

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Aéronautique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Aéronautique

ETUDE D'UN ECOULEMENT HYPERSONIQUE D'AIR
EN DESEQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE ET RADIATIF
DERRIERE UNE ONDE DE CHOC

Par

Lazhar BELKHIRI

Devant le jury composé de :

S. BOUKRAA	Professeur, U. de Blida	Président
R. HAOUI	Maître de Conférences, U.S.T.H.B, Alger	Promoteur
T. REZOUG	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
T. ZEBBICHE	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur

Janvier, 2011

RESUME

L'objet de ce travail est de simuler numériquement un écoulement hypersonique en hors équilibre vibrationnel et chimique avec les effets radiatifs derrière un choc fort détaché.

L'étude des différents phénomènes liés à la rentrée atmosphérique comme la Vibration, la Dissociation, l'ionisation et le Rayonnement d'un écoulement d'air rencontrée dans cette phase de rentrée terrestres étant de plus en plus dense, il se produit un échauffement à cause des vitesses hypersoniques de l'engin spatial et la création d'une onde de choc sous forme thermique favorise le déclenchement d'un processus physico-chimique de ces phénomènes. La composition du mélange est en hors équilibre et l'écoulement lieu des réactions chimiques qui dépendent des vitesses des réactions et des taux de production des espèces chimiques pour attendre l'équilibre final dans une zone de relaxation qui apparaît en aval du choc.

La logique de la simulation de l'écoulement hypersonique sur tout le domaine computationnel, notamment dans la zone de relaxation, est basée sur une modélisation physique régie par les équations d'Euler complétées par les équations de la cinétique chimique en utilisant la méthode des différences finies.

Mots clés : Ecoulement hypersonique réactif, hors équilibre, dissociation, ionisation, rayonnement, photoionisation, équation d'Euler.

ABSTRACT

The objective of this work is to numerically simulate a reactive flow at high temperature during the reentry in the atmosphere taking into account the vibration and the air chemical species non equilibrium processes behind the strong shock wave. This latter is created by the aerodynamic deceleration of the spatial body during its re-entry phase in the air continuous media and helps triggering the physicochemical mechanisms of vibration, diatomic molecular dissociation and molecular ionization and radiation during this phase of flight. The mixture non-equilibrium is the place of the chemical reactions which depend on the reaction speeds and the production rates of the chemical species before reaching the final equilibrium in a relaxation zone which appears downstream of the shock.

The numerical simulation of the hypersonic flow in the whole domain, particularly in the relaxation zone, is based on the Euler equations completed by the chemical kinetic equations using the finite difference method.

Key word : hypersonic reactive flows ,Nonequilibrium ,dissociation, ionization, radiation, photoionization, Euler equations

ملخص

الغرض من هذا العمل هو دراسة تدفق سرعته تفوق سرعة الصوت في حالة عدم التوازن الإهتزازي و الكيميائي مع الأثير الإشعاعي وراء صدمة قوية ومنفصلة .

لدراسة مختلف الظواهر المرتبطة بدخول المركبات الفضائية الغلاف الجوي للأرض مثل الاهتزاز، التفكك، التأين والإشعاع لتدفق الهواء في مرحلة العودة، وخلق موجة حرارية ناتجة عن صدمة قوية بسبب سرعة تفوق سرعة الصوت لمركبة الفضاء، كما يروج لتفعيل العمليات الفيزيوكيميائية التي يمكن أن نواجهها في سيران فائق السرعة، مع معرفة التهيج الاهتزازي، التفكك، التأين الكيميائي و الإشعاعات، أيضا تكوين العناصر الكيميائية تحت درجات حرارة جد مرتفعة خلف صدمة قوية عمودية منفصلة. ونضع نبذة خاصة علي نماذج الارتخاء الاهتزازي، التزاوج الاهتزاز التفكك و التزاوج الاهتزاز التفكك الاهتزاز. ويستند منطق محاكاة تدفق تفوق سرعته سرعة الصوت على مجال الدراسة كله، وبخاصة في منطقة الاسترخاء، على النموذج المادي تحكمها معادلات اويلر تكملها معادلات الحركية الكيميائية باستخدام طريقة الفرق المنتهي .

مفتاح الكلمات : سيران فائق السرعة متفاعل، عدم التوازن الاهتزازي، التفكك، التأين الكيميائي، الإشعاعات، الفتوتأينية، معادلات اويلر.

REMERCIEMENTS

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

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

J'exprime mes vifs remerciements, à Monsieur ALLOUCHE Rachid Doctorant Chercheur et Maître assistant Rang A au département d'Aéronautique de l'Université SAAD DAHLAB à Blida, 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 ZEBBICHE Toufik, Maître de Conférences, U. de Blida et à leur tête monsieur le président du Jury S.BOUKRAA, professeur à l'Université de Blida, qui ont accepté d'examiner ce travail.

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

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

Lazhar BELKHIRI

TABLE DES MATIERES

Résumé	
Remercîments	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	10
1 Physique des écoulements de rentrée	13
1.1 Caractérisation et description des écoulements de rentrée hypersonique	13
1.1.1 Caractérisation des écoulements	13
1.1.1.1 Le régime de vitesse	13
1.1.1.2 Le comportement dynamique	14
1.1.1.3 Le régime d'écoulement	14
1.2 Description microscopique des processus physico-chimiques de couche de choc	16
1.2.1 Processus collisionnels	16
1.2.2 Processus radiatifs	19
1.2.3 Zone de relaxation chimique.	21
1.2.3.1 Introduction.	21
1.2.3.2 Epaisseur de la zone de relaxation :	21
1.2.3.3 Effet de la pression sur l'épaisseur de la zone de relaxation	22
2 Modélisation numérique du hors équilibre thermo-chimique de l'écoulement a l'aval d'une onde de choc droite	23
2.1 Introduction	23
2.2 Généralité	23
2.3 Hypothèse	25
2.4 Modélisation des propriétés thermodynamiques	26
2.4.1 Mécanique statistique quantique	26
2.4.2 Grandeurs thermodynamiques d'un gaz parfait	27
2.4.3 Particules monoatomiques	28

2.4.3.1	Fonction de partition de translation	28
2.4.3.2	Fonctions thermodynamiques de translation	29
2.4.4	Molécules diatomiques	30
2.4.4.1	Fonction de partition de rotation	30
2.4.4.2	Fonctions thermodynamiques de rotation	32
2.4.4.3	Fonction de partition de vibration	33
2.4.4.4	Fonctions thermodynamiques de vibration	35
2.5	Modèle cinétique	36
2.5.1	Réaction de dissociation:	38
2.5.2	Réaction d'échange (associative) :	38
2.5.3	Réaction d'ionisation associative	38
2.5.4	Réaction d'ionisation par impact d'électron	39
2.6	Modélisation des termes sources	39
2.6.1	Terme source de production chimique w_{cs}	39
2.6.1.1	Facteur de couplage vibration – dissociation CVD	42
2.6.2	Termes sources de la vibration w_{vs}	43
2.6.2.1	Echange d'énergie translation - vibration	43
2.6.2.2	Echange d'énergie électronique - vibration	45
2.6.2.3	Taux d'échange d'énergie vibration - chimique	46
2.7	Equation de conservation	47
2.7.1	Equation de continuité	47
2.7.2	Equation de quantité de mouvement	47
2.7.3	Equation d'énergie	48
2.7.3	Equation d'état (fermeture)	48
2.8	Méthode de résolution	48
2.9	Résultat et commentaire	49
2.10	Conclusion	57
3	Transfert radiatif	58
3.1	Introduction	58
3.2	Le rayonnement et son interaction avec la matière	58
3.3	Généralités sur les transferts radiatifs dans les milieux gazeux	59
3.4	Lois du rayonnement d'équilibre	60

3.4.1	La fonction de Planck	60
3.4.2	La loi de Wien	61
3.4.3	La loi de Stefan Boltzmann	61
3.4.3	Loi de Kirchhoff	62
3.5	Le flux radiatif	62
3.6	Equation du transfert radiatif globale	63
3.7	Propriétés radiatives du milieu : émission et absorption du rayonnement	64
3.7.1	Les transitions lie – libre	64
3.7.1.1	Photoionisation atomique de N et O	65
3.7.1.2	Photoionisation moléculaire de N ₂ , O ₂ et NO	66
3.7.1.3	Photodissociation de O ₂	66
3.8	Couplage hydrodynamique/rayonnement	67
3.9	Description des modélisations des transferts radiatifs	67
3.9.1	Equation du transfert radiatif :	67
3.9.1.1	Hypothèses adoptées	67
3.9.1.2	Equation du transfert de rayonnement	68
3.9.1.3	Expression du flux radiatif et de la puissance radiative volumique	68
3.9.1.4	Méthode de résolution	69
4	Discrétisation et résolution numérique	70
4.1	Introduction	70
4.2	Conditions à l’aval de choc	71
4.3	Approche numérique	72
4.3.1	Récapitulation des hypothèses	72
4.3.2	Modèle cinétique	72
4.3.3	Taux de production des espèces chimiques	73
4.4	Equations de conservations	73
4.4.1	Equation de continuité	73
4.4.2	Equation de conservation de quantité de mouvement	74
4.4.3	Equation de conservation d’énergie	74
4.4.4	Equation de relaxation vibrationnelle	75
4.4.5	Equation du transfert de rayonnement	76
4.4.6	Equation du flux radiatif	76
4.4.7	Equation de fermeture	76

3.5	Fractions molaires	76
4.6	La forme matricielle	77
4.7	Résolution numérique	78
4.7.1	Méthode de résolution	78
4.7.2	Point de départ	79
4.7.3	Discretisation des équations dans la zone de relaxation	80
4.7.3.1	Mise en équation	80
4.7.3.2	Les équations de vitesses des réactions	81
4.7.3.3	Exemple	82
4.7.3.4	Constante de vitesse de réaction	82
4.7.3.5	Equation d'état	84
4.8	Aspect algorithmique	84
4.8.1	Organigramme	86
5	Résultats et commentaires	89
	Conclusion	100
	Annexe	102
A.	Tableaux des données pour les modèles physico – chimiques	102
B	Calcul des Termes de production chimique	107
C	C.1 Liste des symboles et des abréviations	111
	C.2 Les constantes	113
	Reference	114

Liste des figures

Figure 1.1 :	Régimes rencontrés lors d'une phase de rentrée dans l'atmosphère terrestre	14
Figure 1.2 :	Régimes d'écoulement et phénomènes thermochimiques lors de la rentrée	19
Figure 1.3 :	Effets de gaz réel sur la température derrière l'onde de choc	21
Figure 2.1 :	Différents modes de stockage d'énergie	24
Figure 2.2 :	Niveaux d'énergie pour un oscillateur harmonique	33
figure 2.3 :	Evolution des températures de trans-rotation et vibration de O ₂ , N ₂ et NO pour le nombre de Mach amont M=19	52
figure 2.4 :	Evolution des températures de trans-rotation et vibration de O ₂ , N ₂ et NO pour le nombre de Mach amont M=25	52
figure 2.5 :	Evolution des températures de trans-rotation et vibration de O ₂ , N ₂ et NO pour le nombre de Mach amont M=30	53
figure 2.6 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à M=31.4	53
figure 2.7 :	Evolution de la température de vibration de N ₂ pour les différents modes à M=31.4	54
figure 2.8 :	Evolution de la température de vibration de O ₂ pour les différents modes à M=31.4	54
figure 2.9 :	Evolution de la température de vibration de NO pour les différents modes à M=31.4	55
figure 2.10 :	Evolution des fractions molaire pour les onze espèces à M=31.4	55
figure 2.11 :	Evolution de la fraction molaire des espèces O et O ₂ pour les différents modes à M=31.4	56
figure 2.12 :	Evolution de la fraction molaire des espèces N et N ₂ pour les différents modes à M=31.4	56
figure 2.13 :	Evolution de la fraction molaire de l'espèce N ⁺ pour les différents modes à M=31.4	57
figure 3.1 :	Fonction de Planck, effet de la température	61
figure 3.2 :	Paramètres géométriques pour l'évolution du flux le long du chemin optique	63
figure.4.1 :	Choc droit et volume de contrôle	70
figure 4.2 :	schéma illustrant l'interprétation géométrique des formules des différences et l'approximation	78
figure 4.3 :	Variation de la température après un choc fort	80
figure 5.1 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à U=8000m/s	93
figure 5.2 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à U=10000m/s	93
figure 5.3 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à U=11000m/s	94
figure 5.4 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à U=12000m/s	
figure 5.5 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à U=13000m/s	95

figure 5.6 :	Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=14000\text{m/s}$	95
figure 5.7 :	Evolution des fractions molaire pour les onze espèces à $U_1 = 10000 \text{ m/s}$	96
figure 5.8 :	Evolution de l'intensité radiative à $U = 8000 \text{ m/s}$	96
figure 5.9 :	Evolution de l'intensité radiative à $U = 10000 \text{ m/s}$	97
figure 5.10 :	Evolution de l'intensité radiative à $U = 12000 \text{ m/s}$	97
figure 5.11 :	Evolution de Flux radiatif à $U = 8000 \text{ m/s}$	98
figure 5.12 :	Evolution de Flux radiatif à $U = 10000 \text{ m/s}$	98
figure 5.13 :	Evolution de Flux radiatif à $U = 12000 \text{ m/s}$	99
figure 5.14:	Evolution de Flux radiatif pour la molécule d'Azote pour les différentes vitesses	99
figure 5.15:	Evolution de Flux radiatif pour la molécule d'Oxygène pour les différentes vitesses	100

Liste des tableaux

Tableau 2.1 :	Modèle Cinétique	37
Tableau 2.2 :	Les valeurs du coefficient n suggérées par Blottner	43
Tableau A.1 :	Données thermodynamiques des espèces chimiques	102
Tableau A.2 :	Description de l'énergie électronique	102
Tableau A.3 :	Modèle de cinétique chimique de Park	103
Tableau A 4 :	Coefficients des constantes d'équilibre	104
Tableau A 5 :	Nombre quantiques Maximal de vibration, de rotation et électronique pour les différentes espèces chimique	106

INTRODUCTION

Depuis le début de l'exploration spatiale et de la maîtrise de l'espace, les véhicules spatiaux sont souvent amenés à effectuer des entrées dans des atmosphères planétaires. Tel est le cas par exemple des missions d'exploration qui nécessitent un atterrissage sur sol, des missions de mises en orbites des satellites, ou bien encore des missions comprenant un retour sur Terre.

La maîtrise des phases des rentrées atmosphériques est importante pour garantir le succès de certaines missions.

Pour de telles missions, les véhicules en approche des planètes ont généralement des vitesses hypersoniques. Le succès de la mission (mise en orbite ou atterrissage) passe alors par une phase de freinage de l'appareil. Le freinage est alors réalisé par frottement dans les couches de l'atmosphère. Cette phase est critique pour l'appareil car il subit un important échauffement pariétal. Afin de préserver l'intégrité de l'appareil et de sa charge utile, un système de protections thermiques équipe le véhicule. Le dimensionnement de tels systèmes repose sur la prédiction de la charge thermique reçue par l'appareil lors de la phase de rentrée.

Lors de la rentrée dans l'atmosphère des sondes spatiales, un choc détaché se forme à l'avant du véhicule. Une part importante de l'énergie cinétique est transformée en chaleur à la traversée du choc. Les fortes vitesses engendrent un état de déséquilibre thermique dans la couche de choc ou chaque composante du système (électrons, particules) possède sa propre température translationnelle. De plus, les fortes températures induites après le choc entraînent de nombreux échanges entre les différents degrés de liberté du système, ainsi que des réactions chimiques (dissociation des molécules) et des processus d'ionisation. Le degré de liberté vibrationnel moléculaire possède sa propre température de vibration.

A ces fortes températures, les collisions électrons-atomes deviennent très efficaces ; Elles induisent une excitation électronique des atomes qui se désexcitent en émettant du rayonnement. La recombinaison radiative s'accompagne d'un important rayonnement dont le spectre est continu. Des molécules excitées électroniquement peuvent aussi contribuer au rayonnement.

De plus, dans notre cas on parlera plutôt d'écoulement hypersonique pour bien faire la différence avec les écoulements supersoniques dans lesquels les échanges d'énergie, l'ionisation, et le déséquilibre thermique sont très faibles ou inexistantes.

Pour des vitesses faibles, l'écoulement et le rayonnement sont traités séparément. Les collisions électroniques ne sont pas prises en compte, et le flux de chaleur du au rayonnement ne modifie pas l'équation de conservation de l'énergie totale pour le mélange de gaz.

Pour des vitesses plus importantes, une première percée a été effectuée par Park [14] qui propose une approche couplée dans laquelle il garde la simplicité de l'approche découplée. Pour cela, les collisions électroniques sont traitées indépendamment de la phase aérodynamique. Il considère que les processus collisionnels électroniques sont en équilibre avec les processus radiatifs. Par contre, les phases radiative et aérodynamique sont couplées par le terme de flux de chaleur radiatif.

Les rentrées atmosphériques des sondes spatiales, ou les vitesses peuvent atteindre 15 km/s, sortent du champ de validité de cette approximation. La comparaison des temps caractéristiques des processus chimiques présents dans le plasma de la couche de choc (collisions entre particules, collisions électroniques, émission et absorption de rayonnement), montre que ces processus doivent être traités de façon complètement couplée. Une comparaison avec le temps caractéristique aérodynamique local montre que l'écoulement est non seulement en déséquilibre thermique, mais aussi en déséquilibre chimique pour l'ensemble des processus.

De plus, pour les vitesses rencontrées lors des rentrées atmosphériques ou dans les applications astrophysiques, les flux de chaleur sont dominés par les flux radiatifs. Le couplage écoulement-rayonnement est donc fondamental. La structure de la couche de choc dans les problèmes de rentrée atmosphérique dépend étroitement du rayonnement, et une approche incluant un couplage fort est indispensable

La prise en compte du rayonnement nécessite la connaissance et la modélisation de tous les processus physico-chimiques (collisionnels ou radiatifs).

Dans ce contexte et dans le cadre des rentrées terrestres, on présente dans cette étude un modèle et un outil numérique développé pour déterminer les transferts radiatifs dans un écoulement hypersonique à l'Equilibre Thermodynamique local dans une géométrie monodimensionnelle. Ce travail est donc une étape avant d'envisager l'étude de l'interaction rayonnement/écoulement.

Le corps de ce manuscrit est composé de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous allons parler sur les caractéristiques des écoulements de rentrée hypersonique, les principaux processus physico-chimiques intervenant dans les couches de choc, ainsi que le Processus collisionnels et le Processus radiatifs

Pour le deuxième chapitre, on va rappeler les propriétés mathématiques des équations et les caractéristiques thermodynamiques de l'écoulement, puis on s'intéresse à la modélisation cinétique du déséquilibre chimique, avec présentation des équations mathématiques et la modélisation physique du déséquilibre thermo-chimique de l'écoulement à l'aval d'une onde de choc droite sans compte le phénomène de rayonnement, En conclusion de cette étude

Le troisième chapitre consacré pour l'étude des rayonnements, avec modélisation physique des propriétés radiatives dans le mélange gazeux hors d'équilibre. D'où en définis les coefficients d'émissions, d'absorptions pour des différents réactions (photoionisation, photodissociation, ...etc), ainsi pour le calcul de flux radiatif et l'intensité radiative

Le quatrième chapitre est consacré à la discrétisation et la méthode de résolution numérique des équations différentielles présentées.

Et dans le cinquième chapitre nous présentons les résultats et les commentaires de ces résultats obtenues.

CHAPITRE 1 : PHYSIQUE DES ECOULEMENTS DE RENTREE

L'objectif du chapitre est, de caractériser et de décrire les écoulements de rentrée atmosphérique et les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans ces écoulements.

1.1 Caractérisation et description des écoulements de rentrée hypersonique :

1.1.1 Caractérisation des écoulements :

Au cours d'une phase de rentrée, un véhicule rencontre différents régimes d'écoulement, de l'hypersonique au subsonique, du régime laminaire au régime turbulent, du milieu raréfié au milieu continu (figure 1.1). Un écoulement se définit par le régime de vitesse, le comportement dynamique et le régime d'écoulement .

1.1.1.1. Le régime de vitesse : se caractérise par le nombre de Mach M défini localement par :

$$M = u / a \quad (1.1)$$

où u est la vitesse locale de l'élément fluide (dans le référentiel lié à l'obstacle) et a est la vitesse locale du son. Le nombre de Mach est le rapport de l'énergie cinétique d'une particule à son énergie interne. On distingue quatre régimes de vitesse :

- Le régime subsonique, $M \leq 0.8$, pour lequel le fluide est faiblement compressible.
- Le régime transsonique, $0.8 < M \leq 1.2$, correspondant à un régime transitoire. La zone de transition est caractérisée par la présence simultanée de régions subsoniques et supersoniques
- Le régime supersonique, $1.2 < M \leq 7$, pour lequel une onde de choc se forme au nez ou en amont de l'obstacle. À la traversée de cette onde de choc, les grandeurs aérothermochimiques du fluide subissent une variation brutale.
- Le régime hypersonique, $M > 7$: des phénomènes physico-chimiques – relaxation vibrationnelle, dissociation moléculaire, ionisation, rayonnement . . . - modifient l'écoulement de façon sensible.

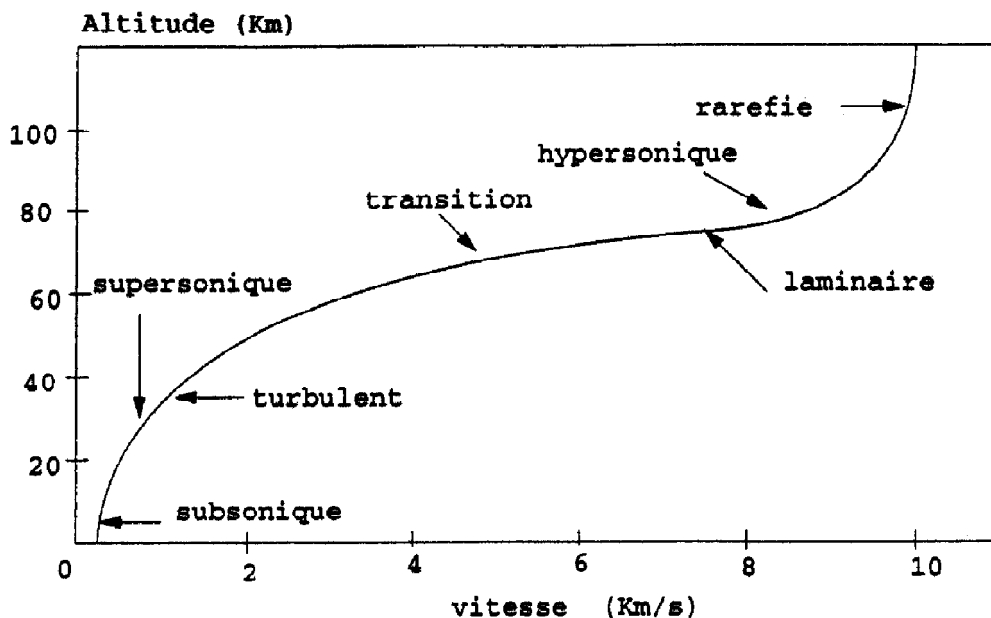


Figure 1.1: Régimes rencontrés lors d'une phase de rentrée dans l'atmosphère terrestre [15]

1.1.1.2. Le comportement dynamique : se caractérise par le nombre de Reynolds R_e défini par :

$$R_e = \rho u L / \mu \quad (1.2)$$

Où, u sa vitesse, μ sa viscosité et L une longueur caractéristique de l'obstacle. Le nombre de Reynolds est le rapport des forces d'inertie aux forces de frottement. On distingue trois régimes de comportement dynamique des particules :

- Le régime laminaire, $R_e < 10^5$, pour lequel les forces de viscosité sont prépondérantes.
- Le régime transitoire pour lequel l'écoulement alterne entre des régimes laminaire et turbulent.
- Le régime turbulent pour des nombres de Reynolds beaucoup plus grand, pour lequel apparaissent des phénomènes tridimensionnels, à caractère aléatoire, irréguliers dans l'espace et le temps.

1.1.1.3. Le régime d'écoulement : se caractérise par le nombre de Knudsen K_n défini par

$$K_n = l / L \quad (1.3)$$

Où L est une longueur caractéristique de l'obstacle et l est le libre parcours moyen.

Le libre parcours moyen représente statistiquement la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions. Son expression dépend du modèle d'interaction moléculaire. Dans le modèle des sphères rigides, il peut se définir par la relation [9][11] [15] :

$$l = \frac{m}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} \quad (1.4)$$

Où m est la masse d'une particule et d son diamètre. La variable ρ désigne la masse volumique du fluide. Dans le cadre d'une rentrée en atmosphère terrestre, on distingue trois régimes :

- Le régime continu, $K_n \leq 10^{-3}$, ce régime se rencontre pour des altitudes inférieures à 80 km, pour lequel la pression et la densité sont suffisamment grandes pour définir des grandeurs macroscopiques caractérisant l'écoulement. L'évolution de l'écoulement est alors décrite par les équations de Navier-Stokes (NS).
- Le régime intermédiaire, $10^{-3} \leq K_n < 1$ pour des altitudes comprises entre 80 km et 100 km. L'écoulement est généralement décrit par les équations NS mais requiert en plus des conditions de glissement aux parois.
- le régime raréfié, $1 \leq K_n$, pour lequel la densité et la pression sont très faibles. Dans ce cas, il est nécessaire de passer par une approche microscopique pour décrire l'évolution du fluide (équations de Boltzmann). Ce type d'écoulement est généralement rencontré en très hautes altitudes, supérieures à 100 km, où la pression atmosphérique est faible.

La figure 1.1 montre un exemple typique de l'évolution de l'altitude d'un engin de rentrée terrestre hypersonique en fonction de sa vitesse. Les différents régimes d'écoulement rencontrés pendant la descente sont indiqués : de l'écoulement hypersonique, raréfié et laminaire dans les hautes couches de l'atmosphère à l'écoulement subsonique et turbulent en phase d'approche.

Désormais, et dans toute la suite du mémoire, on se place dans le cadre du régime hypersonique, laminaire et continu.

La modélisation de ce type d'écoulement est complexe ; il faut tenir compte des effets de gaz réels et également des transferts radiatifs. D'un point de vue cinétique, la complexité vient principalement du fait que l'écoulement peut être ionisé et en déséquilibre thermo-chimique. En effet, à la traversée de l'onde de choc qui se forme en amont du corps de rentrée, l'énergie cinétique de l'écoulement qui est très importante compte tenu des vitesses, est transférée par collisions vers l'énergie interne des particules. La montée brutale de la pression du fluide s'effectue sur une distance de quelques libres parcours moyens et s'accompagne d'une forte agitation thermique : les collisions entre particules sont alors intenses provoquant des réactions chimiques et/ou excitant les degrés de liberté des particules que sont les modes électroniques, vibrationnels et rotationnels (les deux derniers modes concernent les molécules). On distingue trois types de collisions dans de tels milieux :

- les collisions élastiques, pour lesquelles l'énergie mise en jeu est uniquement celle liée aux modes de translation. Les particules échangent lors d'une collision une part de leur énergie cinétique (échanges translation-translation (TT)). Ces collisions contribuent à faire tendre le milieu vers un état d'équilibre translationnel. C'est le phénomène de relaxation translationnelle.
- les collisions inélastiques non réactives au cours desquelles les particules échangent de l'énergie faisant intervenir la translation mais aussi d'autres degrés de liberté que sont l'électronique, la vibration et la rotation. On dénombre ainsi différents types d'échanges, les échanges vibration-translation (VT), vibration-vibration (VV), rotation-translation (RT), etc... Ces échanges d'énergie vont faire tendre le milieu vers un état d'équilibre thermodynamique local (ETL) à la température T. On parlera de relaxation rotationnelle, vibrationnelle et électronique.
- les collisions réactives qui provoquent des réactions chimiques telles que la dissociation, l'ionisation et l'échange de charges des particules.

1.2 Description microscopique des processus physico-chimiques de couche de choc :

On appelle couche de choc la zone d'écoulement située entre le choc et la paroi du corps.

1.2.1 Processus collisionnels :

Lorsqu'on élève la température d'un gaz, l'agitation moléculaire augmente. Les échanges énergétiques au cours des collisions entre les particules de gaz donnent naissance à différents phénomènes physico-chimiques.

Tout d'abord, les molécules sont excitées vibrationnellement. Considérons par exemple une molécule d'oxygène O_2 . L'énergie de la molécule se répartit sur différents modes correspondant à ses degrés de liberté : translation, rotation, vibration, excitation électronique.

En effet, la molécule peut se déplacer dans l'espace, elle possède donc une énergie de translation. Elle peut tourner autour des trois axes orthogonaux définissant un repère dans l'espace, elle possède donc une énergie de rotation. Les deux atomes d'oxygène O qui la constituent peuvent vibrer autour d'une position d'équilibre au sein de la molécule. La molécule possède donc une énergie de vibration. Enfin, les électrons sont en mouvement autour du noyau de chaque atome d'oxygène. Par conséquent, la molécule possède une énergie électronique. Chacune de ces énergies est quantifiée, c.-à-d. qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs discrètes.

L'excitation vibrationnelle de la molécule correspond à la croissance, suite aux collisions, de son énergie de vibration. Celle-ci passe d'un niveau i à un niveau supérieur $j > i$. La molécule O_2 doit subir un grand nombre de collisions pour être ainsi excitée vibrationnellement. Le nombre de collisions conduisant à l'excitation vibrationnelle varie selon l'espèce chimique. Il dépend également de l'énergie cinétique mise en jeu lors des collisions, et donc de la température du milieu. Dans l'air, composé majoritairement de molécules d'azote N_2 et d'oxygène O_2 , l'excitation vibrationnelle devient importante pour des températures supérieures à 800K [16].

Lorsqu'on élève encore la température du gaz, des réactions chimiques peuvent se produire. Reprenons l'exemple de la molécule O_2 . A température élevée, les collisions sont plus nombreuses et plus violentes, à tel point que la molécule se dissocie pour former des atomes d'oxygène O.

Typiquement, 200000 collisions sont nécessaires pour que la molécule O_2 se dissocie [15] [16]. Pour l'air à une pression de 1atm, la dissociation du dioxygène débute autour de 2000K. Elle est totale pour une température de 4000K. A cette température, la dissociation du diazote commence. Elle est totale lorsque la température atteint 9000K. Au-delà de cette température, l'énergie collisionnelle peut être suffisante pour qu'un électron du cortège électronique d'une particule soit arraché. Il se forme alors un ion et le gaz devient ionisé.

L'occurrence des processus collisionnels, exprimée ci-dessus en fonction de la température, peut également s'exprimer en termes de régime de vitesse et d'altitude. Ainsi, dans le cas d'une rentrée terrestre, la figure 1.2 montre que l'excitation vibrationnelle des molécules devient importante pour des vitesses de l'ordre de 2km/s suite à la zone I, puis la dissociation des molécules d'oxygène lorsque la vitesse atteint environ 3 km/s comme l'indique dans la zone II de la figure 1.2 , pour les molécules d'azote se dissocient pour des vitesses de l'ordre de 6 km/s suivant la zone III. Et dans la zone IV où la vitesse dépasse environ 9 km/s en trouve le processus d'ionisation de l'air.

A l'équilibre, la répartition de l'énergie d'une particule sur ses différents modes d'énergie est déterminée par les conditions de pression et de température. Un tel équilibre règne en amont du choc. A la traversée de l'onde de choc, la température et la pression du milieu s'élèvent brusquement. Derrière le choc, la particule tend à évoluer vers la nouvelle condition d'équilibre.

Ce processus nécessite des collisions, et donc du temps. Or, dans l'intervalle de temps nécessaire pour qu'un nombre suffisant de collisions se produise, la particule s'est déplacée d'une certaine distance vers l'aval. Par conséquent, dans la région immédiatement en aval du choc, le milieu n'est pas dans les conditions d'équilibre, il est en hors équilibre.

