



Étude théorique d'un plasma dans la phase de transition allumage/combustion d'un moteur à gaz

Andriniaina Harry Solo

► To cite this version:

Andriniaina Harry Solo. Étude théorique d'un plasma dans la phase de transition allumage/combustion d'un moteur à gaz. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30093 . tel-03098524

HAL Id: tel-03098524

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03098524>

Submitted on 5 Jan 2021

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Andriniaina HARRY SOLO

le jeudi 8 octobre 2020

Titre :

Étude théorique d'un plasma dans la phase de transition allumage/combustion
d'un moteur à gaz

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

Unité de recherche :

Laboratoire PLASma et Conversion d'Énergie – CNRS – UPS – INPT

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pierre FRETON, Professeur, Université Toulouse III

Jean-Jacques GONZALEZ, Directeur de Recherche au CNRS, Université Toulouse III

Jury :

Anne BOURDON, Directeur de Recherche au CNRS, LPP – Palaiseau, Rapporteur

Vincent RAT, Directeur de Recherche au CNRS, IRCER – Limoges, Rapporteur

Olivier EICHWALD, Professeur, Université Toulouse III, Examineur

Laurent FULCHERI, Directeur de Recherche, MINES ParisTech – Sophia Antipolis, Examineur

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Andriniaina HARRY SOLO

le jeudi 8 octobre 2020

Titre :

Étude théorique d'un plasma dans la phase de transition allumage/combustion
d'un moteur à gaz

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

Unité de recherche :

Laboratoire PLASma et Conversion d'Énergie – CNRS – UPS – INPT

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pierre FRETON, Professeur, Université Toulouse III

Jean-Jacques GONZALEZ, Directeur de Recherche au CNRS, Université Toulouse III

Jury :

Anne BOURDON, Directeur de Recherche au CNRS, LPP – Palaiseau, Rapporteur

Vincent RAT, Directeur de Recherche au CNRS, IRCER – Limoges, Rapporteur

Olivier EICHWALD, Professeur, Université Toulouse III, Examineur

Laurent FULCHERI, Directeur de Recherche, MINES ParisTech – Sophia Antipolis, Examineur

À mes parents,

À Athou,

À tous ceux qui me sont chers,

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Arc Electrique et Procédés Plasmas Thermiques (AEPPT) du Laboratoire PLAsma et Conversion d'Energie (LAPLACE) à Toulouse. Il n'aurait pu être mené sans le soutien et la participation de plusieurs personnes auxquelles je tiens à exprimer ma profonde gratitude.

En premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Pierre FRETON, Professeur à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, et Jean-Jacques GONZALEZ, Directeur de Recherche au CNRS. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir encadré et soutenu durant ces trois années de thèse. Par ailleurs, je les remercie grandement pour leur confiance, leur disponibilité et leur partage d'expérience qui m'ont permis d'avancer méthodiquement et consciencieusement à chacune des étapes de ce travail.

J'exprime également ma gratitude à Anne BOURDON, Directeur de Recherche au CNRS du Laboratoire de Physique des Plasmas - Palaiseau, et Vincent RAT, Directeur de Recherche au CNRS de l'Institut de Recherche sur les Céramiques - Limoges, d'avoir accepté de rapporter ce travail, et pour leurs suggestions très enrichissantes à l'amélioration de ce manuscrit. Merci à Laurent FULCHERI, Directeur de Recherche à l'école des Mines Paris Tech - Sophia Antipolis pour avoir examiné ma thèse, et Olivier EICHWALD, Professeur à l'Université Paul Sabatier - Toulouse pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury lors de la soutenance.

J'en profite pour adresser ma sympathie aux membres de l'équipe AEPPT, Pierre FORT pour les multiples petits services qu'il m'a rendus et Malyk BENMOUFFOK pour ses conseils ainsi que son soutien. Je tiens également à remercier les doctorants et stagiaires que j'ai pu côtoyer durant ces années : Jingjing, Francis, Nicolas, Mickael, Julien, Mustapha, Mathieu, Sébastien, Chloé, Vincent, Pauline,

Mes pensées et mes remerciements vont aussi vers les membres de ma famille à Madagascar en retour à l'encouragement, le soutien, et la confiance, qu'ils m'ont témoignés. Cela m'a été d'une aide précieuse pour l'accomplissement de ce projet de recherche.

Je souhaite aussi remercier mes anciens professeurs de l'École Supérieure Polytechnique d'Antananarivo (ESPA) à Madagascar, particulièrement Dannel RANDRIANARIVAO et Vonjy RAMAROTATOVO, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à tous mes compatriotes que j'ai eu le plaisir de fréquenter durant ces années en France : la famille RANARIJAONA (Zo Alain, Monica, Noa, Andy), Namps, Elisé, Tsanta, Anthony,

Etude théorique d'un plasma dans la phase de transition allumage/combustion d'un moteur à gaz.

Résumé

L'allumage par étincelle des moteurs thermiques, conduisant au déclenchement de la combustion, se caractérise par différents processus qui se produisent durant de courts instants (maximum quelques millisecondes). La connaissance et la maîtrise des phénomènes physico-chimiques qui interviennent sont des éléments clés permettant d'optimiser le système. Au moyen d'outils numériques, une description et une compréhension plus fine des mécanismes régissant le domaine peuvent être réalisées. Cette thèse s'inscrit dans cette problématique, et a pour objectif l'analyse de l'évolution des espèces d'un mélange stœchiométrique d'air-méthane en fonction des caractéristiques du milieu.

Les travaux réalisés s'articulent suivant trois étapes principales. La première étape concerne l'implémentation d'un outil de calcul de compositions chimiques et des propriétés thermodynamiques. La méthode est basée sur la loi d'action de masse et la résolution conduite sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, pour une pression ou une densité de masse donnée. Les différents termes correctifs (de Debye-Hückel et du viriel) permettant d'assimiler le gaz au fluide réel sont intégrés dans le système d'équations. La seconde étape est dédiée au développement d'un modèle 0D qui repose sur la résolution de l'équation de conservation des espèces. Cette approche permet l'étude de l'existence d'éventuels déséquilibres chimiques suivant différentes vitesses de refroidissement du milieu. La dernière étape est consacrée à la mise en place d'un modèle transitoire de couplage hydro-cinétique en 1D appliqué à l'allumage. Il est développé sur la base d'une géométrie cylindrique axisymétrique. Les résultats montrent des évolutions typiques de la température et de la propagation radiale de la pression. En fonction de ces paramètres, le comportement des espèces par rapport à l'équilibre est analysé et discuté. Les déséquilibres constatés, par le modèle de couplage pour certains choix de paramètres initiaux, ouvrent la voie au calcul direct des propriétés de base du plasma pour les travaux à venir.

Mots clés : allumage par étincelle, composition chimique, pression constante, densité de masse constante, air-CH₄, plasma en extinction.

Theoretical study of a plasma in the ignition/combustion transition phase of gas engine.

Summary

The spark ignition in thermal engines, leading to the initiation of combustion, is characterized by several processes that happen during short moments (maximum few milliseconds). The knowledge and control of the physicochemical phenomena involved are the key elements allowing to optimize the system. Using numerical tools, more detailed description and understanding of the mechanisms governing the medium can be investigated. This thesis is related to this topic and is focused to analyze the chemical species evolution of air-methane stoichiometric mixture according to the medium characteristics.

The work is based on three main stages. The first step concerns the development of tool which allows to calculate the chemical composition and thermodynamic properties. The method is based on mass action law and the resolution under the local thermodynamic equilibrium hypothesis for a given pressure or mass density. Corrective terms (of Debye-Hückel and virial) enabling to assimilate the gas to real fluid are integrated into the system of equations. The second step is devoted to the development of the 0D model which is based on the resolution of the species conservation equation. This approach allows to study the possible presence of departures from equilibrium according to various cooling rates of the medium. The last step concerns the implementation of a 1D transient hydro-kinetic coupling model applied to ignition. It is developed on an axisymmetric cylindrical geometry. The results show typical evolutions of temperature and radial propagations of pressure. Depending on these parameters, the species behavior is analyzed and discussed in comparison to equilibrium. The departures from equilibrium of the densities highlighted for some initial choices of parameters by the coupling model open the perspectives to the direct calculation of the plasma properties.

Keywords: spark ignition, chemical composition, constant pressure, constant mass density, air-CH₄, extinction of plasma.

Table des matières

Introduction	3
Chapitre I – Généralités et état de l’art.....	7
1. Généralités sur les moteurs à gaz.....	7
1.1. Allumage	7
1.2. Carburant et domaines d’utilisation des moteurs à gaz	9
1.3. Intérêts de l’étude sur les moteurs à gaz.....	11
2. État de l’art des moteurs à gaz.....	12
2.1. Caractéristiques de l’allumage par étincelle	14
2.2. Nature du gaz et propriétés utilisées dans les modèles.....	18
2.3. Espèces et réactions chimiques considérées dans les modèles.....	21
2.4. Equations et méthodes de résolution	22
2.5. Conditions initiales.....	24
2.6. Principaux résultats et observations	26
3. Synthèse du chapitre I.....	28
Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques	33
1. Equations et Méthodes.....	36
1.1. Fonctions de partition	36
1.1.a. Fonction de partition interne des atomes	36
1.1.b. Fonction de partition interne des molécules	37
1.2. Compositions chimiques.....	38
1.2.a. Choix des éléments et des espèces chimiques	39
1.2.b. Matrice de composition.....	40
1.2.c. Base chimique	40
1.2.d. Coefficient de réaction.....	41
1.2.e. Equations de conservation.....	41
1.2.f. Equation des densités hors base	45
1.2.g. Méthode numérique de résolution du système d’équations	45
1.3. Propriétés thermodynamiques.....	46
1.3.a. Densité de masse.....	46
1.3.b. Enthalpie.....	47
1.3.c. Capacité thermique à pression constante	47
1.3.d. Energie interne	48
1.3.e. Capacité spécifique à volume constant	48
1.4. Automatisation de l’outil.....	48
1.4.a. Données du NIST et de la JANAF.....	49

1.4.b. Fichier d'initialisation	50
2. Résultats et discussions	51
2.1. Cas à pression constante	51
2.1.a. Compositions chimiques	52
2.1.b. Propriétés thermodynamiques	58
2.2. Cas à densité de masse constante	63
2.2.a. Compositions chimiques	64
2.2.b. Propriétés thermodynamiques	67
3. Conclusion du chapitre II	69
Chapitre III – Cinétique chimique : Modèle 0D	73
1. Théorie de base	74
1.1. Schéma cinétique – Taux de réaction	74
1.2. Terme collisionnel-radiatif et Pas de temps	75
1.2.a. Terme collisionnel-radiatif	75
1.2.b. Pas de temps	76
1.3. Modèle 0D	78
1.3.a. Cas du modèle 0D à pression constante	79
1.3.b. Cas du modèle 0D à densité de masse constante	80
2. Résultats et discussions	80
2.1. Modèle 0D – $P = \text{constante}$. Validation de nos développements	80
2.2. Modèle 0D – $P = \text{constante}$. Application au mélange air-CH ₄ pour $\Phi = 1$	85
2.3. Modèle 0D – $\rho = \text{constant}$. Application au mélange air-CH ₄ pour $\Phi = 1$	91
3. Conclusion du chapitre III	95
Chapitre IV – Modèle 1D hydro-cinétique	99
1. Equations et Méthodes du modèle 1D	100
1.1. Equations	100
1.1.a. Equation de conservation de masse	101
1.1.b. Equation de conservation de la quantité de mouvement	101
1.1.c. Equation de conservation de l'énergie	101
1.1.d. Equation de conservation des espèces	102
1.1.e. Equations de couplage	102
1.2. Méthodes	103
1.2.a. Discrétisation de l'équation générale	104
1.2.b. Linéarisation du terme source	106
1.2.c. Discrétisation de l'équation de conservation des espèces	107
2. Coefficients de transport et Propriétés radiatives	108
2.1. Conductivité thermique	109

2.2.	<i>Conductivité électrique</i>	110
2.3.	<i>Viscosité</i>	111
2.4.	<i>Coefficient d'émission nette</i>	112
3.	Validation du modèle 1D – Cas d'un arc stabilisé par parois (P = constante)	113
3.1.	<i>Régime stationnaire</i>	114
3.2.	<i>Extinction de l'arc stabilisé par parois (modèle hydrodynamique)</i>	116
3.3.	<i>Couplage hydro-cinétique – cas de l'extinction de l'arc stabilisé par parois</i>	118
4.	Etude comparative du plasma d'air et du mélange air-CH₄ sur un modèle 1D hydrodynamique – P = constante	122
4.1.	<i>Résultats pour l'initialisation avec un profil radial de la température imposé</i>	123
4.2.	<i>Résultats en utilisant un profil initial de la température calculé avec I = 50A</i>	125
5.	Modèle hydro-cinétique en 1D - appliqué à l'allumage des moteurs	127
5.1.	<i>Conditions initiales</i>	128
5.2.	<i>Domaine de calcul et Conditions limites</i>	130
5.3.	<i>Résultats et Discussions</i>	132
5.3.a.	<i>Résultats des grandeurs thermodynamiques</i>	132
5.3.b.	<i>Résultats de la cinétique chimique</i>	138
6.	Conclusion du chapitre IV	143
	Conclusion générale	149
	Références	157
	Annexe 1 – Coefficients du viriel et effet des termes correctifs de la pression	III
	Annexe 2 – Schéma cinétique du mélange air-CH₄	VI
	Annexe 3 – Estimation du pas temporel des simulations impliquant la cinétique chimique	XI

Introduction

Introduction

Depuis l'arrivée des moteurs à combustion, les travaux de recherche axés sur leurs améliorations n'ont cessé d'évoluer. Ces travaux sont notamment motivés par la sortie des normes régissant les émissions de polluants et des gaz à effet de serre, mais aussi par la diminution des ressources d'énergie fossile. Ainsi, les études s'orientent principalement, sur la recherche de carburants de substitution et sur l'optimisation des procédés d'allumage permettant une combustion plus efficace afin d'obtenir une meilleure efficacité énergétique. Pour cela, la compréhension et la maîtrise des processus physico-chimiques qui se produisent au sein du moteur, s'avèrent essentielles.

Sous la thématique des moteurs à allumage par étincelle, nombreux sont les auteurs qui ont réalisé des études expérimentales afin de caractériser les mécanismes fondamentaux qui gouvernent le milieu pour différents types de gaz et mélanges gazeux [Alb, Ban, Hil, Lo, Mal.1, Zae]. Ces études expérimentales sont complétées par d'autres auteurs au moyen des travaux théoriques de modélisation [Akr, Ban, Ben.1, Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Ces simulations sont motivées par une meilleure connaissance de l'évolution spatio-temporelle des différentes grandeurs parfois difficiles à obtenir expérimentalement compte tenu de la durée très courte des phénomènes qui entrent en jeu et des difficultés de mise en œuvre de manière non intrusive.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de ces études théoriques sur l'allumage des moteurs par étincelle par le biais du développement de modèles. Notre objectif consiste en une meilleure connaissance et caractérisation du milieu par l'analyse de l'évolution des espèces chimiques au sein d'une configuration simplifiée de la chambre de combustion. Le gaz principalement étudié est un mélange air-méthane dont les proportions correspondent à la combustion complète. Pour la présentation des travaux réalisés, le manuscrit est scindé en quatre chapitres.

Le chapitre I présente quelques généralités sur les moteurs à combustion interne utilisant du gaz comme combustible. Un état de l'art sur les travaux expérimentaux et théoriques de la littérature, traitant spécifiquement des moteurs dont l'allumage se fait par l'intermédiaire d'une étincelle électrique, est exposé. Cette synthèse bibliographique, constituera une base à la réalisation de notre étude.

La simulation faisant intervenir un milieu gazeux, les propriétés du mélange air-CH₄ sont nécessaires. Le jeu des données disponibles dans la littérature étant incomplet, le chapitre II est consacré à la mise en place d'un outil de calcul de compositions chimiques et des propriétés thermodynamiques du plasma. Le développement du code s'appuie sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL), et permet un calcul en fonction d'une pression ou d'une densité

de masse donnée. La validation de l'outil est effectuée sur plusieurs gaz et mélanges de gaz plasmagènes impliquant les espèces chimiques en phase gazeuse mais aussi en phase condensée.

Le chapitre III est dédié à l'implémentation d'un modèle 0D transitoire de cinétique chimique. Il présente dans un premier temps la théorie pour la mise au point d'une simulation impliquant la cinétique des particules en présence. Les équations du modèle 0D, sous l'hypothèse d'un calcul à pression ou masse volumique constante sont présentées. Une confrontation des résultats pour un plasma de SF_6 à 1bar est réalisée afin de valider le code. Enfin, le mélange air- CH_4 est étudié pour les deux hypothèses de calcul.

Le chapitre IV est consacré à la mise en place d'un modèle transitoire en 1D de l'allumage par étincelle. Il s'agit de coupler le module de cinétique chimique utilisé dans le chapitre III avec les équations hydrodynamiques sur une géométrie cylindrique axisymétrique, en tenant compte des caractéristiques initiales de ces simulations. Après une présentation des équations et des méthodes de résolution, les données de base additionnelles nécessaires à la simulation sont exposées. Par la suite, nous validons le modèle hydro-cinétique sur le cas d'un arc stabilisé par parois pour un plasma de SF_6 en extinction à une pression de 1bar. Sur cette même configuration, à partir du modèle hydrodynamique pour une pression constante de 5bars, une étude comparative entre un plasma d'air et celui du mélange air- CH_4 en extinction est réalisée. Finalement, les résultats du mélange air-méthane sur le modèle hydro-cinétique en 1D appliqué à l'allumage sont présentés et analysés. Nous concluons sur l'importance des éventuels écarts à l'équilibre chimique qui pourraient se produire, en fonction de l'évolution du milieu.

Chapitre I – Généralités et état de l’art

Chapitre I – Généralités et état de l'art

La conception des moteurs à combustion interne remonte au début des années 1800 par Isaac de Rivaz connu pour ses études sur les moteurs et véhicules à vapeur [Mic.1]. En s'inspirant du pistolet de Volta, il utilise une étincelle électrique afin d'allumer le mélange gazeux contenu dans une chambre de combustion [Mic.1, Mic.2]. Le carburant utilisé à l'époque était du gaz d'éclairage issu de la distillation de la houille qu'il nommait « hydrogène carboné » [Mic.1, Mic.2, Eck]. D'autres inventeurs améliorent par la suite le fonctionnement de ces moteurs. Parmi les plus connus, on retrouve : - Etienne Lenoir (1860) qui avait créé des moteurs à allumage commandé à deux temps en se basant sur la technologie de la machine à vapeur - Beau de Rochas (1862) qui met au point le cycle des moteurs notamment à 4 temps que l'on utilise encore aujourd'hui dans la majorité des moteurs thermiques - Otto en 1967 qui réalise les moteurs à 4 temps suivant le cycle établi par Beau de Rochas [Mic.1, Eck, Hey] - enfin, Diesel (1892) qui développe des moteurs dont l'allumage se fait par la compression de l'air dans la chambre de combustion [Pou]. A partir de ces travaux, de nouvelles technologies ont été mises en œuvre au fil des années afin de les optimiser. De par ces avancées, l'utilisation des moteurs à combustion interne a pris de plus en plus d'ampleur jusqu'à aujourd'hui conduisant à une augmentation massive de la consommation des carburants et à une instabilité des coûts [Eia]. Le nombre croissant des moteurs conduit dans le même temps à des impacts néfastes sur l'environnement par les émissions de polluants (CO, CO₂, NO_x, etc.) et des gaz à effet de serre. Face à cette situation, les constructeurs s'orientent vers le développement de moteurs plus économes et vers des carburants alternatifs [Mam.2, Bel.4], tout en respectant les diverses normes et accords internationaux sur le rejet des gaz nocifs [Sdd]. La compréhension et la maîtrise des processus ainsi que des phénomènes liés à l'allumage s'avèrent alors nécessaires.

Ce chapitre présente en premier lieu quelques généralités sur les moteurs à combustion interne utilisant du gaz comme carburant. Une synthèse bibliographique des travaux (expérimentaux et théoriques) concernant l'allumage de ces moteurs par l'intermédiaire d'une étincelle électrique est par la suite exposée. Le chapitre se terminera par une conclusion.

1. Généralités sur les moteurs à gaz

1.1. Allumage

Les moteurs à combustion interne, utilisant du combustible gazeux, présentent une similarité de fonctionnement avec les moteurs thermiques conventionnels dont le carburant est de l'essence ou du diesel. Au sein de ces moteurs on distingue deux modes d'allumage, celui par compression et celui par allumage commandé.

- ***Moteur à allumage par compression :***

L'allumage, dans ce type de moteur, s'opère par une auto-inflammation du mélange de gaz dans la chambre de combustion. L'air initialement présent dans le cylindre est fortement comprimé afin d'obtenir une élévation suffisante de la température du comburant qui doit être supérieure au seuil d'inflammabilité du carburant utilisé. Le carburant est par la suite injecté sous forte pression dans la chambre de combustion. Au contact de l'air chaud durant cette phase de compression, il va s'enflammer spontanément, créant ainsi la combustion. Pour des gaz présentant une température d'inflammation élevée, une injection pilote notamment du gasoil à de faible quantité (<4% du carburant total injecté dans le cylindre) [Gup, Akl, Mag], ou un élément amplificateur d'allumage tel que le diméthyle éther [Kon] est nécessaire pour faciliter l'initiation de l'inflammation. Au début de l'utilisation des moteurs à allumage par compression (démarrage à froid), des dispositifs comme les bougies de préchauffage sont utilisés afin d'accroître la température de l'air dans la chambre de combustion et favoriser ainsi l'allumage.

- ***Moteur à allumage commandé :***

Différents types de système existent afin de permettre le déclenchement de l'inflammation du mélange air/carburant du moteur à allumage commandé. Parmi ces systèmes, on peut citer : les allumages par étincelle, par laser, par décharge couronne, par décharge nanoseconde ou encore l'allumage par jet de plasma [Bel.3, Gup, Zae, Ben.1]. Bien que le choix soit vaste et que certains de ces systèmes offrent des résultats satisfaisants en laboratoire notamment pour l'allumage des mélanges pauvres, quelques éléments bloquants tel que la nécessité d'une puissante alimentation électrique pour créer la décharge empêchent cependant leur production en industrie [Bel.3, Zae, Ma, Phu, Ter, Pan, Boh]. L'allumage par étincelle reste alors depuis plus d'un siècle le plus utilisé dans ce domaine. Généralement, l'inflammation du mélange gazeux à partir de ce système se fait sous l'action d'une étincelle issue d'une bougie dont les électrodes sont immergées dans la chambre de combustion. Etant donnée la tête de la bougie en contact direct avec le combustible et les divers phénomènes se produisant dans le cylindre (variation brusque de la température et de la pression, etc.), ce dispositif doit répondre à plusieurs critères pour éviter un raté d'allumage et apporter un fonctionnement optimal au moteur. Pour que la bougie possède une durée de vie optimale, elle doit résister à la corrosion provoquée par le carburant et l'explosion. Elle nécessite aussi d'avoir une bonne résistance à la pression et aux chocs thermiques. Une bonne conductivité thermique est également requise afin d'évacuer rapidement la chaleur aux bornes des électrodes pendant un cycle moteur pour prévenir d'éventuels allumages précoces des combustibles.

On recense actuellement une large gamme de bougies d'allumage qui se distinguent généralement par les matériaux et les formes des électrodes employés. Le choix dépend du domaine d'utilisation du moteur (moteurs standards, moteurs de compétition, etc.) et de la nature du carburant (essence ou gaz). Nous pouvons alors trouver des bougies d'allumage dont les électrodes sont conçues à partir de métaux précieux, d'autres qui possèdent de multiples électrodes de masse, certaines dont l'électrode centrale est en forme de pointe ou en V, ou encore des bougies munies d'effets autonettoyants qui permettent d'enlever les dépôts de carbone qui viennent entourer les électrodes lors de leur usage. Selon les constructeurs, il est recommandé de remplacer les bougies d'allumage au-delà d'un certain temps de fonctionnement afin de garantir la performance et l'efficacité du moteur. La figure I.1 présente quelques types de bougie d'allumage existant sur le marché.



