiale (21%, 79%) à la valeur d'équilibre (négligeable, 18%). Pour le reste des espèces on a 20% et 76% de l'oxygène et de l'azote monoatomique progressivement, 0.5% de NO,  $5 \cdot 10^{-4}$  de  $NO^+$ , moins de 3% de  $N^+$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$  de  $N_2^+$ ,  $10^{-3}$  de  $O^+$ . Pour la validation de ces résultats, la figure (4.7.a) obtenue avec 31 réactions montre une bonne concordance avec les résultats de C.Park référence[14] figure(4.7.b)sauf une petite déviation pour l'allure de l'espèce ionisée  $N_2^+$ , et cela due à la différence des constantes des réactions élémentaires, et l'effet des vibrations des espèces chimique. Divers exemple on été exécutés, mais pour des raisons de clarté on a pas représenté tous les cas possibles qui peuvent être traités par notre programme de calcul.

En fin, on peut simuler à l'aide de notre programme plusieurs cas de vol et de voir l'effet de la vitesse sur l'ionisation. La figure (4.8) nous montre alors la concentration molaire des électrons dans la plage de relaxation pour trois vitesses d'entrée à une altitude de 79.1 Km. On remarque clairement que plus la vitesse d'entrée est grande plus la concentration en électrons est aussi grande. Elle atteint les 3% lorsque la vitesse est 12 Km/s. On peut même voir directement l'effet de la vitesse sur la température d'équilibre en fin de relaxation figure (4.9). Pour des vitesses inférieures à 3 Km/s la forme de la variation de la température est progressive, ce qui veut dire qu'aucun phénomène de dissociation n'est apparu. A partir de cette limite la variation de la température change de forme et varie selon les processus de dissociation et d'ionisation qui auront lieu dans l'écoulement. La figure (4.10) justifie fortement ce qui a été dit. Les concentrations de  $O_2$  et de  $N_2$  sont constantes lorsque la vitesse est inférieure à 3 Km/s. la concentration molaire des électrons est bien claire sur cette figure, elle augmente au fur et à mesure que la vitesse d'entrée augmente, les résultats de cette dernière montre que les courbes ont les mêmes allures avec la référence [29] donnés par Endwell O. Daso. sur tous les régimes figure (4.11) et se coïncident à un certain écart près.

Par contre sur la figure (4.12) la concentration massique des électrons n'est pas visible car leur masse est de l'ordre de  $10^{-19}$  Kg. On remarque aussi que la concentration de monoxyde d'azote NO disparaît lorsque la vitesse est très élevée, après la recombinaison de O et de N, le NO se dissocie presque la température dépasse les 8000 K.

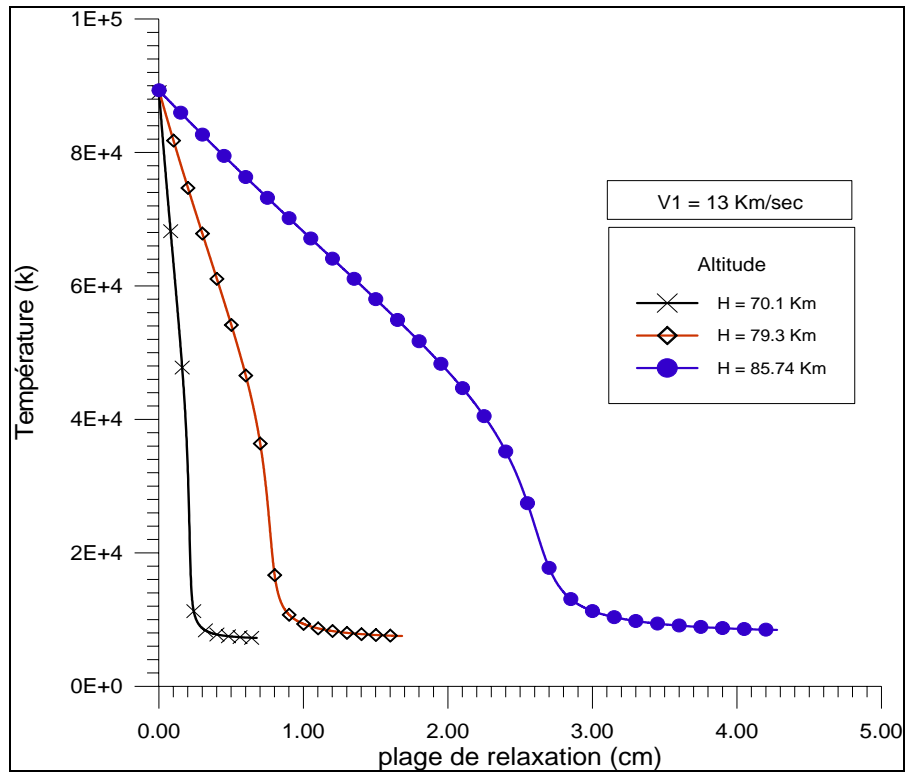


Figure 4.1 Variation de la température dans la plage de relaxation pour différentes altitudes à une vitesse de 13 Km/sec.

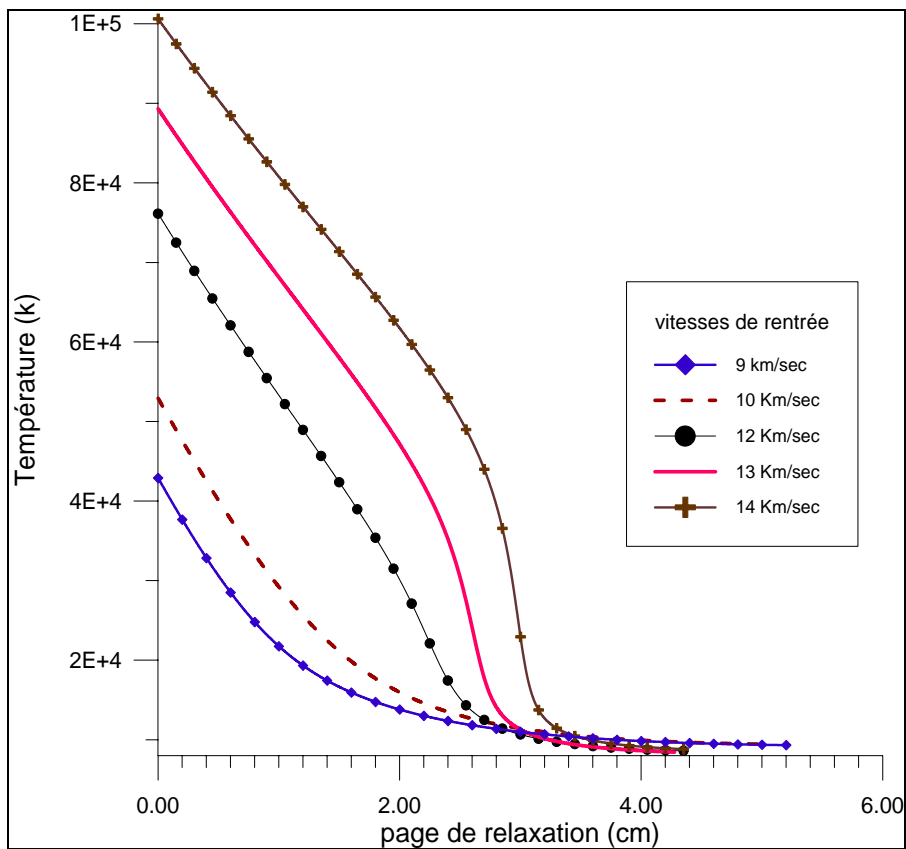


Figure 4.2 : Variation de la température dans la plage de relaxation pour différentes vitesses à une altitude de 85 km.

