



HAL
open science

Partial equilibrium and relaxation in a plasma in thermal non-equilibrium

Roger Prud'Homme, Bertrand Rowe

► **To cite this version:**

Roger Prud'Homme, Bertrand Rowe. Partial equilibrium and relaxation in a plasma in thermal non-equilibrium. *Acta Astronautica*, 1979, 6, pp.491-498. hal-02004790

HAL Id: hal-02004790

<https://hal.science/hal-02004790>

Submitted on 9 Jul 2019

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

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

Temps chimiques dans un gaz à haute température avec recombinaison radiative

Roger Prud'homme et Bertrand Rowe. Laboratoire d'Aérodynamique du CNRS. Meudon. France.

Un gaz tel que l'azote peut, lorsqu'il est porté à haute température, mettre en jeu des processus chimiques complexes.

Nous avons essayé de caractériser les vitesses de ces processus en calculant les temps chimiques dans différentes hypothèses qui seront présentées en détail.

Une critique qui peut être faite concerne la notion de temps chimique. Tout d'abord, dans les tubes à choc, les déséquilibres peuvent être d'une importance telle que la linéarisation des équations de la cinétique chimique et l'hypothèse du proche équilibre chimique ne soient pas justifiées., une étude plus poussée de l'évolution chimique est alors nécessaire dans laquelle il faut tenir compte des termes de production chimique non linéaires. Ensuite, la linéarisation des équations chimiques suppose que les écarts à l'équilibre sont tous du même ordre de grandeur, ce qui ne peut pas être le cas, une étude plus approfondie s'impose alors dans ce cas également.

I. Proche équilibre chimique

Nos résultats de calcul ne fourniront donc que des indications sujettes à critique, sur les vitesses des processus.

La première hypothèse que nous envisageons est celle du proche équilibre chimique, les réactions étant collisionnelles. Ce cas est le plus simple et le plus classique.

Les espèces en présence sont, pour des températures allant de 2000 à 14000K : N, N₂, N⁺, N₂⁺, e⁻. Nous négligeons les ionisations multiples.

Le calcul d'équilibre a été effectué à partir des données des tables JANAF¹, de S. Barrère² et de J.L. Delcroix³ portant sur les réactions de formation :

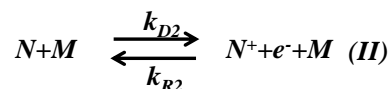
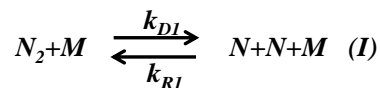
$$N_2 = 2N$$

$$N = N^+ + e^-$$

$$N_2 = N_2^+ + e^-$$

Les figures 1, 2 et 3 résument les résultats obtenus pour des pressions comprises entre 10 et 10⁴ Pa.

On constate que dans un large domaine la concentration de N₂⁺ est très inférieure à la concentration de N⁺ de sorte que nous calculerons d'abord les temps chimiques en l'absence de N₂⁺. Les processus envisagés sont :



¹ JANAF Thermochemical Data. The Dow Chemical Company. Thermal Laboratory, Midland, Michigan (1961)

² S. Barrère : Fonctions thermodynamiques de l'oxygène et des composés oxygénés de l'azote de 2000 à 100000K. Etude 1472/E. Note Technique n°13. ONERA (1959)

³ J.L. Delcroix : *Physique des plasmas*. Monographies Dunod, T. 2, p. 174 (1966)

Euromech 47 sur "Chemical kinetics in shock tubes". 8-10 Avril 1974. Southampton.

(Document préparatoire à la communication présentée)

Les données concernant ces deux équations sont très nombreuses. Nous nous sommes limités à deux recueils^{4,5}. La figure 4 montre les valeurs de la vitesse spécifique de dissociation de l'azote en fonction de la température.