Figure I.1 : Types de bougie d'allumage : bougie LaserLine LPG de NGK destinées aux moteurs à gaz, bougie NGK à gorge en V et bougie de compétition NGK. [Ngk]

1.2. Carburant et domaines d'utilisation des moteurs à gaz

La connaissance des caractéristiques du carburant est essentielle dans les moteurs à combustion interne. En effet, cela permet d'évaluer l'énergie nécessaire pour enflammer le mélange air/carburant, de prévenir des risques liés à l'utilisation des combustibles, ou encore de choisir les matériaux des composants du moteur qui seraient en contact avec le carburant et les produits de la combustion. L'une des propriétés importantes à connaître sur le combustible est sa sensibilité à l'auto-inflammation. Pour les carburants conventionnels, cette propriété se mesure par l'indice de cétane pour le gazole et l'indice d'octane pour l'essence. En considérant le gaz comme carburant, c'est l'indice de méthane qui a été introduit afin d'évaluer la résistance à la détonation du gaz [Che.1, Cou, Gup, Mag]. La détermination de cet indice est depuis quelques années régie par la norme ISO/TR 22302 : 2014 [Iso]. Il se calcule en se basant sur des valeurs de référence à la sensibilité d'explosion respectivement de l'hydrogène et du méthane. L'indice de méthane du gaz pur ou du mélange de gaz est prépondérant en fonction de sa résistance à la

détonation. Le tableau I.1 présente les indices de méthane de quelques gaz. Il est pratiquement possible d'obtenir une valeur d'indice de méthane en dehors de la gamme de celle attribuée au gaz de référence (0 pour l'hydrogène et 100 pour le méthane).

Tableau I.1 : Nombre de méthane (sensibilité à l'auto inflammation) de quelques combustibles [Che.1].

Gaz combustible	Nombre de méthane
Méthane	100
Hydrogène	0
Ethane	44
Propane	32
Butane	8
Monoxyde de carbone	62
Gaz d'égout (40% de CO₂)	140
Gaz de pétrole liquéfié (40% de butane)	25
Gaz naturel (Groningen)	89

En plus de la sensibilité des combustibles à l'auto-inflammation, il faut aussi avoir connaissance de leurs propriétés chimiques. En fait, certains gaz présentent une concentration suffisante de composés nuisibles tel que le sulfure d'hydrogène (H₂S) contenu dans le biogaz [Cou]. Ces composés peuvent détériorer les constituants du moteur en leurs contact et qui de plus sont nocifs à l'environnement. Au regard des diverses applications existantes [Dem, Gup, Mag, Gnv.1, Gnv.2] et des études menées sur les moteurs fonctionnant au gaz [Bel.3, Cho, Han.1, Kra.2, Mal.1, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae, Zen], le gaz naturel demeure le carburant le plus utilisé. Toutefois, des travaux de recherche axés sur d'autres gaz purs ou mélanges de gaz existent [Bel.4, Cha.2, Ebr, He, Kon, Ilh, Mam.2, Nag.1] afin d'améliorer les inconvénients du gaz naturel.

Le gaz naturel se trouve dans les profondeurs terrestres au même titre que le pétrole. C'est un mélange de gaz dont la composition chimique peut varier selon le lieu d'extraction. Généralement, le méthane constitue la proportion majoritaire du gaz naturel (environ 90%). Il comprend aussi une faible quantité d'autres types d'alcane notamment de l'éthane et du propane, de l'azote et d'autres gaz à l'état de trace [Che.1, Dem, Gup, Ilh]. Les principaux composants du gaz naturel accompagnés de leurs pourcentages volumiques moyens sont présentés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Composition chimique du gaz naturel [Dem].

Composants	Analyse typique (vol %)	Gamme (vol %)
Méthane	94.9	87.0 - 96.0
Ethane	2.5	1.8 – 5.1
Propane	0.2	0.1 – 1.5
Isobutane	0.03	0.01 – 0.3
n-Butane	0.03	0.01 – 0.3
Isopentane	0.01	Trace jusqu'à 0.14
n-Pentane	0.01	Trace jusqu'à 0.14
Hexane	0.01	Trace jusqu'à 0.06
Azote	1.6	1.3 – 5.6
Dioxyde de carbone	0.7	0.1 – 1.0
Oxygène	0.02	0.01 – 0.1
Hydrogène	Trace	Trace jusqu'à 0.02

Les moteurs à combustion interne fonctionnant au gaz recouvrent actuellement un large domaine d'applications [Dem, Ilh, Mag]. Ils sont considérés afin de réduire et voir même se substituer à l'utilisation des moteurs à combustion interne à essence ou au diesel pour des raisons écologiques et économiques. On retrouve les moteurs à gaz dans les installations sur site principalement pour la production d'énergie électrique à partir des groupes électrogènes, l'entraînement des pompes, des compresseurs ou des ventilateurs par des groupes de servitude, ou encore dans les systèmes de cogénération produisant à la fois de l'électricité et de la chaleur [Mag]. Depuis plus d'une décennie, l'essor des véhicules (bus, voitures légères, voitures utilitaires, etc.) roulant au gaz ne cessent aussi d'augmenter [Gnv.1, Gnv.2].

1.3. Intérêts de l'étude sur les moteurs à gaz

Face aux règlements de plus en plus stricts associés aux émissions de polluants et des gaz à effets de serre des moteurs à combustion, ainsi qu'à la diminution progressive des ressources pétrolières, la recherche de nouvelles sources alternatives d'énergie se développe massivement. Bien que les moteurs alimentés par les carburants conventionnels dominent le marché, d'autres types de moteur commencent cependant à prendre place (moteur électrique, moteur hybride, moteur à bicarburant, etc.). Parmi ces moteurs se trouvent ceux utilisant du gaz comme carburant. D'après les travaux de la littérature [Cho, Bel.4, Maa.2, Zen], les moteurs à gaz notamment au gaz naturel ou au gaz naturel mélangé avec d'autres gaz sont prometteurs afin de

répondre aux contraintes que subissent les moteurs à essence ou diesel. Ils offrent même des avantages supplémentaires par rapport à ces moteurs thermiques utilisant des combustibles fossiles. Comme avantages, on peut citer :

- Ressource de gaz abondante [Che.1, Dem, Gup] dont le plus grand gisement répertorié a été estimé pouvoir à lui seul subvenir aux besoins pendant plus de 2 siècles [Dem].
- Combustible inodore à l'état naturel et plus léger que l'air lui permettant une grande vitesse de dispersion [Che.1].
- Température d'auto-inflammation élevée du combustible qui minimise les risques lors de son usage [Che.1].
- Mélanges de gaz possibles permettant d'améliorer l'indice de méthane, et accroître ainsi la performance et l'efficacité thermique du moteur [Bel.4, Cho, Gup, He, Sim].
- Faible taux d'émission de polluants [Bel.4, Che.1, Dem, Gup, Mag, Sim].
- Possibilité de fonctionnement en mélange pauvre pour une réduction significative d'émission de polluants et l'accroissement de l'économie en carburant [Bel.4, Che.1, Cho].

Les moteurs à gaz disposent néanmoins de quelques inconvénients qui limitent leurs exploitations et les empêchent d'obtenir les performances acquises jusqu'à aujourd'hui dans les moteurs utilisant les carburants conventionnels. Ces obstacles résident particulièrement au niveau de l'allumage avec une nécessité de déposer une énergie plus importante afin d'initier l'inflammation, ou encore l'existence d'une vitesse de combustion lente qui affecte l'efficacité du moteur et qui peut provoquer la présence de gaz imbrulés [Che.1, Gup, Nag.1].

Bien qu'il y ait des blocages qui retardent l'utilisation des moteurs à gaz, les divers avantages qu'ils fournissent suscitent tout de même l'intérêt des chercheurs à lever les barrières concernant ces problèmes. L'objectif étant toujours d'améliorer les performances du moteur pour une consommation de carburant optimale, et de respecter les normes environnementales imposées qui s'appliquent aux moteurs à combustion.

2. État de l'art des moteurs à gaz

Rappelons que les premiers moteurs à combustion interne étaient ceux alimentés à l'hydrogène carboné [Mic.1, Mic.2, Eck]. L'utilisation des combustibles gazeux dans les moteurs thermiques n'est pas alors une nouvelle découverte, mais une continuité et approfondissement des recherches initiées il y a plus d'un siècle. Les études relatives aux moteurs à gaz peuvent se découper en diverses thématiques que cela soit au niveau des expériences ou des modèles. La majeure partie se concentrent cependant autour de l'allumage et de ses constituants afin d'aider à s'affranchir des difficultés lors de l'allumage, à améliorer la

performance du moteur, à réduire les émissions de polluants et à diminuer la consommation de carburant. Ainsi, il existe des travaux qui se consacrent à la compréhension des propriétés des combustibles [Bel.4, Gup, Lia], à la recherche de carburants adéquats pour le moteur (gaz ou mélange de gaz) [Cha.2, Han.2, He, Kon, Nag.1, Sim], ainsi qu'à la richesse optimale du mélange air/carburant [Ein, Mal.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. D'autres études se penchent sur les technologies utilisées pour permettre l'initiation de l'étincelle [Bel.3, Boh, Han.1, Ma, Mal.1, Phu, Ter], ou encore sur la caractérisation des phénomènes qui se produisent durant la phase d'allumage (évolution des variables électriques, de la température, de la pression, des espèces chimiques, etc.) [Alb, Ban, Ben.1, Eki, Han.1, Han.2, Hil, Kra.2, Mal.1, Ref.1, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons particulièrement à l'étude du plasma dans la phase de transition de l'allumage/combustion initiée à partir de l'étincelle de la bougie.

Parmi les travaux précurseurs de l'allumage par étincelle dans la littérature se trouvent ceux de Rudolf Maly et al [Alb, Hil, Mal.1]. De nombreuses informations relatives aux différentes phases de l'allumage y sont présentées, ce qui classe leurs ouvrages dans les références les plus considérées dans ce domaine. A partir des expérimentations réalisées généralement sur des configurations simplifiées, ils ont effectué diverses études paramétriques portant sur la variation de la richesse du mélange [Mal.1], sur la modification de la géométrie ou de la distance inter-électrodes [Hil], sur la recherche du système d'allumage approprié qui permet d'appliquer une énergie optimale dans le milieu pour enflammer le mélange gazeux [Hil, Mal.1], ou bien sur le changement de la pression de remplissage du dispositif expérimental [Alb, Mal.1], etc. Ces cas tests ont été mis en pratique par ces auteurs dans l'intérêt d'une meilleure connaissance des principes et des propriétés de base de l'allumage par étincelle. Les résultats issus de ces travaux leurs ont permis de faire une description des phénomènes se produisant durant la phase de l'étincelle, d'en déduire l'efficacité énergétique dans chacune de ces phases, de relever les caractéristiques électriques en fonction du temps, ou encore de mesurer et déterminer les paramètres du plasma pendant la phase de décharge (température, pression, densités électroniques, etc.). Depuis les travaux pionniers de Maly et al, les recherches effectuées sur l'allumage par étincelle ont continué. Ainsi les études expérimentales et les modélisations se sont multipliées [Akr, Ban, Ben.1, Ben.2, Bor.1, Eki, Kra.2, Ref.1, See, She, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. La motivation de ces études résulte essentiellement d'une méconnaissance précise des processus physico-chimiques présents lors du dépôt de la décharge électrique jusqu'à la combustion. Sur ces nombreux travaux de la littérature, nous allons en considérer quelques-uns qui ont retenu notre attention. De manière générale, ils sont basés sur de la modélisation magnétohydro-

dynamique (MHD) et hydro-cinétique. Les simulations ont été réalisées sous une configuration cylindrique bidimensionnelle et axisymétrique [Ben.1, Kra.2, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Les géométries utilisées étaient simplifiées en donnant aux électrodes une forme de type pointe-pointe. Notons toutefois les travaux de Benmouffok qui avait effectué une étude de la décharge sur un modèle en 3D avec une géométrie basée sur la forme réelle des électrodes d'une bougie d'allumage [Ben.1]. Ces travaux nous apporteront d'amples informations pour la réalisation de notre étude. Nous passerons alors en revue la nature du gaz ainsi que les propriétés de base utilisées par les auteurs, le nombre d'espèces et réactions chimiques considérés pour le cas du couplage de la cinétique chimique avec l'hydrodynamique, les équations qui ont été utilisées, ainsi que les méthodes de résolution, les conditions initiales considérées, ainsi que les principaux résultats et observations. Avant d'entrer dans ces détails, intéressons-nous tout d'abord aux différents phénomènes qui caractérisent l'allumage initié par l'étincelle d'une bougie.

2.1. Caractéristiques de l'allumage par étincelle

L'allumage est globalement la combinaison de plusieurs étapes qui conduisent à l'inflammation du mélange air/combustible et permet au final de déclencher la combustion. D'après Maly et al dans leurs travaux relatifs à l'allumage par étincelle, appliquée à un mélange air-CH₄ [Alb, Hil, Mal.1], celui-ci peut être décrit suivant quatre phases distinctes différenciées par les divers phénomènes qui interviennent. La figure I.2 illustre les temps caractéristiques de chacune de ces phases, accompagnées par les courbes représentatives de l'évolution du courant et de la tension [Mal.1]. Selon les auteurs, les valeurs présentées peuvent varier suivant les paramètres du système étudié tels que la nature du gaz, ou la géométrie des électrodes.

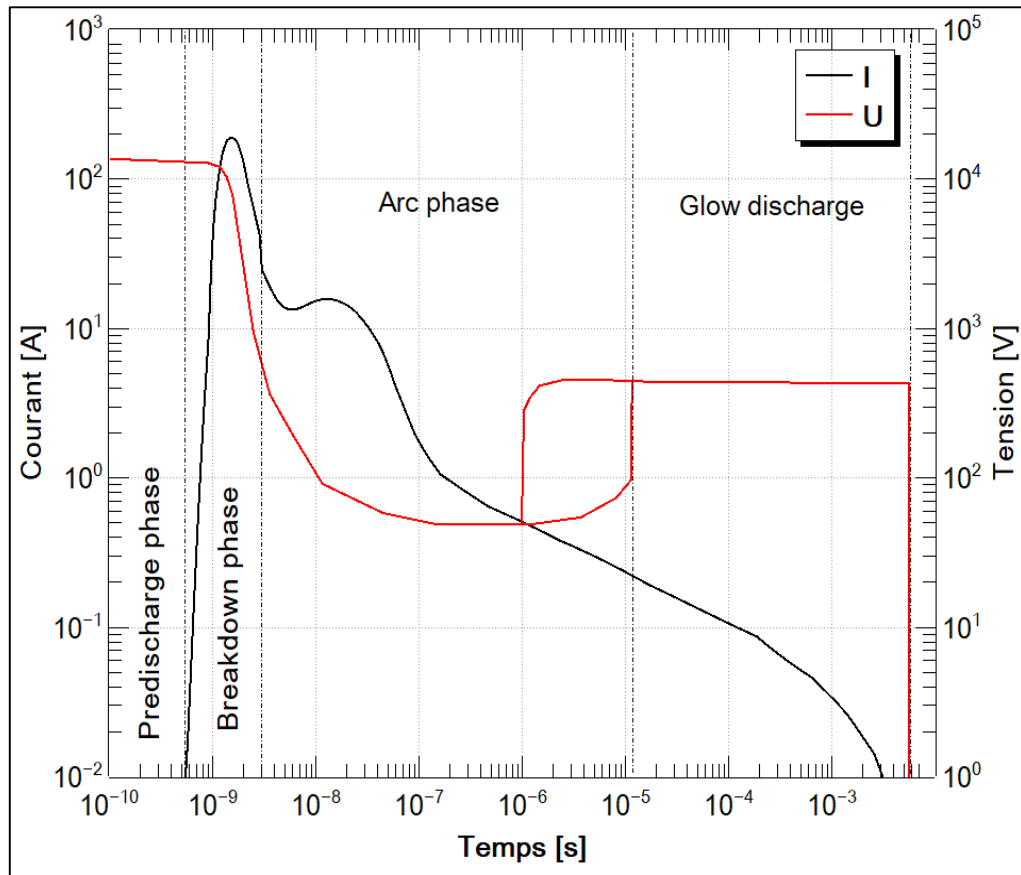


Figure I.2 : Courbes caractéristiques du courant et de la tension durant l'allumage [Mal.1].

- **Phase de pré claquage ou pré décharge :**

La phase de pré claquage est la première étape permettant à un milieu gazeux, électriquement neutre, de devenir conducteur sous l'action d'un champ électrique suffisamment élevé entre deux électrodes. En fait, le champ électrique va fournir de l'énergie aux électrons disponibles dans le milieu, qui vont par la suite s'accélérer. Par conséquent, des collisions entre particules se produisent, conduisant à la formation d'autres électrons et d'espèces ionisées. Le processus se répète ainsi de suite par l'intermédiaire des nouvelles espèces qui ont été créées et accroît le nombre des électrons. Ce phénomène de multiplication des électrons est connu sous le nom d'avalanche électronique.

La durée de la phase de pré claquage est très courte (inférieure à la nanoseconde) comme nous pouvons le voir sur la figure I.2. Afin qu'un canal ionisé puisse se former entre les électrodes sur ces échelles de temps, les électrons et les ions devront alors se propager le plus rapidement possible pour effectuer une jonction des électrodes. Cependant, seuls les électrons sont considérés en mouvement à ces instants. Cette différence de vitesse entre les électrons et les ions va alors induire une zone de charge d'espace représentant un dipôle. Ainsi, un champ électrique supplémentaire, généré par le dipôle, mais de sens opposée à celui produit par les électrodes

apparaît [Ben.1]. Dans ce cas, la propagation des électrons (streamer) se réalise dans un premier temps vers la cathode. En raison de la présence d'un champ électrique intense, au contact de la tête du streamer avec la cathode, et la forte ionisation des espèces dans cette zone, un bombardement ionique qui détache et accélère les électrons en direction de l'anode surgit [Ben.1]. Dès lors, le passage du courant entre les électrodes devient possible. D'après le critère de Meek, la condition pour que l'avalanche électronique puisse conduire à la propagation d'un streamer est que la génération du nombre d'électrons soit supérieure à 10^8 électrons/cm³ [Mee].

- Phase de claquage ou breakdown :

La phase de claquage entre en jeu suite à l'établissement d'un pont conducteur entre les électrodes permettant le passage du courant. Cette phase ne dure que quelques nanosecondes, mais est caractérisée par différents processus qui se manifestent simultanément. Il y a l'intensité du courant qui augmente brusquement de quelques milliampères à une centaine d'ampères (Figure I.2). Au contraire, la tension ainsi que le champ électrique dans l'espace inter-électrodes chute rapidement respectivement à des valeurs de l'ordre de plusieurs centaines de volts et 1kV/cm [Hil]. Associé à cela, un transfert efficace d'énergie par collision se développe lors du passage du courant dans le canal conducteur correspondant aux diamètres du streamer. Cela conduit à un degré d'ionisation élevé et à une augmentation massive de la température comprise entre 40 000K et 60 000K selon les travaux de la littérature [Ben.2, Hil, Mal.1, She]. Les particules lourdes sont alors entièrement dissociées et ionisées. En raison de l'élévation extrêmement rapide de la température du gaz à l'intérieur du canal, la pression augmente aussi brusquement à plusieurs centaines de bar [Hil, Mal.1]. Ainsi, une onde de choc intense se crée et se propage radialement à très grande vitesse entraînant le développement du canal. Durant l'expansion, le canal se refroidit progressivement et tend à réaliser un équilibre thermique entre les électrons et les espèces lourdes. Ainsi, la phase d'arc s'enclenche et le milieu peut être assimilé à un plasma à l'équilibre thermodynamique local [Ben.1, Hil, Mal.1, See]. D'après Maly et al, la phase de claquage se termine lorsque la tension de l'allumage chute en dessous de 10% de sa valeur initiale. Autrement dit, cela se traduit physiquement par le moment à partir duquel il existe un point chaud sur la cathode (spot cathodique) et que la décharge se transforme en arc [Hil].

- Phase d'arc :

Le commencement de la phase d'arc résulte du passage du courant entre les électrodes pendant une durée suffisante qui permet d'obtenir la formation des spots cathodiques et ainsi l'apparition d'un plasma. Selon les caractéristiques des cas étudiés tels que le système d'allumage, la pression du milieu, ou encore la nature du gaz dans lequel l'allumage est réalisée,

le courant maximal mesuré après le claquage peut varier de plusieurs dizaines [Hil, Zae] à des centaines d'ampères [Alb, Bor.1]. La valeur du courant diminue par la suite progressivement jusqu'à une centaine de milliampères. Dans la phase d'arc, étant donnée la conductivité du milieu, la tension est très faible ($<100V$). Par exemple, Maly et al [Hil] avait trouvé une tension d'arc d'environ 50V dans le cas de l'air à la pression atmosphérique et une distance inter-électrodes de 1mm.

Compte tenu de la température élevée des spots cathodiques qui constituent les sources du plasma d'arc, il se produit une évaporation du matériau de la cathode qui provoque son érosion. Le contact permanent de l'arc avec les électrodes engendre des pertes d'énergie considérables par conduction thermique. Malgré cela, les valeurs de la densité électronique et de la température issues de la phase de claquage dans la zone d'arc sont limitées. Respectivement, elles sont de l'ordre de 10^{17} électrons/cm³ [Hil] et d'environ 6 000K selon Maly et al [Hil, Mal.1]. A partir de là, l'arc s'expande plus par conduction thermique et diffusion de masse que par convection initiée par l'onde de choc dans la phase de claquage. Ces différents processus durent au maximum quelques microsecondes [Ben.1, Hil, Zae].

- Phase de décharge lumineuse ou glow décharge :

La décharge lumineuse est la phase finale de l'étincelle. La transition vers cette phase se produit généralement lorsque la cathode se refroidit et que l'énergie issue de la source d'alimentation continue de décroître. Le courant a une valeur très faible de l'ordre du milliampère (Figure I.2). Etant donné que le plasma n'est plus suffisamment conducteur, la tension va à son tour remonter pour atteindre quelques centaines de volts [Mal.1], voir même le kilovolt [Ben.2] en fonction de la vitesse d'écoulement. Au cours de cette phase, la température du canal diminue de plus en plus et atteint une valeur d'équilibre de 3 000K [Mal.1]. La formation des radicaux est ainsi favorisée, et la densité électronique devient pratiquement négligeable devant celle des atomes et des molécules. Les conditions sont dans ce cas remplies pour que la cinétique chimique de combustion se déclenche [Zae]. La phase de décharge lumineuse est la plus longue du processus de l'étincelle. Elle peut durer de quelques microsecondes à la milliseconde suivant le système d'allumage.

Le tableau I.3 résume les propriétés électriques (courant et tension) et les propriétés du plasma (température et densité électronique) de chacune des phases de l'étincelle déterminées par Maly et al [Hil]. D'autres informations concernant la phase d'étincelle ainsi que les caractéristiques de leurs études peuvent aussi être trouvées dans les travaux qu'ils ont publiés [Alb, Hil, Mal.1].

Tableau I.3 : Principales caractéristiques de chacune des phases de l'étincelle par Maly et al [Hil].

	Pré décharge	Claquage	Arc	Glow
Courant	<mA	100 ^{aine} A	10 ^{aine} A	< 100 ^{aine} mA
Tension	~10kV	100 ^{aine} V	100V	400V
Température	-	60 000K	6 000K	3 000K
Densité électronique	< 10 ¹⁵ e ⁻ /cm ³	10 ¹⁹ e ⁻ /cm ³	10 ¹⁷ e ⁻ /cm ³	~10 ¹⁴ e ⁻ /cm ³

2.2. Nature du gaz et propriétés utilisées dans les modèles

Afin qu'une étincelle soit générée aux bornes des électrodes de la bougie d'allumage, le milieu doit être conducteur, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, pour permettre le passage du courant électrique. Lors de l'établissement du courant entre les électrodes, les propriétés électriques (courant et tension), ainsi que les propriétés physiques et chimiques (température, pression, concentrations des espèces, etc.) du milieu présentent des variations temporelles [Hil, Mal.1, She]. Cependant, ce milieu gazeux ainsi constitué, peut être considéré comme étant un plasma thermique. Pour représenter ce plasma en écoulement dans les modèles, la connaissance préalable des propriétés du gaz ou du mélange de gaz est nécessaire. Ces données se présentent habituellement en fonction de la température et de la pression [And.1, And.3, Bou, Col.1, God.1, Teu.2], et parfois de la masse volumique [And.2, Živ]. Il a été montré dans la littérature que les propriétés des gaz plasmagènes évoluaient de manières différentes suivant la valeur de la pression et de la masse volumique, leurs natures et les proportions des gaz dans les mélanges [And.1, And.2, And.3, And.4, Aub.1, Bau, Bil, Bou, Col.1, God.1, Teu.2, Živ]. La figure I.3 illustre les conductivités thermiques de l'air et du mélange air-propane à la stœchiométrie pour une pression de 1bar et 8bars [Ben.1]. On peut voir que les conductivités thermiques du mélange air-propane sont majoritairement prépondérantes par rapport à celles de l'air pur pour des températures inférieures à 5 000K et supérieures à 10 000K. Lors de l'augmentation de la pression, les pics tendent à se déplacer vers des températures supérieures. Les travaux de la littérature sur l'établissement de ces banques ont pu montrer que la prise en compte ou non d'une espèce en phase condensée pouvait aussi modifier le comportement des propriétés [And.4, Cab, Gle.4, God.1]. Le choix des espèces, et la prise en compte des bonnes proportions, des bonnes pressions et températures sont donc primordiaux lors de la mise en place d'un modèle. Il est essentiel de « caler » autant que possible les propriétés du gaz utilisées dans les simulations avec les conditions réelles.

