

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

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

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Aéronautique

**CHOIX D'UN FACTEUR DE COUPLAGE VIBRATION-
DISSOCIATION DANS UN ECOULEMENT A HAUTE
TEMPERATURE DERRIERE UNE ONDE DE CHOC NORMALE**

Par

Mabrouk BENCHIKH

Devant le jury composé de :

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

Blida, Avril 2006

RESUME

Dans le cadre des phénomènes qui interviennent à l'aval d'une onde de choc normale, on présente dans cette étude la relaxation de vibration et de dissociation des espèces constituant le mélange d'air à température élevée. On s'intéresse en particulier au choix du facteur de couplage entre la vibration et la dissociation traduisant l'influence du déséquilibre vibrationnel sur la dissociation. Pour ce faire, on étudie l'effet de la vibration sur la cinétique chimique et l'influence des phénomènes chimiques sur la relaxation vibrationnelle (couplage CVD et couplage CVDV). Les résultats trouvés sont en accord avec les corrélations expérimentales de PARK.

ABSTRACT

As part of the non equilibrium phenomena which occur behind a shock wave, this thesis presents the vibrational relaxation and the dissociation for the different species of air mixture in high temperature. In particular, we interest to choose the magnitude of vibration and dissociation characteristic times. For this purpose, the study focuses on the coupling between chemical and vibrational phenomena (CVD and CVDV coupling). For different models using in this study, the results present a good agreement with semi empirical correlation of PARK.

ملخص

في إطار المظاهر المختلفة لسيلان معين بعد موجة صدم مستقيمة، قمنا في هذا البحث بدراسة الاسترخاء الاهتزازي والتفكك لجزيئات الهواء، في سرعة ودرجة حرارة عاليتين. وبالخصوص، دراستنا اهتمت في اختيار معامل الارتباط بين الاهتزاز والتفكك المتمثل في مدى تأثير عدم التوازن الاهتزازي على التفكك لتلك الجزيئات. من اجل هذا، قمنا بدراسة مفعول الاهتزاز الجزيئي على درجة التفاعل الكيميائي. وكذا تأثير هذا الأخير على الاسترخاء الاهتزازي. النتائج المحصل عليها بعد تطبيق بعض الطرق المخصصة للدراسة سواء كانت نظرية أو تجريبية، تبين أن بعضها توافقي نسبياً بطريقة "بارك" التي تعتبر رائدة في الميدان التجريبي.

REMERCIEMENTS

Le travail qui fait l'objet de cette étude a été effectué au département d'Aéronautique de l'Université SAAD DAHLAB à Blida.

La direction de ma thèse a été assurée par monsieur HAOUI Rabah, maître de conférences à l'institut de Génie Mécanique de l'Université Houari Boumediene des sciences et de la technologie. Je tiens à le remercier vivement d'avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, j'exprime ma très profonde reconnaissance pour l'aide constante qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, son appui scientifique et ses précieux conseils lors de nombreuses discussions que nous avons partagées.

Je remercie également les membres de Jury, monsieur REZOUG Tahar ,maître de conférences au département d'Aéronautique, monsieur T.ZEBBICH, chargé de cours au même département et à leur tête monsieur le président du Jury S.BOUKRAA, professeur à l'Université de Blida, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à ma formation, du primaire à l'Université.

Je ne saurait terminer ces remerciements sans y associer mes collègues au sein du département d'Aéronautique (les promotions 2003, 2004 et 2005), tous le personnel de l'institut, en particulier Mr BERGUEL Saïd, chef de département, M^{me} Dalila ; la responsable du centre de calcul de PGRS, Djalel, M.LAGHA et A.BECHRI pour leur appui constant.

Enfin, j'adresse un grand MERCI à ma famille et tous mes amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant mes études.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1	Différents modes de stockage d'énergie.	16
Figure 2	Echange V-V Résonnant.	20
Figure 3	Niveaux d'énergie pour un oscillateur harmonique	26
Figure 4	Evolution de l'énergie de vibration de O_2 , N_2 et NO Par rapport à l'énergie interne en %.	28
Figure 5	Evolution de la chaleur spécifique de vibration de O_2 , N_2 et NO .	29
Figure 6	Carte de visualisation de rentrée d'orbite d'un véhicule aérospatial suivant les hauteurs et les vitesses correspondantes et les différents milieux correspondants aux différents modes d'énergie à un nombre de mach donné.	32
Figure 7	Type de l'écoulement de rentrée d'un Véhicule aérospatiale suivant les hauteurs et les vitesses correspondantes à un nombre de MACH donné.	33
Figure 8	Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.	52
Figure 9	Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.	52
Figure 10	Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.	53
Figure 11	Temps de relaxation vibrationnelle.	53
Figure 12	Chaleur spécifique du mélange à l'équilibre, sous une pression de 10^{-2} atm.	54
Figure 13	Choc droit et volume de contrôle.	55
Figure 14	Schéma illustrant l'interprétation géométrique des formules des différences et l'approximation faite en remplaçant la dérivée $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$ par l'une de ces formules. On remplace la "tangente" par la "sécante".	59
Figure 15	Maillage 1-D.	61

Figure 16	Evolution des températures de trans-rotation et vibration de l'oxygène et de l'azote pour le nombre de MACH amont $Ma = 19$.	68
Figure 17	Evolution des températures de trans-rotation et vibration de l'oxygène et de l'azote pour le nombre de MACH amont $Ma = 25$.	68
Figure 18	Evolution des fractions massiques des cinq espèces pour le nombre de MACH amont $Ma = 19$.	69
Figure 19	Evolution des fractions massiques des cinq espèces pour le nombre de MACH amont $Ma = 25$.	69
Figure 20	Evolution des fractions massiques de O_2 , O et NO pour le nombre de MACH amont $Ma = 19$.	70
Figure 21	Evolution des fractions massiques de O_2 , O et NO pour le nombre de MACH amont $Ma = 25$.	70
Figure 22	Evolution de la pression en aval du choc pour les conditions d'entrée H1 (MACH amont $Ma = 19$).	71
Figure 23	Evolution de la masse volumique en aval du choc pour les conditions d'entrée H1 (MACH amont $Ma = 19$).	71
Figure 24	Evolution de la vitesse en aval du choc pour les conditions d'entrée H1 (MACH amont $Ma = 19$).	72
Figure 25	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modèles à $Ma=19$.	90
Figure 26	Evolution de la température de vibration de O_2 pour les différents modèles à $Ma=19$.	91
Figure 27	Evolution de la température de vibration de N_2 pour les différents modèles à $Ma=19$.	91
Figure 28	Evolution de la fraction massique de l'oxygène monoatomique pour les différents modèles à $Ma=19$.	92
Figure 29	Evolution de la fraction massique de monoxyde d'azote pour les différents modèles à $Ma=19$.	92
Figure 30	Evolution de la fraction massique de l'azote pour les différents modèles à $Ma=19$.	93
Figure 31	Constante de dissociation de l'oxygène de la réaction (r 1) pour les différents modèles à $Ma=19$.	93

Figure 32	Evolution du facteur de couplage de l'oxygène pour les différents modèles à Ma=19.	94
Figure 33	Constante de dissociation de l'azote de la réaction (r 6) pour les différents modèles à Ma=19.	94
Figure 34	Constante de dissociation de l'azote de la réaction (r 6) sans le modèle de Losev à Ma=19.	95
Figure 35	Evolution du facteur de couplage de l'azote pour les différents modèles à Ma=19.	95
Figure 36	Evolution du facteur de couplage de l'azote sans le modèle de LOSEV à Ma=19.	96
Figure 37	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modèles à Ma=25.	96
Figure 38	Evolution de la température de vibration de O2 pour les différents modèles à Ma=25.	97
Figure 39	Evolution de la température de vibration de N2 pour les différents modèles à Ma=25.	97
Figure 40	Evolution de la fraction massique de l'oxygène monoatomique pour les différents modèles à Ma=25.	98
Figure 41	Evolution de la fraction massique de monoxyde d'azote pour les différents modèles à Ma=25.	98
Figure 42	Evolution de la fraction massique de l'azote pour les différents modèles à Ma=25.	99
Figure 43	Constante de dissociation de l'oxygène de la réaction (r 1) pour les différents modèles à Ma=25.	99
Figure 44	Evolution du facteur de couplage de l'oxygène pour les différents modèles à Ma=25.	100
Figure 45	Constante de dissociation de l'azote (r 6) pour les différents modèles à Ma=25.	100
Figure 46	Evolution du facteur de couplage de l'azote pour les différents modèles à Ma=25.	101

Tableau 1	Réactions de dissociation ($r = 1$ à 15) et d'échange ($r = 16$ et 17)($M = O_2, N_2, NO, O, N$).	41
Tableau 2	Caractéristiques des six points typiques de la trajectoire de rentrée estimée de l'avion spatial HERMES.	56
Tableau 3	les valeurs de α_r pour l'azote et l'oxygène.	80
Tableau 4	Constantes directes (modèle de PARK).	117
Tableau 5	Constantes directes (modèle de GARDINER).	118
Tableau 6	Constantes d'équilibre	119

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	2
TABLES DES MATIERES	3
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	5
INTRODUCTION	9
1. MODELES D'INTERACTION, PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET FONCTIONS DE PARTITIONS A HAUTES TEMPERATURES	15
1.1 Introduction	15
1.2 Les différents modes de stockage de l'énergie	15
1.3 Hypothèses sur l'écoulement	17
1.4 Différents modèles d'interaction entre deux molécules diatomiques	18
1.5 Modélisation des propriétés thermodynamiques	20
1.6 Résultats et commentaires	28
1.7 Conclusion	30
2. MODELISATION MATHEMATIQUE ET PHYSIQUE D'UN ECOULEMENT EN DESEQUILIBRE THERMOCHIMIQUE	31
2.1 Introduction	31
2.2 Généralité	31
2.3 Phénomènes physico-chimiques en hypersonique	32
2.4 Modélisation Mathématique et Physique	36
2.5 Modélisation des termes sources	40
2.6 Temps de relaxation de vibration	45
2.7 Equation d'état	49
2.8 Equilibre chimique	49
2.9 Enthalpie et chaleurs spécifiques	50
2.10 Résultats et commentaires	51
2.11 Conclusion	54
3. APPLICATION POUR UN ECOULEMENT DERRIERE UNE ONDE DE CHOC DROITE	55
3.1 Introduction	55
3.2 Paramètres Macroscopiques Sur le Front du Choc	57
3.3 Système d'équations différentielles	58
3.4 Résolution numérique	58
3.5 Résultats et commentaires	66
3.6 Conclusion	72

4. COUPLAGE VIBRATION-DESSOCIATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS	73
4.1 Introduction	73
4.2 Différentes méthode d'étude du couplage vibration-dissociation (CVD)	73
4.3 Influence de la chimie sur la vibration (CVDV)	84
4.4 Résultats et Interprétation	86
4.5 Conclusion	101
CONCLUSION	102
APPENDICE	104
A. Liste des symboles et des abréviations	104
B. Calcul des fonctions de partitions de molécules gazeuses	108
C. Explication du calcul de W_{C_s}	115
D. Calcul des constantes (C, n, C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄)	117
REFERENCES	120

INTRODUCTION

L'Aérodynamique hypersonique a connu une période d'intense développement dans les années cinquante jusqu'au début des années soixante avant d'entrer dans une période d'inactivité presque totale entre la fin des années soixante et le début des années soixante-dix. Il faudra attendre le début des années quatre-vingt pour que redémarrent les recherches dans ce domaine. Depuis cette date, avec l'apparition de calculateurs puissants et le développement du domaine de simulation numérique qui s'ajoutent aux études théoriques et expérimentales ; les recherches dans ce domaine n'a pas cessé de se développer.

Très vite, on a constaté que l'Aérodynamique hypersonique était différente de l'Aérodynamique supersonique classique. On définit souvent le régime hypersonique comme étant le régime d'écoulement à grand nombre de Mach. Pour la haute atmosphère terrestre ou pour la plus grande partie de l'atmosphère des étoiles géantes (gaz de faible densité), la transition entre les domaines supersonique et hypersonique intervient autour d'un nombre de Mach de 5 tandis qu'il est nettement supérieur (30 à 40) au niveau de la mer.

L'étude des écoulements en régime hypersonique implique non seulement la connaissance de l'Aérodynamique, mais aussi celle d'éléments thermodynamiques à haute température et de chimie, suivant VAN KARMAN, ce domaine appartient à l'Aérothermochimie.

Il apparaît dans ce type d'écoulement un certain nombre de phénomènes qui restaient négligeables en régime supersonique. Ces phénomènes peuvent apparaître séparément mais sont tous caractéristiques du régime hypersonique. Parmi ces phénomènes, les chocs **hypersoniques**. On rencontre ce type de choc dans nombreuses situations astrophysiques et terrestres dès que le régime d'écoulement devient assez rapide comme par exemple la rentrée atmosphérique de véhicules spatiaux.

Dans la phase la plus critique de la rentrée atmosphérique des engins spatiaux, la vitesse est de l'ordre de plusieurs dizaines de fois la vitesse du son. Le domaine le plus critique d'une trajectoire typique sur le plan thermique, correspond à des altitudes comprises entre 80 Km et 50 Km et pour des vitesses respectives correspondantes à des nombres de Mach compris entre 25 et 10.

Il se forme une onde de choc intense autour de ces engins à l'origine d'importants transferts énergétiques et notamment un transfert d'énergie cinétique en énergie thermique provoquant de nombreux phénomènes physico-chimique assez complexe et un accroissement brutal d'énergie interne de l'écoulement. La température correspondante peut être suffisamment élevée (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de degrés kelvin), non seulement pour exciter les niveaux vibrationnels et électronique mais également pour provoquer la dissociation, l'ionisation et la formation de nouveaux composants chimiques.

Cet accroissement de l'énergie interne 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 de l'énergie qui s'effectuera grâce aux collisions entre particules et aux températures très élevées.

Une zone de relaxation vers l'équilibre final apparaîtra donc en aval d'un choc intense qui se produit dans un écoulement à haute enthalpie, 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 gain d'énergie entraîne une élévation brusque de la température du mélange et un déséquilibre dans la répartition des énergies internes des espèces.

L'énergie des atomes est répartie entre les modes translation et électronique. A ces deux contributions, s'ajoutent pour les molécules les modes de rotation et de vibration. Pour qu'une contribution énergétique d'une espèce retrouve l'équilibre, il faut qu'un certain nombre de collisions particulières se produisent pour assurer des échanges énergétiques suffisants. Pour les modes de translation et de rotation, l'équilibre étant atteint après quelques collisions seulement. En fait, les énergies de translation et rotation des différents composants sont équilibrées à une température commune, immédiatement en aval du choc. L'excitation en vibration, celles des niveaux électroniques ainsi que les modifications de composition résultant de réactions chimiques ne seront complètement accomplies qu'après des milliers de collisions, de sorte que ces processus intéresseront une zone de relaxation relativement étendue en aval de l'onde de choc proprement dite. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est du même ordre de grandeur que le temps de l'écoulement. A travers le choc, l'écoulement reste figé, c'est à dire que la composition chimique du mélange ne varie pas, puis suite à l'augmentation de la température, le mélange va se retrouver en aval du choc en déséquilibre vibrationnel qu'est donné par l'expression de

L.TELLER [1] et en déséquilibre chimique. Les molécules vont commencer à vibrer et après un certain seuil, les liaisons des molécules vont se rompre et libérer des atomes. Si la température est suffisante, des électrons vont pouvoir se libérer des orbites périphériques des particules et se mouvoir librement dans le mélange.

L'étude de la zone de relaxation requiert, tout d'abord, la détermination des paramètres de l'écoulement à l'entrée de cette zone, c'est à dire immédiatement en aval du choc. En vertu de l'hypothèse que les énergies de vibration, l'excitation électronique et la composition chimique y sont identiques à ce qu'elles étaient en amont du choc, les relations de RANKINE-HUGONIOT, exprimant la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie entre l'amont et l'aval du choc, sont applicables et fourniront les conditions initiales pour le calcul de l'écoulement dans la zone de relaxation.

Les équations décrivant la structure de la zone de relaxation sont les équations cinétiques de l'excitation vibratoire des différents composants chimiques ainsi que les équations cinétiques pour la dissociation et les autres réactions chimiques. Ce système est évidemment complété par les équations classiques de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie pour un écoulement idéal unidimensionnel stationnaire. L'excès d'énergie de translation et de rotation est graduellement absorbé par l'excitation des degrés de liberté internes et par des réactions endothermiques de la dissociation. La température commune de translation et de rotation décroîtra donc vers sa valeur asymptotique d'équilibre.

Pour chaque transfert d'énergie, on définit un temps caractérisant la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. On admet généralement que ces différents temps de relaxation vérifient l'inégalité :

$$\tau_{trans,rot} \ll \tau_{vib} < \tau_{disso}$$

Les expressions de ces temps de relaxation et des constantes de vitesses de réaction ont été introduites par de nombreux auteurs [1, 2, 7, 9, 13, 17,24] dans de nombreux codes de calculs d'écoulements. Pour le temps de relaxation vibrationnelle, on utilise le modèle de MILLIKAN-WHITE [2]. Les phénomènes d'échange entre les différents modes de stockage de l'énergie, notamment les échanges entre énergies de translation et vibration ($\mathbf{V-T}$) et les échanges entre énergies de vibration ($\mathbf{V-V}$) sont couplés et leur interaction influe également de façon significative sur les paramètres d'écoulement. Ces interactions ont été largement étudiées, en particulier, l'interaction vibration-dissociation pour un

écoulement réactif. Bien entendu, dans les conditions d'équilibre thermochimique, cette interaction peut être négligée et la constante d'équilibre chimique de la réaction de dissociation-recombinaison ne dépend que de la température translationnelle de l'écoulement (expression de type **ARRHENIUS** citée dans la référence [17]), tandis que l'état de déséquilibre thermodynamique et chimique, les processus de relaxation vibrationnelle et chimique se développent et évoluent simultanément et concurremment. On peut donc prévoir un ralentissement de ces deux processus, lié à cette simultanéité et par conséquent, les constantes de vitesse de dissociation seront plus faibles que dans le cas de l'équilibre vibrationnel. Ces constantes dépendront donc, non seulement de la température de translation-rotation locale supposée unique, mais aussi de la température vibrationnelle.

De plus, on remarque que dans le cas d'un mélange gazeux réactif en régime hypersonique, les phénomènes de relaxation vibratoire et chimique sont fortement couplés l'un à l'autre de telle manière que le déséquilibre vibratoire qui existe à l'aval du choc intense influence grandement la dissociation chimique. Une molécule excitée vibratoirement se dissocie plus facilement, c'est le coulage vibration-dissociation (**CVD**). Les phénomènes chimiques à leur tour ont une influence sur la valeur de l'énergie de vibration moyenne des molécules, on parle alors de couplage vibration-dissociation-vibration (**CVDV**). En effet le processus de dissociation chimique entraîne une diminution de l'énergie de vibration moyenne des molécules car ce sont les molécules les plus excitées vibratoirement qui se dissocient le plus facilement. Tous ces phénomènes ont un effet important sur le comportement des grandeurs aéro et thermodynamiques du mélange. Leur compréhension est donc essentielle pour l'échelle des écoulements hypersoniques.

Ce problème de couplage entre la vibration et la dissociation a fait l'objet de nombreux travaux depuis une quarantaine d'années jusqu'à l'heure actuelle, que ce soit d'un point de vue théorique ou expérimental [3, 4, 6,7, 9, 10, 12,13, 15, 17, 23-27]. La détermination du facteur de couplage et la connaissance de la constante de vitesse de dissociation de l'écoulement influencée par le déséquilibre s'avèrent délicates, car elles sont soumises aux choix aléatoire de paramètres ajustables ou à des mesures expérimentales difficiles à exploiter.

Le but de ce travail consiste à déterminer de quelle manière les constantes de vitesse de dissociation dépendent des populations vibrationnelles. Derrière un choc intense, les valeurs expérimentales sont décalées par rapport aux valeurs numériques calculées.

Plusieurs modèles ont été proposés dans le cas des gaz purs comme O₂ et N₂ afin de rapprocher des valeurs mesurées.

Tout d'abord on se propose d'étendre les principaux de ces modèles au cas d'un écoulement d'air, par la suite on s'intéresse plus précisément de faire une sélection et de choisir un modèle de couplage adéquat pour l'appliquer à ce type d'écoulement.

Le problème considéré est formulé par un système d'équations non-linéaires. Ces équations sont discrétisées par une méthode des différences finies qui reste indispensable pour résoudre un tel problème dont laquelle un schéma explicite a été retenu.

Nous limiterons à l'étude des chocs plans en écoulement unidimensionnel stationnaire. Le modèle retenu ici est celui de l'air composé de cinq espèces (N₂, O₂, NO, N et O) à 17 réactions chimiques qui tient compte de toutes les réactions possibles. Chaque constituant suit en effet une loi d'état qui prend en compte les déviations par rapport à un gaz idéal. Nous avons fait l'hypothèse d'un écoulement non visqueux et adiabatique, en fait les gradients de vitesse et de température dans la zone de relaxation sont modérés et étendus par rapport à ceux qui sont considérables pour la couche de choc. D'autre part, au dessus d'une altitude d'environ 46 Km, l'écoulement peut être considéré comme laminaire car les nombres de Reynolds rencontrés sont faibles. Aussi, les phénomènes d'ionisation ont été négligés : pour des vitesses à l'infini amont jusqu'à 6 Km par second, seul le monoxyde d'azote est concerné, le taux d'ionisation étant de l'ordre de 1%. De même, le rayonnement ne devient important qu'à partir de 8 Km par second et n'est pas étudié ici.

Une abondante littérature [1-27] a été consacrée au sujet et certains travaux font autorité dans le domaine.

Ce mémoire se décompose en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, on présente les différents modèles d'interactions ainsi que les hypothèses fondamentales de la présente étude. On rappelle les différentes propriétés thermodynamiques et fonctions de partition correspondantes à chaque mode énergétique. Nous allons tout d'abord obtenir ces propriétés à partir de la description statistique quantique d'un mélange de gaz parfaits réactifs, une description qui sera appliquée au calcul des propriétés thermodynamiques d'équilibre et à l'étude de l'écoulement en non équilibre dans la zone de relaxation.

Dans le deuxième chapitre, nous proposons une modélisation mathématique et physique détaillée, des phénomènes physico-chimiques d'un écoulement en déséquilibre vibrationnel et chimique, notamment on explicite la modélisation des termes sources de production des espèces chimiques et des termes de production d'énergie vibrationnelle de

l'oxygène et de l'azote, où une température vibrationnelle spécifique est prise en compte pour ces deux espèces.

Le troisième chapitre comporte la présentation des équations de relaxation. Afin de faciliter leur utilisation, ces équations sont écrites différemment (forme discrétisée) et on obtient un système d'équations différentielles d'ordre un. Aussi on présente une méthode numérique qui permet d'intégrer ce système d'équation.

Enfin, dans le dernier chapitre, on présente d'abord les principaux modèles qui existent dans la littérature sur le couplage vibration-dissociation, en suite, on fait une comparaison entre les différents facteurs du couplage issus de ces modèles afin de sélectionner et de choisir le facteur qui se rapproche de celui de PARK qui ne s'appuie sur aucune base théorique et cependant considéré comme le meilleur facteur des résultats expérimentaux.

CHAPITRE 1

MODELES D'INTERACTION, PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET FONCTIONS DE PARTITIONS A HAUTES TEMPERATURES

1.1. Introduction

L'air est un gaz constitué d'un très grand nombre de molécules (environ $2,7 \cdot 10^{19}$ molécules /cm³ à pression et à température ambiantes), évoluant en moyenne avec une vitesse supérieure à celle du son. Le nombre de collisions entre une molécule donnée et ses voisines successives est de l'ordre de 10^{10} par seconde. La première question à se poser est de savoir comment les molécules se comportent entre elles. Dans un gaz brutalement perturbé ou hors d'équilibre, l'évolution vers un état stable provient de l'interaction qui s'exerce entre les diverses particules.

L'atmosphère est constituée essentiellement de molécules diatomiques homonucléaires (azote et oxygène). Il est donc fondamental d'étudier l'interaction entre ces différentes molécules diatomiques. Par ailleurs, pour de fortes températures, lorsque les collisions deviennent suffisamment violentes, les interactions entraînent des processus de dissociation qui engendrent des interactions entre atomes et molécules. Ces processus sont alors également pris en compte.

On étudie plus particulièrement les interactions entre deux molécules diatomiques ainsi que les interactions entre atome et une molécule diatomique.

1.2. Les différents modes de stockage de l'énergie

On assimile les atomes à des sphères rigides et les molécules à des atomes liés par des ressorts rigides comme l'illustre la figure 1.1.

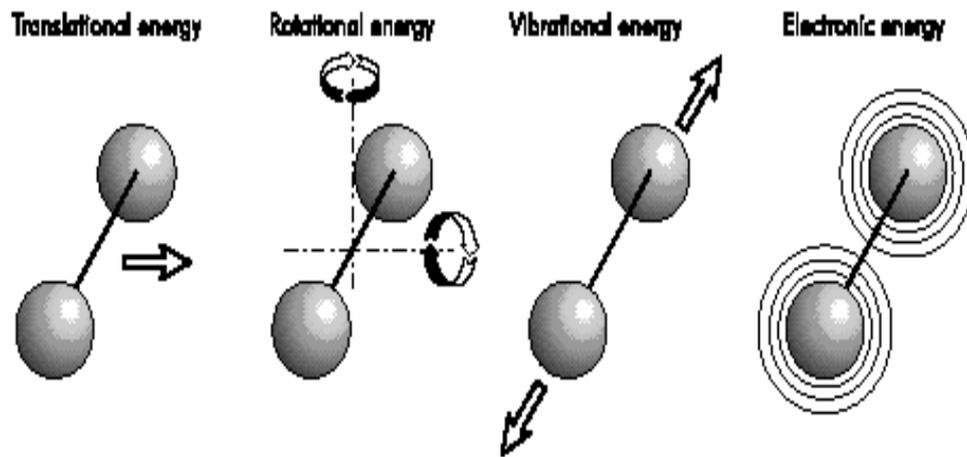


Figure 1.1 : différents modes de stockage d'énergie.

Au court des interactions collisionnelles 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 [3], [4] :

- Energie de translation liée au mouvement de son centre de masse.

- 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.

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

- 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.

La distribution d'énergie sur les modes de translation et de rotation est très rapidement à l'équilibre en raison du faible nombre de collisions nécessaires pour équilibrer ces modes. On suppose 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 [5] 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, précisions 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, c'est le phénomène d'ionisation. Dans ce travail on ne s'intéresse qu'aux espèces électriquement neutres, c'est pourquoi l'ionisation est ignorée. Cette hypothèse, peut se justifier en raison du très faible niveau d'ionisation de l'écoulement.

Pour chaque niveau de vibration, il existe plusieurs niveaux de rotation. Par ailleurs, on retrouve les mêmes niveaux de rotation pour chaque niveau de vibration [6].

1.3. Hypothèses sur l'écoulement

L'écoulement hors d'équilibre thermodynamique qui est décrit ici comme un milieu continu (régime collisionnel) dense dans les conditions usuelles est en réalité un écoulement tridimensionnel. Toutefois, conformément au régime d'écoulement le plus simple, écoulement stationnaire dont lequel les interactions entre molécules sont binaires et ne sont soumises à aucune force extérieure dans un système isolé et si en négligeant les effets de la pesanteur, la présente étude suppose un écoulement monodimensionnel. Dans le mélange gazeux, les effets de viscosité et de diffusion des espèces sont négligés. Cette hypothèse ramène ainsi les équations de NAVIER STOCKES à celles d'EULER. L'équation de relaxation électronique n'est pas prise en compte dans l'équation de conservation d'énergie totale, ce qui nous ramène à négliger le flux de chaleur radiatif. 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. L'énergie des modes de vibration des molécules est caractérisée par la température de vibration où les états de vibration des molécules sont décrits par le modèle d'oscillateur harmonique. Cette hypothèse est très bien représentée pour les niveaux de

vibration les plus bas, puisque lorsque le niveau s'élève, l'écart entre les niveaux de vibration se resserre et l'hypothèse d'oscillateur harmonique doit être abandonnée. Le couplage entre les modes de rotation et les modes de vibration est négligé dans la description des états de vibration même si la validité de cette hypothèse peut être remise en cause à haute température.

Enfin, les équations régissant l'écoulement Eulerien hors équilibre thermo-chimique du mélange gazeux compressible non visqueux contiennent en plus des équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, les équations d'évolution des espèces chimiques et celles de l'énergie de vibration des molécules, dans un régime stationnaire.

1.4. Différents modèles d'interaction entre deux molécules diatomiques

Dans les écoulements de gaz à haute température, les phénomènes de transfert d'énergie entre les particules occupent une place importante. On rappelle que la distribution sur les modes de translation et de rotation évolue grâce au régime collisionnel. Après deux ou trois collisions, l'équilibre sur le mode translationnel est atteint et il suffit d'une dizaine de collisions pour obtenir un équilibre sur le mode rotationnel. L'équilibre du mode vibrationnel exige un nombre beaucoup plus important de collisions, de l'ordre de 10^4 fois plus que pour l'obtention de l'équilibre du mode rotationnel [6]. On considère donc que localement, le gaz se trouve à l'équilibre translationnel et rotationnel mais en situation de déséquilibre vibrationnel. Au cours de l'interaction, plusieurs types de collision sont possibles [6] [7].

1.4.1. Collisions élastiques

Lorsque deux molécules n'échangent pas d'énergie interne mais seulement de l'énergie de translation, la collision est dite "élastique".

Les énergies internes respectives des deux molécules ne sont pas affectées par la collision. Les collisions élastiques sont les plus probables pour des températures inférieures à 4000K.

1.4.2. Collisions inélastiques

Les collisions sont dites "inélastiques" lorsque des échanges peuvent se produire au cours de l'interaction, échanges entre les modes de translation, rotation et vibration.

Lors d'une collision inélastique, seule l'énergie totale du système constitué des deux molécules se conserve. La probabilité de ces différents échanges est fonction de la température du milieu étudié. Les échanges entre les modes de translation et de rotation sont fortement plus probables que les échanges entre les modes de translation, de rotation et de vibration.