Nous avons choisi :

$$\begin{cases} k_{D1} = 4,1 \cdot 10^{22} T^{-1,5} \exp\left(-\frac{224900}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{D2} = 6 \cdot 10^4 T^{1,5} \exp\left(-\frac{335438}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{cases}$$

La linéarisation des équations chimiques conduit à une équation matricielle de la forme :

$$\frac{d\xi}{dt} + \mathbf{L} \cdot \mathbf{E}_{P,Q} \cdot \Delta\xi = \mathbf{0}$$

Dans cette équation ξ représente le vecteur dont les composantes caractérisent les degrés de liberté du système, $\Delta\xi$ est égal à $\xi - \xi_e$, ξ_e caractérisant la composition à l'équilibre. La matrice \mathbf{L} résulte de la linéarisation :

$$\frac{d\xi}{dt} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A}$$

où \mathbf{A} est la matrice colonne des affinités chimiques et où \mathbf{L} est une matrice carrée définie positive.

P et Q sont deux fonctions thermodynamiques gardées constantes et définissant un certain type d'évolution (par : évolution isotherme et isobare) et la matrice carrée symétrique $\mathbf{E}_{P,Q}$ n'est autre que :

$$\mathbf{E}_{P,Q} = -\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{P,Q}$$

de sorte qu'au voisinage de l'équilibre :

$$\mathbf{A} = -\mathbf{E}_{P,Q} \cdot \Delta\xi$$

Si \mathbf{L} ne dépend que des vitesses spécifiques de réaction, il n'en est pas de même pour $\mathbf{E}_{P,Q}$ dont les termes sont des grandeurs thermodynamiques et chimiques.

L'expression la plus simple de $\mathbf{E}_{P,Q}$ est fournie pour des évolutions à température et masse volumique constantes. On a alors :

$$\frac{d\xi}{dt} + \mathbf{L} \cdot \mathbf{E}_{T,\rho} \cdot \Delta\xi = \mathbf{0}$$

On démontre que dans ce cas les valeurs propres du produit $\mathbf{L} \cdot \mathbf{E}_{T,\rho}$ sont toutes réelles et positives. Les inverses de ces valeurs propres constituent les temps chimiques.

Dans notre cas il existe deux temps chimiques τ_1 et τ_2 dont les valeurs sont portées sur la figure 5. On constate que τ_2 est toujours très grand pour les températures et pressions envisagées. Le temps chimique τ_1 pour la pression de 10 Pa semble rester très grand également pour des températures inférieures à 7000 K. Or, des expériences d'injection, pratiquées sur un plasma d'azote à la même pression et à une

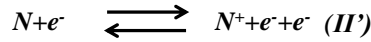
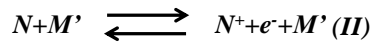
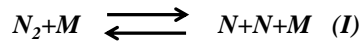
⁴ R. Prud'homme & C. Lequoy "Vitesses spécifiques des réactions chimiques utilisables en Aérothermochimie". ONERA, Note Technique 147, 1969.

⁵ M.L. Carnicom: Reaction rates for air temperature air with carbon and sodium impurities. Sandia Laboratories Aerothermodynamics SC-R-68-1799 (1968).

(Document préparatoire à la communication présentée)

température inférieure à 7000 K, semblent prouver que des phénomènes chimiques ont lieu beaucoup plus rapidement.

Cela nous incite à modifier notre processus réactif. Le *second schéma* réactif envisagé est :

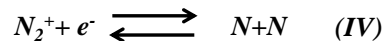
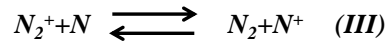
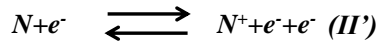
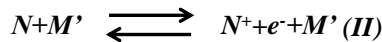
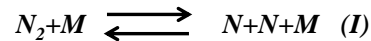


Le diluant M'étant différent de e^- . L'influence des électrons comme facteurs ionisants l'atome N tend à accélérer la chimie. La vitesse spécifique de la réaction (II') est :

$$k'_{D2} = 2,7 \cdot 10^{13} T^{0,5} \exp\left(-\frac{335438}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Le calcul des temps chimiques montre que τ_1 est inchangé et que τ_2 se trouve divisé par un facteur pouvant atteindre 10^4 comme le montre la figure 6. Malgré cette forte diminution de τ_2 nous ne sommes toutefois pas satisfaits, les durées des processus chimiques restant grandes.