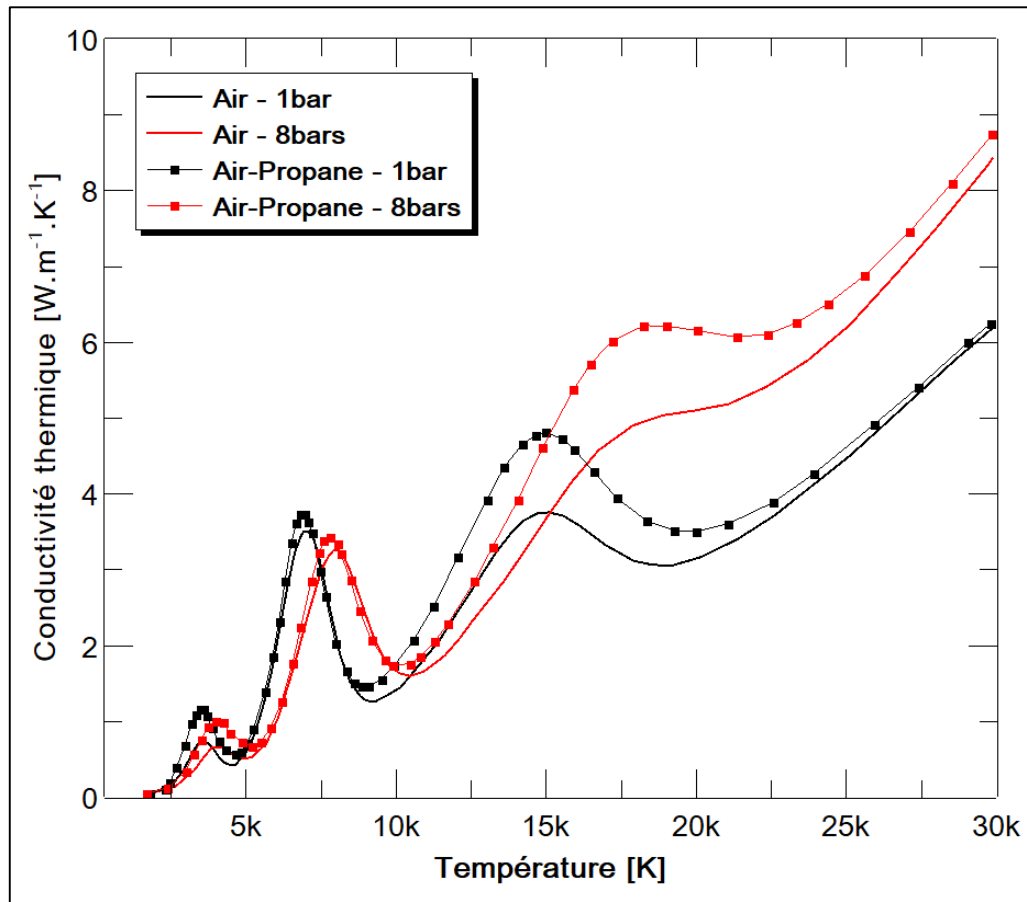


Figure I.3 : Conductivités thermiques de l'air et du mélange air-propane à la stœchiométrie.
 $P = 1\text{bar}$ et 8bars [Ben.1].

Dans les simulations de l'allumage des moteurs à combustion, le milieu gazeux est régulièrement représenté par un mélange air-carburant [Ban, Ben.1, Kra.2, Ref.1, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae], mais il existe aussi des travaux qui utilisent de l'air pur [Akr, Ban, Eki]. Les proportions du mélange dans ces études peuvent correspondre soit à celle de la stœchiométrie qui permet théoriquement d'obtenir une combustion complète (richesse $\Phi = 1$), soit à un mélange pauvre ($\Phi < 1$), ou à un mélange riche ($\Phi > 1$) selon que le carburant est respectivement en défaut ou en excès par rapport à la stœchiométrie [Zae]. Le tableau I.4 illustre, pour quelques auteurs, le type de gaz ainsi que les caractéristiques des propriétés considérées dans leurs modèles. On peut remarquer dans ce tableau que de manière générale, le milieu gazeux et les propriétés qui ont été envisagées pour les modèles ne sont pas en adéquation. Les propriétés et coefficients de transport de l'air pur ont été utilisés par les auteurs alors que celles d'un mélange d'air et de méthane seraient souhaitables. Pour le cas des propriétés radiatives, soit ils ont opté pour l'utilisation d'une approximation semi-classique pour la détermination de ces grandeurs [Kra.2, Thi.1, Thi.2, Thi.3], soit les propriétés ont été négligées [Zae]. On voit bien ici par ce tableau I.4 que l'une des contraintes de la modélisation est de trouver les données du gaz

relatives aux conditions de la simulation (proportions du mélange, gamme de température ou de pression). Par l'absence de ces données, le choix s'oriente en l'utilisation de certaines hypothèses dont l'application des lois de mélange [Ban] qui restent peu appropriées surtout aux gaz réactifs, ou simplement en considérant que la proportion de l'additif gazeux dans le mélange est en faible quantité. Lorsque le méthane est considéré, sa proportion par rapport à l'air varie entre 5 et 10% [Han.1, Kra.2, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae].

Tableau I.4 : Types de gaz et caractéristiques des propriétés associées prises en compte par les auteurs dans leur modèle.

Auteurs	Type de gaz	Propriétés
Kravchick et al [Kra.2]	Air – CH ₄ (environ 5% de CH ₄)	- Propriétés thermodynamiques et de transport déterminées en utilisant des espèces azotées et oxygénées. - Propriétés radiatives évaluées à partir d'une approximation semi-classique de la littérature [Yos]. - Gamme de température et de pression non fournies.
Thiele et al [Thi.1, Thi.2, Thi.3]	Air – CH ₄ ($\Phi = 0.8$ et 1)	- Coefficients de transport de l'air issus de la littérature ($1\,000 < T[K] < 30\,000$ et $P = 1, 3, 10, 30\text{atm}$) [Yos]. - Propriétés thermodynamiques calculées par des lois [Thi.1], et propriétés radiatives évaluées à partir d'une approximation semi-classique de la littérature [Yos]. Type de gaz, gammes de température et de pression non précisées.
Zaepffel [Zae]	Air – CH ₄ (environ 10% de CH ₄)	- Propriétés thermodynamiques et coefficients de transport de l'air. - $300 < T[K] < 30\,000$. - $P = 1, 5, 10\text{bars}$ excepté pour la chaleur spécifique à pression constante C_p qui n'est qu'à une pression de 1bar.
Benmouffok [Ben.1]	Air et Air – Propane à la stœchiométrie	- Propriétés thermodynamiques, coefficients de transport et coefficients d'émission nette ($R_p = 0.2\text{mm}$) conformes au type de gaz utilisé (air ou un mélange d'air et de propane à la stœchiométrie). - $300 < T[K] < 60\,000$. - $P = 1, 32, 100, 200, 400\text{ bars}$.

2.3. Espèces et réactions chimiques considérées dans les modèles

Le gaz plasmagène où s'établit l'étincelle de l'allumage se compose de plusieurs types d'espèces chimiques. L'énergie appliquée dans le milieu permet à ces espèces de se mouvoir et d'engendrer ainsi des collisions entre elles afin de réaliser les mécanismes de création et de disparition. Dans les travaux de simulation, ces interactions entre les espèces sont notamment représentées par les réactions chimiques. La construction du schéma réactionnel comportant les diverses réactions chimiques qui vont décrire les processus d'évolution des espèces repose principalement sur les caractéristiques de l'environnement d'étude tels que le type de gaz ou l'intervalle de la température. Le schéma réactionnel est dans ce cas une donnée variable selon l'étude. De plus, d'après ce que nous savons, il n'existe pas de schéma réactionnel unique. Ainsi, pour un gaz ou mélange de gaz donné, il est possible de trouver un schéma réactionnel comportant des espèces similaires, mais avec des réactions chimiques différentes.

Les caractéristiques du schéma réactionnel considéré par les auteurs dans leurs travaux d'allumage par étincelle sont résumées dans le tableau I.5. Les réactions chimiques et les paramètres associés (taux de réaction) qu'ils ont utilisés proviennent tous de la littérature.

Tableau I.5 : Caractéristiques du schéma réactionnel utilisé par les auteurs dans leurs travaux.

Auteurs	Milieu	N.b d'espèces et réactions	Remarques
Kravchick et al [Kra.2]	Air – CH ₄	- 29 espèces - 97 réactions	Schéma cinétique comprenant un mécanisme amélioré d'oxydation du méthane destiné à l'allumage, ainsi que des mécanismes de dissociation et d'ionisation de l'air.
Thiele et al [Thi.1, Thi.2, Thi.3]	Air – CH ₄	2 cas considérés <i>1^{er} cas</i> : 35 espèces et 288 réactions. <i>2^{ème} cas</i> : 23 espèces et 118 réactions.	Mécanismes réactionnels détaillés pour l'oxydation des hydrocarbures.
Zaepffel [Zae]	Air – CH ₄	- 17 espèces - 35 réactions	Schéma cinétique réduit sans espèces ionisées.
Benmouffok [Ben.1]	Air – C ₃ H ₈	- 41 espèces - 186 réactions	Schéma cinétique d'un mélange CHON (molécules, ions moléculaires, atomes et ions atomiques jusqu'à deux fois ionisées).

Les constantes de temps d'évolution de ces réactions chimiques permettent d'estimer le pas temporel de la simulation tel que cela a pu être fait dans les travaux sur l'allumage des moteurs par Benmouffok [Ben.1] ou encore dans les modèles hydro-cinétiques appliqués au disjoncteur [Bel.2]. En fait, les processus de création et de disparition des espèces dans les réactions se produisent à des vitesses de réactions plus ou moins lentes avec des ordres de grandeurs très différents [Bel.2, Ben.1]. Par exemple, Benmouffok a montré, pour un milieu gazeux de mélange air-propane à la stœchiométrie, qu'un pas d'avancement de 10^{-12} s, estimé à partir du schéma réactionnel, serait nécessaire si le couplage cinétique chimique/MHD devait être réalisé, contre un pas de temps moyen de 10^{-9} s pour un modèle magnétohydrodynamique uniquement [Ben]. Pour un autre mélange (air-méthane), Kravchik et al [Kra.2] qui ont couplé la cinétique chimique et l'hydrodynamique, ont choisi un pas de calcul compris entre 10^{-8} et 10^{-9} s.

2.4. Equations et méthodes de résolution

Pour la description d'un plasma en écoulement, le milieu est souvent considéré comme un fluide Newtonien. Le modèle peut alors être basé sur le système d'équations hydrodynamiques (de Navier-Stokes). Afin de considérer les différentes sources d'énergie apportées au milieu (électrique, thermique, radiatif, etc.), des termes supplémentaires sont ajoutés dans les équations de conservation. Dans les travaux étudiés ici, nous allons nous intéresser particulièrement au terme de chauffage d'origine électrique ainsi qu'à la méthode de couplage de la cinétique chimique et de l'hydrodynamique.

➤ Terme source électrique

Le terme source électrique est fonction de la caractéristique du courant qui s'établit entre les électrodes dans le milieu gazeux sous l'action d'un champ électrique. La puissance fournie par la décharge produit ainsi un chauffage du plasma par effet Joule. Cette puissance dissipée par effet Joule est communément décrite par le produit de la conductivité électrique σ par le champ électrique E élevé au carré ($\sigma.E^2$). Elle est intégrée en terme source de l'équation de la conservation de l'énergie. Pour l'évaluation du champ électrique, nous avons recensé deux hypothèses distinctes dans les modèles. La première consiste à dire que le champ électrique est purement axial E_z [Kra.2, Thi.2, Thi.3]. Celui-ci est alors calculé à partir de l'intensité du courant et de la conductance par section. Le courant électrique est alors supposé ne circuler entre les électrodes que dans la direction axiale. L'autre hypothèse/formulation permet de calculer le terme source d'énergie par la résolution de l'équation de conservation du potentiel scalaire $\text{div}(\sigma.\overrightarrow{\text{grad}}(V)) = 0$ [Ben.1, Zae]. A partir du gradient du potentiel scalaire les composantes du champ électrique peuvent être calculées. Dans les travaux de Thiele et al, ces deux équations ont

été utilisées successivement [Thi.2, Thi.3]. Lors de la phase de décharge, le champ électrique axial a été calculé suivant la première hypothèse. Lorsque le noyau de gaz chaud quitte l'espace inter-électrodes et qu'il s'expande radialement, le champ électrique est déduit du potentiel électrique. Ces deux types d'équations du champ électrique pour la détermination de la puissance dissipée par effet Joule sont présentés dans le tableau I.6. R_c représente le rayon de conduction, mais l'intégrale peut tout aussi bien être calculée sur le rayon géométrique du domaine de calcul.

Tableau I.6 : Types d'équations des champs électriques considérées dans les modèles.

	Equations	Références
Champ électrique axial	$E_z = \frac{I}{\int_0^{R_c} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma(r, z) \cdot dr}$	Kra.2, Thi.2, Thi.3
Champ électrique global	$E = -\overrightarrow{grad}(V)$	Ben.1, Thi.2, Thi.3, Zae

➤ Couplage de la cinétique chimique et de l'hydrodynamique

Afin de pouvoir réaliser le couplage entre la cinétique chimique et l'hydrodynamique, il est indispensable de connaître l'évolution de chacune des espèces présentes dans le milieu plasma en écoulement. La détermination de la concentration de ces espèces au cours du temps s'opère généralement par la résolution de l'équation de la conservation des espèces. Dans cette équation, les taux globaux de création et de disparition des espèces issues des réactions chimiques, constituent, dans la plupart des cas, le terme source [Ban, Han.1, Han.2, Maa.1, Thi.1, Zae]. Dans les travaux de Kravchik et al, les taux de production des espèces ont été résolus séparément à partir de l'outil CHEMKIN [Kra.2].

Dans les modèles d'allumage couplant la chimie du système, bien que l'évolution des espèces soit déterminée en simultanée avec les autres grandeurs inconnues du système d'équations (températures, vitesses, etc.), les propriétés du milieu ne sont pas pour autant recalculées [Kra.2, Maa.1, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Elles ont été simplement interpolées à partir des grandeurs température et pression locales en utilisant des banques de données préétablies. Le couplage de la cinétique chimique et de l'hydrodynamique est alors réalisé par le terme source de l'équation de la conservation de l'énergie à partir des formulations représentant le flux de diffusion de chacune des espèces [Maa.1, Zae], ainsi que par la quantité d'énergie thermique produite par les réactions chimiques [Kra.2, Maa.1, Thi.1, Zae]. Selon la variable de l'équation de conservation de l'énergie à déterminer telle que la température [Maa.1, Thi.1], l'enthalpie [Kra.2] ou l'énergie massique [Zae], les termes faisant intervenir la cinétique chimique peuvent prendre différentes formes. Cependant, ils sont le plus souvent constitués des paramètres suivants : la densité de

masse, le coefficient de diffusion ainsi que de la concentration de chacune des espèces pour le cas du flux de diffusion [Maa.1, Zae] ; l'enthalpie de formation, la masse molaire, ainsi que les taux globaux de création et de disparition des espèces pour le cas de l'apport d'énergie produite par les réactions chimiques [Kra.2, Maa.1, Thi.1, Zae].

Pour les cas que nous avons choisi d'étudier, qui couplent la cinétique chimique et l'hydrodynamique, Kravchik et al [Kra.2] ainsi que Thiele et al [Thi.1, Thi.2, Thi.3] prennent en compte la contribution des espèces dès l'instant initial ($t = 0s$) de la simulation. Par contre, dans les travaux de Zaepffel [Zae], la cinétique chimique n'est considérée qu'après plusieurs microsecondes (40 μs ou 60 μs) après la décharge lorsque la température de la zone inter-électrode est inférieure à 4 000K.

2.5. Conditions initiales

D'une manière générale, les conditions initiales choisies dans les modèles d'allumage résultent de mesures obtenues à partir de travaux expérimentaux. Afin d'analyser leurs influences sur le comportement du milieu dans les simulations, quelques auteurs ont réalisés des études paramétriques. Nous pouvons alors trouver des études sur la valeur du rayon de la décharge [Ben.1, Thi.1, Thi.2, Zae], sur le profil initial de la température ainsi que sur la pression initiale dans le canal conducteur [Ben.1, Thi.1, Thi.2, Zae], ou encore sur le laps de temps qui est considéré après la décharge pour définir l'instant initial de la simulation que ce soit pour la magnétohydrodynamique [Ben.1] ou l'hydro-cinétique [Thi.1, Thi.2, Zae]. Les travaux relatifs à l'allumage des moteurs effectués par Benmouffok [Ben.1] offrent une synthèse sur quelques conditions initiales prises par différents auteurs qui rentrent dans le cadre de notre étude. Ce paragraphe reprend une partie de cette étude bibliographique, ainsi que la démarche qu'il a adoptée pour le choix des conditions initiales de sa simulation.

Dans ses travaux, Benmouffok montre qu'il existe des disparités sur les jeux de données des conditions initiales qui ont été prises par différents auteurs [Ban, Eki, Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Parfois même, il a pu montrer que pour des données provenant d'une référence identique de la littérature, les valeurs des paramètres utilisés dans les modèles n'étaient pas cohérentes. Par exemple, la pression initiale dans le canal conducteur considérée par Kravchik [Kra.2] et Bane [Ban] est de 10bars contre 100bars pour Ekici [Eki] ainsi que Thiele et al [Thi.2] alors que la source citée concerne les travaux expérimentaux de Maly dont les données ont été prélevées à 60ns après la phase de claquage [Hil]. En raison de ces diversités de données, Benmouffok choisit dans un premier temps de reproduire la simulation des travaux de Zaepffel [Zae]. Il a ensuite modélisé les études expérimentales de Maly et al [Alb, Hil, Mal.1] en utilisant un jeu de

conditions initiales qui découlaient des mesures à 20ns après la décharge électrique. Sur chacun de ces cas, des études paramétriques ont été réalisées. Benmouffok est alors revenu sur quelques hypothèses utilisées par Zaepffel dans son modèle [Zae]. Ces études lui ont permis d'identifier les paramètres importants de la simulation ainsi que de comprendre leurs impacts sur la décharge. A l'issue des confrontations et de l'analyse des résultats, il note l'importance de définir un jeu de données cohérent (température, pression, rayon de la décharge et énergie) sur l'instant initial considéré pour la simulation [Ben.1].

Le tableau I.7 résume les caractéristiques des conditions initiales utilisées par les auteurs pour leurs simulations. Les paramètres avec les indices c et d correspondent respectivement aux valeurs dans le canal conducteur et le reste du domaine. Dans certains travaux, T_c représente la température maximale au centre de la décharge du profil radial de température utilisé dans le canal conducteur [Ben.1, Thi.2].

Tableau I.7 : Caractéristiques des conditions initiales utilisées par certains auteurs dans leurs modèles.

Auteurs	Rayon de la décharge [mm]	Température initiale [K]		Pression initiale [bar]	
		T_c	T_d	P_c	P_d
Kravchick et al [Kra.2]	0.12	35 000	300	10	-
Thiele et al [Thi.1, Thi.2]	$0 < R_c < 0.2$	Deux cas :			
		- 6 000	300	- 10	1
		- 35 000		- 100	
Akram [Akr]	0.05-0.1	7 500-15 000	300	-	-
Ekici [Eki]	0.12	35 000	-	100	-
Zaepffel [Zae]	0.2	10 000	300	10	1
Bane [Ban]	0.1	35 000	300	10	1
Benmouffok [Ben.1]	0.14	36 000	300	100	1

Mis à part les grandeurs du tableau I.7, le courant électrique est aussi un paramètre essentiel des conditions initiales de la simulation [Akr, Ban, Ben.1, Eki, Kra.2, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Dans la majorité des cas, la valeur maximale du courant utilisé par les auteurs à l'instant initial n'excède pas les 6A [Akr, Ban, Eki, Kra.2, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Seul Benmouffok considère un courant maximal d'environ 190A basé sur des mesures électriques à 15ns après le claquage [Ben.1].

2.6. Principaux résultats et observations

Dans les travaux que nous avons analysés dans cette étude, une similarité du comportement général des simulations a été observée bien que leurs caractéristiques utilisées soient parfois foncièrement différentes (conditions initiales, géométrie des électrodes, etc.) [Ben.1, Kra.2, Thi.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Le comportement déduit concorde quasiment à ce qui avait été observé expérimentalement par Maly et al [Alb, Hil, Mal.1]. Les auteurs énoncent dans leurs travaux la présence de l'augmentation brusque de la température au sein de la zone de décharge électrique due à l'effet Joule. Par conséquent, la pression s'élève et génère une onde qui va se propager rapidement dans la direction radiale. L'onde de pression qui est initialement cylindrique va se transformer en une onde de forme sphérique à sa sortie de l'espace inter-électrodes, et va poursuivre son développement vers le reste du domaine. Cette expansion engendre la présence d'une dépression dans un premier temps entre les électrodes. Les gradients de pression au sein du milieu induisent l'aspiration des gaz froids qui se trouvent au voisinage des électrodes vers le centre de la décharge. Ces effets convectifs conduisent alors à la formation de vortex plus ou moins prononcés dans les zones proches des bords des électrodes selon leurs formes. Dans le même temps, le noyau de gaz chaud se développe progressivement à une vitesse bien inférieure à celle de l'onde de pression. En dehors de la zone inter-électrodes, le champ de température tend vers une forme sphérique. Cependant en raison de la recirculation des gaz froids, les extrémités du champ de température au voisinage de la paroi des électrodes sont influencées, lui donnant une forme particulière de tore [Ben.1]. Le maximum de la température, situé au centre du plasma entre les électrodes, chute drastiquement de plusieurs milliers de kelvin. A titre d'ordre de grandeur, dans les travaux de Thiele et al ainsi que ceux de Zaeppfel, la température chute de 10 000K à 6 000K en 10 μ s [Thi.2, Zae].

Un exemple des propagations radiales de l'onde de pression et du noyau de gaz chaud dans le milieu étudié pendant les premières microsecondes, tiré des travaux de Benmouffok [Ben.1], sont présentées sur la figure I.4. Pour un temps inférieur à 1 μ s, les courbes qui se superposent représentent l'expansion simultanée de l'onde de pression et du canal de plasma. Au-delà, l'évolution de la décharge n'est plus assurée par la convection initiée par l'onde de pression, mais par des phénomènes de diffusion qui sont plus lents.

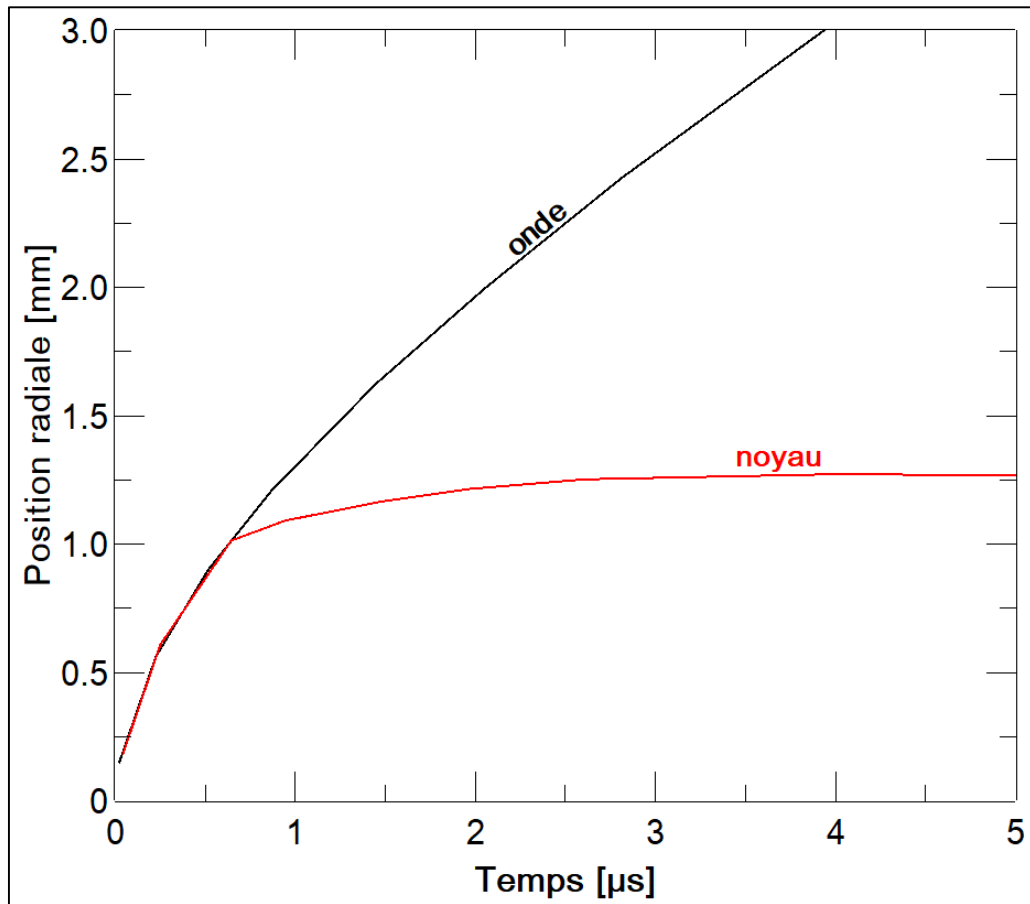


Figure I.4 : Propagations radiales de l'onde de pression et du noyau de gaz chaud issues de la simulation de Benmouffok [Ben.1].