On définit le temps de relaxation chimique comme le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre chimique. Si ce temps est supérieur au temps caractéristique de l'écoulement, lié au mouvement des particules, il existe une région derrière le choc dans laquelle le milieu est en déséquilibre chimique.

De manière similaire, à chaque mode d'énergie on peut associer un temps caractéristique relatif au nombre de collisions nécessaire pour atteindre l'équilibre. Il suffit de quelques collisions pour que l'énergie de translation d'une particule atteigne la valeur de l'équilibre. Le temps caractéristique associé à ce mode est donc très court, de l'ordre de 10^{-9} s [9]. Une dizaine des collisions est nécessaire pour atteindre l'équilibre du mode rotationnel, environ 20000 pour le mode vibrationnel [15]. Le temps de relaxation du mode de vibration est donc nettement plus grand que celui des modes de translation et de rotation. Il peut donc rencontrer une région de déséquilibre vibrationnel derrière le choc, tandis que les modes de translation et de rotation sont considérés à l'équilibre.

Dans les conditions de déséquilibre vibrationnel, on ne peut plus décrire l'énergie du mode de vibration d'une part et l'énergie des modes de translation et de rotation d'autre part, à l'aide d'une température unique. Le milieu est en déséquilibre thermique. De même, du fait de leur faible masse, les électrons libres sont beaucoup plus mobiles que les particules. Par conséquent, on ne peut pas décrire l'énergie du mode de translation des électrons et celle du mode de translation des particules à l'aide d'une même température. Le mode d'excitation électronique des particules peut également être en déséquilibre thermique par rapport au mode de translation.

La figure 1.2 présente les régimes de vitesse/altitude, dans le cadre d'une rentrée atmosphérique terrestre, pour lesquels le milieu est hors équilibre. Au début de la rentrée, la couche de choc est en déséquilibre thermo-chimique (zone C). Au cours de la descente, lorsque l'atmosphère se densifie et que l'engin est freiné, l'équilibre thermique s'installe en premier (zone B), puis l'équilibre chimique (zone A)

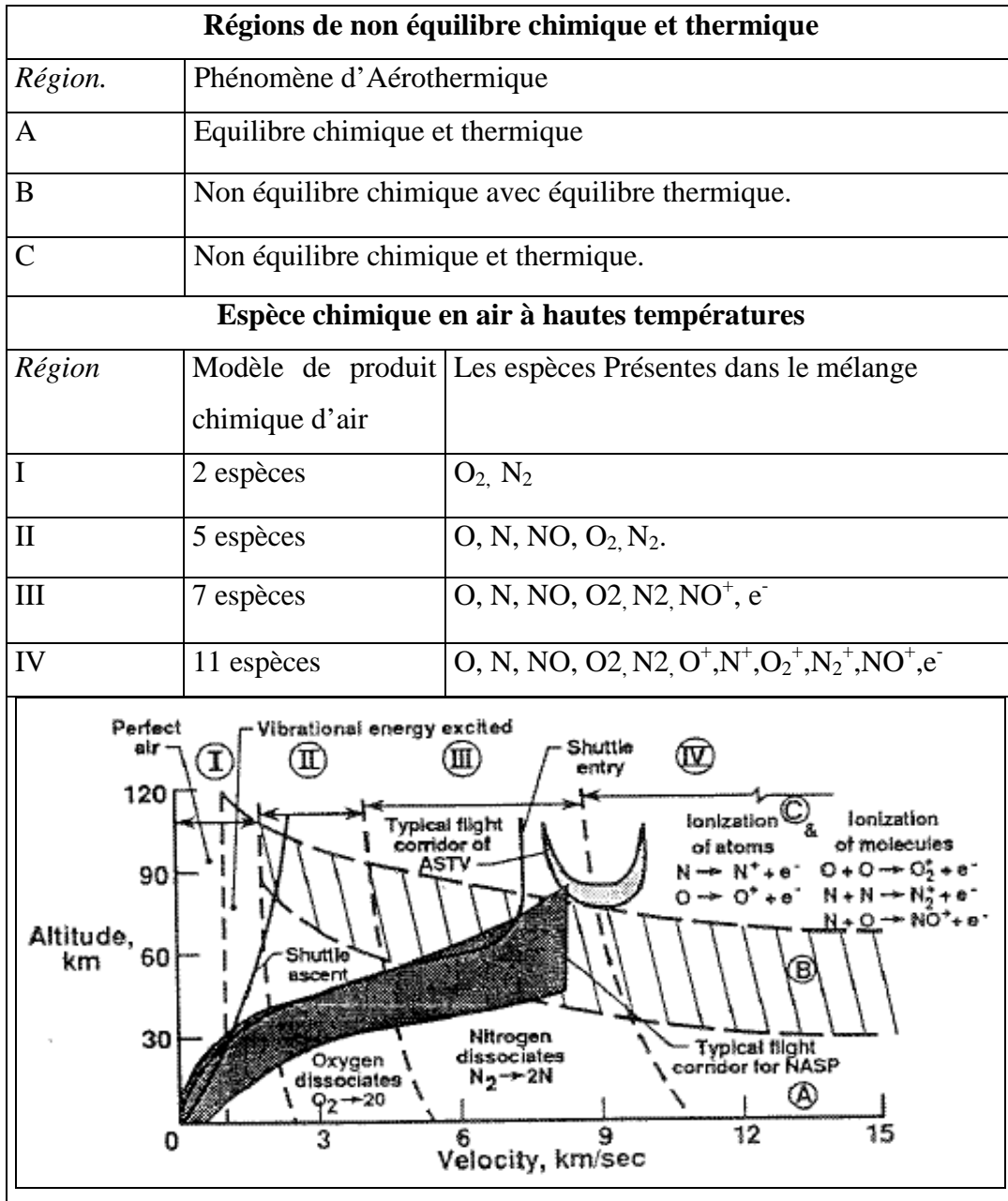


Figure 1.2 Régimes d'écoulement et phénomènes thermo-chimiques lors de la rentrée [11].

1.2.2 Processus radiatifs : Dans le cadre de notre étude, le milieu est considéré comme semi-transparent et non diffusant. Pour un tel milieu, il existe une interaction entre le système matériel et le champ de rayonnement. Le système matériel est constitué de particules (atomes, molécules, ions) et d'électrons. Le champ de rayonnement électromagnétique résulte de la distribution dans l'espace des photons, caractérisés chacun par une fréquence, une quantité de mouvement et un état de spin.

De l'énergie est échangée en permanence entre le système matériel et le champ de rayonnement par différents processus :

- l'émission spontanée de rayonnement est une conversion d'énergie matérielle (énergie de rotation, vibration, d'excitation électronique. . .) en une énergie radiative (photons).
- l'absorption de rayonnement consiste en une conversion d'énergie radiative en énergie matérielle.
- l'émission induite résulte de la résonance entre un photon exciteur et une molécule et conduit à la production d'un photon identique à l'exciteur.

Ces trois échanges d'énergie se produisent au cours de processus radiatifs que l'on peut regrouper en trois catégories :

- les transitions lié-lié : Ces transitions ont lieu entre deux niveaux d'énergie (deux états électroniques pour un atome ou deux états rovibroniques pour une molécule). Chaque transition est associée à une raie spectrale en émission et en absorption caractérisée par sa position spectrale (fonction de l'écart énergétique entre les deux états) et par son amplitude (fonction de son intensité et des populations des niveaux haut et bas de la transition).

À cause des phénomènes d'élargissement de raie (effet Doppler, largeur collisionnel, largeur naturelle...), une raie est représentée avec un profil spectral (Doppler, Lorentz ou Voigt suivant les conditions thermophysiques et la gamme spectrale).

- les transitions lié-libre : Ce type de processus entraîne une transformation de l'espèce qui est en interaction avec le champ de rayonnement. L'absorption d'un photon donne lieu à une ionisation ou une dissociation d'une particule, on parle alors de photoionisation ou de photodissociation. Dans le sens inverse, la recombinaison radiative de deux particules donne lieu à l'émission d'un photon. Le processus a donc lieu entre un état lié d'une particule et deux particules à l'état dit « libres » eu égard à leur mouvement de translation relatif. Le spectre de ces transitions est alors continu. Les spectres en émission et en absorption de ces transitions dépendent des populations des niveaux mis en jeu et des sections efficaces de réaction.

- les transitions libre-libre : Ce type de processus résulte de l'interaction entre un électron et une particule. Il se traduit par le freinage ou l'accélération de l'électron. L'écart d'énergie cinétique correspond à l'énergie échangée avec le champ radiatif. Les états initiaux et finaux du couple e⁻/particule appartenant à un continuum, le spectre associé à ces transitions est par conséquent lui aussi continu. Les spectres de ces transitions dépendent aussi de sections efficaces et de densités particulières. Le rayonnement résultant de ce mécanisme est appelé bremsstrahlung [15].

L'ensemble des transitions conduisant à un spectre continu est regroupé sous l'appellation « continuum ».

1.2.3. Zone de relaxation chimique.

1.2.3.1. Introduction.

Une zone de relaxation vers l'équilibre final apparaît donc en aval d'un choc intense comme l'indique la figure 1.3 (cas de gaz réel), dans laquelle une partie de l'énergie de translation et de rotation est cédée aux modes internes ou absorbée par des réactions chimiques qui vont modifier la composition du mélange gazeux. Ce processus continuera jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique et chimique soit atteint.

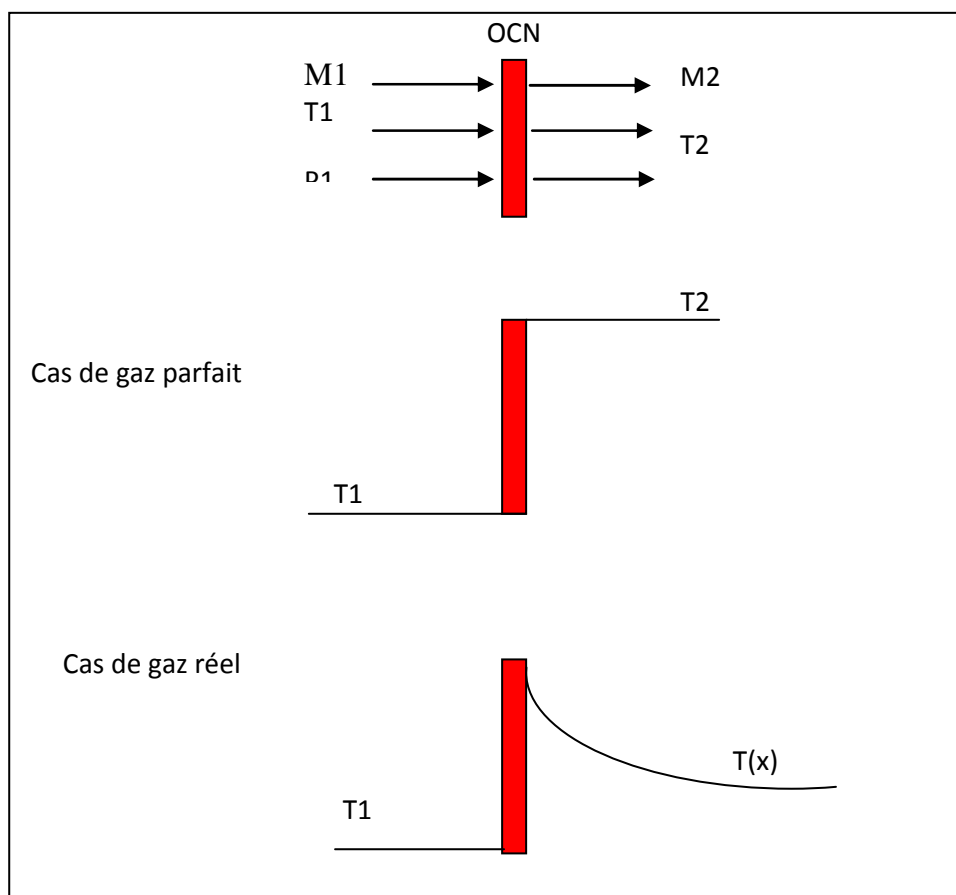


Figure 1.3 : Effets de gaz réel sur la température derrière l'onde de choc

1.2.3.2. Epaisseur de la zone de relaxation :

L'épaisseur de la zone de relaxation est conditionnée par la fréquence des collisions. Cette fréquence est proportionnelle à la masse volumique du gaz, de sorte que la zone sera

mince aux niveaux de pressions élevés rencontrés dans le vol en basse ou moyenne altitude et nettement plus épaisse aux hautes altitudes [12].

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

1.2.3.3 Effet de la pression sur l'épaisseur de la zone de relaxation :

Dans ce paragraphe, on étudie l'influence de la pression initiale sur l'écoulement du mélange derrière le choc. La pression initiale joue un rôle très important dans l'écoulement derrière le choc, avec l'augmentation de la pression initiale, la zone de relaxation se contracte, et inversement avec le choix de pression relativement bas. La zone de relaxation, en effet, être suffisant étendu pour permettre une mesure fine de la structure d'écoulement a étudié.

CHAPITRE 2

MODELISATION NUMERIQUE DE L'ÉCOULEMENT EN HORS ÉQUILIBRE THERMOCHIMIQUE A L'AVANT D'UNE ONDE DE CHOC DROITE

2.1. Introduction :

Ce chapitre décrit les processus physico-chimiques ayant lieu dans les écoulements de rentrées hypersoniques des engins spatiaux ainsi que les modélisations envisagées dans la littérature pour simuler de tels écoulements.

On présente aussi les équations qui régissent un écoulement de mélange de gaz réactif en hors-équilibre vibrationnel et chimique, en tenant compte des hypothèses présent en considération cette étude. Les équations de conservation et les équations de relaxation (chimie-vibration) sont présentées avec une importance particulière à l'expression des termes source. On présente aussi de façon détaillée les phénomènes de couplage entre la relaxation chimique et la relaxation vibrationnelle. Enfin, la méthode numérique de résolution utilisée et les résultats ainsi obtenues sont présentés et discutés par la suite.

2.2. Généralité :

L'air est un gaz constitué de très grand nombre de molécules (environ $2,7 \cdot 10^{19}$ molécules / cm^3 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 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 (azote et oxygène). Il est donc indispensable d'étudier l'interaction entre ces différentes molécules diatomiques. Par ailleurs, pour des 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 des espèces à molécules diatomiques, atome neutre, ion et électron.

On assimile les atomes à des sphères rigides et les molécules à ces sphères liées par des ressorts rigides comme l'illustre dans la figure 2.1.

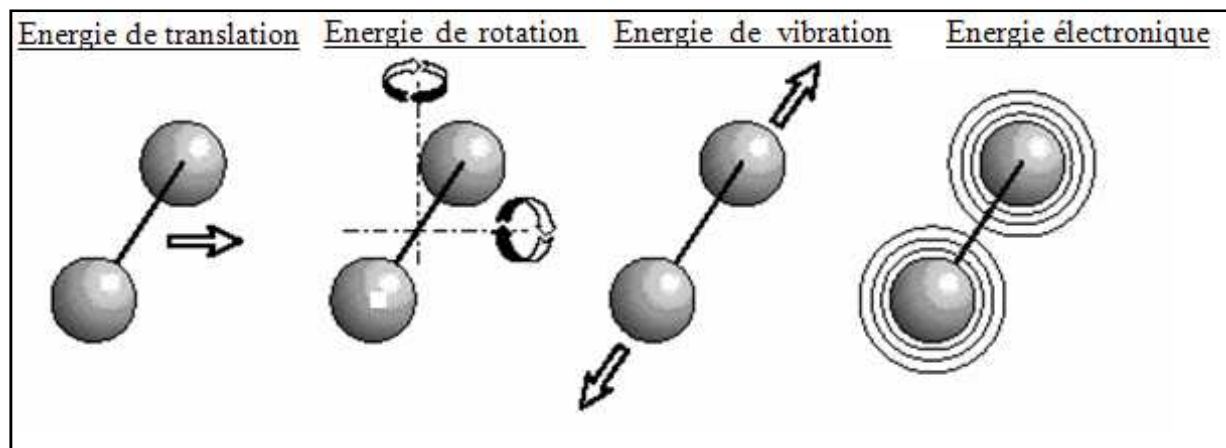


Figure 2.1. : Différents modes de stockage d'énergie

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 les références [10][11] :

- 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 orbites de niveau d'énergie plus élevé à la suite des chocs entre particules.

La distribution d'énergie en modes de translation et de rotation atteint rapidement l'équilibre en raison du faible nombre de collision nécessaire 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 vibratoire d'une molécule, le transfert d'énergie 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 dans l'hypothèse du régime collisionnel est une distribution de Boltzmann à la température T du milieu ambiant [17].

2.3. Hypothèses :

L'écoulement hors équilibre thermodynamique qui est décrit ici comme un milieu continu (le nombre de Knudsen $K_n \leq 10^{-3}$) [9] pour lequel la pression et la densité sont suffisamment grandes pour définir des grandeurs macroscopiques caractérisant l'écoulement. Toutefois, conformément au régime d'écoulement reproduit dans le tube à choc. La présente étude suppose un écoulement monodimensionnel. Dans le mélange gazeux, chaque espèce suit la loi d'état des gaz parfaits, le fluide est considéré comme Newtonien, les effets de viscosité et de diffusion des espèces sont négligés. Cette hypothèse ramène ainsi les équations de Navier-Stokes à celles d'Euler. Dans l'équation de conservation d'énergie totale et dans l'équation de relaxation électronique, le flux de chaleur radiatif est négligé. Le déséquilibre thermodynamique régnant dans le mélange gazeux ionisé induit deux températures caractérisant les énergies de chaque mode (translationnel, vibrationnel). La température de rotation des molécules est supposée être égale à la température de translation de chaque espèce puisque les temps caractéristiques de translation et de rotation sont suffisamment courts pour que les températures de ces derniers s'équilibrent très rapidement. Aussi la température électronique des molécules est supposée être égale à la température de vibration de la molécule N_2 . L'énergie des modes de vibration des molécules est caractérisée par la température de vibration ou les états de vibration des molécules sont décrits par le modèle d'oscillateur harmonique. Les phénomènes de couplage entre la relaxation chimique et la relaxation vibrationnelle sont pris en compte. Enfin, les équations régissant l'écoulement eulérien hors équilibre thermochimique du mélange gazeux sont écrites dans un repère lié à l'onde de choc, avec un régime instationnaire, en admettant que l'onde de choc se propage à une vitesse constante.

2.4. 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 des expressions pour les propriétés thermodynamiques des composants chimiques individuels, et les exploiter en vue de la détermination des 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, qui sera appliquée au calcul des propriétés thermodynamiques d'équilibre, et à l'étude de l'écoulement en hors équilibre dans la zone de relaxation.

2.4.1. Mécanique statistique quantique :

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

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 [10].

Du point de vue moléculaire on aura :

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(2\pi K m T)^{3/2}}{h^3} \quad (2.1)$$

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 :

$$P \ll \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} K^{5/2} T^{5/2} \quad (2.2)$$

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

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp(-\varepsilon_i / KT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / KT)} \quad (2.3)$$

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 les populations des niveaux de translation et de rotation sous forme Boltzmannienne.

2.4.2. Grandeurs thermodynamiques d'un gaz parfait :

Si les différentes formes d'énergie d'une particule, atome ou molécule, sont supposées indépendantes les unes des autres, c'est à dire s'il n'y a pas couplage entre les différents degrés de liberté de la particule (degrés de translation, rotation, vibration, électronique et nucléaire), l'énergie d'une particule a pour valeur [10] [11] [17]:

$$E = E_i^t + E_j^r + E_k^v + E_l^e + E_m^n \quad (2.4)$$

translation rotation vibration électronique nucléaire

d'où :

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_j^r}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_k^v}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_l^e}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_m^n}{kT}\right) \quad (2.5)$$

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

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 [18] [10]:

$$g_{i,j,k,l,m} = g_i g_j g_k g_l g_m \quad (2.6)$$

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

$$Q = \sum_{i,j,k,l,m} g_{i,j,k,l,m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.7)$$

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

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right) \cdot \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j^r}{kT}\right) \cdot \sum_k g_k \exp\left(-\frac{E_k^v}{kT}\right) \cdot \sum_l g_l \exp\left(-\frac{E_l^e}{kT}\right) \cdot \sum_m g_m \exp\left(-\frac{E_m^n}{kT}\right) \quad (2.8)$$

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

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (2.9)$$

On posera:

$$Q_{\text{int}} = Q_r Q_v Q_e Q_n \quad (2.10)$$

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

2.4.3. Particules monoatomiques :

2.4.3.1. Fonction de partition de translation :

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

$$E_i^t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.11)$$

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

$$\theta_t = \frac{h^2}{8mkV^{2/3}} \quad (2.12)$$

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.

$$\frac{E_i^t}{kT} = \frac{\theta_t}{T} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.13)$$

Puisque $g_i=1$, on a :

$$Q_t = \sum_{n_1} \exp\left(-n_1^2 \frac{\theta_t}{T}\right) \sum_{n_2} \exp\left(-n_2^2 \frac{\theta_t}{T}\right) \sum_{n_3} \exp\left(-n_3^2 \frac{\theta_t}{T}\right) \quad (2.14)$$

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

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a}} \quad (2.15)$$

$$Q_t = \left(\frac{\pi T}{4\theta_t}\right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi kmT}{h^2}\right)^{3/2} V \quad (2.16)$$

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

$$Q_t = \left(\frac{2\pi kmT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{RT}{p} \quad (2.17)$$

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

2.4.3.2. Fonctions thermodynamiques de translation :

- Energie interne moyenne molaire :

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

soit :

$$E_t = \frac{3}{2} RT \quad (2.19)$$

- Chaleur molaire à volume constant :

$$C_{v_t} = \left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (2.20)$$

- Enthalpie molaire :

$$H_t = RT^2 \left(\frac{\partial \text{Log} Q_t}{\partial T} \right)_p \quad (2.21)$$

soit :

$$H_t = \frac{5}{2} RT \quad (2.22)$$

- Chaleur molaire à pression constante :

$$C_{p_t} = \left(\frac{\partial H_t}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R \quad (2.23)$$

2.4.4. Molécules diatomiques :

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

2.4.4.1. Fonction de partition de rotation :

Si les énergies de rotation et de vibration sont considérées comme étant indépendantes, une molécule diatomique peut être assimilée à un système rigide tournant autour d'un axe libre. L'énergie d'un tel système a pour valeur [11]:

$$E_r = E_j^r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (2.24)$$

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

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (2.25)$$

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

D'où :

$$E_r = J(J + 1)Bhc \quad (2.26)$$

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

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left\{-J(J + 1) \frac{Bhc}{kT}\right\} \quad (2.27)$$

Posons :

$$y = \frac{Bhc}{kT} = \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} = \frac{\theta_r}{T} \quad (2.28)$$

où :

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \quad (2.29)$$

est la température caractéristique de rotation.

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp(-J(J + 1)y) \quad (2.30)$$

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

$$\sum_{J=0}^{\infty} f(J) = \int_0^{\infty} f(J)dJ + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f''''(0) + \dots \quad (2.31)$$

l'expression précédente devient :

$$Q_r = \frac{1}{y} \left\{ 1 + \frac{y}{3} + \frac{y^2}{15} + \frac{4y^3}{315} + \dots \right\} \quad (2.32)$$

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

Si y est très petit, on a :

$$Q_r = \frac{1}{y} = \frac{T}{\theta_r} \quad (2.33)$$

2.4.4.2. Fonctions thermodynamiques de rotation :

- Energie interne molaire :

$$E_r = RT^2 \left(\frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_v \quad (2.34)$$

soit :

$$E_r = RT^2 \frac{d \text{Log} Q_r}{dT} \quad (2.35)$$

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

$$E_r = RT^2 \left\{ \frac{1}{T} - \frac{\theta_{rot}}{3T^2} - \frac{\theta_{rot}^2}{45T^3} \right\} = RT \left\{ 1 - \frac{y}{3} - \frac{y^2}{45} \right\} \quad (2.36)$$

Pour y petit :

$$E_r = RT \quad (2.37)$$

- Enthalpie molaire

Puisque Q_r ne dépend ni de V ni de p ,

$$\left(\frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \text{Log} Q_r}{\partial T} \right)_v = \frac{d \text{Log} Q_r}{dT} \quad (2.38)$$

d'où :

$$H_r = E_r \quad (2.39)$$

- Chaleur molaire à volume ou à pression constante

$$C_r = R \left\{ 1 + \frac{y^2}{45} \right\} \quad (2.40)$$

soit, pour y petit

$$C_r = R \quad (2.41)$$

2.4.4.3. 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 qui sont donnés par :

$$\varepsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h c \nu', \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.42)$$

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 :

$$\nu = c \nu' \quad (2.43)$$

d'où les niveaux d'énergie deviennent :

$$\varepsilon_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.44)$$

qui correspond à la figure 2.2.

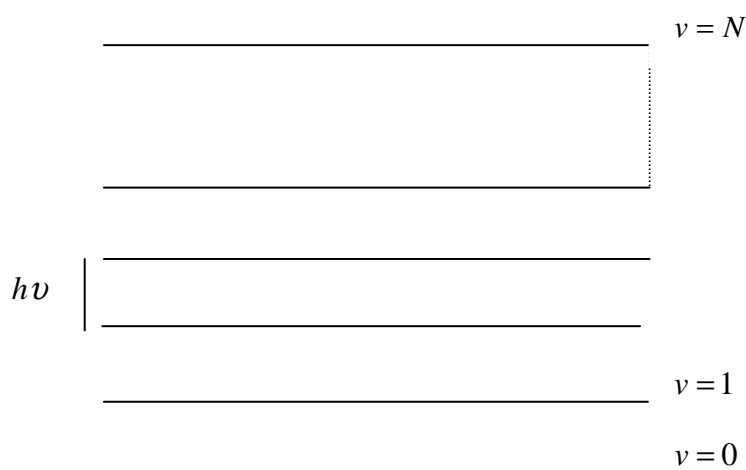


Figure. 2.2 Niveaux d'énergie pour un oscillateur harmonique.

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

$$\varepsilon_v = vhc\nu' \quad \text{ou bien} \quad \varepsilon_v = v h \nu \quad \nu = 0,1,2 \dots \quad (2.45)$$

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

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

$$n_v^0 = n \frac{\exp\left(-\frac{v h \nu}{kT}\right)}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h \nu}{kT}\right)} \quad (2.46)$$

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

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

$$Q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v h c \nu'}{kT}\right) \quad (2.47)$$

Or:

$$\sum_{v=0}^{\infty} \exp(-vx) = 1 + \exp(-x) + \exp(-2x) + \dots = \frac{1}{1 - \exp(-x)} \quad (2.48)$$

d'où :

$$Q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h c \nu'}{kT}\right)} \quad (2.49)$$

Posons:

$$\frac{h c \nu'}{k} = \theta_{vib} \quad (2.50)$$

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

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

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.

2.4.4.4. Fonctions thermodynamiques de vibration :

- Energie interne molaire [10] [11]

$$E_v = RT^2 \frac{d \text{Log} Q_v}{dT} \quad (2.52)$$

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

$$E_v = RT \frac{\theta_{vib}}{T} \frac{\exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)} \quad (2.53)$$

soit,

$$\frac{E_v}{R} = \frac{\theta_{vib}}{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right) - 1} \quad (2.54)$$

Posons :

$$u = \frac{\theta_{vib}}{T} \quad (2.55)$$

il vient:

$$\frac{E_v}{R} = \frac{T u}{\exp(u) - 1} \quad (2.56)$$

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

- Enthalpie molaire

Puisque Q_v ne dépend ni de V ni de p,

$$H_v = E_v \quad (2.57)$$

- Chaleur molaire à volume ou à pression constante:

$$C_v = \frac{dE_v}{dT} \quad (2.58)$$

soit :

$$C_v = R \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right)}{\left\{ \exp\left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right) - 1 \right\}^2} \quad (2.59)$$

Les fonctions

$$\frac{u}{\exp(u) - 1} \quad \text{et} \quad \frac{u^2 \exp(u)}{\{\exp(u) - 1\}^2} \quad (2.60)$$

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,

$$C_v = R \frac{u^2 \left(1 + u + \frac{u^2}{2!} + \dots \right)}{\left(u + \frac{u^2}{2!} + \frac{u^3}{3!} + \dots \right)^2} = R \frac{1 + u + \frac{u^2}{2!} \dots}{\left(1 + \frac{u}{2!} + \frac{u^2}{3!} + \dots \right)^2} \quad (2.61)$$

et C_v tend vers R .

2.5. Modèle cinétique :

L'excitation des molécules immédiatement derrière l'onde de choc se traduit par la dissociation de celles-ci et l'ionisation des atomes ainsi forme due à l'importance de la température qui règne dans la couche du choc. L'atmosphère est supposée être un mélange binaire de 21% d'oxygène et 79% d'azote à état standard. On néglige l'argon (environ 1%)

ainsi que toutes les traces d'autres constituants. Derrière l'onde de choc, les espèces précédentes se dissocient et s'ionisent en formant de nouvelles espèces. 11 espèces sont supposées être présentes dans le mélange gazeux : N_2 , O_2 , NO , N , O , N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ , O^+ , e^- . Ces espèces réagissent entre elles suivant un modèle cinétique à 47 réactions [11], représenté dans le tableau 1.1 de l'annexe A, où on distingue 4 types de réactions présentées ci-dessous.

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

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

Tableau (2.1) Modèle Cinétique [6] [11].

L'unité des énergies mises en jeu est en électron-volt avec $1 \text{ eV} = 23.04 \text{ Kcal/mole}$

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

2.5.1. Réaction de dissociation :

Il s'agit des réactions R1 à R33. La dissociation des molécules derrière le choc se traduit ainsi par la diminution de la température. La prépondérance de l'azote moléculaire dans le mélange augmente la zone de déséquilibre du fait que la molécule d'azote qui a une importante température caractéristique de dissociation, se dissocie très difficilement. Ces réactions représentent les dissociations des molécules (N_2 , O_2 , NO) par collision avec les catalyseurs. La constante de vitesse directe et la constante de vitesse inverse des réactions sont en fonction des températures de translation et de vibration [2][5][11].

2.5.2. Réaction d'échange :

Ce sont les réactions R34 à R42. Les molécules N_2 , O_2 , NO peut aussi se dissocier conduisant à la formation des molécules (O_2 , NO , N , O , N_2^+ , O_2^+ , N^+ , O^+). Les constantes de vitesse directe et inverse de ces réactions sont contrôlées par la température de translation [2][5][11].

2.5.3. Réaction d'ionisation associative :

Il s'agit des réactions R43 à R45. Des que les atomes d'azote et d'oxygène se sont formés, ils peuvent s'associer pour former des ions moléculaires et des électrons libres par des réactions d'ionisation associative. Les électrons ainsi formés, conduisent par " ionisation par

avalanche " à l'équilibration rapide du processus d'ionisation. Les vitesses de réactions directes et inverses sont déterminées en fonction de la température de translation [2][5][11].

2.5.4. Réaction d'ionisation par impact d'électron :

Ce sont les réactions R46 et R47. Dès que les électrons sont produits à partir des réactions d'ionisation associative, ils catalysent l'ionisation des atomes avec production d'autres électrons libres. Ce processus augmente de façon exponentielle la densité numérique des électrons dans le mélange gazeux. Les vitesses de réactions directe et inverse sont déterminées par la température vibrationnelle [2][5][11].

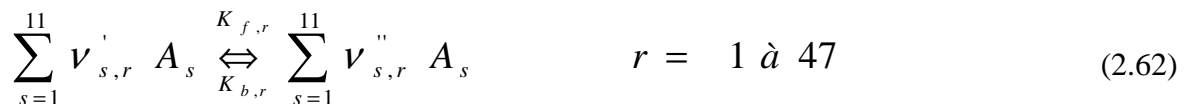
2.6. Modélisation des termes sources :

Dans ce paragraphe, on s'attachera à expliciter brièvement les termes sources chimiques (W_{CS}) et vibrationnels (W_{VS}); Ainsi les phénomènes de couplage CVD et CVDV

2.6.1. Terme source de production chimique W_{CS} :

L'étude de vitesses de réactions chimiques, appelée communément cinétique chimique, nous permet d'exprimer le terme source des équations d'évolution des espèces réactives d'un mélange gazeux [12]. Dans le cas d'un mélange complexe, comme c'est le cas de l'air à haute température, un nombre important de réactions chimiques a lieu simultanément.