Par conséquent le temps de relaxation de translation-rotation est court devant le temps de relaxation de vibration. D'autre part, on pourra négliger lors d'une transition entre les modes de translation et de vibration-rotation la variation d'énergie de rotation devant celle de vibration. Les échanges entre ces différents modes sont appelés échanges « T-V » ou « V-V ».

1.4.3. Echange « T-V »

Le changement d'état d'une molécule est dû à l'interaction avec une autre molécule. On étudie l'interaction entre deux molécules diatomiques. Considérons deux molécules 1 et 2 en interaction, prises au hasard dans le gaz. Chacune des molécules est constituée de deux atomes, ce qui revient à étudier un système isolé constitué de quatre corps.

L'interaction modifie l'énergie de vibration de l'une des deux molécules : par exemple celle de la molécule 1. L'énergie cinétique de la particule fictive formée par les deux molécules est modifiée par l'interaction. La variation de l'énergie cinétique de la particule fictive est égale à la variation de l'énergie interne de la molécule 1. Une partie de l'énergie de translation de la particule fictive est convertie sous forme d'énergie de vibration et de rotation (à présent négligée).

1.4.4. Echange « V-V »

L'interaction modifie l'énergie de vibration des deux molécules. L'une acquiert de l'énergie de vibration et l'autre en perd. Dans le cas où on adopte un modèle d'oscillateur anharmonique, les quanta d'énergie dépendent du niveau de vibration considéré. Lorsque la quantité perdue par l'une des molécules est égale à celle gagnée par l'autre, l'échange est dit "résonnant" et la variation d'énergie cinétique de la particule fictive est nulle.

Pour les échanges non résonnants, une partie de l'énergie échangée sera reçue ou cédée à la translation. Dans le cas de l'oscillateur harmonique, le quanta d'énergie est indépendant du niveau et il demeure constant. L'interaction entre deux molécules semblables donne lieu à des échanges V-V résonnants comme la montre schématiquement la figure 1.2.

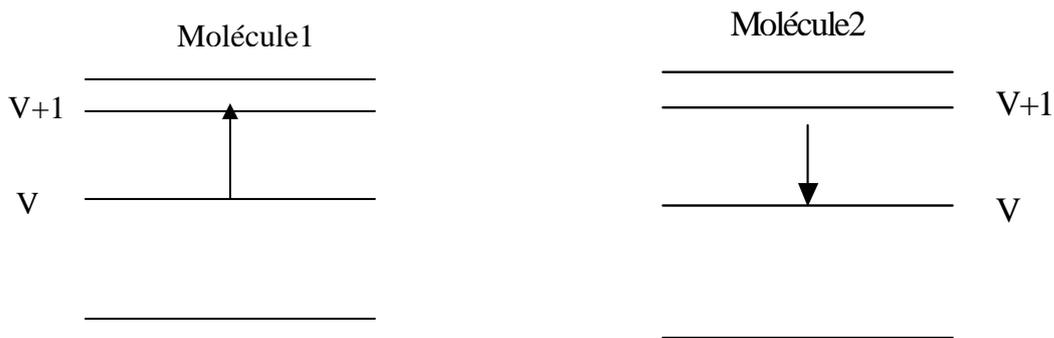


Figure 1.2: Echange V-V Résonnant.

Dans la présente étude, il n'est pas nécessaire de considérer les termes d'échanges vibration-vibration, qui conservent le nombre de quanta de vibration. En effet, le manque de données sur le taux de transfert d'énergie de vibration entre les modes vibration-vibration nous a amené à considérer une seule température de vibration pour toutes les molécules homonucléaires présentes dans le mélange gazeux. La somme sur toutes les molécules des termes de transfert d'énergie entre modes vibration-vibration est nulle. Ce terme de transfert d'énergie vibration-vibration disparaît donc dans le terme source de vibration si l'on considère un modèle de vibration à une température.

1.5. Modélisation des propriétés thermodynamiques

La détermination de la structure de la zone de relaxation est évidemment beaucoup plus complexe que celle des conditions finales d'équilibre et requiert, entre autre, des informations détaillées sur les réactions élémentaires. Il faut également disposer d'expressions pour les propriétés thermodynamiques des composants chimiques individuels et les exploiter en vue de la détermination de caractéristiques globales du mélange réactif.

Nous allons tout d'abord, obtenir ces propriétés à partir de la description statistique quantique d'un mélange de gaz parfaits réactif, description qui sera appliquée au calcul des propriétés thermodynamiques d'équilibre et à l'étude de l'écoulement en non équilibre dans la zone de relaxation.

1.5.1. Mécanique statistique quantique

A chaque instant les molécules d'un système sont réparties dans les niveaux quantiques et les niveaux d'énergies correspondants [5].

L'hypothèse du déplacement de l'équilibre, consiste à admettre que lorsqu'un élément gazeux traverse la zone de relaxation, l'énergie de chaque mode de chaque composant est distribuée statistiquement comme si ce mode était en équilibre thermodynamique. La mécanique statistique permet d'établir que la distribution d'équilibre, pour un mode quelconque est la distribution de BOLTZMANN [8].

Du point de vue moléculaire on aura :

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(2\pi K m T)^{3/2}}{h^3} \quad (1-1)$$

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 :

$$P \ll \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} K^{5/2} T^{5/2} \quad (1-2)$$

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

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / KT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / KT)} \quad (1-3)$$

Où l'indice i caractérise les niveaux d'énergie, g_i leur poids statistique et ε_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.

1.5.2. Grandeur 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[3] [5] :

$$E = E_i^t + E_j^r + E_k^v + E_l^e + E_m^n \quad (1-4)$$

translation rotation vibration électronique nucléaire

D'où :

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_j^r}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_k^v}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_l^e}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_m^n}{kT}\right) \quad (1-5)$$

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 [8]:

$$g_{i,j,k,l,m} = g_i g_j g_k g_l g_m \quad (1-6)$$

1.5.3. Fonctions de partitions

Il en résulte que la fonction de partition d'une particule [5]:

$$Q = \sum_{i,j,k,l,m} g_{i,j,k,l,m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1-5)$$

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

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right) \cdot \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j^r}{kT}\right) \cdot \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k^v}{kT}\right) \cdot \sum_l g_l \exp\left(-\frac{E_l^e}{kT}\right) \cdot \sum_m g_m \exp\left(-\frac{E_m^n}{kT}\right) \quad (1-6)$$

Car les différents modes d'énergie sont indépendants. Soit :

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (1-7)$$

On posera:

$$Q_{\text{int}} = Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (1-8)$$

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

Q : La fonction de partition totale. Elle donc le produit des fonctions de partions correspondant aux divers modes d'excitation indépendants.

1.5.3.1. a. La fonction de partition de translation

La fonction de partition de translation de la particule de masse M contenue dans un volume V à pour expression :

$$Q_t = \left(\frac{\pi T}{4\theta_t} \right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi kmT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1-9)$$

Où $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ [J.K⁻¹] est la constante de BOLTZMANN, h est la constante de PLANCK.

1.5.3.1.b. Fonctions thermodynamiques de translation

- Energie interne moyenne molaire:

$$E_t = RT^2 \left(\frac{\partial \text{Log} Q_t}{\partial T} \right)_V \quad (1-10)$$

soit :

$$E_t = \frac{3}{2} RT \quad (1-11)$$

- Chaleur molaire à volume constant:

$$C_{v_t} = \left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (1-12)$$

- Enthalpie molaire:

$$H_t = RT^2 \left(\frac{\partial \text{Log} Q_t}{\partial T} \right)_P \quad (1-13)$$

soit :

$$H_t = \frac{5}{2} RT \quad (1-14)$$

- Chaleur molaire à pression constante:

$$C_{p_t} = \left(\frac{\partial H_t}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R \quad (1-15)$$

1.5.3.2.a. La fonction de partition de rotation

La fonction de partition de rotation s'écrit :

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp(-J(J + 1)y) \quad (1-16)$$

où :

$$y = \frac{\theta_r}{T} \quad \text{Avec : } \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (1-17)$$

Tel que θ_r : est la température caractéristique de rotation

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

y est inférieur à 1, sauf aux très basses températures. En appliquant la formule d'EULER-MAC LAURIN, l'expression précédente devient :

$$Q_r = \frac{1}{y} \left\{ 1 + \frac{y}{3} + \frac{y^2}{15} + \frac{4y^3}{315} + \dots \right\} \quad (1-18)$$

Si y est très petit, on a :

$$Q_r = \frac{1}{y} = \frac{T}{\theta_r} \quad (1-19)$$

1.5.3.2.b. Fonctions thermodynamiques de rotation

- Energie interne molaire:

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_v \quad (1-20)$$

Soit :

$$E_r = RT^2 \frac{d \text{Log} Q_r}{dT} \quad (1-21)$$

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

$$E_r = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} - \frac{\theta_{rot}}{3T^2} - \frac{\theta_{rot}^2}{45T^3} \right\} = RT \left\{ 1 - \frac{y}{3} - \frac{y^2}{45} \right\} \quad (1-22)$$

Pour y petit :

$$E_r = RT \quad (1-23)$$

- Enthalpie molaire

Puisque Q_r ne dépend ni de V ni de p,

$$\left(\frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_v = \frac{d \text{Log} Q_r}{dT} \quad (1-24)$$

d'où :

$$H_r = E_r \quad (1-25)$$

- Chaleur molaire à volume ou à pression constante

$$C_r = R \left\{ 1 + \frac{y^2}{45} \right\} \quad (1-26)$$

Soit, pour y petit

$$C_r = R \quad (1-27)$$

1.5.3.3.a. La fonction de partition de vibration

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

$$\varepsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h c \nu', \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (1-28)$$

Où ν 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. ν' est la fréquence de vibration exprimée en nombre d'ondes, c'est à dire en cm^{-1} , elle est reliée à la fréquence de vibration ν par :

$$\nu = c \nu' \quad (1-29)$$

D'où les niveaux d'énergie deviennent :

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (1-30)$$

Qui correspond à la figure 1.3.



Figure 1.3 : Niveaux d'énergie pour un oscillateur harmonique.

La fonction de partition de vibration s'écrit :

$$Q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h c \nu'}{kT}\right) \quad (1-31)$$

Posons:

$$\frac{h c \nu'}{k} = \theta_{vib} \quad (1-32)$$

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

$$Q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)} \quad (1-33)$$

1.5.3.3.b. Fonctions thermodynamiques de vibration

- Energie interne molaire [5]

$$E_v = RT^2 \frac{d \log Q_v}{dT} \quad (1-34)$$

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

$$E_v = RT \frac{\theta_{vib}}{T} \frac{\exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)} \quad (1-35)$$

Soit,

$$\frac{E_v}{R} = \frac{\theta_{vib}}{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right) - 1} \quad (1-36)$$

Posons :

$$u = \frac{\theta_{vib}}{T} \quad (1-37)$$

Il vient:

$$\frac{E_v}{R} = \frac{T u}{\exp(u) - 1} \quad (1-38)$$

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,

$$H_v = E_v \quad (1-39)$$

- Chaleur molaire à volume ou à pression constante:

$$C_v = \frac{dE_v}{dT} \quad (1-40)$$

soit :

$$C_v = R \left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right)}{\left\{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right) - 1\right\}^2} \quad (1-41)$$

Remarque

L'explication approfondie de ces différentes fonctions de partition et thermodynamiques, est reportée en appendice B.

1.6. Résultats et commentaires

La figure 1.4 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_2 , N_2 et NO elle n'est plus constante à partir de 500K comme le cas des gaz parfait, figure 1.5, elle augmente considérablement jusqu'à 6000K où elle devient presque constante.

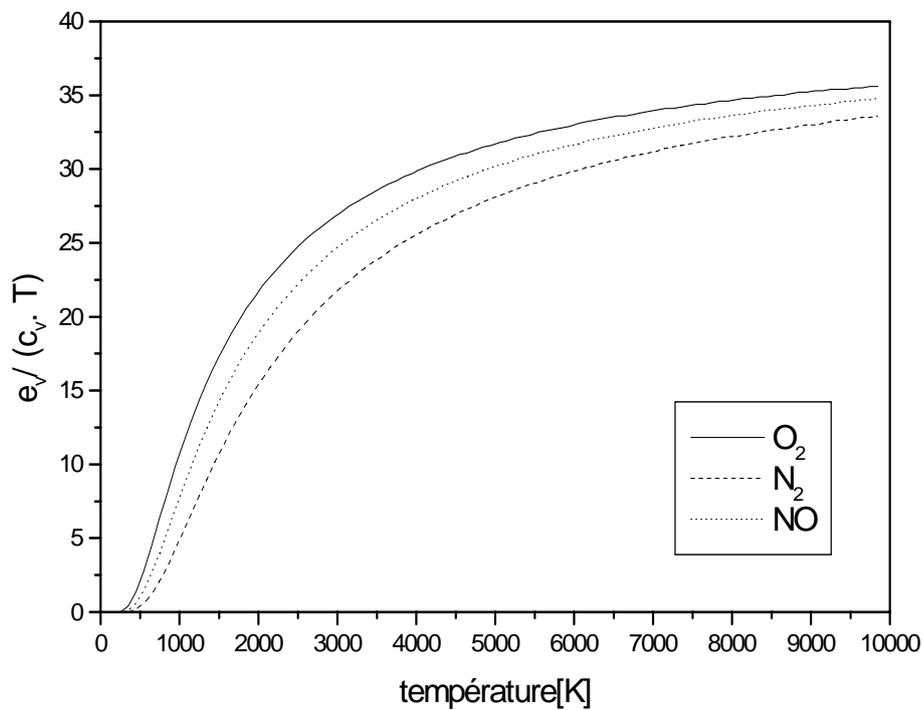


Figure 1.4: Evolution de l'énergie de vibration de O_2 , N_2 et NO Par rapport à l'énergie interne en %.

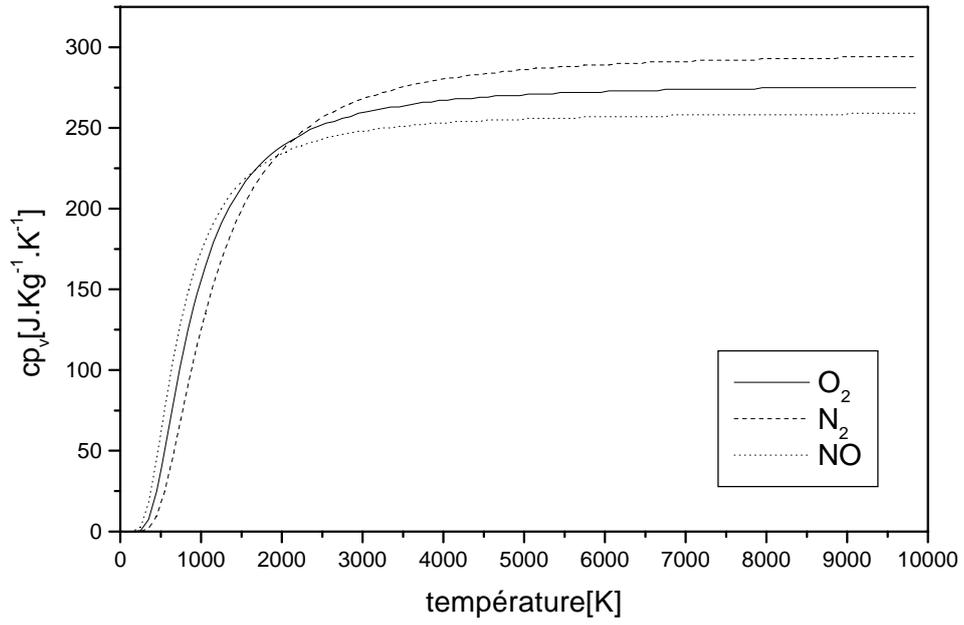


Figure.1.5: Evolution de la chaleur spécifique de vibration de O_2 , N_2 et NO .

1.7. Conclusion

Les expressions des fonctions de partition pour les molécules polyatomiques sont différentes et plus compliquées que celles des molécules diatomiques. Les valeurs des constantes moléculaires θ_r , θ_{vib} , ε_v et g_i ont été obtenues par des mesures spectroscopiques.

Si les différentes formes d'énergie d'une particule (atomes 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.

CHAPITRE 2

MODELISATION MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE D'UN ÉCOULEMENT EN DESEQUILIBRE THERMOCHIMIQUE

2.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'établir un système d'équation qui permettra de préciser quantitativement l'influence des effets de non-équilibre, relaxation de vibration et de cinétique chimique, sur les paramètres macroscopiques d'un écoulement d'air hypersonique. Les équations décrivant la structure de la zone de relaxation sont les équations d'EULER compressible, les équations d'évolution des composants chimiques du mélange, ainsi que les équations d'évolution des énergies de vibration des espèces hors d'équilibre. La cinétique chimique et le déséquilibre vibrationnel sont pris en compte dans tout le domaine de calcul où on explicite brièvement les termes sources chimique et les termes de production d'énergie vibrationnelle de l'oxygène et de l'azote. Avant de poser le problème à résoudre, rappelons tout d'abord quelques notions dans la généralité suivante sur les écoulements hypersoniques.

2.2. Généralité

Dans un écoulement gazeux à grande vitesse, l'énergie cinétique mise en jeu est importante (10-30 MJ/Kg). Cette énergie peut être retrouvée, à la faveur de phénomènes aérodynamiques particuliers, onde de choc par exemple, sous forme thermique favorisant le déclenchement de processus physico-chimiques tel que l'excitation vibrationnelle des molécules, la dissociation de celles-ci et l'ionisation des atomes créés. Ces processus voient leur probabilité augmenter avec la vitesse et la température. 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 en atmosphère raréfiée. C'est ainsi que à température croissante on voit apparaître successivement les phénomènes suivants :

- Les phénomènes de relaxation vibratoire,
- Les phénomènes de dissociation,
- Les phénomènes d'ionisation,
- Les phénomènes de rayonnement.

Dans la figure 2.1, on peut voir les différents milieux et le domaine de validité correspondant aux différents modes d'énergie d'un écoulement d'air autour de véhicules spatiaux au cours de leur trajectoire de rentrée qui est le siège de tels phénomènes [9].

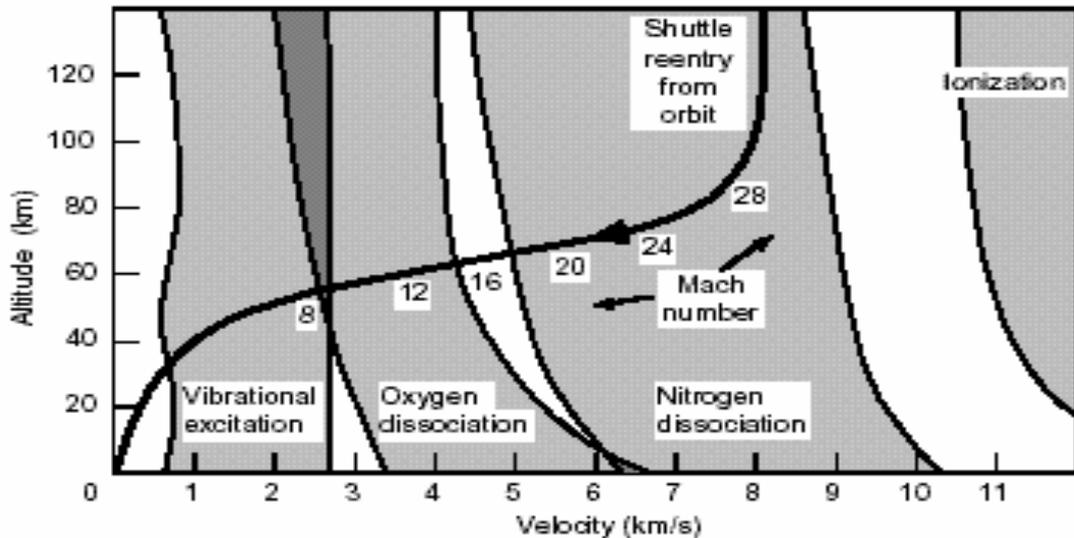


Figure 2.1 : Carte de visualisation de rentrée d'orbite d'un Véhicule aérospatiale suivant les hauteurs et les vitesses correspondantes, et les différents milieux correspondants aux différents modes d'énergie à un nombre de Mach donné.

2.3. 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 [10]. 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.

En raison des conditions de ce haut niveau d'énergie au quelles l'air est soumis, se trouve dans un état de déséquilibre chimique et vibrationnel. L'air n'est alors plus un mélange de 79% de N₂ et 21% de O₂ (approximativement), mais un mélange complexe à plusieurs composants [11].

En ce qui concerne le déséquilibre chimique, on ne considère que les réactions de dissociation et d'échange [11].

En effet, les effets d'ionisation et de rayonnement sont négligés dans le domaine que nous allons nous placer sur le plan thermique de la trajectoire de rentrée d'une navette spatiale ; c'est à dire celui correspondant à des altitudes comprises entre 80 Km et 50 Km et pour des vitesses respectives correspondant à des nombres de Mach compris entre 25 et 8.

Dans ce même domaine, on suppose aussi que l'écoulement est non visqueux et laminaire. la figure 2.2, nous montre qu'au début de la trajectoire de rentrée, la vitesse est grande, voisine de 8 Km/s, mais la pression est faible de sorte que le nombre de REYNOLDS reste petit au dessus de l'altitude de 46 Km [9].

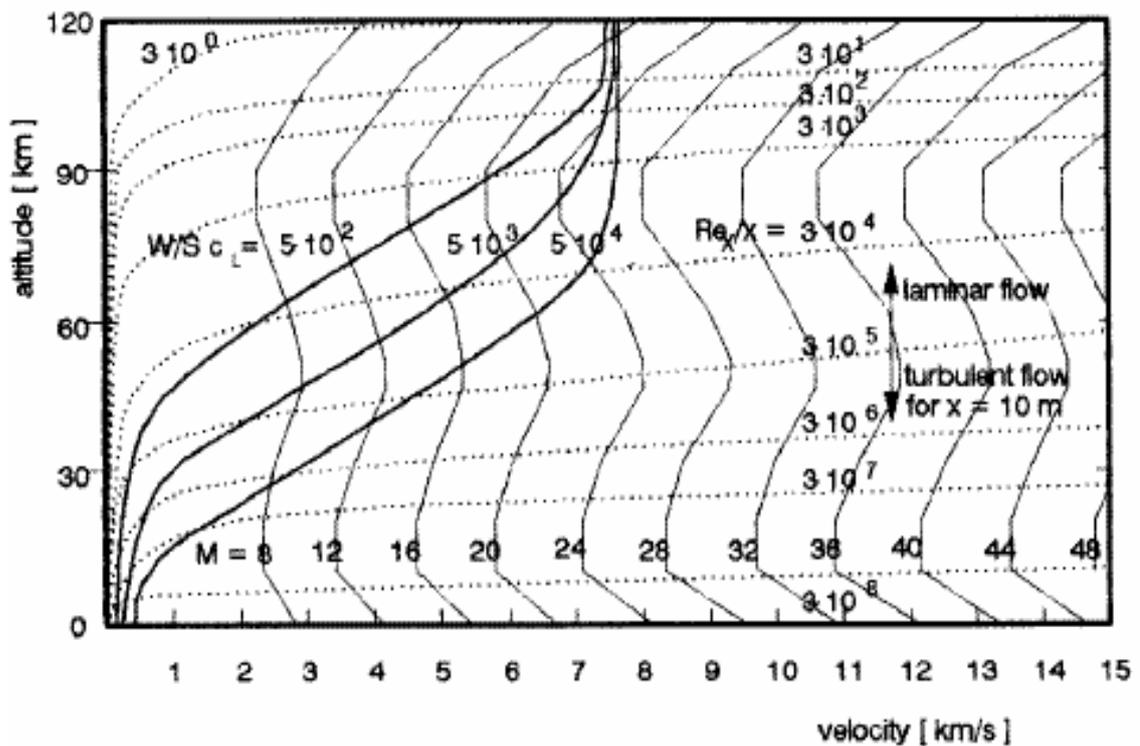


Figure 2.2 : Type de l'écoulement de rentrée d'un Véhicule aérospatiale suivant les hauteurs et les vitesses correspondantes à un nombre de Mach donné.

Quand au déséquilibre thermodynamique, les modes translationnel et rotationnel sont à l'équilibre (leur temps de relaxation étant très court devant le temps caractéristique de l'écoulement) ; ainsi seul le mode vibrationnel est supposé en déséquilibre [10] :

l'oxygène et l'azote diatomiques sont en déséquilibre vibrationnel, tandis que l'oxyde d'azote est considéré à l'équilibre vibrationnel (son temps de relaxation vibrationnel est très court devant les autres temps [10]).

Pour le déséquilibre vibrationnel on utilise l'expression de LANDAU TELLER [1] où le temps de relaxation est donné par le modèle de MILLIKAN WHITE [2].

2.3.1. 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. 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, ρ) ; mais l'interaction permanente entre ces processus et l'écoulement se traduit par un couplage entre les équations d'évolution de ces processus (équations de relaxation) et celles modélisant l'écoulement.

2.3.2. 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. 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 $t_{écoul}$ le temps caractéristique de transit des particules dans une zone donnée de l'écoulement, et t_{coll} le temps caractéristique des collisions élastiques entre molécules. Le nombre de KNUDSEN défini par :

$$Kn = \frac{t_{coll}}{t_{écoul}} \quad (2-1)$$

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 [12] 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 :

$$Da = \frac{t_{in}}{t_{écoul}} \quad (2-2)$$

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

$$Kn \ll Da \quad (2-3)$$

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. L'écoulement est alors en équilibre. On peut penser que l'équilibre chimique est atteint instantanément derrière le choc. La composition chimique du gaz est alors déterminée par les lois d'action de masse en fonction des valeurs locales T et ρ .

- $Da \approx 1$: 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 hors d'équilibre, il faut donc compléter les équations descriptives du mouvement par des équations cinétiques d'évolution des processus hors d'équilibre, équations de relaxation de la chimie.

2.4. Modélisation Mathématique et Physique

2.4.1. Les phénomènes aérodynamiques ; Les équations d'EULER

Un écoulement compressible non visqueux est régi par les équations d'EULER ; ces équations pour un mélange en déséquilibre thermodynamique contiennent en plus des équations de conservations de masse, quantité de mouvement et d'énergie, les équations d'évolution des espèces chimiques (N2, O2, NO, O, N) et celles d'énergie de vibration des molécules. Il est à noter que seules les espèces O2 et N2 sont considérées en hors d'équilibre vibrationnel.

Sous forme vectorielle, le système d'équation s'écrit en deux dimensions d'espèces [14]:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div}(\Phi(w)) = \Omega \quad (2-4)$$

Avec :

$$w = \left\{ \begin{array}{c} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho e \\ \rho_s \\ (\rho_s ev_s)_{O_2, N_2} \end{array} \right\}, \quad \Omega = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ w_{cs} \\ (w_{vs})_{O_2, N_2} \end{array} \right\} \quad (2-5)$$

$$\Phi = F \cdot i + G \cdot j \quad (2-6)$$

Où F et G sont :

$$F = \left\{ \begin{array}{c} \rho \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ (\rho e + p)u \\ \rho_s u \\ (\rho_s ev_s u)_{O_2, N_2} \end{array} \right\}, \quad G = \left\{ \begin{array}{c} \rho v \\ \rho uv \\ \rho v^2 + p \\ (\rho e + p)v \\ \rho_s v \\ (\rho_s ev_s v)_{O_2, N_2} \end{array} \right\} \quad (2-7)$$

Où : ρ_s est la masse volumique de l'espèce s ,

ρ est la masse volumique de mélange ,

u et v les composantes de la vitesse ,

p la pression ,

e l'énergie totale par unité de masse ,

w_{cs} les termes de production des différents espèces chimiques O , N et NO ,

w_{vs} les énergies de vibration par unité de masse des espèces O_2 et N_2 .

2.4.2. Les équations de conservation scalaire

La composition du mélange est définie par les valeurs des fractions massiques

$y_s = \frac{m_s}{M}$ où m_s est la masse de l'espèce s contenue dans un volume de contrôle V et M la masse de mélange pour ce même volume. Par définition des fractions massiques y , on obtient une première équation de conservation de la masse du mélange.

$$\sum_{s=1}^5 y_s = 1 \quad (2-8)$$

D'autre part, on se placera dans le cas de modèles pour lesquels la proportion d'atomes d'oxygène O et d'azote N monoatomiques est constante pour un volume de contrôle (nombre de LEWIS constant) ; cette proportion est celle du gaz non dissocié. On obtient ainsi une seconde équation de conservation [13]:

$$\frac{\frac{y_{N_2}}{M_N} + \frac{y_N}{M_N} + \frac{y_{NO}}{M_{NO}}}{\frac{y_{O_2}}{M_O} + \frac{y_O}{M_O} + \frac{y_{NO}}{M_{NO}}} = \frac{79}{21} \quad (2-9)$$

Où M_s est la masse molaire de l'espèce s .

Car l'air se compose de 79% d'azote et de 21% d'oxygène.

Par combinaison de (2-8) et de (2-9), on obtient :

$$\begin{cases} y_{O_2} = \frac{24}{103} - y_O - \frac{8}{15} \times y_{NO} \\ y_{N_2} = \frac{79}{103} - y_N - \frac{7}{15} \times y_{NO} \end{cases} \quad (2-10)$$

Ce qui nous autorisons à résoudre seulement trois équations de bilan d'espèces.

2.4.3. Les équations constitutives

Deux autres équations sont nécessaires pour relier la pression et la température aux variables déduites des précédentes. La première est la loi d'état du mélange gazeux. En supposant que chaque espèce est un gaz parfait, on obtient la loi suivante pour le mélange :

$$p = \rho RT \sum_{S=\text{espèces}} \frac{y_S}{M_S} \quad (2-11)$$

Où R représente la constante des gaz parfaits.