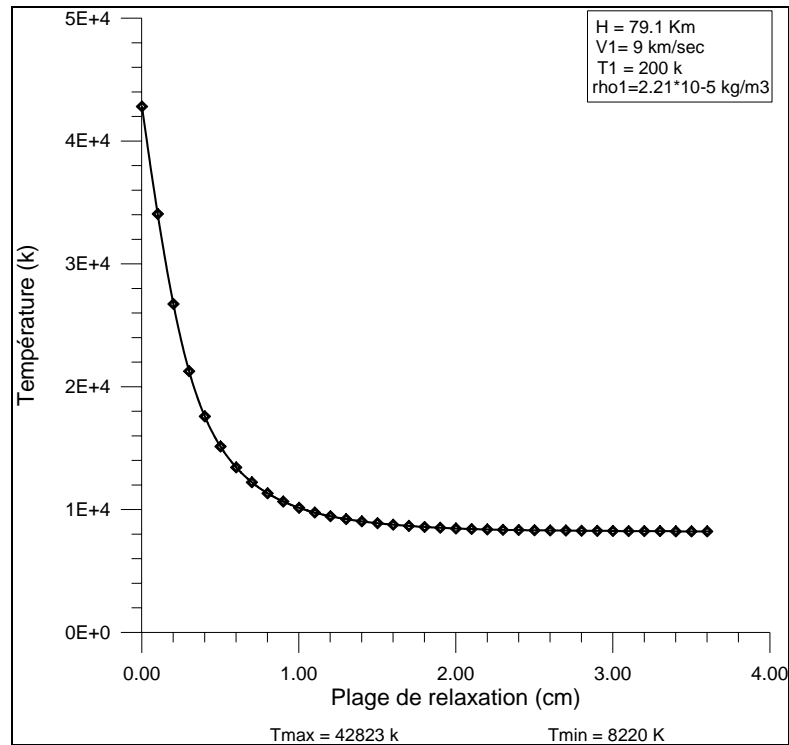


Figure 4.3 : Evolution de la dans la zone de relaxation pour une vitesse de 9 Km/sec à une altitude H = 79.1 Km

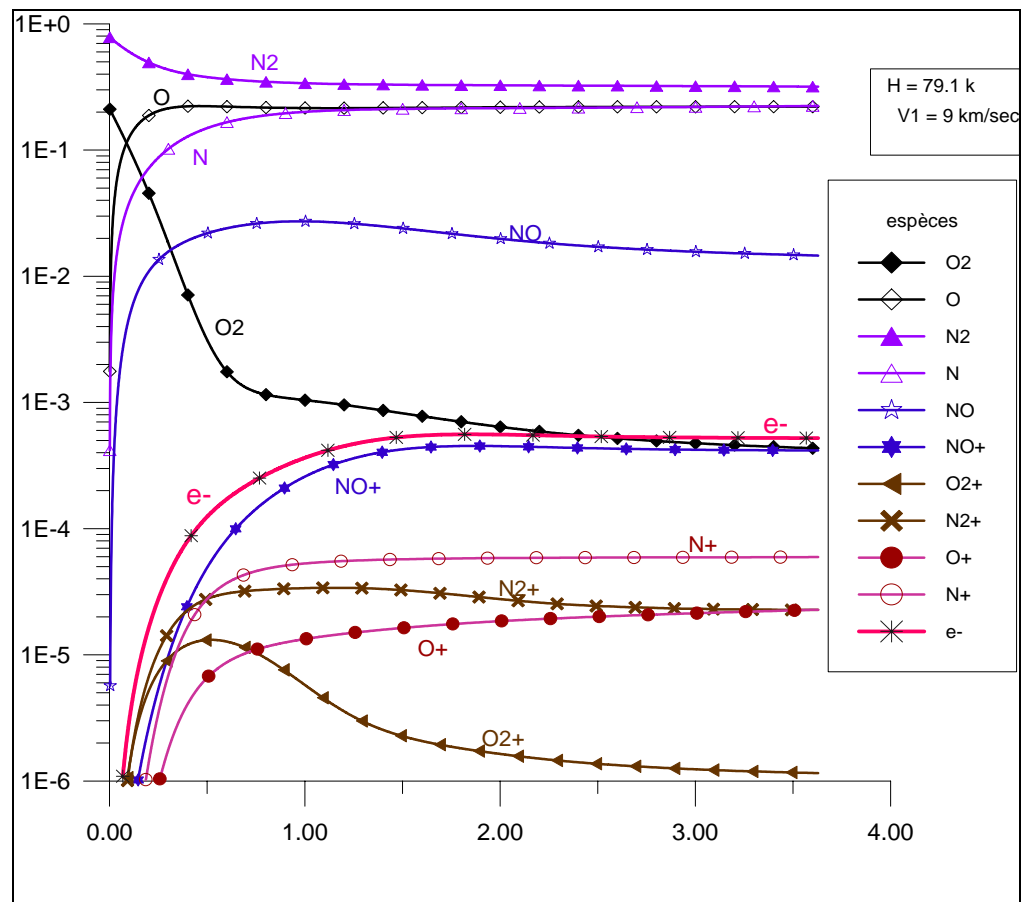


Figure 4.4 : Evolution des fractions molaire dans la zone de relaxation pour une vitesse de 9Km/sec à une altitude H = 79.1 Km



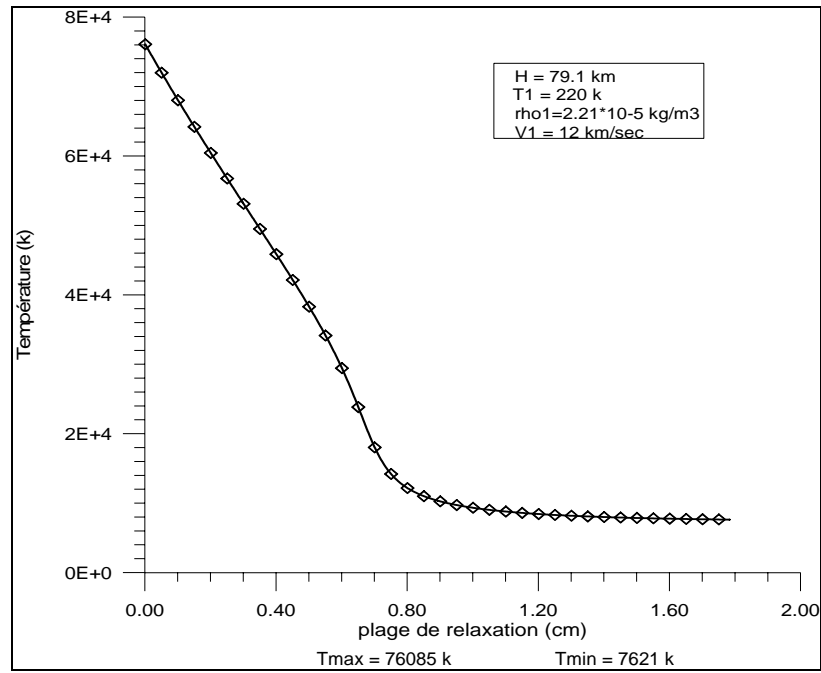


Figure 4.5 : Evolution de la dans la zone de relaxation pour une vitesse de 12 Km/sec à une altitude H = 79.1 Km