Généralement, on réécrit les équations pour chaque réaction r de la façon suivante [2][10][11] :



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

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

$$J_r = K_{f,r} \prod_{s=1}^{11} [A_s]^{v_{s,r}^n} - K_{b,r} \prod_{s=1}^{11} [A_s]^{v_{s,r}^p} \quad (2.63)$$

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

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

$$\frac{d[A_s]}{dt} = \sum_{r=1}^{47} (v_{s,r}^n - v_{s,r}^p) J_r \quad (2.64)$$

Dans la suite de ce travail, on préférera utiliser les fractions massiques. Le taux de production massique des espèces chimiques s s'écrira [13] :

$$\omega_{s,r} = M_s \sum_{r=1}^{47} (v_{s,r}^n - v_{s,r}^p) \left[K_{f,r} \prod_{s=1}^{11} \left[\frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v_{s,r}^n} - K_{b,r} \prod_{s=1}^{11} \left[\frac{\rho_s}{M_s} \right]^{v_{s,r}^p} \right] \quad (2.65)$$

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

$$\rho = \sum_{s=1}^{11} \rho_s \quad (2.66)$$

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

$$Y_s = \frac{\rho_s}{\rho} \quad (2.67)$$

on aura :

$$\sum_{s=1}^{11} Y_s = 1 \quad (2.68)$$

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

$$Y_s = \xi_s \frac{M_s}{M_m} \quad (2.69)$$

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

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 [20], Park [15], Evans [24]. On a choisit le modèle de Park qui est le plus utilisé dans les codes de calcul de cinétique des gaz à haute température.

Les expressions des constantes de cinétique chimique sont les suivantes - modèle de Park :

$$K_f(T) = C T^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad [\text{mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}] \quad (2.70)$$

$$K_{eq}(T) = \exp(C_0 + C_1 z + C_2 z^2 + C_3 z^3 + C_4 z^4) \quad , \quad z = \frac{10000}{T} \quad (2.71)$$

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

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

Il est à noter que K_f , K_b et K_{eq} dépendent de façon explicite de T et des propriétés des espèces. Les constantes (C , n , C_0 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4) sont données en annexe A.Tab A4.

2.6.1.1. Facteur de Couplage Vibration – Dissociation CVD :

Plus l'état vibratoire d'une molécule excitée, plus elle a tendance à se dissocier. 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'entraîne 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 le modèle de Park ci-dessous, l'auteur propose de tenir compte de ce phénomène en considérant que les constantes de réactions de dissociation sont multipliées par un facteur $V(T, T_v)$ en fonction de la température de translation, de la température de vibration et d'une température fictive $T_a = (T^q T_v^{1-q})$ liée à la température caractéristique de dissociation de la molécule [10][15].

$$V(T, T_v) = \frac{K_f(T, T_v)}{K_f(T)} \quad (2.73)$$

Le modèle le plus utilisé dans les codes de calcul de la cinétique des gaz à haute température est le modèle de Park suivant [8] [10].

$$V(T, T_v) = (T^{q-1} T_v^{1-q})^n \frac{\text{Exp}(-\theta_d / T_a)}{\text{Exp}(-\theta_d / T)} \quad (2.74)$$

Où, T_a géométrie de température proposée par Park [5].

$$T_a = (T^q T_v^{1-q}) \quad \text{avec } q \text{ est le paramètre de ce modèle}$$

θ_d : La température caractéristique de dissociation pour la molécule s

Pour $N_2 = 113085 \text{ °K}$, $O_2 = 59380 \text{ °K}$, $NO = 75500 \text{ °K}$

Park a choisi dans un premier temps que $q = 0.5$. Puis, à la suite des travaux plus récents l'ont conduit à une modification de cette valeur et il a proposé pour q une valeur proche de 0.7, minimisant ainsi les effets du non équilibre vibrationnel sur la constante de dissociation [2] [10].

Les valeurs du coefficient n sont suggérées par Blottner dans ses travaux sur les données expérimentales des réactions de dissociation [8].

Molécule	n
N ₂	0.5
O ₂	1
NO	1.5

Tableau (2.2) : Les valeurs du coefficient n suggérées par Blottner

2.6.2. Termes sources de la vibration W_{VS} :

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.

Le terme source d'énergie vibrationnel peut être écrit comme suit :

$$\omega_{V,s} = \omega_{VT,s} + \omega_{Ve,s} + \omega_{VC,s} \quad (2.75)$$

avec

$\omega_{VT,s}$: Taux d'échange d'énergie Translation - Vibration

$\omega_{Ve,s}$: Taux d'échange d'énergie Electronique - Vibration

$\omega_{VC,s}$: Taux d'échange d'énergie Vibration - Chimique

2.6.2.1. Echange d'énergie Translation - Vibration :

Le modèle d'échange d'énergie entre les modes de translation et les modes de vibration sont décrits par la formule de Landau-Teller ou les transitions vibrationnelles sont supposées se produire seulement entre niveaux voisins. Le taux de transfert d'énergie vibrationnel s'écrit ainsi :

$$\omega_{VT,s} = \rho_s \frac{E_{vs}^*(T) - e_{v,s}(T_V)}{\tau_s} f_s \quad (2.76)$$

ou,

f_s est le facteur de correction de Park

et

$$E_{v_s}^* = \frac{R\theta_{vib_s}}{\exp\left(\frac{\theta_{vib_s}}{T}\right) - 1}$$

θ_{vib_s} : La température caractéristique de vibration pour la molécule s

Pour $N_2 = 3395 \text{ °K}$, $O_2 = 2239 \text{ °K}$, $NO = 2817 \text{ °K}$

$$\tau_s = \tau_{sM-W} + \tau_{s_j,c}$$

Les temps de relaxation utilisés ici sont les temps donnés par la formule de Millikan et White (τ_{sM-W}) avec terme de correction de Park: ($\tau_{s_j,c}$) [2] [4] [5]

Avec, le temps de relaxation vibrationnel de la molécule s dans le mélange gazeux s'écrit : [2] [4]

$$\tau_{sM-W} = \frac{\sum_j y_j}{\sum_j y_j / \tau_{s_j}} \quad (2.77)$$

$$\tau_{s_j} = \frac{1}{P} \text{Exp}(A_{s_j}(T^{-1/3} - 0.015\mu_{s_j}^{1/4}) - 18.42) \quad (2.78)$$

ou P est la pression totale du mélange exprimée en atm

$$A_{s_j} = 1.16 \times 10^{-3} \times \mu_{s_j}^{1/2} \theta_{v,j}^{4/3} \quad \text{et} \quad \mu_{s_j} = \frac{M_s M_j}{M_s + M_j}$$

μ_{s_j} est la masse réduite des masses molaire M_s et M_j

Ou y_j représente la fraction molaire d'une espèce dans le mélange

L'expression de f_s est en fonction des températures derrière l'onde de choc est donnée par [2] [5] :

$$f_s = \left[\frac{T_{ch} - T_{vs}}{T_{ch} - T_{vs,ch}} \right]^{q_s - 1} \quad \text{Avec} \quad q_s = 3.5 \text{Exp}(-\theta_s / T_{ch}) \quad (2.79)$$

T_{ch} : La température juste derrière l'onde de choc

T_{vs} : La température de vibration pour l'espèce s

$T_{vs,ch}$: La température de vibration pour l'espèce s juste derrière l'onde de choc

θ_s : La température caractéristique de la molécule s.

Pour $N_2 = 5000 \text{ °K}$, $O_2 = 3350 \text{ °K}$, $NO = 4040 \text{ °K}$

Le terme de correction de Park ($\tau_{sj,c}$) est donné par la formule suivante [5]:

$$\tau_{sj,c} = \frac{1}{(N_j \sigma_s c_s)} \quad (2.80)$$

Avec $c_s = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{sj}}}$ et $\sigma_s = 10^{-21} \times (50000/T)^2$

N_j la densité numérique de l'espèce j

$$N_j = n_j y_j \quad (2.81)$$

avec

$$n_j = \frac{\rho N_a}{\sum y_j M_j}$$

y_j : représente la Concentration molaire d'une espèce j dans le mélange,

ρ (Kg / m^3) : Masse volumique du mélange,

$N_a = 6.022521 \times 10^{23}$: Nombre d'Avogadro,

M_j (Kg / Mol) : Masse molaire de l'espèce j .

2.6.2.2. Echange d'énergie Electronique - Vibration :

Outre les excitations rotationnelles et vibrationnelles, les collisions entre une molécule et d'autres particules, peuvent conduire à des transitions électroniques de la molécule. Ces transitions des niveaux électroniques de la molécule sont préférentiellement produites lors des collisions avec les électrons libres. En général, pour la plupart des molécules, il n'y a que peu de niveaux électroniques excités en dessous du niveau de vibration correspondant à la limite de la dissociation. Ainsi, les transitions électroniques de la molécule doivent se produire plus facilement sur les hauts niveaux de vibration. Le taux de transfert d'énergie entre les modes électroniques et les modes de vibration est décrit par Lee de la même manière que la théorie de Landau-Teller et s'écrit [2]:

$$\omega_{Ve,s} = \rho_s \frac{E_{vs}^{**}(T_e) - e_{v,s}(T_v)}{\tau_{e,s}} \quad (2.82)$$

Où,

$$E_{v_s}^{**} = \frac{R\theta_{vib_s}}{\exp\left(\frac{\theta_{vib_s}}{T_e}\right) - 1}$$

Dans les présentes conditions d'étude, seul le transfert d'énergie entre les modes électroniques et les modes vibrationnels de la molécule d'azote (N_2) est pris en compte parce qu'il est plus important, comparé aux autres. Le temps de relaxation $\tau_{e,s}$ dans l'équation (2.82), qui n'affecte ici que la molécule d'azote, est donné par les travaux de Lee et corrélé en fonction de la température électronique par Candler et Park [2] [4]:

$$\begin{aligned} \log_{10}(P_e \tau_{e,s}) &= 7.50(\log_{10} T_e)^2 - 57.0 \log_{10}(T_e) + 98.70 & T_e < 7000^\circ K \\ \log_{10}(P_e \tau_{e,s}) &= 2.36(\log_{10} T_e)^2 - 17.9 \log_{10}(T_e) + 24.35 & T_e > 7000^\circ K \end{aligned} \quad (2.83)$$

Où P_e est la pression d'électron exprimée en Atm

2.6.2.3. Echange d'énergie Vibration – Chimique :

Lorsque les molécules se dissocient ou se recombinent sur des niveaux vibrationnels, l'énergie moyenne de vibration se trouve ainsi diminuée ou augmentée par ce processus chimique. Ainsi, le processus chimique dans lequel une molécule se trouve impliquée (dissociation ou recombinaison) affecte l'énergie moyenne de vibration. Cet effet a été pris en compte par Park. Dans ces conditions, le taux de transfert d'énergie vibrationnelle du aux processus chimiques s'écrit [2] :

$$\omega_{VC,s} = \frac{\overline{E_{vs}}}{M_s} \frac{d\rho_s}{dt} \quad (2.84)$$

Avec $\overline{E_{vs}}$ l'énergie de vibration moyenne perdue lors de la dissociation.

Les expérimentaux ont ainsi calculé le terme d'énergie de vibration perdue lors du processus chimique. Ils ont donc montré que dans le cas de l'hypothèse de l'oscillateur harmonique, l'énergie de vibration moyenne perdue lors de la dissociation représente 50% de l'énergie de dissociation de la molécule. Ce modèle se réfère ainsi au modèle non-préférentiel de Treanor et Marrone. En revanche, lorsqu'on considère l'anharmonicité de la molécule, ils ont pu montrer que l'énergie moyenne de vibration perdue au cours de la dissociation représentait 30% de l'énergie de dissociation de la molécule. Ce modèle quant à lui se réfère au modèle préférentiel de Treanor et Marrone.

$$\overline{E_{vs}} = 50\% Ed \quad \text{Modèle non préférentiel}$$

$$\overline{E_{vs}} = 30\% Ed \quad \text{Modèle préférentiel}$$

Ed : Energie de dissociation de la molécule

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

$$\frac{d(\rho_s e_{v,s} u)}{dx} = \omega_{c,s} e_{v,s} + \omega_{V,s} = \omega_{c,s} e_{v,s} + \omega_{VT,s} + \omega_{Ve,s} + \omega_{VC,s} \quad (2.85)$$

Le terme $\omega_{V,s}$ de l'équation de la relaxation vibrationnelle (2.85) l'on considère le couplage vibration-dissociation-vibration (CVDV) de Park.

- Modèle préférentiel :

En réalité, une molécule se dissocie plus facilement lorsqu'elle se trouve sur un haut niveau excité en vibration et la probabilité de dissociation doit varier en fonction du niveau de vibration. Cette hypothèse revient donc à privilégier la dissociation sur les hauts niveaux excités. On impose ainsi de ce fait une probabilité de dissociation différente sur les niveaux à partir desquels la molécule se dissocie.

- Modèle non préférentiel :

Dans le modèle non-préférentiel, les molécules susceptibles de se dissocier, sont supposées avoir la même probabilité de dissociation quelque soit leur niveau de vibration.

2.7. Equation de conservation :

Compte tenu des hypothèses précédemment émises, notamment celles d'écoulement \ eulérien et permanent, les équations de conservation s'écrivent:

2.7.1. Equation de continuité :

$$\frac{d(\rho u_s)}{dx} = 0 \quad (2.86)$$

2.7.2. Equation de quantité de mouvement :

$$\left[\frac{d}{dx}(\rho u^2 + P) \right] = 0 \quad (2.87)$$

2.7.3. Equation d'énergie :

$$\frac{d(P + \rho E)u}{dx} = 0 \quad (2.88)$$

Avec,

$$E = \sum_s Y_s \cdot C_{vtr,s} T + \sum_{diatom} Y_s \cdot e_{v,s} + \sum_{atom+ions} Y_s \cdot h_{f,s}^0 + \frac{1}{2} \|\vec{U}\|^2 \quad (2.89)$$

où $h_{f,s}^0$: L'enthalpie de formation des espèces

Les valeurs des enthalpies de formation des espèces sont données en annexe.

2.7.3. Equation d'état (Fermeture) :

Pour la fermeture de système on utilise l'équation d'état des gaz parfait

$$P = \sum_s \frac{\rho_s}{M_s} RT \quad (2.90)$$

2.8. Méthode de résolution :

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

$$\frac{d\vec{F}}{dx}(W) = \vec{\Omega}(W) \quad (2.91)$$

où les vecteurs F et Ω . Représentent respectivement les flux conservatifs et les termes source.

Ces vecteurs s'expriment comme suit :

$$F(W) = \left\{ \begin{array}{c} \rho u \\ P + \rho u^2 \\ u(\rho E + P) \\ \rho_s u \\ \rho_j e_{v,j} u \end{array} \right\} \quad \Omega(W) = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_{c,s} \\ \omega_{v,j} + \omega_{c,j} e_{v,j} \end{array} \right\} \quad (2.92)$$

La méthode de résolution de ces équations différentielles de premier ordre est basée sur la méthode de différence finis.

2.9. Résultats et commentaires :

On obtient les résultats illustré dans les figures ci-dessous par la résolution des équations différentielles non linéaires géant un écoulement de fluide compressible en déséquilibre vibrationnel et chimique sans radiation par la technique des différences finis.

Sur les figures (2.3, 4 et 5) on représente respectivement l'évolution de la température translation rotation et les températures de vibration pour les molécules diatomiques. On remarque que la température de translation immédiatement derrière le choc est importante puis elle diminué de façon exponentielle, d'autre par, une augmentation rapide des températures T_{VO_2} , T_{VN_2} et T_{VNO} jusqu'à atteindre un maximum à une distance de 1/5 de la zone de relaxation, l'augmentation brutale des T_v due a l'augmentation de l'énergie vibrationnel des molécules, avant d'être diminuée jusqu'à l'état d'équilibre et l'augmentation des températures de vibration favorise la dissociation des molécules.

La diminution de la température de trans-rotation T_{tr} est due à l'absorption de l'énergie thermique par les réactions chimiques comme la dissociation et l'ionisation des espèces de mélange gazeux car ces réactions sont des réactions endothermiques.

Pour un nombre de Mach ($M=19$), la température de vibration augmente jusqu'elle soit supérieure à la température de trans-rotation favorisant la dissociation moléculaire, en augmentant le nombre de Mach la plage différentielle entre la température de trans-rotation et la température de vibration diminue jusqu'à le détachement

Pour les figures (2.6) montre le profil de température de trans-rotation T_{tr} pour des différents modes (Sans couplage, CVD et CVDV). On observe bien entendu, qu'immédiatement derrière l'onde de choc, la température de translation est élevée, puis elle diminue jusqu'à l'état d'équilibre. Cette diminution est beaucoup moins rapide dans le cas avec couplage, ce qui amorce la zone de déséquilibre vibrationnelle. Si on s'attache à comparer les résultats obtenus dans les différents modes, on constate que la diminution de la température juste après le choc est différente dans certains modes où dans le mode CVDV est moins rapide par rapport au mode de CVD.

Les figures (2.7, 8 et 9) représentent l'évolution de la température vibrationnelle respectivement pour l'azote, l'oxygène et le monoxyde d'azote, obtenue avec les différents modes. On remarque que la relaxation vibrationnelle est également ralentie par le couplage par rapport au cas sans couplage. On remarque aussi que l'effet de déséquilibre vibratoire sur les trois espèces est presque semblable. En effet immédiatement après le choc, les valeurs de T_{VO_2} , T_{VN_2} et

T_{VNO} 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} , T_{VN_2} et T_{VNO} faible très rapidement pour tous les modes. Puis, elles se dégradent plus lentement jusqu'à l'équilibre.

La figure (2.10) représente l'évolution des concentrations molaires des onze espèces en fonction de la plage de relaxation. On observe premièrement la diminution des concentrations de l'oxygène O_2 et de l'azote N_2 de la valeur initiale (21%, 9%) à la valeur d'équilibre (5E-5%, 0.45%). Entre autre on a la formation de l'oxygène monoatomique (18%) et de l'azote monoatomiques (65%). La concentration de NO est de 5.7E-3%. L'ionisation elle est présentée par 7.6 % d'électron, 3 .6E-3% de NO^+ , 6.5% de N^+ , 2.4E-3 % de N_2^+ , 1.1% de O^+ et 2.3E-5% de O_2^+ . On observe que le O_2^+ prend une valeur maximale de 10^{-4} de concentration à 0,7 mm du front de l'onde puis elle diminue progressivement.

La figure (2.11) représente l'évolution des concentrations molaire des espèces O_2 et O dans la plage de relaxation avec l'influence des différents modes (Sans couplage, CVD et CVDV). On remarque que pour le mode sans couplage la concentration molaire de la molécule O_2 est presque totalement dissocié juste après le choc, puis elle se stabilise vers l'état d'équilibre dans la zone de relaxation, concernant l'oxygène monoatomique la concentration molaire augmente parallèlement avec la diminution de l'oxygène diatomique jusqu'à l'état d'équilibre. Par ailleurs La diminution de la concentration molaire de O_2 et l'augmentation de la concentration molaire O en mode CVDV sont ralenti par rapport au cas CVD qui sont aussi ralenti par rapport au cas sans couplage, malgré le retard et les différentes zones de relaxation pour ces modes, les concentrations molaires ont presque le même niveau d'équilibre.

La figure (2.12) représente l'évolution des concentrations molaire des espèces N_2 et N dans la plage de relaxation avec l'influence des différents modes (Sans couplage, CVD et CVDV), même interprétation que la figure précédente sauf que dans le mode sans couplage la concentration molaire de N_2 à l'équilibre est moins basse que dans le cas CDV, qui est aussi atteint une valeur inférieure que dans le cas CVDV

On remarque a l'état d'équilibre, que la différence de la concentration molaire de N entre le mode sans couplage et le mode CVD est presque nulle, mais elle est importante entre le mode

CVD le mode CVDV, c à d que la dissociation de N_2 est importante dans le mode de CVDV que dans les autres modes suite à l'influence de la vibration sur la dissociation ainsi que la dissociation sur la vibration.

Les figures (2.13) et (2.14) représentent l'évolution de la concentration molaire de l'ion atomique d'azote N^+ et l'électron e^- dans la plage de relaxation avec l'influence des différents modes (Sans couplage, CVD et CVDV). On observe que pour le mode sans couplage l'augmentation de la concentration molaire de l'ion N^+ et d'électron est atteinte le maximum juste après le choc, puis elle se stabilise vers l'état d'équilibre dans la zone de relaxation. Par ailleurs l'augmentation de la concentration molaire de l'ion atomique d'azote et d'électron en mode CVDV sont ralenties par rapport au cas CVD qui sont aussi ralenties par rapport au cas sans couplage, malgré le retard et les différentes zones de relaxation pour ces modes, les concentrations molaires ont presque le même niveau d'équilibre.

Ainsi que les valeurs maximales de l'ion atomique d'azote et d'électron dans le mode CVD atteignent 8.79% de N^+ et 9.3% d'électron, qui sont inférieures par rapport aux valeurs de mode sans couplage qui atteignent 10.411% pour le N^+ et 11.05 % pour e^- et aussi sont inférieures par rapport aux valeurs de mode sans couplage qui atteignent les valeurs suivantes dans la zone de relaxation tel que 11.581% pour le N^+ et 12.66% pour e^-

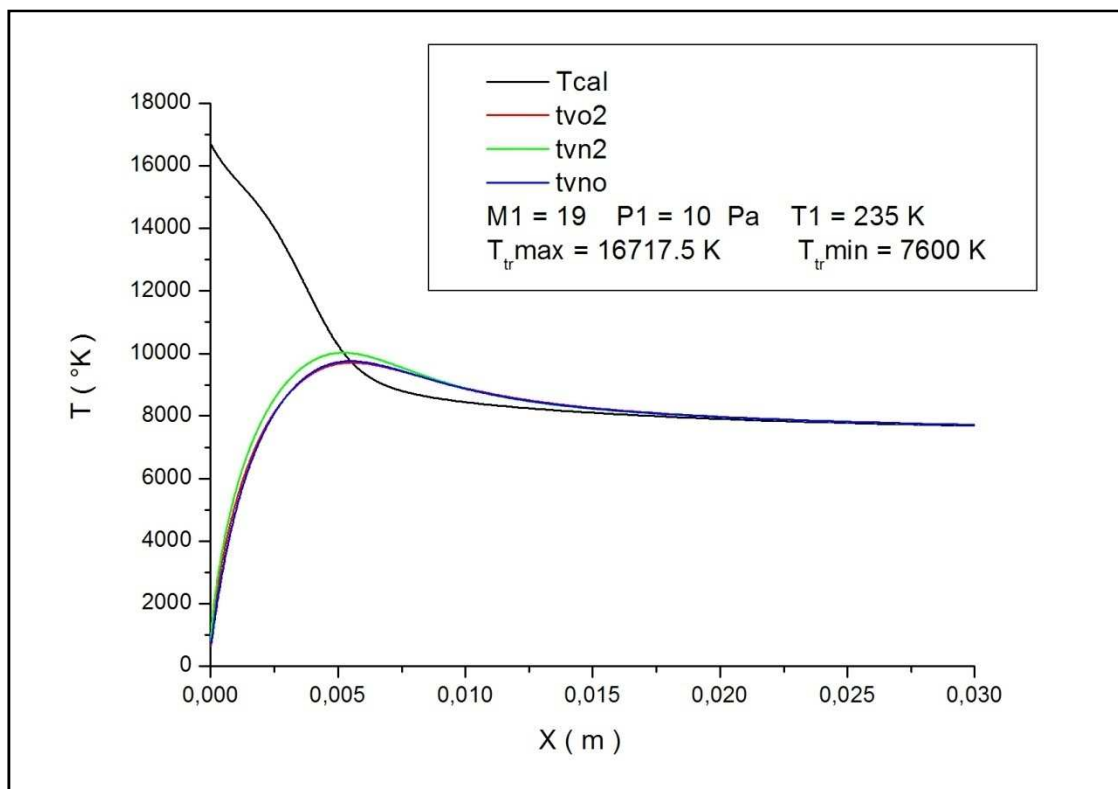


Figure 2.3 : Evolution des températures de trans-rotation et vibration de O_2 , N_2 et NO pour un nombre de Mach amont $M=19$

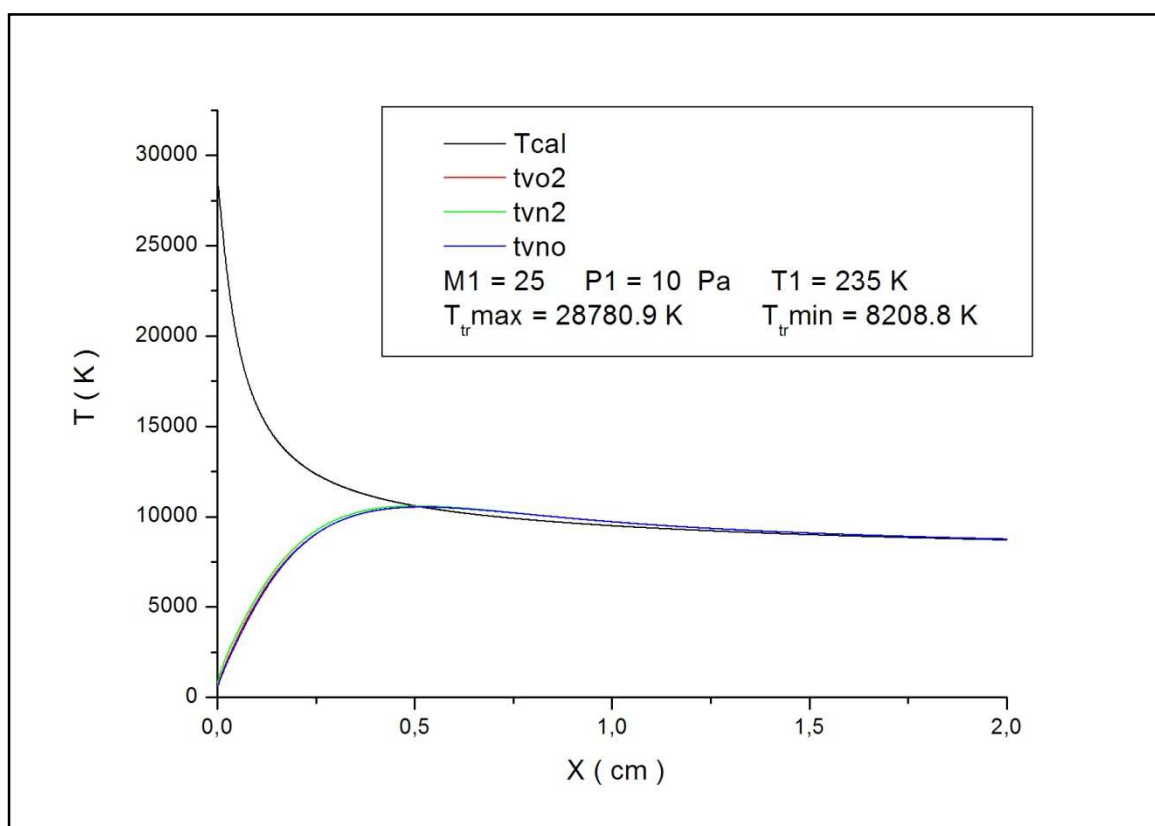


Figure 2.4 : Evolution des températures de trans-rotation et vibration de O_2 , N_2 et NO pour un nombre de Mach amont $M=25$

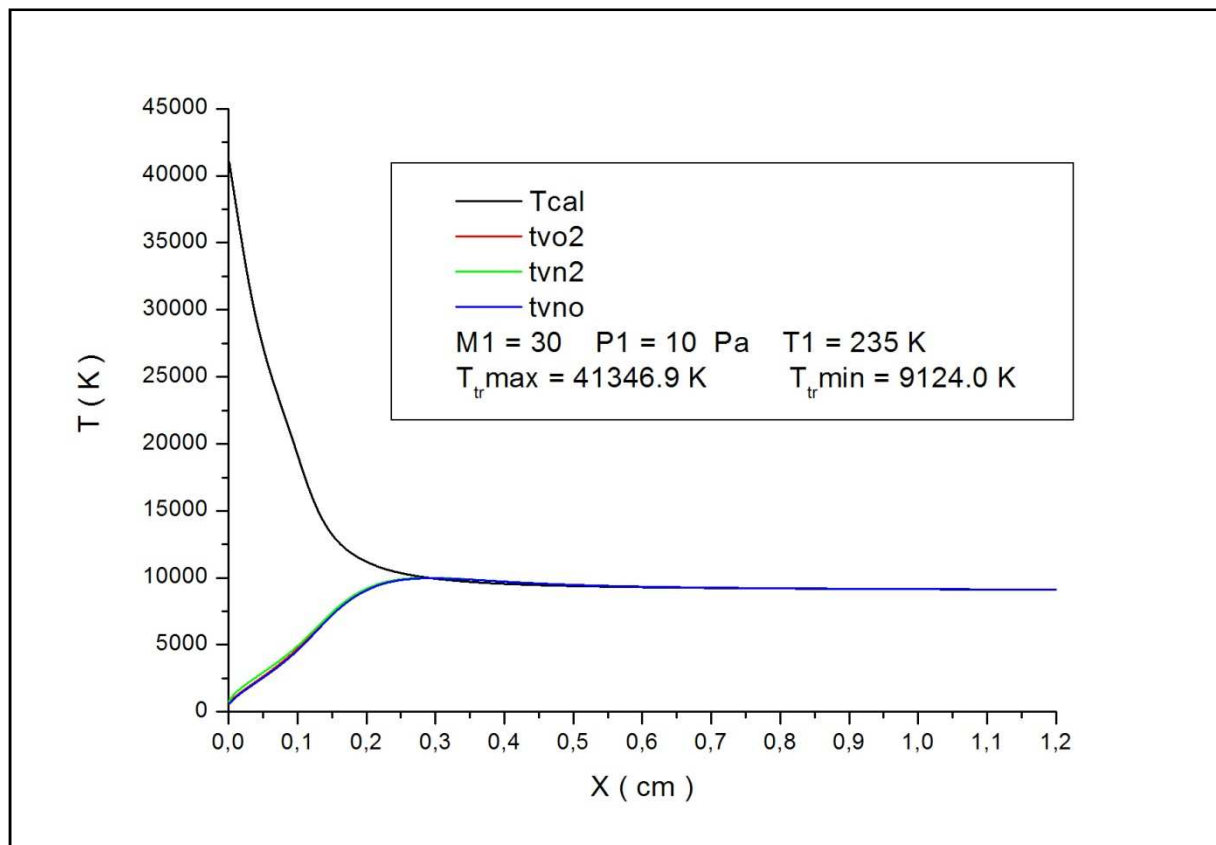


Figure 2.5 : Evolution des températures de trans-rotation et vibration de O_2 , N_2 et NO pour un nombre de Mach amont $M=30$