C'est la raison pour laquelle nous avons envisagé un troisième schéma réactif collisionnel dans lequel figure l'espèce N_2^+ qui, bien qu'étant en faible quantité dans le mélange, peut jouer un rôle de catalyseur grâce à des réactions d'échange telles que :



Les vitesses spécifiques des deux dernières réactions sont les suivantes [Réf. 4] :

$$k_{D3} = 7,8 \cdot 10^{11} T^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{D4} = 9,6 \cdot 10^{21} T^{-1,5} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La figure 7 donne les résultats obtenus avec ce *troisième schéma*. Deux des résultats obtenus sont pratiquement égaux quelles que soient la température et la pression, il s'agit des temps chimiques les plus petits que nous désignerons par τ_1 et τ'_1 . Le temps chimique τ_2 reste très supérieur aux deux autres et présente un minimum vers 6000 K.

Pour $p=10$ Pa et $T=5000$ K, τ_1 et τ'_1 sont compris entre 10^{-4} et 10^{-3} s alors que τ_2 est compris entre 10^3 et 10^4 s. Dans ces conditions on peut dire que certaines évolutions chimiques ont le temps de se produire dans le tube à choc.

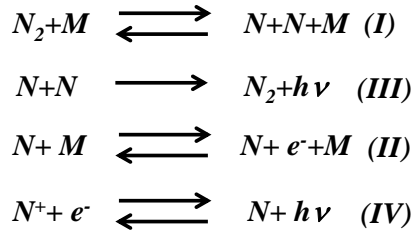
II. Evolution avec recombinaison radiative (cas optiquement fin)

La présence de processus chimiques non collisionnels peut également être envisagée. Nous n'étudierons ici que le cas où le rayonnement émis lors des réactions radiatives n'est pas réabsorbé par

(Document préparatoire à la communication présentée)

le gaz. Dans ces conditions, il ne peut plus être question d'équilibre et de proche équilibre, mais seulement d'état stationnaire et d'écart par rapport à cet état stationnaire.

Afin de mettre en évidence les effets de ces processus radiatifs nous sommes partis du premier schéma collisionnel et nous y avons adjoint deux réactions de recombinaison radiative. Le schéma réactionnel est donc le suivant :



L'hypothèse de l'état stationnaire conduit à des équations analogues à celles de l'équilibre, les constantes d'équilibre étant modifiées comme suit :

$$\begin{array}{l}
 \frac{(X_N^-)^2}{X_{N_2}} = \frac{1}{p} \frac{K_{p1}}{1 + \alpha}, \quad \alpha(T, p) = \frac{k_{R3}}{C k_{R1}} \\
 \frac{X_{N^+} X_{e^-}}{X_N} = \frac{1}{p} \frac{K_{p2}}{1 + \beta}, \quad \beta(T, p) = \frac{k_{R4}}{C k_{R2}}
 \end{array}$$

La condition $\alpha = \beta = 0$ correspond à l'équilibre. Les coefficients α et β se calculent à l'aide des données de cinétique chimique portant sur les réactions radiatives.

Nous avons pris les valeurs :

$$\begin{array}{l}
 k_{R3} = 1,87 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \\
 k_{R4} = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ T}^{-0,75} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{array}$$

données par R.A. Young et R.L. Sharpless⁶ pour (III) et par M.H. Bortner pour (IV) [Réf. 5].

Les résultats de la figure 8 montrent que l'ionisation est plus faible que pour l'équilibre et que la quantité d'azote recombiné N_2 est plus grande.

Un calcul analogue à celui du proche équilibre montre que l'état stationnaire est atteint au bout de temps τ_1 et τ_2 plus petits que dans le premier schéma (Figure 9).

Deux critiques peuvent être faites à ce calcul :

- La vitesse spécifique prise pour la réaction (III) ne tient pas compte de l'évolution de la température,
- La présence de l'ion N_2^+ a été négligée, or nous avons vu son rôle catalytique important.

Ces critiques sont justifiées, cependant nous n'avons pas voulu compliquer notre schéma réactionnel étant donné le peu de résultats concernant les réactions radiatives actuellement en notre possession.

III. Le déséquilibre thermique

Lorsque, dans un fluide multiple, les sous-systèmes sont à des températures différentes, le calcul d'équilibre classique doit être modifié ainsi que le calcul des temps chimiques.

Admettons par exemple que les électrons soient à une température T_e différente de la température T du reste du fluide, nous pourrions calculer les concentrations des différentes espèces du mélange dans le

⁶ R.A. Young, R.L. Sharpless, Chemiluminescent reactions involving atomic oxygen and nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 39, n° 4 (1963)

Euromech 47 sur "Chemical kinetics in shock tubes". 8-10 Avril 1974. Southampton.