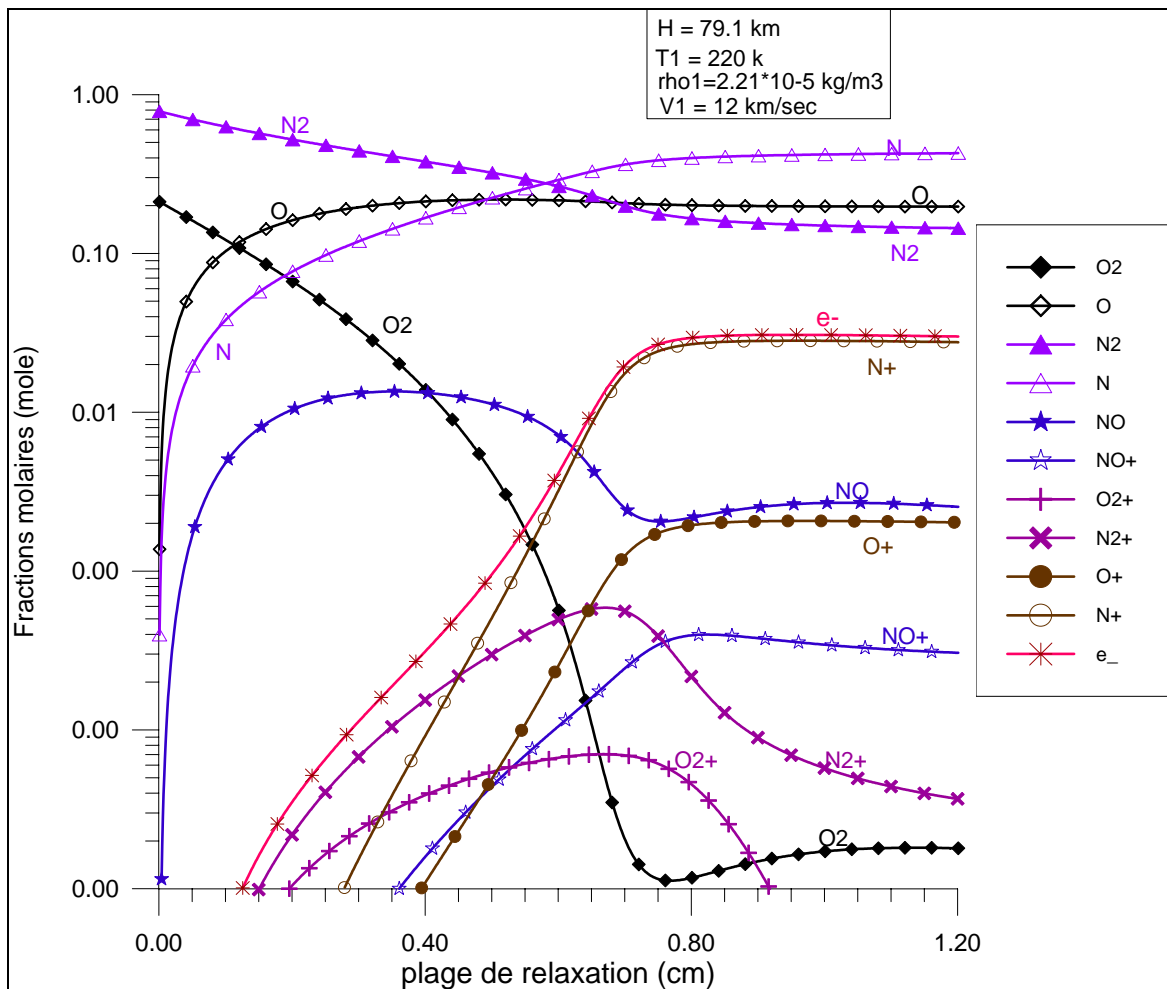


Figure 4.6 : Evolution des fractions molaire dans la zone de relaxation pour une vitesse de 12Km/sec à une altitude H = 79.1 Km

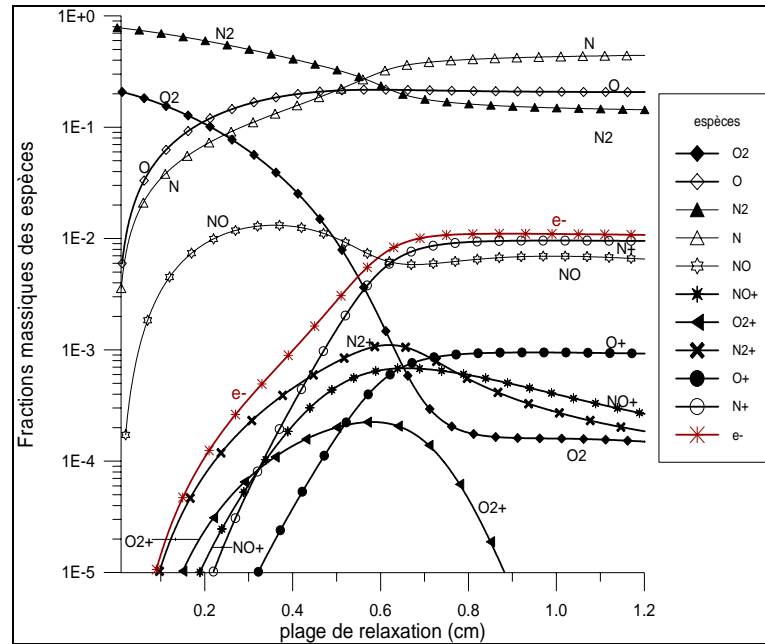


Figure 4.7.a. Evolution des fractions molaires obtenus par notre programme pour le cas de 31 réactions

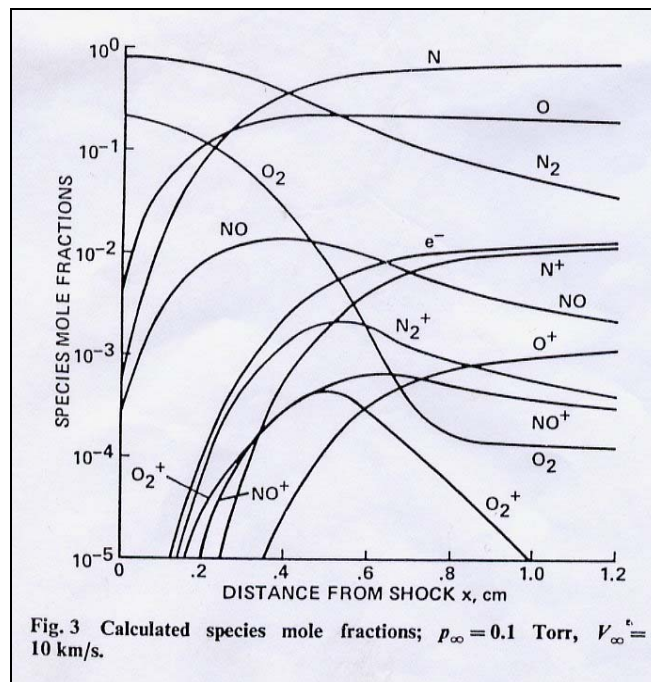


Fig. 3 Calculated species mole fractions;  $p_\infty = 0.1$  Torr,  $V_\infty = 10$  km/s.

Figure 4.7.b. Résultats donner par C. PARK [14]

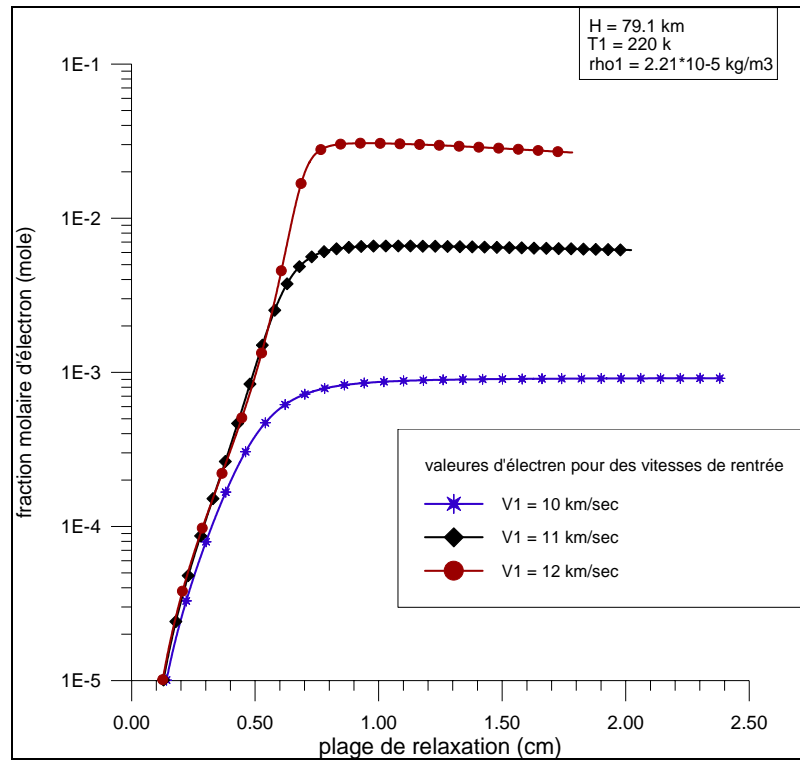


Figure 4.8: Variation de la concentration molaire des électrons dans la plage de relaxation pour trois vitesses d'entrée à une altitude de 79.1

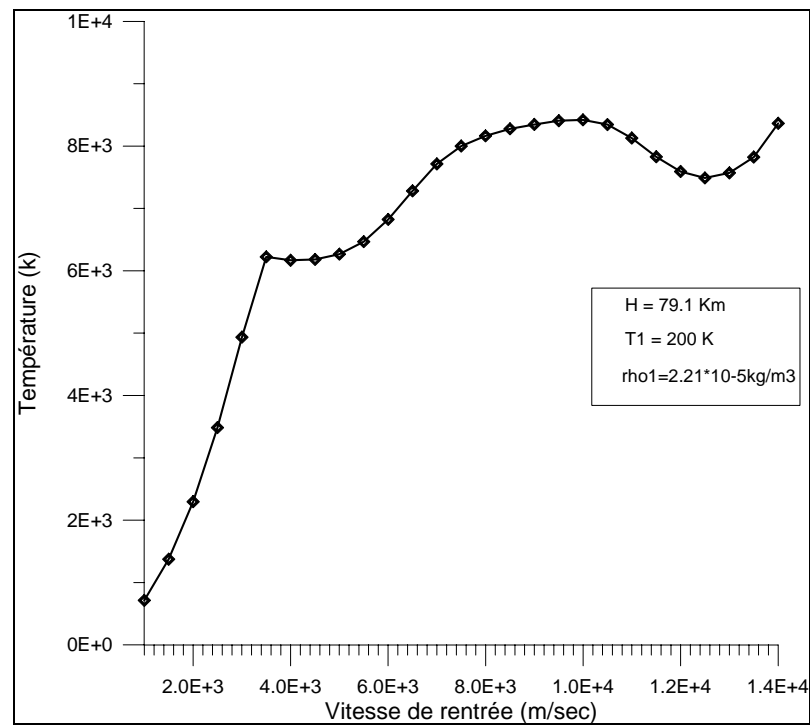


Figure 4.9. Evolution de la température d'équilibre après le choc en fonction de la vitesse d'entrée