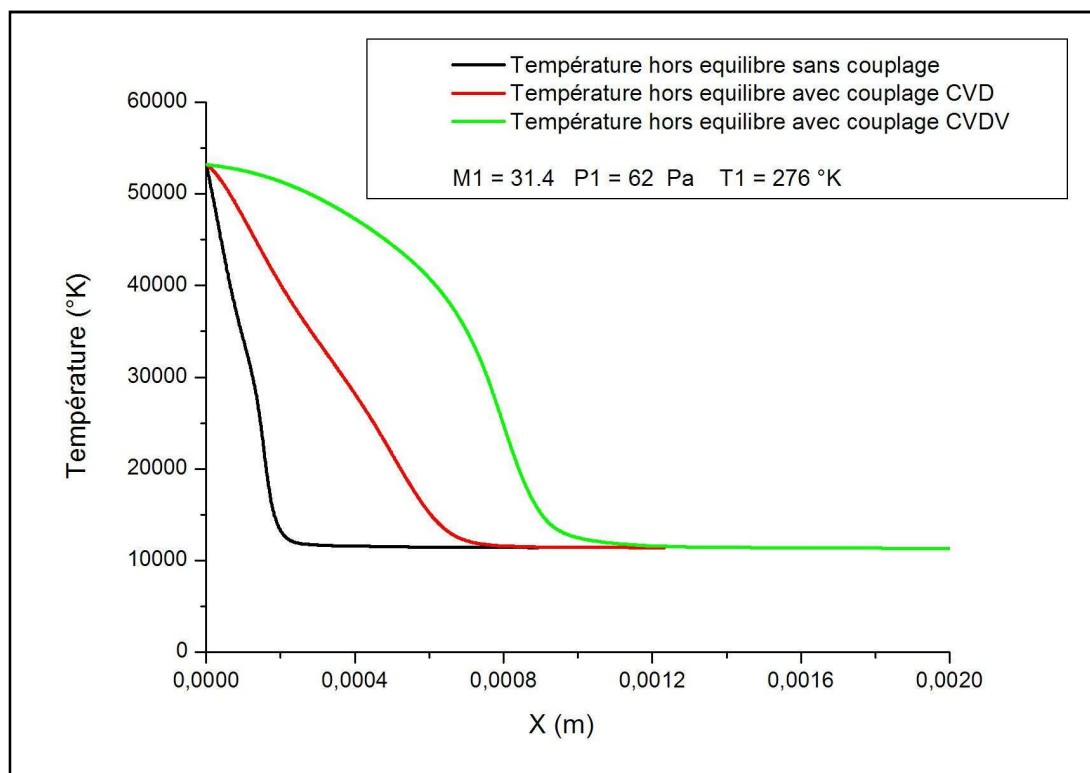


Figure 2.6: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $M=31.4$

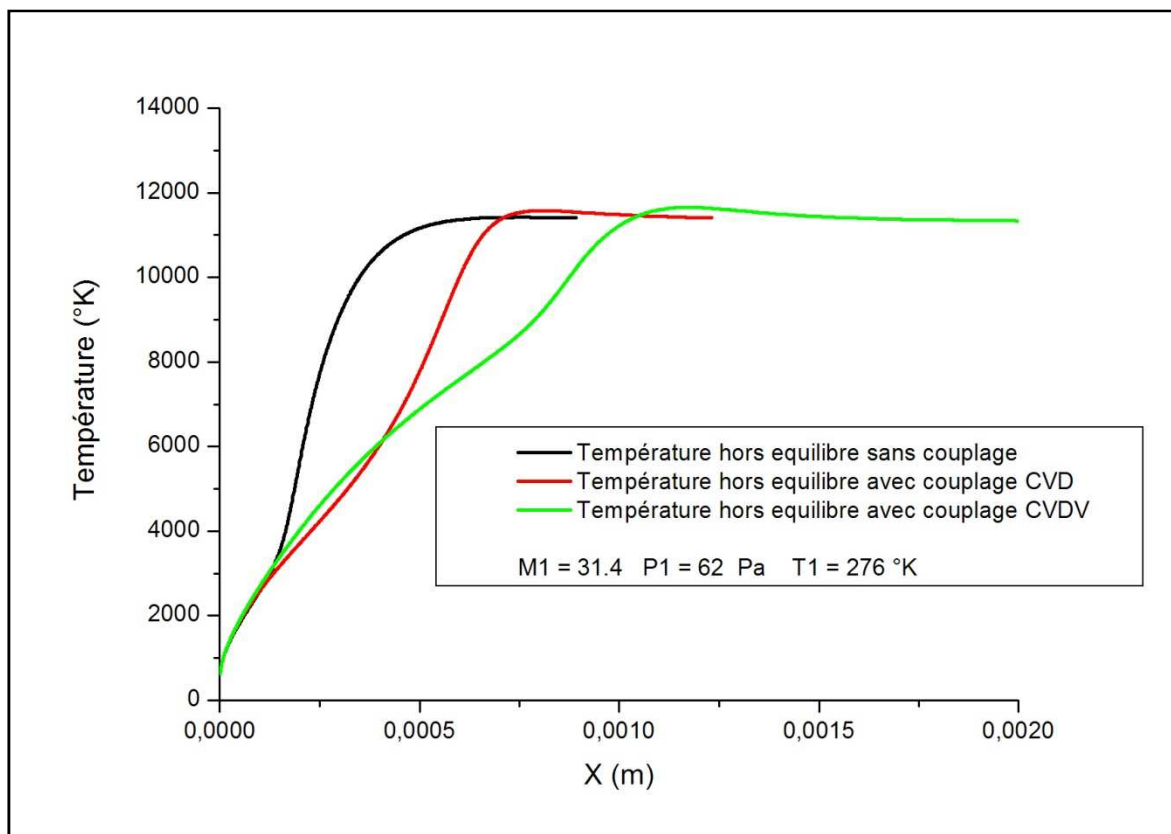


Figure 2.7: Evolution de la température de vibration de N_2 pour les différents modes à $M=31.4$

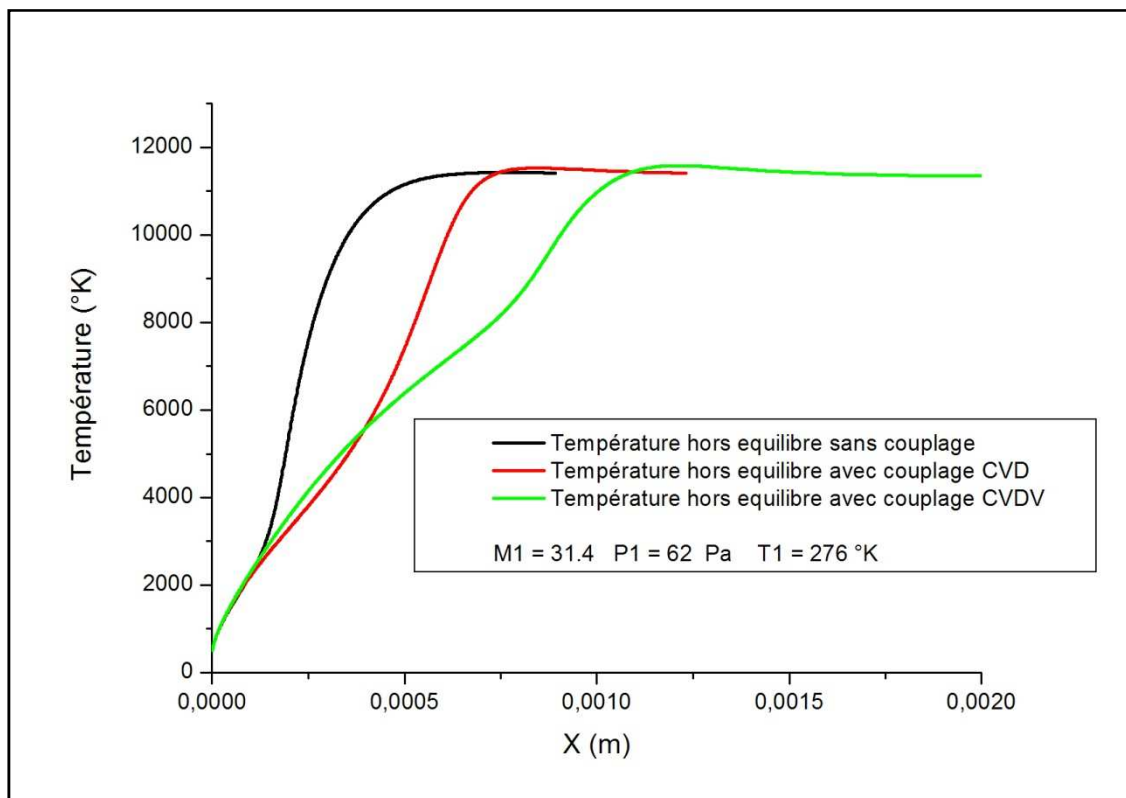


Figure 2.8: Evolution de la température de vibration de O_2 pour les différents modes à $M=31.4$

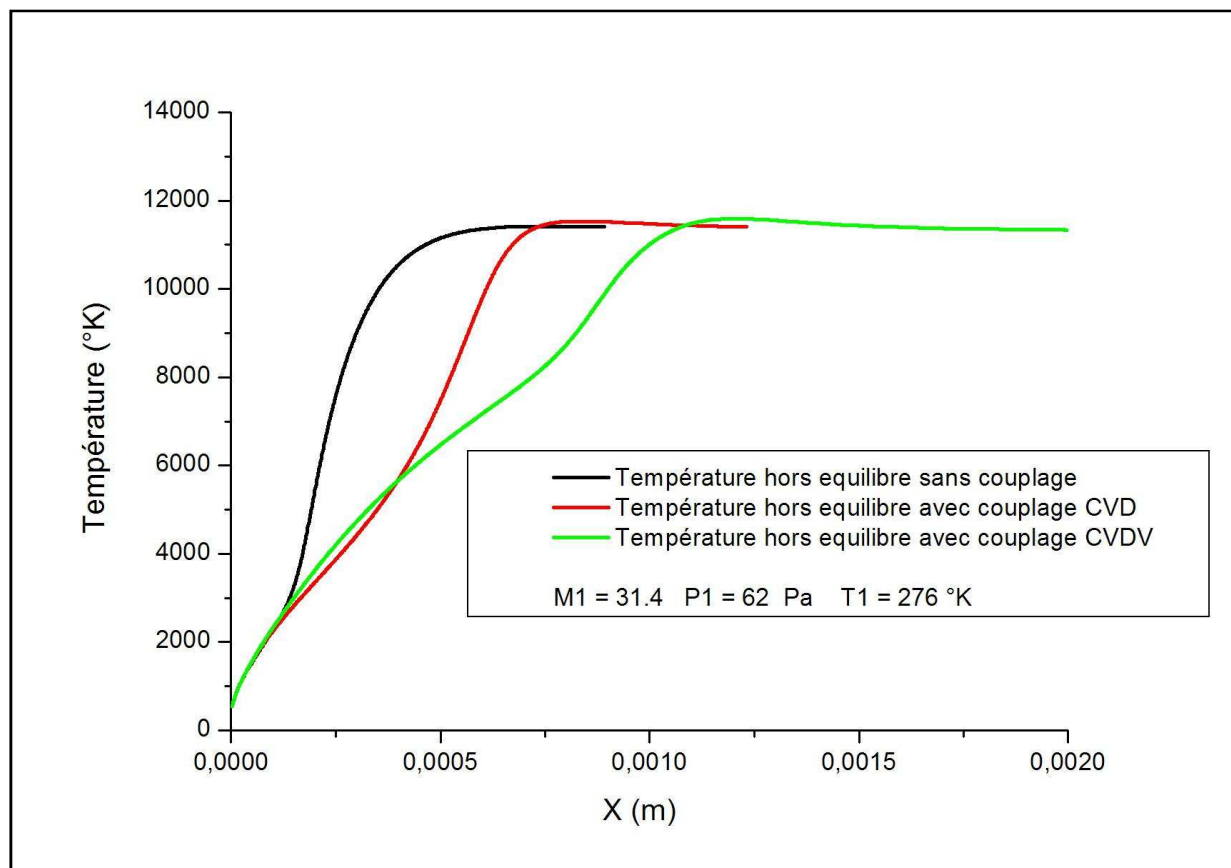


Figure 2.9: Evolution de la température de vibration de NO pour les différents modes à $M=31.4$

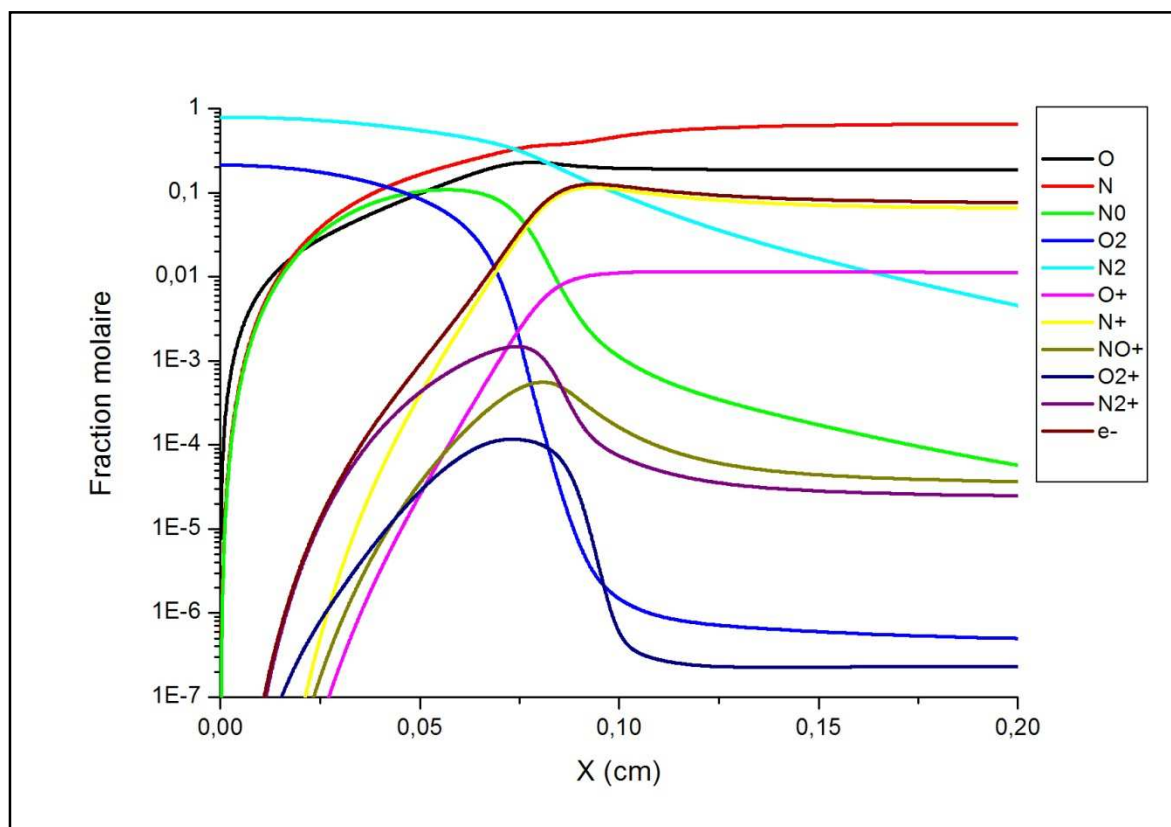


Figure 2.10 : Evolution des fractions molaire pour les onze espèces à $M=31.4$

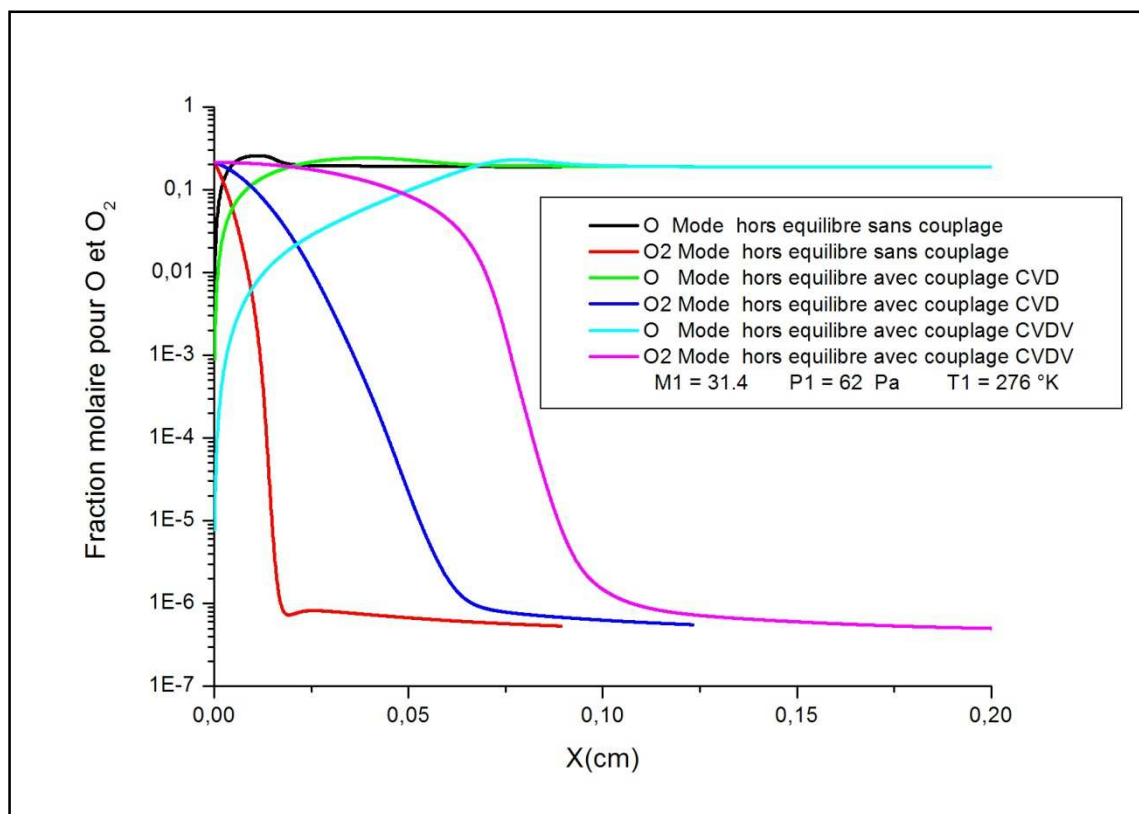


Figure 2.11 : Evolution de la fraction molaire des espèces O et O₂ pour les différents modes à M=31.4

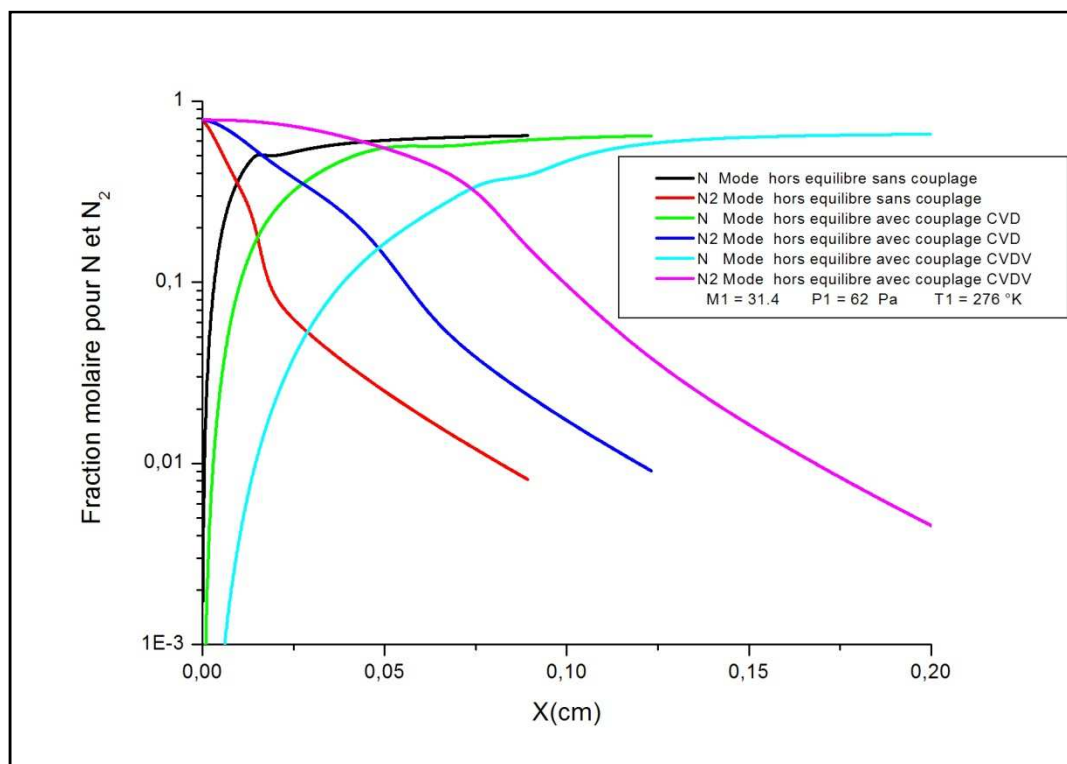


Figure 2.12 : Evolution de la fraction molaire des espèces N et N₂ pour les différents modes à M=31.4

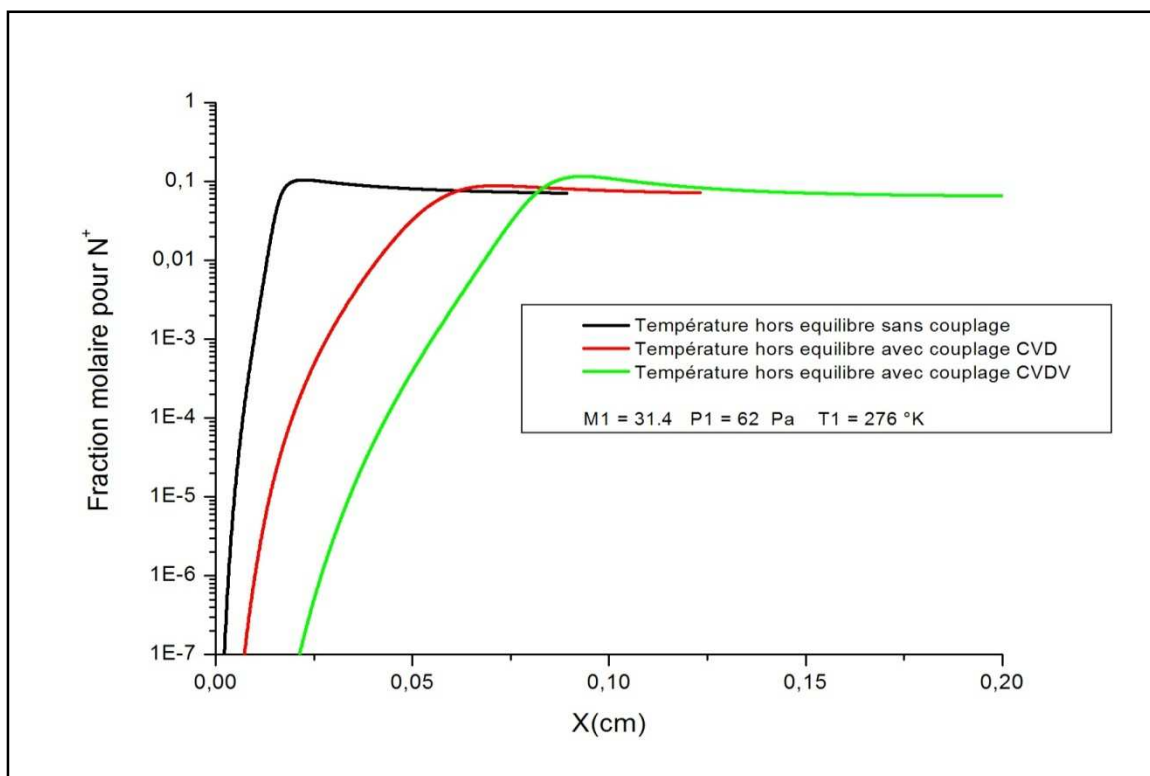


Figure 2.13 : Evolution de la fraction molaire de l'espèce N^+ pour les différents modes à $M=31.4$

2.10. Conclusion

Dans ce chapitre, on simule numériquement des écoulements hypersoniques à travers une onde de choc. L'écoulement derrière le choc est non visqueux, monodimensionnel et réactif en hors équilibre vibrationnel et chimique. On tenant compte de ces phénomènes physico-chimiques qui apparaissent dans la zone de relaxation comme la vibration, la dissociation des molécules et l'ionisation. La simulation numérique tient compte des vitesses des réactions et par la suite, le calcul des paramètres de l'écoulement ainsi que les concentrations des différentes espèces chimiques se fait pas à pas en fonction du temps jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. après en étudie les effets de couplage entre les relaxations vibrationnelles et dissociation (CVD), puis aux effets de couplage entre les relaxations vibrationnelles sur dissociation et la dissociation sur vibration (CVDV), choisissons le facteur du couplage à celui du modèle de Park qui est le plus utilisé dans les code de calcul.

La stratégie numérique de la résolution utilisée, consiste à discrétiser les équations d'Euler complétées par les équations cinétiques utilisant la technique des différences finies du premier ordre. Le calcul s'arrête lorsque l'équilibre est atteint.

CHAPITRE 3

TRANSFERT RADIATIF

3.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est d'établir les expressions permettant de calculer les propriétés radiatives d'un mélange gazeux de N_2-O_2 en déséquilibre thermochimique. On s'intéresse à la présentation de l'équation qui régit les transferts radiatifs dans les écoulements de rentrée atmosphérique, puis de décrire l'ensemble des modélisations utilisées pour résoudre cette équation : dans un premier temps les modèles de propriétés radiatives des gaz, et dans un second temps la méthode de résolution numérique des phénomènes physicochimique qui se produisant dans cet écoulement.

3.2 Le rayonnement et son interaction avec la matière :

On considère que le champ d'énergie du rayonnement est transporté par des particules de masse nulle appelées photons. A chaque photon on associe une fréquence ν telle que l'énergie de ce photon soit $h\nu$ où h est la constante de Planck. Dans le vide, les photons se propagent en ligne droite à la vitesse de la lumière c .

Lorsqu'ils se trouvent en présence de la matière, les photons interagissent avec celle-ci. Ces interactions sont variées et leurs mécanismes dépendent de l'état de la matière, notamment de la température. Les trois interactions les plus importantes sont l'émission, l'absorption et la dispersion. Ces phénomènes sont prépondérants dans les cas que nous considérerons, cependant, dans des conditions extrêmes de températures, d'autres mécanismes peuvent jouer un rôle.

Toute matière se trouvant à une température strictement positive possède des atomes dans des états excités, c'est-à-dire que des électrons sont situés dans des niveaux d'énergie élevés. Dans ce cas, certains de ces électrons reviennent naturellement à des niveaux d'énergie plus faibles. La perte d'énergie qui en résulte est traduite par l'émission d'un photon de fréquence ν telle que l'énergie émise est égale à $h\nu$. Ce phénomène est appelé émission et est d'autant plus important que la température est élevée. Il est caractérisé par une opacité, l'opacité d'émission. Cette opacité est l'inverse du libre parcours moyen d'émission qui représente la

distance moyenne entre deux émissions d'un photon d'une certaine fréquence. Si la matière est à l'équilibre thermodynamique local, l'émission est décrite par la fonction de Planck.

A l'inverse, la matière bombardée de photons capture certains de ceux-ci. Des électrons gagnent alors un ou plusieurs niveaux d'énergie. Ce phénomène est appelé absorption et est caractérisé par une opacité dite opacité d'absorption. L'opacité d'absorption est l'inverse du libre parcours moyen d'absorption, distance moyenne parcouru par un photon d'une fréquence donnée avant d'être absorbé. A l'équilibre thermique local, les opacités d'émission et d'absorption sont identiques.

Enfin, certains photons sont déviés de leur trajectoire par la matière. Ce phénomène est appelé « scattering ». Nous le traduirons par dispersion, même si l'on trouve parfois le terme « diffusion » dans la littérature, afin d'éviter des confusions entre les différentes acceptions de ce dernier mot.

On peut noter à présent que ces trois interactions ont des rôles bien précis dans les bilans : ainsi la dispersion conserve l'énergie du rayonnement alors que l'émission transfère de l'énergie de la matière vers le rayonnement et l'absorption fait l'inverse. Ainsi, le rayonnement ne conserve pas l'énergie : seule l'énergie totale est conservée. Pour avoir une propriété de conservation de l'énergie, il faut donc coupler les effets du rayonnement à ceux de la matière [19]

3.3 Généralités sur les transferts radiatifs dans les milieux gazeux :

On rappelle que tout système physique se compose de deux sous systèmes en interaction permanente : le système matériel et le champ de rayonnement. Vis-à-vis du rayonnement, on distingue trois catégories de systèmes matériels : les milieux transparents, les corps opaques, et le cas général des milieux semi-transparentes. [15]

- Un milieu transparent n'interagit pas avec le champ de rayonnement. Il n'émet, n'absorbe, ne réfléchit ni ne diffuse aucun rayonnement. Tout rayonnement incident est intégralement transmis quelles que soient sa direction et sa fréquence.
- Un corps opaque ou « épais » ne transmet aucune fraction de rayonnement incident. Tout rayonnement incident est soit totalement absorbé soit totalement réfléchi ou, le plus souvent, partiellement absorbé et réfléchi. Un corps opaque qui absorbe la totalité du rayonnement incident est appelé corps noir.

Un corps opaque absorbant est susceptible d'émettre du rayonnement. Le bilan de flux surfacique d'énergie radiative s'écrit, en tout point de sa frontière, comme la différence entre le flux émis et le flux absorbé.

- Un milieu semi-transparent dont le rayonnement émis peut parcourir une distance importante avant d'être absorbé (c'est le cas des gaz présentant des bandes d'absorption dans l'infrarouge tels le CO₂, H₂O, CO, CH₄, NH₃, Air.

L'émission et l'absorption des radiations sont donc des phénomènes fondamentaux du rayonnement.

Pour caractériser le rayonnement, on peut utiliser l'une des trois variables spectrales suivantes :

- la longueur d'onde λ (m),
- la fréquence ν (Sec⁻¹),
- le nombre d'onde σ (m⁻¹).

Les relations qui lient ces trois grandeurs sont les suivantes :

$$\nu = \sigma \cdot c = \frac{c_0}{n_\sigma \lambda} \quad (3.1)$$

D'où c_0 : La célérité du rayonnement dans le vide

n_σ : L'indice optique complexe du milieu vaut 1 [9] [15].

3.4. Lois du rayonnement d'équilibre :

3.4. 1 La fonction de Planck :

Dans le cas où le milieu gazeux est à l'équilibre thermique, il existe en tout point un rayonnement d'équilibre. L'intensité de ce rayonnement est indépendante de la direction et ne dépend que de la longueur d'onde et de la température. L'expression de cette intensité, notée est donnée par la fonction de Planck : □

$$I_\lambda^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{K\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.2)$$

$I_\lambda^0(T)$ est exprimée en (W.m⁻³.sr⁻¹)

(sr) représente une unité d'angle solide (d'angle dans l'espace), et qui a pour unité le stéradian

La figure ci-dessous présente la variation de la fonction de Planck en fonction de la longueur d'onde avec effet de la température

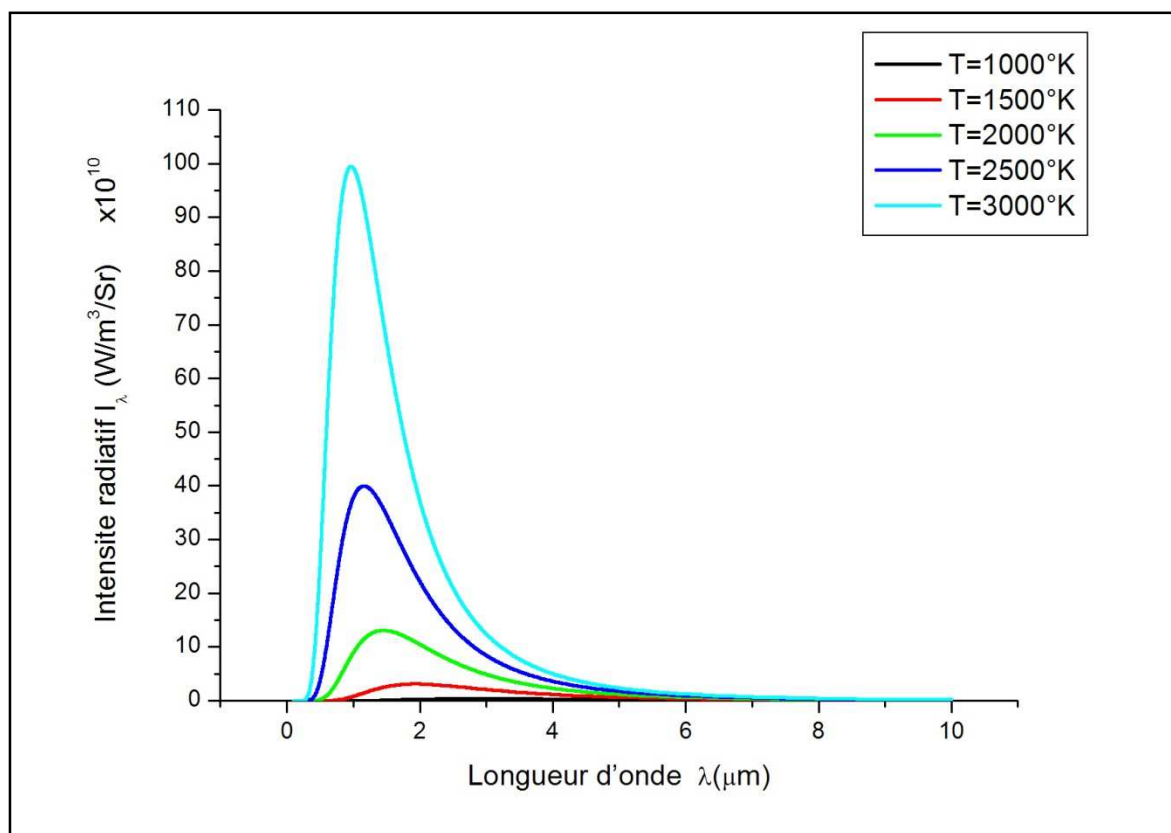


Figure 3.1 Fonction de Planck, effet de la température

3.4.2 La loi de Wien :

Lorsque nous représentons graphiquement l'évolution de la fonction de Planck en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures (figure 3.1), nous constatons que cette intensité possède une valeur maximale pour une longueur d'onde λ_{max} . La relation liant λ_{max} à la température correspond à la loi de déplacement de Wien et s'écrit :

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ [mK]} \quad (3.3)$$

3.4.3 La loi de Stefan-Boltzmann :

La loi de Stefan exprime la relation entre la puissance totale rayonnée, la température et la surface du milieu. Elle s'obtient par intégration de la fonction de Planck sur tout le domaine de longueur d'onde :

$$\int_0^{\infty} I_{\lambda}^0(T) d\lambda = \frac{\sigma_s T^4}{\pi} \quad (3.4)$$

D'où σ_s désigne la constante de Stefan :

$$\sigma_s = \frac{2\pi^5 K^4}{15C^2 h^3} = 5.670 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (3.5)$$

et $\sigma_s \cdot T^4$ l'énergie rayonnée en une seconde par unité de surface à la température T .