(Document préparatoire à la communication présentée)

cas particulier du figeage thermique. Cependant, du point de vue macroscopique, apparait une ambiguïté car les résultats ne sont pas les mêmes suivant que l'on part de l'énergie interne ou de l'entropie pour définir l'équilibre.

Si l'on part de l'énergie interne on obtient la condition :

$$(T_e - T)dS_e + (\mu_{e^-} + \mu_{N^+} - \mu_N)dn_e + (\mu_{N_2} - 2\mu_N)dn_{N_2} = 0$$

d'où l'on déduit, pour l'équilibre chimique avec figeage thermique :

$$\begin{cases} dS_e = 0, & T_e - T \neq 0 \\ \mu_{e^-} + \mu_{N^+} - \mu_N = 0, & dn_e \neq 0 \\ \mu_{N_2} - 2\mu_N = 0, & dn_{N_2} \neq 0 \end{cases}$$

Les équations d'équilibre, qui font intervenir les températures T_e et T , s'écrivent :

$$\begin{aligned} 2 \ln p_N - \ln p_{N_2} &= \left((\mu_T^0)_{N_2} - 2(\mu_T^0)_N \right) / RT \\ RT_e \ln p_e + RT (\ln p_{N^+} - \ln p_N) &= (\mu_T^0)_N - (\mu_T^0)_{N^+} - (\mu_{T_e}^0)_{e^-} \end{aligned}$$

Si l'on part de l'entropie pour définir l'équilibre, on obtient la condition :

$$\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T} \right) dE_e - \left(\frac{\mu_{e^-}}{T_e} + \frac{\mu_{N^+} - \mu_N}{T} \right) dn_e - \left(\frac{\mu_{N_2} - 2\mu_N}{T} \right) dn_{N_2} = 0$$

et les conditions de figeage thermique deviennent :

$$\begin{aligned} dE_e &= 0, & T_e &\neq T \\ \frac{\mu_{e^-}}{T_e} + \frac{\mu_{N^+} - \mu_N}{T} &= 0, & dn_e &\neq 0 \\ \frac{\mu_{N_2} - 2\mu_N}{T} &= 0, & dn_{N_2} &\neq 0 \end{aligned}$$

Elles conduisent à des équations d'équilibre chimique différentes.

Une troisième possibilité, moins justifiée par la théorie macroscopique, consiste à écrire que la réaction $N_2=2N$ a lieu à la température T alors que $N=N^+ + e^-$ se produit à la température T_e (évolution notée *).

Nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les résultats obtenus pour $p=10$ Pa.

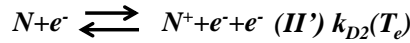
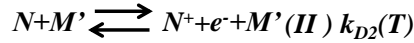
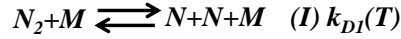
T	T_e	Hypothèses	X_N	X_{N_2}	X_{e^-}
4000	4000		$1,62 \cdot 10^{-1}$	$8,38 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
4000	6000	$dE_e=0$	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$8,38 \cdot 10^{-1}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$
4000	6000	$dS_e=0$	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$8,38 \cdot 10^{-1}$	$4,07 \cdot 10^{-4}$
4000	6000	(*)	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$8,38 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
6000	6000		$9,82 \cdot 10^{-1}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$

Tableau 1

(Document préparatoire à la communication présentée)

Nous considérons les hypothèses $dS_e=0$ et (*) comme les plus probables et nous pensons que l'hypothèse $dE_e=0$ est peu réaliste.

Les processus chimiques sont les suivants :



Les temps chimiques obtenus pour $p=10$ Pa, $T=4000$ K, $T_e=6000$ K et $dS_e=0$ sont :

$$\tau_1 = 1,8210^3 \text{ s}$$

$$\tau_2 = 8,0510^6 \text{ s}$$

On constate, comme cela était prévisible, une nette diminution de τ_2 par rapport au résultat obtenu à 4000 K avec le second processus réactionnel.