La température qui ne fait pas partie explicitement des variables du système est calculée à partir de l'énergie totale du système. L'énergie interne d'un atome se répartit entre son énergie translationnelle et son énergie électronique qui est négligée dans cette étude. Pour une molécule, il faut y ajouter une énergie de rotation et une énergie de vibration. On considère les modes de translation et de rotation, qui ont besoin de peut de collisions pour s'équilibrer, comme à l'équilibre. Pour le mélange gazeux chimiquement réactif qui nous intéresse, on peut écrire que l'énergie totale par unité de volume s'exprime de la façon suivante [12] :

$$E = E_C + H_0 + E_{cv} + E_v \dots \dots \dots \quad (2-12)$$

Où : $E = \rho e$, où e est l'énergie totale par unité de masse,

$$E_C = \frac{1}{2} \rho (u^2 + v^2) \text{ est l'énergie cinétique,}$$

$$H_0 = \sum_{S=1}^5 \rho_S h_f^0 \text{ est l'énergie de formation des espèces produites,}$$

h_f^0 est l'enthalpie de formation de l'espèce S , soit en $J.Kg^{-1}$ tel que ;

$$h_f^0(O) = 1,543.10^6,$$

$$h_f^0(N) = 33,62.10^6$$

(2-13)

$$h_f^0(NO) = 2,996.10^6,$$

$$h_f^0(O_2) = h_f^0(N_2) = 0$$

$$E_{cv} = \sum_{S=1}^5 \rho_S \cdot C_{vs} \cdot T \text{ est l'énergie interne de translation-rotation,}$$

C_{vS} est la capacité calorifique massique à volume constant de l'espèce s : $\frac{3}{2}R_s$ si s est monoatomique, $\frac{5}{2}R_s$ si s est diatomique.

$$\text{Avec } R_s = \frac{R}{M_s}.$$

$E_v = \sum_{S=1}^3 E_{vS}$, où E_{vS} est l'énergie de vibration totale par unité de volume de l'espèce s dont l'expression est donnée dans les sections suivantes.

2.4.4. Les phénomènes chimiques

Dans les conditions normales de température, l'air est composé essentiellement de 79% d'azote et de 21% d'oxygène diatomiques. Cependant, dès que la température augmente [10] (en pratique au delà de 2500 K) les espèces diatomiques O_2 et N_2 réagissent. L'air se présente alors comme un mélange réactif des cinq espèces O, N, NO, O_2, et, N_2 , des espèces ionisées NO^+, O^+, N^+, N^-, O^- et d'électrons libres e^- . dans cette étude les réactions d'ionisation qui se produisent généralement à très hautes températures seront négligées.

Les réactions chimiques sont le résultat de collisions moléculaires. Si pendant un laps de temps caractéristique du mouvement fluide, un nombre suffisant de collisions, dépendant de l'espèce se produisent ; l'équilibre chimique est atteint. A l'inverse, si les conditions de l'écoulement sont telles qu'aucune réaction n'a le temps de l'amorcer, l'écoulement est dit "figé" ou "gelé" [12]. Dans des situations intermédiaires, les réactions chimiques s'amorcent mais n'atteignent pas l'équilibre et l'écoulement est hors équilibre.

Pour caractériser ces trois types d'écoulements, on a amené à considérer nombre de DAMKÖHLER Da , dont l'expression est donnée dans le paragraphe (2.3.2) ;

Pour des conditions typiques de la rentrée dans l'atmosphère d'une navette spatiale ; $Da \sim 1$: les temps de relaxation pour la chimie sont du même ordre que le temps de transit. On est donc amené à résoudre des équations de relaxations. On a choisi de résoudre 3 équations de bilan pour les espèces produites :

$$(\rho_s)_t + \text{div}(\rho_s \vec{v}) = w_{cs}, S = O, N, NO, \dots \quad (2-14)$$

Où w_{cs} est un terme source dont la modélisation sera décrite plus loin.

2.4.5. Les phénomènes vibratoires

On définit de la même façon que pour les phénomènes chimiques, un nombre de DAMKÖHLER de la vibration, Da_v ; comme le rapport entre le temps caractéristique de l'écoulement et un temps caractéristique de la relaxation vibratoire : $Da_v = \frac{\tau_t}{\tau_v}$.

Dans les conditions de rentrée dans l'atmosphère d'une navette spatiale, certaines espèces ont des temps de relaxation vibrationnelle comparable au temps de transit du corps et ne peuvent pas être considérées à l'équilibre thermochimique. Il faut donc résoudre des équations de relaxation vibrationnelle du même type que les équations de relaxation du paragraphe 2.4.4 ; nous ne cherchons pas ici à établir les équations. Pour ce on se rapportera utilement à LANDAU TELLER [1], P.COLAS [15].

$$(\rho_S e_{VS})_t + \text{div}(\rho_S e_{VS} \vec{v}) = w_{VS}, S = O_2, N_2. \quad (2-15)$$

Où ρ_S :est la masse volumique de l'espèce S,

e_{VS} :est l'énergie de vibration par unité de masse de l'espèce S,

w_{VS} :est le terme de production de l'énergie de vibration.

On ne résout pas d'équations de relaxation vibratoire pour *NO*. En degré d'approximation comme à l'équilibre.

2.5. Modélisation des termes sources

Dans ce paragraphe, on s'attachera à expliciter brièvement les termes sources chimiques (w_{CS}) et vibrationnels (w_{VS}).

2.5.1. Termes sources de la chimie

L'étude de vitesses de réactions chimiques, appelée communément cinétique chimique, nous permet d'exprimer le terme source [12] 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 à lieu simultanément.

Tout d'abord, rappelons quelques hypothèses sur les réactions chimiques considérées : les phénomènes d'ionisations sont négligés. Ainsi, on se limite à l'étude des seules réactions de dissociation- recombinaison et d'échange. On exclut également dans cette étude toutes les réactions ayant rapport avec les phénomènes radiatifs.

Conformément aux hypothèses rappelées ci-dessus, on décrit le déséquilibre chimique à l'aide de 17 réactions développées par ZEL'DOVICH [12] [16] données dans le tableau 2.1.

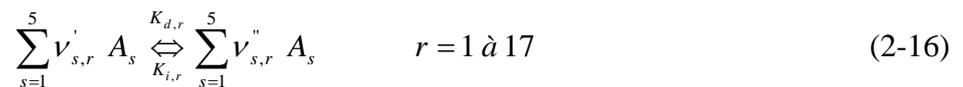
Tableau 2.1 : Réactions de dissociation ($r=1$ à 15) et d'échange ($r=16$ et 17)

($M = O_2, N_2, NO, O, N$)

Numéro de la réaction	réaction	Energie mise en jeu
$r = 1$ à 5	$O_2 + M \Leftrightarrow 2O + M$	5.12 eV
$r = 6$ à 10	$N_2 + M \Leftrightarrow 2N + M$	9.76 eV
$r = 11$ à 15	$NO + M \Leftrightarrow N + O + M$	6.49 eV
$r = 16$	$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$	3.27 eV
$r = 17$	$NO + O \Leftrightarrow O_2 + N$	1.37 eV

Dans les 15 premières réactions, M peut être l'une quelconque des cinq 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).

Généralement, on réécrit les équations pour chaque réaction r de la façon suivante :



Où A_s représente l'une quelconque des 5 espèces s ; $v'_{s,r}$ et $v''_{s,r}$ sont les coefficients stœchiométriques correspondant à la réaction r et à l'espèce s ; $K_{d,r}$ et $K_{i,r}$ sont les constantes de cinétique chimique directe et inverse pour la réaction r .

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

$$J_r = K_{d,r} \prod_{s=1}^5 [A_s]^{v'_{s,r}} - K_{i,r} \prod_{s=1}^5 [A_s]^{v''_{s,r}} \quad (2-17)$$

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 $[A_s]$:

$$\frac{d[A_s]}{dt} = \sum_{r=1}^{17} (v''_{s,r} - v'_{s,r}) J_r \quad (2-18)$$

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

$$\omega_{cs} = M_s \sum_{r=1}^{17} (v''_{s,r} - v'_{s,r}) \left[K_{d,r} \prod_{s=1}^5 \left[\frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v'_{s,r}} - K_{i,r} \prod_{s=1}^5 \left[\frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v''_{s,r}} \right] \quad (2-19)$$

Où ρ_s est la masse volumique de l'espèce s . Notons que la masse volumique du mélange est telle que :

$$\rho = \sum_{s=1}^5 \rho_s \quad (2-20)$$

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

$$Y_s = \frac{\rho_s}{\rho} \quad (2-21)$$

On aura :

$$\sum_{s=1}^5 Y_s = 1 \quad (2-22)$$

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

$$Y_s = \xi_s \frac{M_s}{M} \quad (2-23)$$

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

L'explicitation du calcul de ω_{cs} , appliqué aux 17 réactions et aux 5 espèces du mélange, est reportée en appendice C.

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 ω_{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 [14] et PARK [15].

Les expressions des constantes de cinétique chimique sont les suivantes :

- dans le cas des modèles de GARDINER et de PARK :

$$K_d(T) = C T^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (2-24)$$

$$K_{eq}(T) = \exp(C_0 + C_1 z + C_2 z^2 + C_3 z^3 + C_4 z^4) \quad , \quad z = \frac{10000}{T} \quad (2-25)$$

$$K_i(T) = \frac{K_d(T)}{K_{eq}(T)} \quad (2-26)$$

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

Il est à noter que K_d , K_i 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 appendice D.

2.5.2. Termes sources de la vibration

Lorsque deux molécules entrent en collision, l'une gagne (ou perd) de l'énergie de vibration que l'autre cède (ou prend) sous forme d'énergie de translation ou d'énergie de vibration. Pour modéliser les phénomènes de vibration, on suppose que les espèces diatomiques répondent à l'hypothèse de l'oscillateur harmonique à nombre fini de niveaux d'énergie.

2.5.2.1. Par unité de masse

Le modèle d'échange d'énergie entre les modes de translation et les modes de vibration est décrit par la formule de LANDAU TELLER [1] où les transitions vibrationnelles sont supposées se produire seulement entre niveaux voisins.

L'équation d'évolution de l'énergie de vibration peut être écrite comme suit [4]:

$$\frac{de_{vj}}{dt} = \frac{e_{vj}(T) - e_{vj}}{\tau_j(T, p)} \quad (2-27)$$

Où $e_{vj}(T)$ est la valeur de l'énergie de vibration à l'équilibre (les niveaux d'énergie de vibration sont peuplés de façon boltzmannienne : équation (1-35)), et e_{vj} l'énergie de vibration instantanée. $\tau_j(T, P)$ qui dépend de T et p est appelé temps de relaxation.

2.5.2.2. Par unité de volume

Comme dans notre étude on préfère utiliser des grandeurs volumiques, soit :

$$\frac{d(\rho_s e_{VS})}{dt} = \rho_s \frac{de_{VS}}{dt} + e_{VS} \frac{d\rho_s}{dt} \quad (2-28)$$

On écrira

$$\frac{d(\rho_s e_{VS})}{dt} = \rho_s \frac{e_{VS}(T) - e_{VS}}{\tau_s} + e_{VS} w_{CS} \quad (2-29)$$

Où w_{CS} est le terme de production chimique.

On pose

$$w_{VS} = \rho_s \frac{e_{VS}(T) - e_{VS}}{\tau_s} + e_{VS} w_{CS} \quad (2-30)$$

Où w_{VS} est le terme de production d'énergie de vibration de l'espèce s.

2.6. Temps de relaxation de vibration

La détermination du temps caractéristique de relaxation de vibration nécessaire pour que le gaz déséquilibré vibrationnellement retrouve un état d'équilibre, a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux (BLACKMAN [17], MILIKAN et WHITE [1], STUPOCHENCKO [18] et LOSEV [19]). Il est généralement déterminé par une équation

phénoménologique de type LANDAU TELLER [1] $\frac{de_v}{dt} = \frac{e_v(T) - e_v}{\tau_v}$ à partir des mesures

expérimentales directes de e_v ou d'une mesure de changement de densité derrière une onde de choc. LANDAU TELLER [1] suppose que les transitions vibrationnelles sont autorisées seulement entre niveaux voisins et que la distribution des populations reste Boltzmanienne.

2.6.1 Cas d'un mélange gazeux

Le mélange dont on étudie les propriétés thermodynamiques et chimiques provient de la décomposition de l'air à haute température et à forte pression. Le mélange étant composé de 5 espèces, le modèle précédent concernant la vibration (LANDAU TELLER) doit être ajusté pour tenir compte de la présence de ces cinq espèces et donc de la possibilité que les molécules hors d'équilibre vibrationnel (O_2 et N_2) de rencontrer une particule parmi les 5 types. En particulier, il faut définir un temps de relaxation vibrationnelle τ_s d'une molécule A_s vibrant dans le mélange gazeux à 5 espèces.

Ce temps est simplement obtenu en prenant en compte les temps de relaxation vibrationnelle de l'espèce A_s dans le mélange binaire ($A_s, A_{s'}$), et les fractions molaires $\xi_{s'}$ de chacune des 5 espèces :

$$\frac{1}{\tau_s} = \sum_{s'=1}^5 \frac{\xi_{s'}}{\tau_{s,s'}} \quad (2-31)$$

Dans ce cas, une molécule excitée A_s peut échanger de l'énergie de vibration avec une espèce monoatomique ou diatomique, qui, elle, récupérera ou cédera cette énergie sous forme translationnelle. Les temps de relaxation utilisés ici sont les temps donnés par la formule de MILLIKAN & WHITE [2]:

$$\tau_{s,s'} = \frac{B}{P_s} \exp \left[A_{s,s'} \left(T^{-1/3} - 0.015 \mu_{s,s'}^{1/4} \right) - 18.42 \right] \quad (2-32)$$

Où $\tau_{s,s'}$ est le temps caractéristique de vibration de l'espèce s dans un mélange contenant l'espèce s' tel que : $s = O_2, N_2$ et $s' = O_2, N_2, NO, O, N$

$$A_{s,s'} = 1.16 \times 10^{-3} \times \mu_{s,s'} \theta_{vib,s}^{4/3} \quad \text{et} \quad \mu_{s,s'} = \frac{M_s M_{s'}}{M_s + M_{s'}} \quad (2-33)$$

Avec : $\mu_{s,s'}$ masse réduite,

$M_s, M_{s'}$: masses molaires des espèces s et s' ,

P_s est la pression totale du mélange exprimée en $[N/m^2]$

et $B = 1.013 \times 10^5 [N/m^2]$

Notons que la théorie de LANDAU & TELLER est ainsi basée sur trois hypothèses fondamentales :

- les transitions entre niveaux de vibration sont uniquement monoquantum,
- le taux de transition est proportionnel aux nombres quantiques,
- la distribution de populations sur les niveaux de vibration est Boltzmanienne.

Cette théorie décrit ainsi bien le phénomène d'échange d'énergie entre les modes de translation et les modes de vibration surtout à des températures de l'ordre de 5000k. Toutefois, à haute température, le processus d'excitation vibrationnelle est dû aux collisions avec toutes les particules présentes dans le gaz.

En effet, à haute température, l'énergie cinétique de chaque particule est très élevée par rapport à l'écart d'énergie de vibration entre le niveau fondamental et le niveau supérieur excité et chaque collision peut ainsi donc conduire à une transition vibrationnelle. De plus, dans les régimes d'écoulements à haute température, les valeurs des mesures expérimentales sont très différentes des valeurs théoriques données par la formule (2-30). PARK [9] a donc proposé une formule empirique qui corrige l'insuffisance de la théorie de LANDAU&TALLER à haute température.

Dans ces conditions, la formule (2-30) devient :

$$w_{VS} = \rho_s \frac{e_{VS}(T) - e_{VS}}{\tau_s} f_j + e_{VS} w_{CS} \quad (2-34)$$

L'expression de f_j derrière l'onde de choc établi pour le cas d'un mélange [9] est donnée par :

$$f_j = \left[\frac{T_{ch} - T_{vs}}{T_{ch} - T_{vs,ch}} \right]^{s_s-1} \quad (2-35)$$

$$\text{avec : } s_s = 3,5 \times \exp\left(-\frac{\theta_{vib,s}}{T_{ch}}\right) \quad (2-36)$$

où T_{ch} et $T_{vs,ch}$ sont respectivement la température translationnelle et la température vibrationnelle de la molécule s , ($s = O_2, N_2$) déterminée juste en aval du choc.

De plus, les formules des temps de relaxation sont en général basées sur les données expérimentales réalisées à des températures relativement basses. En conséquence, à haute température, les temps de relaxations donnés par la formule (2-32) sont faibles devant les temps requis pour les collisions élastiques, puisque, à ces températures, l'énergie cinétique du partenaire collisionnel est assez élevée par rapport à l'écart d'énergie vibrationnel entre le niveau fondamental et le premier niveau excité tel que chaque collision peut causer une transition vibrationnelle. Dans ces conditions, PARK [9] a aussi proposé un terme correctif des temps de relaxation, représentant la valeur limite du temps de collision.

On rappelle l'hypothèse admise précédemment que les particules en interaction se comportent comme des sphères rigides, ceci à cause du fait qu'il y a plus d'interaction dans la partie répulsive du potentiel d'interaction de la molécule.

Dans ces conditions, le taux d'excitation peut être décrit approximativement en terme de vitesse moyenne relative et de section efficace de collision d'une sphère rigide sous la forme :

$$\sigma_s \overline{C_s} = \frac{1}{n_{s'} \tau_{c,ss'}} \quad (2-37)$$

où : $\overline{C_s}$ est la vitesse moléculaire moyenne relative tel que :

$$\overline{C_s} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu_{s,s'}}} \text{ en } [m/s] \quad (2-38)$$

et σ_s : section efficace de collision, à une formule empirique proposée par PARK (1990) :

$$\sigma_s = 10^{-17} \times \left(\frac{50000}{T} \right)^2 \text{ en } [m^2] \quad (2-39)$$

n_s : densité numérique de l'espèce s en $[m^{-3}]$ (soit atome ou molécule)

si $n = \frac{\rho N_a}{\sum \xi_s M_s}$ en $[m^{-3}]$: densité numérique du mélange,

avec : ξ_s concentration molaire de l'espèce s ,

$N_a = 6.02 \times 10^{23}$: nombre d'Avogadro,

ρ (kg/m^3) : masse volumique du mélange,

M_s (kg/mol) : masse molaire de l'espèce s ,

on aura :

$$n_s = n \cdot \xi_s \text{ en } [m^{-3}] \quad (2-40)$$

Ainsi le temps de relaxation globale s'écrit :

$$\tau_s = \tau_{s,MW} + \tau_{c,ss'} \quad (2-41)$$

où : $\tau_{s,MW}$ temps de relaxation calculé par MILIKAN&WHITE.

2.7 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 :

$$p_s = \rho_s r_s T \quad (2-42)$$

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 :

$$\begin{aligned} p &= \sum_{s=1}^5 p_s = \sum_{s=1}^5 \rho_s r_s T = \sum_{s=1}^5 \rho Y_s \frac{R}{M_s} T \\ &= \rho RT \sum_{s=1}^5 \frac{Y_s}{M_s} = \rho RT \sum_{s=1}^5 \frac{\xi_s}{M} = \rho \frac{R}{M} T \sum_{s=1}^5 \xi_s = \rho r T \end{aligned} \quad (2-43)$$

r : est la constante du mélange et M sa masse molaire.

2.8. 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 (2-19).

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 :

$$\omega_{cs} = 0 \quad (2-43)$$

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 , (2-19) est valable quel que soit l'instant t , et, par conséquent, à l'équilibre. D'où :

$$Keq = \frac{K_d}{K_i} = \frac{\prod_s \left[\frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v''}}{\prod_s \left[\frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v'}} \quad (2-44)$$

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer, pour un système en équilibre à température et sous pression constantes, 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.

2.9. Enthalpie et chaleurs spécifiques

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

$$h_i = \int_0^T C_{p_i} dt + h_i^0 \quad (2-45)$$

Où h_i est l'enthalpie de l'espèce i , par unité de masse de la même espèce, et C_{p_i} et la chaleur spécifique de l'espèce i à pression constante par unité de masse. Pour un gaz parfait, C_{p_i} n'est fonction que de la température :

$$C_{p_i} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_p \quad (2-46)$$

C_{p_i} 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_i^0 est l'enthalpie de formation de l'espèce i . 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 :

$$\begin{array}{ll} h_{O_2}^0 = 0 & h_{N_2}^0 = 0 \\ h_O^0 \neq 0 & h_N^0 \neq 0 \quad h_{NO}^0 \neq 0 \end{array} \quad (2-47)$$

La dissociation des molécules est un phénomène endothermique, de sorte que la chaleur de formation des atomes est positive. La dissociation conduit à des températures plus faibles que celles qu'on aurait sans dissociation. 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 :

$$h = \sum_i Y_i \cdot h_i \quad (2-48)$$

La chaleur spécifique du mélange est telle que :

$$C_{p_m} = \sum Y_i \cdot C_{p_i} \quad (2-49)$$

De même :

$$C_{v_m} = \sum Y_i \cdot C_{v_i} \quad (2-50)$$

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 et électronique), l'énergie d'une particule peut être quantifié. Les énergies de rotation et de vibration étant naturellement nulles pour les atomes.

En combinant les deux équations (1-41) et (2-49), on trouve la chaleur spécifique réelle à pression et à volume constants du mélange :

$$C_{p_{réelle}} = C_{p_m} + C_{vib} \quad (2-51)$$

2.10. Résultats et commentaires

Les figures de 2.3 à 2.5 montrent la variation des constantes directes des trois réactions chimiques essentielles en fonction de la température pour les modèles de GARDINER et de PARK. 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 2.6 montre la variation des temps de relaxation vibrationnelle tirés à partir des essais expérimentaux mesurés dans des mélanges binaires d'espèces entrant dans la composition de l'air dissocié. La figure 2.7 montre la variation de la chaleur spécifique à pression constante en fonction de la température de l'air dissocié à 0.01 atm. Il est remarquable que la vibration fait augmenter le C_p de l'air chaud.

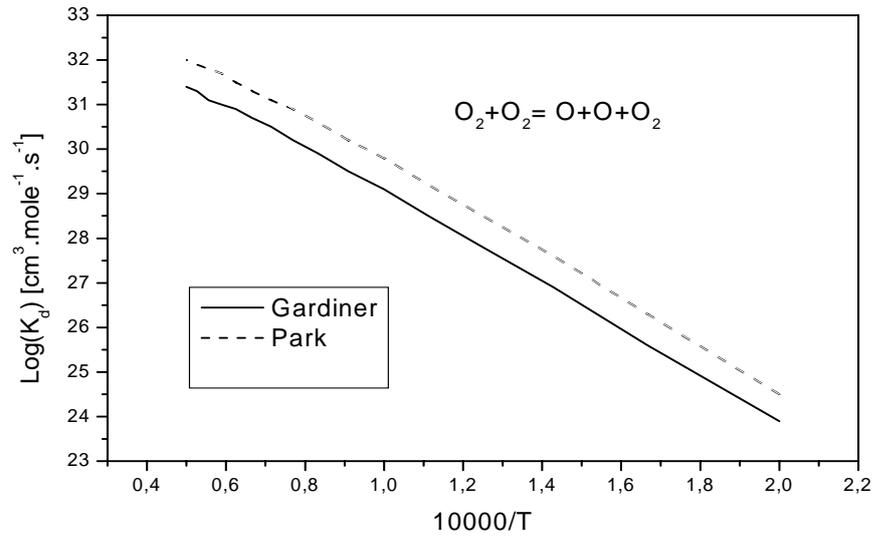


Figure 2.3: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.

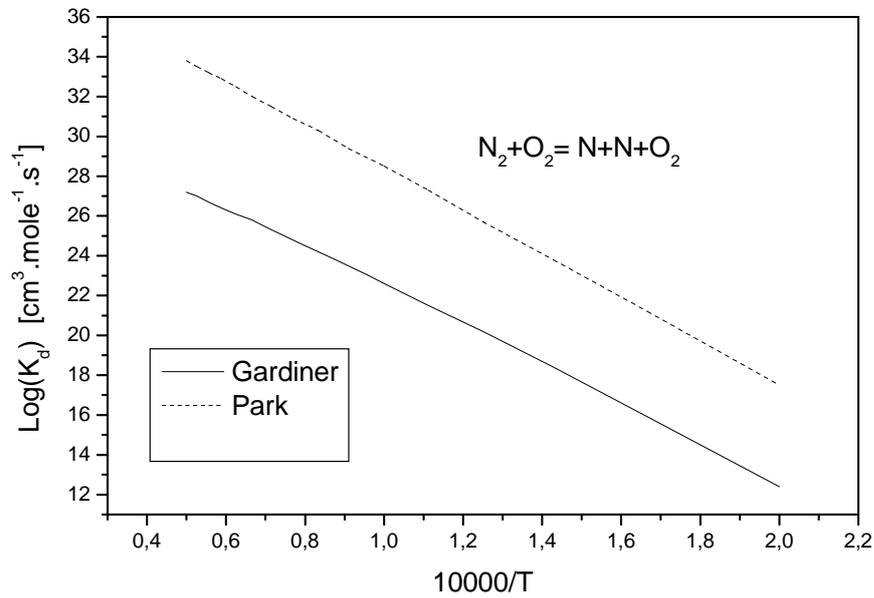


Figure 2.4: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.

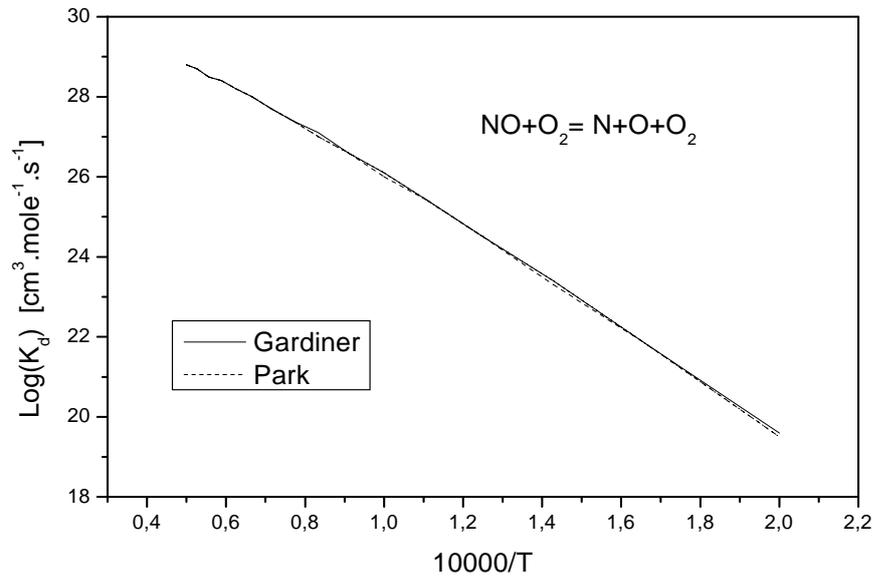


Figure 2.5: Variation des constantes de cinétique chimique directes en fonction de la température pour différents modèles.

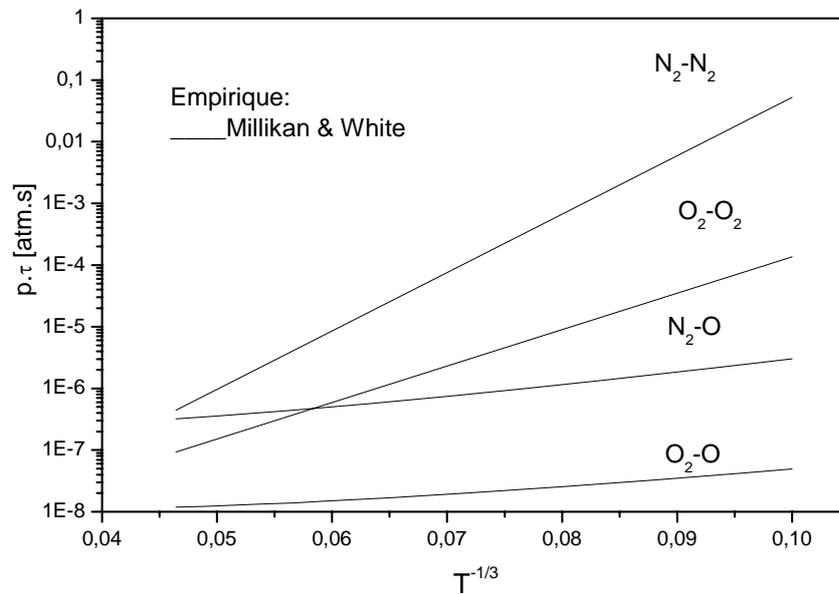


Figure 2.6: Temps de relaxation vibrationnelle.

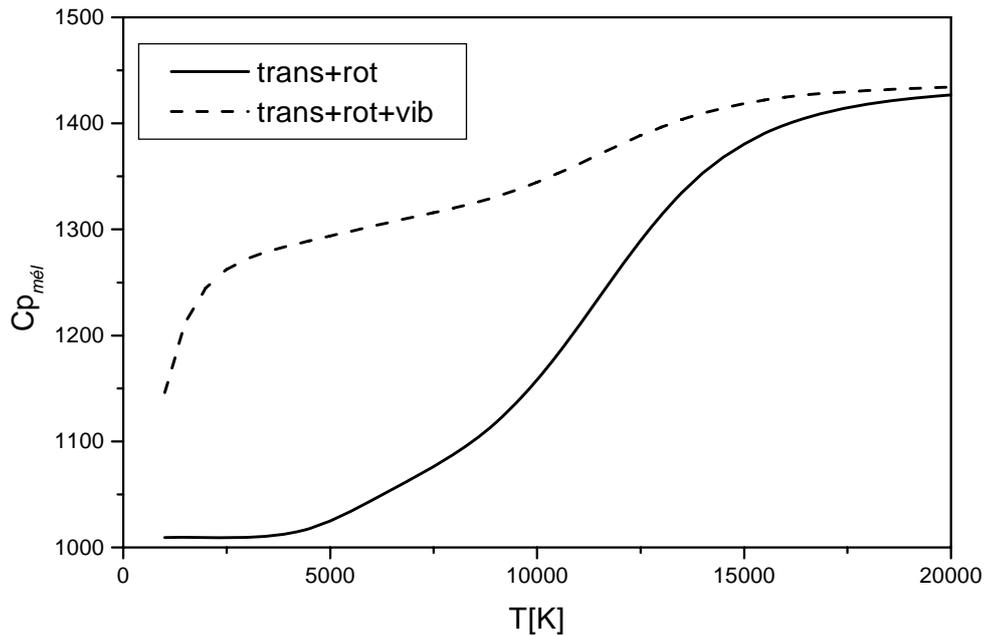


Figure.2.7: Chaleur spécifique du mélange à l'équilibre, sous une pression de 10^{-2} atm.