Cette loi liant l'intensité totale (énergie totale émise) à la température, est montre bien l'importance du rayonnement pour des températures élevées.

3.4.3 Loi de Kirchhoff :

Lorsque nous sommes à l'équilibre thermique, le flux absorbé est égal au flux émis et l'intensité, dans toutes les directions et en tout point, équivaut à celle du rayonnement d'équilibre $I_{\lambda}^0(T)$ définie par la loi de Planck.

Par conséquent, nous pouvons écrire le coefficient d'émission en fonction du coefficient d'absorption par la relation suivante définissant la loi de Kirchhoff :

$$\varepsilon_{\lambda}(T) = k_{\lambda}(T) \times I_{\lambda}^0(T) \quad (3.6)$$

Soit

$$\frac{\varepsilon_{\lambda}(T)}{k_{\lambda}(T)} = I_{\lambda}^0(T) = \frac{2h\nu^3}{C^2} \left[\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1 \right]^{-1} \quad (3.7)$$

d'où $\varepsilon_{\lambda}(T)$: Coefficient d'émission

$k_{\lambda}(T)$: Coefficient d'absorption

3.5 Le flux radiatif :

Dans le cas général, le champ de l'intensité directionnelle se détermine par la résolution d'une équation appelée équation du transfert radiatif (ETR). Cette équation s'obtient en écrivant l'évolution, entre deux positions x et $x + dx$ d'un trajet optique, du flux radiatif directionnel qui se propage, dans l'angle solide $d\Omega$ centré autour de la direction Δ , à travers l'élément de dx normal à celle-ci (figure 3.2). L'équation d'évolution est de la forme [15] :

flux sortant en $(x + dx) - \text{flux entrant en } (x) =$ flux émis entre x et $x + dx$ dans la direction Δ
 + flux entrant entre x et $x + dx$ dans une direction Δ' et dispersé dans la direction Δ
 - flux entrant en x dans la direction Δ et absorbé entre x et $x + dx$
 - flux entrant en x dans la direction Δ et dispersé entre x et $x + dx$ dans une autre direction Δ''

Dans cette équation, on a négligé le terme instationnaire car la propagation du rayonnement est considérée comme instantanée.

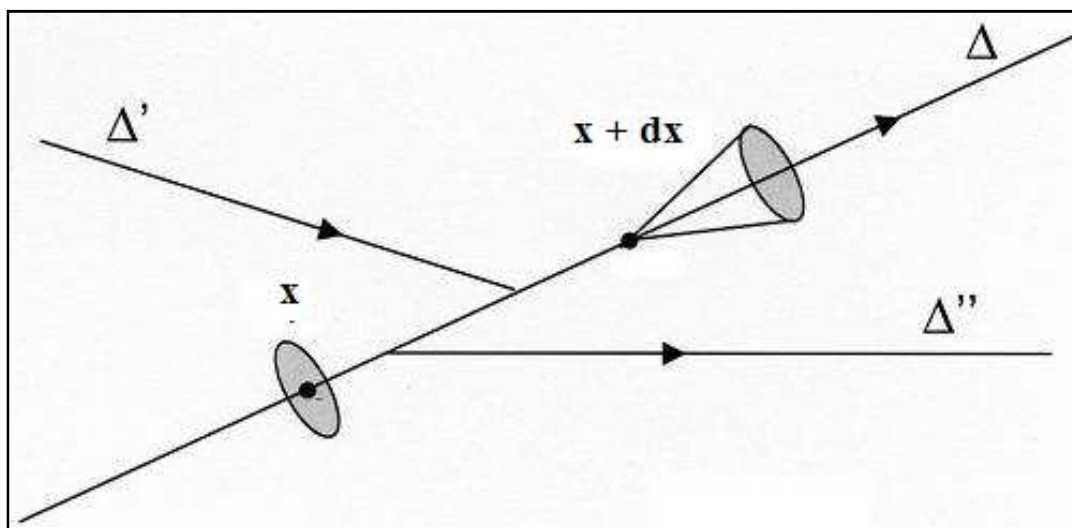


Figure 3.2 Paramètres géométriques pour l'évolution du flux le long du chemin optique [15]

On obtient le flux radiatif aussi par intégration de l'intensité spectrique sur toutes les longueurs d'onde et toutes les directions possibles :

$$q^R = \int_{\Omega} \int_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda d\Omega \quad (3.8)$$

3.6. Equation du Transfert Radiatif globale ETR :

Dans les milieux d'indice optique unitaire, la formulation mathématique de l'ETR est la suivante [15] :

$$\frac{dI_{\lambda}(x, \Delta)}{dx} = \underbrace{\varepsilon_{\lambda}(x)}_{\text{émission}} + \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(x)}{4\pi} \int_0^{4\pi} P_{\lambda}(\Delta'' \rightarrow \Delta, x) I_{\lambda}(x, \Delta) d\Omega''}_{\substack{\text{dispersion} \\ \text{constructive}}} - \underbrace{(k_{\lambda}(x) + \sigma_{\lambda}(x)) I_{\lambda}(x, \Delta)}_{\substack{\text{extinction:=} \\ \text{absorption+dispersion}}} \quad (3.9)$$

Dans cette expression,

$k_{\lambda}(x)$: Coefficient d'absorption

$\varepsilon_{\lambda}(x)$: Coefficient d'émission

$\sigma_{\lambda}(x)$: Coefficient de dispersion

$P_{\lambda}(\Delta'' \rightarrow \Delta, x)$: La fonction de phase de dispersion

Dans notre étude, on suppose que les milieux ne sont pas diffusants ($\sigma_{\lambda}(x) = 0$)

3.7. Propriétés radiatives du milieu : émission et absorption du rayonnement :

Nous allons considérer, dans nos applications, deux processus importants que nous allons rappeler, concernant l'absorption et l'émission de rayonnement dans les transitions lié-libre (Selon notre model cinétique proposé dans le Tableau (2.1)).

3.7.1. Les transitions lié-libre :

Ce type de transition peut de manière générale s'écrire comme



où X , Y et Z sont les espèces mises en jeu dans la réaction. Les indices k , i et j indiquent les niveaux occupés par les particules. Les lois de conservation appliquées à ce type de réaction permettent d'établir la relation suivante :

$$\frac{1}{2} \mu V_r^2 = h\nu + E_k^X - E_i^Y - E_j^Z - E_{\text{reac}} \quad (3.11)$$

où μ : désigne la masse réduite des produit Y et Z

E_k^X, E_i^Y, E_j^Z : L'énergie du niveau k, i, j des espèces X, Y et Z

E_{reac} : L'énergie de la réaction

V_r désigne la vitesse relative des produits Y et Z .

Pour la réaction (3.10), Les relations du coefficient d'émission et coefficient d'absorption obtenues sont les suivantes :

$$\varepsilon_{\sigma}(T) = 2hc^2 \sigma^3 \sum_{ijk} \frac{n_i^Y n_j^Z}{Q_t(\mu, T)} \frac{g_k}{g_i g_j} h \sigma_{k,i,k} \exp\left(\frac{E_i^Y + E_j^Z + E_{\text{reac}} - h\nu - E_k^X}{kT}\right) \quad (3.12)$$

$$K_{\sigma}(T) = \sum_{ijk} h\sigma_{k,i,k} n_k^X \left[1 - \frac{n_i^Y n_j^Z}{Q_t(\mu, T) n_k^X} \frac{g_k}{g_i g_j} \exp\left(\frac{E_i^Y + E_j^Z + E_{reac} - h\nu - E_k^X}{kT}\right) \right] \quad (3.13)$$

$S_{k,i,k}$: La section efficace

g_i, g_j, g_k : sont les dégénérescences des niveaux i, j et k des espèces Y, Z et X

$Q_t(\mu, T)$: La fonction de partition translationnelle de la particule de masse μ à la température T

$$Q_t(\mu, T) = \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2}\right) \quad (3.14)$$

3.7.1.1. Photoionisation atomique de N et O :

Compte tenu du degré relativement faible d'ionisation du milieu rencontré dans les écoulements de rentrée, on considère seulement la photoionisation de N et de O.

La réaction s'écrit :



où X désigne l'espèce N ou O

Dans le cadre d'une description Boltzmannienne des niveaux de X à une température quelconque d'excitation T_{el} (qui peut être différente de T_e) et en considérant toujours que les ions sont à l'équilibre avec les électrons, les coefficients ε_{σ} et K_{σ} s'obtiennent à partir des relations (3.12) et (3.13) en effectuant une sommation sur tous les états k :

Les coefficients d'émission et d'absorption obtenue sont les suivantes :

$$\varepsilon_{\sigma} = 2hc^2\sigma^3 \frac{n^X}{Q_X(T)} \sum_k S_{e,k} g_k \exp\left(-\frac{E_k^X + h\nu}{kT}\right) \quad (3.16)$$

$$K_{\sigma} = \frac{n^X}{Q_X(T)} \sum_k S_{e,k} g_k \exp\left(-\frac{E_k^X}{kT}\right) \quad (3.17)$$

où n_k^X est la densité

où n_x : La densité numérique de l'atome absorbant (N ou O).

$$n_x = \frac{\rho N_a}{\sum y_x M_x} \quad (3.18)$$

h : Constante de Planck

c : La vitesse

σ : Nombre d'onde

k : Constante de Boltzmann

T_e : Température excitation

$S_{e,k}$: La section efficace de collision entre l'électron et l'espèce X

g_k : Dégénérescences des niveaux k d'espèces X

Pour les interactions électron-particule neutre, la section efficace de collision est une constante dont la valeur est prise égale à 10^{-16} cm^2

En revanche, pour les interaction-particule chargée, la section efficace de collision est donnée par la formule de Lee [2] [4] :

$$s_{e,x} = 10^4 \frac{8\pi(9 \times 10^9)^2 e^4}{27K^2 T_e^2} \text{Ln} \left[1 + \frac{K^3 T_e^3}{(9 \times 10^9)^3 4\pi N_e e^6} \right] \quad (3.19)$$

3.7.1.2. Photoionisation moléculaire de N₂, O₂ et NO :

Cette réaction est similaire à la réaction (3.15) avec X désignant N₂, O₂ et NO.

Les coefficients d'émission et d'absorption par niveau bas de la transition, désigné par k, s'exprime comme :

$$K_\sigma = n_x s_x \left[1 - \text{Exp}\left(-\frac{hc\sigma}{k_b T_e}\right) \right] \quad (3.20)$$

$$\varepsilon_\sigma = 2hc^2 \sigma^3 n_x s_x \exp\left(-\frac{hc\sigma}{k_b T_e}\right) \quad (3.21)$$

3.7.1.3. Photodissociation de O₂ :

De manière générale, la réaction s'écrit : $O_2 + h\nu \rightleftharpoons O + O$

Les équations (3.12) et (3.13) appliquées à la photodissociation de O₂ permettent d'obtenir :

$$K_{\sigma} = n_{O_2} s_x \text{Exp}\left(-\frac{hc\sigma}{k_b T}\right) \quad (3.22)$$

$$\varepsilon_{\sigma} = 2hc^2 \sigma^3 n_{O_2} s_{O_2} \exp\left(-\frac{hc\sigma}{k_b T_e}\right) \quad (3.23)$$

3.8. Couplage Hydrodynamique/Rayonnement :

Le système d'équations qui régit les écoulements de rentrée atmosphérique se compose des équations de l'hydrodynamique et de l'équation du transfert radiatif. Puisque le champ de rayonnement et le champ hydrodynamique interagissent en permanence (voir § 1.2.2), ces équations sont couplées.

L'influence du champ hydrodynamique sur le champ de rayonnement se traduit par le fait qu'en un point du milieu, les propriétés radiatives (par exemple les coefficients d'émission et d'absorption qui apparaissent dans l'équation 3.9) dépendent à tout instant des conditions thermodynamiques en tous les points du milieu.

L'influence du champ de rayonnement sur le champ hydrodynamique se traduit par l'ajout de termes dans les équations de Navier-Stokes. Ainsi, l'apport ou la perte d'énergie respectivement par absorption ou émission radiative participe au bilan d'énergie totale par l'intermédiaire d'un terme source. Ce terme correspond à la puissance radiative, qui s'écrit au signe prés comme la forme de la divergence du flux radiatif :

$$P^R = -\nabla q^R \quad (3.24)$$

Par ailleurs, les variations de densité des espèces chimiques par suite des processus radiatifs (photodissociation, réattachement radiatif, . . .) modifient les bilans de masse. Les termes de production/destruction massique s'obtiennent à l'aide d'un modèle collisionnel-radiatif. Ces termes sont cependant rarement pris en compte, excepté lorsque le déséquilibre du milieu est modélisé par une approche hybride entre une approche niveau-par-niveau et une approche multi température comme celle proposée par Broc [15] [21].

3.9 Description des modélisations des transferts radiatifs :

L'objectif est de présenter l'équation qui régit les transferts radiatifs dans les écoulements de rentrée atmosphérique, puis de décrire l'ensemble des modélisations utilisées pour résoudre numériquement cette équation transfert radiatif.

3.9.1 Equation du transfert radiatif :

3.9.1.1 Hypothèses adoptées :

Dans notre cadre d'étude, on considère les hypothèses suivantes :

- Les effets de polarisation du rayonnement électromagnétique sont négligés,
- Le milieu est supposé non dispersant $\sigma_{\lambda}(x) = 0$.
- Indice optique du milieu est supposé constant et $n_{\sigma} = 1$.

En conséquence de ces hypothèses, le rayonnement se propage à la vitesse de la lumière dans le vide C et de manière rectiligne. Les trajectoires du rayonnement, appelées chemins optiques, sont des lignes brisés.

Généralement, on adopte l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) pour résoudre les problèmes de transfert radiatif dans les milieux semi-transparents. Cette hypothèse revient à admettre que le peuplement des niveaux d'énergie des particules suit une distribution de Boltzmann caractérisée par une valeur locale et unique de température. Sous la condition d'ETL, le coefficient d'émission $\varepsilon_{\lambda}(x)$ en un point d'abscisse x , s'exprime à l'aide du coefficient d'absorption $K_{\lambda}(x)$ et de l'intensité du rayonnement d'équilibre $I_{\lambda}^0(T)$ selon la relation de Kirchhoff :

$$\varepsilon_{\lambda}(x)_{ETL} = k_{\lambda}(x)I_{\lambda}^0(T(x)) \quad (3.25)$$

Dans le cadre des écoulements de rentrée atmosphérique, l'hypothèse d'ETL est adoptée si l'écoulement est à l'équilibre thermique. Dans le cas contraire, il est nécessaire de calculer le coefficient d'émission à l'aide d'un modèle de propriétés radiatives.

3.9.1.2 Equation du Transfert de Rayonnement :

□ La formulation générale de l'Equation du Transfert de Rayonnement (ETR) dans les gaz est donnée par la relation (3.9). Dans le cadre de nos hypothèses, l'ETR devient :

$$\frac{dI_{\lambda}(x,u)}{dx} = \varepsilon_{\lambda}(x) - k_{\lambda}(x)I_{\lambda}(x,u) \quad (3.26)$$

3.9.1.3 Expression du flux radiatif et de la puissance radiative volumique :

On définit, en tout point de l'espace, le vecteur flux radiatif q^R par la relation suivante [17]:

$$q^R(x) = k_\lambda(x) \rho \int_0^\infty \int_0^{4\pi} I_\lambda(x, u) \|\vec{u}\| d\Omega d\lambda \quad (3.27)$$

La puissance radiative volumique en un point s s'exprime comme l'opposé de la divergence du flux radiatif :

$$P^R(x) = -\left[\nabla q^R \right]_x \quad (3.28)$$

Qui être écrire comme suite :

$$P^R(x) = -\int_0^\infty \int_0^{4\pi} \frac{dI_\lambda(x, u)}{dx} d\Omega d\lambda \quad (3.29)$$

3.9.1.4 Méthode de résolution :

Pour traiter le rayonnement émis par la couche de choc, il faut ajouter l'équation de transfert radiatif (ETR) (3.25) et l'équation de flux radiatif (3.26) au système d'équations (2.92)

$$\frac{d\vec{F}}{dx}(W) = \vec{\Omega}(W) \quad (3.30)$$

$$F(W) = \left\{ \begin{array}{l} \rho u \\ P + \rho u^2 \\ u(\rho E + P) + q^R \\ \rho_s u \\ \rho_j e_{v,j} u \\ I_\lambda \end{array} \right\} \quad \Omega(W) = \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_{c,s} \\ \omega_{v,j} + \omega_{c,j} e_{v,j} \\ \varepsilon_\lambda - I_\lambda \times k_\lambda \end{array} \right\} \quad (3.31)$$

$$q^R(x) = k_\lambda(x) \rho \int_0^\infty \int_0^{4\pi} I_\lambda(x, u) \|\vec{u}\| d\Omega d\lambda \quad (3.32)$$

$$\frac{dI_\lambda(x, u)}{dx} = \varepsilon_\lambda(x) - k_\lambda(x) I_\lambda(x, u) \quad (3.33)$$

CHAPITRE 4 DISCRETISATION ET RESOLUTION NUMERIQUE

4.1. Introduction :

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

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 aux chapitres 2 et 3.

En générale, une onde de choc est assimilée à une discontinuité des grandeurs macroscopiques (U, T, P, ρ) séparant deux milieux gazeux [5] comme l'illustre la figure 4.1.

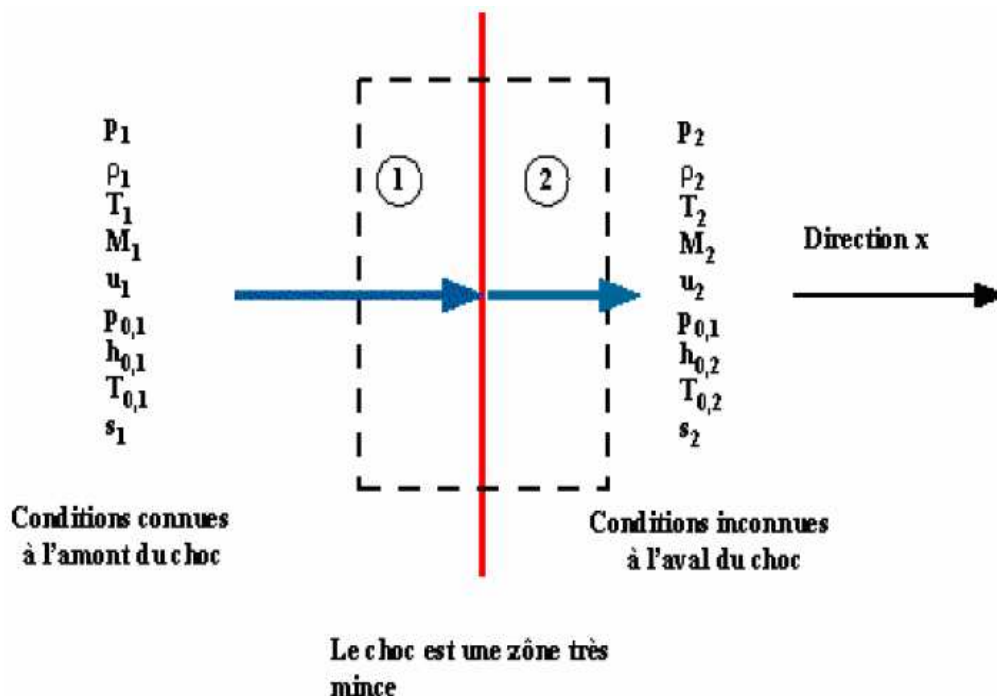


Figure 4.1: Choc droit et volume de contrôle

4.2. Conditions à l'aval de choc :

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

Pour un écoulement unidimensionnel, stationnaire et adiabatique, les équations de RANKINE-HUGONIOT d'arrière un choc droit sont [11] :

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (4.1)$$

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (4.2)$$

$$Cp_1 T_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = Cp_2 T_2 + \frac{1}{2} u_2^2 \quad (4.3)$$

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

- Rapport de pression

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} M_1^2 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \quad (4.4)$$

- Rapport de masse volumique

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{1}{\frac{2}{\gamma+1} \cdot \frac{1}{M_1^2} + \frac{\gamma-1}{\gamma+1}} \quad (4.5)$$

- Rapport de température

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (4.6)$$

- Rapport de vitesses

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (4.7)$$

- Nombre de Mach aval

$$M_2^2 = \frac{2 + (\gamma + 1)M_1^2}{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)} \quad (4.8)$$

4.3. Approche numérique :

4.3.1 Récapitulation des hypothèses :

Dans notre cadre d'étude, On considère les hypothèses suivantes :

- L'écoulement est supposé continu et laminaire avec Knudsen ($K_n \leq 10^{-3}$).
- Un écoulement monodimensionnel
- Le mélange gazeux se comporte comme un fluide newtonien.
- Chaque espèce du mélange, supposé idéal, suit la loi d'état de gaz parfait.
- Les effets de viscosité et de diffusion des espèces sont négligés
- Les effets de polarisation du rayonnement électromagnétique sont négligés,
- Le milieu est supposé non dispersant $\sigma_\lambda(x) = 0$,
- Indice optique du milieu est supposé constant et $n_\sigma = 1$.

4.3.2 Modèle cinétique :

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

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

Ces espèces réagissent entre elles, et suivent un modèle cinétique à 47 réactions [6] [11], représenté dans le tableau A.3 de l'annexe A, où on distingue quatre types de réactions présentées dans le § 2.5.

4.3.3. Taux de production des espèces chimiques :

L'équation de relaxation des espèces chimiques s'écrit [23] :

$$\frac{d(\rho_s u)}{dx} = \omega_{c,s} \quad (4.9)$$

avec,

$$\rho_s = \rho Y_s$$

Où,

$$\rho_s u = \begin{bmatrix} \rho u Y_1 \\ \rho u Y_2 \\ \rho u Y_3 \\ \vdots \\ \rho u Y_s \\ \vdots \\ \rho u Y_{SM} \end{bmatrix} ; \quad w_s = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ \vdots \\ w_s \\ \vdots \\ w_{SM} \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

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

4.4 Equations de conservations :

4.4.1 Equation de continuité :

L'équation de continuité est appelée aussi équation de conservation de masse sous forme différentielle. Elle s'écrit [17][24]:

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} + \frac{d(\rho u_s)}{dx} = 0 \quad (4.11)$$

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

$$\frac{d(\rho u_s)}{dx} = 0 \quad (4.12)$$

4.4.2 Equation de conservation de quantité de mouvement :

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

$$\frac{\delta}{\delta t} [\rho u] + \left[\frac{d}{dx} (\rho u^2 + P) \right] = 0 \quad (4.13)$$

avec les mêmes hypothèses l'équation (4.13) s'écrit comme suit :

$$\left[\frac{d}{dx} (\rho u^2 + P) \right] = 0 \quad (4.14)$$

4.4.3 Equation de conservation d'énergie :

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

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \text{div} \left[(E + P) \vec{u} \right] = -\frac{\partial q^R}{\partial x} \quad (4.15)$$

En introduisant l'enthalpie totale par unité de masse

$$H = \frac{E + P}{\rho} = \frac{1}{2} u^2 + h_s \quad (4.16)$$

où :

H : enthalpie totale

h_s : enthalpie statique

L'équation (4.15) devient :

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \text{div} \left[\rho \vec{u} H \right] = -\frac{\partial q^R}{\partial x} \quad (4.17)$$

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

$$\left[\operatorname{div} \left[\rho \vec{u} H \right] \right] = -\frac{\partial q^R}{\partial x} \quad (4.18)$$

Or, elle est équivalente de

$$\operatorname{div}(\rho \vec{u})H + (\rho \vec{u}) \cdot \vec{\nabla} H = -\frac{\partial q^R}{\partial x} \quad (4.19)$$

Puisque l'équation de continuité est satisfaite $\left[\operatorname{div}(\rho \vec{u}) = 0 \right]$

On trouve :

$$\vec{U} \cdot \vec{\nabla} H = -\frac{\partial q^R}{\partial x} \quad (4.20)$$

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

$H = \text{constante}$

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

$$H = \frac{1}{2}U^2 + \sum Y_s h_{f_s}^0 + (T - T_0) \sum Y_s C_{p_s} + \sum Y_s e_{v_s} = H_\infty \quad (4.21)$$

ainsi on a une autre représentation :

$$\frac{\partial(P + \rho E)u}{\partial x} = -\frac{\partial q^R}{\partial x} \quad (4.22)$$

avec,

$$E = \sum_s Y_s C_{vtr,s} T + \sum_{\text{diatom}} Y_s \cdot e_{v_s} + \sum_{\text{atom+ions}} Y_s \cdot h_{f_s}^0 + \frac{1}{2} \|\vec{U}\|^2 \quad (4.23)$$

4.4.4 Equation de relaxation vibrationnelle :

L'équation de relaxation vibrationnelle sous forme différentielle s'écrit :

$$\frac{d(\rho_j Y_j e_{V,j} u)}{dx} = \omega_{v,j} + \omega_{c,j} e_{V,j} \quad (4.24)$$

4.4.5 Equation du Transfert de Rayonnement (ETR) :

L'équation de relaxation vibrationnelle sous forme différentielle s'écrit :

$$\frac{dI_\lambda(x,u)}{dx} = \varepsilon_\lambda(x) - k_\lambda(x) I_\lambda(x,u) \quad (4.25)$$

4.4.6 Equation du flux radiatif :

Equation du flux radiatif sous la forme intégral :

$$q^R(x) = k_\lambda(x) \rho \int_0^\infty \int_0^{4\pi} I_\lambda(x,u) \|\vec{u}\| d\Omega d\lambda \quad (4.26)$$

4.4.7 Equation de fermeture :

Compte tenu du nombre de variables prises en considération dans le système d'équations de conservation d'Euler: Quatre variables pour le système mono dimensionnel (P , e , U , ρ), il est nécessaire de fermer les équations par une équation d'état du fluide reliant les variables précédentes entre elles. Le fluide étant supposé être composé d'un mélange de gaz parfaits, l'équation d'état de fluide reliant la pression totale a la température de translation et à la masse volumique des espèces s'écrit :

$$P = \sum_{s \neq e} \frac{\rho_s}{M_s} RT + \frac{\rho_e}{M_e} RT_e \quad (4.27)$$

avec T et T_e sont respectivement la température de translation et d'électronique, suivant l'hypothèse qu'on a, dans le cas de l'équilibre thermique où on trouve, $T_e = T_{V,N2}$, et l'équation (3.30) devient comme suit :

$$P = \sum_s \frac{\rho_s}{M_s} RT = \rho RT \sum_s \frac{Y_s}{m_s} \quad (4.28)$$

3.5 Fractions molaires :

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

$$\xi_s = \frac{n_s}{n} \left[\frac{\text{moles}(s)}{\text{moles_mélange}} \right] \quad (4.29)$$

De plus on peut exprimer la fraction molaire d'une espèce chimique en fonction d'une fraction massique de même espèce comme on le trouve dans l'équation (2.68) [11] :

$$\xi_s = Y_s \cdot \frac{Mm}{Ms} \quad (4.30)$$

avec,

$$Mm = \frac{1}{\sum_{s=1}^N \frac{Y_s}{Ms}} \quad (4.31)$$

D'où Y_s et ξ_s sont respectivement la fraction massique et la fraction molaire de l'espèce s , Ms la masse molaire de l'espèce s et Mm la masse molaire de mélange.

4.6 La forme matricielle :

On réécrit les équations différentielles sous la forme matricielle, comme indiquée en (3.31)

$$\frac{d\vec{F}}{dx}(W) = \vec{\Omega}(W) \quad (4.32)$$

$$F(W) = \begin{Bmatrix} \rho u \\ P + \rho u^2 \\ u(\rho E + P) + q^R \\ \rho_s u \\ \rho_j e_{v,j} u \\ I_\lambda \end{Bmatrix} \quad \Omega(W) = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_s \\ \omega_{v,j} + \omega_{c,j} e_{v,j} \\ \varepsilon_\lambda - I_\lambda \times K_\lambda \end{Bmatrix} \quad (4.33)$$

$$q^R(x) = k_\lambda(x) \rho \int_0^\infty \int_0^{4\pi} I_\lambda(x, u) \vec{u} d\Omega d\lambda \quad (4.34)$$

$$\frac{dI_\lambda(x,u)}{dx} = \varepsilon_\lambda(x) - k_\lambda(x)I_\lambda(x,u) \quad (4.35)$$

4.7. Résolution numérique :

4.7.1. 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 chimique et vibrationnelle. Ces équations sont écrites dans un repère lié à l'onde de choc se déplaçant à vitesse constante et forment le système matriciel stationnaire.

La méthode de résolution est celle des différences finies 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 : $\rho, U, E, e_v, y_i, I, q^R$ au point i , de calculer $w(x+\Delta x)$ au point $i+1$. Cette méthode consiste de remplacer la dérivée $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$ par la différence finie $\frac{\partial w(x+\Delta x) - \partial w(x)}{\Delta x}$ comme le montre schématiquement la figure 4-2, qui converge vers la dérivée quand $\Delta x \rightarrow 0$.