En plus de ces processus communs, trouvés dans chacun des travaux, le tableau I.8 présente une synthèse d'autres résultats intéressants remarqués par les auteurs.

Tableau I.8 : Synthèse des principaux résultats dans les modèles d'allumage par étincelle étudiés lors de la bibliographie.

Auteurs	Résultats et/ou observations
Kravchick et al [Kra.2]	- Profil radial des fractions molaires des espèces majoritaires après 100μs pour un mélange air-CH₄ à la stœchiométrie à 1bar. - Bilan des puissances produites et consommées durant 200μs (puissance électrique et chimique, perte de puissance par rayonnement aux bords et par conduction aux électrodes).
Thiele et al [Thi.2, Thi.3]	- Profil radial des fractions massiques des espèces majoritaires pour un mélange air-CH₄ de richesse 0.8 à 1μs et 100μs. - Influence de la prise en compte des espèces ionisées sur le profil radial de la température ainsi que du terme source chimique.
Zaepffel [Zae]	- Etude paramétrique sur les conditions initiales (température, pression, rayon de la décharge). - Champ de concentration du traceur de combustion OH pour deux temps d'activation de la combustion après la décharge (t = 40μs et t = 60μs).
Benmouffok [Ben.1]	- Importance de la synchronisation des conditions initiales. - Influence de la pression initiale sur l'évolution du noyau de gaz chaud. - Influence de la faible proportion du propane sur l'évolution de la décharge initiée dans un mélange air-propane à la stœchiométrie. - Différence de comportement de la décharge sur une géométrie quasi-réelle et de type pointe-pointe.

3. Synthèse du chapitre I

Dans le chapitre I, une introduction aux moteurs à gaz a été faite avec un état de l'art sur les principaux travaux relatifs à l'allumage par étincelle appliqués notamment au mélange air et combustible gazeux.

Le gaz d'éclairage, connu sous le nom d'hydrogène carboné, constitue le premier carburant utilisé pour le développement des moteurs à combustion. Ce n'est qu'après quelques décennies que les carburants conventionnels (essence et diesel) ont été exploités. L'allumage des moteurs à gaz peut se faire soit par une auto-inflammation du mélange gazeux en compressant l'air initialement présent dans le cylindre et obtenir ainsi une température élevée, soit à partir d'un apport extérieur d'énergie, notamment l'étincelle d'une bougie. Le carburant gazeux le plus utilisé de nos jours demeure le gaz naturel constitué de plus de 90% de CH₄. L'utilisation des

moteurs à gaz se répand dans de nombreux domaines (installations sur site, transports, etc.) bien que les moteurs conventionnels dominent encore le marché. L'utilisation du gaz en tant que carburant suscite un intérêt en raison des nombreux avantages qu'il peut offrir et permet de s'affranchir des problèmes liés aux moteurs thermiques à essence ou diesel.

La majorité des travaux qui ont été menés sur les moteurs à gaz se concentrent principalement sur la compréhension et la maîtrise des phénomènes qui se produisent pendant l'allumage. La durée de cette phase est très courte (quelques millisecondes au maximum). Ainsi, les études expérimentales et les modèles sont complémentaires pour une meilleure investigation de l'évolution du milieu où l'allumage est réalisé. Les résultats expérimentaux sont généralement analysés de manière globale en visualisant l'évolution du milieu par caméra rapide et en mesurant ou en déterminant les paramètres électriques ainsi que les paramètres thermodynamiques qui vont servir à la définition de l'instant initial des simulations. Dans les modèles, l'enjeu est double : cela consiste à retrouver des résultats similaires à ceux de l'expérience, mais aussi à interpréter les grandeurs expérimentales par une étude paramétrique. Cependant, ces approches ne sont pas triviales. Pour le cas de l'allumage par étincelle, la difficulté provient du fait par exemple que les valeurs tirées des expériences ne sont pas déterminées simultanément (rayon de la décharge, température, etc.). Le choix des données initiales pour la simulation n'est alors pas évident. On retrouve aussi dans les modèles la réalisation de nombreuses hypothèses ou encore l'usage de données de base (propriétés thermodynamiques, coefficients de transport, etc.) qui ne sont pas en adéquation avec le gaz étudié. Toutefois, des comportements généraux similaires sont observés.

Après ces généralités sur les moteurs à gaz et la synthèse de quelques travaux de simulation relatifs à l'allumage des moteurs à gaz, intéressons-nous à présent à la détermination de la composition chimique. C'est une des données d'entrée indispensable à l'étude d'une cinétique chimique, mais aussi au calcul des propriétés de base du plasma. De ce fait, le chapitre présentera le calcul des fonctions de partition, la détermination des compositions ainsi que le calcul des propriétés thermodynamiques.

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques

Afin d'entreprendre une simulation des différents procédés ou applications faisant intervenir les plasmas thermiques, il est important de posséder les diverses propriétés du milieu étudié. Pour les modèles magnétohydrodynamiques, les propriétés thermodynamiques, les coefficients de transport ainsi que les propriétés radiatives constituent les données de base indispensables à la représentation de l'évolution du plasma. Dans le cadre des études impliquant la cinétique chimique, la composition du plasma à l'équilibre s'avère également nécessaire pour définir un état initial des espèces mises en jeu et peut aussi servir de référence à leurs évolutions. En vue de développer un modèle hydro-cinétique de l'allumage par étincelle d'un moteur à combustion, l'ensemble de ces données, pour le cas d'un mélange air-CH₄, nous sont essentielles. Nous avons cependant noté lors de l'étude bibliographique l'absence d'une banque de données correspondante aux propriétés de ce mélange ce qui contraint la plupart du temps les auteurs à utiliser celles du plasma d'air pur [Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Cet état de fait nous a orienté vers le développement d'un outil permettant la détermination des propriétés du plasma pour notre étude, mais aussi pour les travaux à venir. Dans ce chapitre, nous allons poser l'une des bases incontournables au calcul de ces grandeurs notamment la composition chimique. Elle va nous permettre d'obtenir la concentration des différentes espèces (phases gazeuse et condensée) présentes dans le plasma en fonction de la température. De ces données, nous déduirons les propriétés thermodynamiques. Plus tard dans ce travail, nous exposerons les moyens adoptés pour la détermination des coefficients de transport ainsi que les propriétés radiatives relatives à notre étude.

Le développement des méthodes de calcul de composition remonte à plusieurs décennies. Nous pouvons trouver dans la littérature de nombreux travaux présentant les compositions chimiques de gaz purs et/ou de mélanges de gaz [Ail, And.1, And.2, And.3, Aub.1, Aub.2, Bil, Bou, Cab, Col.1, Col.2, Cre.1, God.1, Hin, Kag, Rat, Roc, Whi, Živ]. A l'état stationnaire, le calcul est mené sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) ou hors équilibre thermique (HETL). On recense principalement quatre méthodes pouvant être utilisées pour le calcul des densités des espèces selon que l'on considère une pression ou une densité de masse donnée :

- La minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs [Whi].
- Le modèle collisionnel radiatif (C.R).
- La loi d'action de masse [God.1, God.2].
- L'énergie libre de Helmholtz [And.2, Živ].

Les trois premières approches sont généralement considérées lorsque l'on souhaite, pour une pression donnée, obtenir les concentrations des espèces à l'ETL, ou bien réaliser une étude de déséquilibre thermique. Des auteurs comme André [And.1] ont effectué des comparaisons sur les résultats issus de ces trois méthodes pour un plasma d'azote à une pression de 1bar. Sur les densités des espèces à l'ETL, une bonne concordance a été trouvée entre les méthodes. Par contre en HETL, les résultats du modèle collisionnel radiatif présentaient des différences. Concernant la méthode basée sur l'énergie libre de Helmholtz, elle a été utilisée lors de quelques travaux de la littérature pour la détermination de l'évolution des espèces à volume constant [And.2, Živ]. Pour ce type de composition chimique, la loi d'action de masse offre aussi la possibilité d'effectuer le calcul en substituant l'équation de la pression par celle de la densité de masse [God.1]. Bien qu'il existe des approches permettant le calcul de la concentration des espèces dans un volume invariable, les compositions chimiques à pression constante demeurent cependant les plus étudiées dans le domaine des plasmas thermiques.

Pour pouvoir déterminer la composition chimique d'un plasma, il est obligatoire de connaître les fonctions de partition interne de chacune des espèces qui vont être mises en jeu. En pratique, elles se calculent suivant des formulations distinctes selon le type de l'espèce (atomique, diatomique et polyatomique). Les différentes données spectroscopiques des espèces sont alors dans ces cas nécessaires. Usuellement, elles proviennent du site du NIST pour les atomes [Kra.1] et de la table de la JANAF pour les molécules [Cha.3]. Pour la majorité des espèces, il existe une large gamme de niveaux d'énergies. Le calcul peut s'avérer alors délicat et conduire à la divergence du système de résolution. Ainsi une approximation s'impose afin de limiter les niveaux considérés. L'influence de cette limitation a été étudiée par Aubreton et al [Aub.3] sur les compositions chimiques du mélange argon-cuivre, ou bien encore par Capitelli et al [Cap.2] pour un plasma d'oxygène.

Dans notre travail, la méthode utilisée pour le calcul de composition chimique est la loi d'action de masse. Le développement du code est basé sur le système d'équations et la procédure de calcul initialement définie par Godin et al [God.1, God.2]. Cette méthode permet de considérer les différents types d'espèces en phase gazeuse, mais aussi celles en phase condensée (liquide et solide). Les fonctions de partition interne sont évaluées à partir des équations appropriées pour le type d'espèce, dont les données requises sont extraites des sites du NIST [Kra.1] et de la JANAF [Cha.3]. Les évolutions des espèces sont dans notre cas déterminées dans les conditions de l'équilibre thermodynamique local. Afin de se rapprocher du comportement d'un fluide réel et établir ainsi un calcul sur une large gamme de température ($300 < T[K] < 60\,000$) et de pression ($1 < P[\text{bar}] < 300$), les divers termes correctifs adéquats sont

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques

considérés dans les équations, notamment la correction en pression de Debye-Hückel et celle du viriel. La correction de Debye-Hückel permet de prendre en compte les interactions coulombiennes engendrées par les particules chargées à haute température ($T > 10\,000\text{K}$) qui créent une énergie éloignant le plasma de l'état de gaz parfait. La correction du viriel quant à elle est nécessaire pour les basses températures ($T < 6\,000\text{K}$) et les hautes pressions où les interactions moléculaires dominent le plasma. Dans la littérature, bien que le calcul de composition chimique soit mené à des pressions supérieures à celle de l'atmosphère, la correction du viriel a été souvent négligée [God.1, Kag, Koa, Roc, Wan.1]. Peu d'auteurs ont considéré simultanément ces corrections dans leurs travaux [Ail, And.2, Bil], alors qu'il existe une répercussion non négligeable sur les propriétés du plasma.

A partir de la connaissance de la concentration ainsi que des fonctions de partition interne de chacune des espèces composant le plasma, les propriétés thermodynamiques peuvent être déterminées. De multiples publications correspondantes au calcul de ces propriétés sont présentées dans la littérature. Un état de l'art des travaux réalisés entre 1950 et 1978 pour des plasmas thermiques (purs et mélanges) à la pression atmosphérique est donné par Bonet et al en 1982 [Bon]. On peut aussi trouver des auteurs qui ont tabulé les propriétés thermodynamiques pour différents types de gaz plasmagènes en fonction de la température et de la pression [Bou, Cap.2, Che.2, Che.3, Che.4, Fro, Yan]. D'une manière générale, la majorité des travaux relatifs au calcul de composition présentent aussi les évolutions des propriétés thermodynamiques du plasma [And.1, And.2, And.3, Aub.1, Col.1, Col.2, Cre, God.1, Hin, Roc, Živ]. Sur l'ensemble des publications de la littérature que nous avons analysées, les équations de base utilisées pour le calcul de ces propriétés sont quasiment identiques selon que les conditions soient à l'ETL ou sous l'hypothèse de l'HETL. Les différences résident parfois dans le traitement des dérivées des fonctions de partition interne [And.1, Bou, Col.2, God.1, Hin], ou dans la prise en compte ou non des termes correctifs lors des calculs à hautes températures [Cap.2] et hautes pressions [Cap.2, Kal].

La première partie de ce chapitre présente les diverses formulations nécessaires à la détermination de la concentration des espèces chimiques dans un plasma à l'aide de la loi d'action de masse sous l'hypothèse de l'ETL. Les équations relatives au calcul des propriétés thermodynamiques sont aussi données. La dernière partie concerne la validation de nos développements à partir de quelques gaz plasmagènes de la littérature, ainsi que la présentation et la discussion des résultats du mélange air-CH₄ suivant une étude paramétrique.

1. Equations et Méthodes

1.1. Fonctions de partition

La fonction de partition de chacune des espèces est une grandeur indispensable à la détermination des propriétés du plasma. Elle permet d'établir un lien entre les propriétés microscopiques du système et les propriétés thermodynamiques macroscopiques. Dans le calcul de composition chimique, elle s'exprime souvent en termes de fonction de partition totale volumique qui tient compte de toutes les formes d'énergies dans la particule (atomes, molécules, électrons et ions). Pour une espèce chimique, elle est habituellement décrite à partir de la formulation suivante :

$$Q_{tot}^{vol}(T) = \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot Q_{int} \cdot e^{\left(-\frac{E_0}{k_B \cdot T} + \Delta P \right)} \quad (II-1)$$

où m est la masse de l'espèce, k_B la constante de Boltzmann, T la température de calcul, h la constante de Planck, E_0 l'énergie de référence et ΔP le terme correctif de la pression [Cap.2].

Le premier terme de cette équation fait référence à la fonction de partition de translation Q_{trans} . Q_{int} représente la fonction de partition interne constituée généralement suivant le type d'espèce par les fonctions de partition rotationnelle, vibrationnelle et électronique. Le dernier terme correspond à la fonction de partition de réaction. En pratique, l'énergie de référence de cette expression est issue des tables de JANAF où elle se trouve sous la forme de l'enthalpie de formation ΔH_f évaluée au zéro absolu de la température (0K) [Cha.3].

1.1.a. Fonction de partition interne des atomes

Pour les espèces monoatomiques (neutres et ionisées), les structures vibrationnelles et rotationnelles n'existent pas. Ainsi, seuls les niveaux électroniques constituent la fonction de partition interne des atomes. Son équation s'exprime de la manière suivante pour une espèce :

$$Q_{int}(T) = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B \cdot T}} \quad (II-2)$$

avec :

- g_i : le poids statistique du niveau électronique i donnée par la relation $g_i = 2J + 1$, dont J est le nombre quantique de moment angulaire de chaque niveau.
- E_i : l'énergie du niveau électronique.

Pour les atomes ou les ions totalement libres, la sommation sur les niveaux électroniques peut conduire à une divergence à haute température, au voisinage de la limite d'ionisation. Il s'avère

alors nécessaire d'introduire un critère permettant de limiter les niveaux considérés. Dans la littérature [Cap.2], il existe trois principaux critères qui peuvent être utilisés, à savoir : la méthode de l'état fondamental, les critères de coupure de Debye-Hückel (l'un défini par Griem, et un autre par Margenau et Lewis), et le critère de Fermi. Certains travaux ont été consacrés spécifiquement à l'influence du critère choisi comme l'étude de Aubreton et al sur un mélange d'argon et de cuivre [Aub.3], ou encore celle de Capitelli et al pour un plasma d'oxygène [Cap.2]. Les résultats de ces auteurs montrent des désaccords sur l'évolution des espèces en dessus de 10 000K. Les différences touchent les espèces qui sont en voies de disparition, sans pour autant impacter celles qui sont prépondérantes. Dans nos développements, la limitation s'opère par l'approche proposée par Griem. Elle a pour principe de réaliser une différence entre l'énergie d'ionisation E_{ion} et l'abaissement du potentiel d'ionisation ΔE . Ainsi, la sommation s'effectue sur l'ensemble des énergies électroniques E_i respectant le critère de l'équation II-3. Cette formulation peut également être trouvée dans de nombreux travaux [Ail, Bil, Bou, Cap.2, Cre.1, God.1, Hin, Kag, Koa, Wan.1, Wan.2].

$$E_i \leq E_{ion} - \Delta E \quad (\text{II-3})$$

L'abaissement du potentiel d'ionisation ΔE peut être déduit à partir de la théorie de Debye-Hückel [Bou, Dra] donnée par :

$$\Delta E = \frac{(Z + 1) \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \lambda_D} \quad [eV] \quad (\text{II-4})$$

Dans cette équation, Z représente la charge de l'espèce considérée, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et λ_D la longueur de Debye. L'expression de la longueur de Debye [Bou] est décrite par la relation :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{e^2 (n_e + \sum_i Z_i^2 \cdot n_i)}} \quad (\text{II-5})$$

avec n_e la densité électronique et n_i la densité de l'espèce i ($i \neq e$).

Les différentes données requises pour le calcul des fonctions de partition interne des atomes, notamment les niveaux d'énergies ainsi que les moments angulaires pour le calcul des poids statistiques dans cette étude, proviennent toutes de celles disponibles dans le site du NIST [Kra.1]. Pour les électrons, la fonction de partition interne est prise égale à 2 quelle que soit la valeur de la température.

1.1.b. Fonction de partition interne des molécules

Les fonctions de partition interne des molécules tiennent compte de toutes les formes d'énergies citées précédemment dans ce chapitre (cf. §1.1 de ce chapitre). Dans ses travaux,

Godin [God.1] propose une approximation qui peut être à la fois utilisée pour la détermination des fonctions de partition interne des espèces diatomiques et des espèces polyatomiques. Elle est donnée par la formulation suivante en fonction des données thermochimiques compilées dans les tables de JANAF [Cha.3] :

$$Q_{int}(T) = \frac{P_r}{k_B \cdot T} \left(\frac{h^2}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\left[\frac{1}{N_a \cdot k_B} \left(\frac{[H(0) - H(T_r)]_{JANAF}}{T} - \left[\frac{G - H(T_r)}{T} \right]_{JANAF} \right) \right]} \quad (II-6)$$

avec :

- P_r et T_r : respectivement la pression standard ($P_r = 1\text{bar}$) et la température de référence ($T_r = 298.15\text{K}$) des tables de la JANAF.
- N_a : le nombre d'Avogadro.
- $H(0) - H(T_r)$: l'enthalpie évaluée à zéro kelvin.
- $[G - H(T_r)]/T$: l'énergie de Gibbs qui doit être connue pour toutes les valeurs de la température.

Dans les tables de la JANAF, les données tabulées présentent des pas en température variables et grossiers (50K minimum). De plus, elles n'existent que pour une gamme de température qui va généralement de 0 à 6 000K. Bien que les molécules ne soient dominantes qu'à basse température, il est toutefois essentiel de disposer de leurs fonctions de partition pour la gamme des températures d'intérêts. Ainsi, pour chacune des espèces moléculaires considérées dans nos calculs, les données sont en premier lieu passées dans une fonction spline cubique afin de réaliser une interpolation en température ($\Delta T = 1\text{K}$) de résolution. Afin d'obtenir les valeurs des fonctions de partition interne au-delà de 6 000K, nous avons choisi, après plusieurs analyses de leur variation, d'extrapoler ces données à partir d'une fonction polynôme de degré 2. Nous verrons lors de la confrontation avec des résultats de la littérature que cette approximation est raisonnable et qu'elle n'influence en aucun cas l'évolution globale des espèces.

1.2. Compositions chimiques

La loi d'action de masse est la méthode utilisée dans ce travail pour la détermination de la concentration des espèces chimiques. Elle présente une forme plus générale des lois d'équilibre indispensables au calcul de composition chimique. Ces lois décrivent principalement l'équilibre d'ionisation du plasma pour la loi de Saha-Eggert, l'équilibre de dissociation des molécules pour la loi de Guldberg-Waage et l'équilibre d'excitation pour la loi de Boltzmann. La loi d'action de masse est une méthode qui permet de générer autant d'équations qu'il existe de réactions chimiques indépendantes susceptibles de se produire dans le plasma [God.1, Hin, Mer].

L'expression de la loi d'action de masse est la suivante :

$$\prod_i^{\text{espèces}} (n_i)^{v_i} = \prod_i^{\text{espèces}} (Q_{\text{tot},i}^{\text{vol}})^{v_i} \quad (\text{II-7})$$

v_i représentent les coefficients stœchiométriques de la réaction (cf. §1.2.c de ce chapitre), $Q_{\text{tot},i}^{\text{vol}}$ la fonction de partition totale volumique de l'espèce i (Equation II-1), et *espèces* le nombre d'espèces chimiques considérées dans la réaction considérée.

Aux diverses lois d'équilibre qui gouvernent la loi d'action de masse s'ajoutent les équations de conservation associées au plasma dont celles de la conservation : des noyaux atomiques, la neutralité de la charge électrique et la loi de Dalton.

La procédure de résolution de nos développements est fondée sur les travaux Godin et al qui mettent en pratique le concept de base chimique [God.1. God.2]. Les différentes étapes sont présentées ci-dessous.

1.2.a. Choix des éléments et des espèces chimiques

Les éléments chimiques sont les composantes de base représentées par les atomes neutres telles que données dans le tableau périodique. La charge électrique est aussi considérée en tant qu'un élément lorsqu'on étudie un gaz plasmagène partiellement ionisé. Les espèces chimiques par contre correspondent à des entités formées à partir de ces composantes de base. Elles peuvent être constituées d'un ou plusieurs éléments chimiques. Le tableau II-1 présente un exemple de différenciation entre éléments et espèces chimiques pour le cas du méthane de symbole chimique CH_4 . Précisons que dans ce travail, les espèces plus d'une fois ionisées sont notées de la manière suivante : X^{+n} , où X représente le symbole de l'espèce et n son degré d'ionisation.

Tableau II.1 : Exemples d'éléments et d'espèces chimiques

Éléments chimiques	C, H, charge.
Espèces chimiques	$C, C^+, C^{+2}, C^-, C_2, CH, CH^+, H, H^+, H^-, H_2, CH_3, CH_4, e^-$.

Pour un calcul de composition, le choix des éléments et des espèces chimiques dépend du plasma étudié. La seule limite, dans le cadre de notre travail, repose sur la disponibilité des données de chacune des espèces se trouvant dans les sites du NIST [Kra.1] et de la JANAF [Cha.3] pour le calcul des fonctions de partition interne. Afin de réaliser une distinction entre les éléments et les espèces chimiques dans la résolution, on définit deux paramètres M et N . M sera le nombre d'éléments chimiques et N le nombre d'espèces chimiques ($M < N$).

1.2.b. Matrice de composition

La seconde étape consiste, une fois les espèces chimiques choisies et les éléments identifiés, en la construction de la matrice de composition $C_{j,i}$ de dimension $N \times M$. Cette matrice permet d'exprimer chacune des espèces chimiques en fonction des composantes de base. Pour illustration, le cas du plasma de méthane du tableau II.1 est repris.

$$C = \begin{matrix} & \begin{matrix} \text{Eléments} \\ C & H & \text{charge} \end{matrix} & & \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 1 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{matrix} C \\ C^+ \\ C^{+2} \\ C^- \\ C_2 \\ CH \\ CH^+ \\ H \\ H^+ \\ H^- \\ CH_2 \\ CH_3 \\ CH_4 \\ e^- \end{matrix} & \left. \vphantom{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 1 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}} \right\} \begin{matrix} \text{Espèces} \\ \text{chimiques} \end{matrix} \end{matrix} \quad (\text{II-8})$$

1.2.c. Base chimique

La base chimique est un sous-ensemble d'espèces permettant de créer à partir des processus chimiques d'autres espèces. Elle est obtenue en décomposant la matrice de composition (Equation II-8) en deux matrices distinctes respectivement la matrice de base B et la matrice hors base B^* . Elles s'obtiennent à partir de la relation suivante :

$$\begin{cases} B_{k,i} = C_{k,i} \\ B_{j,i}^* = C_{j,i} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} i, k \in \{1, M\} \\ j \in \{1, N - M\} \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

Afin de choisir les espèces chimiques qui vont constituer la matrice de base, quelques conditions doivent être satisfaites pour chaque température de calcul :

- Les espèces doivent être majoritaires.
- Les espèces doivent être indépendantes pour éviter que $|B|=0$ (déterminant nul).
- Les espèces intégrées dans la matrice de base doivent représenter les constituants élémentaires.