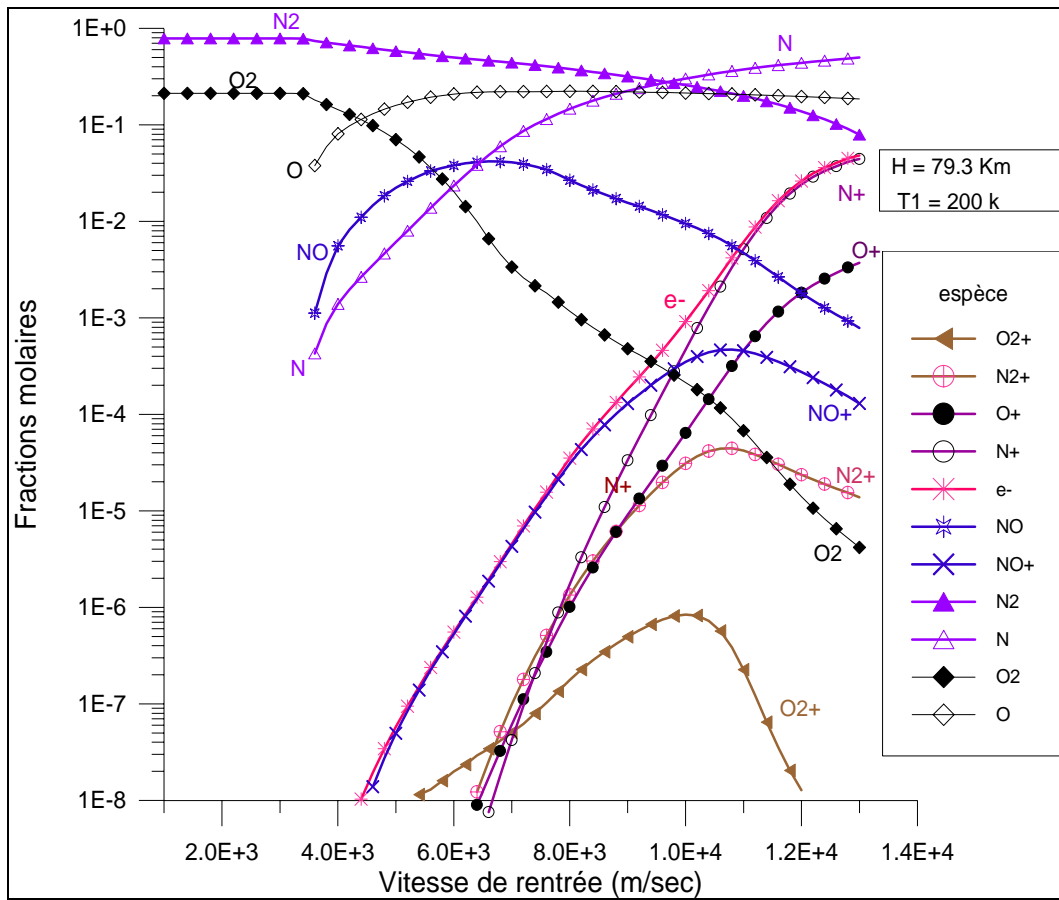


Figure 4.10. Evolution des fractions molaires en fonction de la vitesse d'entrée

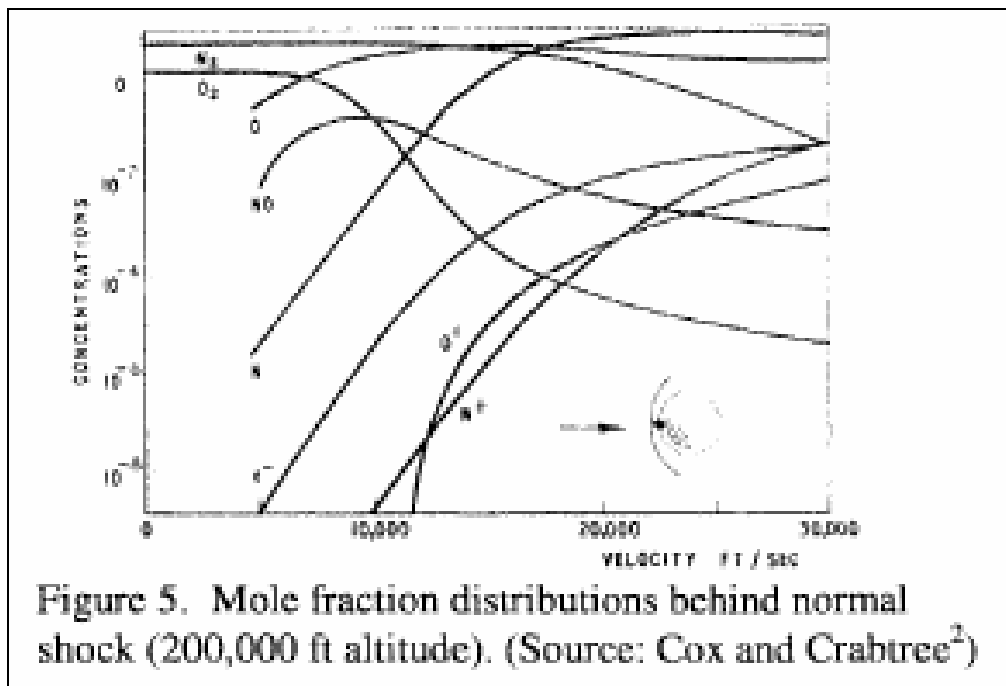


Figure 5. Mole fraction distributions behind normal shock (200,000 ft altitude). (Source: Cox and Crabtree<sup>3</sup>)

Figure 4.11: Résultats donnés par Endwell O. Daso présenter dans la référence [29]

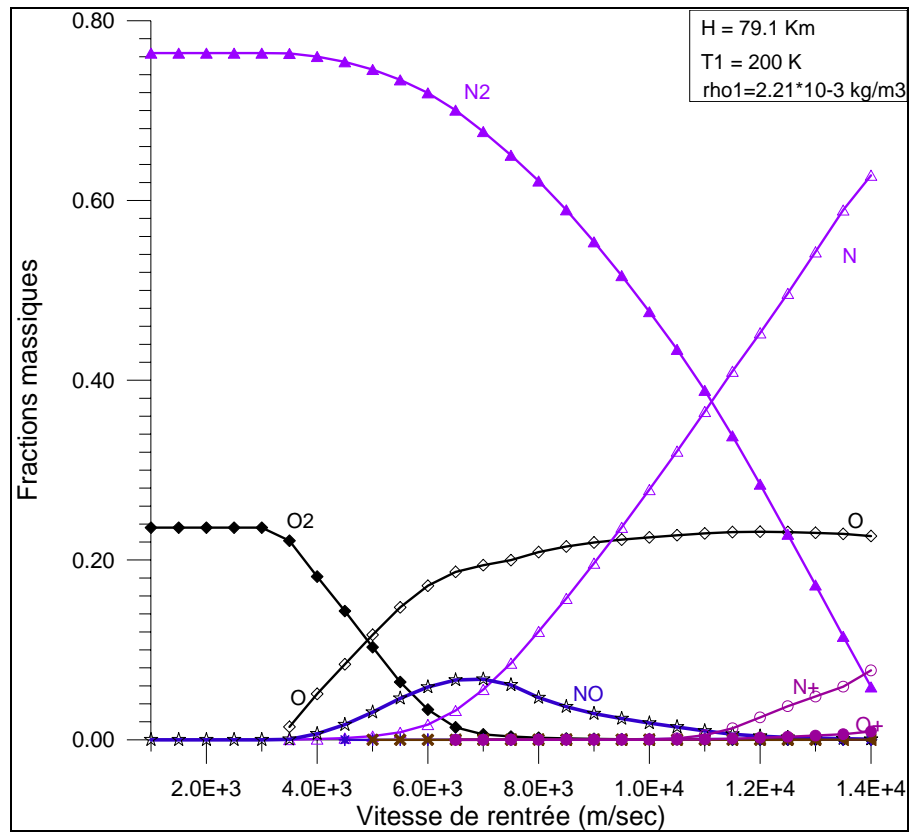


Figure 4.12. Evolution des fractions massiques en fonction de la vitesse d'entrée

## CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude était la simulation numérique des écoulements hypersoniques à travers une onde de choc. L'écoulement derrière le choc est non visqueux, monodimensionnel et réactif en déséquilibre chimique en tenant compte des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent dans la zone de relaxation comme la vibration, la dissociation des molécules et l'ionisation des atomes formés. La simulation numérique tient compte des vitesses des réactions. Par la suite, le calcul des paramètres de l'écoulement et les concentrations des différentes espèces chimiques se fait pas à pas en fonction du temps jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Il a été remarqué que plus la vitesse de l'engin est grande plus la température derrière le choc est grande et plus le degré d'ionisation est grand.