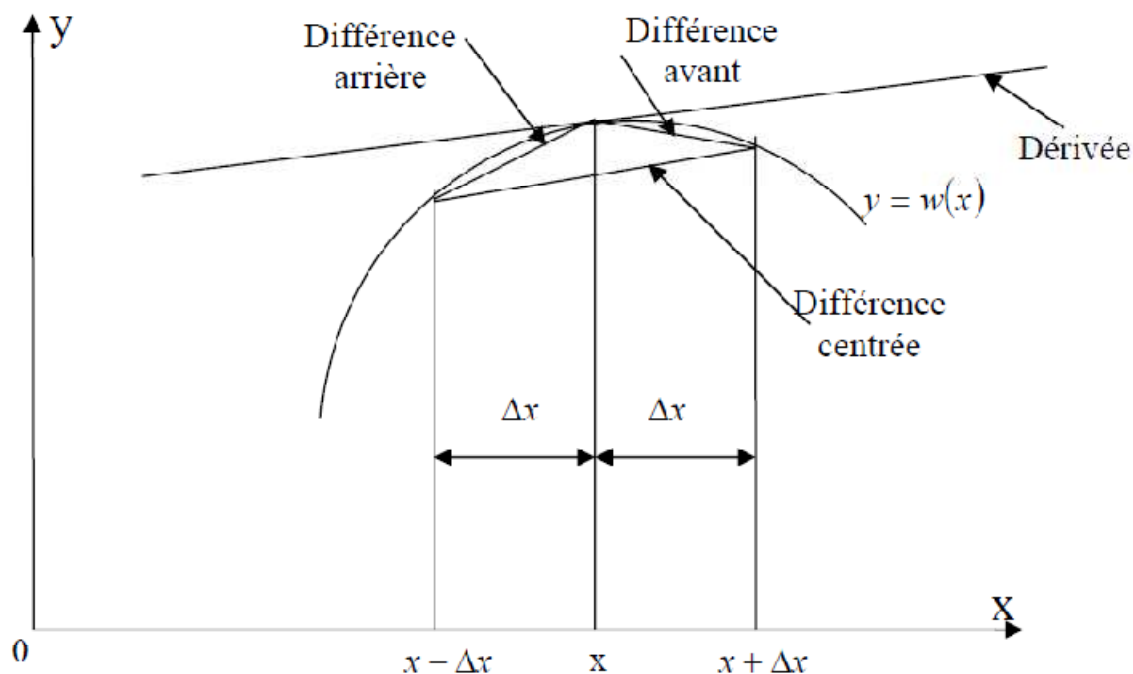


Figure 4-2 : schéma illustrant l'interprétation géométrique des formules des différences et l'approximation faite en remplaçant la dérivée $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$ par l'une de ces formules. On remplace la 'tangente' par la 'sécante'. [10]

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 :

$$w(x + \Delta x) = w(x) + \Delta x \left(\frac{dw}{dx} \right) + \frac{\Delta x^2}{2!} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right) + \frac{\Delta x^3}{3!} \left(\frac{d^3 w}{dx^3} \right) + \dots \quad (4.36)$$

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

$$\frac{\partial w(x + \Delta x) - \partial w(x)}{\Delta x} = \left(\frac{dw}{dx} \right) + \left[\frac{\Delta x}{2!} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} \right) + \frac{\Delta x^2}{3!} \left(\frac{d^3 w}{dx^3} \right) + \dots \right] \quad (4.37)$$

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, l'on obtient le développement de la différence finie comme suit :

$$\frac{\partial w(x + \Delta x) - \partial w(x)}{\Delta x} = \left(\frac{dw}{dx} \right) \quad (4.38)$$

4.7.2 Point de départ :

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

Les valeurs sont celles obtenues immédiatement derrière un choc droit, pour les calculer, on rappelle ici les conditions de Saut où de Rankine-Hugoniot qui fournissent les propriétés de l'écoulement derrière une onde de choc droite en fonction du nombre de Mach à l'infini amont et le rapport des chaleurs spécifique γ , donné par les équations (4.4), (4.5), (4.6), (4.8).

A la ligne de départ nous avons seulement l'air composé de deux espèces diatomiques qui sont l'azote moléculaire N_2 et d'oxygène moléculaire O_2 , donc dans cette ligne les fractions des espèces monoatomiques et des fractions d'ions et d'électrons sont nulles.

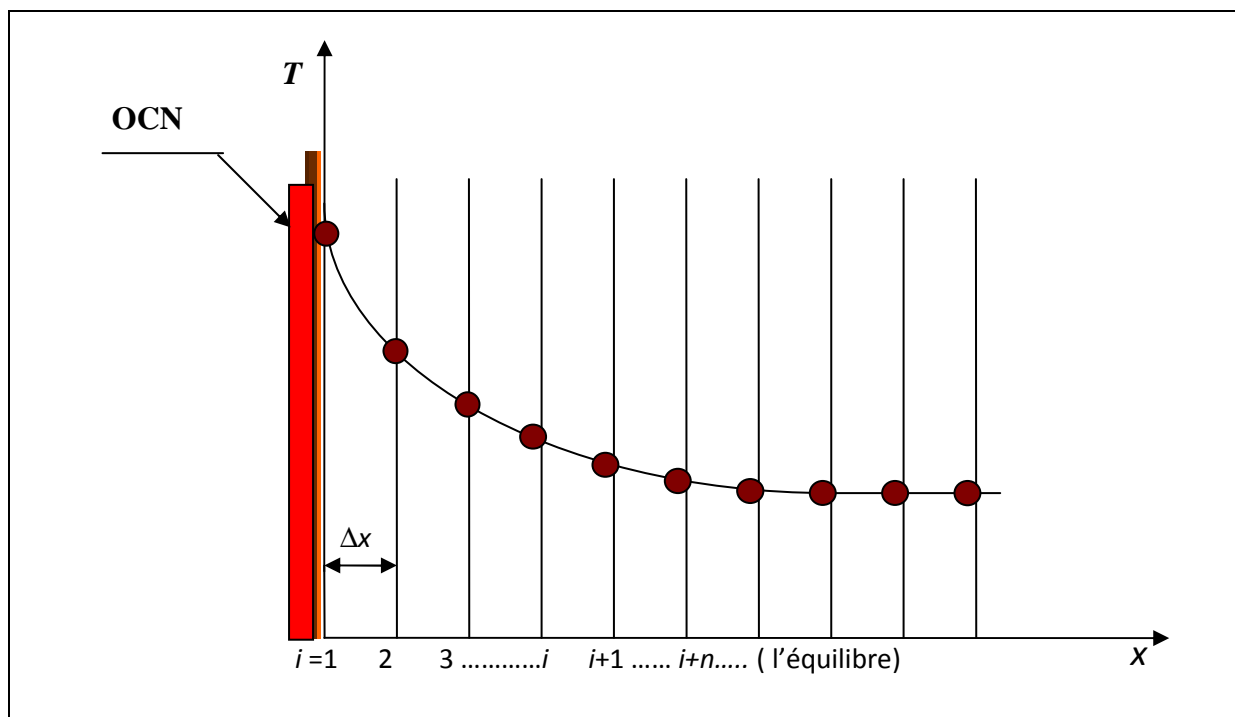


Figure 4.3 : Variation de la température après un choc fort.[11]

4.7.3. Discrétisation des équations dans la zone de relaxation :

4.7.3.1 Mise en équation :

Le but de cette mise en équation est le calcul des fractions massiques et molaires des différents constituants en fonction de leur déplacement x suivant la variation de température ainsi que les termes sources car, la relation qui relie la fraction massique de l'espèce (i) au cours de son déplacement par le terme de production W_i est donnée par la relation (4.9)

A chaque déplacement x , la quantité de masse, de quantité de mouvement et la quantité d'énergie de l'écoulement se conservent, donc le système différentiel des équations conservatrices de chaque déplacement x est données par les relations (4.12), (4.14), (4.22)

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

$$\rho (i) u(i) = \rho (i+1) u(i+1) \quad (4.39)$$

$$P(i) + \rho (i) u^2(i) = P(i+1) + \rho (i+1) u^2(i+1) \quad (4.40)$$

$$\left. \begin{aligned} Cp_m(i)T(i) + \frac{1}{2}u(i)^2 + \sum_{atom+ion} Y_S(i)h_{f,s}^0 + \sum_{diatom} Y_S(i)ev_s(i) + \sum Y_r(i)q^R(i) = \\ Cp_m(i+1)T(i+1) + \frac{1}{2}u(i+1)^2 + \sum_{atom+ion} Y_S(i+1)h_{f,s}^0 + \sum_{diatom} Y_S(i+1)ev_s(i+1) + \sum Y_r(i+1)q^R(i+1) \end{aligned} \right\} (4.41)$$

Le terme $ev_s(i+1)$ 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 :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dev}{dx} &= \frac{1}{u \cdot \rho_s} (\omega_{c,s} e_{v,s} + \omega_{v,s}) \\ et \\ \frac{dev}{dx} &= \frac{ev(i+1) - ev(i)}{\Delta x} \end{aligned} \right. (4.42)$$

Ce qui entraîne :

$$ev(i+1) = ev(i) + \Delta x \left(\frac{1}{u(i) \cdot \rho_s(i)} (\omega_{c,s} ev(i) + \omega_{v,s}) \right) (4.43)$$

Le terme $q^R(i+1)$ est déterminé en utilisant l'équation de flux radiatif (4.26). Notons que l'intensité radiative est indépendante de l'angle de solide Ω , ainsi en différence finis on aura :

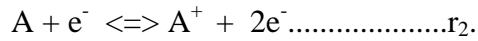
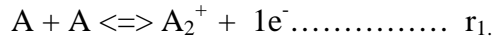
$$\left\{ \begin{aligned} I_\lambda(i+1) &= \Delta x (\epsilon_\lambda(i+1) - k_\lambda(i+1)I_\lambda(i)) + I(i) \\ q^R(i+1) &= \rho(i) k_\lambda(i+1) 4\pi I_\lambda(i+1) + q^R(i) \end{aligned} \right. (4.44)$$

4.7.3.2 Les équations de vitesses des réactions

Le but de la cinétique chimique est de déduire la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions chimiques c'est à dire de déterminer le nombre de molécules ou d'atomes des produits et des réactifs ainsi que leur mécanisme. De l'équation (2.63) nous avons les (J_r), le nombre des (J_r) suit le nombre des réactions. [2] :

4.7.3.3. Exemple

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



$$J_{r_1} = k_{f1} \left[\frac{\rho_A(i)}{M_A} \right]^2 - k_{b1} \left[\frac{\rho_{A_2^+}(i)}{M_{A_2^+}} \right] \left[\frac{\rho_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] \quad (4.45)$$

$$J_{r_2} = k_{f2} \left[\frac{\rho_A(i)}{M_A} \right] \left[\frac{\rho_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] - k_{b2} \left[\frac{\rho_{A^+}(i)}{M_{A^+}} \right] \left[\frac{\rho_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right]^2 \quad (4.46)$$

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

$$\rho_s(i) = \rho(i) Y_s(i) \quad (4.47)$$

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

En substituant cette équation dans les équations (3.44) et (3.45) on trouve :

$$J_1 = \rho^2(i) \left\{ k_{f1} \left[\frac{Y_A(i)}{M_A} \right]^2 - k_{b1} \left[\frac{Y_{A_2^+}(i)}{M_{A_2^+}} \right] \left[\frac{Y_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] \right\} \quad (4.48)$$

$$J_2 = \rho^2(i) \left\{ k_{f2} \left[\frac{Y_A(i)}{M_A} \right] \left[\frac{Y_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right] - k_{b2} \left[\frac{Y_{A^+}(i)}{M_{A^+}} \right] \left[\frac{Y_{e^-}(i)}{M_{e^-}} \right]^2 \times \rho(i) \right\} \quad (4.49)$$

4.7.3.4. Constante de vitesse de réaction

De plus, la constante des vitesses de réaction directe définie dans l'équation (2.70), suivant la position de point (i) cette dernière donnée par :

$$K_f(T(i)) = C T^n(i) \exp \left[-\frac{\theta_d}{T(i)} \right] \quad (4.50)$$

la constante de vitesse de réaction inverse k_{br} et calculée par l'équation (2.72) suivant le point i pour le calcul des $k_{eq}(T)$ on va utiliser l'équation (2.71) avec, $Z = \frac{10000}{T(i+1)}$

La relation qui relie la fraction massique d'une espèce s et son terme de taux de production w_s à chaque déplacement de Δx est donnée selon l'équation (4.9) de plus, suivant les hypothèses précédentes on a $\rho u = \text{constante}$.

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

$$\frac{\Delta Y_s(i)}{\Delta x} = \frac{1}{\rho u} (\Delta \omega_{cs}) \quad (4.51)$$

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

$$Y_s(i+1) = \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{cs} + Y_s(i) \quad (4.52)$$

dans notre étude le mélange gazeux est constitué de 11 espèces d'après la discrétisation de l'équation 4.10)

pour les réactions chimiques qui sont décrites suivant le modèle cinétique qui est représenté dans le tableau A.4 de l'annexe (A) les concentrations massiques sont représentées :

$$\left. \begin{aligned} Y_1(i+1) &= \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{c1} + Y_1(i) \\ Y_2(i+1) &= \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{c2} + Y_2(i) \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ Y_{11}(i+1) &= \frac{\Delta x}{\rho u} \omega_{c11} + Y_{11}(i) \end{aligned} \right\} \quad (4.53)$$

de l'équation (2.65) on peut calculer le terme source de chaque espèce chimique s dans le mélange gazeux.

Si on prend le même exemple de deux réactions du paragraphe (4.7.3.3) on trouve les termes sources :

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

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

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

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

j_1 et j_2 sont calculés d'après les équations (4.48) et (4.49)

4.7.3.5. Equation d'état

D'après l'équation de fermeture (4.27) l'équation d'état du mélange est présentée comme suit :

$$\frac{P}{\rho} = r_m T \quad (4.54)$$

cette équation est valable pour chaque déplacement Δx .

donc :

$$\frac{P(i+1)}{\rho(i+1)} = r_m (i+1).T(i+1) \quad (4.55)$$

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

$$T(i+1) = \frac{P(i+1)}{r_m(i+1) \rho(i+1)} \quad (4.56)$$

4.8. 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 (4.39). Pour la température vibrationnelle T_v des espèces O_2 , N_2 et NO 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 :

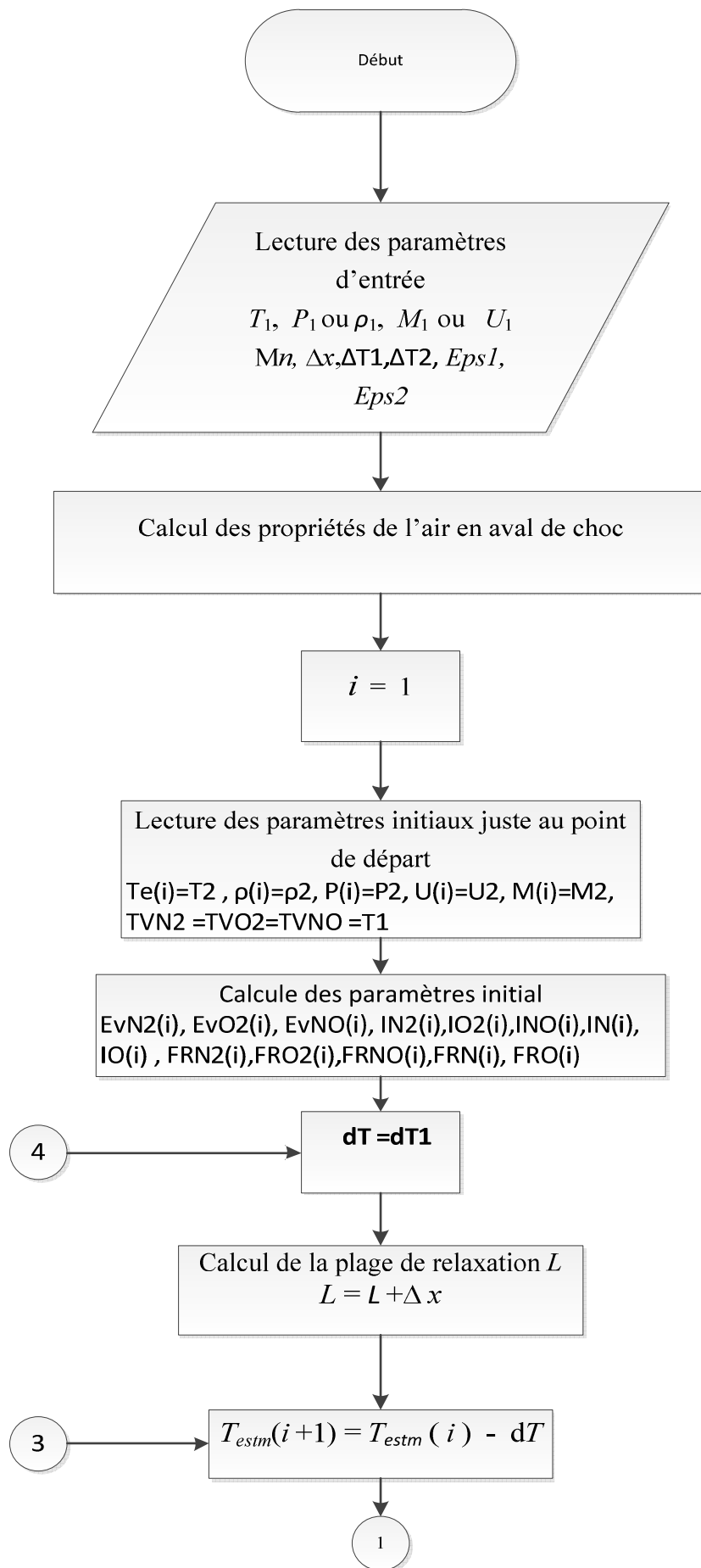
$$\left| \frac{T(i+1) - T(i)}{T(i+1)} \right| < = \varepsilon$$

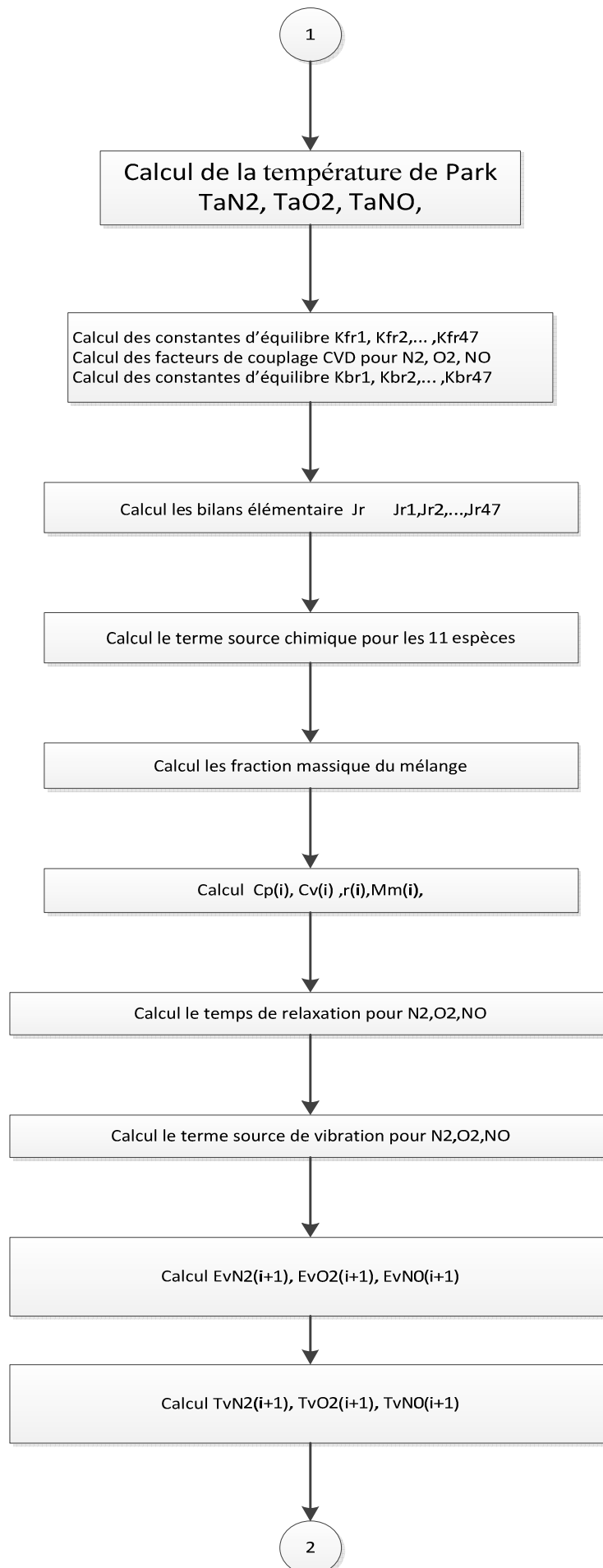
(ε : Nombre infinitésimale)

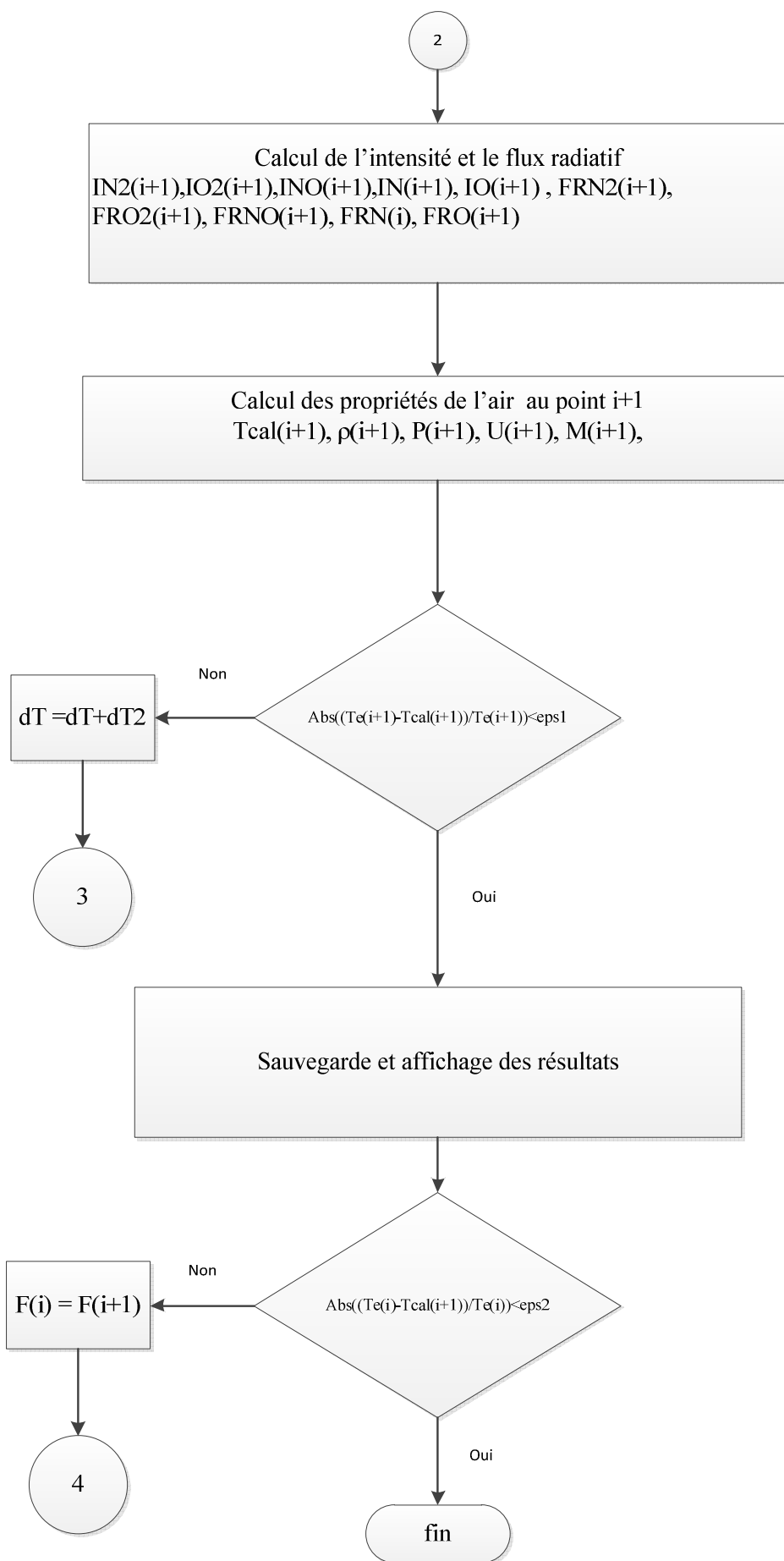
Jusqu'à équilibre c'est-à-dire : la température translationnelle T égale presque les températures vibrationnelles de O_2 , N_2 et NO à une erreur près.

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

4.8.1 Organigramme :







CHAPITRE 5 RESULTATS ET COMMENTAIRES

Le programme de calcul à été utilisé pour la résolution des équations non linéaires géant un écoulement de fluide compressible en déséquilibre vibrationnel, ionisant et radiatif par la technique des différences finis.

Pour les figures (5.1-6) on présente l'évolution de la température de trans-rotation en hors équilibre vibrationnel et chimique avec couplage CVDV sans Radiation et pour un autre cas avec Radiation dans la plage de relaxation, pour différentes vitesses à $T_1 = 300 \text{ °K}$ et pour une densité d'air $\rho_1 = 0.1612 \text{ E-03 Kg/m}^3$.

Pour des vitesses inférieures ou égale 10 km/s dans les figure (5.1-2) dans les deux cas, sans radiation et avec radiation, on remarque que l'allure des températures du trans-rotation sont confondu le long de la plage de relaxation, c'est à dire que le rayonnement ne contribue pas de manière significative (c'est pourquoi le rayonnement de l'écoulement est toujours négligé).

Pour des vitesses supérieures à 10 km/s le rayonnement contribue de manière significative, on voit que l'allure de température avec radiation est détaché de l'allure de température sans radiation vers le bas, avec l'augmentation de la vitesse U_1 l'espacement entre les deux allures précédentes augmente, qui entraîne un refroidissement de la zone de relaxation qui est le refroidissement par rayonnement (phénomène appelé « radiation cooling »). On distingue aussi la diminution de la zone de relaxation dans le cas avec radiation

Les figures (5.7) présente l'évolution des concentrations molaire pour les onze espèces pour une vitesse de $U_1 = 10000 \text{ m/s}$ en fonction de la plage de relaxation. On observe premièrement la diminution des concentrations de l'oxygène O_2 et de l'azote N_2 de la valeur initiale (21%, 79%) à la valeur d'équilibre (3.1 E-5\% , 0.691%). Entre autre on a la formation de l'oxygène monoatomique (19.4%) et de l'azote monoatomiques (67.821%). La concentration de NO est de 8.83 E-5\% . L'ionisation elle est présentée par 6.026 % d'électron, 3.25 E-3\% de NO^+ , 5.3% de N^+ , 1.4 E-3\% de N_2^+ , 0.7% de O^+ et 9.6 E-6\% de O_2^+ . On observe que le O_2^+ prend une valeur maximale de 4.18 E-3 de concentration à 0,1 cm du front de l'onde puis elle diminue progressivement.

Les figures (5.8-10) montrent l'évolution de l'intensité radiative dans la plage de relaxation, pour les mêmes conditions précédentes, on voit que l'intensité d'ionisation radiative pour le O et N est négligée. Et que l'intensité d'ionisation radiative pour le O₂ atteint son maximum puis il se stabilise pour une certaine valeur, contrairement à l'intensité d'ionisation radiative pour le N₂ qui atteint son maximum puis se diminue pour atteindre une valeur minimal.

Pour des vitesses inférieures à 10 km/s, suivant les figures (5.8-9) l'intensité d'ionisation radiative de O₂ est supérieure de l'intensité d'ionisation radiative de N₂, ainsi que l'intensité d'ionisation radiative de NO est négligée

Pour des vitesses supérieures à 10 km/s, suivant la figure (5.10) Le maximum de l'intensité d'ionisation radiative d'azote moléculaire N₂ est supérieur de maximum de l'intensité d'ionisation radiative de O₂, et pour l'intensité d'ionisation radiative de NO existe avec un pourcentage faible.

Les figures (5.11-13) montrent l'évolution de flux radiatif dans la plage de relaxation, pour les mêmes conditions précédentes, on remarque que le flux d'ionisation radiative pour le O, N et NO sont négligés, mais pour le flux d'ionisation radiative pour le O₂ et N₂ atteints leurs maximum puis ils se stabilisent pour une certaine valeur.

Pour les figures (5.10 et 11) où les vitesses sont inférieures à 10 km/s, le flux d'ionisation radiative d'azote N₂ est supérieur de flux d'ionisation radiative d'oxygène O₂ de 50%.

Pour des vitesses supérieures à 10 km/s, suivant la figure (5.12) le flux d'ionisation radiative d'oxygène O₂ est presque négligé par rapport au flux d'ionisation radiative d'azote N₂ qui est considérable.

En fin, on peut simuler à l'aide de notre programme plusieurs cas de vol et de voir l'effet du flux radiatif. Les figures (5.14 et 15) nous montre alors la variation de flux radiatif dans la plage de relaxation pour trois vitesses d'entrée avec les conditions mentionnées précédemment.