Au début de la résolution, il est nécessaire de choisir les espèces qui vont composer la matrice de base. De ce fait, elles doivent se distinguer par des densités prépondérantes qui seront estimées. L'évaluation de ces valeurs de départ dépend fortement de la température initiale et va

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques

dicter la première convergence de la solution. A partir de l'exemple de la matrice de composition présentée par l'équation II-8, la matrice de base initiale à une température de 30 000K et une pression de 1bar peut être écrite de la manière suivante :

$$B = \begin{matrix} & \begin{matrix} \text{Elements} \\ C & H & \text{charge} \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{matrix} C^{+2} \\ H^+ \\ e^- \end{matrix} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}} \right\} \begin{matrix} \text{Espèces} \\ \text{de la base} \end{matrix} \quad (\text{II-10})$$

Les autres espèces de l'équation II-8 qui ne sont pas incluses dans l'équation II-10 composeront la matrice hors base B^* .

1.2.d. Coefficient de réaction

Le coefficient de réaction v est introduit de manière à établir une liaison entre les espèces de la matrice de base et celles de la matrice hors base. Cette démarche permet de générer l'ensemble des processus chimiques capables de rendre possible la création des espèces hors-base à partir de celles de la base. Le coefficient de réaction est représenté par une matrice de dimension $(N-M) \times M$. Il peut être défini par l'équation II-11 suivant :

$$v = B^* \cdot B^{-1} \quad (\text{II-11})$$

$$B^* = v \cdot B \Leftrightarrow B_{j,i}^* = \sum_{k=1}^M v_{j,k} \cdot B_{k,i} \quad (\text{II-12})$$

Les éléments $v_{j,k}$ de la matrice de v représente les coefficients stœchiométriques des réactions qui sont générées.

1.2.e. Equations de conservation

Le système d'équations, formé par la loi d'action de masse, est insuffisant pour la détermination de la composition chimique d'un plasma. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter à ce système des lois dites annexes sous la forme des équations de conservation.

- Conservation des noyaux atomiques :

La conservation des noyaux atomiques est décrite en fonction de la proportion ε de chacun des atomes constituant la formule chimique du gaz plasmagène étudié, ainsi que du nombre d'éléments contenus dans chacune des espèces tels que présentées dans la matrice de composition (Equation II-8). Son expression est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_j \sum_{i=1}^N n_i \cdot C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_{i=1}^N n_i \cdot C_{i,j} \quad \text{où } j, k \begin{cases} \in \{1, M-1\} \\ \neq \text{charge} \end{cases} \quad (\text{II-13})$$

A noter qu'il doit exister « $M-2$ » équations pour que cette formulation soit considérée. Autrement dit, il doit y avoir au moins deux éléments sans considérer la charge. Ici, $\varepsilon_{\text{charge}}$ est prise égale à 0.

- *Neutralité de la charge électrique :*

La neutralité de la charge électrique permet de satisfaire la caractéristique du plasma qui est globalement neutre. Son équation s'écrit :

$$\sum_{i=1}^N n_i \cdot Z_i = 0 \quad (\text{II-14})$$

Z_i est la charge de l'espèce i . Elle peut être exprimée directement par les éléments de la matrice de composition correspondants à la colonne de la charge $C_{i, \text{charge}}$ (Equation II-8).

- *Conservation de la pression :*

L'équation de la conservation de la pression permet d'imposer la pression totale du plasma. Elle est généralement donnée par la loi de Dalton. Afin d'obtenir une meilleure approximation du fluide réel, des termes correctifs notamment de Debye-Hückel ΔP_{Debye} et du viriel ΔP_{viriel} sont ajoutés. Rappelons que ces termes de correction en pression sont essentiels, respectivement pour les hautes températures en présence des particules chargées qui engendrent autour d'elles des interactions coulombiennes à longue distance, ainsi que pour les basses températures et des pressions importantes où les interactions entre les espèces neutres sont dominantes.

L'expression de la conservation de la pression est ainsi exprimée par la relation suivante :

$$P = \sum_{i=1}^N n_i \cdot k_B \cdot T + \Delta P_{\text{Debye}} + \Delta P_{\text{viriel}} \quad (\text{II-15})$$

Le terme correctif de Debye-Hückel est pris au premier ordre [Bou] donné par l'équation II-16.

$$\Delta P_{\text{Debye}} = - \frac{k_B \cdot T}{24 \cdot \pi \cdot \lambda_D^3} \quad (\text{II-16})$$

Pour la correction du viriel, nous nous sommes basés sur les travaux de Hirschfelder et al [Hir.1]. En se limitant au troisième ordre, elle s'écrit :

$$\Delta P_{viriel} = k_B \cdot T \cdot B(T) \cdot \left(\sum_{i=1}^N n_i \right)^2 + k_B \cdot T \cdot C(T) \cdot \left(\sum_{i=1}^N n_i \right)^3 \quad (\text{II-17})$$

$B(T)$, $C(T)$ sont des coefficients fonction de la température, nommés respectivement le second et le troisième coefficient du viriel. Ils permettent de décrire la différence de comportement entre le fluide réel et un gaz parfait.

Les coefficients du viriel peuvent être obtenus de différentes manières : mesures expérimentales [Hir.1], calculés à partir de la densité de masse et dans certains cas de la vitesse du son qui ont été mesurées expérimentalement [Fun, Gil], ou au moyen d'un calcul en utilisant les potentiels intermoléculaires [Hir.1, Hur, Zar.1]. Issus de ces cas, on trouve dans la littérature pour quelques gaz, des coefficients du viriel généralement jusqu'à l'ordre 3 tabulés en fonction de la température [Fun, Sen, Wag, Zar.1, Zar.2, Zar.3]. Cependant de grandes disparités existent sur les valeurs proposées ce qui conduit à des différences sur les propriétés déduites à partir de la composition chimique notamment la densité de masse. De ce fait, nous avons choisi de déterminer les coefficients du viriel suivant la formulation faisant intervenir le potentiel de Lennard-Jones (12-6). Ce type de potentiel permet de tenir compte des interactions entre particules à courte et longue portée. Les paramètres σ , qui représente la distance à laquelle le potentiel s'annule, et ε qui est l'énergie maximale d'attraction nommée aussi profondeur du puit de potentiel sont alors nécessaires. Différents jeux de ces deux grandeurs sont présents dans la littérature pour plusieurs types d'espèces [And.3, Eda, Hir.1, Mam.1, Mou, You]. Mais là encore, les valeurs diffèrent suivant les travaux. La plupart du temps les jeux de données fournis par les auteurs sont assez satisfaisants pour une pression donnée mais ne sont pas optimisés pour d'autres valeurs de la pression. Nous avons donc développé un programme qui permet à partir de l'ensemble des valeurs expérimentales accessibles de la densité de masse ou bien des valeurs du second et du troisième coefficient du viriel de trouver le couple optimal des valeurs de σ et ε . Toutefois, si pour un gaz donné les valeurs expérimentales ne sont pas disponibles, la formulation proposée par Stiel et al [Sti], à condition que l'on ne se situe pas proche de la pression critique, est un bon compromis pour calculer ce jeu de données. Les équations relatives au calcul des coefficients du viriel sont présentées en annexe 1.

Une figure illustrant la correction apportée à une pression de consigne de 100bars, pour le cas de l'air pur et du mélange air-méthane à la stœchiométrie, présente en annexe 1 l'influence de la

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques prise en compte des corrections de Debye-Hückel et du viriel dans la loi de Dalton. Dans la suite du manuscrit ces corrections sont systématiquement prises en compte.

- *Conservation de la densité de masse :*

La conservation de la masse est utilisée si l'on souhaite obtenir la concentration des espèces évoluant à température et pression variable, mais à volume constant. L'expression de la densité de masse est donnée par :

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i \cdot m_i \quad (\text{II-18})$$

D'une manière générale, ces équations de conservation peuvent être écrites sous la forme de deux matrices $A_{l,i}$ et A_l° :

$$\left\{ \sum_{i=1}^N A_{l,i} \cdot n_i = A_l^\circ \right\}_{l=1}^M \quad (\text{II-19})$$

Le tableau II.2 ci-dessous présente un récapitulatif des équations de conservation associées aux matrices $A_{l,i}$ et A_l° .

Tableau II.2 : Coefficients de conservation

Équations de conservation	$A_{l,i}$	A_l°	Nombre d'équations
Noyaux atomiques	$\varepsilon_j C_{i,k} - \varepsilon_k C_{i,j}$	0	M-2
Neutralité électrique	$C_{i,charge}$	0	1
Pression	α	$(P - \Delta P) / (k_B \cdot T)$	1
Densité de masse	m_i	ρ	1

La variable α peut prendre la valeur 0 ou 1 selon que le type de l'espèce est respectivement en phase condensée ou en phase gazeuse. Les espèces en phase condensées n'interviennent pas dans l'équation de conservation de la pression étant donné qu'elles sont considérées comme incompressibles.

1.2.f. Equation des densités hors base

L'expression des densités des espèces $n_{b_j}^*$ contenues dans la matrice hors base est déduite à l'aide de la loi d'action de masse (Equation II-7). Elle est écrite en fonction des densités des espèces issues de la base n_{b_i} , ainsi que des fonctions de partition totales des espèces de la base Q_{b_i} et de celles de la hors base $Q_{b_j}^*$.

$$\left\{ n_{b_j}^* = Q_{b_j}^* \cdot \exp \left(\sum_{i=1}^M v_{j,i} \cdot [\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i})] \right) \right\}_{j=1}^{N-M} \quad (\text{II-20})$$

1.2.g. Méthode numérique de résolution du système d'équations

Afin de simplifier la résolution, l'équation II-19 sera réécrite en fonction de l'équation II-20 dans le but d'avoir pour seules inconnues dans la formulation les densités des espèces de la matrice de base. Ainsi, l'équation II-19 devient :

$$\left\{ -A_l^\circ + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} \cdot n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \cdot \left[Q_{b_j}^* \cdot \exp \left(\sum_{i=1}^M v_{j,i} \cdot [\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i})] \right) \right] \right\}_{l=1}^M = 0 \quad (\text{II-21})$$

L'algorithme de linéarisation, basé sur la méthode itérative de Newton-Raphson [Pre], est utilisé pour résoudre les densités des M espèces de l'équation II-21 étant donnée la forte non-linéarité du système. On a alors :

$$\sum_{i=1}^M J_{l,i} \cdot \delta n_{b_i} = -R_l \quad \Leftrightarrow \quad J \cdot \delta n = -R \quad (\text{II-22})$$

$$R_l = -A_l^\circ + \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} \cdot n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \cdot n_{b_j}^* \quad (\text{II-23})$$

$$J_{l,i} = A_{l,b_i} + \frac{1}{n_{b_i}} \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \cdot n_{b_j}^* \cdot v_{j,i} \quad i \text{ et } l \in \{1, M\} \quad (\text{II-24})$$

$$n_{b_i} = n_{b_i} + \delta n_{b_i} \quad i \in \{1, M\} \quad (\text{II-25})$$

où, $J_{l,i}$ représente la matrice Jacobienne, R_l le résidu de la matrice et δn_{b_i} la correction appliquée à chacune des densités des espèces de la base à chaque itération. Jusqu'à la convergence de la solution, les densités des espèces hors de la base sont réévaluées à partir de l'équation II-20.

Le critère de convergence choisi pour la méthode de résolution est donné par la formulation suivante avec un paramètre de contrôle de seuil de convergence $\varepsilon_{seuil} = 10^{-10}$ tel que préconisé par Godin [God.1].

$$\left\{ \frac{|R_l|}{\max\{|A_{l,i}n_i|\}_{i=1}^N} \leq \varepsilon_{seuil} \right\}_{l=1}^M \quad (\text{II-26})$$

1.3. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques constituent les premières données de base du plasma qui peuvent être déduites par la connaissance des densités et des fonctions de partition interne de chacune des espèces. On distingue généralement 8 types de grandeurs thermodynamiques présentent dans la littérature [And.1, And.2, Aub.1, Bau.3, Bon, Bou, Cap.1, Che.3, Dan.1, Col.1, Col.2, God.1, Cre.1, Cre.2, Hin, Van, Yan, Živ]. Dans cette étude, on se limitera particulièrement à la densité de masse ρ , l'enthalpie H et la capacité thermique C_p qui représentent les données du plasma à pression constante, mais aussi à l'énergie interne U et la chaleur spécifique C_v qui sont des propriétés thermodynamiques du plasma à volume constant. Les expressions permettant la détermination de ces paramètres proviennent dans la plupart des cas de la manipulation des potentiels thermodynamiques qui peuvent être trouvés dans de nombreux travaux [And.1, Bau.3, Bon, Bou, Dan.1, God.1, Cre.1, Hin, Van, Živ]. Nous présentons directement ici les équations relatives à chacune des propriétés thermodynamiques. Les termes correctifs de la pression de Debye-Hückel selon les travaux de Capitelli et al [Cap.2] et ceux du viriel au second ordre de Kallmann et al [Kal] sont systématiquement considérés.

1.3.a. Densité de masse

La densité de masse est une grandeur qui joue un rôle essentiel à la représentation de la convection dans les modèles magnétohydrodynamiques et hydro-cinétique. Elle donne la quantité de masse contenue dans 1m^3 de plasma. La densité de masse s'exprime par la somme des produits des densités des espèces n_i (en m^{-3}), par leur masse m_i (en kg).

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i \cdot m_i \quad (\text{II-27})$$

1.3.b. Enthalpie

L'enthalpie est une fonction thermodynamique permettant d'exprimer la quantité de chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur à pression constante. Son expression résulte de la contribution de trois composantes qui décrivent respectivement dans l'équation II-28 : l'énergie due à la translation, l'énergie interne du milieu et l'énergie emmagasinée par les particules à travers les réactions chimiques. Cette relation s'exprime [en J.kg⁻¹].

$$H = \frac{5}{2} \cdot k_B \cdot T \cdot \sum_{i=1}^N N_i + k_B \cdot T^2 \cdot \sum_{i=1}^N N_i \cdot \frac{\partial \ln Q_i^{int}}{\partial T} + \sum_{i=1}^N N_i \cdot E_i^{ref} + \Delta H_{Debye} + \Delta H_{viriel} \quad (II-28)$$

Avec N_i la densité de la particule i , Q_i^{int} la fonction de partition interne de l'espèce i et E_i^{ref} son énergie de référence (cf. §1.1 de ce chapitre).

La densité de la particule N_i en kg⁻¹ est donnée par la formulation suivante qui représente le nombre de particule d'une espèce dans 1kg du gaz plasmagène étudié.

$$N_i = \frac{n_i}{\rho} \quad (II-29)$$

1.3.c. Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante se définit comme étant la quantité d'énergie nécessaire permettant d'élever d'un degré la température du milieu. Elle représente l'aptitude du système à stocker de la chaleur. La capacité thermique s'exprime à partir de l'enthalpie massique par la relation qui suit [en J.kg⁻¹.K⁻¹] :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \Delta C_{P_{Debye}} + \Delta C_{P_{viriel}} \quad (II-30)$$

En remplaçant le terme en enthalpie par l'équation II-28, une dérivée seconde des fonctions de partition interne de chacune des espèces intervient dans la formulation [Cre.1], ce qui implique une difficulté au niveau de la résolution. De ce fait, la capacité thermique est calculée directement au moyen d'une dérivation linéaire de l'enthalpie. Pour se faire dans nos développements, les valeurs de l'enthalpie en fonction de la température sont transcrites en polynôme de degré 3 à partir d'une fonction spline cubique. De cette manière, le calcul se réduit à la dérivation d'un polynôme. Dans la littérature, un autre type de méthode a été utilisé [Cre.1, Hin, Van].

1.3.d. *Energie interne*

L'énergie interne représente les différentes formes d'énergies que renferme un système. Elle correspond principalement à la corrélation entre l'énergie cinétique des particules qui régit le mouvement du système dans son ensemble et à l'énergie potentielle due aux interactions entre les particules. L'énergie interne massique exprimée en J.kg^{-1} est donnée par la relation :

$$U = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \cdot \sum_{i=1}^N N_i + k_B \cdot T^2 \cdot \sum_{i=1}^N N_i \cdot \frac{\partial \ln Q_i^{int}}{\partial T} + \sum_{i=1}^N N_i \cdot E_i^{ref} + \Delta U_{Debye} + \Delta U_{viriel} \quad (\text{II-31})$$

Cette propriété thermodynamique s'utilise lorsqu'on s'intéresse à l'évolution d'un système à volume constant et à pression variable.

1.3.e. *Capacité spécifique à volume constant*

La capacité spécifique à volume constant C_v reflète aussi l'aptitude du système à emmagasiner de la chaleur. Elle permet d'évaluer la variation de l'énergie interne en fonction de la température. Ainsi, pour une transformation thermodynamique isochore du système, la capacité spécifique s'exprime par l'équation suivante en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \Delta C_{vDebye} + \Delta C_{vviriel} \quad (\text{II-32})$$

Le traitement de cette fonction est réalisé de manière similaire à celui du C_p (§1.3.c).

1.4. *Automatisation de l'outil*

Nous avons remarqué à travers les diverses équations qui ont été présentées la nécessité d'inclure de nombreuses données d'entrée pour la résolution. Elles regroupent celles requises pour la détermination des fonctions de partition qui sont propres à chacune des espèces, jusqu'au choix des paramètres de calcul (pression ou densité de masse imposée et intervalle de température). Notre but étant de concevoir un outil général pour la détermination de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, une grande quantité de données doit alors être récoltée et traitée à chaque cas étudié. Ainsi, afin de simplifier la mise en place des données initiales requises pour le calcul, nous avons développé, deux programmes en langage Python. Le premier sert à la recherche, au téléchargement et à la mise en forme des données nécessaires pour le calcul des fonctions de partition interne de chacune des espèces suivant la disponibilité sur le site du NIST [Kra.1] pour les espèces monoatomiques et celui de la JANAF [Cha.3] pour les espèces moléculaires. Le second permet la construction du fichier d'initialisation (§1.4.b de ce chapitre)

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques que nous avons dénommé « *init* », contenant les paramètres préliminaires de calcul et le lancement de la résolution. Le contenu de chacun des fichiers traités et conçus est détaillé dans les sous paragraphes qui suivent.

1.4.a. Données du NIST et de la JANAF

Sur chacune des données extraites de ces deux sites, en plus de la mise en forme, quelques paramètres ont été rajoutés. Dans le cas des données issues du NIST [Kra.1], en complément des différents niveaux d'énergie et des nombres quantiques de moment angulaire associés, nous avons :

- Le nom de l'espèce : permettant de faire un lien entre le fichier d'initialisation (§1.4.b de ce chapitre) et le fichier contenant les données de l'espèce.
- L'énergie de formation ou de référence : grandeur essentielle au calcul de la fonction de partition totale (Equation II-1), ainsi qu'à la détermination de quelques propriétés thermodynamiques (Equation II-28 et Equation II-31).
- L'énergie d'ionisation : valeur utilisée dans l'équation II-3 pour l'évaluation de la limitation des niveaux électroniques du calcul de la fonction de partition interne des espèces monoatomiques.
- L'unité des énergies : fait référence à l'unité des énergies extraites qui peuvent être en eV ou en cm^{-1} .
- Le nombre de niveaux d'énergie jusqu'à la limite d'ionisation de l'espèce.
- La masse de l'espèce en unité atomique.

Pour les données issues des tables thermochimiques de la JANAF [Cha.3], deux paramètres ont été ajoutés dont le nom et la masse de l'espèce.

Jusqu'à maintenant, nous avons à notre disposition une banque de données impliquant 296 espèces qui peuvent être utilisées pour le calcul de compositions chimiques et l'évaluation des propriétés thermodynamiques. Elle rassemble les espèces contenant du carbone C, de l'hydrogène H, de l'oxygène O, de l'azote N, du soufre S, du fluor F, de l'argon Ar, de l'hélium He, du cuivre Cu et du fer Fe. Tous les types de particules ont été pris en considération dans cette banque : les atomes, les molécules, les ions positifs, les ions négatifs, les ions moléculaires, mais aussi les espèces en phase condensées (liquide et solide).

1.4.b. Fichier d'initialisation

Ce fichier est très important car tous les paramètres nécessaires à la détermination des densités des espèces y sont donnés. Les différentes informations qu'il contient doivent toujours être adaptées à chaque calcul de composition chimique. En général, ce fichier comporte :

- Le(s) nom(s) du/des gaz dont on voudrait avoir la composition chimique (exemples : SF₆ ; N₂ et O₂ ; N₂, O₂ et CH₄).
- La fraction molaire de chaque gaz du mélange dont la somme doit impérativement être égale à 1 (exemples : 1 SF₆ ; 0.7885 de N₂ et 0.2115 de O₂ ; 0.7135 de N₂ et 0.1915 de O₂ et 0.095 de CH₄).
- Le nombre d'atomes et d'espèces contenus dans le gaz ou mélange, pour définir les nombres *M* et *N* (§1.2.a de ce chapitre).
- Les noms des espèces considérées pour le calcul ainsi que les valeurs de leurs densités estimées.
- La matrice de composition associée à ces espèces.
- La proportion de chaque atome dans le gaz ou mélange de gaz étudié, comme par exemple :
 - 100% SF₆ : 1S et 6F ;
 - 78.85% de N₂ et 21.15% d'O₂ : (0.7885×2) N et (0.2115×2) O ;
 - 71.35% de N₂, 19.15% d'O₂ et 9.5% de CH₄ : (0.7135×2) N, (0.1915×2) O, 0.095 C et (0.095×4) H.
- La pression ou la masse volumique de calcul.
- L'intervalle de température de résolution et le pas en température.

Dans l'outil qui a été développé, bien que le pas de température soit fixé dans le fichier d'initialisation, il ne sert toutefois qu'à la sauvegarde des résultats. Lors du calcul de composition chimique ainsi que pour la détermination des propriétés thermodynamiques, un pas de 1K est utilisé. Ce pas a été choisi de manière à optimiser le traitement des fonctions de partition interne de chacune des espèces. Cette démarche est essentielle étant donné que les dérivées de ces grandeurs produisent des oscillations qui impactent directement les résultats. Ainsi, afin d'éviter ces effets notoires d'ordre numérique, en plus du calcul avec un pas de température de 1K, les fonctions de partition interne sont d'abord lissées à partir d'une moyenne glissante sur 5 points avant d'être dérivées. Comme nous l'avons vu, ces données interviennent dans la majorité des équations des propriétés thermodynamiques. Elles seront aussi utilisées par

la suite pour la détermination des coefficients de transport à partir d'un autre outil qui a été également développé au sein de l'équipe AEPPT.

2. Résultats et discussions

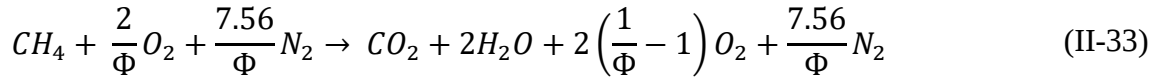
La capacité de l'outil qui a été développé, permettant d'obtenir la composition chimique et les propriétés thermodynamiques d'un plasma à l'ETL est présentée dans cette partie. Nous rappelons que l'outil offre la possibilité d'un calcul à une pression (Y compris les hautes valeurs) ou une densité de masse donnée, sur un intervalle de température de 300K à 60 000K et qu'il prend en compte les phases gazeuses et condensées. Afin de valider le code, nous confrontons nos résultats avec la littérature. Ainsi, nous divisons cette partie en deux sections, la première est relative aux calculs réalisés pour une pression constante et la deuxième aux études à densité de masse constante. Le choix des espèces considérées dans les plasmas utilisés pour la validation de l'outil sera similaire à celui pris par les auteurs.

2.1. Cas à pression constante

La comparaison de nos résultats avec la littérature se fera dans ce cas à pression constante sur quelques gaz plasmagènes. La composition chimique a été calculée pour un plasma de SF_6 à une pression de 1bar et pour du C_2F_4 à une pression de 10bars. Le SF_6 a été choisi pour l'illustration dû au fait que les densités des espèces seront utilisées dans les prochains chapitres lors de l'étude sur la cinétique chimique. Le C_2F_4 quant à lui nous permet de considérer dans le calcul une espèce en phase condensée (graphite). Pour les propriétés thermodynamiques, les confrontations seront faites sur de l'air pur pour des pressions de 1bar et 100bars. Ces données seront utilisées pour la comparaison de l'extinction d'un plasma d'air par rapport à un mélange air-méthane à partir d'un modèle 1D. Concernant notre mélange d'intérêt (air- CH_4) mettant en jeu les espèces du tableau II.3, les résultats seront présentés et discutés pour quelques richesses Φ rencontrées généralement dans les modèles d'allumage des moteurs à combustion [Bel.3, Phu, Ref.1, Thi.2, Thi.3, Zae]. Cette étude paramétrique est réalisée en vue d'analyser l'influence de la richesse sur la composition chimique et les propriétés thermodynamiques. Les valeurs utilisées correspondent notamment (A) à un mélange pauvre ($\Phi = 0.8$), (B) à la combustion complète du méthane dans l'air ($\Phi = 1$), et (C) à un mélange riche ($\Phi = 1.2$). Les calculs sont effectués pour deux valeurs de la pression de 1bar et 100bars. Toutefois, les densités des espèces ne seront présentées qu'à 1bar. L'influence de la pression sera montrée au travers des propriétés thermodynamiques.