La stratégie numérique de la résolution utilisée consiste à discrétiser les équations d'Euler complétées par les équations cinétiques par la technique des différences finies du premier ordre dans l'espace. Le calcul s'arrête lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire il n'y a plus de production chimique, la température du mélange dans ce cas ne varie plus. C'est la plage de relaxation qui peut atteindre au maximum quelques centimètres.

Les résultats ont été comparés avec d'autres travaux récemment publiés dans la littérature spécialisée. Pratiquement il n'y a pas de grandes différences

Le programme de calcul a été testé pour plusieurs altitudes et plusieurs vitesses d'entrée :

Pour l'évolution de la température du mélange gazeux dans la plage de relaxation en fonction de l'altitude est fortement décroissante au début car les vitesses de réaction sont rapides, une grande partie de l'énergie thermique est utilisée pour provoquer la dissociation et l'ionisation. Après, et vu que la température diminue, les vitesses de réaction sont moins rapides et par conséquent on tend vers un état d'équilibre. On remarque que la longueur de la plage de relaxation varie proportionnellement avec

l'altitude, ce cas est justifié par la différence de pression suivant les altitudes. On sait qu'aux pressions élevées le gaz est très agité et le nombre de collisions est très grand ce qui favorise rapidement la dissociation et l'ionisation et par conséquent on arrive rapidement à l'état d'équilibre.

Parmi les phénomènes physico-chimiques qui se passent derrière un choc intense pour différents nombre de Mach de vol à une altitude constante, on constate la diminution de la température du gaz, la dissociation des molécules et l'ionisation des atomes. On observe la diminution des concentrations de l'oxygène  $O_2$  et de l'azote  $N_2$  de la valeur initiale (21%, 79%) à la valeur d'équilibre (0.1%, 50%). L'ionisation elle est présentée par 0.1 % d'électron, .07% de  $NO^+$ ,  $7 \cdot 10^{-5}$  de  $N^+$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$  de  $N_2^+$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  de  $O^+$  et  $2 \cdot 10^{-6}$  de  $O_2^+$ .

L'étude des écoulements réactifs est très intéressante actuellement car elle tient compte de l'effet de la température, ce qui change considérablement l'état de l'écoulement de point de vue aérodynamique, thermodynamique et chimique. Le gaz derrière le choc intense n'est plus considéré comme parfait et les résultats trouvés sont beaucoup différents par rapport au cas parfait.

Les résultats trouvés ont un grand intérêt chez les aérodynamiciens. La connaissance de la composition chimique du gaz donne une information sur le type des parois à utiliser pour protéger l'engin en vol et tout ce qui concerne l'état général de l'appareil.

Il est intéressant de faire une étude complète sur le nez de l'appareil en 2D ou en 3D mais ça prend plus de 4 années de recherche à fin de préparer un code de calcul traitant ce genre de problèmes.

## APPENDICE A

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$A_s$	: représente l'espèce $s$
$[A_s]$	: fraction molaire de l'espèce $A_s$ .
$atm$	: atmosphère
$B$	: constante de rotation.
$C$	:: la vitesse de la lumière
$C_{vt}$	: Chaleur molaire à volume constant de translation
$C_{pt}$	: Chaleur molaire à pression constante de translation
$C_{pi}$	: Chaleur spécifique de l'espèce $s$ à pression constante par unité de masse.
$C_{pm}$	: Chaleur spécifique du mélange
$C_{vr}$	: Chaleur molaire à volume constant de rotation
$C_{pr}$	: Chaleur molaire à pression constante de rotation
$C_p$	: Chaleur spécifique à pression constante
$C_v$	: Chaleur molaire à volume ou à pression constante
$Da$	: Nombre de Damköhler
$e^-$	: électron
$E$	:Energie totale
$E_i^t$	: Energie de translation
$E_t$	: Energie interne moyenne molaire de translation
$E_r$	: Energie de rotation
$E_r$	: Energie interne moyenne molaire de rotation
$E_v$	: Energie interne molaire de vibration
eV	: électovolt
$\vec{F}$	: flux convectif
$g_i$	: poids statistique des molécules
$h$	: la constante de Planck.
$H$	: altitude
$H_i$	: l'enthalpie d'arrêt
$H_t$	: Enthalpie molaire de translation
$h_s^0$	:: Enthalpie de formation de l'espèce $s$ .
$H_r$	: Enthalpie molaire de rotation
$I$	: Moment d'inertie de la molécule
$K_n$	: Nombre de Knudsen
$K$	: Constante de Boltzmann
$K_{f,r}$	: Constante de cinétique chimique directe (forward) pour la réaction $r$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}/\text{sec}$ )
$K_{b,r}$	: Constante de cinétique chimique inverse (backward) pour la réaction $r$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}/\text{sec}$ ) pour les réactions binaires, ( $\text{cm}^6/\text{mol}/\text{sec}$ ) pour les réactions ternaires
$K_{eq}$	: Constante d'équilibre
$L$	: longueur caractéristique de l'écoulement



$M_\infty$	: nombre de mach de l'écoulement a l'infini amont
$m$	: masse d'une molécule
$M_s$	: masse molaire de l'espèce $s$
$M_e$	: masse molaire d'électron
$M_m$	: masse molaire du mélange
$N$	: nombre de molécules
$n_s$	: nombre de moles de l'espèce $s$
$n$	: nombre de moles de mélange
$n_v^0$	: nombre d'oscillateurs ayant l'énergie $\varepsilon_v$ à l'équilibre
OCN	: Onde de choc normale
$Pa$	: Pascal
$P_s$	: pression partielle d'un gaz parfait de l'espèce $s$ dans le mélange
$Q$	: fonction de partition
$Q_{int}$	: fonction de partition interne
$R_L$	: nombre de Reynolds basé sur la longueur $L$
$r_s$	: la constante d'un gaz parfait de l'espèce $s$ dans le mélange
$r_m$	: constante du mélange
$T_\infty$	: température à l'infini amont
$t_c$	: le temps caractéristique lié à un mode d'énergie.
$t_{ct}$ et $t_{cr}$	: les temps caractéristiques de translation et de rotation
$t_{écoul}$	: le temps caractéristique de transit des particules dans une zone donnée de l'écoulement.
$t_{coll}$	: le temps caractéristique des collisions élastiques entre molécules
$V_\infty$	: Vitesse de rentrée atmosphérique de l'engin
$V$	: volume
$Y_s$	: fraction massique de l'espèce $s$
$\varepsilon_i$	: la valeur de l'énergie pour les différents niveaux.
$\varepsilon_v$	: niveaux d'énergie de vibration
$\gamma$	: rapport des chaleurs spécifiques.
$\lambda$	: le libre parcours moyen des molécules d'air a l'altitude
$\nu$	: nombre quantique de vibration
$\theta_t$	: température caractéristique de translation
$\theta_r$	: température caractéristique de rotation
$\theta_{vib}$	: température caractéristique de vibration.
$\rho_\infty$	: masse volumique à l'infini amont
$\rho_s$	: masse volumique de l'espèce $s$
$\rho_s$	: masse volumique d'électron
$\omega_{cs}$	: taux de production massique des espèces chimiques $s$
$\nu_{s,r}$ et $\nu''_{s,r}$	: coefficients stœchiométriques correspondant à la réaction $r$ et à l'espèce $s$
$\xi_s$	: fraction molaire de l'espèce $s$

## APPENDICE B

## B.1. Cinétique chimique

Le modèle cinétique défini ci-dessous est proposé par Chul Park. [28].