Remarques

1. Les temps chimiques calculés ici ne sont pas les plus petits que l'on puisse trouver. En effet, nous avons supposé que l'évolution eût lieu à masse volumique et température constantes. Or, si $J_{p,Q}$ désigne le produit des temps chimiques d'une évolution à P et Q constants, on vérifie les inégalités :

$$J_{s,\rho} < J_{s,p} < J_{T,p}$$

$$J_{s,\rho} < J_{T,\rho} < J_{T,p}$$

Le rapport entre $J_{s,\rho}$ et $J_{T,\rho}$ est égal à :

$$\frac{J_{s,\rho}}{J_{T,\rho}} = \frac{c_{vf}}{c_{ve}} < 1$$

rapport des chaleurs spécifiques, respectivement à volume constant du mélange figé et du mélange en équilibre.

Les temps chimiques calculés ici ne sont pas les plus petits que l'on puisse trouver. En effet,

2. La figure 10 donne le temps de relaxation de vibration de l'azote pour $p=10$ Pa. Il s'agit du temps de relaxation avec la translation des neutres.
Dans tous nos calculs nous n'avons pas tenu compte des interactions diverses qui peuvent avoir lieu entre la relaxation de vibration et la relaxation chimique.

(Document préparatoire à la communication présentée)

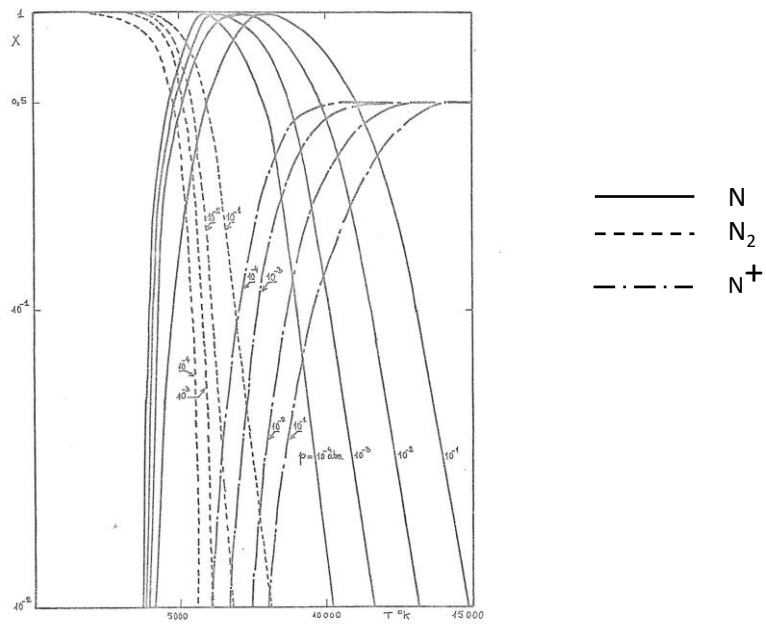


Fig. 1 Courbes représentant l'évolution de la fraction molaire de N, N₂ et N⁺ en fonction de la température pour différentes pressions

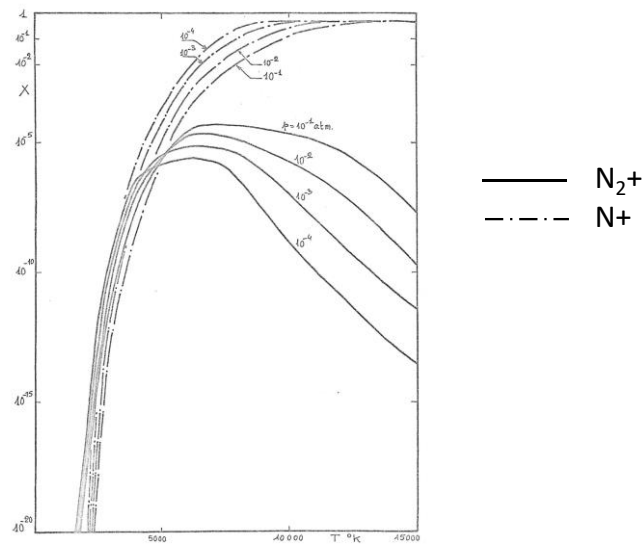


Fig. 2 Fractions molaires des ions N₂⁺ et N⁺ en fonction de la température pour différentes pressions

(Document préparatoire à la communication présentée)