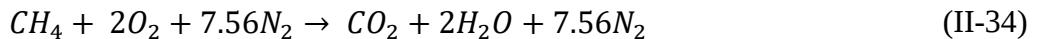
Pour le mélange air-méthane, l'équivalent en proportion molaire des richesses considérées peut être déduit à partir des réactifs des équations bilan de la combustion. D'après les travaux de Zaepffel [Zae], comme nous pouvons l'observer dans les réactions qui suivent, les produits de combustion sont différents en fonction du type de richesse.

(A) Mélange pauvre (richesse inférieure à 1) :



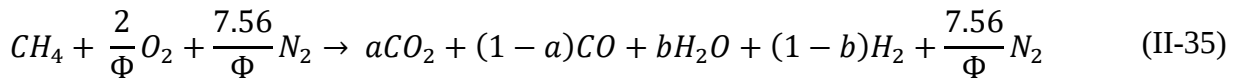
Pour $\Phi = 0.8$, on a : 92.28% d'air et 7.72% de CH_4 .

(B) Mélange stœchiométrique (richesse égale à 1) :



Pour le mélange stœchiométrique permettant d'obtenir une combustion complète, on a approximativement : 90.5% d'air et 9.5% de CH_4 .

(C) Mélange riche (richesse supérieure à 1) :



Pour $\Phi = 1.2$, nous avons dans ce cas : 88.85% d'air et 11.15% de CH_4 .

Afin de garder les figures lisibles lors de la présentation des résultats des compositions chimiques, l'échelle logarithmique est utilisée de par la présence de nombreuses espèces moléculaires à basse température.

2.1.a. Compositions chimiques

➤ Validation de l'outil à pression constante

La figure II.1 illustre la composition chimique du SF_6 comprenant uniquement des espèces en phases gazeuses à une pression de 1bar issue de notre outil, comparée avec les résultats de Borge [Bor.2]. Sur la figure II.2, on retrouve notre composition de C_2F_4 comportant du graphite à 10bars, confrontée à celle de Godin [God.1]. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les espèces considérées dans les calculs correspondent à celles prises par les auteurs afin d'éviter une incohérence dans les résultats.

Dans les deux cas, nos résultats montrent une très bonne concordance avec la littérature. On remarque ici la présence des différents processus qui gouvernent l'évolution du plasma suivant l'augmentation de la température. Les espèces moléculaires qui sont dominantes à basse température se dissocient et disparaissent progressivement, conduisant à la formation des atomes neutres. Par la suite, les électrons apparaissent et permettent la création des espèces ionisées.

Il est intéressant de souligner que la méthode de calcul de composition chimique utilisée par Borge [Bor.2] est différente de la nôtre. L'auteur s'était basé sur un modèle collisionnel radiatif faisant intervenir des réactions chimiques élémentaires décrivant les processus qui se produisent dans le plasma. En revanche, notre code a été développé en utilisant la loi d'action de masse et en s'appuyant sur le concept de base chimique proposé par Godin [God.1]. Cette démarche nous permet de nous passer de la construction d'un schéma réactionnel pour chaque cas étudié, étant donné que les réactions sont générées automatiquement.

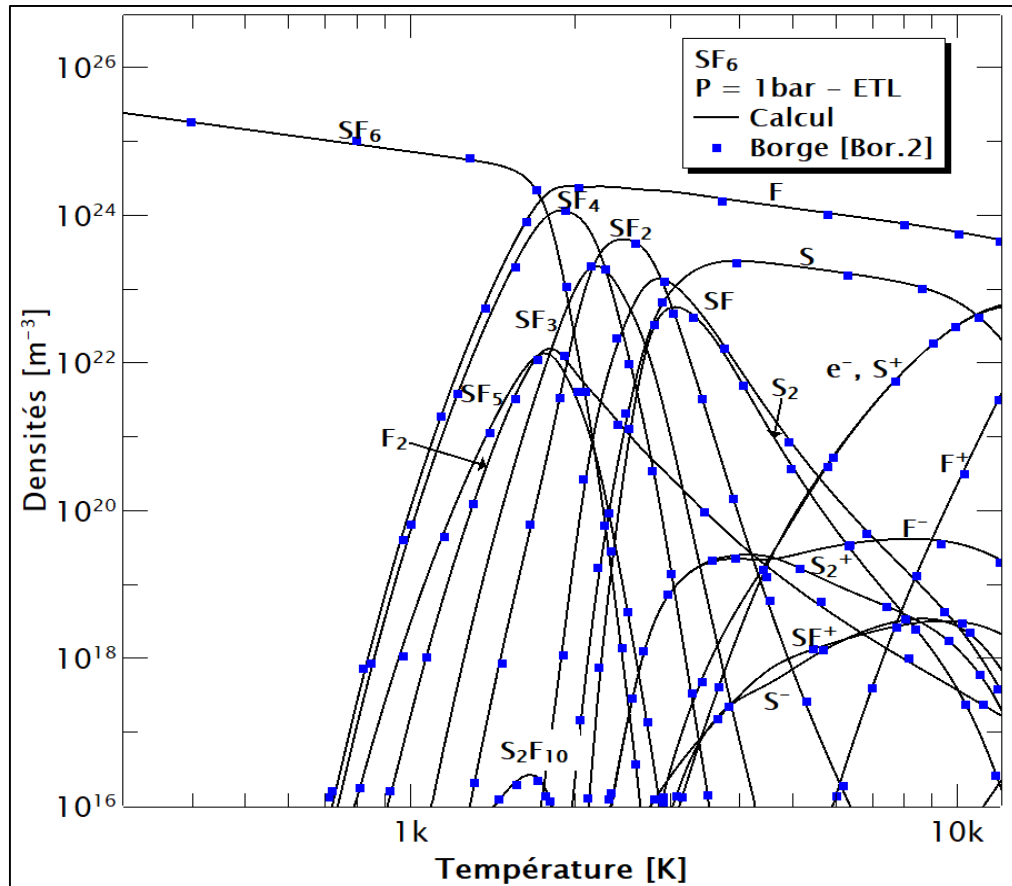


Figure II.1 : Composition chimique du SF_6 à une pression de 1 bar pour un intervalle de température de 300K à 12 000K. Comparaison avec la littérature [Bor.2].

Sur les figures II.1 et II.2, nous pouvons remarquer à basse température une différence de comportement entre les deux gaz plasmagènes (SF_6 et C_2F_4). Les processus de recombinaison des espèces permettent dans le cas du SF_6 , de retrouver sa forme moléculaire de base en dessous

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques de 1 700K (Figure II.1). Tandis que pour le plasma de C_2F_4 (Figure II.2), la recombinaison des espèces conduit principalement à la formation du CF_4 et du graphite qui sont les composantes majoritaires vers des températures inférieures à 2 750K.

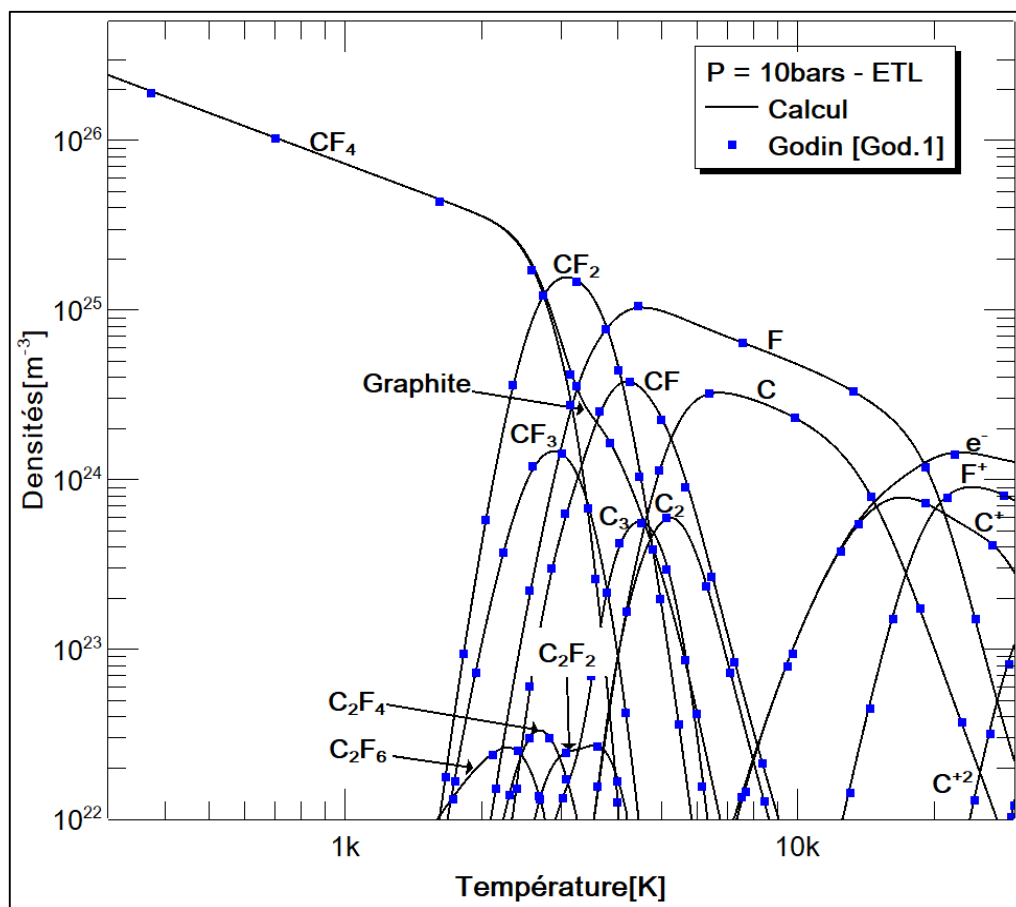


Figure II.2 : Composition chimique du C_2F_4 contenant du graphite à une pression de 10bars pour un intervalle de température de 300K à 30 000K. Comparaison avec la littérature [God.1].

L'outil de calcul de composition chimique à pression constante à présent validé et illustré à partir du plasma de SF_6 à 1bar et du C_2F_4 à 10bars, intéressons-nous maintenant au mélange air- CH_4 .

➤ Cas du mélange air- CH_4 à pression constante

Pour le mélange air-méthane qui nous intéresse principalement dans ce travail, 93 espèces sont considérées dans nos calculs. Elles sont classées dans le tableau II.3 selon le type. Afin d'être cohérent au niveau des résultats dans ce travail, les espèces en phase condensées ont été négligées (désactivation), étant donné qu'il n'a pas été possible de retrouver les réactions chimiques correspondantes nécessaires pour les modèles impliquant la cinétique.

Tableau II.3 : Espèces chimiques considérées pour le calcul de composition chimique et des propriétés thermodynamiques du mélange air-CH₄ à l'ETL.

Atomes et électrons	N, N ⁺ , N ⁺² , N ⁺³ , O, O ⁺ , O ⁺² , O ⁺³ , O ⁻ , C, C ⁺ , C ⁺² , C ⁺³ , C ⁻ , H, H ⁺ , H ⁻ , Ar, Ar ⁺ , Ar ⁺² , Ar ⁺³ , e ⁻ .
Molécules diatomiques	N ₂ , N ₂ ⁺ , NO, NO ⁺ , NH, NH ⁺ , CN, CN ⁺ , CN ⁻ , O ₂ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻ , OH, OH ⁺ , OH ⁻ , C ₂ , C ₂ ⁺ , C ₂ ⁻ , CO, CO ⁺ , CH, CH ⁺ , CH ⁻ , H ₂ , H ₂ ⁺ , H ₂ ⁻ .
Molécules polyatomiques	N ₃ , N ₂ O, N ₂ O ⁺ , NCN, CN ₂ , CNO, O ₃ , CO ₂ , CO ₂ ⁻ , HO ₂ , NO ₂ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ , N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , HNO ₂ Cis, HNO ₂ Trans, HNO ₃ , C ₃ , C ₃ ⁻ , C ₄ , CHN, CHO, CHO ⁺ , C ₂ H, C ₂ H ₂ , C ₂ O, C ₂ N, C ₂ N ₂ , C ₃ O ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂ , H ₂ N ₂ , H ₄ N ₂ , HNO, NH ₂ , NH ₃ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , CH ₂ O, CHON, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₄ O.

Les figures II.3, II.4 et II.5 présentent les concentrations des espèces du mélange air-méthane à une pression de 1bar respectivement pour des richesses de 0.8, 1 et 1.2 sur un intervalle de température de 300K à 60 000K.

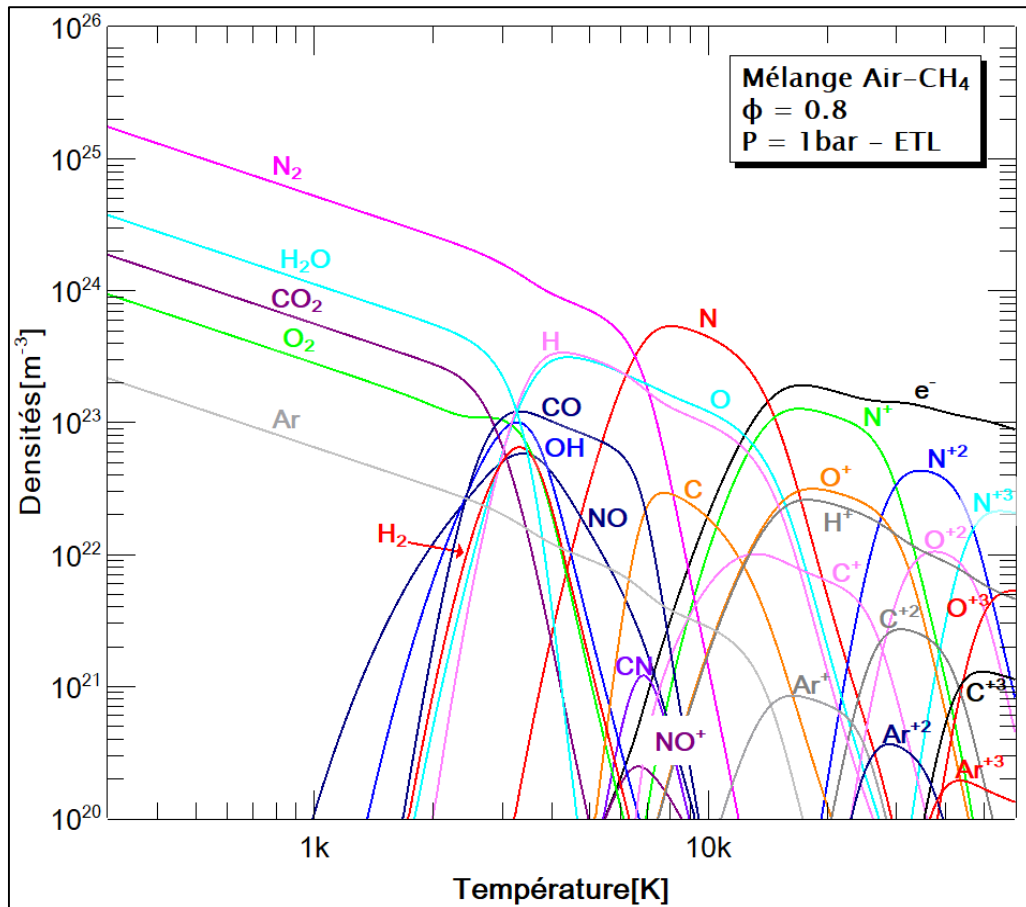


Figure II.3 : Composition chimique du mélange air-CH₄ à l'ETL pour une richesse $\Phi = 0.8$. $300 < T[K] < 60\,000$. $P = 1\text{bar}$.

D'une manière générale, les résultats reflètent les différents phénomènes de dissociation et d'ionisation présents dans le plasma. Les basses températures ($T < 6\,500\text{K}$) sont essentiellement dominées par les espèces moléculaires. On trouve également de l'argon qui est une composante en faible quantité de l'air pur. Les concentrations de ces espèces diminuent progressivement en fonction de l'augmentation de la température. Les molécules se dissocient par la suite, permettant l'apparition des atomes neutres qui deviennent prépondérants dans le milieu pour des températures comprises entre $6\,500\text{K}$ et $14\,000\text{K}$. Les processus de formation des électrons ainsi que l'ionisation des espèces apparaissent ensuite pour des températures plus importantes. Au-delà de $14\,000\text{K}$, le plasma du mélange air-CH₄ est gouverné par les espèces chargées. On retrouve principalement les électrons et les ions de l'azote. Notons que l'azote constitue la majeure partie du mélange (supérieur à 69%) pour les richesses étudiées ici ($\Phi = 0.8, 1, 1.2$). Sur l'échelle de présentation des résultats des mélanges air-CH₄, nous pouvons remarquer que plus d'une moitié des espèces illustrées dans le tableau II-3 n'apparaissent pas. Cela s'explique par le fait que leurs concentrations respectives pour une pression de 1bar sont inférieures à 10^{20}m^{-3} dans le mélange.

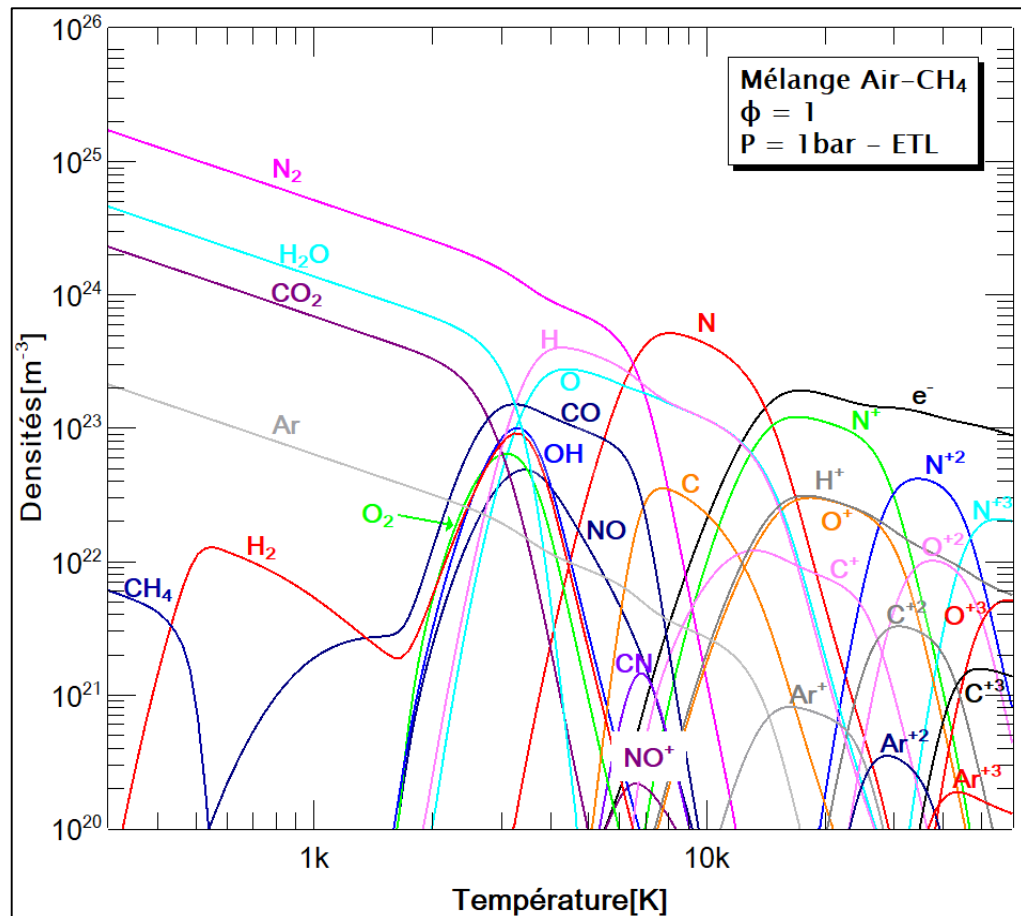


Figure II.4 : Composition chimique du mélange air-CH₄ à l'ETL pour une richesse $\Phi = 1$.
 $300 < T[\text{K}] < 60\,000$. $P = 1\text{bar}$.

Suivant la richesse du mélange qui varie de ± 0.2 par rapport à celle permettant d'obtenir une combustion complète ($\Phi = 1$), les différences remarquables se trouvent particulièrement pour des températures inférieures à 10 000K. Les espèces monoatomiques présentes à des températures supérieures sont aussi légèrement affectées. En analysant de près les résultats (Figures II.3, II.4 et II.5), nous constatons que la majorité des espèces moléculaires qui dominent le milieu sont celles qui interviennent théoriquement dans la réaction chimique de combustion du mélange air-méthane [Zae]. Selon que le mélange est pauvre, stœchiométrique ou riche, les espèces produites par la réaction de combustion sont distinctes. Toutefois, on discerne toujours la présence prépondérante de la vapeur d'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2). L'azote ayant la propriété d'être inerte, il ne réagit pas avec les autres espèces dans la réaction et garde sa proportion initiale dans les produits. Pour une richesse égale à 1 du mélange air- CH_4 correspondante à la stœchiométrie (Figure II.4), les espèces qui viennent d'être citées constituent les produits de la combustion en concentrations majoritaires. Pour un mélange pauvre (Figure II.3), il se forme en plus de ces espèces, du dioxygène (O_2). Dans le cas d'un mélange riche (Figure II.5), on retrouve généralement du N_2 , H_2O , CO_2 , CO (monoxyde de carbone), ainsi que du H_2 (dihydrogène).

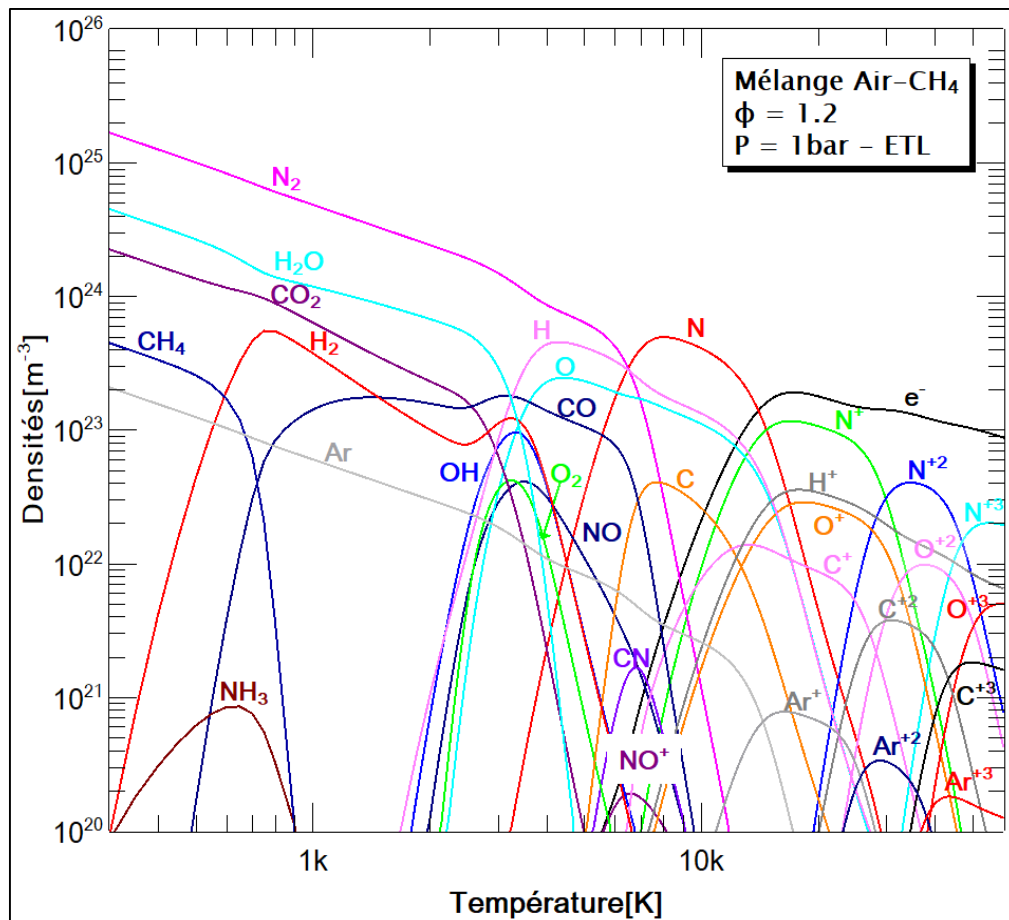


Figure II.5 : Composition chimique du mélange air- CH_4 à l'ETL pour une richesse $\Phi = 1.2$.
 $300 < T[\text{K}] < 60\,000$. $P = 1\text{bar}$.