Réactions	Energie de réactions (kcal/mole)	C Cm <sup>3</sup> /mole. sec	n	Θd
Réactions de dissociation				
: O <sub>2</sub> + O ⇌ O + O + O	-117.98	8.25e+19	-1.00	59500
R <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> + N ⇌ O + O + N	-117.98	8.25e+19	-1.00	59500
R <sub>3</sub> : O <sub>2</sub> + NO ⇌ O + O + NO	-117.98	2.75e+19	-1.00	59500
R <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ O + O + O <sub>2</sub>	-117.98	2.75e+19	-1.00	59500
R <sub>5</sub> : O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ⇌ O + O + N <sub>2</sub>	-117.98	2.75e+19	-1.00	59500
R <sub>6</sub> : O <sub>2</sub> + O <sup>+</sup> ⇌ O + O + O <sup>+</sup>	-117.98	8.25e+19	-1.00	59500
R <sub>7</sub> : O <sub>2</sub> + N <sup>+</sup> ⇌ O + O + N <sup>+</sup>	-117.98	8.25e+19	-1.00	59500
R <sub>8</sub> : O <sub>2</sub> + NO <sup>+</sup> ⇌ O + O + NO <sup>+</sup>	-117.98	2.75e+19	-1.00	59500
R <sub>9</sub> : O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ O + O + O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-117.98	2.75e+19	-1.00	59500
R <sub>10</sub> : O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ O + O + N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-117.98	2.75e+19	-1.00	59500
R <sub>11</sub> : O <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> ⇌ O + O + e <sup>-</sup>	-117.98	1.32e+22	-1.00	59500
R <sub>12</sub> : N <sub>2</sub> + O ⇌ N + N + O	-225.00	1.11e+22	-1.60	131200
R <sub>13</sub> : N <sub>2</sub> + N ⇌ N + N + N	-225.00	1.11e+22	-1.60	131200
R <sub>14</sub> : N <sub>2</sub> + NO ⇌ N + N + NO	-225.00	3.70e+21	-1.60	131200
R <sub>15</sub> : N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ N + N + O <sub>2</sub>	-225.00	3.70e+21	-1.60	131200
R <sub>16</sub> : N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ⇌ N + N + N <sub>2</sub>	-225.00	3.70e+21	-1.60	131200
R <sub>17</sub> : N <sub>2</sub> + O <sup>+</sup> ⇌ N + N + O <sup>+</sup>	-225.00	1.11e+22	-1.60	131200
R <sub>18</sub> : N <sub>2</sub> + N <sup>+</sup> ⇌ N + N + N <sup>+</sup>	-225.00	1.11e+22	-1.60	131200
R <sub>19</sub> : N <sub>2</sub> + NO <sup>+</sup> ⇌ N + N + NO <sup>+</sup>	-225.00	3.70e+21	-1.60	131200
R <sub>20</sub> : N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ N + N + O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-225.00	3.70e+21	-1.60	131200
R <sub>21</sub> : N <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ N + N + N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-225.00	3.70e+21	-1.60	131200
R <sub>22</sub> : N <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> ⇌ N + N + e <sup>-</sup>	-225.00	1.11e+24	-1.60	131200
R <sub>23</sub> : NO + O ⇌ N + O + O	-150.00	4.60e+17	-0.50	75500
R <sub>24</sub> : NO + N ⇌ N + O + N	-150.00	4.60e+17	-0.50	75500
R <sub>25</sub> : NO + NO ⇌ N + O + NO	-150.00	2.30e+17	-0.50	75500
R <sub>26</sub> : NO + O <sub>2</sub> ⇌ N + O + O <sub>2</sub>	-150.00	2.30e+17	-0.50	75500
R <sub>27</sub> : NO + N <sub>2</sub> ⇌ N + O + N <sub>2</sub>	-150.00	2.30e+17	-0.50	75500
R <sub>28</sub> : NO + O <sup>+</sup> ⇌ N + O + O <sup>+</sup>	-150.00	4.60e+17	-0.50	75500
R <sub>29</sub> : NO + N <sup>+</sup> ⇌ N + O + N <sup>+</sup>	-150.00	4.60e+17	-0.50	75500
R <sub>30</sub> : NO + NO <sup>+</sup> ⇌ N + O + NO <sup>+</sup>	-150.00	2.30e+17	-0.50	75500
R <sub>31</sub> : NO + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ N + O + O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-150.00	2.30e+17	-0.50	75500
R <sub>32</sub> : NO + N <sub>2</sub> <sup>+</sup> ⇌ N + O + N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-150.00	2.30e+17	-0.50	75500
R <sub>33</sub> : NO + e <sup>-</sup> ⇌ N + O + e <sup>-</sup>	-150.00	7.360e+19	-0.50	75500

<i>Réactions associatives</i>				
$R_{34}: N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	-74.97	$3.18e+13$	0.10	37700
$R_{35}: NO + O \Leftrightarrow N + O_2$	-32.05	$7.360e+19$	1.29	19220
$R_{36}: O + O_2^+ \Leftrightarrow O_2 + O^+$	-32.05	$7.360e+19$	1.29	19220
$R_{37}: NO + O \Leftrightarrow N + O_2$	-32.05	$7.360e+19$	1.29	19220
$R_{38}: O + NO^+ \Leftrightarrow NO + O^+$	-101.34	$2.75e+13$	0.01	51000
$R_{39}: N_2 + O^+ \Leftrightarrow O + N_2^+$	-44.23	$6.33e+13$	-0.21	22200
$R_{40}: N + NO^+ \Leftrightarrow NO + N^+$	-121.51	$2.21e+15$	-0.02	61100
$R_{41}: O_2 + NO^+ \Leftrightarrow NO + O_2^+$	-64.46	$1.03e+16$	-0.17	32400
$R_{42}: N + NO^+ \Leftrightarrow NO + N^+$	-70.60	$1.70e+13$	0.40	35500
<i>Réactions d'ionisation associative</i>				
$R_{43}: N + O \Leftrightarrow NO^+ + e^-$	-63.69	$1.53e+11$	-0.37	32000
$R_{44}: O + O \Leftrightarrow O_2^+ + e^-$	-160.20	$3.85e+11$	0.49	80600
$R_{45}: N + N \Leftrightarrow N_2^+ + e^-$	-134.29	$1.79e+11$	0.77	67500
<i>électron impact d'ionisation</i>				
$R_{46}: O + e^- \Leftrightarrow O^+ + e^- + e^-$	-315.06	$3.90e+33$	-3.78	158500
$R_{47}: N + e^- \Leftrightarrow N^+ + e^- + e^-$	-335.23	$2.50e+34$	-3.82	168600

## B.2 Coefficients des constantes d'équilibre

Les constantes définies dans l'expression de la constante d'équilibre, qui apparaît dans l'expression de la constante inverse de la vitesse de réaction sont listées dans le tableau ci-dessous et la constante d'équilibre ( $k_{eq}$ ) est défini comme suit :

$$K_{eq}(T) = \exp(C_0 + C_1z + C_2z^2 + C_3z^3 + C_4z^4) \quad , \quad z = \frac{10000}{T}$$

Tableau B.2 : Coefficients des constantes d'équilibre

Réactions	$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
<i>Réactions de dissociation</i>					
$R_1 \rightarrow R_{11}: O_2 + m \Leftrightarrow O + O + m$	1.335	-4.127	-0.616	0.096	-0.005
$R_{12} \rightarrow R_{22}: N_2 + m \Leftrightarrow N + N + m$	3.898	-12.611	0.683	-0.118	0.006
$R_{22} \rightarrow R_{33}: NO + m \Leftrightarrow N + O + m$	1.549	-7.784	0.228	-0.043	0.002
<i>Reactions associative</i>					
$R_{34}: N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	2.349	-4.828	0.455	-0.075	0.004
$R_{35}: NO + O \Leftrightarrow N + O_2$	0.215	-3.657	0.843	-0.136	0.007
$R_{36}: O + O_2^+ \Leftrightarrow O_2 + O^+$	-0.411	-1.998	-0.002	0.005	0.000
$R_{37}: NO + O \Leftrightarrow N + O_2$	1.963	-3.116	0.692	-0.103	0.005
$R_{38}: O + NO^+ \Leftrightarrow NO + O^+$	1.705	-6.223	0.522	-0.090	0.005
$R_{39}: N_2 + O^+ \Leftrightarrow O + N_2^+$	2.391	-2.443	-0.080	0.027	-0.002
$R_{40}: N + NO^+ \Leftrightarrow NO + N^+$	2.132	-5.550	-0.249	0.041	-0.002
$R_{41}: O_2 + NO^+ \Leftrightarrow NO + O_2^+$	2.115	-4.225	0.524	-0.095	0.005
$R_{42}: N + NO^+ \Leftrightarrow NO + N^+$	1.746	-3.838	-0.013	0.013	-0.001
<i>Ionisations associative</i>					
$R_{43}: N + O \Leftrightarrow NO^+ + e^-$	-6.234	-5.536	0.494	-0.058	0.003
$R_{44}: O + O \Leftrightarrow O_2^+ + e^-$	-3.904	-13.418	1.861	-0.288	0.015
$R_{45}: N + N \Leftrightarrow N_2^+ + e^-$	-4.488	-9.374	0.481	-0.044	0.002
<i>électron impact d'ionisation</i>					
$R_{46}: O + e^- \Leftrightarrow O^+ + e^- + e^-$	-2.980	-19.534	1.244	-0.190	0.010
$R_{47}: N + e^- \Leftrightarrow N^+ + e^- + e^-$	-2.553	-18.870	0.472	-0.060	0.003