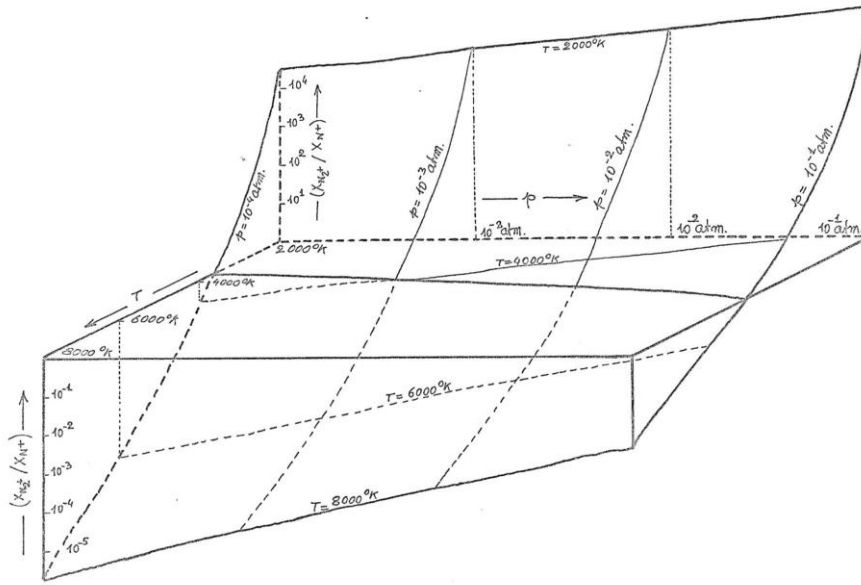


Fig. 3 Représentation 3D du rapport $X_{N_2^+} / X_{N^+}$ en fonction de p et T

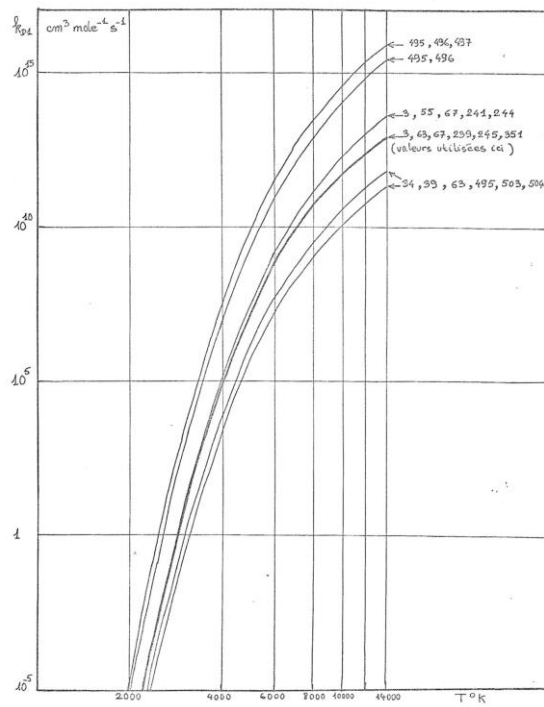


Fig. 4 Evolution de la vitesse spécifique de dissociation de l'azote en fonction de la température. Les numéros correspondent au recueil [Réf. 5]

(Document préparatoire à la communication présentée)

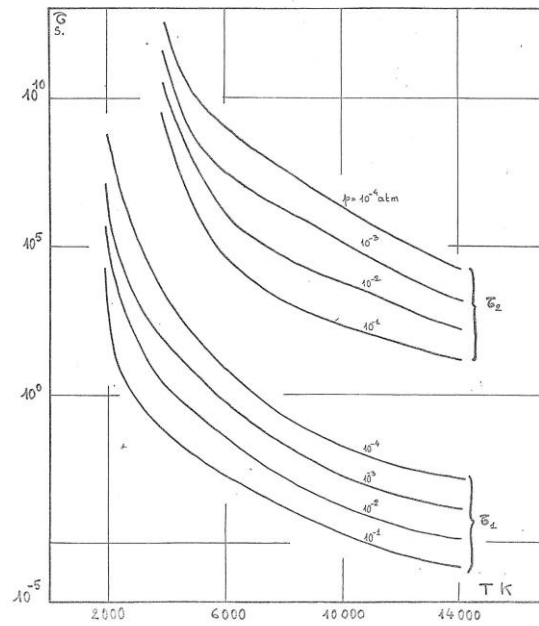


Fig. 5 Les temps chimiques τ_1 et τ_2 pour un mélange gazeux bi réactif de N, N₂, N⁺, e⁻.