Sur les compositions chimiques du mélange air-CH₄ que nous venons d'étudier, bien que les espèces évoluent de manières différentes, leurs processus de transformation respectifs (dissociation et ionisation) ne semblent pas être modifiés. On observe qu'ils se réalisent à des températures quasi-identiques. Nous retrouverons ces phénomènes lors de la présentation des propriétés thermodynamiques notamment avec la capacité thermique à pression constante pour laquelle ils seront clairement visibles.

2.1.b. Propriétés thermodynamiques

Pour une pression de 1bar et 100bars, nous présentons les propriétés thermodynamiques notamment la densité de masse, l'enthalpie massique et la capacité thermique à pression constante de l'air pur ainsi que du mélange air-CH₄ pour des richesses de 0.8, 1 et 1.2. Cela va nous permettre de comparer les deux gaz plasmagènes, mais aussi d'étudier l'influence des proportions sur la composition chimique du mélange. Pour la validation du code de calcul, les résultats de l'air seront pour la plupart confrontés avec les travaux de la littérature.

Les densités de masse de ces gaz plasmagènes sont présentées sur la figure II.6. Nous pouvons constater qu'elles évoluent de façon inversement proportionnelle à la température et qu'elles augmentent avec la pression. La décroissance en fonction de la température s'explique par la raréfaction du gaz liée à la loi de Dalton (Equation II-15), ainsi que par la dissociation des molécules lourdes en des atomes plus légers. L'augmentation de la densité de masse en fonction de la pression résulte de la densification des concentrations des espèces du plasma.

Pour les mélanges air-CH₄, bien que nous ayons trouvé des différences notables sur l'évolution des espèces dans les compositions chimiques (Figures II.3, II.4 et II.5), celles-ci semblent toutefois négligeables sur la densité de masse. En effet les densités des espèces majoritaires ne varient pas de manière significative. Ainsi les évolutions des densités de masse, pour les richesses considérées, sont pratiquement identiques.

La confrontation de nos résultats, avec les travaux de Boulos et al [Bol] à 1bar, ainsi que ceux de Wang et al [Wang.2], pour le cas de l'air pur pour des pressions de 1bar et 100bars montre un bon accord. La comparaison des densités de masse de l'air pur avec celles du mélange air-CH₄ montre que les résultats de l'air sont toujours légèrement supérieurs avec un écart de l'ordre 0.01%.

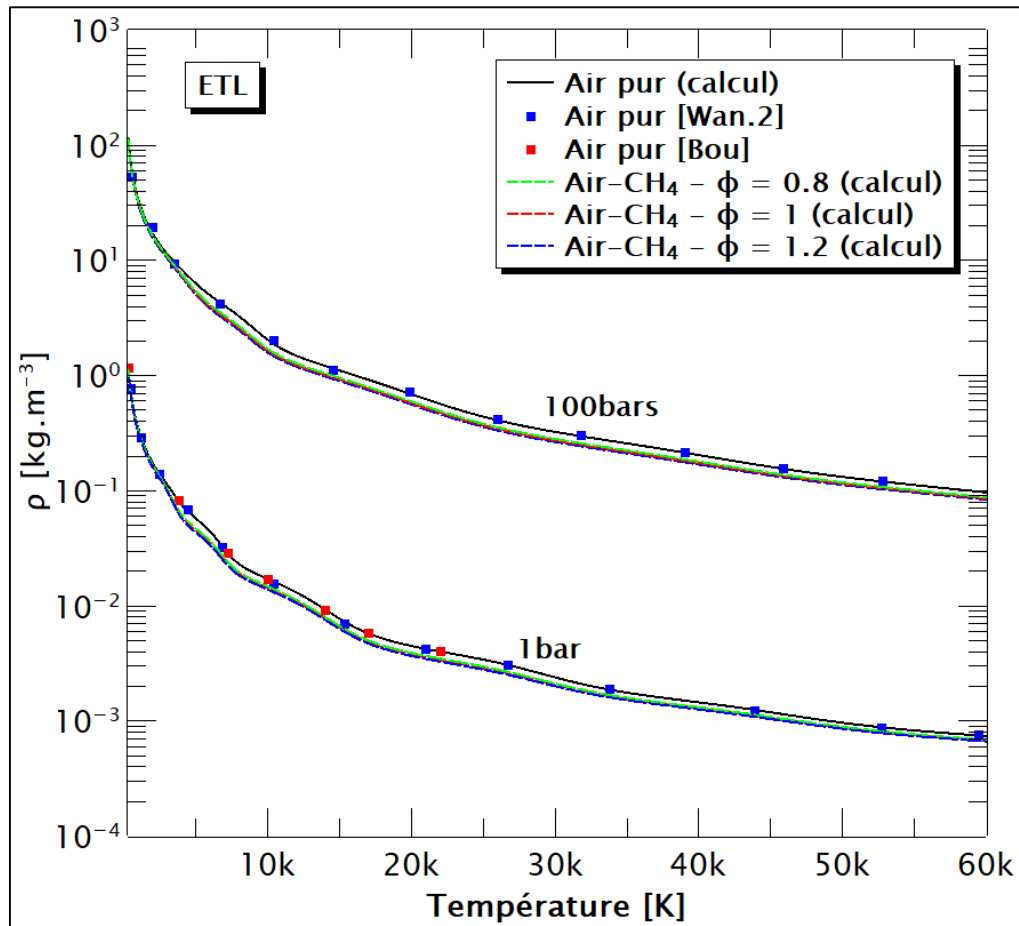


Figure II.6 : Densité de masse de l'air pur et du mélange air-CH₄ pour $\Phi = 0.8, 1$ et 1.2 . $300 < T[K] < 60\,000$. $P = 1\text{ bar}$ et 100 bars . Comparaison des résultats de l'air pur avec la littérature [Bou, Wan.2].

La figure II.7 présente les enthalpies massiques de l'air et des mélanges air-CH₄ pour les deux valeurs de la pression (1 bar et 100 bars). Nous pouvons observer que nos résultats pour le cas de l'air sont cohérents avec les travaux de la littérature [Hin, Wan.2].

L'enthalpie massique résulte de la contribution de trois termes (Equation II-28), mais est principalement dominée par les composantes de translation et de réaction. Ainsi, étant donné que celles-ci dépendent généralement de la somme des densités massiques ($\sum N_i = n_i/\rho$), l'enthalpie évolue alors à l'inverse de la masse volumique. A basse température, elle se caractérise par de très faibles valeurs dictées essentiellement par la composante de réaction. Lorsque la température augmente, l'enthalpie montre une variation croissante. L'enthalpie massique étant directement liée aux densités de masse, elle diminue lorsque la pression augmente. Les légères vagues que nous observons sur les évolutions correspondent aux phénomènes de dissociation et d'ionisation qui se produisent dans le milieu.

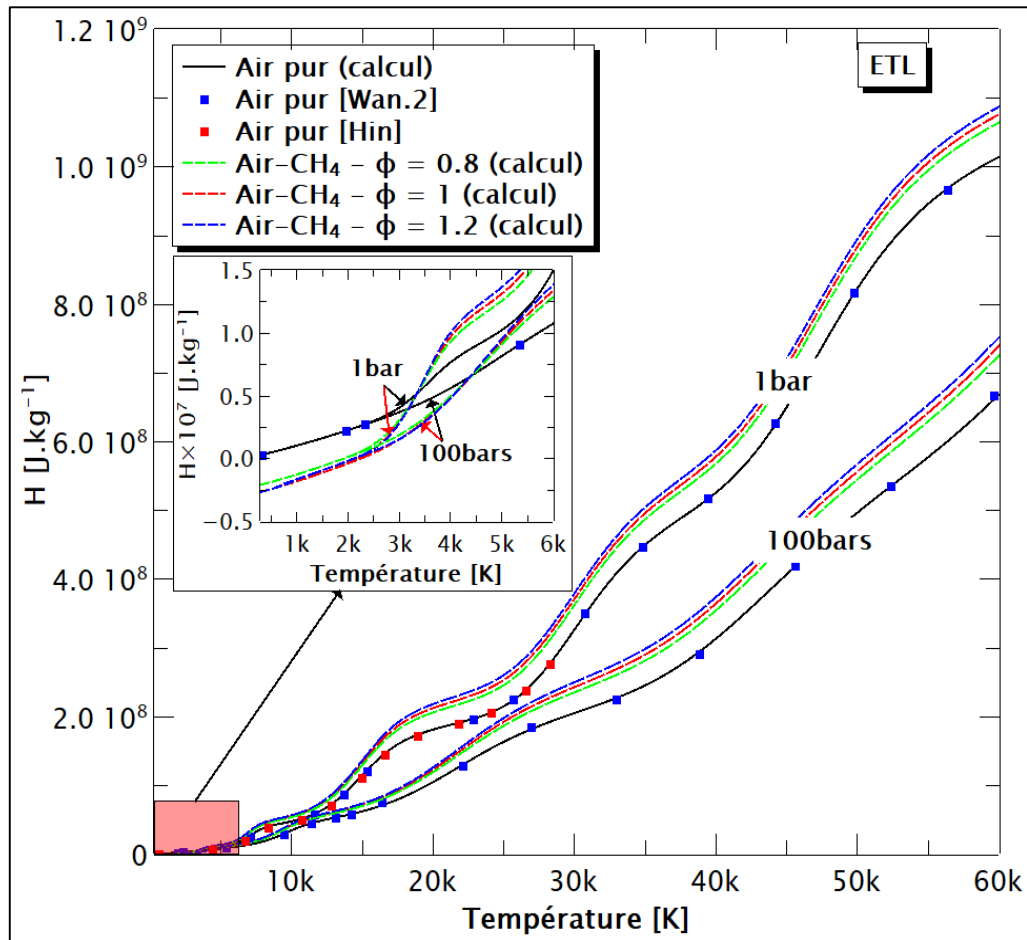


Figure II.7 : Enthalpie massique de l'air pur et du mélange air-CH₄ pour $\Phi = 0.8, 1$ et 1.2 . $300 < T[\text{K}] < 60\,000$. $P = 1\text{ bar}$ et 100 bars . Comparaison des résultats de l'air pur avec la littérature [Hin, Wan.2].

Pour le cas de l'enthalpie du mélange air-méthane, une distinction entre les résultats des différentes proportions considérées commence à être visible. Cependant, les écarts restent encore faibles. En dessous de $2\,500\text{ K}$, les enthalpies du mélange tendent vers des valeurs négatives. Comme nous l'avons indiqué précédemment, ces températures sont gouvernées par le terme de réaction. Etant donné que l'énergie de référence du diazote N_2 est nulle, la variation de l'enthalpie est alors donnée essentiellement par les évolutions du dioxyde de carbone CO_2 et de la vapeur d'eau H_2O qui sont les espèces prépondérantes après N_2 alors que leurs enthalpies de formation sont négatives.

Entre l'enthalpie massique de l'air pur et des mélanges air-méthane, nous constatons sur la figure II.7 que les différences sont plus accentuées par rapport à ce que nous avons observé sur la densité de masse. Bien que cette grandeur thermodynamique soit inversement proportionnelle à la masse volumique, les résultats du mélange sont ici inférieurs à ceux de l'air pur en dessous de

4 500K, et supérieurs au-delà. Cela est visible pour les résultats des deux valeurs de la pression de 1bar et 100bars.

Les capacités thermiques des gaz plasmagènes étudiées dans cette partie sont présentées sur la figure II.8 et la figure II.9 respectivement pour une pression de 1bar et 100bars. Par rapport aux résultats accessibles dans la littérature, nos résultats pour le cas de l'air pur (1bar et 100bars) et du mélange air-CH₄ à la combustion complète (1bar) présentent un bon accord. Nous observons sur ces figures la présence de différents pics plus ou moins prononcés. Ils traduisent principalement les divers processus de dissociation et d'ionisation des espèces qui se réalisent dans le plasma. Lorsque la pression augmente, ces phénomènes se produisent vers des températures supérieures, d'où le décalage des pics entre les résultats à 1bar et 100bars.

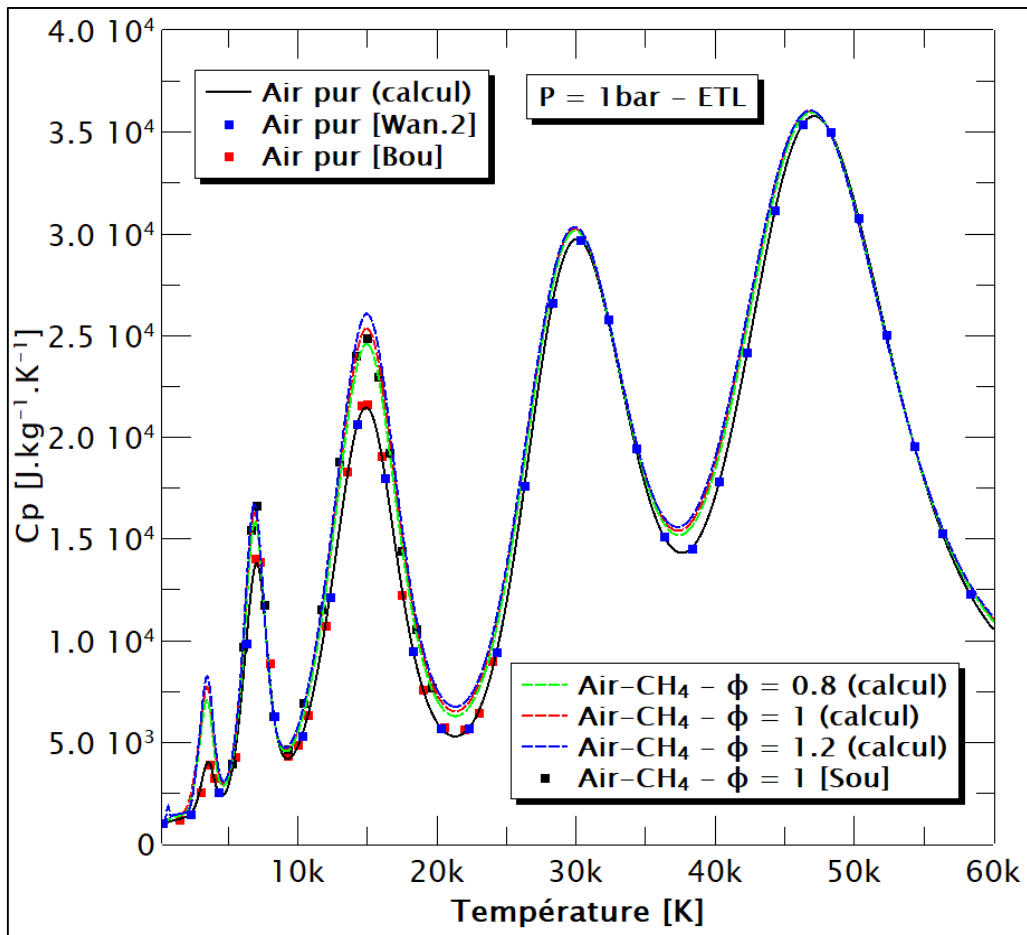


Figure II.8 : Capacité thermique à pression constante de l'air pur et du mélange air-CH₄ pour $\Phi = 0.8, 1$ et 1.2 . $300 < T[\text{K}] < 60\,000$. $P = 1 \text{ bar}$. Comparaison des résultats de l'air pur [Bou, Wan.2] et du mélange air-CH₄ de richesse égale à 1 [Sou] avec la littérature.

En examinant les résultats de l'air pur et du mélange air-CH₄, il semble que les pics soient localisés à des températures similaires. A l'aide de la composition chimique à une pression de 1bar de l'air pur que nous avons calculée au préalable, et pouvant être aussi trouvée dans la

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques
littérature [And.1, Bil], ainsi que des mélanges air-méthane (Figures II.3, II.4 et II.5), les principaux pics peuvent être interprétés de la manière suivante :

- Pics vers 3 500K : dissociation de l'O₂ pour l'air et dissociation des molécules H₂O, OH et O₂ pour les mélanges air-CH₄.
- Pics vers 7 000K : dissociation de N₂ pour l'air et de N₂ ainsi que du CO pour le mélange air-CH₄.
- Pics vers 15 000K : première ionisation de N dans les deux cas. Pour le mélange air-CH₄, l'ionisation de l'atome d'oxygène O et d'hydrogène H contribue aussi.
- A partir des 4^{èmes} pics qui se trouvent aux environs de 30 000K, les variations sont caractéristiques de la seconde et la troisième ionisation de l'azote.

Notons toutefois que pour le mélange air-méthane de richesse 1.2, un léger pic qui marque la dissociation du CH₄ apparaît vers 900K. Ceci est dû au fait que la concentration de cette espèce est devenu significative dans le mélange à basse température. Le pic est mis en évidence sur la figure II.9.

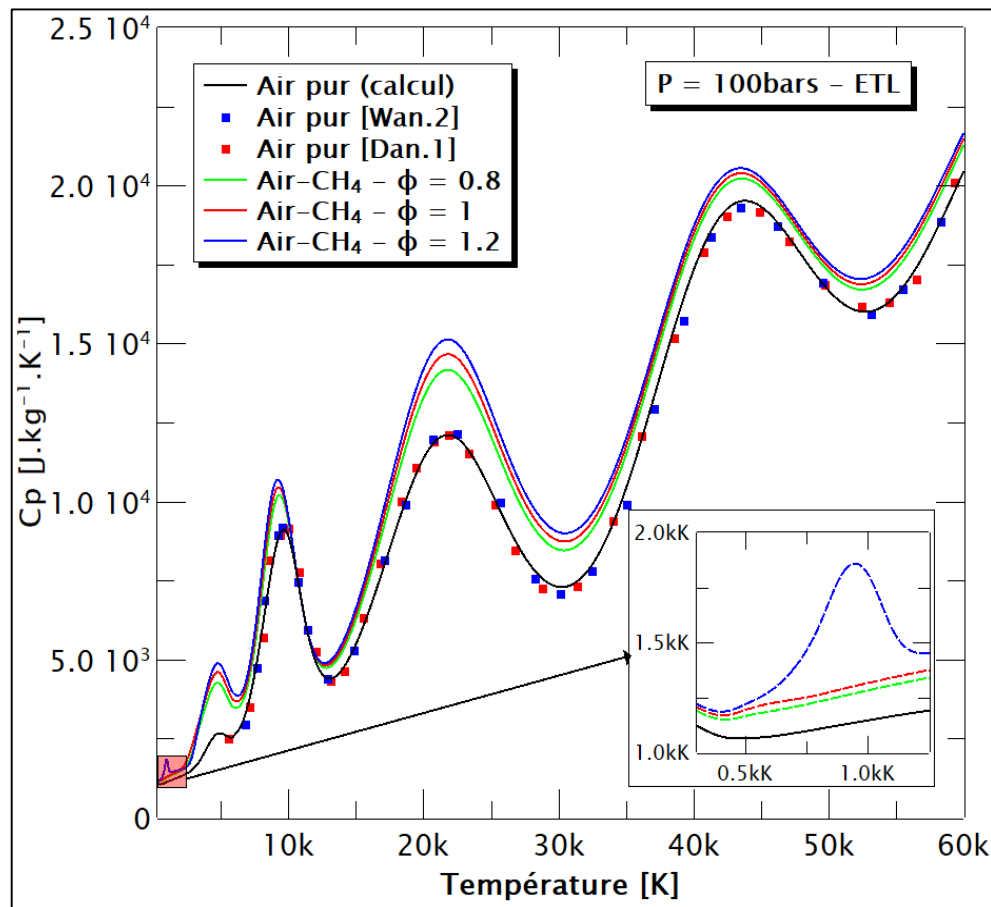


Figure II.9 : Capacité thermique à pression constante de l'air pur et du mélange air-CH₄ pour $\Phi = 0.8, 1$ et 1.2 . $300 < T[K] < 60\,000$. $P = 100\text{bars}$. Comparaison des résultats de l'air pur avec la littérature [Dan.1, Wan.2].

Sur les résultats de la capacité thermique à 100bars (Figure II.9), nous remarquons à basse température ($T < 500\text{K}$) que les courbes ont tendances à remonter. Cette variation est caractéristique de la prise en compte des termes correctifs de la pression, notamment celui du viriel [Cap.2].

Globalement, les richesses du mélange air-méthane analysées dans cette étude semblent ne pas avoir beaucoup d'influences sur les résultats du C_p . Les distinctions sont visibles surtout au niveau des pics, et notamment la présence de celui situé vers 900K pour une richesse de 1.2. Par contre entre l'air pur et les mélanges air-méthane, les différences sont notables. Nous trouvons dans ces cas une variation maximale d'environ 50% à basse température pour une pression de 1bar et de 40% à 100bars.

Sur les résultats de l'air pur et du mélange air- CH_4 à 100bars, la correction maximale de la pression constatée, en considérant les termes correctifs de Debye-Hückel et du viriel dans la loi de Dalton, est d'environ 4% (Figure Annexe 1.1). Cependant, une comparaison des calculs de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques avec ou sans prise en compte de ces termes correctifs amène à de faibles écarts pour les deux gaz considérés.

A partir de quelques gaz plasmagènes, nous avons illustré la capacité de notre outil à la détermination de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques à l'ETL pour une pression donnée. Les résultats du mélange air- CH_4 pour des richesses de 0.8, 1 et 1.2 ont aussi été présentés. Intéressons-nous à présent au calcul de ces propriétés du plasma pour une densité de masse constante.

2.2. Cas à densité de masse constante

Les calculs réalisés à densité de masse constante sont typiques de l'évolution d'un milieu dans une enceinte fermée. Sous cette hypothèse la pression va varier en fonction de la température. Dans le but d'analyser le comportement des espèces durant l'allumage des moteurs à combustion, ce cas nous donnera une première idée de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques du mélange gazeux à l'état stationnaire. Les densités des espèces seront aussi utiles dans le modèle que nous expliciterons dans la suite de ce manuscrit. Pour la validation du code dans cette section, la confrontation de nos résultats avec la littérature sera réalisée uniquement sur la composition chimique. Comme nous l'avons observé dans le cas à pression constante qui vient d'être présenté, une bonne cohérence des résultats a été trouvée sur l'ensemble des propriétés thermodynamiques. De plus, ces grandeurs dépendent de l'évolution globale de chacune des espèces et des fonctions de partition interne. Ainsi, une composition

Chapitre II – Compositions chimiques et Propriétés thermodynamiques chimique similaire conduit forcément à des propriétés thermodynamiques égales. La comparaison de la composition chimique est alors effectuée ici à partir d'un plasma de polyoxyméthylène (POM) de formule chimique CH_2O pour une densité de masse de 5kg/m^3 . Les différentes espèces considérées sont constamment identiques à celles retenues par les auteurs dans leur calcul. Pour le mélange air- CH_4 , les résultats pour une richesse égale à 1 sont présentés. Dans la composition chimique, la densité de masse de consigne pour ce mélange est de $3.496 \cdot 10^{-2}\text{kg/m}^3$. L'influence de la densité de masse sera montrée dans les propriétés thermodynamiques pour des valeurs de $3.496 \cdot 10^{-2}\text{kg/m}^3$ et 1.11199kg/m^3 .

2.2.a. Compositions chimiques

➤ Validation du code à masse volumique constante

La composition chimique d'un plasma de POM pour une densité de masse de 5kg/m^3 est présentée sur les Figures II.10 et II.11 sur un intervalle de température de 1 000K à 20 000K (Figure II.10 : espèces atomiques et Figure II.11 : espèces moléculaires). Notre résultat est confronté à celui obtenu par André et al [And.2] qui utilise la méthode de l'énergie libre d'Helmholtz.