On remarque clairement que plus la vitesse d'entrée est grande plus le flux radiatif est aussi grande. Elle atteint 4,47198E7 w/m² pour la molécule d'azote et 1,511E7 w/m² pour la molécule d'oxygène lorsque la vitesse est 12 Km/s. Seulement la différence entre les trois cas présentés est dans la longueur de la plage de relaxation. On remarque que plus la vitesse est grande plus la plage de relaxation est courte, 3.127 cm à 8 km, 1.191 cm à 10 km et 1.006 cm à

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

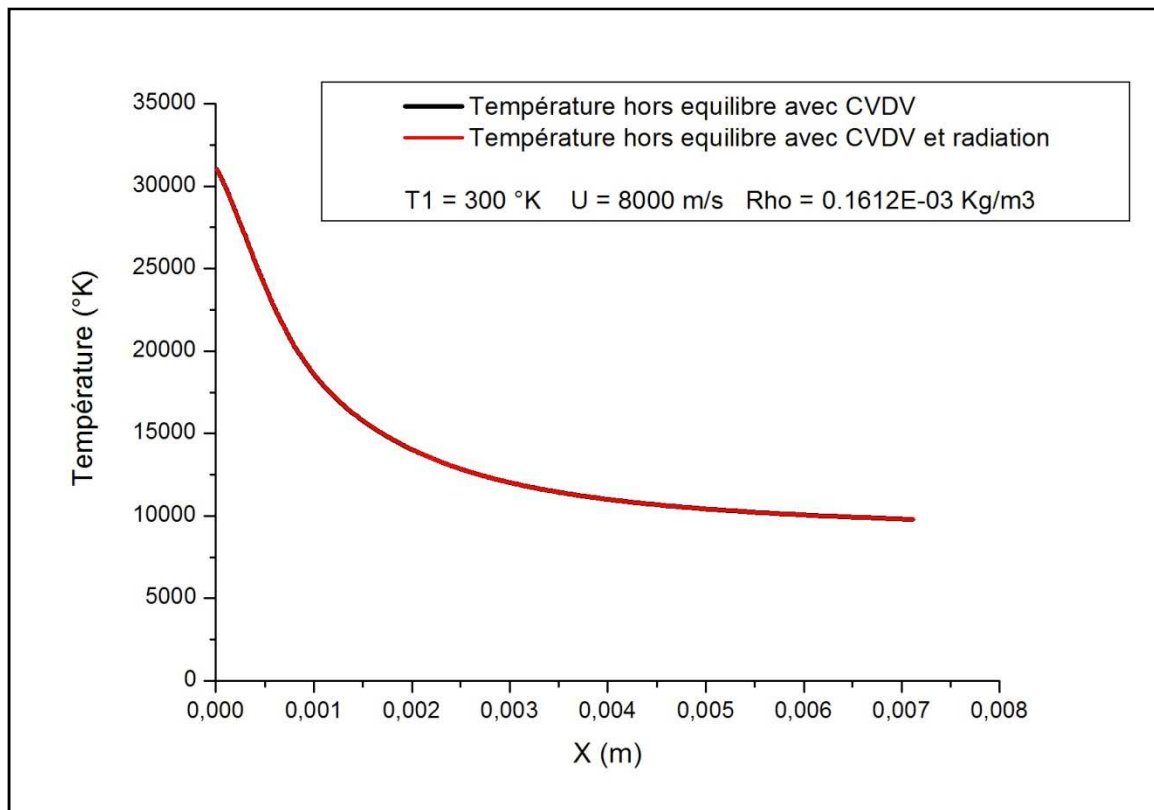


Figure 5.1: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=8000\text{m/s}$

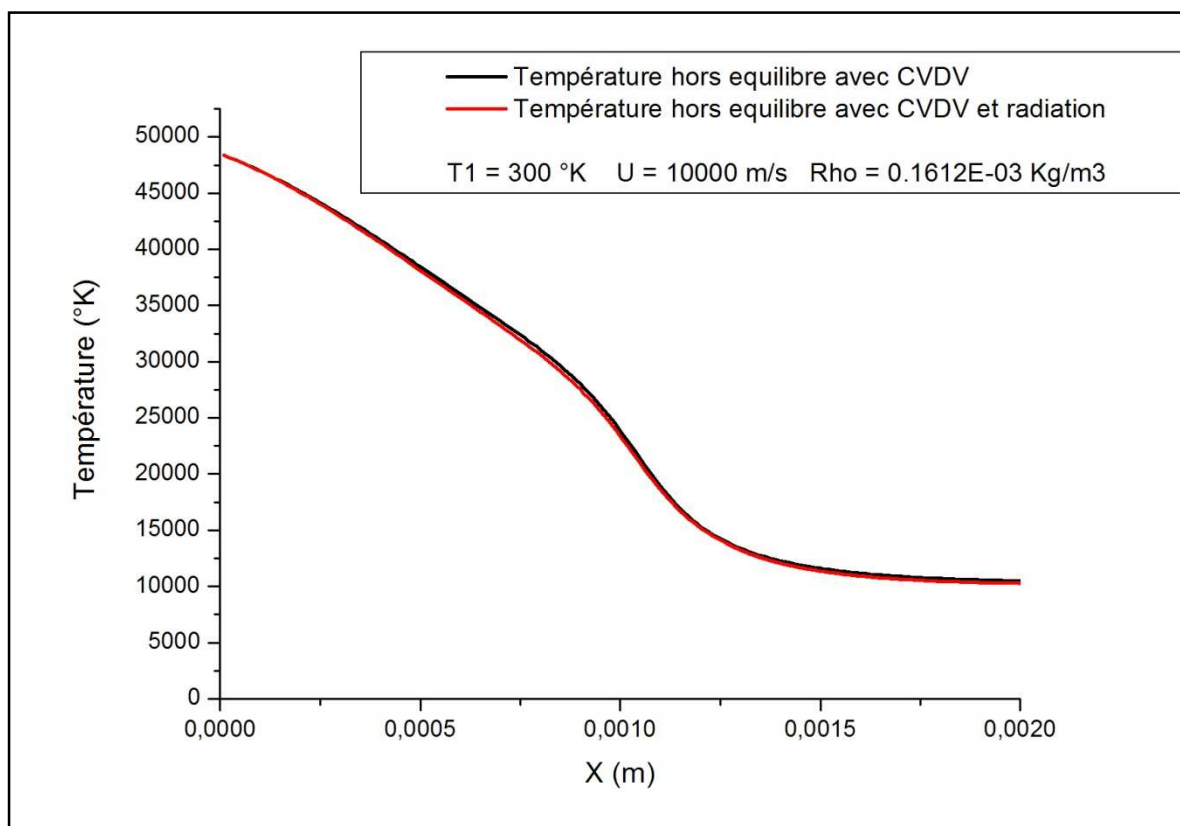


Figure 5.2: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=10000\text{m/s}$

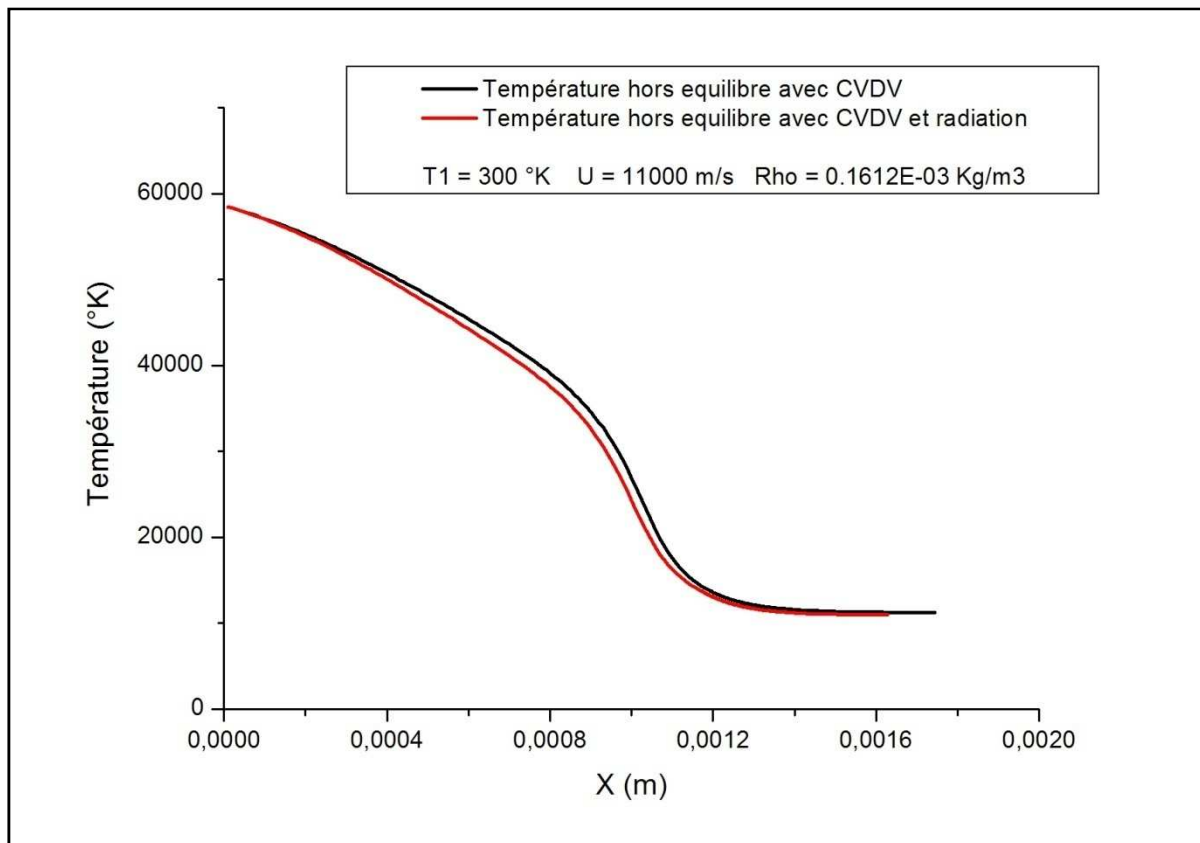


Figure 5.3: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=11000\text{m/s}$

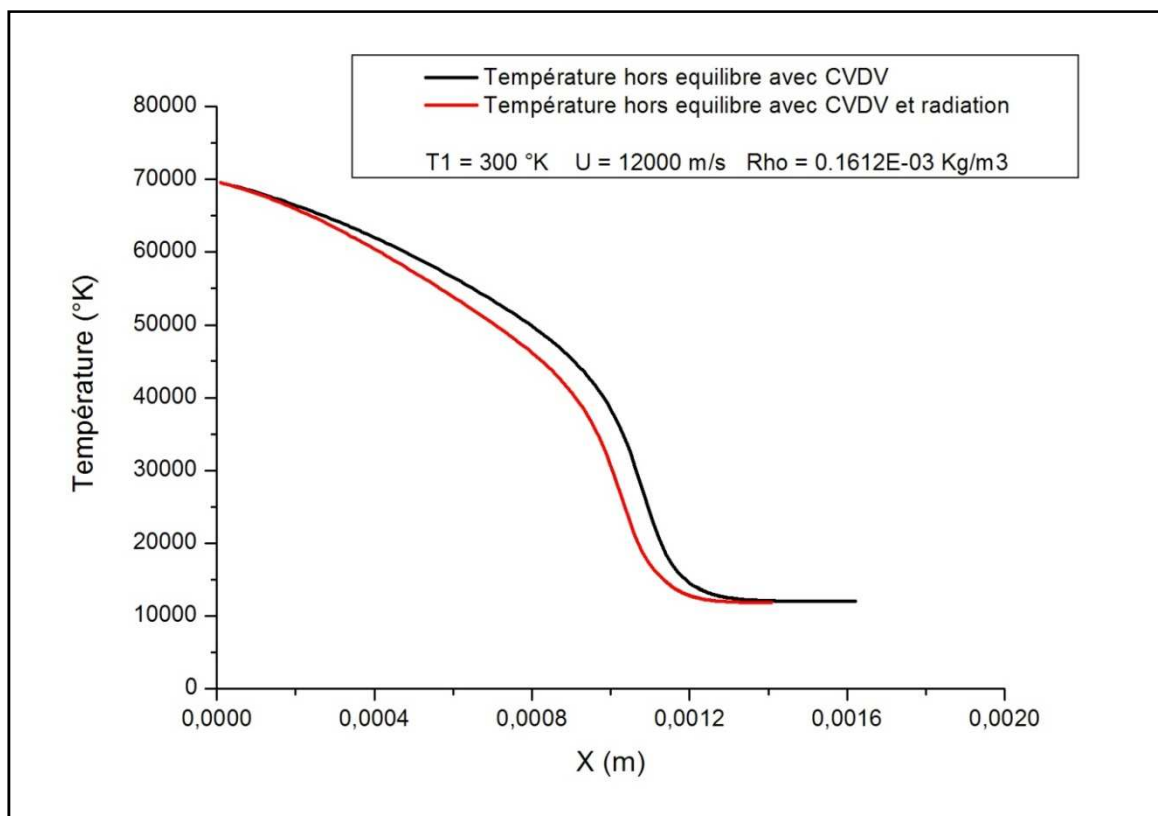


Figure 5.4: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=12000\text{m/s}$

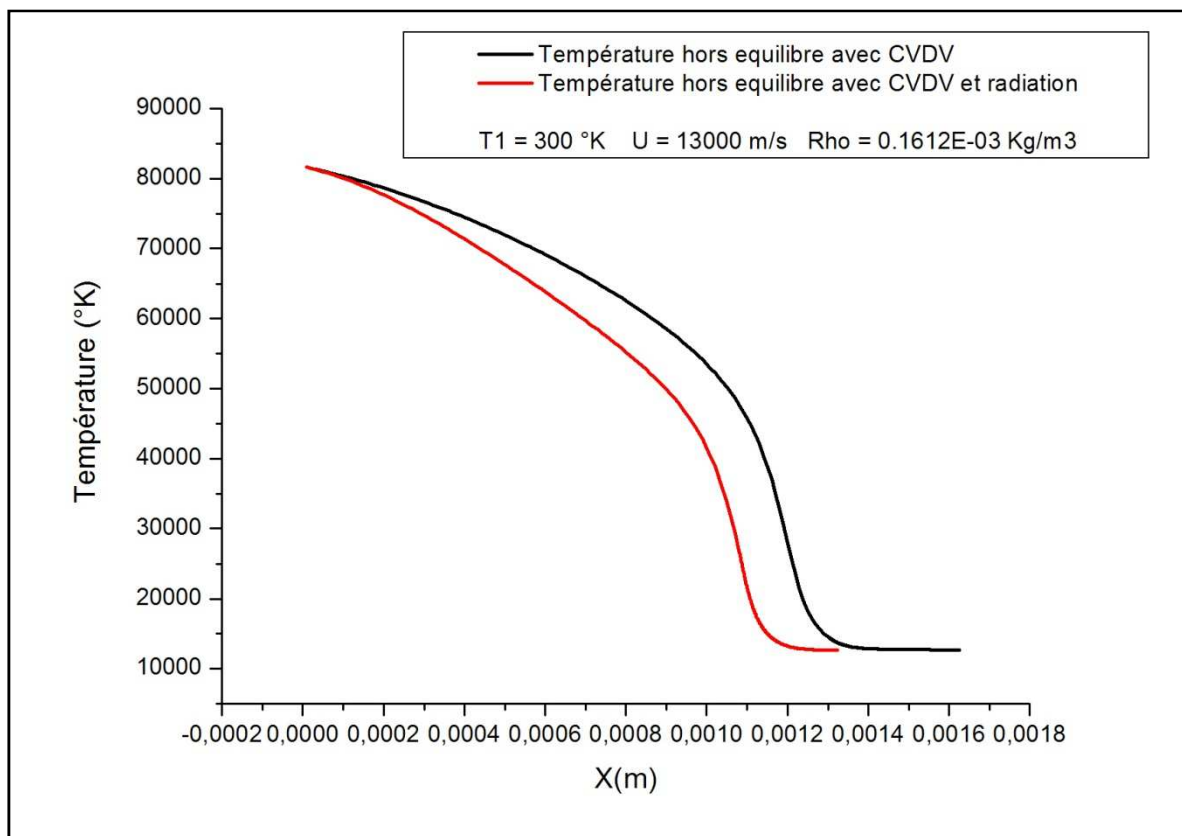


Figure 5.5: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=13000\text{m/s}$

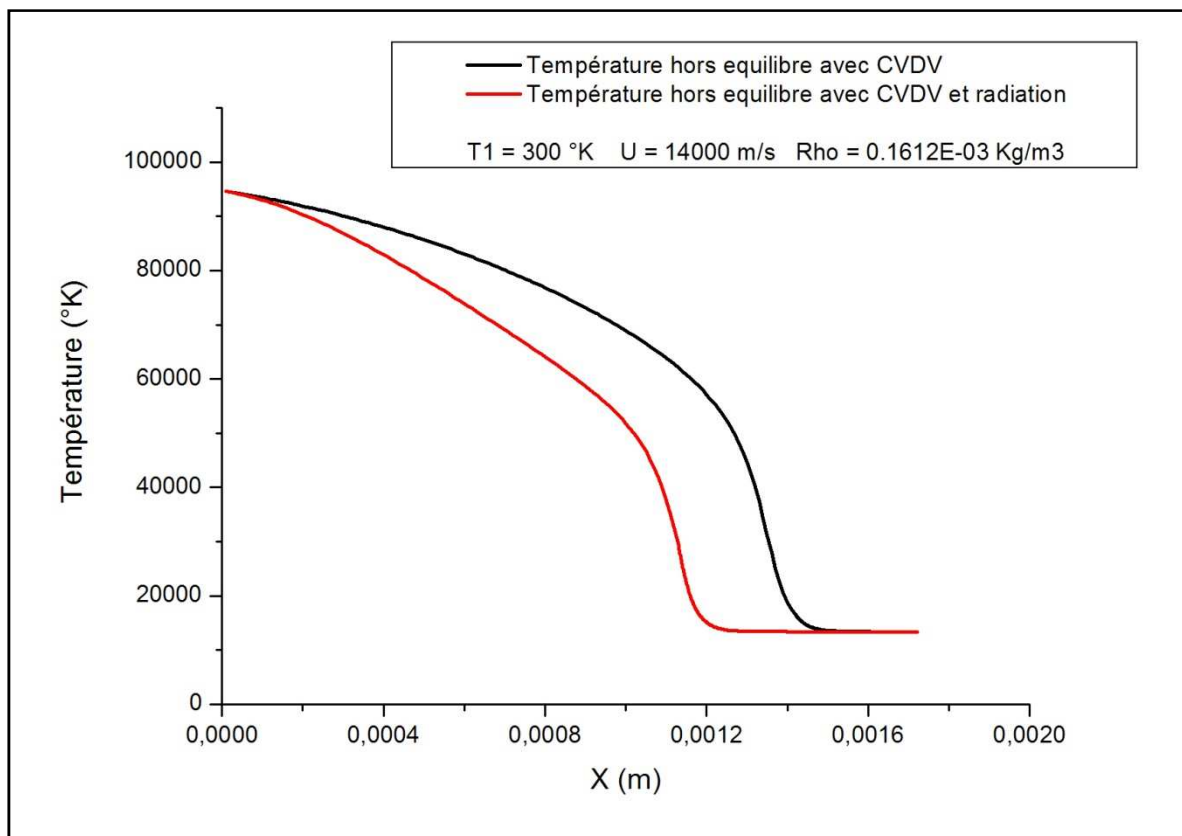


Figure 5.6: Evolution de la température de trans-rotation pour les différents modes à $U=14000\text{m/s}$

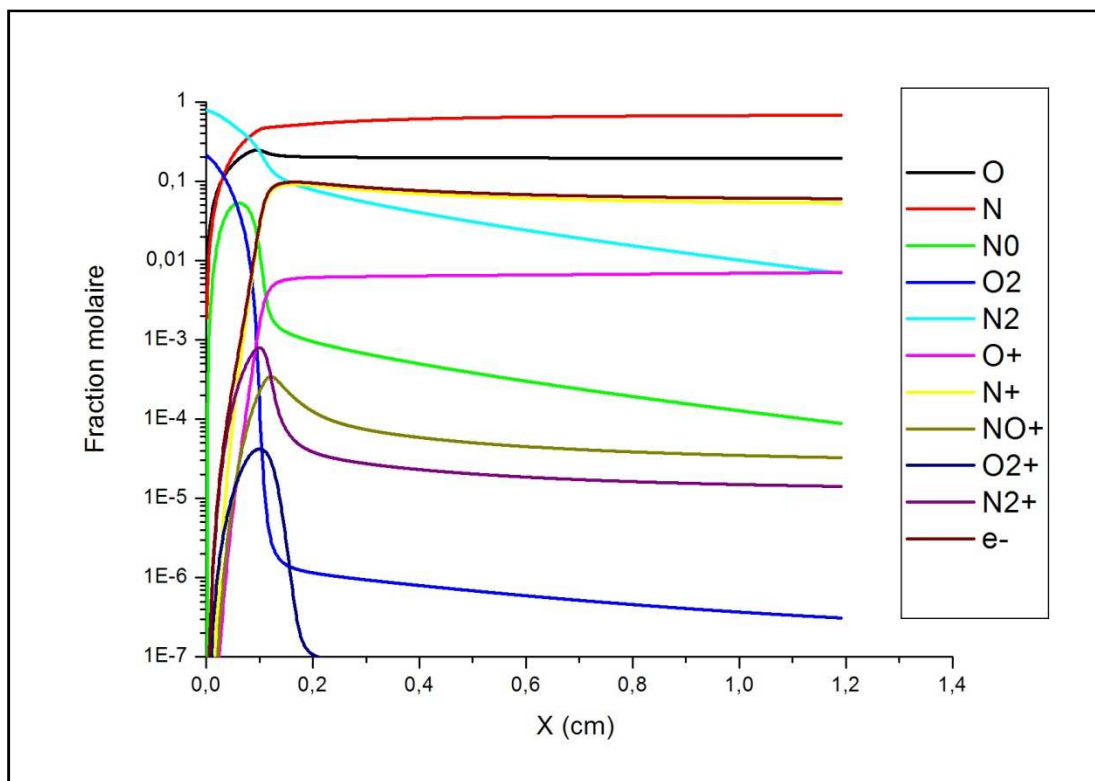


Figure 5.7 : Evolution des fractions molaire pour les onze espèces à $U_1 = 10000$ m/s