2.11 .Conclusion

Le travail à parmi d'établir une première approche de la modélisation des phénomènes de non-équilibre dans l'air. Les termes de production explicités permettent de décrire l'évolution des concentrations d'un mélange d'air à l'équilibre vibrationnel. Les constantes de vitesse des différentes réactions sont données dans le travail de CHUL PARK cité dans la référence [15]. On trouvera ces constantes en appendice D. Dans la même annexe on trouvera d'autres constantes de vitesse cinétique qui peuvent être utilisées dans la cinétique chimique. Pour éclairer ces phénomènes de non-équilibre vibrationnel et chimique, on propose une application en aval d'une onde de choc droite qui est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 3

APPLICATION A UN ECOULEMENT A L'AVANT D'UNE ONDE DE CHOC DROITE

3.1. Introduction

On se propose d'étudier l'écoulement à l'aval d'une onde de choc afin d'évaluer l'influence relative des différents processus pris en compte dans le modèle proposé au chapitre 2.

En générale, une onde de choc est assimilée à une discontinuité des grandeurs macroscopiques (p, ρ, T, U) séparant deux milieux gazeux [5] comme l'illustre la figure 3.1.

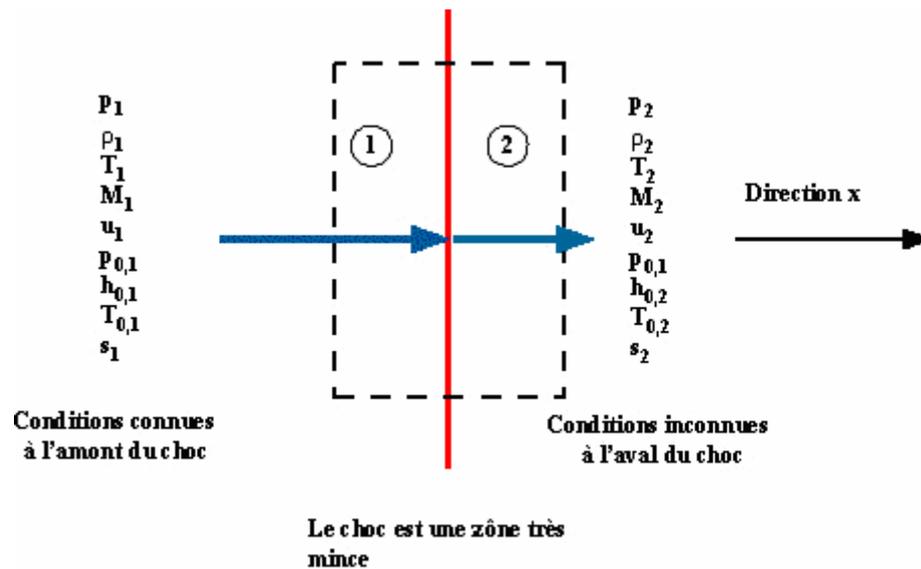


Figure.3.1: Choc droit et volume de contrôle

Avant le passage du choc, le gaz est à l'équilibre thermodynamique. Lorsque les molécules traversent l'onde de choc, on peut admettre que l'épaisseur du choc contient la distance nécessaire pour que l'équilibre sur les modes de translation et de rotation soit atteint alors qu'il faut un nombre beaucoup plus important de collisions entre les molécules pour que le mode vibrationnel atteigne un état d'équilibre.

Sur la surface arrière de l'onde de choc, les molécules possèdent en moyenne une énergie de translation-rotation qui est à son maximum, l'énergie de vibration étant la même que sur la face avant de l'onde de choc.

En suite, en suivant l'écoulement plus en aval du choc, le mode vibrationnel s'excite progressivement sous l'effet des collisions moléculaires, l'énergie de vibration croit aux dépens des énergies de translation et de rotation jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint sur les différents modes d'énergie. Par ailleurs, pour des chocs intenses, lorsque les collisions deviennent suffisamment violentes, les interactions engendrent des processus de dissociation ; et du fait de l'interaction de ces deux phénomènes (vibrationnel et chimique), la cinétique des réactions de dissociation et de recombinaison des molécules est modifiée, ainsi que corrélativement, la relaxation vibrationnelle.

Le calcul des grandeurs de l'écoulement à l'aval d'une onde de choc droite nécessite la connaissance des conditions amont au point où se produit le choc. On choisit ici certaines conditions typiques de la rentrée atmosphérique de la navette Hermès proposées aux laboratoires européens en 1986 par la société Dassault aviation [17].

Ces conditions sont données dans le tableau 3.1 dont lequel on va prendre les points H1 [M=25] et H3[M=19] pour examiner les différentes configurations de relaxation.

Tableau3.1 : Caractéristiques des six points typiques de la trajectoire de rentrée estimée de l'avion spatial HERMES.

point	Altitude (Km)	Nombre de Mach	Vitesse (m /s)	Température (k)	Pression (Pa)
H1	75	25	7181	205.3	2.5
H2	72	22.5	6598	214.0	4.1
H3	66	19	5839	235.0	9.9
H4	61	16.3	5208	254.0	19.7
H5	55	12.2	3989	266.0	43
H6	48	8.1	2673	271.0	102.3

3.2 : Paramètres Macroscopiques Sur le Front du Choc

Dans un système de référence sur la surface arrière de l'onde de choc, l'abscisse $x=0$ correspond à la position du choc et les conditions en ce point sont obtenues en appliquant les relations de RANKINE-HUGONIOT en considérant l'écoulement dans un état figé : c'est-à-dire non dissocié et non excité vibrationnellement et les molécules possèdent une nouvelle énergie de translation-rotation [6]. A l'aide des équations de conservation et de l'équation des gaz parfaits, on en déduit pour γ supposé constant :

$$\begin{cases} \frac{\rho}{\rho_1} = \frac{U}{U_1} = (\gamma + 1) / (\gamma - 1 + 2/M_1^2) \\ \frac{P}{P_1} = 1 + 2\gamma \cdot (M_1^2 - 1) / (\gamma + 1) \\ \frac{T}{T_1} = 1 + 2(\gamma - 1)(M_1^2 - 1)(\gamma + 1/M_1^2) / (\gamma + 1)^2 \end{cases} \quad (3-1)$$

avec : $M_1 = U_1 / \sqrt{\gamma RT_1}$ et : $\gamma = C_p / C_v$

où : P est la pression,

T est la température de translation-rotation,

U la vitesse de l'écoulement,

γ la densité volumique du gaz et M le nombre de mach.

L'indice "1" représente l'état du milieu avant le choc, milieu supposé en équilibre thermodynamique alors que les variables non indicées caractérisent le milieu hors d'équilibre situé en tout point derrière le choc. On se propose d'intégrer les équations sur une zone de 10cm à partir du choc afin d'étudier les différentes relaxations évoquées. Premièrement, on va résoudre le système des équations de bilan du fluide avec les deux équations de relaxations de vibration sur O_2 et N_2 décrites au CHAPITRE 2. Par la suite, on présente les différents résultats obtenus.

3.3. Système d'équations différentielles

Dans cette configuration le système (2-2) donné sous sa forme vectorielle se réécrit sous une forme linéaire et se simplifie en [15] [17] :

$$\text{S-3 : } \begin{cases} \frac{\partial \rho U}{\partial x} = 0 & (3-2) \\ \frac{\partial (\rho U^2 + P)}{\partial x} = 0 & (3-3) \\ \frac{\partial [(\rho e + P)U]}{\partial x} = 0 & (3-4) \\ \frac{\partial (\rho Y_s U)}{\partial x} = w_{cs} & (3-5) \\ \frac{\partial (\rho Y_s e_{vs} U)}{\partial x} = w_{vs} & (3-6) \end{cases}$$

Le fluide étant supposé être composé d'un mélange de gaz parfaits, donc ce système est clos par l'équation d'état reliant la pression à la température de translation et à la masse volumique [6] :

$$\frac{P}{\rho} = r_m T = \frac{R}{M_m} T \quad (3-7)$$

où : r_m ; constante du mélange gazeux,

M_m ; la masse molaire du mélange gazeux,

R ; la constante universelle des gaz parfaits.

Les équations (3-5) et (3-6) sont couplées par l'intermédiaire des termes source explicités au CHAPITRE 2 par les équations (2-19) et (2-30).

On vertu du système ci-dessus, on dispose ainsi d'un outil théorique qui nous permet de décrire l'évolution des différentes grandeurs de l'écoulement réactif en déséquilibre vibrationnel derrière une onde de choc. Dans le paragraphe suivant, on expose la méthode de résolution de ce système.

3.4. Résolution numérique

3.4.1. Méthode de résolution

Après établissement des équations de conservation et des équations différentielles précédent, il nous faut résoudre numériquement les équations de conservation couplées aux équations de relaxation. Ces équations sont écrites dans un repère lié à l'onde de choc se déplaçant à vitesse constante et forment le système stationnaire (S-3). Ce dernier est elliptique non linéaire.

La méthode de résolution est celle des différences finies [20] [21] [22], elle est basée sur un schéma explicite. Ce schéma permet, connaissant la solution $w(x)$ ($w(x)$ peut être l'une des variables de l'écoulement : ρ, U, E, ev et Y_i) au point j , de calculer $w(x + \Delta x)$ au point $j+1$: elle consiste de remplacer la dérivée $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$ par la différence finie $\frac{w(x + \Delta x) - w(x)}{\Delta x}$ comme le montre schématiquement la figure 3-2, qui converge vers la dérivée quand $\Delta x \rightarrow 0$.

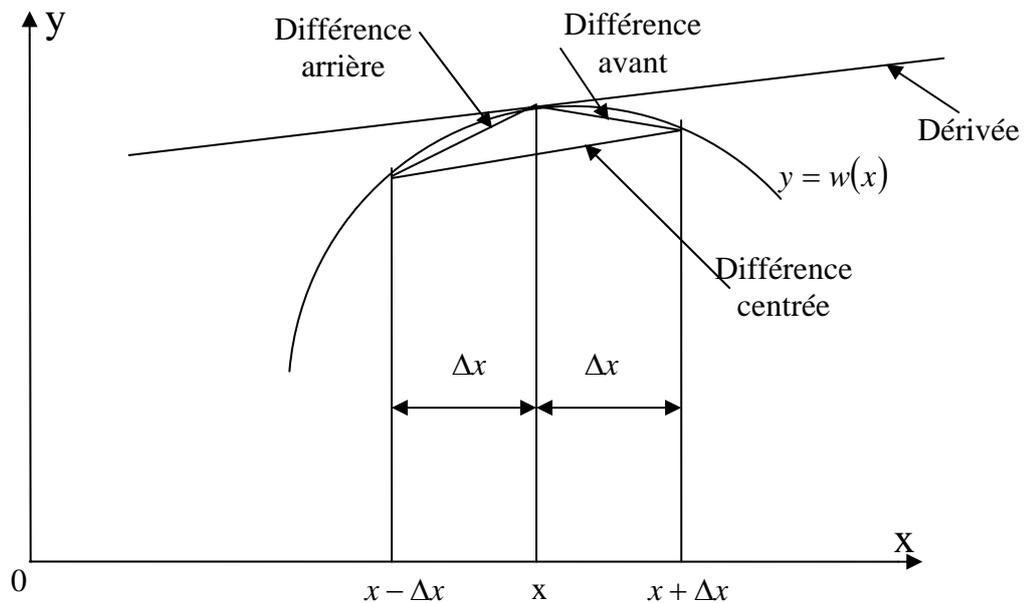


Figure 3-2 : schéma illustrant l'interprétation géométrique des formules des différences et l'approximation faite en remplaçant la dérivée $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$ par l'une de ces formules. On remplace la "tangente" par la "sécante".

On étudie par développements limités de Taylor à quel ordre de précision on approche la dérivée $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$ par telle ou telle formule de différences finies. On obtient ainsi en développant $w(x + \Delta x)$ autour du point x :

$$w(x + \Delta x) = w(x) + \Delta x \left(\frac{dw}{dx} \right) + \frac{\Delta x^2}{2!} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right) + \frac{\Delta x^3}{3!} \left(\frac{d^3 w}{dx^3} \right) + \dots \quad (3-8)$$

D'où l'on déduit le développement de la différence finie :

$$\frac{w(x + \Delta x) - w(x)}{\Delta x} = \left(\frac{dw}{dx} \right) + \left[\frac{\Delta x}{2!} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right) + \frac{\Delta x^2}{3!} \left(\frac{d^3 w}{dx^3} \right) + \dots \right] \quad (3-9)$$

Où la partie entre crochets s'appelle erreur de troncature (E.T). On dit que la formule de différences finies est "consistante" à la dérivée si l'erreur de Troncature tend vers zéro, et est précise d'ordre P lorsque E.T équivaut à Δx^P (ici : $P = 1$) .

On a raisonné ici sur une fonction définie en des points discrets, ce qui met en évidence l'opérateur de "différence avant" (ou plutôt "aval", en anglais "downwind"), du type

$$D^+ w = \frac{w(x + \Delta x) - w(x)}{\Delta x}, \text{ où l'opérateur de "différence arrière" ou (ou amont, "upwind")}$$

$$D^- w = \frac{w(x) - w(x - \Delta x)}{\Delta x}. \text{ On peut utiliser les opérateurs pour générer systématiquement}$$

des formulations de différences finies. Habituellement on considère un réseau de points de grille de pas Δx comme l'illustre la figure 3-3 : $x_j = j \times \Delta x$ et l'on note la valeur de w aux

points de grille $w_j = w(x_j) = w(j \cdot \Delta x)$, de sorte que les formules de différences finies

simplement pour la dérivée $\left(\frac{dw}{dx} \right)$ prise au point d'indice j $\left(\frac{dw}{dx} \right)_j$:

$$\rightarrow \text{Différence en avant : } \frac{w_{j+1} - w_j}{\Delta x},$$

$$\rightarrow \text{Différence en arrière : } \frac{w_j - w_{j-1}}{\Delta x}$$

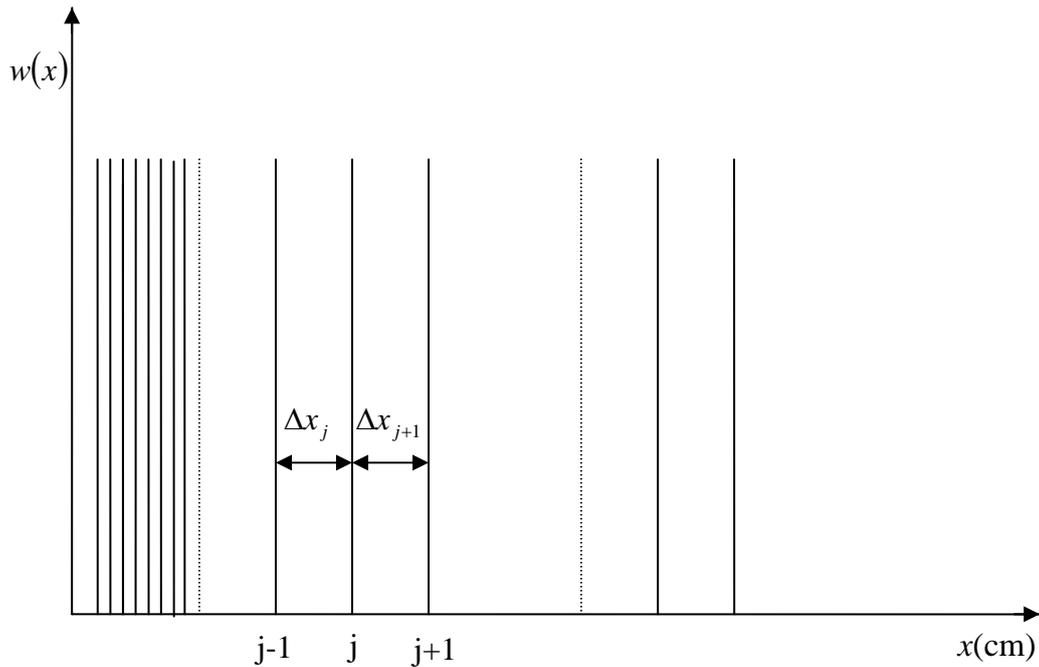


Figure 3-3 : Maillage 1-D

3.4.2 : Discrétisation

-La ligne de départ est prise pour $j = 1$ avec les résultats des grandeurs caractéristiques d'après les formules de l'onde de choc normale.

-On calculera d'abord, la composition chimique locale étant figée, mais non uniforme, les variables usuelles de l'écoulement : ρ, eU, E . Puis, à champ de vitesse figé, on réévalue l'état vibratoire des molécules et la composition chimique.

-A partir du système d'équations (S-3) on aboutit au suivant :

$$\bullet \quad \rho(j) \cdot U(j) = \rho(j+1) \cdot U(j+1) \quad (3-10)$$

$$\bullet \quad \rho(j) \cdot U^2(j) + P(j) = \rho(j+1) \cdot U^2(j+1) + P(j+1) \quad (3-11)$$

$$\bullet \quad C_{p_m}(j) \cdot T(j) + Y_i(j) \cdot ev_s(j) + Y_i \cdot h_{f_0}^0 + U^2(j)/2 = \quad (3-12)$$

$$C_{p_m}(j+1) \cdot T(j+1) + Y_i(j+1) \cdot ev_s(j+1) + Y(j+1)_i \cdot h_{f_0}^0 + U^2(j+1)/2$$

Le terme $ev_s(j+1)$ est évalué explicitement, en utilisant l'équation d'évolution de l'énergie de vibration ainsi que les différences finies avant en espace présent à l'ordre un, on aura :

$$\begin{cases} \frac{dev}{dx} = \frac{ev(T) - ev}{U \cdot \tau} \\ \frac{dev}{dx} = \frac{ev(j+1) - ev(j)}{\Delta x} \end{cases} \quad (3-13)$$

où : $ev(T)$: l'énergie vibrationnelle à la température (T).

Ce qui entraîne :

$$ev(j+1) = ev(j) + \Delta x (ev_{eq}(j) - ev(j)) / (U \cdot \tau) \quad (3-14)$$

Pour la composition chimique, on détermine la vitesse de réaction, qui généralement assimilée la variation en fonction de temps, de la concentration de l'une des espèces chimiques en réaction ; et elle s'écrit :

$$w_{ci} = \frac{dY_i}{dt} = \frac{Y_i(j+1) - Y_i(j)}{\Delta t} \quad (3-15)$$

Au nœud (j+1) :

$$Y_i(j+1) = Y_i(j) + \Delta t \cdot w_{ci} \quad (3-16)$$

$$\text{et : } r_m(j+1) = \sum_{i=1}^5 Y_i(j+1) \cdot r_i \quad (3-17)$$

$$Cp_m(j+1) = \sum Y_i(j+1) \cdot Cp_i \quad (3-18)$$

$$Cv_m(j+1) = \sum Y_i(j+1) \cdot Cv_i \quad (3-19)$$

Utilisons l'équation d'état (3-7), la température d'équilibre se calcule à chaque nœud par :

$$T(j+1) = P(j+1) / (\rho(j+1) \cdot r_m(j+1)) \quad (3-20)$$

3.4.3. Aspect algorithmique

En ce qui concerne la phase de mise en œuvre algorithmique, elle est basée sur la méthode des substitutions successives où la température est obtenue itérativement à partir de l'expression de l'énergie totale, puisque cette dernière dépend de façon non linéaire de T . La pression est déduite de l'équation (3-3). Pour la température vibrationnelle T_v des espèces O_2 et N_2 , on la détermine directement de l'équation $e_v = f(T_v)$; puis à champ de vitesse figé on réévalue les grandeurs caractéristiques à chaque nœud. L'arrêt des opérations se fait par le test suivant :

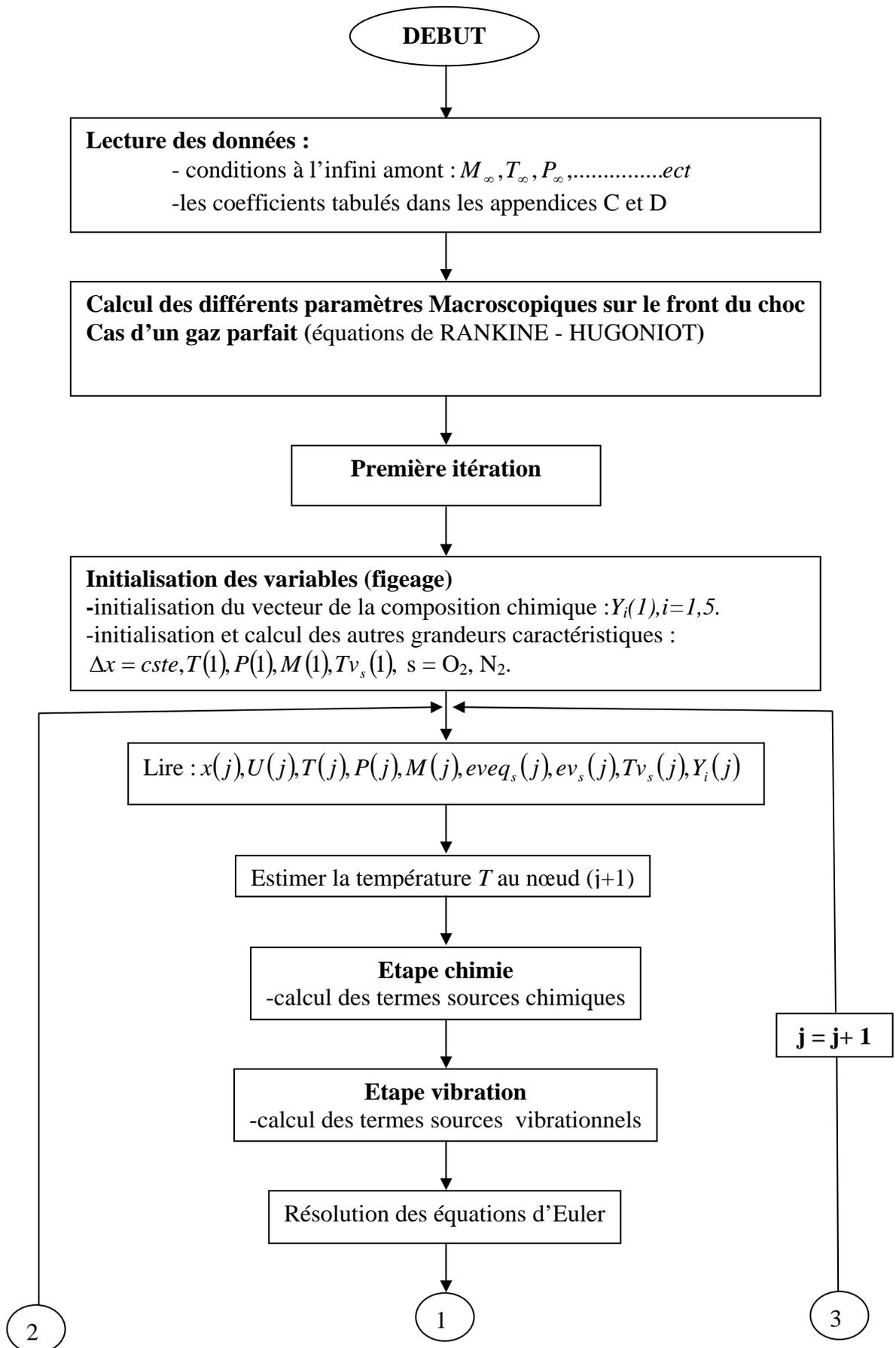
$$\left| \frac{T(j+1) - T(j)}{T(j+1)} \right| < \varepsilon \quad (3-21)$$

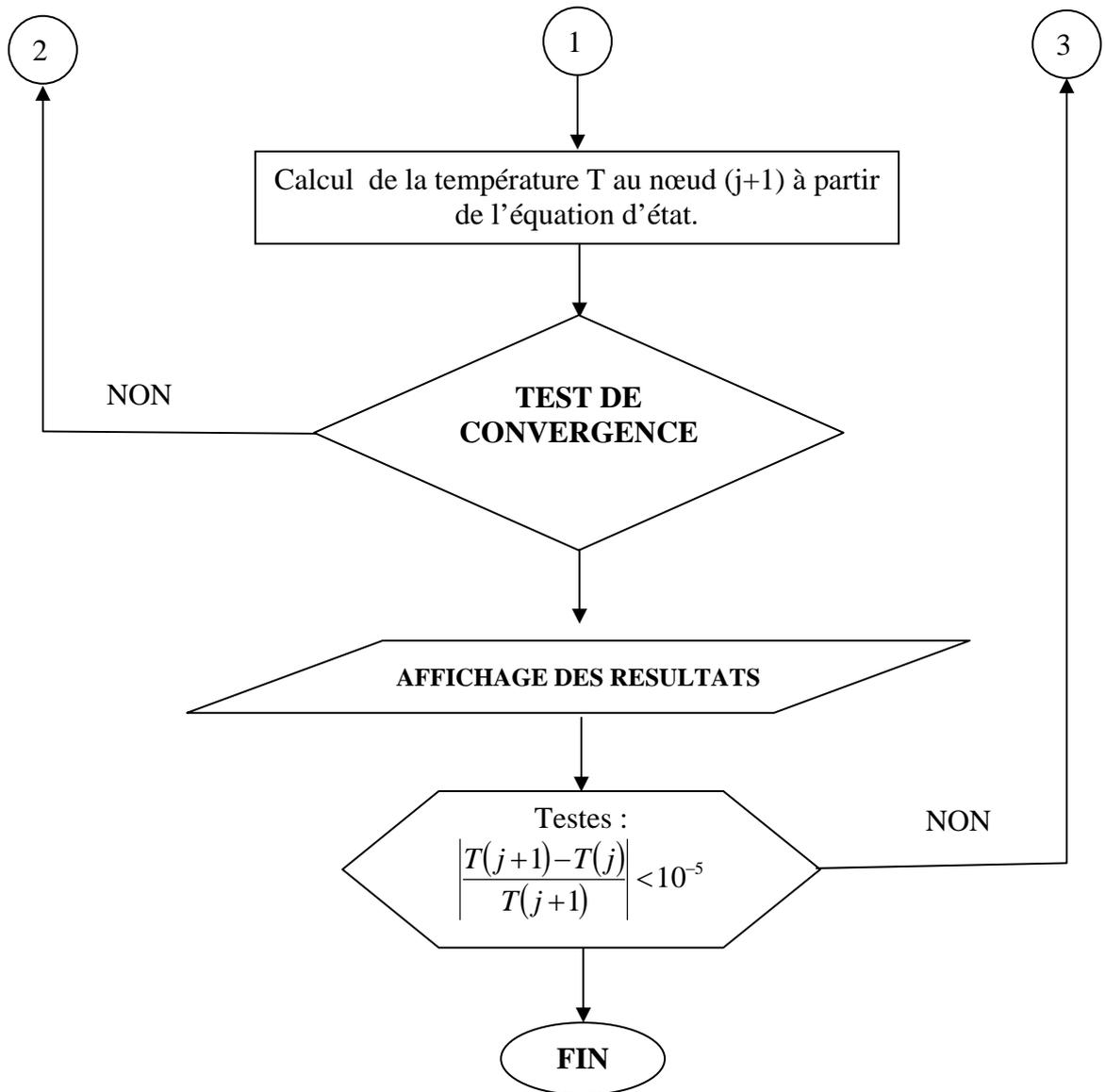
(ε : Nombre infinitésimale)

Jusqu'à équilibre c'est-à-dire : la température translationnelle T égale presque les températures vibrationnelles de O_2 et N_2 à une erreur près.

Le cheminement de calcul et ses principales étapes sont présentés dans l'organigramme suivant :

3.4.4. Organigramme





3.5. Résultats et commentaires

A l'aval d'une onde de choc, pour les deux conditions H1 et H2 considérées, on obtient pour le cas de l'air dissocié et sans couplage, l'évolution de la température de trans-rotation, de la température de vibration pour l'oxygène et l'azote, de la composition du mélange ainsi des autres grandeurs ; la pression, la masse volumique et la vitesse.

Sur les figures (3.4) et (3.5) sont représentées respectivement à $M=19$ et $M=25$ l'évolution de la température trans-rotation et des températures de vibration de l'oxygène et de l'azote en fonction de la plage de relaxation. Pour les deux points, on remarque d'une part, une diminution substantielle de la température de trans-rotation, d'autre part, une augmentation rapide des températures T_{VO_2} et T_{VN_2} juste après le choc ; puis diminuent lentement pour atteindre l'équilibre. Par exemple, pour le point H1 à MACH 19, la température de trans-rotation initiale avoisine les 19800k, au début elle diminue très rapidement, où à $x=1\text{cm}$ chute de 37%, au premier point de jonction avec T_{VN_2} . concernant les températures de vibrations T_{VO_2} et T_{VN_2} , au départ leurs valeurs initiales égalent à la T avant l'onde de choc normale. Après l'onde, elles augmentent au début rapidement pour atteindre le maximum respectivement 5719k à la distance de 0.78cm et 6325k à la distance de 1.2cm. L'oxygène s'excite, comme prévu, plus rapidement que l'azote. Ce dernier accumule de l'énergie vibrationnelle qui peut conduire dans certains cas à un maximum pour T_{VO_2} . Ceci est dû au fait que la température caractéristique de vibration de l'oxygène est inférieure à celle de l'azote qui nécessite beaucoup d'énergie pour se dissocier ; et aussi au taux de l'azote qui est supérieur à celui de l'oxygène dans la composition chimique de l'air.

On remarque aussi, que les grandeurs caractéristiques de relaxation de vibration sont différentes suivant les conditions amont. A MACH 19, on constate une relaxation de 4cm ; Alors que cette relaxation s'effectue sur 2.5cm à MACH 25. Ceci est la conséquence de la moindre efficacité du transfert **T-V** à MACH 19 par rapport à celui à MACH 25. On peut dire que les collisions **T-V** devenant de plus en plus efficaces lorsque le nombre de MACH croît.