Réactions de dissociation ( $r=1$  à  $33$ ) , réactions d'échange ( $r=34$  à  $42$ ), réactions d'ionisation associative ( $r = 43$  à  $45$ ) et réactions d'ionisation ( $r = 46$  et  $47$ )

Avec  $m$  est le catalyseur des réaction de dissociation, il est un des espèces suivantes :  $O, N, NO, O_2, N_2, O^+, N^+, NO^+, O_2^+, N_2^+, e^-$ )

### B.3. Termes de production

Le modèle cinétique ainsi défini dans l'annexe A.1, met en œuvre onze espèces dont les termes de production chimiques se sont défini comme suit :

$$w_s = M_s \sum_r (v_{s,r}^n - v_{s,r}^b) J_r$$

avec

$$J_r = \left[ K_{f,r} \prod_s \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v_r} - K_{b,r} \prod_s \left[ \frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v_r} \right]$$

soit,

$$J_1 = \rho^2 \left[ k_{f1} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_O}{M_O} - k_{b1} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^3 \rho \right]$$

$$J_2 = \rho^2 \left[ k_{f2} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_N}{M_N} - k_{b2} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \rho \right]$$

$$J_3 = \rho^2 \left[ k_{f3} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{O^+}}{M_{O^+}} - k_{b3} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{O^+}}{M_{O^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_4 = \rho^2 \left[ k_{f4} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{N^+}}{M_{N^+}} - k_{b4} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{N^+}}{M_{N^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_5 = \rho^2 \left[ k_{f5} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} - k_{b5} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \rho \right]$$

$$J_6 = \rho^2 \left[ k_{f6} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} - k_{b6} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \right) \rho \right]$$

$$J_7 = \rho^2 \left[ k_{f7} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} - k_{b7} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} \right) \rho \right]$$

$$J_8 = \rho^2 \left[ k_{f8} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{NO^+}}{M_{NO^+}} - k_{b8} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{NO^+}}{M_{NO^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_9 = \rho^2 \left[ k_{f9} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} - k_{b9} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{10} = \rho^2 \left[ k_{f10} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} - k_{b10} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{11} = \rho^2 \left[ k_{f11} \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b9} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \rho \right]$$

$$J_{12} = \rho^2 \left[ k_{f12} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_O}{M_O} - k_{b12} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \rho \right]$$

$$J_{13} = \rho^2 \left[ k_{f13} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_N}{M_N} - k_{b13} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \rho \right]$$

$$J_{14} = \rho^2 \left[ k_{f14} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_O^+}{M_{O^+}} - k_{b14} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_O^+}{M_{O^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{15} = \rho^2 \left[ k_{f15} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_N^+}{M_{N^+}} - k_{b15} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_N^+}{M_{N^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{16} = \rho^2 \left[ k_{f16} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} - k_{b16} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \rho \right]$$

$$J_{17} = \rho^2 \left[ k_{f17} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} - k_{b17} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \right) \rho \right]$$

$$J_{18} = \rho^2 \left[ k_{f18} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} - k_{b18} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \right) \rho \right]$$

$$J_{19} = \rho^2 \left[ k_{f19} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO^+}} - k_{b19} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{20} = \rho^2 \left[ k_{f20} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2^+}} - k_{b20} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{21} = \rho^2 \left[ k_{f21} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2^+}} - k_{b21} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{22} = \rho^2 \left[ k_{f22} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b22} \left( \frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \rho \right]$$

$$J_{23} = \rho^2 \left[ k_{f23} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_O}{M_O} - k_{b23} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \rho \right]$$

$$J_{24} = \rho^2 \left[ k_{f24} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_N}{M_N} - k_{b24} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \rho \right]$$

$$J_{25} = \rho^2 \left[ k_{f25} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_O^+}{M_{O^+}} - k_{b25} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_O^+}{M_{O^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{26} = \rho^2 \left[ k_{f26} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_N^+}{M_{N^+}} - k_{b26} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_N^+}{M_{N^+}} \right) \rho \right]$$

$$J_{27} = \rho^2 \left[ k_{f27} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} - k_{b27} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \rho \right]$$

$$J_{28} = \rho^2 \left[ k_{f28} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} - k_{b28} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \right) \rho \right]$$

$$J_{29} = \rho^2 \left[ k_{f29} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} - k_{b29} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \right) \rho \right]$$

$$J_{30} = \rho^2 \left[ k_{f30} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} - k_{b30} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} \right) \rho \right]$$

$$J_{31} = \rho^2 \left[ k_{f31} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} - k_{b31} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} \right) \rho \right]$$

$$J_{32} = \rho^2 \left[ k_{f32} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} - k_{b32} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} \right) \rho \right]$$

$$J_{33} = \rho^2 \left[ k_{f33} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b33} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \rho \right]$$

$$J_{34} = \rho^2 \left[ k_{f34} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_O}{M_O} - k_{b34} \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \right]$$

$$J_{35} = \rho^2 \left[ k_{f35} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \frac{Y_O}{M_O} - k_{b35} \left( \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \right]$$

$$J_{36} = \rho^2 \left[ k_{f36} \frac{Y_O}{M_O} \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} - k_{b36} \left( \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \right) \left( \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} \right) \right]$$

$$J_{37} = \rho^2 \left[ k_{f37} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_N^+}{M_{N^+}} - k_{b37} \left( \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} \right) \left( \frac{Y_N}{M_N} \right) \right]$$

$$J_{38} = \rho^2 \left[ k_{f38} \frac{Y_O}{M_O} \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} - k_{b38} \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \left( \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} \right) \right]$$

$$J_{39} = \rho^2 \left[ k_{f39} \frac{Y_{N2}}{M_{N2}} \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} - k_{b39} \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \left( \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} \right) \right]$$

$$J_{40} = \rho^2 \left[ k_{f40} \frac{Y_N}{M_N} \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} - k_{b40} \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \left( \frac{Y_N^+}{M_N^+} \right) \right]$$

$$J_{41} = \rho^2 \left[ k_{f41} \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} - k_{b41} \left( \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \right) \left( \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} \right) \right]$$

$$J_{42} = \rho^2 \left[ k_{f42} \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} \frac{Y_N}{M_N} - k_{b42} \left( \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} \right) \left( \frac{Y_O}{M_O} \right) \right]$$

$$J_{43} = \rho^2 \left[ k_{f43} \frac{Y_O}{M_O} \frac{Y_N}{M_N} - k_{b43} \left( \frac{Y_{NO}^+}{M_{NO}^+} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \right]$$

$$J_{44} = \rho^2 \left[ k_{f44} \frac{Y_O}{M_O} \frac{Y_O}{M_O} - k_{b44} \left( \frac{Y_{O2}^+}{M_{O2}^+} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \right]$$

$$J_{45} = \rho^2 \left[ k_{f45} \frac{Y_N}{M_N} \frac{Y_N}{M_N} - k_{b45} \left( \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \right]$$

$$J_{46} = \rho^2 \left[ k_{f46} \frac{Y_O}{M_O} \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b46} \left( \frac{Y_O^+}{M_O^+} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \rho \right]$$

$$J_{47} = \rho^2 \left[ k_{f47} \frac{Y_N}{M_N} \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b47} \left( \frac{Y_N^+}{M_N^+} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \left( \frac{Y_{e^-}}{M_{e^-}} \right) \rho \right]$$

$$\omega_O = M_O [2 (J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5 + J_6 + J_7 + J_8 + J_9 + J_{10} + J_{11}) + J_{23} + J_{24} + J_{25} + J_{26} + J_{27} + J_{28} + J_{29} + J_{30} + J_{31} + J_{32} + J_{33} - J_{34} - J_{35} - J_{36} - J_{38} + J_{39} + J_{42} - J_{43} - 2 \times J_{44} - J_{46}]$$

$$\omega_N = M_N [2 (J_{12} + J_{13} + J_{14} + J_{15} + J_{16} + J_{17} + J_{18} + J_{19} + J_{20} + J_{21} + J_{22}) + J_{23} + J_{24} + J_{25} + J_{26} + J_{27} + J_{28} + J_{29} + J_{30} + J_{31} + J_{32} + J_{33} + J_{34} + J_{35} + J_{37} - J_{40} - J_{42} - J_{43} - 2 \times J_{45} - J_{47}]$$

$$\omega_{NO} = M_{NO} [-J_{23} - J_{24} - J_{25} - J_{26} - J_{27} - J_{28} - J_{29} - J_{30} - J_{31} - J_{32} - J_{33} + J_{34} - J_{35} + J_{38} + J_{40} + J_{41}]$$