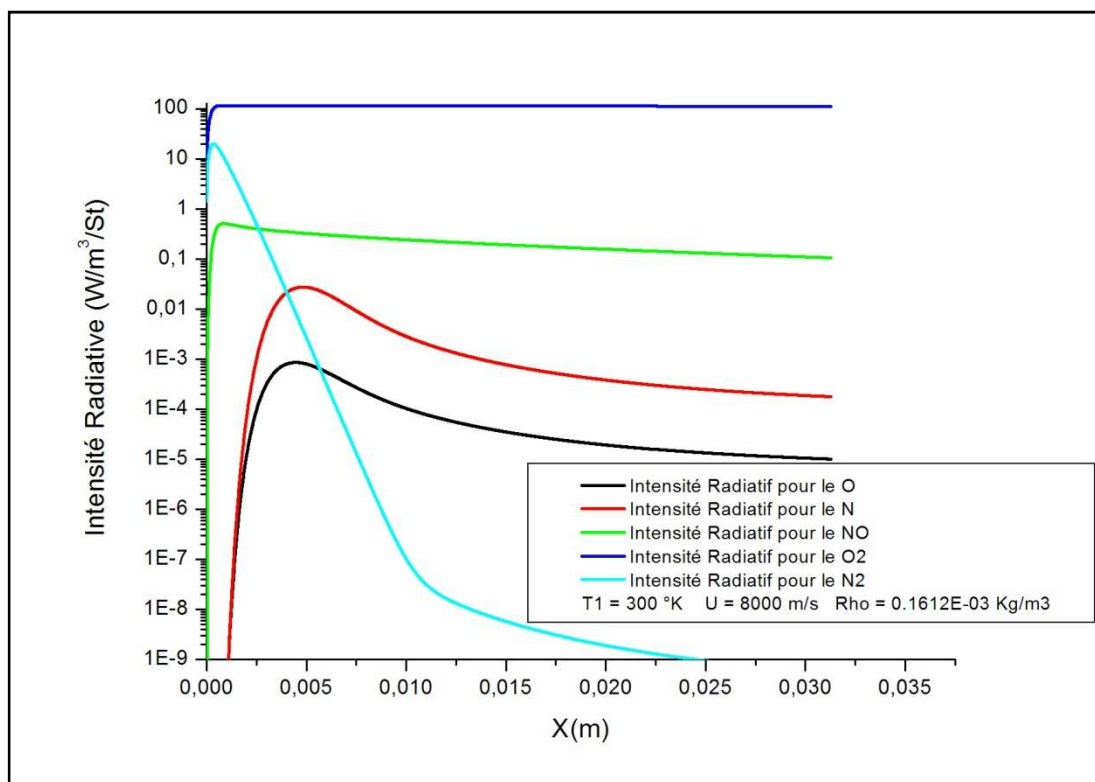


Figure 5.8: Evolution de l'intensité radiative à $U = 8000$ m/s

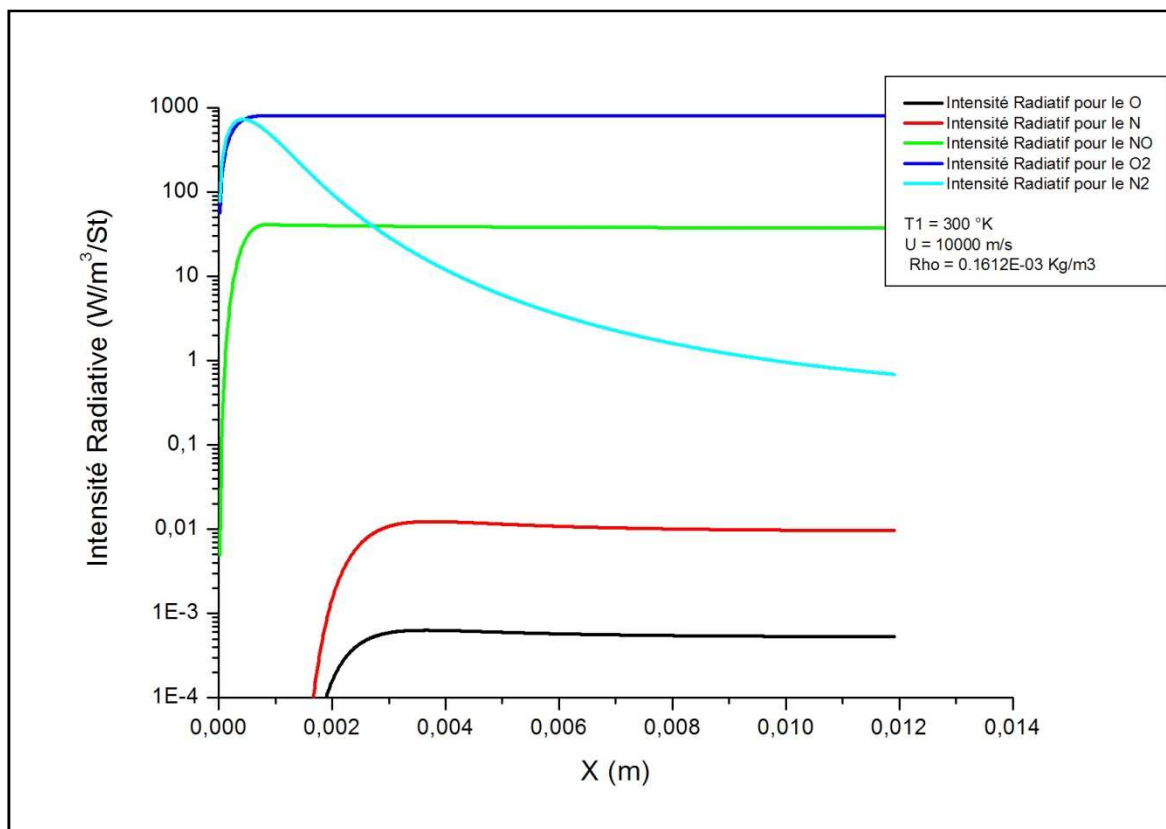


Figure 5.9: Evolution de l'intensité radiative à $U = 10000$ m/s

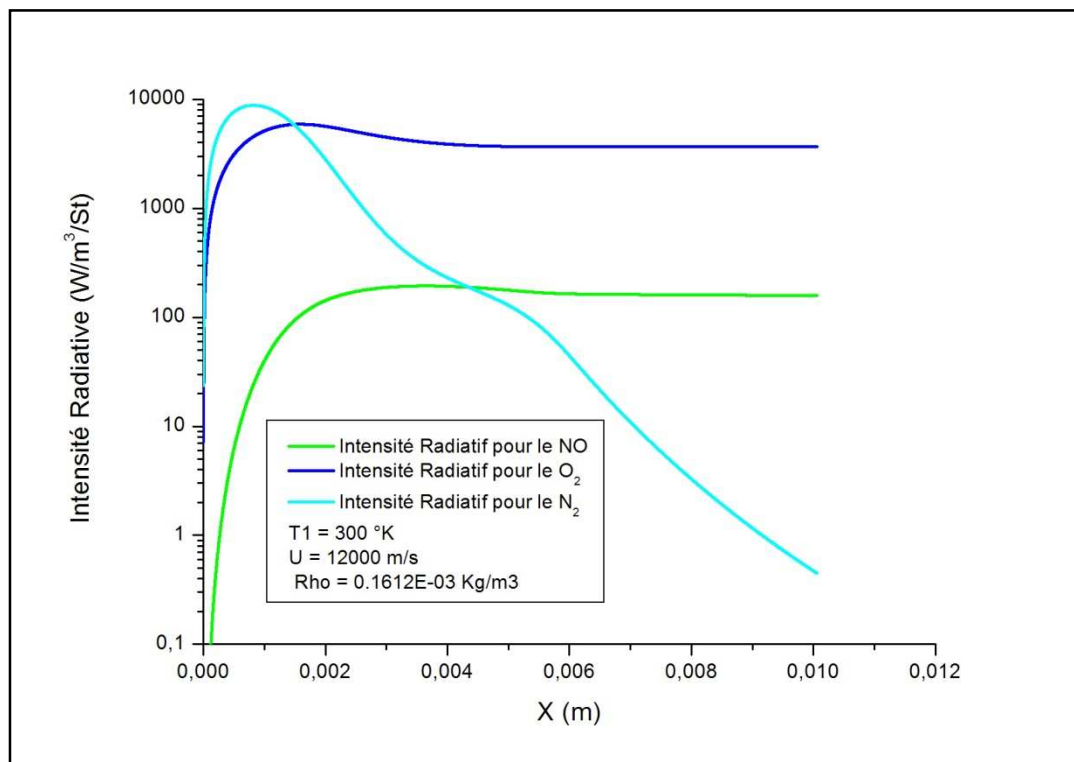


Figure 5.10: Evolution de l'intensité radiative à $U = 12000$ m/s

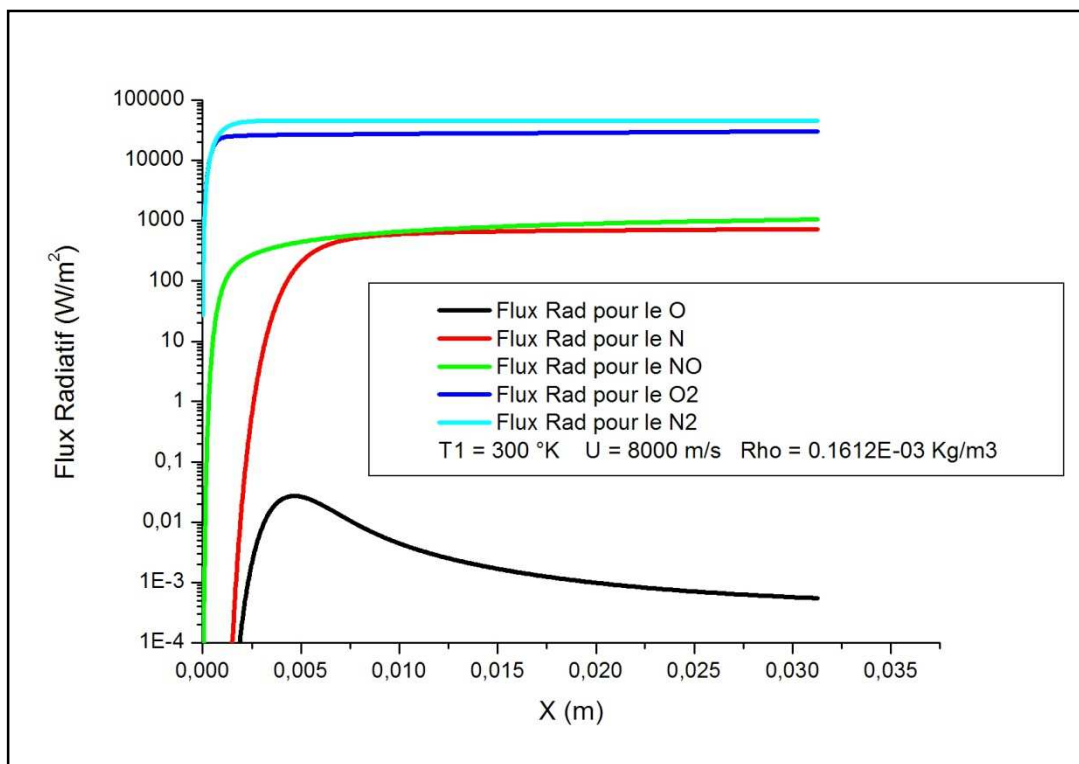


Figure 5.11 : Evolution de Flux radiatif à $U = 8000$ m/s

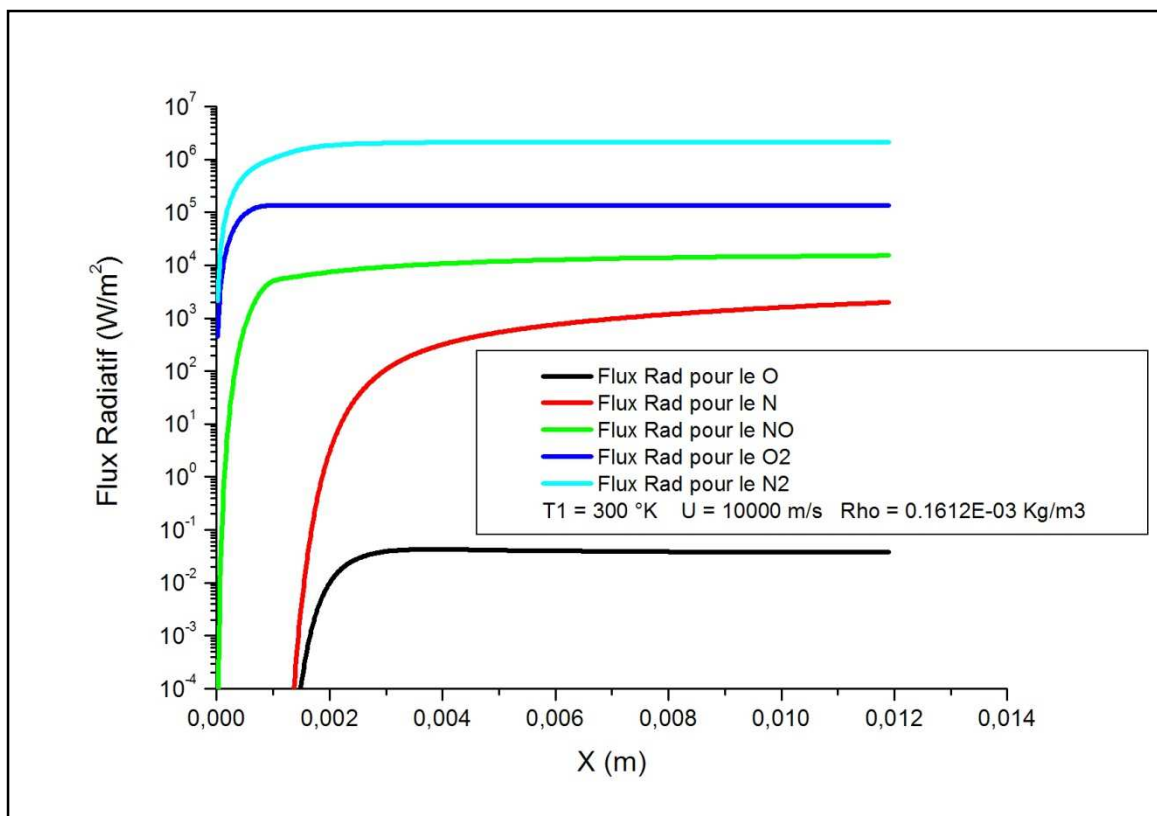


Figure 5.12: Evolution de Flux radiatif à $U = 10000$ m/s

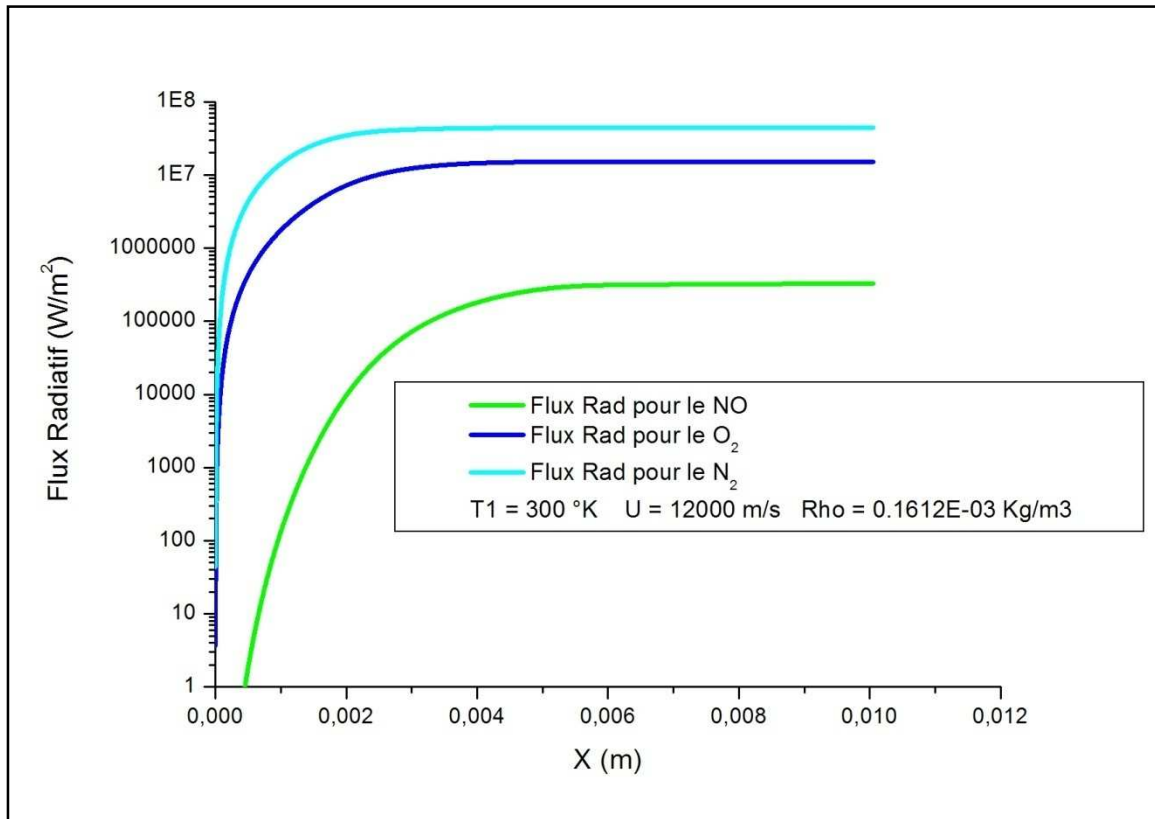


Figure 5.13: Evolution de Flux radiatif à $U = 12000 \text{ m/s}$

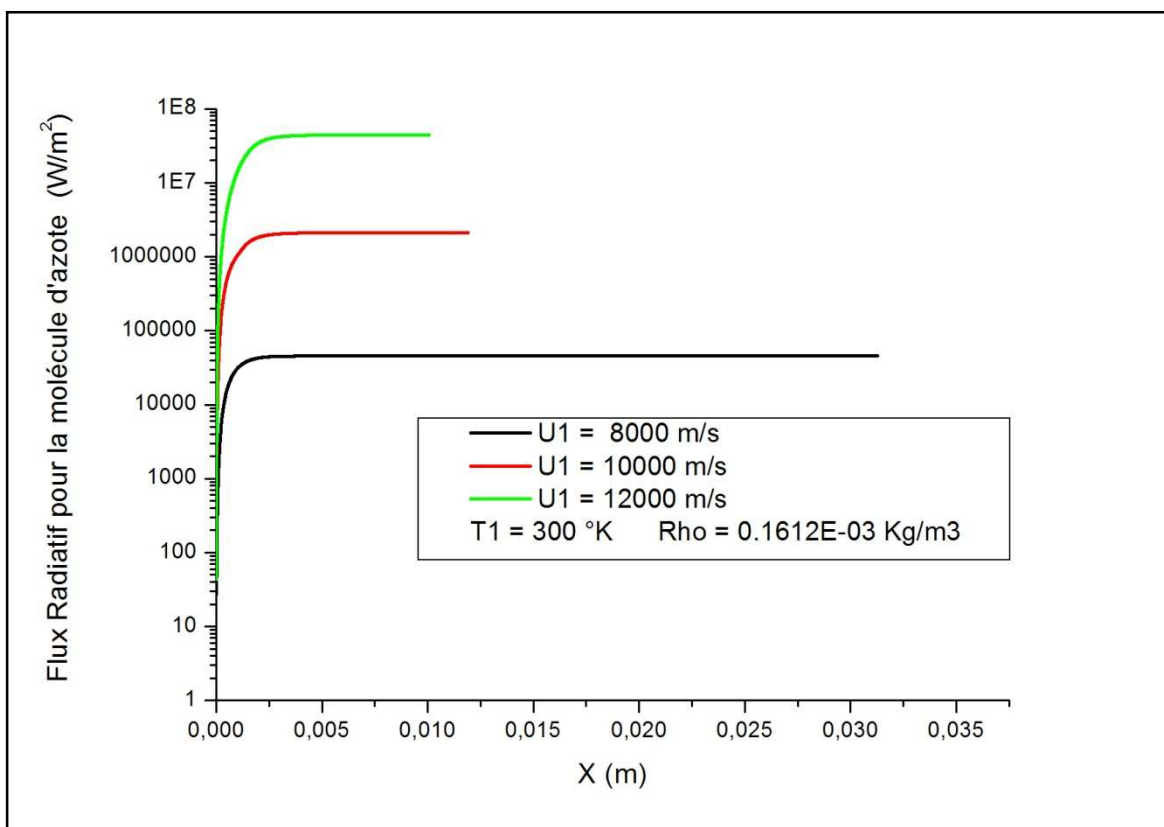
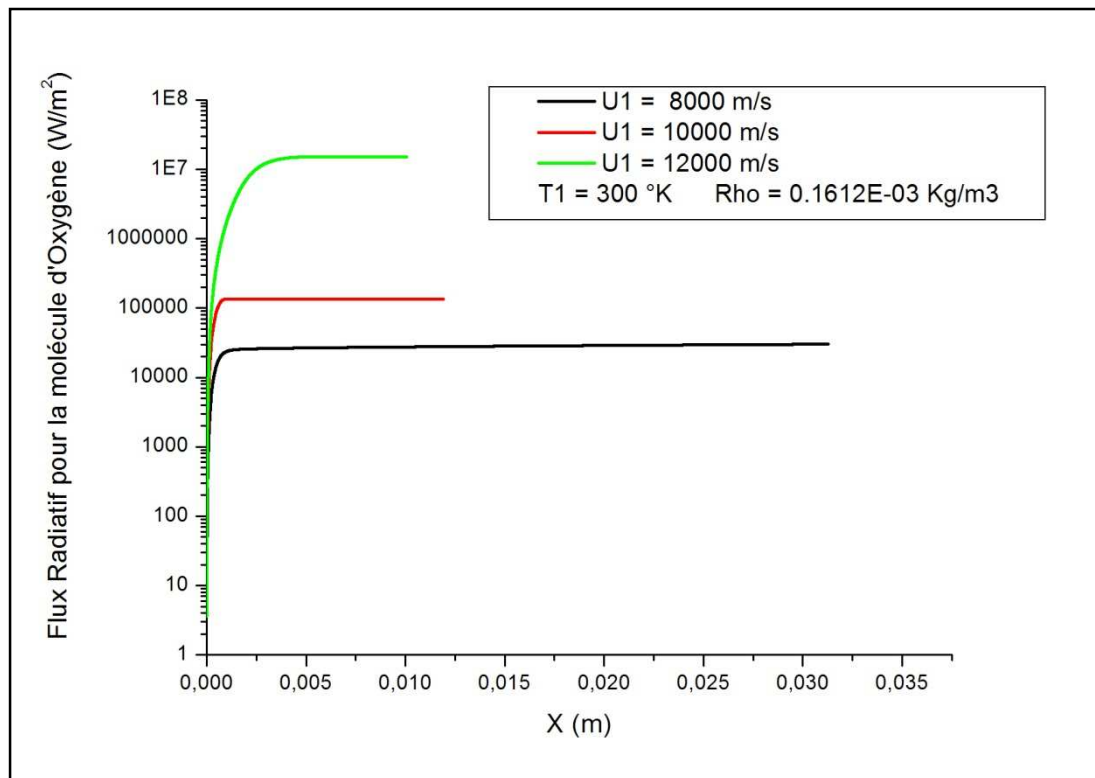


Figure 5.14: Evolution de Flux radiatif pour la molécule d'Azote pour les différentes vitesses**Figure 5.15 :** Evolution de Flux radiatif pour la molécule d'Oxygène pour les différentes vitesses

CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude était la simulation numérique d'un écoulement hypersonique radiatif en hors équilibre vibrationnel et chimique à travers une onde de choc droite. L'écoulement derrière le choc est considéré monodimensionnel, non visqueux et réactif, en tenant compte des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent dans la zone de relaxation comme la vibration, la dissociation des molécules et l'ionisation des espèces formés, ces dernières sont constitué de onze espèces (O , N , NO , O_2 , N_2 , O^+ , N^+ , NO^+ , O_2^+ , N_2^+ , e^-).

On a développé un modèle numérique pour déterminer les transferts radiatifs dans l'écoulement. Le travail réalisé comprend deux parties:

La première partie de cette étude consiste à rappeler les différents modèles d'interaction entre les molécules, les propriétés thermodynamiques et les fonctions de partitions d'un écoulement à hautes températures et d'exploiter les expressions des propriétés thermodynamiques des composants chimiques individuels en vue de la détermination des caractéristiques globales du mélange réactif. Ces propriétés sont déduites à partir de la description statistique quantique d'un mélange de gaz parfait réactif.

En outre, on s'est intéressé en particulier au couplage vibration dissociation (CVD) ou l'effet de la vibration sur la dissociation des molécules, ainsi qu'au couplage (CVDV) ou l'effet de la vibration sur dissociation et l'effet de la dissociation sur la vibration. Pour cela on a choisit le facteur du couplage du modèle de PARK qui est le plus utiliser dans la littérature spécialisé.

Les résultats obtenus en mode sans couplage ont été comparés avec d'autres travaux récemment publiés dans la littérature spécialisée [5] [6] [18] [26] [29].

La deuxième partie consiste à formuler l'expression des propriétés radiatives pour un mélange gazeux de N_2 - O_2 en hors équilibre vibrationnel et chimique en tenant compte des effets de couplage CVDV. Concernant la modélisation, on prend en considération le rayonnement des espèces chimiques suivants O_2 , N_2 , NO , O et N , et on calcule les coefficients d'émission et d'absorption de différentes espèces considérées. Par la suite, le calcul des flux radiatifs et des intensités radiatives.

La méthode de la résolution numérique de ces équations de transfert et de flux radiatif est basée sur la méthode des différences finies

Il a été remarqué que plus la vitesse de l'engin est grande plus la température derrière le choc est grande, et plus le degré d'ionisation est grand et le rayonnement est considérable, ainsi que la zone de relaxation soit rétrécie.

A.3: Modèle de cinétique chimique de Park. [5] [11]

Réactions	Energie de réactions (kcal/mole)	C Cm ³ /mole. sec	n	Θd
Réactions de dissociation				
R ₁ : O ₂ + O ⇌ O + O + O	-117.98	8.25E+19	-1.00	59500
R ₂ : O ₂ + N ⇌ O + O + N	-117.98	8.25E+19	-1.00	59500
R ₃ : O ₂ + NO ⇌ O + O + NO	-117.98	2.75E+19	-1.00	59500
R ₄ : O ₂ + O ₂ ⇌ O + O + O ₂	-117.98	2.75E+19	-1.00	59500
R ₅ : O ₂ + N ₂ ⇌ O + O + N ₂	-117.98	2.75E+19	-1.00	59500
R ₆ : O ₂ + O ⁺ ⇌ O + O + O ⁺	-117.98	8.25E+19	-1.00	59500
R ₇ : O ₂ + N ⁺ ⇌ O + O + N ⁺	-117.98	8.25E+19	-1.00	59500
R ₈ : O ₂ + NO ⁺ ⇌ O + O + NO ⁺	-117.98	2.75E+19	-1.00	59500
R ₉ : O ₂ + O ₂ ⁺ ⇌ O + O + O ₂ ⁺	-117.98	2.75E+19	-1.00	59500
R ₁₀ : O ₂ + N ₂ ⁺ ⇌ O + O + N ₂ ⁺	-117.98	2.75E+19	-1.00	59500
R ₁₁ : O ₂ + e ⁻ ⇌ O + O + e ⁻	-117.98	1.32E+22	-1.00	59500
R ₁₂ : N ₂ + O ⇌ N + N + O	-225.00	1.11E+22	-1.60	131200
R ₁₃ : N ₂ + N ⇌ N + N + N	-225.00	1.11E+22	-1.60	131200
R ₁₄ : N ₂ + NO ⇌ N + N + NO	-225.00	3.70E+21	-1.60	131200
R ₁₅ : N ₂ + O ₂ ⇌ N + N + O ₂	-225.00	3.70E+21	-1.60	131200
R ₁₆ : N ₂ + N ₂ ⇌ N + N + N ₂	-225.00	3.70E+21	-1.60	131200
R ₁₇ : N ₂ + O ⁺ ⇌ N + N + O ⁺	-225.00	1.11E+22	-1.60	131200
R ₁₈ : N ₂ + N ⁺ ⇌ N + N + N ⁺	-225.00	1.11E+22	-1.60	131200
R ₁₉ : N ₂ + NO ⁺ ⇌ N + N + NO ⁺	-225.00	3.70E+21	-1.60	131200
R ₂₀ : N ₂ + O ₂ ⁺ ⇌ N + N + O ₂ ⁺	-225.00	3.70E+21	-1.60	131200
R ₂₁ : N ₂ + N ₂ ⁺ ⇌ N + N + N ₂ ⁺	-225.00	3.70E+21	-1.60	131200
R ₂₂ : N ₂ + e ⁻ ⇌ N + N + e ⁻	-225.00	1.11E+24	-1.60	131200
R ₂₃ : NO + O ⇌ N + O + O	-150.00	4.60E+17	-0.50	75500
R ₂₄ : NO + N ⇌ N + O + N	-150.00	4.60E+17	-0.50	75500
R ₂₅ : NO + NO ⇌ N + O + NO	-150.00	2.30E+17	-0.50	75500
R ₂₆ : NO + O ₂ ⇌ N + O + O ₂	-150.00	2.30E+17	-0.50	75500
R ₂₇ : NO + N ₂ ⇌ N + O + N ₂	-150.00	2.30E+17	-0.50	75500
R ₂₈ : NO + O ⁺ ⇌ N + O + O ⁺	-150.00	4.60E+17	-0.50	75500
R ₂₉ : NO + N ⁺ ⇌ N + O + N ⁺	-150.00	4.60E+17	-0.50	75500
R ₃₀ : NO + NO ⁺ ⇌ N + O + NO ⁺	-150.00	2.30E+17	-0.50	75500
R ₃₁ : NO + O ₂ ⁺ ⇌ N + O + O ₂ ⁺	-150.00	2.30E+17	-0.50	75500
R ₃₂ : NO + N ₂ ⁺ ⇌ N + O + N ₂ ⁺	-150.00	2.30E+17	-0.50	75500
R ₃₃ : NO + e ⁻ ⇌ N + O + e ⁻	-150.00	7.36E+19	-0.50	75500

<i>Réactions</i>	<i>Energie de réactions (kcal/mole)</i>	<i>C Cm³/mole. sec</i>	<i>n</i>	<i>Θd</i>
<i>Réactions associatives</i>				
<i>R₃₄: N₂ + O ⇌ NO + N</i>	-74.97	<i>3.18E+13</i>	0.10	37700
<i>R₃₅: NO + O ⇌ N + O₂</i>	-32.05	<i>7.36E+19</i>	1.29	19220
<i>R₃₆: O + O₂⁺ ⇌ O₂ + O⁺</i>	-32.05	<i>7.36E+19</i>	1.29	19220
<i>R₃₇: NO + O ⇌ N + O₂</i>	-32.05	<i>7.36E+19</i>	1.29	19220
<i>R₃₈: O + NO⁺ ⇌ NO + O⁺</i>	-101.34	<i>2.75E+13</i>	0.01	51000
<i>R₃₉: N₂ + O⁺ ⇌ O + N₂⁺</i>	-44.23	<i>6.33E+13</i>	-0.21	22200
<i>R₄₀: N + NO⁺ ⇌ NO + N⁺</i>	-121.51	<i>2.21E+15</i>	-0.02	61100
<i>R₄₁: O₂ + NO⁺ ⇌ NO + O₂⁺</i>	-64.46	<i>1.03E+16</i>	-0.17	32400
<i>R₄₂: N + NO⁺ ⇌ NO + N⁺</i>	-70.60	<i>1.70E+13</i>	0.40	35500
<i>Réactions d'ionisation associative</i>				
<i>R₄₃: N + O ⇌ NO⁺ + e⁻</i>	-63.69	<i>1.53E+11</i>	-0.37	32000
<i>R₄₄: O + O ⇌ O₂⁺ + e⁻</i>	-160.20	<i>3.85E+11</i>	0.49	80600
<i>R₄₅: N + N ⇌ N₂⁺ + e⁻</i>	-134.29	<i>1.79E+11</i>	0.77	67500
<i>électron impact d'ionisation</i>				
<i>R₄₆: O + e⁻ ⇌ O⁺ + e⁻ + e⁻</i>	-315.06	<i>3.90E+33</i>	-3.78	158500
<i>R₄₇: N + e⁻ ⇌ N⁺ + e⁻ + e⁻</i>	-335.23	<i>2.50E+34</i>	-3.82	168600

A.4 : Coefficients des constantes d'équilibre [11].

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

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

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

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

Avec m est le catalyseur des réaction de dissociation, il est un des espèces suivantes :

$O, N, NO, O_2, N_2, O^+, N^+, NO^+, O_2^+, N_2^+, e^-$

A.5 Nombre quantiques Maximal de vibration, de rotation et électronique pour les différentes espèces chimique [20]

espèce	ν_{\max}	J_{\max}	n_{\max}
N ₂	50	253	1
O ₂	38	212	4
NO	40	233	3
N	-	-	3
O	-	-	5
N ₂ ⁺	55	259	3
O ₂ ⁺	51	237	2
NO ⁺	40	278	4
N ⁺	-	-	5
O ⁺	-	-	3

ANNEXE B

Calcul des Termes de production chimique

Le modèle cinétique ainsi défini dans l'annexe A.3, met en œuvre onze espèces dont les termes de production chimiques se sont défini comme suit :

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

avec

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

soit,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$J_{10} = \rho^2 \left[k_{f10} \frac{Y_{O2}}{M_{O2}} \frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} - k_{b10} \left(\frac{Y_O}{M_O} \right)^2 \left(\frac{Y_{N2}^+}{M_{N2}^+} \right) \rho \right]$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\omega_O^+ = M_O^+ [J_{36} + J_{38} - J_{39} + J_{46}]$$

$$\omega_N^+ = M_N^+ [-J_{37} + J_{40} + J_{47}]$$

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

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

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

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

ANNEXE C

C.1. LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

M	: le nombre de Mach
u	: la vitesse locale de l'élément fluide
a	: la vitesse locale du son
Re	: le nombre de Reynolds
ρ	: est la densité du fluide
ρ_s	: la masse volumique de l'espèce s
μ	: la viscosité
L	: la longueur caractéristique de l'obstacle
Kn	: le nombre de Knudsen
l	: le libre parcours moyen
N	: le nombre de molécules
V	: le volume
K	: la constante de BOLTZMANN
m	: la masse d'une molécule
h	: la constante de PLANCK
g_i	: le poids statistique pour les différents niveaux
ε_i	: la valeur de l'énergie pour les différents niveaux
Q	: la fonction de partition d'une particule
Q_{int}	: fonction de partition interne
E	: Energie totale
E_i^t	: Energie de translation
E_t	: Energie interne moyenne molaire de translation
E_r	: Energie de rotation
E_r	: Energie interne moyenne molaire de rotation
E_v	: Energie interne molaire de vibration
R	: Constante des gaz parfait
C_{vt}	: Chaleur molaire à volume constant de translation
C_{pt}	: Chaleur molaire à pression constante de translation
C_{p_i}	: Chaleur spécifique de l'espèce s à pression constante par unité de masse.
C_{p_m}	: Chaleur spécifique du mélange
C_{vr}	: Chaleur molaire à volume constant de rotation
C_{pr}	: Chaleur molaire à pression constante de rotation
C_p	: Chaleur spécifique à pression constante
C_v	: Chaleur molaire à volume ou à pression constante
Da	: Nombre de Damköhler
H	: altitude
H_i	: l'enthalpie d'arrêt
H_t	: Enthalpie molaire de translation
h_s^0	: Enthalpie de formation de l'espèce s .
H_r	: Enthalpie molaire de rotation
h_s	: enthalpie statique
I	: Moment d'inertie de la molécule
J_r	: Bilan d'énergie de la réaction r
$K_{f,r}$: Constante de cinétique chimique directe (forward) pour la réaction r ($\text{cm}^3/\text{mol}/\text{sec}$)
$K_{b,r}$: Constante de cinétique chimique inverse (backward) pour la réaction r ($\text{cm}^3/\text{mol}/\text{sec}$) pour les réactions binaires, ($\text{cm}^6/\text{mol}/\text{sec}$) pour les réactions

	ternaires
K_{eq}	: Constante d'équilibre
J	: nombre quantique de translation
v	: nombre quantique de vibration
θ_t	: température caractéristique de translation
θ_r	: température caractéristique de rotation
θ_{vib}	: température caractéristique de vibration
θ_d	: La température caractéristique de dissociation
θ_s	: La température caractéristique de la molécule s.
W_{CS}	: le terme source de production chimique
W_{VS}	: le terme source de production vibrationnels
$\omega_{VT,s}$: Taux d'échange d'énergie Translation - Vibration
$\omega_{Ve,s}$: Taux d'échange d'énergie Electronique - Vibration
$\omega_{VC,s}$: Taux d'échange d'énergie Vibration - Chimique
$\nu'_{s,r}, \nu''_{s,r}$: les coefficients stœchiométriques correspondant à la réaction r et à l'espèce s
$[A_s]$: la fraction molaire de l'espèce A_s
M_s	: masse molaire de l'espèce s
M_e	: masse molaire d'électron
M_m	: masse molaire du mélange
Y_s	: la fraction massique
ξ_s	: la fraction molaire de l'espèce s
q	: le paramètre de modèle de PARK
$V(T, T_V)$: facteur de couplage CVD
f_s	: le facteur de correction de Park
$e_{v,s}(T)$: Energie de vibration pour la molécule s a la température T
τ_s	: Le temps de relaxation pour la molécule s
τ_{sM-W}	: Le temps de relaxation de Millikan et White
$\tau_{sj,c}$: terme de correction de Park
$\tau_{e,s}$: Le temps de relaxation électronique pour la molécule s
P	: la pression totale du mélange exprimée en atm
P_e	: la pression d'électron exprimée en atm
μ_{sj}	: la masse réduite des masses molaire M_s et M_j
CVD	: le couplage vibration-dissociation
CVDV	: le couplage vibration-dissociation-vibration
T_a	: la géométrie de température proposée par Park
T_{ch}	: La température juste derrière l'onde de choc
T_{vs}	: La température de vibration pour l'espèce s
$T_{vs,ch}$: La température de vibration pour l'espèce s juste derrière l'onde de choc
N_j	: la densité numérique de l'espèce j
N_a	: Nombre d'Avogadro
λ	: la longueur d'onde
σ	: le nombre d'onde

ν	: la fréquence
n_σ	: L'indice optique complexe du milieu
$I_\lambda^0(T)$: la fonction de Planck
σ_s	: la constante de Stefan
$\varepsilon_\lambda(T), \varepsilon_\sigma(T)$: Coefficient d'émission
$k_\lambda(T), K_\sigma(T)$: Coefficient d'absorption
$d\Omega$: l'angle solide
$S_{k,i,k}$: La section efficace
q^R	: le flux radiatif
I_λ	: l'intensité spectrique
P^R	: la puissance radiative
Indice	: 1 En amont de l'onde de choc
	: 2 En aval de l'onde de choc

C.2. Les constantes

C_0	: Célérité de la lumière dans le vide	= 299792458 [m/s]
K	: la constante de BOLTZMANN	= $1.38 \cdot 10^{-23}$ [J.K ⁻¹]
h	: la constante de PLANCK	= $6.6262 \cdot 10^{-34}$ [J.s]
R	: Constante des gaz parfait	= 8.3143 [J/K/mol]
N_a	: Nombre d'Avogadro	= $6.022521 \cdot 10^{23}$
σ_s	: la constante de Stefan	= $5.670 \cdot 10^{-08}$ [W/m ² /K ⁴]
m_e	: Masse de l'électron	= $9.108 \cdot 10^{-31}$ [kg]
q_e	: Charge de l'électron	= $1.602 \cdot 10^{-19}$ [C]

REFERENCE

1. ALIAT ABDELAZIZ, « Modélisation d'un écoulement hypersonique de CO en déséquilibre physico-chimiques et radiatif derrière une onde de choc », Thèse Doctorat de L'université de Provence (AIX-MARSEILLE I), 04 novembre 2002
2. Kossi KOFFI-KPANTE. « Etude des phénomènes de déséquilibre thermo-chimique dans la couche de choc radiative de l'atmosphère simulée de TITAN »
Thèse Doctorat de L'université de Provence (AIX-MARSEILLE I), 11 Janvier 1996
3. G. S. R. Sarma. « Physico-Chimical Modelling in Hypersonic Flow Simulation » Progress in Aerospace Sciences (2000) Volume: 36, Issue: 36, Pages: 281-349
4. G. Candler . «The Computation of Weakly Ionized hypersonic Flow in thermo-chemical Nonequilibrium » a Dissertation , Stanford university, June 1988
5. Chul Park. « Assessment of Two- Temperature Kinetic Model for Ionizing Air » NASA Ames Research Center, Moffett Field, California, July 1989
6. Chul Park. « On Convergence of Computation of Reacting Flows » Ed. AIAA-85-0247 (1985)
7. R. Alouche et Al. « Etude des phénomènes de déséquilibre d'un écoulement réactif derrière une onde de choc intense lors de la rentrée atmosphérique », CNA-2010
8. N. Belouaggadia . « Modélisation de l'interaction vibration-dissociation dans un écoulement réactif » Thèse Doctorat de L'université de Provence (AIX-MARSEILLE I) (N°: 98 AIX1 1004) Année de soutenance : 1998
9. J. M. Lamet . « Transferts radiatifs dans les écoulements hypersoniques de rentrée atmosphérique terrestre » Thèse Doctorat de L'École Centrale Paris 21 Septembre 2009
10. M. Benchikh . « Choix d'un facteur de couplage vibration-dissociation dans un écoulement a haute température derrière une onde de choc normale » Mémoire de magistère de L'université Saad Dahlab De Blida Avril 2006
11. R. Alouche. « Etude D'un Ecoulement Réactif Et Ionise Derrière Une Onde De Choc Droite » Mémoire De Magister de l'université Saad Dahleb De Blida, Janvier 2006
12. Cyril GORART, Maria Vittoria SALVETTI, Jean-Antoine DESIDERI « Etude Numérique de Modèles Thermo-chimiques Couplés pour les Ecoulements Hypersoniques Eulériens » INRIA, N°2448, 1994.
13. Henri-Marie Damevin and Klaus A. Hoffmann « Numerical Magnetogasdynamics Chemically Reacting Flows » Department of Aerospace Engineering Wichita state University Anaheim, California 11-14 June 2001 AIAA 2001-2746
14. Chul Park. « Calculation of Nonequilibrium Radiation in the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicules », AIAA Paper 84 – 0306, 1984

15. T. Soubrie. « Prise en compte de l'ionisation et du rayonnement dans la modélisation des écoulements de rentrée terrestre et martienne », Thèse Doctorat de l'École nationale supérieure de l'aéronautique et de l'espace, 08 Novembre 2006
16. J.D. Anderson, « Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics ». McGraw-Hill, 1989.
17. André.L.JAUMOTTE « Chocs et Ondes de Choc » Tome II, MASSON et cie, EDITEURS 120, BD Sain-Germain, Paris, 6e-1973.
18. 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.
19. M.E. Rouffet. « Nouvelle méthode de diagnostic optique des plasmas thermiques application au mélange argon-hydrogène-hélium » Thèse Doctorat de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 22 Septembre 2008
20. P. André « Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique », Thèse Doctorat de l'Université Blaise Pascal, le 19-12-2005
21. A. Broc « Prise en compte du rayonnement dans les écoulements hyperenthalpiques », Thèse Doctorat de l'Université de Paris XI, le 15, décembre 1998
22. Chul Park. « A review of reaction rates in high temperature air ». AIAA paper 89-1740, 1989.
23. Henri-Marie Damevin and Klaus A. Hoffmann « Numerical Magnetogasdynamics Chemically Reacting Flows » Department of Aerospace Engineering Wichita state University Anaheim, California 11-14 June 2001 AIAA 2001-2746
24. Rabah Haoui, Abderrahmane Gahmousse, David Zeitoun « Ecoulement hors d'équilibre chimique et vibrationnel dans une tuyère hypersonique Axisymétrique », Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS. INT.J. Therm. SCI. (2001) 40, 787-795.
25. Chul Park. « Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics » Wiley Interscience, 1990.
26. Loula Fezoui, Natalie GLINSKY, Jean-Antoine DESIDERI « Numerical computation of the chemical dissociation and relaxation phenomena behind a detached strong shock » Rapport INRIA, N° 774, 1987.
27. B. Lazhar et Al, « Simulation numérique d'un écoulement à très haute température en déséquilibre thermo-chimique et radiatif lors de la rentrée atmosphérique », CNMA-2011
28. R. Allouche et Al, « Study of Thermo-chemical Non-equilibrium Phenomena Behind Strong Shock Waves at Atmospheric Reentry », Advanced Materials Research Vol. 274 (2011) pp 13-22