Sur les figures (3.6) et (3.7), on a représenté l'évolution des concentrations massiques des cinq espèces en fonction de la plage de relaxation pour les deux conditions considérées H1 et H2 respectivement. On peut ainsi remarquer que la dissociation de N_2 au profit de N est plus marquée à MACH 25 que à MACH 19 et N devient alors de plus en plus l'espèce prépondérante quand le nombre de MACH augmente. Par exemple à MACH 19, à la distance de 4cm en équilibre, l'espèce N représente 25% du mélange alors que à MACH 25

et en régime d'équilibre (c'est-à-dire à 2.5cm), elle représente 45%.il est claire que la dissociation commence juste après le choc où les collisions molécule-molécule sont plus favorisées par rapport aux collisions atome-molécule et les deux sont fonction de la température T ; qui à cause de sa diminution , les vitesses des différentes réactions diminues, d'où les paliers des courbes représentatives des cinq espèces à l'équilibre.

Pour les autres constituants (O₂, O et NO) on note sur les figures (3.8) et (3.9) des évolutions presque semblables à MACH 19 et 25 bien que le taux de rapidité de dissociation, de formation et de formation-dissociation est accentué à MACH 25 où la dissociation de O₂ est plus rapide mais à une présence de NO moins importante qu'avec le MACH 19.

Sur la courbe de l'oxygène on remarque un point d'inflexion due à la compétition entre les réactions R1 et les réactions R16 et R17 (paragraphe.2.CAHPITRE 2) ainsi on remarque le maximum obtenu pour la concentration de NO dû à la compétition entre les réactions de décomposition de NO R3 et R16 et de formation de NO R17.

Quand à l'évolution des autres grandeurs physiques telles que la pression, la masse volumique et la vitesse portées en ordonnées en fonction de la plage de relaxation ; présentent des profils semblables à MACH 19 et à MACH 25. Nous présentons par exemple ces différentes évolutions à MACH 19. D'abord sur la figure 3.10, nous avons tracé l'évolution de la pression. On remarque qu'elle augmente rapidement au début ; elle passe de la valeur initiale 4209 pascal à 4658 pascal après 1cm du front de l'onde, en suite elle augmente lentement pour atteindre la valeur P= 4749 pascal à la distance de 4cm. En ce qui concerne la masse volumique, nous montrons son évolution sur la figure 3.11. L'augmentation de la pression engendre l'augmentation de la masse volumique d'après la loi d'état. Elle passe de la valeur initiale qui est 0.00087 Kg/cm pour atteindre la valeur 0.00236Kg/cm³ pour x = 4cm. Enfin, sur la figure 3.12 est tracée l'évolution de la vitesse où la diminution de cette dernière est explicable par l'augmentation de la masse volumique, en respectant tout fois l'équation de conservation de la masse. Pour notre cas elle passe de 990.26 m/s à 364 m/s dans 4 cm.

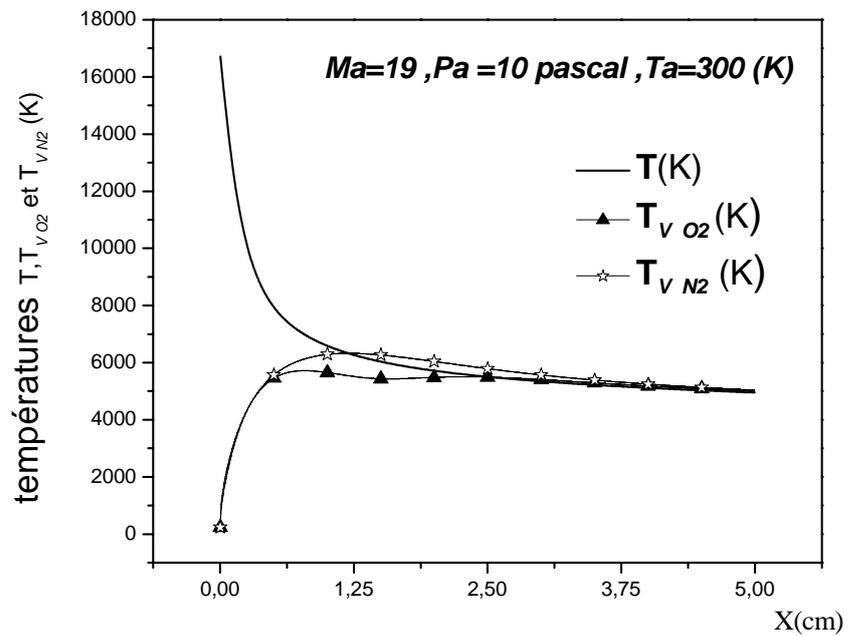


Figure 3.4 : Evolution des températures de trans-rotation et vibration de l'oxygène et de l'azote pour le nombre de MACH amont $M = 19$

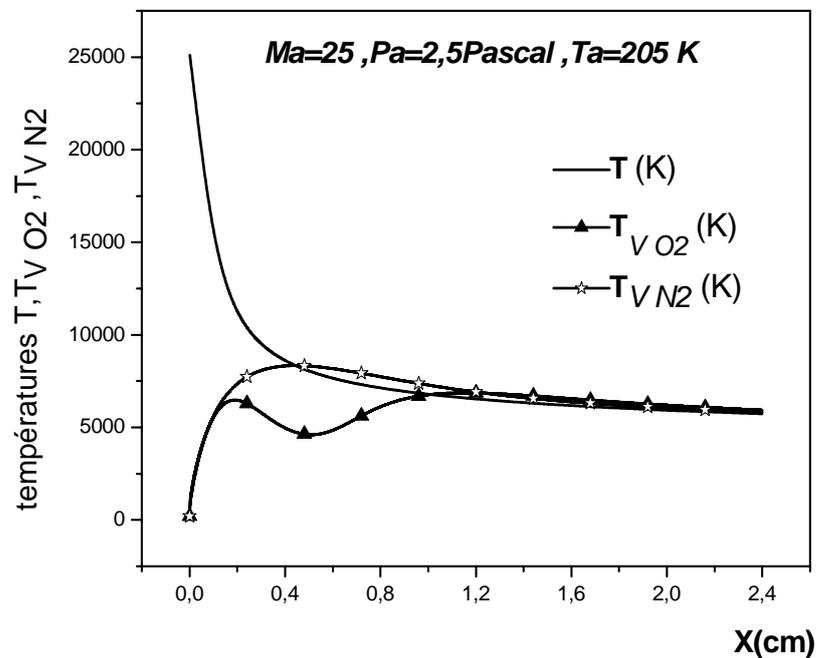


Figure 3.5 : Evolution des températures de trans-rotation et vibration de l'oxygène et de l'azote pour le nombre de MACH amont $M = 25$.

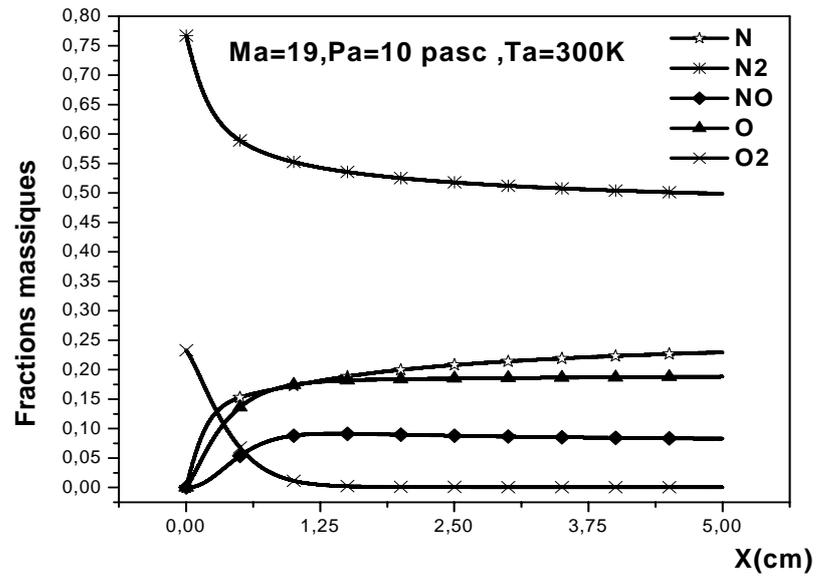


Figure3.6 : Evolution des fractions massiques des cinq espèces pour le nombre de Mach amont $M = 19$.

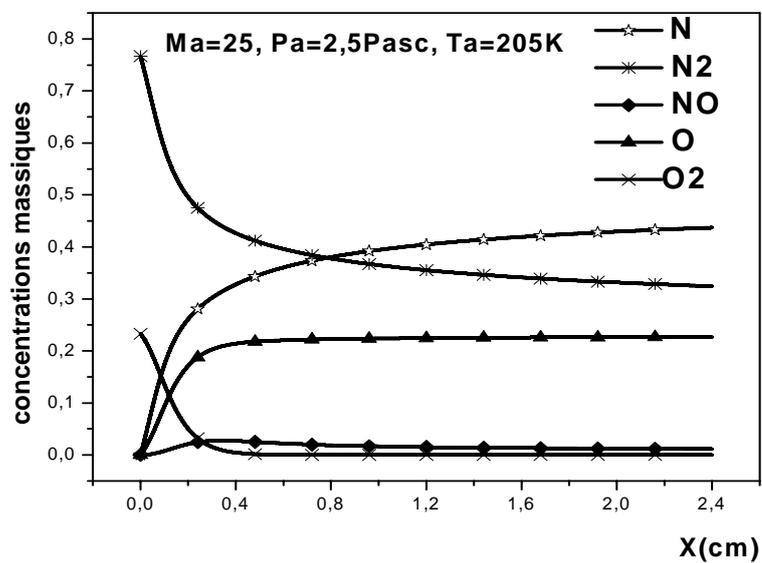


Figure 3.7 : Evolution des fractions massiques des cinq espèces pour le nombre de Mach amont $M = 25$.

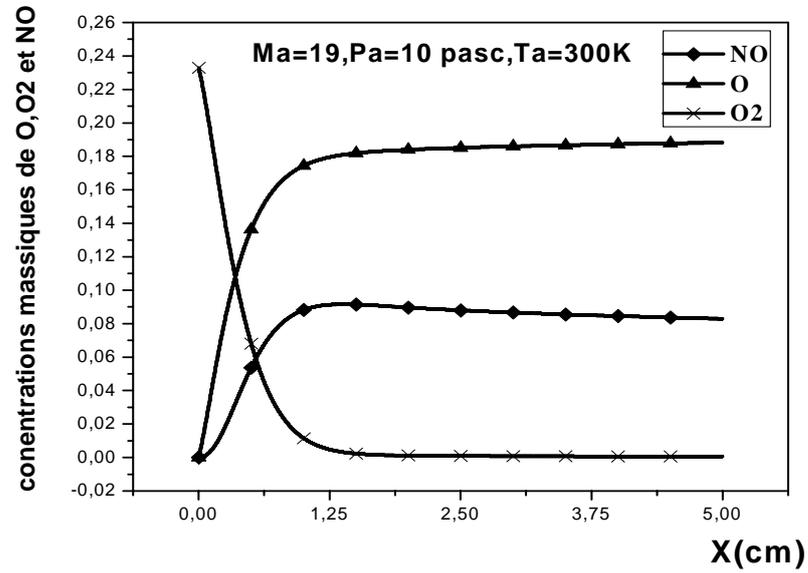


Figure 3.8 : Evolution des fractions massiques de O_2 , O et NO pour le nombre de Mach amont $M = 19$

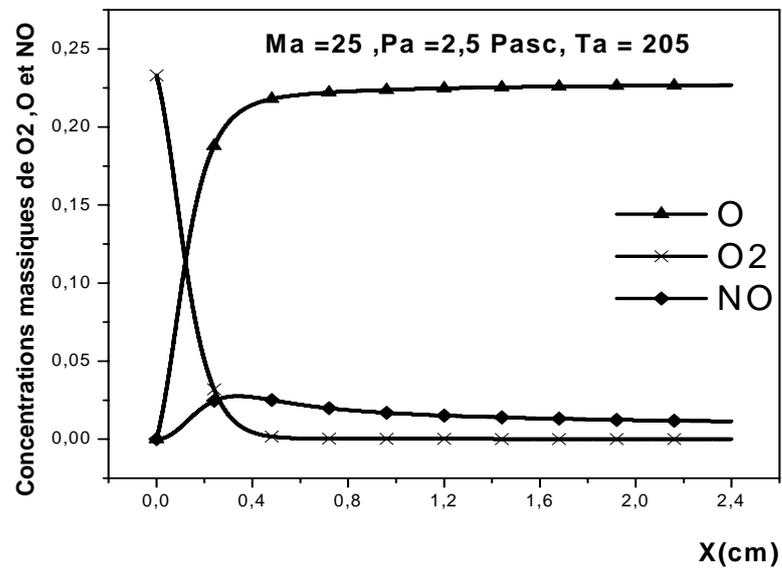


Figure 3.9 : Evolution des fractions massiques de O_2 , O et NO pour le nombre de Mach amont $M = 25$

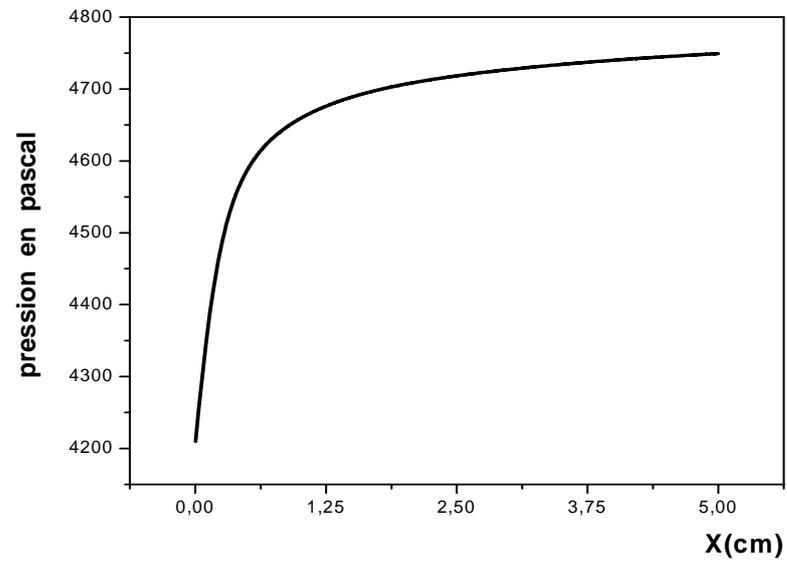


Figure 3.10 : Evolution de la pression en aval du choc pour les conditions d'entrée H2
(Mach amont $M = 19$)

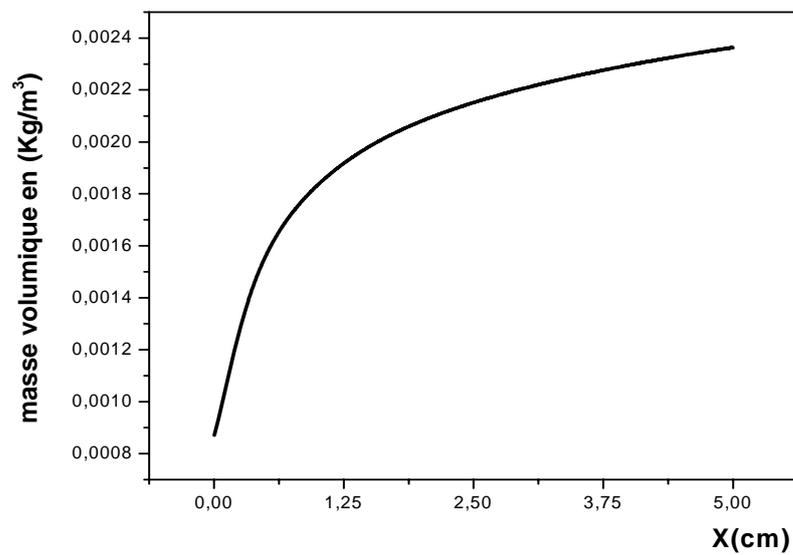


Figure 3.11 : Evolution de la masse volumique en aval du choc pour les conditions d'entrée
H2(Mach amont $M = 19$)

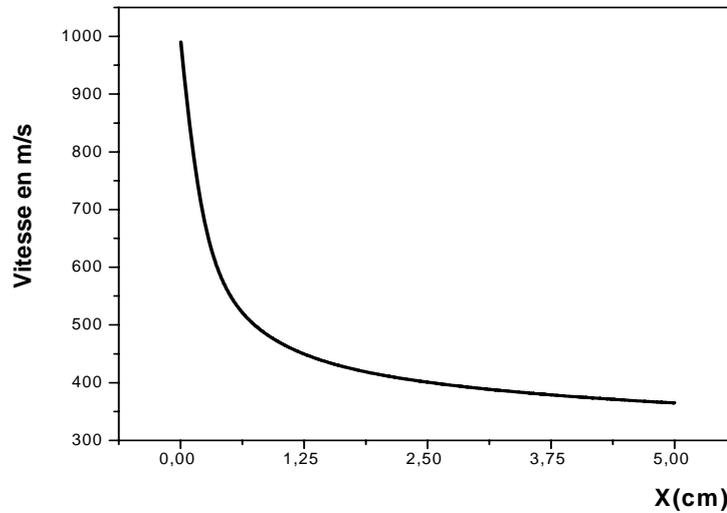


Figure 3.12: Evolution de la vitesse en aval du choc pour les conditions d'entrée H2
(Mach amont $M = 19$)

3.6. Conclusion

Cette étude nous a permis d'établir une première approche de la modélisation des phénomènes de non-équilibre dans l'air. Mais le manque de résultats expérimentaux dans la littérature existante pose bien entendu le problème de la qualification des résultats obtenus.

Pour assurer de la réalité physique des solutions obtenus, cette étude nous a permis de vérifier certains aspects réels, tel que l'écoulement derrière l'onde de choc normale dépendait fortement des conditions initiales où la plage de relaxation est plus courte quand le nombre de Mach à l'infini amont augmente, entraînant la diminution du temps d'excitation vibrationnelle ainsi une élévation des taux de dissociation des molécules. A cause de la forte interaction entre le déséquilibre chimique et le déséquilibre vibrationnel, pour des situations comparables à celle envisagées ici, la relaxation vibrationnelle et la relaxation chimique s'effectuent sur des échelles de temps comparables. Il paraît difficile de les considérer séparément de telle manière qu'elles s'influencent mutuellement. Il est donc nécessaire de tenir compte du couplage entre ces deux processus. Ce problème de l'interaction entre la vibration et la dissociation a fait l'objet de nombreux travaux que ce soit d'un point de vue théorique ou expérimental. On va exposer donc au chapitre suivant les différentes méthodes d'étude qui peuvent être appliquées au cas de l'air et on va sélectionner le facteur de couplage vibration-dissociation adéquat.

CHAPITRE 4

COUPLAGE VIBRATION-DESSOCIATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

4.1. Introduction

Le processus de relaxation chimique qui se produit derrière une onde de choc intense a des effets très importants sur le régime d'écoulement dans le domaine des grandes vitesses et dans la phase de rentrée des véhicules spatiaux [23]. La température de translation immédiatement derrière le choc peut atteindre 20000K, et décroît ensuite jusqu'à l'équilibre où elle est de l'ordre de 7000K. La manière dont cette température relaxe jusqu'à l'équilibre dépend de la complexité de toutes les réactions chimiques qui apparaissent derrière le choc et des modèles de relaxation vibrationnelle.

L'étude du couplage vibration-dissociation a fait l'objet de nombreux travaux [6, 7, 9, 12, 17, 24 et 25]. On présente d'abord, les principaux modèles qui existent dans la littérature sur le couplage vibration-dissociation [7] [17], en suite, on fait une comparaison entre les différents facteurs du couplage issus de ces modèles afin de sélectionner et de choisir le facteur qui se rapproche de celui de PARK [17] qui ne s'appuie sur aucune base théorique et cependant considéré comme le meilleur facteur des résultats expérimentaux.

4.2. Différentes méthode d'étude du couplage vibration-dissociation (CVD)

Influence de la vibration sur la dissociation

Plus l'état vibratoire d'une molécule est excité, plus elle a tendance à se dissocier [6] [15]. La température de vibration a donc une influence sur la réactivité d'une molécule. Si la température de vibration est plus grande que la température de translation, toutes les réactions chimiques qu'entraînent sa dissociation sont alors favorisées. Au contraire si la température de vibration T_v est plus petite que la température de translation-rotation T_{tr} , la dissociation est ralentie. Dans les modèles ci-dessous, les auteurs proposent de tenir compte de ce phénomène en considérant que les constantes de réactions de dissociation sont multipliées par un facteur fonction de la température de translation, de la température de vibration et d'une température fictive liée à la température caractéristique de dissociation de la molécule [6] [12] [15] [17]. En effet, une molécule est d'autant plus

réactive que son énergie de vibration est proche de l'énergie nécessaire à sa dissociation, autrement dit que sa température de vibration est proche de sa température de sa température de dissociation.

Tous ces modèles conduisent à la détermination de la constante de vitesse de dissociation en régime de déséquilibre vibrationnel, ils permettent d'obtenir une expression de cette constante en fonction de la température vibrationnel T_v , soit : $K_d = K_d(T, T_v)$ en admettant qu'une distribution de BOLTZMANN se conserve dans les zones de non équilibre vibrationnel.

L'établissement de ces nouvelles expressions de K_d à deux températures T et T_v est dans le but d'avoir une cinétique chimique pour laquelle les relaxations vibrationnelle et chimique évoluant simultanément [15] [17]. En effet, certains modèles permettent d'explicitier l'influence de la dissociation sur l'évolution de l'énergie vibrationnelle.

Ces modèles peuvent être divisés en deux groupes : le premier groupe contient des modèles d'ordre semi-empiriques se basant sur des données expérimentales et des considérations intuitives. C'est notamment les modèles de LOSEV [19], de TREANORE & MARRONE [7] [17] [26] et modèle "multi-température" de PARK [7] [17]. Cependant, ces données expérimentales n'existent que pour des conditions de température et de pression bien déterminées. En dehors de ces conditions, l'utilisation de ces modèles peut être mise en question ; en effet, ces auteurs extrapolent jusqu'à des températures élevées les constantes de réactions chimiques en utilisant souvent des paramètres ajustables, qui ne reposent pas toujours sur des considérations physiques rigoureuses.

Le second groupe contient des modèles analytiques construisant les modèles d'interaction à l'aide d'une approche spécifique et détaillée des collisions dissociatives (MACHERET, KUZNETSOV, GORDIETS) [7] [17], ces modèles sont en général difficiles à appliquer mais prétendent être physiquement plus réalistes en dépit d'hypothèses souvent restrictives. Par ailleurs, ils utilisent des paramètres souvent mal connus comme les probabilités de transition ...etc. ainsi, les modèles de couplage vibration-dissociation du premier groupe, du fait de leur simplicité, présentent un intérêt pratique évident pour l'application dans les simulations d'écoulement hypersonique, ce qui explique aussi leur popularité.

Pour chacun de ces modèles on décrit les hypothèses sur les quelles il repose, leur limite de validité et la valeur du facteur $V(T, T_v) = \frac{K_d(T, T_v)}{K_d(T)}$ traduisant l'influence de la

vibration sur la dissociation, dans lequel $K_d(T)$ représente la valeur de la constante de vitesse à l'équilibre vibrationnel (constante d'ARRHENIUS).

4.2.1. Modèles semi-empiriques

4.2.1.1. Modèle de Losev

Le modèle de LOSEV [7] [17] [19] [27] est une extrapolation à des températures élevées des constantes de réactions chimiques déterminées expérimentalement en tube à choc pour des températures plus basses. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

-les molécules se comportent comme des oscillateurs harmoniques et la distribution des molécules reste Boltzmanienne.

-l'écart entre l'énergie du niveau vibrationnel moyen correspondant au seuil de dissociation et l'énergie de dissociation est supposée être égale à βT où β représente un paramètre ajustable qui change suivant le domaine de température considéré.

Limite de validité

Le modèle est valable pour $T < D_0/B$.

La constante de vitesse de dissociation hors d'équilibre vibrationnel $K_d(T, T_v)$ fonction de T et T_v , est reliée à la constante de vitesse de dissociation à l'équilibre vibrationnel $K_d^\circ(T)$ fonction de T par un facteur de couplage $V(T, T_v)$ traduisant l'influence de la vibration sur la dissociation. Il s'écrit :

$$V(T, T_v) = \frac{K_d(T, T_v)}{K_d^\circ(T)} = \frac{1 - \exp(-\theta_v/T_v)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \exp\left(-(\theta_d - \beta T)\left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4-1)$$

où : $\theta_d = \frac{E_d}{k}$ est la température caractéristique de dissociation, E_d l'énergie de dissociation

et θ_v la température caractéristique de vibration de la molécule considéré :

- pour l'azote diatomique N₂ : $E_d = 1,56 \cdot 10^{18}$ J ; $\theta_v = 3354$ k.

- pour l'oxygène diatomique O₂ : $E_d = 8,19 \cdot 10^{19}$ J ; $\theta_v = 2239$ k.

-le paramètre β dépend de la température et de la nature des particules en collisions ; ainsi par exemple les valeurs de β déduites d'expériences à l'aval d'une onde de choc incidente en tube à choc sont les suivantes :

- Pour des températures de translation-rotation inférieures à 8000k ; $\beta \approx 1$

- Pour des températures de translation-rotation comprises entre 8000k et 7000k ; $\beta \approx 3$
- Pour des températures plus élevées, le paramètre β n'est pas constant et il sera donné ultérieurement dans le modèle de GORDIETS.

4.2.1.2. Modèle de TREANORE & MARRONE

Les modèles de TREANORE & MARRONE [7] [17] [12] comprennent un modèle non préférentiel (CVD), où l'on suppose que les molécules peuvent se dissocier avec la même probabilité quel que soit le niveau de vibration sur lequel elles se trouvent, et un modèle dit préférentiel (CVDV) [17], pour lequel la probabilité de dissociation est supposée plus élevée pour les molécules situées sur les hauts niveaux d'énergie vibrationnelle. De nombreux auteurs se basant sur des considérations à la fois théoriques et expérimentales pensent que cette hypothèse s'impose ; on introduit alors une probabilité de dissociation des molécules à partir de chaque niveau. Elle s'exprime en fonction d'un paramètre ajustable U ayant la dimension d'une température.

Hypothèses :

- Les molécules se dissocient avec une probabilité croissante avec le niveau et supposée être de type exponentiel.
- La dissociation ne perturbe pas la distribution Boltzmannienne des niveaux vibrationnels.

Limites de validité :

La température vibrationnelle des molécules dissociées doit être inférieure à la température de translation du gaz (cas d'écoulements à l'aval d'onde de choc).

Le facteur de couplage vibration-dissociation correspondant s'écrit sous forme d'un rapport de fonctions de partition tel que :

$$V(T, T_v) = \frac{Q(T)Q(T_f)}{Q(T_v)Q(-U)} \quad (4-2)$$

$Q(T_m) = \sum_{i=1}^N \exp(-\zeta_{iv}/KT_m)$ Étant la fonction de partition vibrationnelle et la sommation

s'effectuant sur les N niveaux vibrationnels ; il vient :

$$Q(T_m) = \frac{1 - \exp(-\theta_d/T_m)}{1 - \exp(-\theta_v/T_m)} ; T_m = T, T_v, T_f, -U \quad (4-3)$$

$$T_f = \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} - \frac{1}{U} \right)^{-1}$$

La constante de dissociation est fonction de trois températures T , T_v et $-U$ où U : grandeur d'état, est une température caractérisant le degré de non-préférenciabilité du modèle. Elle varie fortement en fonction des caractéristiques de l'écoulement. Dans cette étude, on se limite donc à considéré le modèle dit non-préférentiel, dans lequel $U \rightarrow \infty$.

Les réactions d'échanges sont aussi affectées par le couplage en multipliant K_i la constante inverse, pour la première et K_d la constante directe, pour la seconde par le coefficient dont l'expression est défini par [12] :

$$V_E(T, T_{v,s}) = \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_{v,s}}{T_{v,s}}\right) \right) - \exp\left(-\frac{E_{a,r} + \theta_{v,s}}{T_f}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_{v,s}}{T}\right) \right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_{v,s}}{T_f}\right) \right) \left[\left(1 - \exp\left(-\frac{\theta_{v,s}}{T}\right) \right) \times N_{v,s} + 1 \right]} \quad (4-4)$$

Où : $N_{v,s}$ représente le nombre de niveaux : pour O_2 , $N_{v,O2} = 26$, pour N_2 , $N_{v,N2} = 33$ dans le cadre de l'hypothèse de l'oscillateur harmonique et $E_{a,r}$ représente l'énergie d'activation de la réaction r .

4.2.1.3. Modèle de PARK

Les modèles de PARK [7] [15] [17] sont utilisés couramment dans les codes de calcul de cinétique des gaz à haute température. Il s'agit essentiellement de corrélations de données expérimentales concernant des écoulements d'azote et d'oxygène en tube à choc. PARK exprime alors la constante de vitesse de dissociation en régime de non équilibre vibrationnel en utilisant une loi d'ARRHENIUS dans laquelle la température de translation à été remplacée par une température fictive "moyenne" T_g tenant compte à la fois de la température de translation-rotation et de celle de vibration.

Hypothèses :

- l'état de non équilibre vibrationnel des molécules excitées est défini par la température de vibration T_v .

- toute expression dérivée des résultats théoriques ou expérimentaux peut être considérée comme expression initiale pour $K_d(T)$.

La constante de vitesse hors d'équilibre pour ce modèle s'écrit alors :

$$K_d(T, T_v) = K_d(T_{eff}) \quad (4-5)$$

Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus en tube à choc, PARK propose pour T_{eff} une formule du type :

$$T_{eff} = T^s T_v^{1-s}$$

Ainsi on a pour le facteur de couplage :

$$V(T, T_v) = (T^{s-1} T_v^{1-s})^n \frac{\exp(-\theta_d / T^s T_v^{1-s})}{\exp(-\theta_d / T)} \quad (4-6)$$

Où s est le paramètre de ce modèle.