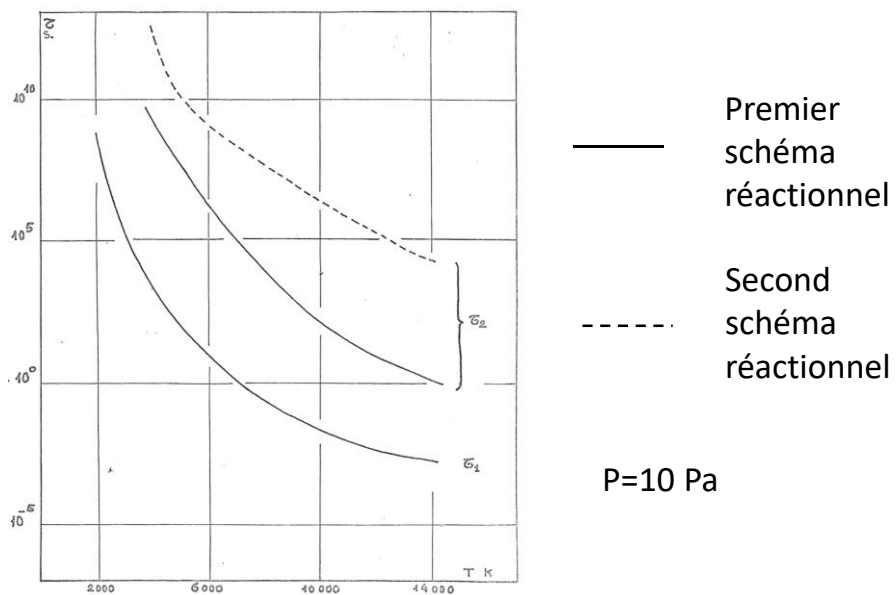


Fig. 6 Les temps chimiques τ_1 et τ_2 pour un mélange gazeux de N, N₂, N⁺, e⁻ dans le cas du second schéma tri réactif.

(Document préparatoire à la communication présentée)

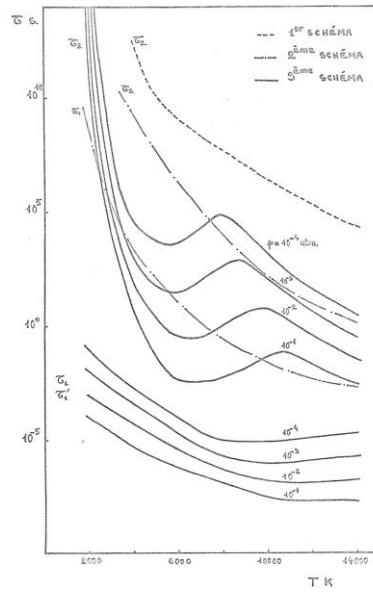


Fig. 7 Les temps chimiques τ_1 et τ_2 dans le cas du troisième schéma à cinq réactions chimiques