$$\omega_{O2} = M_{O2} [-J_1 - J_2 - J_3 - J_4 - J_5 - J_6 - J_7 - J_8 - J_9 - J_{10} - J_{11} + J_{35} + J_{36} - J_{41}]$$

$$\omega_{N2} = M_{N2} [-J_{12} - J_{13} - J_{14} - J_{15} - J_{16} - J_{17} - J_{18} - J_{19} - J_{20} - J_{21} - J_{22} - J_{34} - J_{37} - J_{39}]$$

$$\omega_{O^+} = M_{O^+} [J_{36} + J_{38} - J_{39} + J_{46}]$$

$$\omega_{N^+} = M_{N^+} [-J_{37} + J_{40} + J_{47}]$$

$$\omega_{NO^+} = M_{NO^+} [-J_{38} - J_{40} - J_{41} - J_{42} + J_{43}]$$

$$\omega_{O2^+} = M_{O2^+} [-J_{36} + J_{41} + J_{44}]$$

$$\omega_{N2^+} = M_{N2^+} [J_{37} + J_{39} + J_{42} + J_{45}]$$

$$\omega_{e^-} = M_{e^-} [J_{43} + J_{44} + J_{45} + J_{46} + J_{47}]$$



## REFERENCE

1. Kossi KOFFI-KPANTE. « Etude des phénomènes de déséquilibre thermochimique dans la couche de choc radiative de l'atmosphère simulée de TITAN »  
Thèse Doctorat de L'université de Provence (AIX-MARSEILLE I) 11 Janvier 1996
2. R.C. Millikan and D.R. White. « Systematics of Vibrational Relaxation. The Journal of Chemical Physics », 39(12) :3209-3213, 1963.
2. J. A. DESIDERI, LOULA FEZOUI, Nathalie GLINSKY « Numerical Computation of the Chemical Dissociation and Relaxation Phenomena Behind a Detached Strong Shock »  
INRIA Rapports de recherche N° 774, Décembre 1987
3. Y. Burtschell. « Performances, dimensionnement et simulation numérique d'une soufflerie hypersonique à choc réfléchi à piston libre ». Thèse de Doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), Spécialité énergétique, Octobre 1990.
5. David A. Throckmorton « Orbiter Experiments (OEX) Aerothermodynamics Symposium» NASA Conference Publication 3248, Part1. April 1995.
6. A. D. YOUNG. « Progress in Aerospace sciences An International Review journal »  
Pergamon Press Oxford · New York · Seoul · Tokyo. Volume 30 Number 2 1994.
7. Robert B. Greendyke, ViGYAN, Inc. Hampton, VA 23666 and Peter A. Gnoffo  
«Convective and Radiative Heating for Vehicle Return from the Moon and Mars» NASA Langley Research Center Hampton, VA 23681-0001
8. Casaregola Cosmo. « Thermochemical Nonequilibrium boundary layers ». July 2004
9. Arnal D. « Laminar-Turbulent transition problems in supersonic and Hypersonic flows»,  
AGARD Rep. 761, 1988.
10. Nadir. Bekka. « Approche numérique des couches limite hypersoniques » Thèse de magister 2000. IAB.
11. C. Stemmer and N. N. Mansour. « DNS of transition in hypersonic boundary-layer flows including high-temperature gaz effects » Center for Turbulence Research annual research Briefs 2001
12. André L. JAUMOTTE « Choc et ondes de choc » Tome II applications techniques  
Paris 1373
13. Cyril GODART, Maria Vittoria SALVETTI, Jean-Antoine DESIDERI. « Etude numérique de modèles thermochimiques couplés pour les écoulements hypersoniques eulériens » Programme 6, Projet SINUS. Rapport de recherche n° 2448 | décembre 1994

14. Chul Park\*. « Assessment of Two- Temperature Kinetic Model for Ionizing Air » NASA Ames Research Center, Moffett Field, California. JULY 1989
15. R. Brun. « Transport Properties in Reactive Gaz Flows ». AIAA Paper, (88-2655), 1988.
16. R. Abgrall, J.A. Désidéri, R. Glowinski, M. Millet, J. Périaux, Springer-Verlag Publisher. « Hypersonic flow for reentry problems ». Vol.III.1992.
17. Eldem, C. « Couches limites hypersoniques avec effet de dissociation ». Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, N° 9, Décembre 1987, Toulouse, France.
18. Perrel, F. Simulation numérique d'écoulements hypersoniques visqueux en déséquilibre chimique. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, N° 77, octobre 1991, Toulouse, France.
19. Flament, C. Ecoulements de fluides visqueux en déséquilibre chimique et vibrationnel: modélisation, applications internes et externes. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1990, France.
20. R. Brun. « Transport et relaxation dans les écoulements gazeux ». Masson, 1986.
- 21 W.D. Breshears and P.F. Bird. « Effect of Oxygen Atoms on the vibrational relaxation of Nitrogen ». The Journal of Chemical Physics, 48(10), 1968.
22. Chul Park. « On Convergence of Computation of Reacting Flows » Ed. AIAA-85-0247
23. Henri-Marie Damevin and Klaus A. Hoffmann « Numerical Magnetogasdynamics Chemically Reacting Flows » Department of Aerospace Engineerng Wichita state University Anaheim, California 11-14 June 2001 AIAA 2001-2746
24. R. Brun. « Processus Physico-Chimiques dans les écoulements hypersoniques ». 9<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, metz, France, Septembre 1989.
25. Rémi ABGRALL, LOULA FEZOUI, Jean TALANDIER « AN Extension of Osher's Riemann Solver For Chemical and Vibrational non Equilibrium Gaz Flows » Programme 7 Mai 1990, INRIA Centre de Sophia Antipolis 2004, VALBONNE France
26. I.L. RYHMING. « Dynamique de fluide » Ed. Masson, Paris, 1971-1973
27. Rabah Haoui, Abderrahmane Gahmousse, David Zeitoun « Ecoulement hors d'équilibre chimique et vibrationnel dans une tuyère hypersonique Axisymétrique »
28. F.Thivet et B. Laboudigue. « Introduction à la Modélisation des Ecoulements Hypersoniques ». Ecole de Printemps de Mécanique des Fluides Numérique, Aussois, 1991.
29. Endwell O. Daso, Isaiah M. Blankson, Dale K. Ota, S. V. Ramakrishnan «Aerothermal Analysis of Hypersonic Flows Using Generalized Thermo-Fluid Dynamic Equations » 35th AIAA Thermophysics Conference 11-14 June, 2001 / Anaheim, CA, AIAA 2001-2902



Figure.2.12: Variation des constantes de la cinétique chimique directes des réactions d'électron impact d'ionisation en fonction de la température pour le modèle de Park.	59
Figure.2.13: Chaleur spécifique du mélange à l'équilibre, sous une pression de $10^{-2}$ Atm.	59
Figure.2.14: Rapport des chaleurs spécifiques du mélange.	60
Figure. 3.1 : Variation de la température après un choc fort.	74
Figure. 4.1 : Variation de la température pour différentes altitudes à la vitesse de 13 Km/s.	88
Figure. 4.2 : Variation de la température pour différentes vitesses à l'altitude de 85 Km/s.	88
Figure.4.3 : Evolution de la Température dans la zone de relaxation pour une vitesse de 9 Km/s à une altitude de 79.1 Km.	89
Figure.4.4 : Evolution des fractions molaire dans la zone de relaxation pour une vitesse de 9Km/sec à une altitude de 79.1 Km.	89
Figure.4.5 : Evolution de la Température dans la zone de relaxation pour une vitesse de 12 Km/sec à une altitude de 79.1 Km.	90
Figure.4.6 : Evolution des fractions molaire dans la zone de relaxation pour une vitesse de 12Km/sec à une altitude de 79.1 Km.	90
Figure.4.7.a : Evolution des fractions molaires obtenus par notre programme pour le cas de 31 réactions.	91
Figure.4.7.b : Résultats donnés par C. PARK [29].	91
Figure.4.8: Variation de la concentration molaire des électrons dans la plage de relaxation pour trois vitesses d'entrée à une altitude de 79.1.	92
Figure.4.9 : Evolution de la température d'équilibre après le choc en fonction de la vitesse d'entrée.	92
Figure.4.10: Evolution des fractions molaires en fonction de la vitesse d'entrée.	93
Figure.4.11: Résultats présentés dans la référence [27].	93
Figure.4.12: Evolution des fractions massiques en fonction de la vitesse d'entrée.	94
Tableau.1.1: Trajectoire de la rentrée de la navette spatiale (VOL- STS-2.).	13
Tableau.1.2 : Trajectoire de la rentrée de retour de la Lune et de Mars.	14
Tableau.2.1 : Modèle Cinétique.	49
Tableau.3.1 : Température caractéristique de vibration.	70