PARK a choisi tout d'abord $s = 0,5$. Puis, à la suite des travaux plus récents l'ont conduit à une modification de cette valeur et il a proposé pour s une valeur proche de 0,7 (après des simulations numériques concernant l'azote à 8000K), minimisant ainsi les effets du non équilibre vibrationnel sur la constante de dissociation, ce qui peut intuitivement paraître raisonnable. La simplicité de ce modèle explique en partie sa popularité.

4.2.2. Modèles physico-chimiques

4.2.2.1: Modèle de HAMMERLING

La théorie du couplage vibration-dissociation (CVD) de HAMMERLING [7] [17] constitue une des premières tentatives d'étude du processus de couplage. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules se comportent comme des oscillateurs harmoniques sans rotation (modèle de gaz le plus simple possible)
- La dissociation ne perturbe pas la distribution Boltzmannienne des molécules sur les niveaux vibrationnels. Ces derniers restent donc peuplés selon une distribution de BOLTZMANN à la température vibrationnel T_v .
- Lorsqu'elle entre en collision avec une autre molécule, la molécule se dissocie avec la même probabilité pour tous les niveaux vibrationnels, si l'énergie relative de la collision le long de la ligne joignant les deux centres de particules en collision est supérieure ou égale à l'énergie de dissociation.

- L'équation de relaxation de l'énergie de vibration est une équation de type LANDAU- TELLER [1].

Limites de validité :

- la température T_v doit être inférieure à la température du gaz T (cas d'écoulements à l'aval d'ondes de choc).
- Le modèle donne des résultats irréalistes pour des températures de l'ordre D_0 , le facteur de couplage devient alors supérieur à un.

Le modèle de HAMMERLING conduit alors à une expression de la constante de vitesse de dissociation hors d'équilibre vibrationnel $K_d(T, T_v)$ de la forme :

$$V(T, T_v) = \frac{1}{N} \frac{1 - \exp(-N\theta_v/T^*)}{1 - \exp(-\theta_v/T^*)} \frac{1 - \exp(-\theta_v/T_v)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \quad (4-7)$$

Où θ_v est la température caractéristique de vibration de la molécule, N est le nombre de niveaux de vibration et T^* est une température fictive définie par :

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}.$$

Pour le modèle de l'oscillateur harmonique, le nombre de niveaux de vibration est égal à $\frac{E_d}{K\theta_v}$, E_d étant l'énergie de dissociation de la molécule ; l'expression devient alors :

$$V(T, T_v) = \frac{\theta_v}{\theta_d} \frac{1 - \exp(-\theta_d/T^*)}{1 - \exp(-\theta_v/T^*)} \frac{1 - \exp(-\theta_v/T_v)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \quad (4-8)$$

4.2.2.2. Modèle de GORDIETS

Ce modèle tient compte des échanges résonnants et non résonnants entre les niveaux quantiques [7] [17].

Hypothèses :

- les molécules diatomiques qui se dissocient sont considérées comme des oscillateurs anharmoniques de MORSE. Les molécules se dissocient à partir d'un niveau vibrationnel proche du seuil de dissociation (climbing ladder model).
- l'interaction entre les particules en collision est modélisée par le potentiel répulsif de BORN-MAYER.

- la relaxation vibrationnelle se produit dans le régime appelé "quasi-steady-state" c'est-à-dire pour lequel la distribution des molécules sur les niveaux vibrationnels est en régime quasi-stationnaire.

Le facteur de couplage vibration-dissociation pour ce modèle s'écrit :

$$V(T, T_v) = \frac{K_d(T, T_v)}{K_d(T)} = \frac{1 - \exp(-\theta_v/T_v)}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \exp\left(-(\theta_d - \beta T)\left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4-9)$$

On remarque que cette expression coïncide avec celle donnée par le modèle de LOSEV, cependant le paramètre β n'est pas constant, GORDIETS [17] le détermine par la compétition entre les processus VV et VT.

Le détail de calcul du paramètre β dans le cas général est explicité dans la référence [17].

En particulier, dans le cas de la dissociation de molécules homonucléaires, ce paramètre s'écrit simplement :

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{1}{\gamma_0} \frac{\theta_d}{T} \ln\left(\frac{U\theta_d}{T}\right) \quad (4-10)$$

Où $\gamma_0 = 0,32 \frac{\theta_v}{\alpha_r} \left(\frac{m_A}{T}\right)^{1/2}$ est le paramètre de MASSY, m_A est la masse d'un des atomes provenant de la dissociation de la molécule et α_r représente le rayon inverse de l'interaction dans le potentiel de répulsion exponentiel A_2 - A_2 de BORN-MAYER. Les valeurs de α_r pour l'azote et l'oxygène sont données dans le tableau suivant :

Tableau 4.1 : les valeurs de α_r pour l'azote et l'oxygène.

	O2	N2
α_r (1/°A)	2,65	3,92

4.2.2.3. Modèle de JAFFE [17]

a : Premier modèle

Hypothèse :

- la distribution des molécules se dissociant à partir de tous les niveaux d'énergie interne est Boltzmanienne.
- On tient compte de la diminution de l'énergie de dissociation due à la rotation. l'énergie de dissociation θ_d^* est calculée (en tenant compte de cette diminution) en moyennant la différence d'énergie entre les états de base et la barrière centrifuge.
- Lorsqu'on calcule la section efficace de dissociation, les molécules sont considérées comme des sphères rigides réactives et on tient compte de la vibration des molécules réactives en supposant que la réaction se produit si la somme de l'énergie vibrationnelle et translationelle (le long de la ligne joignant les centres de particules) dépasse l'énergie de dissociation θ_d^* .

Limite de validité :

Il n'y a pas de limite imposée à T_v , cependant, il est recommandé d'appliquer ce modèle lorsque $T_v < T$. facteur de non équilibre :

$$V(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta_d^*/T)}{1 - \exp(-\theta_d^*/T_v)} \cdot \frac{T^2}{\theta_d^*(T - T_v)} \left(1 - \exp\left(-\theta_d^* \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right) \right) \quad (4-11)$$

où θ_d^* pour N_2 et O_2 en fonction de la température est donnée par formule :

$$\theta_d^* = \theta_d - T \frac{(1 + \theta_d/T) \exp(-\theta_d/T)}{1 - \exp(-\theta_d/T)} \quad (4-12)$$

b : Deuxième modèle

Hypothèse :

- la distribution des molécules se dissociant sur tous les niveaux vibrationnels est Boltzmanienne à la température T_v . les températures de rotation et de translation sont égales.
- Lorsqu'on calcule la section efficace de dissociation, les molécules sont considérées comme des sphères rigides ; on tient compte de la rotation et de la vibration des molécules ; en supposant que la réaction se produit lorsque la somme des énergies de rotation, de vibration et de translation des particules (le long de la ligne joignant les centres de particules) dépasse l'énergie de dissociation θ_d .

Limite de validité

Il n'y a pas de limites particulières, il est cependant recommandé de l'appliquer lorsque $T_v < T$.

Le facteur de couplage est donné par la formule :

$$V(T, T_v) = 2(T/\theta_d)^2 \left\{ (T/(T - T_v))(\theta_d/T) + (T T_v / (T - T_v)^2) \left(\exp\left(-\theta_d \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right) - 1 \right) \right\} \times \frac{1 - \exp(-\theta_d/T)(\theta_d/T + 1)}{1 + (T/(T - T_v))\exp(-\theta_d/T_v) - (T/(T - T_v))\exp(-\theta_d/T)} \quad (4-13)$$

4.2.2.4. Modèle de HANSEN

HANSEN [7] [17] exprime le facteur de couplage vibration-dissociation, rapport des constantes de vitesse de dissociation en équilibre vibrationnel et à l'équilibre sous les hypothèses suivantes :

- les molécules sont modélisées par l'oscillateur anharmonique de MORSE et le rotateur rigide. la distribution des molécules sur tous les niveaux rotationnels et vibrationnels est Boltzmannienne. Les températures de translation et de rotation sont égales.
- La dépendance de la section efficace de dissociation de l'énergie de collision est déduite du modèle de LANDAU-ZENER.
- Le modèle prévoit une diminution de l'énergie de dissociation due à la rotation des molécules.
-

Limites de validité :

Pas de contraintes imposées.

Le facteur de couplage selon HANSEN s'écrit alors :

$$V(T, T_v) = \frac{K_d(T, T_v)}{K_d(T)} = \left(\frac{T}{T_g}\right)^d \exp\left(-\theta_d \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4-14)$$

Avec : $T_g = T^f . T_v^{1-f}$: température effective

θ_d : température caractéristique de dissociation.

Remarque :

Si on se réfère au modèle de PARK, on a en identifiant les coefficients de la température dite "moyenne" ou "effective" : $s = f$.

HANSEN détermine ensuite les valeurs du coefficient f en comparant son expression du facteur de couplage (4-14) et celle de HAMMERLING (4-7). Dans une première approximation, le coefficient f est une fonction linéaire du rapport des températures vibrationnelle et cinétique et est relativement insensible à l'importance de la température cinétique.

Pour la dissociation de N_2 :

$$d = 0,5 \quad \text{et} \quad f = 0,9 - 0,3 \left(\frac{T_v}{T} \right)$$

Pour la dissociation de O_2 :

$$d = 1 \quad \text{et} \quad f = 0,85 - 0,25 \left(\frac{T_v}{T} \right)$$

Les valeurs du coefficient d sont celles suggérées par BLOTTNER [17] dans ses travaux sur les données expérimentales de ces réactions de dissociation.

4.2.3. Conclusion

Dans ce paragraphe, on a donné un aperçu de quelques modèles d'étude du couplage vibration-dissociation, il existe d'autres modèles plus complexes qui nécessitent l'appréhension de données concernant la physique des particules et leur interaction. On trouve par exemple les modèles de TETELBAUM [7], OLYNIC HANCEN [17] et le modèle de CHAPMAN-ENSKOG [7] [17] généralisée (C.E.G) basé sur la résolution de l'équation de BOLTZMANN. Il paraît que ces modèles donnent des résultats plus réalistes, mais la détermination de facteur de couplage et la connaissance de la constante de vitesse de dissociation s'avèrent délicates car soumises au choix aléatoire de paramètres ajustables difficiles à exploiter.

4.3. Influence de la chimie sur la vibration (CVDV)

Les molécules diatomiques qui disparaissent ou apparaissent à la suite des réactions chimiques n'ont pas la même énergie moyenne de vibration que celle qui règne dans le fluide à l'instant considéré. En particulier, l'énergie moyenne des molécules qui se dissocient est supérieure à l'énergie moyenne de l'écoulement.

On voit donc que la dissociation chimique a un impact sur la dépopulation des niveaux d'énergie vibratoire. Et afin de compléter le modèle CVD, c'est-à-dire ; pour prendre en compte l'influence des réactions chimiques sur le déséquilibre vibrationnel, on introduit le modèle de coulage CVDV dû à TREANORE & MARRONE [12] qui exprime le bilan d'énergie vibrationnelle lors de la dissociation et de recombinaison des molécules diatomiques ; ce bilan d'énergie peut s'écrire de la façon suivante :

$$w_{v \text{ couplée},s} = -[\bar{E}_{v,s}(T_v, T) - ev_s] \cdot \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_f + [\bar{G}_{v,s}(T) - ev_s] \cdot \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_b \quad (4-15)$$

Où les indices f et b se rapportent respectivement à la dissociation (forward) et à la recombinaison (backward). A l'équilibre chimique, on a évidemment

$$\left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_f = \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_b \text{ d'où : } \bar{E}_{v,s}(T_v, T) = \bar{G}_{v,s}(T) \text{ dont laquelle :}$$

$\bar{E}_{v,s}(T_v, T)$: L'énergie vibrationnelle moyenne perdue à chaque dissociation

et $\bar{G}_{v,s}(T)$: L'énergie vibrationnelle moyenne gagnée à chaque recombinaison pour l'espèce s.

Ces énergies vibrationnelles moyennes perdue et gagnée ont les expressions suivantes :

$$\bar{E}_{v,s}(T_v, T) = \frac{\rho_s \cdot r_s \cdot \theta_{v,s}}{\exp\left(\frac{\theta_{v,s}}{T_s^*}\right) - 1} - \frac{N_{v,s} \cdot \rho_s \cdot r_s \cdot \theta_{v,s}}{\exp\left(\frac{N_{v,s} \cdot \theta_{v,s}}{T_s^*}\right) - 1} \quad (4-16)$$

et que :

$$\bar{G}_{v,s}(T) = \frac{\rho_s \cdot r_s \cdot \theta_{v,s}}{\exp\left(\frac{\theta_{v,s}}{U_s}\right) - 1} - \frac{N_{v,s} \cdot \rho_s \cdot r_s \cdot \theta_{v,s}}{\exp\left(\frac{N_{v,s} \cdot \theta_{v,s}}{U_s}\right) - 1} \quad (4-17)$$

Pour un oscillateur harmonique répondant au modèle non-préférentiel :

$$\bar{G}_{v,s}(T) = \frac{1}{2} \rho_s \cdot r_s \cdot \theta_{v,s} (N_{v,s} - 1) \quad (4-18)$$

Alors le taux de variation moyen d'énergie vibrationnelle perdue aux cours des dissociations est donné par :

$$w_{v,s}^{disp} = - \frac{\bar{E}_{v,s}}{\rho_s} \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_f \quad (4-19)$$

et par ailleurs le taux de variation du aux processus de recombinaison est donné par :

$$w_{v,s}^{appa} = \frac{\bar{G}_{v,s}}{\rho_s} \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_b \quad (4-20)$$

Où les exposants disp et appa se rapportent respectivement à la disparition et à l'apparition.

$\frac{1}{\rho_s} \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_f$ est le taux moyen de dissociation et $\frac{1}{\rho_s} \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_b$ est le taux moyen de

recombinaison. La différence entre eux c'est-à-dire :

$\frac{1}{\rho_s} \left(\left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_b - \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_f \right)$ Représente le taux moyen de variation de la fraction massique de

l'espèce s.

Le couplage CVDV se caractérise donc par un terme source supplémentaire dans les équations de relaxation vibrationnelle : $w_{v,s}^{CVDV}$

$$w_{v,s}^{CVDV} = w_{v,s}^{disp} + w_{v,s}^{appa} \quad (4-21)$$

On va donc modifier le terme de production d'énergie de vibration de l'espèce s en ajoutant le terme source supplémentaire du couplage CVDV et on aura :

$$w_{v,s}^{couplé} = w_{v,s} + w_{v,s}^{CVDV} \quad (4-22)$$

Sachant dans notre étude que $\tau_{vNO} \ll \tau_{vO2} < \tau_{vN2}$ (τ_i : représente le temps caractéristique de vibration de l'espèce s), on considère que le mode vibratoire de NO est à l'équilibre avec les autres modes d'énergie interne. Son énergie de vibration est donc uniquement fonction de T.

Ceci est dû à une résonance entre les phénomènes d'excitation-déexcitation électroniques et la vibration, ce qui augmente considérablement la section efficace de la molécule NO.

Il nous suffit donc pour décrire complètement l'énergie de vibration des différentes molécules présentes dans le mélange d'air réactif d'établir des équations d'évolution d'énergie de vibration sur O_2 et N_2 .

Ainsi, l'équation de relaxation vibrationnelle d'une molécule s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_s \cdot ev_s \cdot U}{dx} &= \rho_s \frac{ev_s^{equi} - ev_s}{\tau_s} f_s - (\bar{E}_{v,s} - ev_s) \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_f + (\bar{G}_{v,s} - ev_s) \left(\frac{d\rho_s}{dt} \right)_b \\ \frac{d\rho_s \cdot ev_s \cdot U}{dx} &= \rho_s \frac{ev_s^{equi} - ev_s}{\tau_s} f_s + \frac{ev_s}{M_s} \frac{d\rho_s}{dt} \end{aligned} \quad (4-23)$$

La première expression de l'équation (4-23) se réfère ainsi à l'équation de relaxation vibrationnelle lorsque l'on considère le couplage vibration-dissociation-vibration de TREANORE & MARRONNE. Quant à la seconde expression, elle concerne le modèle de couplage de PARK dont laquelle le deuxième terme de second membre, représente le taux de transfert d'énergie de vibration relatif aux processus chimiques.

4.4. Résultats et Interprétation

On présente ici les résultats numériques pour les deux conditions H1 et H2 considérées à l'aval d'une onde de choc. On obtient l'évolution de la température de translation et respectivement pour l'oxygène et l'azote, on obtient l'évolution de la température de vibration, de la composition du mélange, des constantes de dissociations ainsi une étude comparative a été menée entre les différents facteurs de couplage.

Sur les figures (4.1 et 4.13) sont représentées l'évolution dans le cas en hors équilibre vibrationnel et chimique ainsi que la comparaison avec d'autres modèles (PARK, CVD et CVDV de TREANORE & MARRONE, le premier et le deuxième de JAFFE, HAMMERLING et HANSEN) de la température translationnelle. On observe bien entendu, qu'immédiatement à l'aval du choc, la température de translation est élevée, puis elle diminue de façon exponentielle jusqu'à l'état d'équilibre. Cette diminution de température se traduit par l'absorption d'une partie importante de l'énergie cinétique des molécules par l'excitation vibrationnelle.

Cette diminution est beaucoup moins vite dans le cas avec couplage dans les différents modèles utilisés, ce qui amorce la zone de déséquilibre vibrationnelle. Si on s'attache à comparer les résultats obtenus dans les différents modèles, on constate que la diminution de la température juste après le choc est différente dans certains modèles où dans le modèle de LOSEV est moins rapide par rapport aux modèles de HAMMERLING, le premier et le deuxième de JAFFE, CVDV de TREANORE & MARRONE et de HANSEN qui donnent des profils de température presque semblable à celui de PARK ($s=0.7$) pris comme référence. En revanche, dans le premier modèle de JAFFE ; la diminution est plus vite que dans les autres modèles. Notons qu'ici, le retard remarqué dans certains modèles peut s'expliquer par l'accroissement de la zone de déséquilibre vibrationnelle et chimique derrière le choc, et aussi la constante de vitesse directe de dissociation est calculée à partir du modèle de PARK, ce qui sans doute amplifie la différence entre ces modèles.

Sur les figures (4.2, 3, 14 et 15) sont représentées l'évolution de la température vibrationnelle respectivement pour l'oxygène et l'azote, obtenue avec les différents modèles. On remarque que la relaxation vibrationnelle est également ralentie par le couplage dans les différents modèles par rapport au cas sans couplage. On remarque aussi que l'effet de déséquilibre vibratoire sur les deux espèces est presque semblable. En effet immédiatement après le choc, les valeurs de T_{VO_2} et T_{VN_2} sont sensiblement plus basse que la température de trans-rotation T_{tr} ; cela peut justifier par le figeage de l'énergie vibrationnelle de ces espèces à travers le choc. Ensuite, elles augmentent très rapidement pour atteindre des valeurs maximales dans une zone courte (1/5) de la plage de relaxation. Ce qui rend la différence entre la température de trans-rotation et celles de vibration T_{VO_2} et T_{VN_2} faible très rapidement pour tous les modèles. Puis, elles se dégradent plus lentement jusqu'à l'équilibre. On note que pour le modèle qui ne considère pas le couplage présente un pic après le choc moins élevé que pour les autres modèles, en particulier la valeur de ce pic est sensiblement réduite pour les modèles de PARK ($s=0.7$), HAMMERLING, HANSEN et CVDV non-préférentiel de TREANORE & MARRONE . Au niveau des pics, on remarque des différences notables permis les modèles où les modèles de PARK ($s=0.7$), HAMMERLING, HANSEN et CVDV de TREANORE & MARRONE présentent des pics sensiblement moins importants par rapport aux modèles de LOSEV, PARK ($s=0.5$) et CVD de TREANORE & MARRONE .

Sur les figures (4.4, 6, 16 et 18) sont représentées l'évolution des concentrations massiques de O et N respectivement dans les différents modèles sans et avec couplage.

On constate que sans couplage, la dissociation est plus importante qu'avec couplage surtout au début du processus. En effet, au cas sans couplage, le temps d'excitation vibrationnel est légèrement faible devant dissociation. Par conséquent, le nombre de molécules excitées en vibration susceptibles de se dissocier est important, ce qui augmente le taux de dissociation. En revanche, dans le cas avec couplage dans les différents modèles, la dissociation de O2 et de N2 est ralentie dans la partie juste après le choc dans laquelle les températures de vibration T_{VO2} et T_{VN2} sont inférieures à la température de trans-rotation T_r . La réduction du taux de dissociation de O2 et N2 entraîne ainsi la diminution du nombre d'atomes O et N formés dans ces différents modèles. L'introduction du couplage CVDV, en diminuant les températures de vibration de O2 et de N2 à pour effet de ralentir la dissociation de O2 et N2 par rapport au modèle CVD. A haute température c'est-à-dire a MACH élevé (cas M=25), la différence parmi les modèles est moins importante. On note aussi qu'il y a plus d'atomes N formés à une distance d'environ 0.2cm ; de plus l'oxygène diatomique se dissocie presque entièrement après le choc.

L'évolution de la fraction massique de NO est représentée sur les figures (4.5 ,17), cette molécule se forme à partir des réactions d'échange via la dissociation des deux molécules O2 et N2, mais sa concentration reste moins importante dans le mélange. L'introduction du couplage à un effet plus sensible et en particulier les valeurs obtenues avec les modèles de PARK (s=0.7) et de CVDV de TREANORE & MARRONE sont notablement inférieures.

Les figures (4.7, 9, 10, 19,21) donnent la constante de vitesse de dissociation directe des équations R1 et R6 pour l'oxygène et l'azote respectivement se dissociant à l'aval d'une onde de choc droite. Une comparaison des différents modèles utilisés avec le modèle "multi- température" de PARK est effectuée : on envisage deux cas de température moyenne géométrique $T_a = \sqrt{TT_v}$ et $T_b = T^{0.7} . T_v^{0.3}$.

On observe, bien entendu, qu'immédiatement à l'aval du choc la relaxation chimique se trouve fortement ralentie. Dans cette zone initiale où les déséquilibres sont très importants, le taux de dissociation est très faible, la valeur absolue de K_d n'a pas une très grande importance. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du choc, les écarts entre les diverses méthodes diminuent et se rapprochent entre-eux vers une valeur constante.

C'est-à-dire lorsque l'équilibre vibrationnel est presque atteint ($T_v = T_{tr}$). Cette diminution est remarquée aussi avec le nombre de MACH.

Dans le cas de l'oxygène : pour les modèles de CVDV et CVD les courbes de K_d est très voisine de K_d^{Park} ($s=0.7$). Pour les autres modèles, les valeurs de K_d sont nettement inférieures à celles des constantes de vitesse de dissociation du modèle de PARK. Sauf le modèle de LOSEV qui présente une allure supérieure à celle de PARK. Par conséquent, K_d calculée par le modèle semi-empirique CVDV de TREANORE & MARRONE et le deuxième modèle physico-chimique de JAFFE est la plus proche de la constante de vitesse de dissociation expérimentale K_d^{Park} ($s=0.7$).

Dans le cas de l'azote : on remarque un point d'inflexion de toutes les courbes des différents modèles où a la première condition ($M= 19$), K_d des modèles de LOSEV, le premier de JAFFE et CVD se situe au-dessous des deux courbes de PARK notamment dans le domaine compris entre 0 et 0,63cm où $T_v N_2$ est inférieure à T_{tr} (le déséquilibre vibrationnel est fort dans cette zone) mais, au delà du point $x=0,63$ cm, les K_d de ces modèles se situe nettement au dessus des courbes de PARK. Pour le modèle CVDV et le 2^{ème} modèle de JAFFE, K_d se situe entre les deux courbes de PARK ($s=0.5$ et $s=0.7$) le long de la plage de relaxation.

On constate donc que K_d des modèles de CVDV et JAFFE (2^{ème} modèle) se rapproche le plus du modèle "multi- température" de PARK et donc des valeurs expérimentales.

Sur les figures (4.8, 11, 12, 20,22), on a représenté l'évolution du facteur de couplage V intervenant dans la modification de la cinétique chimique pour différents modèles utilisés. On constate que près du choc V est faible voire proche de 0, donc K_d est faible également et par conséquent le déséquilibre vibrationnel qu'on a près du choc ralentit très fortement la dissociation. On note aussi que ce facteur est inférieur à un si T_v est inférieure T_{tr} et par conséquent, $K_{d\text{ équilibre}} > K_d(T, T_v)$.

Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du choc, V augmente et tend vers 1, et $K_d(T, T_v) \approx K_d(T)$ c'est-à-dire que lorsque l'équilibre vibrationnel est presque atteint ($T_v \approx T$). Pour l'oxygène ce facteur de couplage augmente de sa valeur d'équilibre ($V \approx 1$) et les allures des différents modèles présentent une certaines oscillation et cela justifier par les pics enregistrés par T_{vO_2} . Pour l'azote, l'évolution est différente et ce facteur dans les différents modèles présente un point d'inflexion à l'unité. Lorsque $T = T_{vN_2}$ c'est-à-dire au premier point de jonction entre les deux courbes représentatives de T et T_{vN_2} .

Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce point, ce facteur enregistre des valeurs légèrement supérieures à 1 quand $T_{vN2} > T$, puis diminue jusqu'à l'équilibre.

Comme on a déjà constaté aussi précédemment dans les figures de K_d , on peut remarquer aussi que les modèles de CVDV et de JAFFE (2^{ème} modèle) présentent des valeurs approchées à celles dans le modèle de PARK ($s=0.7$).

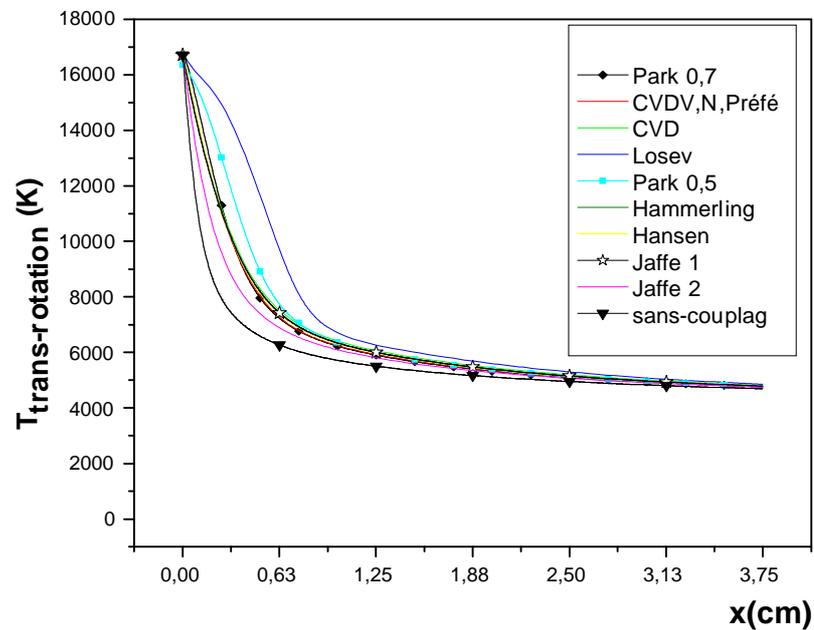


Figure 4.1 : Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modèles à $M=19$.

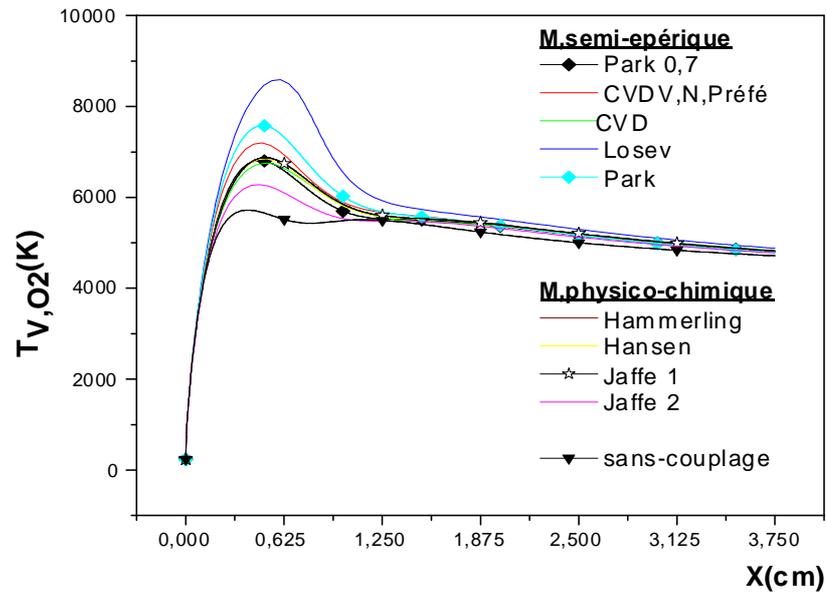


Figure 4.2 : Evolution de la température de vibration de O2 pour les différents modèles à M=19.

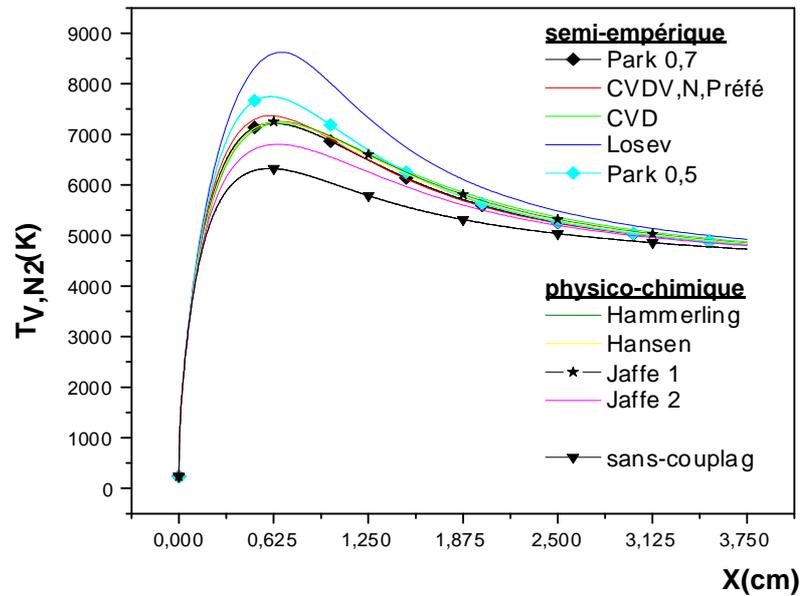


Figure 4.3 : Evolution de la température de vibration de N2 pour les différents modèles à M=19.