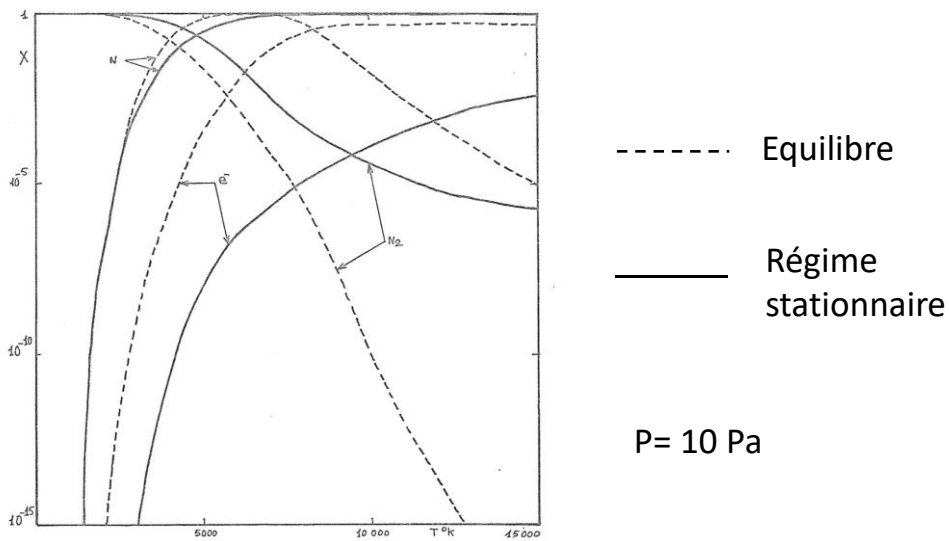


Fig. 8 Influence de la recombinaison radiative et de la désionisation radiative sur les concentrations

(Document préparatoire à la communication présentée)

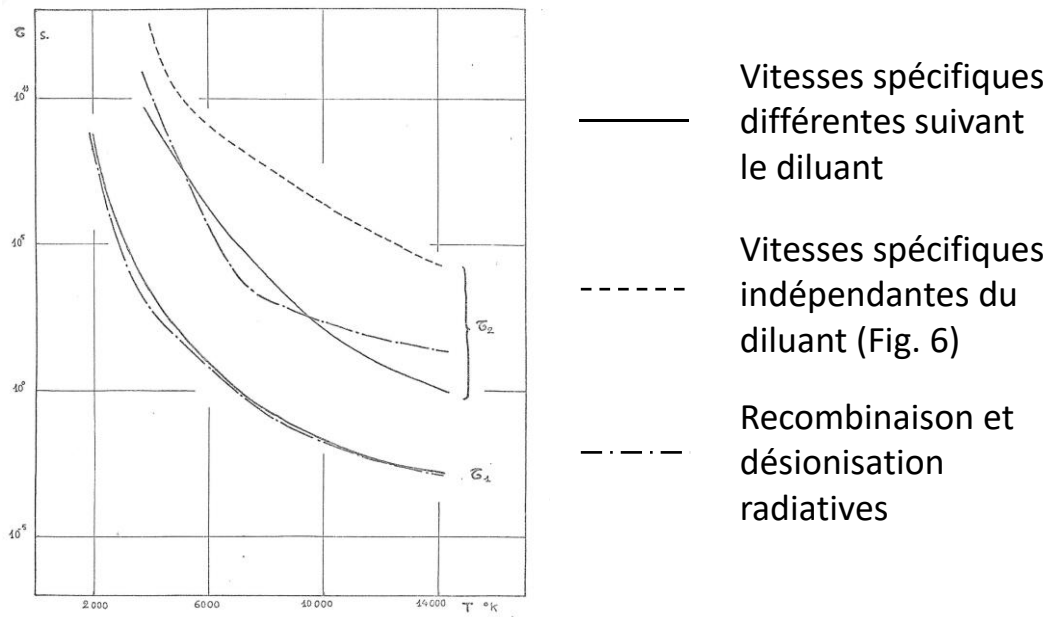


Fig. 9 Temps chimiques pour une pression de 10 Pa avec différentes hypothèses

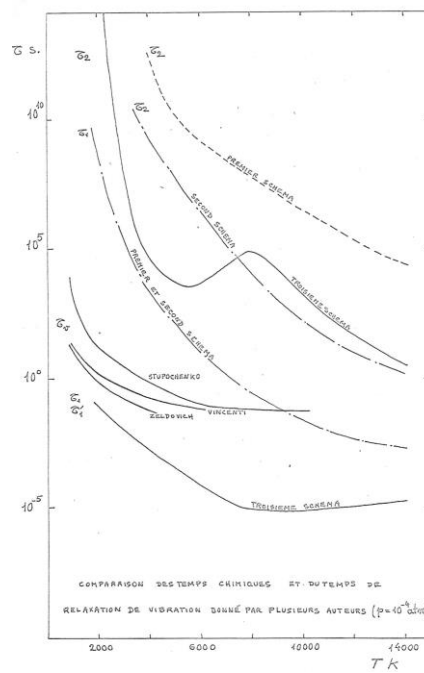


Fig. 10 Comparaison avec le temps de relaxation de vibration de l'azote pour $p=10$ Pa