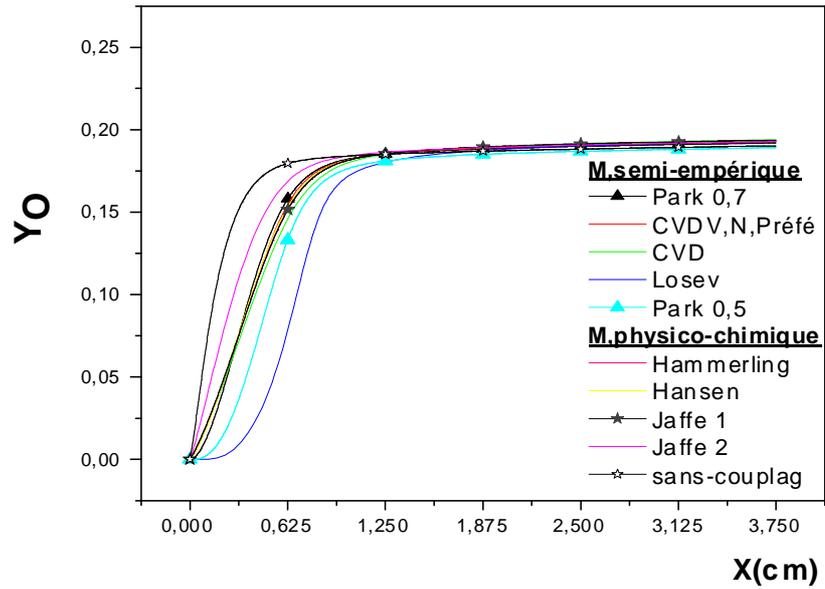


Figure 4.4 : Evolution de la fraction massique de l'oxygène monoatomique pour les différents modèles à $M=19$.

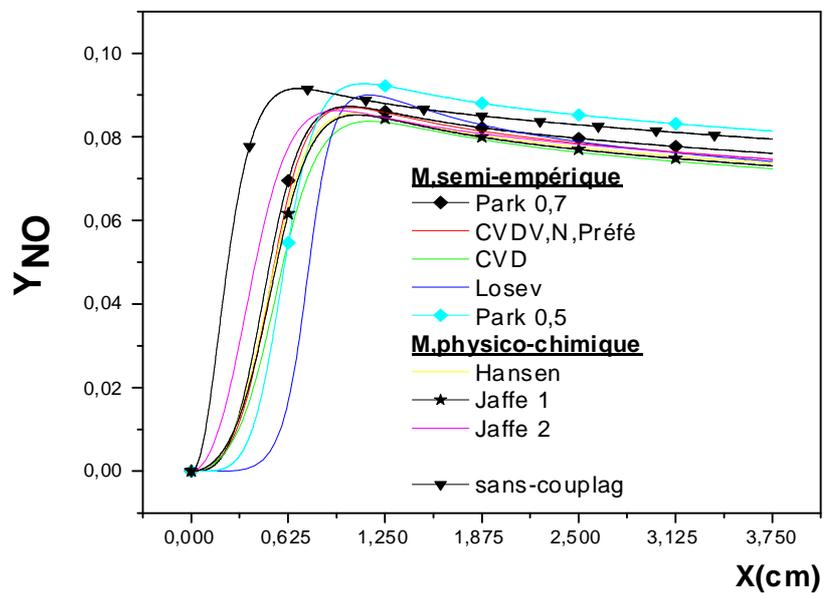


Figure 4.5 : Evolution de la fraction massique de monoxyde d'azote pour les différents modèles à $M=19$.

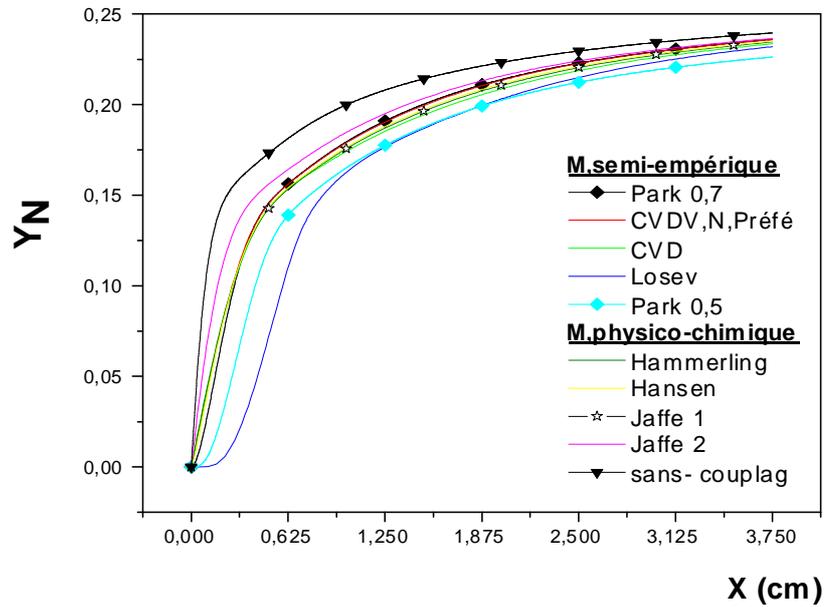


Figure 4.6 : Evolution de la fraction massique de l'azote pour les différents modèles à $M=19$.

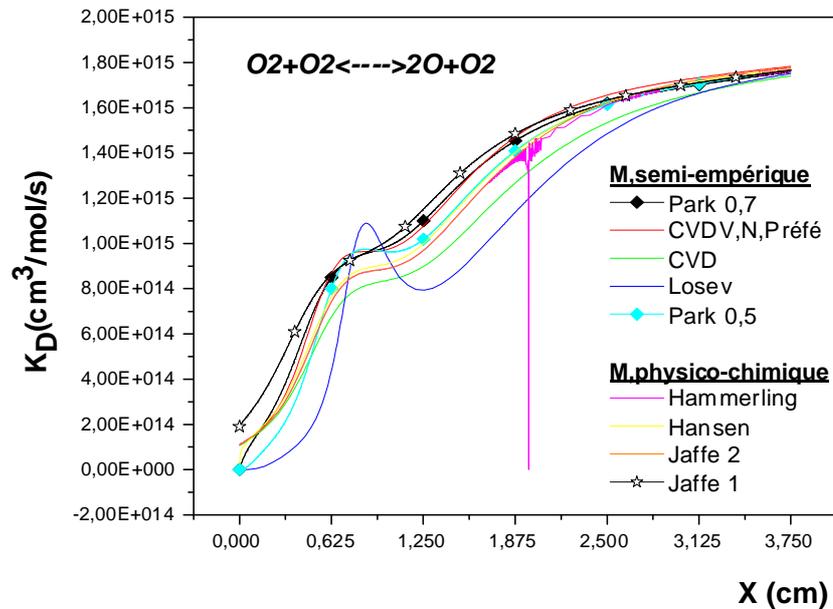


Figure 4.7 : Constante de dissociation de l'oxygène de la réaction (r 1) pour les différents modèles à $M=19$.

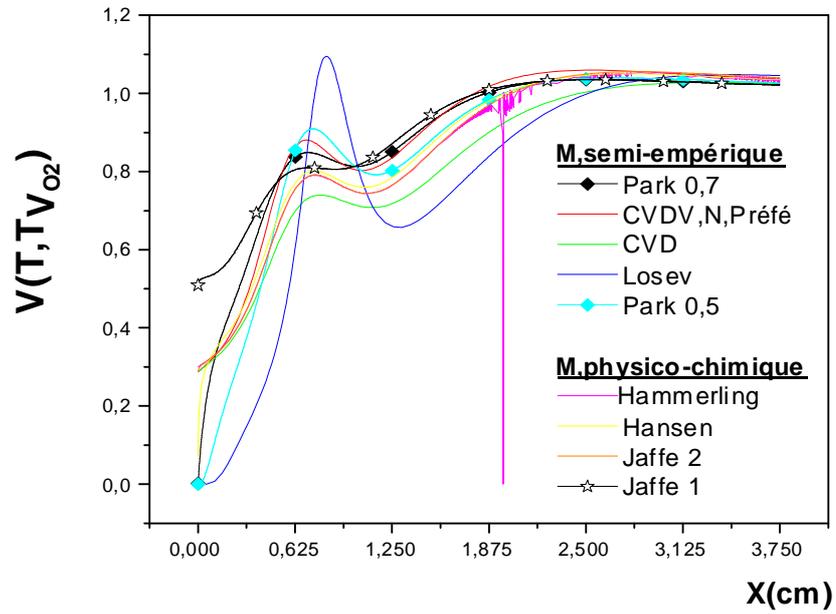


Figure 4.8 : Evolution du facteur de couplage de l'oxygène pour les différents modèles à M=19.

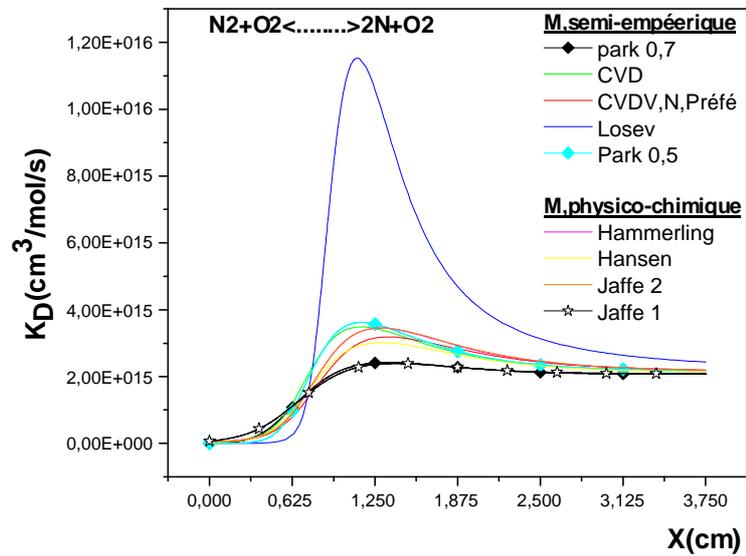


Figure 4.9 : Constante de dissociation de l'azote de la réaction (r 6) pour les différents modèles à M=19.

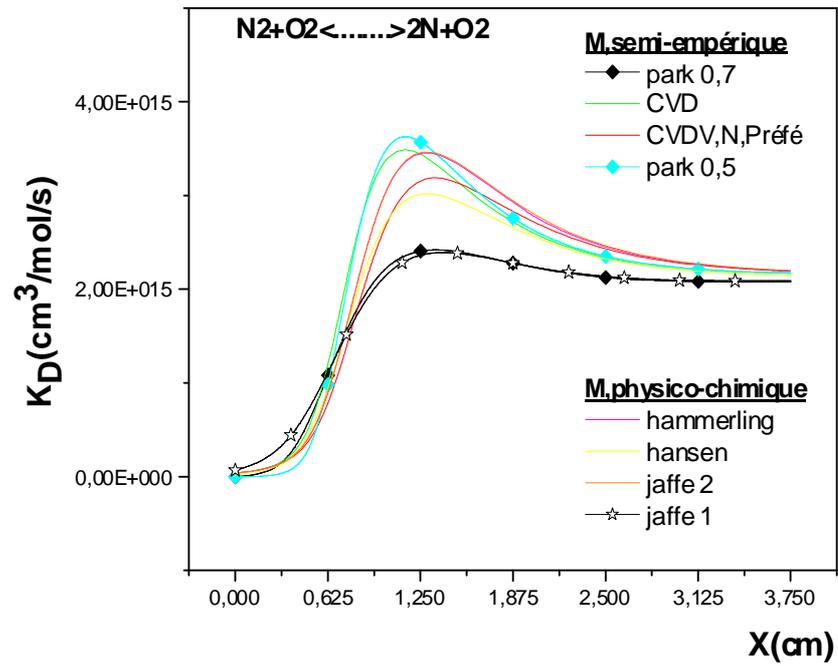


Figure 4.10 : Constante de dissociation de l'azote de la réaction (r 6) sans le modèle de Losev à M=19.

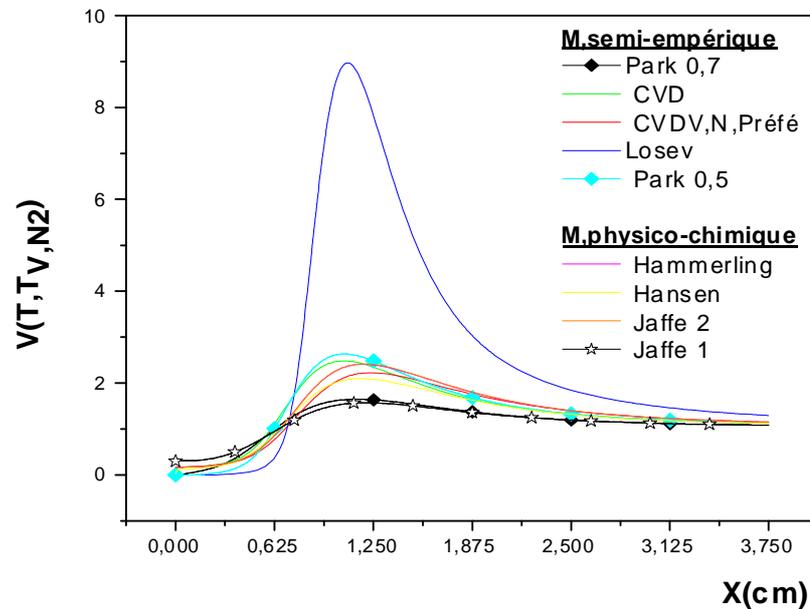


Figure 4.11 : Evolution du facteur de couplage de l'azote pour les différents modèles à M=19.

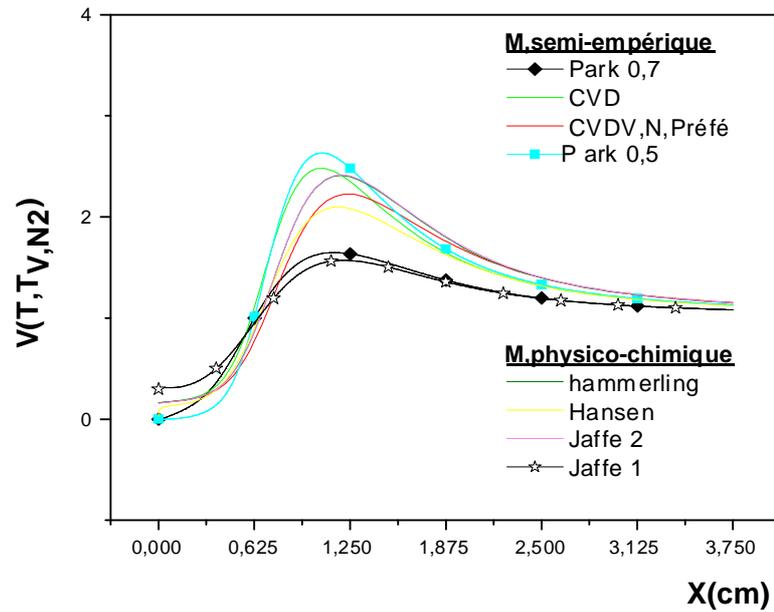


Figure 4.12 : Evolution du facteur de couplage de l'azote Sans le modèle de LOSEV à $M=19$.

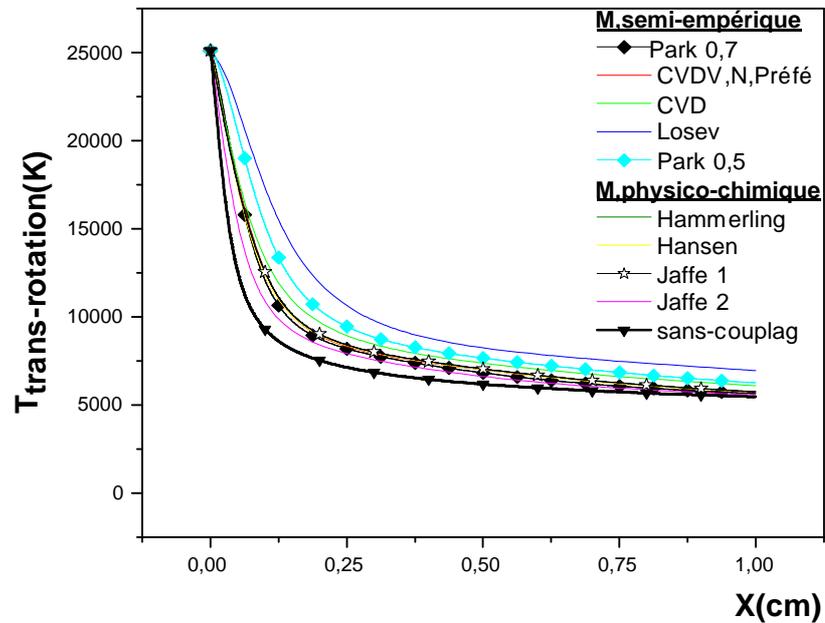


Figure 4.13 : Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modèles à $M=25$.

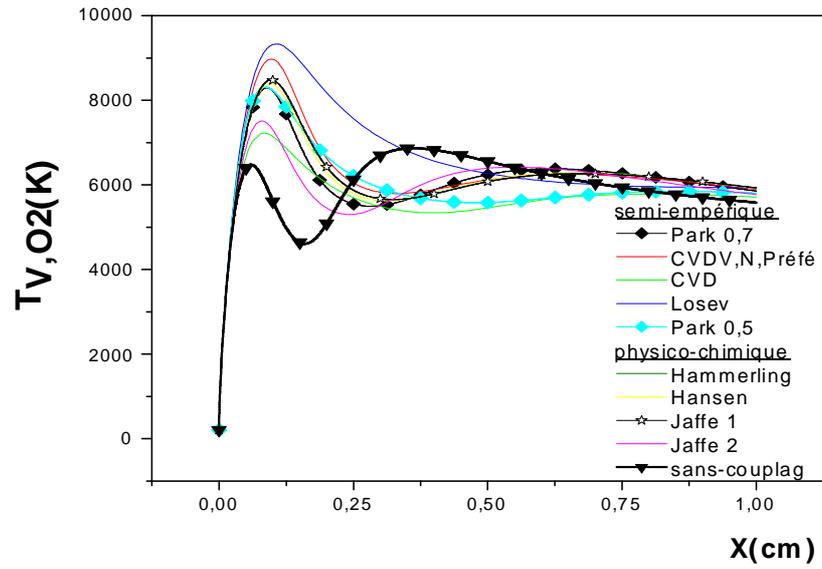


Figure 4.14 : Evolution de la température de vibration de O₂ pour les différents modèles à $M=25$.

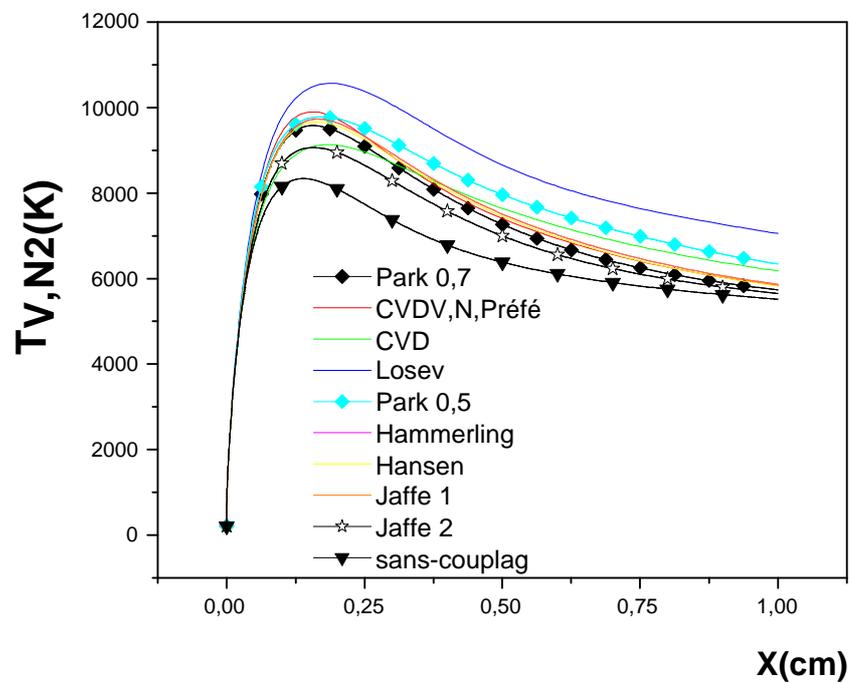


Figure 4.15 : Evolution de la température de vibration de N₂ pour les différents modèles à $M=25$.

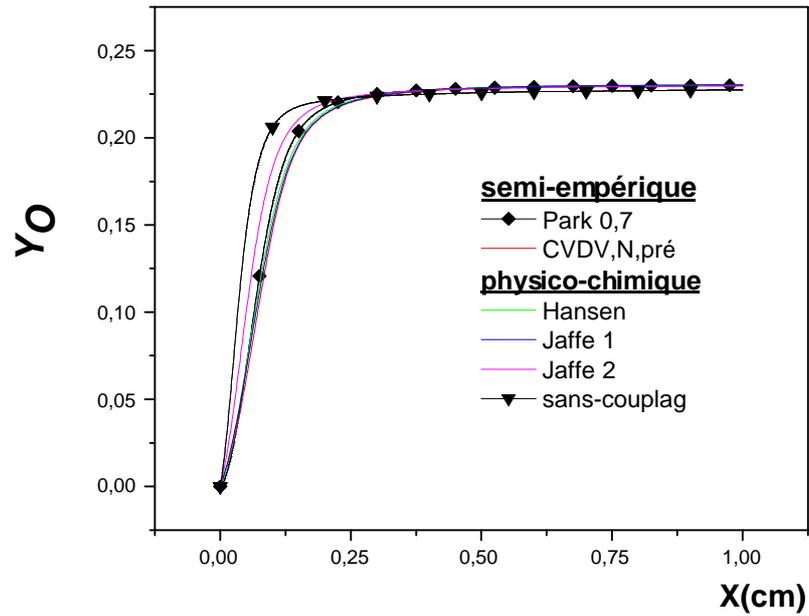


Figure 4.16 : Evolution de la fraction massique de l'oxygène monoatomique pour les différents modèles à $M=25$.

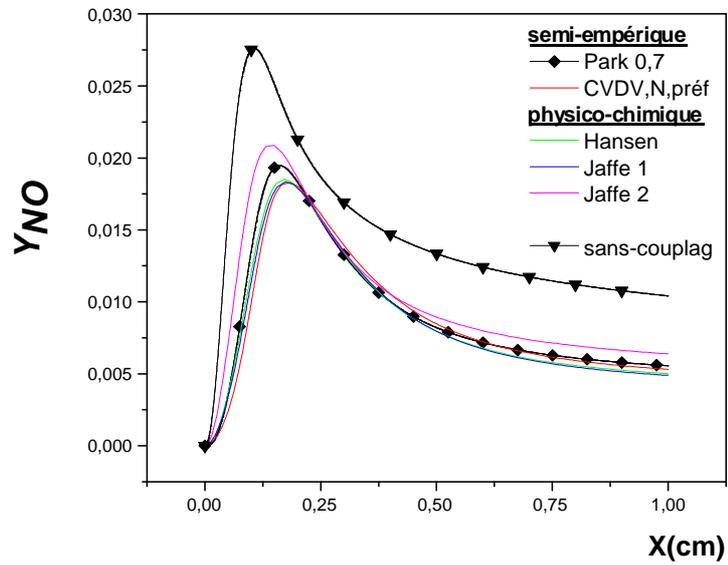


Figure 4.17 : Evolution de la fraction massique de monoxyde d'azote pour les différents modèles à $M=25$.

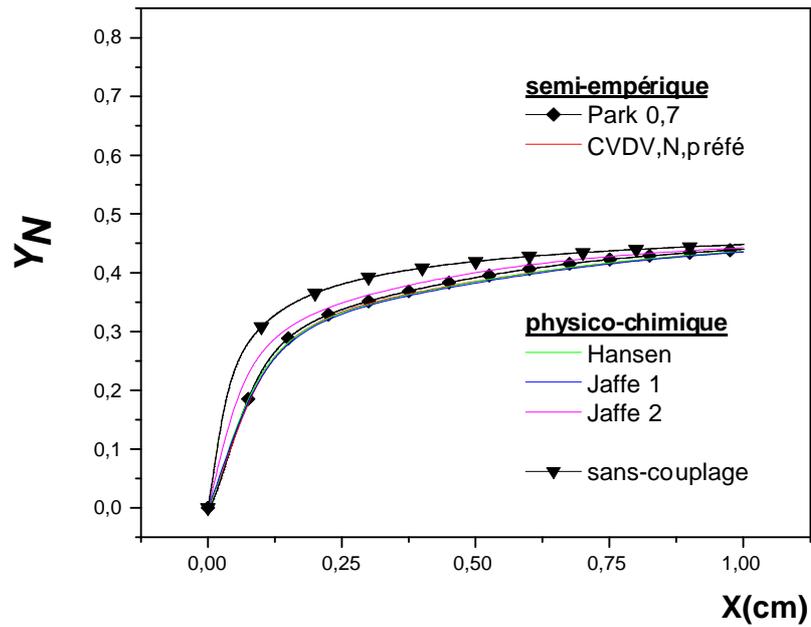


Figure 4.18 : Evolution de la fraction massique de l'azote pour les différents modèles à $M=25$.

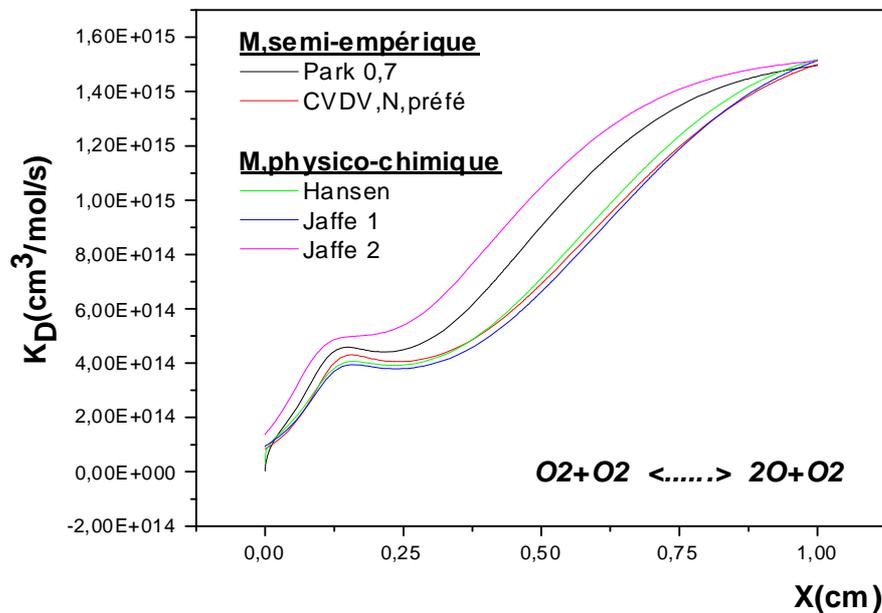


Figure 4.19 : Constante de dissociation de l'oxygène de la réaction (r 1) pour les différents modèles à $M=25$.

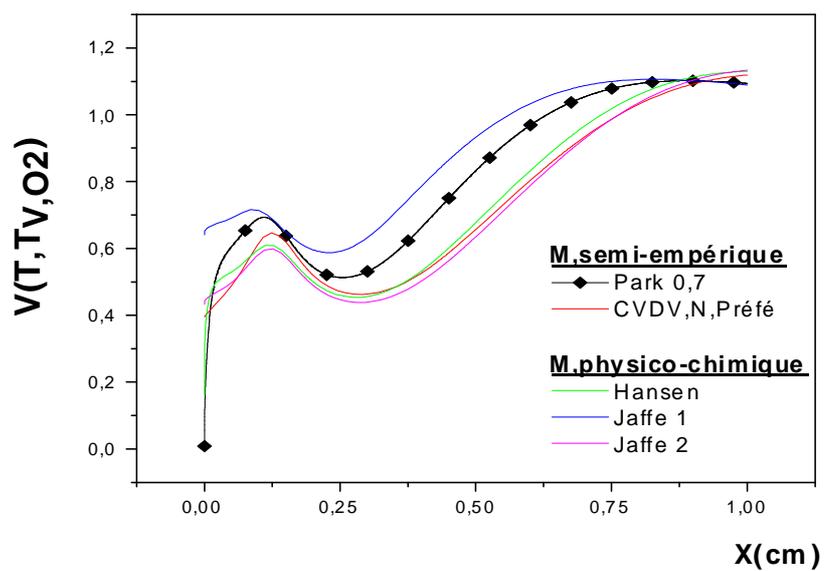


Figure 4.20 : Evolution du facteur de couplage de l'oxygène pour les différents modèles à $M=25$.

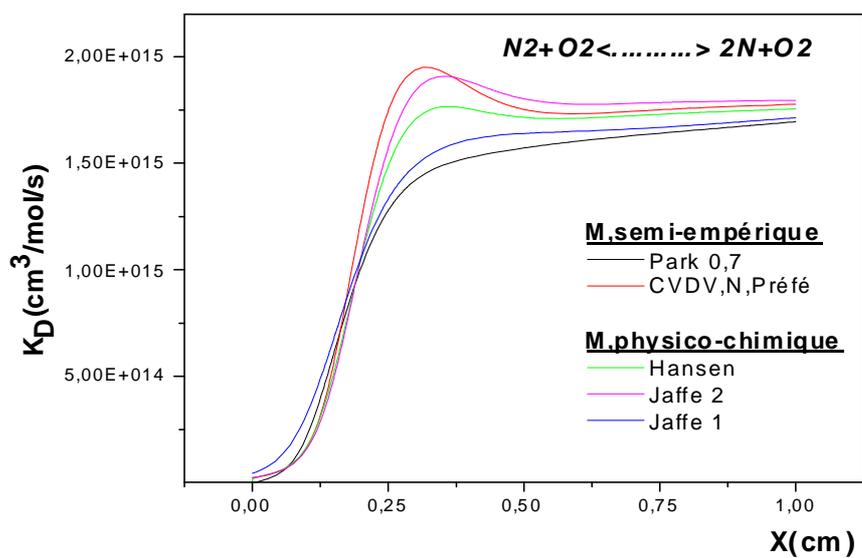


Figure 4.21 : Constante de dissociation de l'azote (r_6) pour les différents modèles à $M=25$.

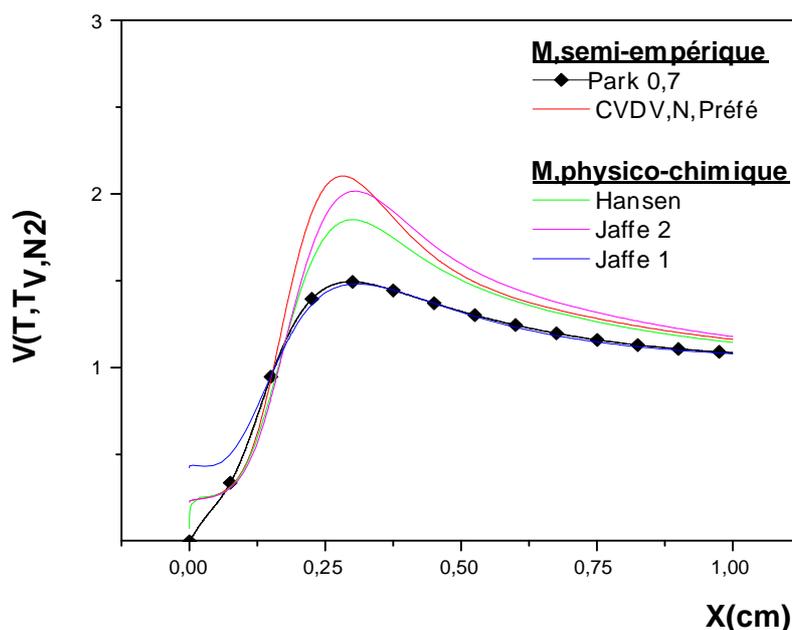


Figure 4.22 : Evolution du facteur de couplage de l'azote pour les différents modèles à $M=25$.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, on a d'abord donné un aperçu de certains modèles d'étude du couplage vibration-dissociation. Par la suite, on a tracé pour chacun des deux gaz (l'oxygène et l'azote) l'évolution des températures translationnelle et vibrationnelle, l'évolution des fractions massiques des espèces produites, de la constante de vitesse de dissociation de certaines réactions, ainsi l'évolution du facteur de couplage. On a aussi comparé les différents résultats obtenus avec ceux obtenus en utilisant le modèle de PARK considéré comme le meilleur des modèles semi-empiriques.

En analysant les différents résultats obtenus, on s'aperçoit que la zone très proche du choc ; ces résultats varient également beaucoup d'un modèle à l'autre. En fait, pratiquement aucun modèle ne donne des résultats corrects dans cette zone. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cette dernière, on remarque que le modèle CVDV de TREANORE & MARRONE et le 2^{ème} modèle de JAFFE donnent des résultats approchés à ceux de PARK par rapport aux autres modèles considérés.

CONCLUSION

L'étude développée dans ce mémoire concerne l'interaction vibration-dissociation qui se manifeste dans les écoulements à haute température.

On s'est intéressé en particulier, aux effets de couplage entre les relaxations vibrationnelles et chimiques, puis au choix du facteur du couplage permis ceux des différents modèles élaborés à celui du modèle de PARK qui est considéré généralement comme représentatif des valeurs expérimentales. Dans cette étude, on a assimilé l'air après le choc à un mélange de gaz parfaits constitué de cinq espèces dans lequel le choc se produit.

D'abord, dans le premier chapitre de cette étude, on a rappelé les différents modèles d'interaction, les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partitions d'un écoulement à hautes températures. Il faut également disposer d'expressions pour les propriétés thermodynamiques des composants chimiques individuels et les exploiter en vue de la détermination de caractéristiques globales du mélange réactif. Ces propriétés sont déduites à partir de la description statistique quantique d'un mélange de gaz parfaits réactifs.

Dans le deuxième chapitre, on a présenté une modélisation mathématique et physique du comportement de l'air à haute température.

En suite, nous avons envisagé une étude d'un modèle cinétique à 17 réactions d'un écoulement non dissipatif en aval d'une onde de choc droite monodimensionnelle. Les équations modélisant ce fluide sont résolues simultanément avec les équations de relaxations des phénomènes physico-chimique (excitation vibrationnelle, relaxation chimique). Les résultats obtenus ont confirmé la nécessité de considérer de manière couplée les relaxations vibrationnelles et chimiques.

Ce phénomène de couplage entre la vibration et la dissociation est le sujet du 4^{ème} chapitre. On distingue deux catégories de modèles, une dite semi-empirique se basant sur des données expérimentales et des considérations intuitives, c'est le cas du modèle de PARK, les deux modèles CVD et CVDV non-préférentiel de Treanore & Marrone et le modèle de Losev. La seconde catégorie contient des modèles analytiques construisant les modèles d'interaction à l'aide d'une approche spécifique et détaillée des collisions dissociatives (Hammerling, Hansen, Jaffe).

Dans le but d'évaluer l'effet du couplage dans les écoulements hypersoniques, les résultats obtenus sont comparés les uns aux autres et montrent que la constante de vitesse de dissociation et le facteur de couplage calculés à l'aide de ces modèles diffèrent sensiblement, notamment dans la zone située immédiatement à l'aval d'une onde de choc, de ceux calculés par le modèle "multi-température" de PARK. Mais au fur et au mesure que l'on s'éloigne de cette zone, les modèles CVDV de Treanore & Marrone et le deuxième modèle de Jaffe donnent des résultats approchés à ceux de Park. Notons ici que les constantes de vitesse de dissociation directes sont calculées à partir du modèle de Park, ce qui sans doute amplifie la différence entre ces modèles.

Cette étude s'est limitée à quelques modèles de couplage simples et non-préférentiel selon les hypothèses simplificatrices présent au chapitre I. Il serait intéressant d'étendre cette étude à des modèles préférentiels notamment le modèle CVDV de Treanore & Marrone, mais le choix du paramètre U dans la modélisation nécessite une étude approfondie sur le calcul des probabilités de transition. Aussi la prise en compte des effets d'anharmonicité et des échanges V-V intermoléculaires améliorerait la prédiction numérique des différents paramètres thermodynamiques et rapproche mieux les résultats des différents modèles.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

a	: Vitesse du son
c	: Vitesse de la lumière
CVD	: Couplage vibration dissociation
CVDV	: Couplage vibration dissociation vibration
C_v	: Chaleur molaire à volume ou à pression constante de vibration
C_{pt}	: Chaleur molaire à pression constante de translation
C_r	: Chaleur molaire à volume ou à pression constante de rotation
\overline{C}_s	: Vitesse moléculaire moyenne relative
$C_{p_{réelle}}$: Chaleur spécifique réelle à pression et à volume constants du mélange
C_{vt}	: Chaleur molaire à volume constant de translation
D^+w	: Opérateur de "différence avant" ou "aval"
D^-w	: Opérateur de "différence arrière" ou "amont"
D_a	: Nombre de DAMKÖHLER de dissociation
D_{av}	: Nombre de DAMKÖHLER de la vibration.
E_d	: Énergie de dissociation.
E_t	: Energie interne moyenne molaire de translation
E_r	: Energie interne moyenne molaire de rotation
E_v	: Energie interne moyenne molaire de vibration
E_c	: Energie cinétique
E_{cv}	: Energie interne de translation-rotation
E_{vS}	: Énergie de vibration totale par unité de volume de l'espèce s
E.T	: Erreur de Troncature,
$\overline{E}_{v,s}(T_v, T)$: Énergie vibrationnelle moyenne perdue à chaque dissociation de l'espèce s.
e	: Énergie totale par unité de masse
$e_{vs}(T)$:Energie de vibration à l'équilibre
e_{vs}	:Energie de vibration instantanée.
$\overline{G}_{v,s}(T)$: Énergie vibrationnelle moyen gagnée à chaque recombinaison de l'espèce s
g_i	: poids statistique

H_t	: Enthalpie molaire de translation
H_r	: Enthalpie molaire de rotation
H_v	: Enthalpie molaire de vibration
H_0	: Énergie de formation des espèces produites
h_f^0	: Enthalpie de formation de l'espèce S
h	: Constante de PLANCK($6.6262 \cdot 10^{-34}$ j/K)
I	: Moment d'inertie de la molécule
J	: Nombre quantique de rotation
Kn	: Nombre de KNUDSEN
K	: Constante de BOLTZMANN ($1.38 \cdot 10^{-23}$ j/K.molécule)
$K_{d,r}(T)$: Constante de vitesse directe de dissociation à l'équilibre vibrationnel de la réaction r
$K_{i,r}(T)$: Constante de vitesse indirecte de dissociation à l'équilibre vibrationnel de la réaction r
$K_d(T, T_v)$: Constante de vitesse de dissociation en déséquilibre vibrationnel
M	: Nombre de mach
M_s	: Masse molaire de l'espèce s
M_m	: Masse molaire du mélange gazeux
N	: Nombre de molécules
N	: nombre d'AVOGADRO ($6.0224 \cdot 10^{23}$ molécule / mole)
N	: Azote atomique
N_2	: Azote moléculaire
N_i	: Nombre de molécules au niveau d'énergie i
n_s	: Densité numérique de l'espèce s en [m^{-3}] (soit atome ou molécule)
n	: Densité numérique du mélange
O	: Oxygène atomique
O_2	: Oxygène moléculaire
p	: Pression du mélange
P_s	: Pression totale du mélange
Q_{int}	: Fonction de partition interne
Q	: Fonction de partition totale.

Q_t	: Fonction de partition de translation
Q_r	: Fonction de partition de rotation
Q_v	: Fonction de partition de vibration
R	: Constante universelle des gaz parfaits
r_m	: Constante du mélange gazeux
T	: Température translationnelle
$T_{v,s}$: Température vibrationnelle de l'espèce s
T_{ch}	: Température translationnelle de la molécule juste après le choc
$T_{vs,ch}$: Température vibrationnelle de la molécule juste après le choc
Tg	: Température fictive "moyenne"
T^*	: Température fictive
t	: Temps
$t_{écoul}$: Temps caractéristique de transit des particules .
t_{coll}	: Temps caractéristique des collisions élastiques entre molécules
t_{in}	: Temps de retour à l'équilibre du processus de déséquilibre envisagé (temps caractéristique de relaxation du processus) sur les modes internes des particules.
u et v	: Composantes de la vitesse
V	: Volume
V-T	: Echanges vibration- translation
V-V	: Echanges vibration- vibration
$V(T, T_v)$: Facteur de couplage
$V_E(T, T_v)$: Facteur de couplage pour les équations d'échanges
v	: Niveau de vibration
w_{cs}	: Terme de production chimique de l'espèce s
w_{vs}	: Terme de production vibrationnelle de l'espèce s
$w(x)$: Variables de l'écoulement peut être: ρ, U, E, ev et Y_i au point j
$w_{v,s}^{disp}$: Taux de variation moyen d'énergie vibrationnelle perdue aux cours des dissociations
$w_{v,s}^{appa}$: Taux de variation du aux processus de recombinaison

- $w_{v,s}^{CVDV}$: Terme source supplémentaire de relaxation vibrationnelle
 Y_s : Fraction massique de l'espèce s
 $\tau_{trans-rot}$: Temps de relaxation de translation-rotation
 τ_{diss} : Temps de relaxation de dissociation
 τ_v : Temps caractéristique de la relaxation vibratoire
 $\tau_{s,s'}$: Temps caractéristique de vibration de l'espèce s
dans un mélange contenant l'espèce s'
 $\tau_{s,MW}$: Temps de relaxation calculé par MILIKAN&WHITE.
 θ_r : Température caractéristique de rotation
 $\theta_{vib,s}$: Température caractéristique de vibration de l'espèce s
 θ_d : Température caractéristique de dissociation
 ε_i : Valeur de l'énergie pour les différents niveaux
 v : Nombre quantique de vibration
 ν' : Fréquence de vibration
 ρ : Masse volumique du mélange
 ρ_s : Masse volumique de l'espèce s
 ξ_s : Fraction molaire de l'espèce s, reliée à la fraction massique
 $\mu_{s,s'}$: Masse réduite du mélange
 σ_s : Section efficace de collision
 ε : Nombre infinitésimale

Les indices

f et b : se rapportent à la dissociation (forward) et à la recombinaison (backward)

“1” : représente l'état du milieu avant le choc

“2” : représente l'état du milieu après le choc

Les exposants

disp et appa se rapportent respectivement à la disparition et à l'apparition.

APPENDICE B

CALCUL DES FONCTIONS DE PARTIONS DE MOLECULES GAZEUSES

B.1. Particules monoatomiques

B.1.1. Fonction de partition de translation

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

$$E'_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

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 :

$$\theta_t = \frac{h^2}{8mkV^{2/3}}$$

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

$$\frac{E'_i}{kT} = \frac{\theta_t}{T} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Puisque $g_i=1$, on a :

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

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

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

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

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

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

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

B.1.2. 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.

B.1.2.1. 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.

Du point de vue de la rotation, les molécules peuvent être classées en fonction des valeurs des moments d'inertie associés aux trois axes d'inertie principaux ($I_x, I_y, I_z=I$). On distingue :

- les rotateurs sphériques, avec : $I_x = I_y = I_z$
- les molécules linéaires, avec : $I_x = I_y = 0, I_z = I$
- les rotateurs symétriques, caractérisés par : $I_x = I_y \neq I_z$

L'énergie d'un tel système a pour valeur :

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

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

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

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

D'où :

$$E_r = J(J+1)Bhc$$

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 :

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

Posons :

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

où :

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

est la température caractéristique de rotation.

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

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

$$\sum_{J=0}^{\infty} f(J) = \int_0^{\infty} f(J)dJ + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{(5)}(0) + \dots$$

L'expression précédente devient :

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

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 :

$$Q_r = \frac{1}{y} = \frac{T}{\theta_r}$$

- Influence du spin des noyaux

Chaque noyau atomique, ayant i unités de spin, peut avoir $2i+1$ orientations d'énergie pratiquement identique. Le poids statistique dû aux différentes orientations des noyaux est donc :

$$g_n = (2i+1)(2i'+1)$$

i et i' étant les spins des deux noyaux.

A cause de la relation qui existe entre le spin des noyaux et les niveaux de rotation, il est commode d'inclure le facteur de spin nucléaire dans Q_r . Il en résulte que pour une molécule hétéronucléaire,

$$Q_r = (2i+1)(2i'+1) \frac{T}{\theta_r}$$

- Molécules homonucléaires

Les molécules homonucléaires peuvent exister sous les états ortho et para dont les poids statistiques différents :

$$(g_n)_o = (i+1)(2i+1)$$

$$(g_n)_p = i(2i+1)$$

Les niveaux de rotation dépendent alors de la statistique particulière suivie par les noyaux et de diverses considérations de symétrie. Toutefois, pour la grande majorité des molécules homonucléaires, la valeur de y est très faible, sauf aux très basses températures, de sorte que :

$$\begin{aligned} \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) \exp\{-J(J+1)y\} &= \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) \exp\{-J(J+1)y\} = \dots \\ \dots &= \frac{1}{2y} \left\{ 1 + \frac{y}{3} + \frac{y^2}{15} + \frac{4y^3}{315} + \dots \right\} \approx \frac{1}{2y} \end{aligned}$$

d'où :

$$Q_r = \frac{i(2i+1)}{2y} + \frac{(i+1)(2i+1)}{2y} = \frac{(2i+1)^2}{2y}$$

soit,

$$Q_r = (2i+1)^2 \frac{T}{2\theta_{rot}}$$

Ainsi, les deux expressions de Q_r données, la première pour les molécules hétéronucléaires, la seconde pour les molécules homonucléaires, peuvent être englobées dans une seule relation :

$$Q_r = (2i + 1)(2i' + 1) \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

soit,

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

avec:

$\sigma = 1$ pour les molécules hétéronucléaires

$\sigma = 2$ pour les molécules homonucléaires

σ est appelé nombre de symétrie.

B.1.2.2. Fonctions thermodynamiques de rotation

- Énergie interne molaire:

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

soit :

$$E_r = RT^2 \frac{d \text{Log} Q_r}{dT}$$

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

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

B.1.2.3. Fonction de partition de vibration

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

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

Or:

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

d'où :

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

Posons:

$$\frac{hc\nu'}{k} = \theta_{vib}$$

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

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

Aux températures ordinaires θ_{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.

B.1.2.4. Fonctions thermodynamiques de vibration

- Énergie interne molaire :

$$E_v = RT^2 \frac{d \log Q_v}{dT}$$

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

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

soit,

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

Posons :

$$u = \frac{\theta_{vib}}{T}$$

il vient:

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

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

$$C_v = \frac{dE_v}{dT}$$

soit :

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

Les fonctions

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

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,

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

et C_v tend vers R .

APPENDICE C

EXPLICATION DU CALCUL DE WC_S

Exprimons les termes de production W_O , W_N , W_{NO} , W_{O_2} et W_{N_2} en fonction des bilans des différentes réactions :

$$\text{Pour les réactions } r \text{ de } 1 \text{ à } 5 \quad J_{1r} = \rho^2 \left[K_{dr} \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} - K_{ir} \rho \left(\frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{pour } r = 1 \quad J_1 = J_{1r} \times \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \\ r = 2 \quad J_2 = J_{1r} \times \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} \\ r = 3 \quad J_3 = J_{1r} \times \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \\ r = 4 \quad J_4 = J_{1r} \times \frac{Y_O}{M_O} \\ r = 5 \quad J_5 = J_{1r} \times \frac{Y_N}{M_N} \end{array} \right]$$

$$\text{Pour les réactions } r \text{ de } 6 \text{ à } 10 \quad J_{2r} = \rho^2 \left[K_{dr} \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} - K_{ir} \rho \left(\frac{Y_N}{M_N} \right)^2 \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{pour } r = 6 \quad J_6 = J_{2r} \times \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \\ r = 7 \quad J_7 = J_{2r} \times \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} \\ r = 8 \quad J_8 = J_{2r} \times \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \\ r = 9 \quad J_9 = J_{2r} \times \frac{Y_O}{M_O} \\ r = 10 \quad J_{10} = J_{2r} \times \frac{Y_N}{M_N} \end{array} \right]$$

Pour les réactions r de 11 à 15
$$J_{3r} = \rho^2 \left[K_{dr} \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} - K_{ir} \rho \left(\frac{Y_O}{M_O} \right) \times \left(\frac{Y_N}{M_N} \right) \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{pour } r = 11 \quad J_{11} = J_{3r} \times \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \\ r = 12 \quad J_{12} = J_{3r} \times \frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} \\ r = 13 \quad J_{13} = J_{3r} \times \frac{Y_{NO}}{M_{NO}} \\ r = 14 \quad J_{14} = J_{3r} \times \frac{Y_O}{M_O} \\ r = 15 \quad J_{15} = J_{3r} \times \frac{Y_N}{M_N} \end{array} \right.$$

Bilan de la réaction 16
$$J_{16} = \rho^2 \left[K_{d16} \cdot \left(\frac{Y_{N_2}}{M_{N_2}} * \frac{Y_O}{M_O} \right) - K_{i16} \cdot \left(\frac{Y_{NO}}{M_{NO}} * \frac{Y_N}{M_N} \right) \right]$$

Bilan de la réaction 17
$$J_{17} = \rho^2 \left[K_{d17} \cdot \left(\frac{Y_{NO}}{M_{NO}} * \frac{Y_O}{M_O} \right) - K_{i17} \cdot \left(\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} * \frac{Y_N}{M_N} \right) \right]$$

Les bilans de toutes les réactions étant écrits, on peut calculer la production W_c de chaque espèce s.

$$W_O = M_O [2(J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5) + (J_{11} + J_{12} + J_{13} + J_{14} + J_{15}) - J_{16} - J_{17}]$$

$$W_N = M_N [2(J_6 + J_7 + J_8 + J_9 + J_{10}) + (J_{11} + J_{12} + J_{13} + J_{14} + J_{15}) + J_{16} + J_{17}]$$

$$W_{NO} = M_{NO} [-(J_{11} + J_{12} + J_{13} + J_{14} + J_{15}) + J_{16} - J_{17}]$$

$$W_{O_2} = M_{O_2} [-(J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5) - J_{17}]$$

$$W_{N_2} = M_{N_2} [-(J_6 + J_7 + J_8 + J_9 + J_{10}) - J_{16}]$$

APPENDICE D

CALCUL DES CONSTANTES (C, n, C₀, C₁, C₂, C₃, C₄)

D.1. les constantes A, n et θ_d de chaque réaction

Les vitesses de réactions chimiques directes et inverses K_d et K_i (en cm³/mole.s)

Pour les réactions binaires s'écrivent :

$$K_d = C \cdot T^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad \text{avec : } K_i = \frac{K_d}{K_{eq}}$$

θ_d : est la température caractéristique de dissociation

Et K_{eq} : est la constante d'équilibre.

On a choisi dans cette étude les deux modèles ; de PARK et de GARDINER :

D.1.1. modèle de PARK

Tableau D.1.1 : Constantes directes (modèle de PARK)

<i>réactions</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>θ_d</i>
r=1	9.68 E+22	-2.	.5975 E+5
r=2	9.68 E+22	-2.	.5975 E+5
r=3	9.68 E+22	-2.	.5975 E+5
r=4	2.9 E+23	-2.	.5975 E+5
r=5	2.9 E+23	-2.	.5975 E+5
r=6	3.7 E+21	-1.6	1.132 E+5
r=7	3.7 E+21	-1.6	1.132 E+5
r=8	4.98 E+22	-1.6	1.132 E+5
r=9	4.98 E+22	-1.6	1.132 E+5
r=10	1.6 E+22	-1.6	1.132 E+5
r=11	7.95 E+23	-2.	.7551 E+5
r=12	7.95 E+23	-2.	.7551 E+5
r=13	7.95 E+23	-2.	.7551 E+5
r=14	7.95 E+23	-2.	.7551 E+5
r=15	7.95 E+23	-2.	.7551 E+5
r=16	6.44 E+17	-1.	3.837 E+4
r=17	8.37 E+12	0.	1.945 E+4

D.1.2 modèle de GARDINER

Tableau D.1.2 : Constantes directes (modèle de GARDINER)

<i>réactions</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>θ_i</i>
r=1	1.64 E+19	-1	59380
r=2	3.64 E+18	-1	59380
r=3	1.82 E+18	-1	59380
r=4	4.56 E+19	-1	59380
r=5	1.82 E+18	-1	59380
r=6	1.40 E+21	-1.6	113200
r=7	3.70 E+21	-1.6	113200
r=8	1.40 E+21	-1.6	113200
r=9	1.40 E+21	-1.6	113200
r=10	1.60 E+22	-1.6	113200
r=11	4.00 E+20	-1.5	75510
r=12	4.00 E+20	-1.5	75510
r=13	8.00 E+20	-1.5	75510
r=14	8.00 E+20	-1.5	75510
r=15	8.00 E+20	-1.5	75510
r=16	1.82 E+14	0	38370
r=17	3.80 E+9	1	20820

D.2. les Constantes C_0 à C_4 pour chaque réaction

La constante d'équilibre Keq est donnée comme un polynôme de 4^{ème} ordre en Z

Tableau (D.2), soit :

$$Keq = \exp(C_0 + C_1Z + C_2Z^2 + C_3Z^3 + C_4Z^4)$$

$$\text{avec : } Z = \frac{10000}{T} ,$$

Tableau D.2 : Constantes d'équilibre

Réactions	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
r= 1 à 5	1.335	-4.127	-0.616	0.093	-0.005
r= 6 à 10	3.898	-12.611	0.683	-0.118	0.006
r= 11 à 15	1.549	-7.784	0.228	-0.043	0.002
r= 16	2.349	-4.828	0.455	-0.075	0.004
r= 17	0.215	-3.658	0.843	-0.136	0.007

REFERENCES

- [1] Landau.L, Teller E., «Theory of Sound Dispersion» Phys.z.Sowjet.10 (1936) 34-34
- [2] Millikan R.C., White D.R. «Systematics of vibrational relaxation» the journal of chemical physics.39 (13):3209-3213, 1963.
- [3] J.William RICH, Sergeyo.Macheret,Igor V.Adamovich.«Aerothermodynamics of Vibrationally Nonequilibrium Gases», Department of Mechanical Engineering, the Ohio State University, Columbus, Ohio Elsevier Science INC.,0894-1777/1996.
- [4] Casargola Cosmo «Thermo Chemical Nonequilibrium Boundary Layers» Pisa, Italy, July 12-2004.
- [5] André.L.JAUMOTTE «Chocs et Ondes de Choc » Tome II, MASSON et c^{ie}, EDITEURS 120, BD Sain-Germain, Paris, 6^e-1973.
- [6] François LORDET, « Phénomènes de Relaxation Vibrationnelle et Couplage Vibration Dissociation dans un Ecoulement à L'aval d'une Onde de Choc Droite » Thèse de Doctorat de spécialité : Mécanique-Energétique, Université de Provence, Marseille, 1993.
- [7] Michel LLORCA.« Application de la Méthode CHAPMAN-ENSKOG à l'Etude du Couplage Vibration-Dissociation à L'aval d'une Onde de Choc » Thèse de Doctorat de spécialité : Mécanique-Energétique, Université de Provence, Marseille, 1996.
- [8] R.BRUN. «Transport Properties in Reactives Gas Flows ». AIAA paper, (88-2655), 1988.
- [9] Roger GRUNDMAN « Aérothermodynamik », Springer Verlag, 1.Edition,2000.
- [10] Fadi EL DABAGUI, Marie-Claude DRUGET « Performances de Calcul Parallèle sur KSR1 pour la Résolution Numérique des Equations d'EULER en Régime Hypersonique hors Equilibre thermochimique, avec une Méthode de type Volumes-Finis », INRIA, N°2112, Novembre 1993.
- [11] W.G.Vincenti and G.H.Kruger, « Introduction to Physical Gas Dynamics »; John Wiley and Sons, INC., New-York, 1994.
- [12] Cyril GORART, Maria Vittoria SALVETTI, Jean-Antoine DESIDERI « Etude Numérique de Modèles Thermochimiques Couplés pour les Ecoulements Hypersoniques Eulériens » INRIA, N°2448, 1994.
- [13] Maria Vittoria SALVETTI, Jean-Antoine DESIDERI «Ecoulements Eulériens Hors-Equilibre Chimique dans le Voisinage d'un Point D'arrêt » INRIA, centre de Sophia-Antipolis, 2004.

- [14] Rabah HAOUI, Abdrrahmane GAHMOSSE, David ZEITOUN, « Ecoulement hors Equilibre Chimique et Vibrationnel dans une Tuyère Hypersonique Axisymétrique », Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS.INT.J.THerM.SCI.(2001) 40,787-795.
- [15] P.COLAS. « Ecoulements Hypersoniques Eulériens : Modèles Physiques et Numériques, Applications aux Ondes de Choc et aux Tuyères Bidimensionnelles » Thèse Doctorat, Spécialité : Energétique, Université D'Aix Marseille I. 1989.
- [16] C.Stemmer, N. N.Monsour « DNS of Transition in Hypersonic Boundary-Layer Flows Including High-Temperature Gas Effects », Center for Turbulence research, Annual Research Briefs/ 2001.
- [17] N. BELOUAGGADIA « Modélisation de L'interaction Vibration-Dissociation dans un Ecoulement Réactif » Thèse Doctorat, Spécialité : Mécanique-Energétique, Université de Provence, Marseille, 1998.
- [18] F.Mallinger. « Numerical Analysis of Different Vibrational Relaxation Models for Master Equations » INRIA, N° 3263, September 1997.
- [19] S.LOSEV, A.SERGIEVSKAYA, A. STARIK, N. TITOVA « Modelling of Thermal non Equilibrium Multi Component kinetics in Gas Dynamics and Combustion » AIAA.PAPER(97-2532), 1997.
- [20] RICHARD.L, BURDEN, J.DOUGLAS FAIRES, ALBERT.C, REYNOLDS « Numerical Analysis » Prindle, Weber & Schmidt, USA/1979.
- [21] M.Necati Özisik « Finite Difference Methods in Heat Transfer » CRC Press, 1994.
- [22] M.BOUMHRAT, A.GOURDIN « Méthodes Numériques appliquées »,O.P.U, Algérie : 10-1993.
- [23] M.Capitalli, I.Armenise, G.Colonna, D.Giordano. « Non Equilibrium Vibrational Kinetics Under Discharge and Hypersonic Flow Conditions : A COMPARAISON » AIAA PAPER 97-2528, ATLANTA, 1997.
- [24] Eswar JOYULA, WILLIAM F, BAILEY « The Physics of Vibration-Dissociation Coupling in Hypersonic Flows » AIAA Paper.2001-2733 / Anaheim, CA-2001.
- [25] YU.E.GORBACHEV, F.MALLINGER « A Quasi-Classical Model for VT and VV Rate Constants » INRIA Paper N° 3331/ 1998.
- [26] L.A.Kuznetsova, S.T.Surzhikov « Spectral Radiation of Shock Waves and Radiative Models of Diatomic Molecules » AIAA Paper (97-2564) Atlanta, GA 1997.
- [27] A.L.Sergievsckaya, S.A.Losev, A.A.Fridman, S.O.Macheret « Selecting Two-Temperature Chemical Reaction Models for Non equilibrium Flows » AIAA Paper 97-2580 / ATLANTA, GA-1997.