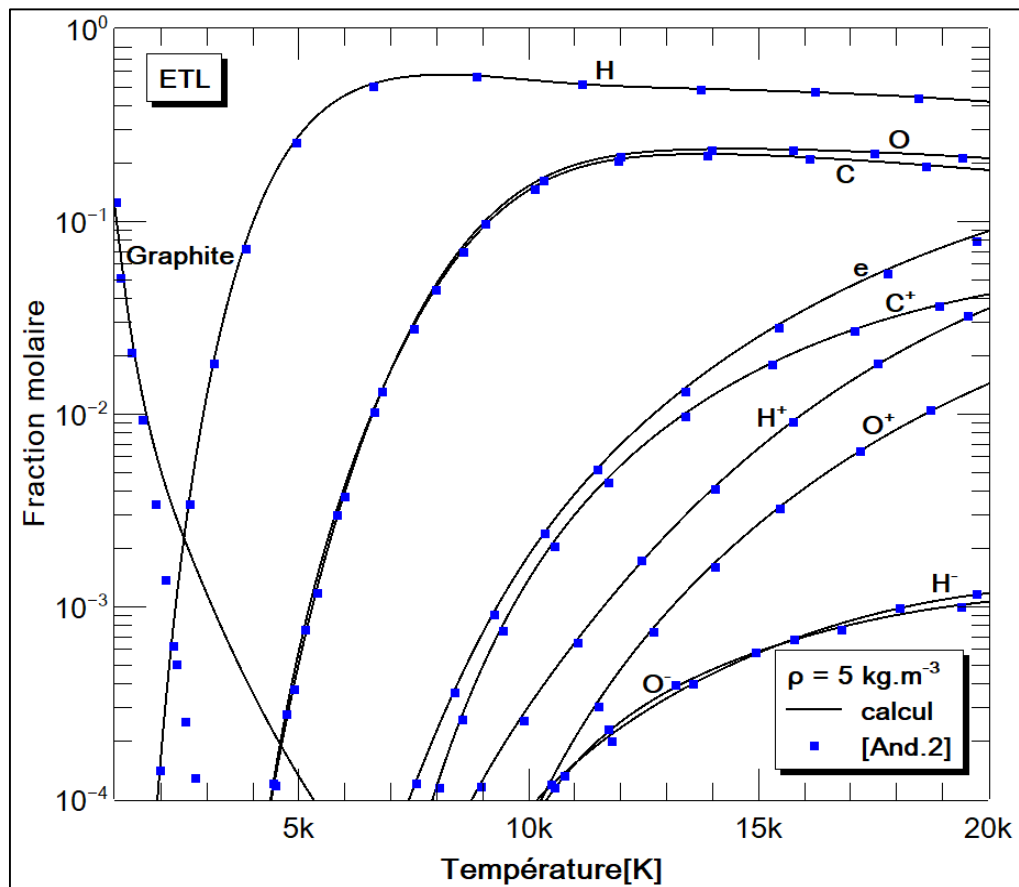


Figure II.10 : Concentration des espèces monoatomiques d'un plasma de POM à l'ETL : $\rho = 5\text{kg/m}^3$. Comparaison avec la littérature [And.2].

Nous trouvons ici un bon accord avec la composition chimique de André et al [And.2]. Quelques différences sont néanmoins visibles sur certaines densités, mais pour des températures où leurs fractions molaires sont minoritaires. La différence la plus notable est celle sur la densité du graphite (Figure II.10) avec un écart qui commence à apparaître vers 1 000K. Toutefois, ce désaccord n'affecte pas la variation des autres espèces étant donné que le graphite à ces températures devient négligeable. Pour André et al [And.2], la fraction molaire de cette espèce disparaît assez rapidement autour de 3 000K. L'origine de cet écart pourrait s'expliquer par le choix et le traitement des données pour la détermination des fonctions de partition. Cependant nos fonctions de partition interne, correspondantes au graphite, ont déjà été utilisées pour la détermination de la composition chimique du C_2F_4 à pression constante (Figure II.2) et un bon accord a été trouvé avec la littérature.

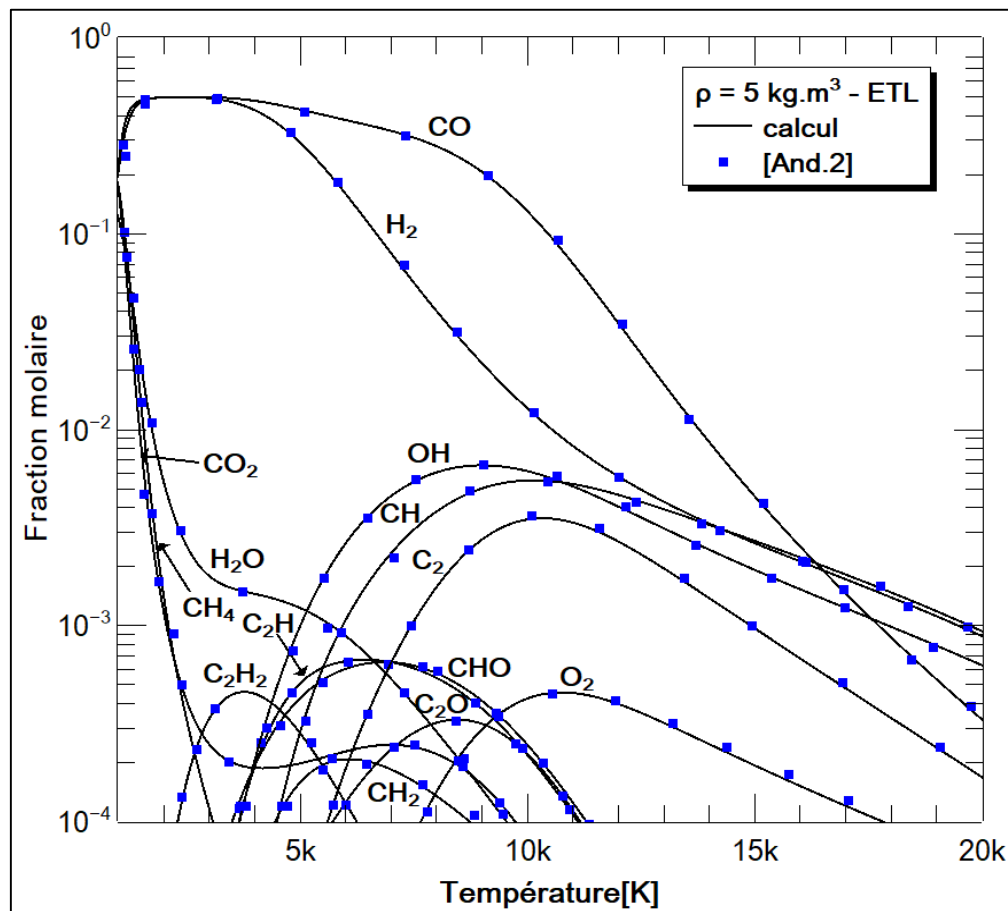


Figure II.11 : Concentration des espèces moléculaires d'un plasma de POM à l'ETL : $\rho = 5 \text{ kg/m}^3$. Comparaison avec la littérature [And.2].

Le code pour une densité de masse constante, validé à partir de la composition chimique d'un plasma de POM, passons à présent au cas du mélange air- CH_4 destiné à l'étude de l'allumage dans les moteurs à combustion.

➤ **Cas du mélange air-CH₄ à densité de masse constante**

La figure II.12 présente l'évolution des densités des espèces du tableau II.3 pour le mélange air-CH₄ dont les proportions correspondent à la combustion complète. La gamme de température est de 300K à 60 000K, pour une densité de masse de $3.496 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$.

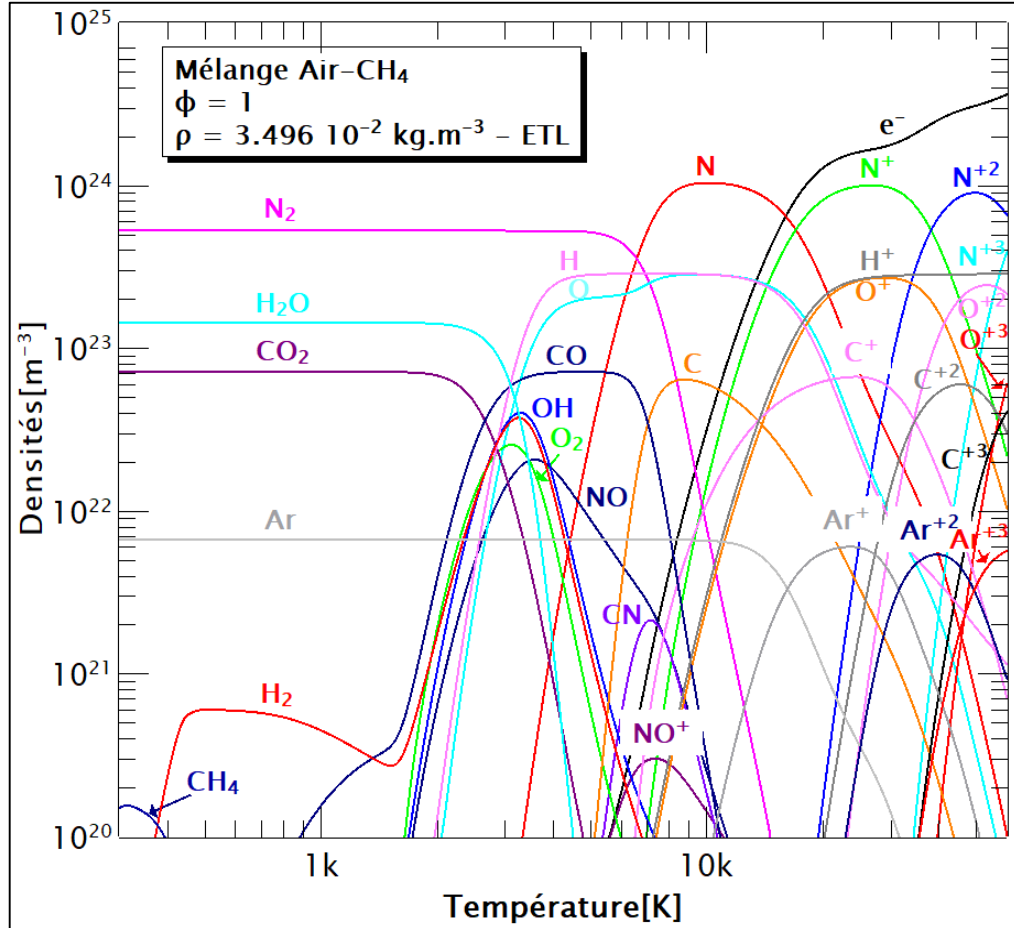


Figure II.12 : Composition chimique du mélange air-CH₄ à l'ETL pour une richesse $\Phi = 1$.
 $300 < T[\text{K}] < 60\,000$. $\rho = 3.496 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$.

Nous pouvons constater que les résultats de la composition chimique calculée pour une masse volumique constante du mélange air-méthane de la figure II.12 présentent généralement des caractéristiques similaires à celles à une pression donnée (Figure II.4). Les basses températures sont dominées par les espèces moléculaires, notamment le diazote N₂ et les produits de la combustion du mélange stœchiométrique (H₂O et CO₂). Arrivent ensuite les atomes neutres, puis les électrons ainsi que les espèces ionisées. En revanche, nous remarquons dans ce cas une moindre évolution des densités des espèces dominantes par rapport à la température. La variation n'est visible que lorsqu'une certaine énergie est atteinte (température de dissociation ou d'ionisation) permettant à l'espèce de se dissocier ou de s'ioniser selon le type. Si nous déduisons la pression suivant la loi de Dalton à partir des densités des espèces de la figure II.12,

une courbe croissante en fonction de la température est obtenue. Cela équivaut à une évolution typique de la pression dans un système thermodynamique considéré comme fermé.

2.2.b. Propriétés thermodynamiques

La figure II.13 et la figure II.14 représente respectivement l'énergie interne massique et la capacité thermique à volume constant du mélange air-CH₄ de richesse égale 1 pour des densités de masse de $3.496 \cdot 10^{-2} \text{kg/m}^3$ et 1.11199kg/m^3 sur un intervalle de température de 300K à 60 000K.

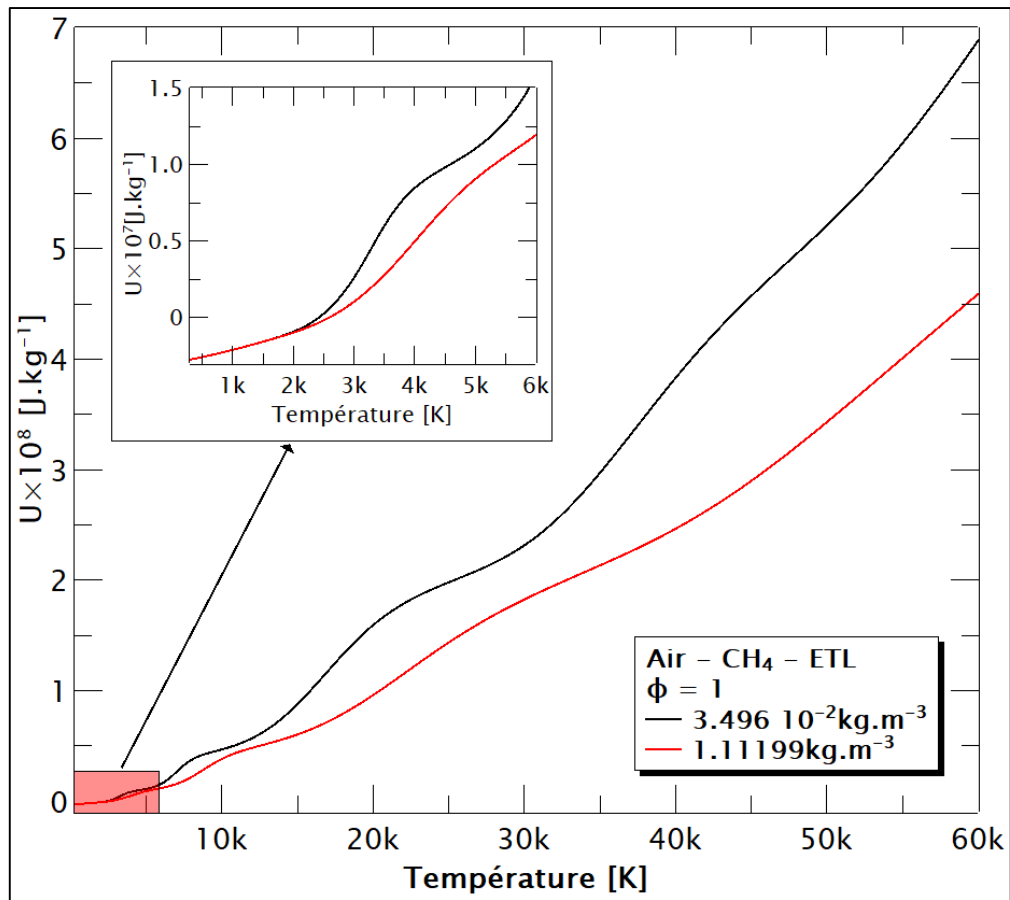


Figure II.13 : Energie interne massique du mélange air-CH₄ pour $\Phi = 1$. $300 < T[\text{K}] < 60\,000$.
 $\rho = 3.496 \cdot 10^{-2} \text{kg/m}^3$ et 1.11199kg/m^3 .

L'énergie interne massique de la figure II.13 montre une évolution bien connue de la littérature [And.2, God.1]. Elle augmente en fonction de la température et présente des variations plus ou moins rapides qui correspondent aux diverses réactions chimiques (particulièrement la dissociation et l'ionisation) se produisant dans le milieu. Lorsque le plasma est moins dense, l'énergie interne est plus prépondérante. A l'identique de l'enthalpie massique (Figure II.17), l'énergie interne découle principalement de la somme de trois termes (Equation II-31), et est dominée à basse température par la composante de réaction. Ainsi, elle prend pour le mélange

air-CH₄ étudié ici, des valeurs inférieures à 0J.kg⁻¹ en dessous de 2 500K de par la prédominance de la concentration des espèces H₂O et CO₂ (Figure II.12) dont les enthalpies de formation sont négatives.

Pour la capacité thermique à volume constant de la figure II.14, on observe l'apparition de quatre pics principaux dans la gamme de température de 300K à 60 000K pour les deux valeurs de la masse volumique considérées. Les pics se trouvent essentiellement vers les régions où l'énergie interne présente une variation rapide. Comme la capacité thermique à volume constant représente le gradient de l'énergie interne en fonction de la température, les pics correspondent aux processus de dissociation et d'ionisation des espèces du milieu. En corrélation avec l'évolution de l'énergie interne, les valeurs de la capacité thermique à volume constant diminuent lorsque la masse volumique du plasma est plus importante. De plus, on constate le déplacement des pics vers de plus hautes températures qui peut s'expliquer par un retard des phénomènes de dissociation et d'ionisation des espèces.

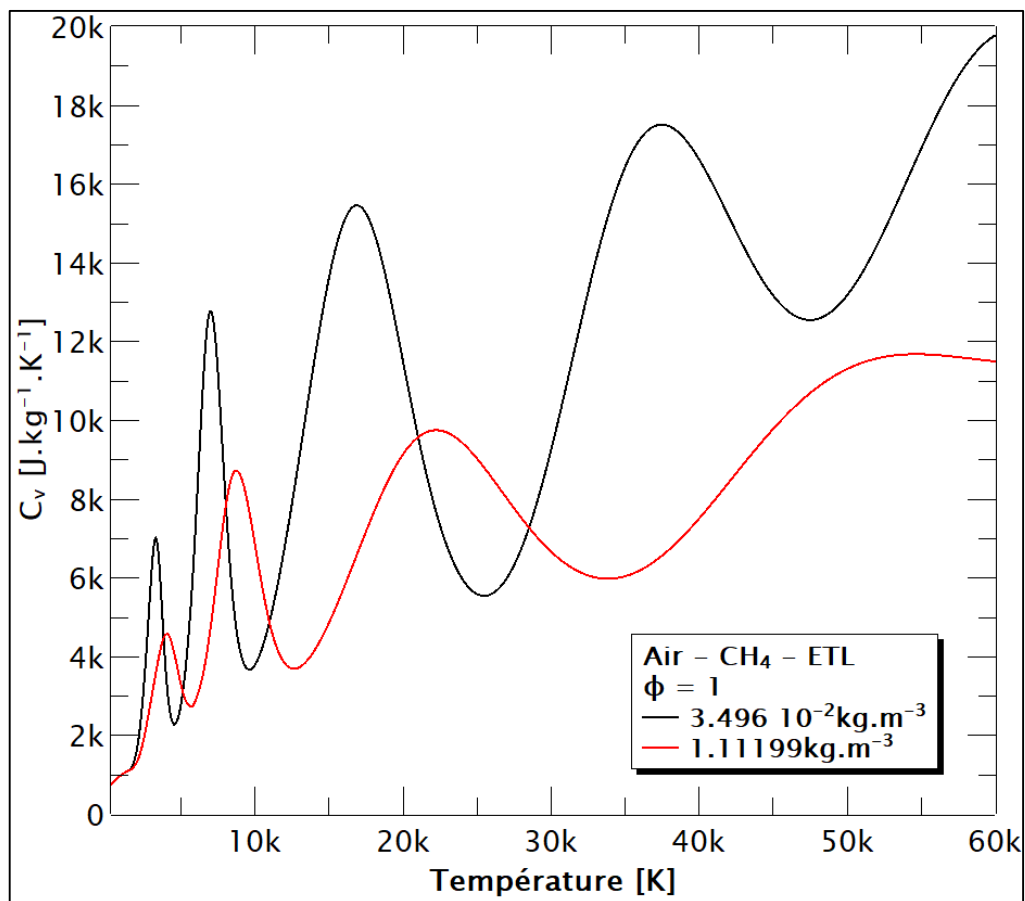


Figure II.14 : Capacité thermique à volume constant du mélange air-CH₄ pour $\Phi = 1$. $300 < T[K] < 60\,000$. $\rho = 3.496\,10^{-2}\text{kg/m}^3$ et 1.11199kg/m^3 .

3. Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a été consacré à la détermination de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques à l'ETL. Nous avons exposé le système d'équations et les méthodes utilisées pour le développement de l'outil permettant le calcul de ces données. Pour la composition chimique, le code a été implémenté sur la base de la loi d'action de masse et l'utilisation des formalismes fondés sur le concept de base chimique défini par Godin et al [God.1, God.2]. Concernant le calcul des propriétés thermodynamiques, des équations classiques ont été utilisées. Les termes correctifs de la pression de Debye-Hückel et du viriel ont été pris en compte dans l'objectif d'assimiler le gaz plasmagène au fluide réel. Afin de mettre en place les nombreuses données initiales requises pour le calcul, nous avons conçu à partir du langage Python deux programmes. L'un sert à l'extraction et la mise en forme des données issues des sites du NIST et de la JANAF pour l'évaluation des fonctions de partition interne des espèces. L'autre permet l'élaboration du fichier contenant les paramètres préliminaires à la résolution et le lancement du calcul. L'outil qui a été développé offre la possibilité d'obtenir la composition chimique et les propriétés thermodynamiques du plasma relatives à une pression ($1 < P[\text{bar}] < 300$) ou une densité de masse donnée sur un intervalle de température de 300K à 60 000K. En plus des espèces en phase gazeuses, il permet aussi de considérer les espèces en phase condensées (liquide et solide).

Afin de valider l'outil, nos résultats ont été confrontés sur quelques gaz plasmagènes avec ceux de la littérature. Pour l'ensemble des cas présentés, nous avons trouvé une bonne concordance. Concernant le mélange air-CH₄ qui est l'objet de ce travail, les études paramétriques réalisées nous conduisent aux conclusions suivantes :

- Pour des richesses de 0.8, 1 et 1.2, la majorité des espèces chimiques notamment à basse température ($T < 10\,000\text{K}$) présentent des évolutions très différentes.
- Pour le mélange air-CH₄, les richesses considérées dans ce travail ne présentent généralement qu'une légère influence sur les propriétés thermodynamiques.
- La composition chimique pour une densité de masse donnée illustre des comportements assez similaires sur les processus de transformation des espèces à ceux trouvés à pression constante. Cependant, les espèces moléculaires et atomiques dominantes évoluent de manière différente en ayant la particularité de garder une variation linéaire jusqu'à leurs températures de dissociation ou d'ionisation.

- Entre les propriétés thermodynamiques de l'air pur et des mélanges air-CH₄, des écarts importants notamment sur l'enthalpie ainsi que sur la capacité thermique à pression constante ont été observés.

Nos développements validés, et les compositions chimiques ainsi que les propriétés thermodynamiques du mélange air-CH₄ à l'ETL déterminées, une première approche à l'étude d'une cinétique chimique à partir d'un modèle 0D peut être réalisée. Ce modèle permettra d'évaluer le pas temporel optimal pour une simulation impliquant la cinétique et d'analyser les éventuels écarts à l'équilibre qui peuvent se produire en fonction des profils de décroissance de la température suivant le temps qui seront imposés. Le chapitre suivant sera destiné à cette étude sur le cas du mélange air-CH₄ dont les proportions correspondent à la combustion complète.

Chapitre III – Cinétique chimique : Modèle 0D

Chapitre III – Cinétique chimique : Modèle 0D

La cinétique chimique porte généralement sur l'étude de l'évolution des densités des espèces qui composent le plasma. Elle nécessite la mise en place d'un schéma réactionnel permettant de décrire les divers processus collisionnels responsables de la création et de la disparition des particules, ainsi que les mécanismes radiatifs susceptibles de se produire dans le milieu. Le modèle de cinétique chimique est principalement fondé sur la résolution de l'équation de la conservation des espèces.

A partir d'un modèle 0D, l'étude de la cinétique chimique offre la possibilité de déterminer la composition chimique du plasma sous l'hypothèse de l'ETL ou hors ETL pour un système stationnaire [And.1, Bau.3, Bel.2, Bor.2, Gle.3, Hin, Van]. Elle permet aussi d'identifier les réactions chimiques prépondérantes, ou encore d'analyser les éventuels écarts qui peuvent exister au cours de l'évolution temporelle des espèces par rapport à l'équilibre [Bor.2, Bra, Gle.3, Mbo]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser particulièrement à ce dernier cas. Les déséquilibres chimiques, qui peuvent se produire au sein des milieux, dépendent essentiellement des conditions initiales et de fonctionnement telles que la pression, la température, les gaz en présence ou bien la vitesse de refroidissement. Nous pouvons trouver dans la littérature une étude réalisée sur les disjoncteurs à haute tension (HVCB) [Bor.2, Bra, Gle.3, Mbo] axée sur ces aspects. Le gaz considéré dans ces travaux est majoritairement du SF_6 . Le modèle 0D transitoire avait permis aux auteurs d'analyser l'évolution des espèces telle que les densités électroniques présentes lors du passage par le zéro du courant pour l'estimation du pouvoir de coupure du gaz, ou celle du S_2F_{10} qui est une molécule toxique [Bor.2]. Ce type d'approche, pour le cas des disjoncteurs, a été conduit pour une pression constante. Pour les applications que nous envisageons dans le cadre de ce travail, c'est à dire l'étude de la combustion dans un moteur, l'hypothèse d'une densité de masse constante nous semble plus appropriée afin de pouvoir suivre les éventuelles variations de la pression. Le modèle de cinétique chimique 0D, développé dans cette partie, permet de considérer ces deux conditions de calcul : (a) une pression constante comme on peut le voir dans la littérature [Bor.2, Bra, Gle.3, Mbo], ou (b) une masse volumique donnée pour la représentativité de l'évolution des densités des espèces dans une enceinte fermée. Dans cette étude, le mélange gazeux principalement utilisé, sera de l'air- CH_4 avec une proportion correspondante à la combustion complète (richesse Φ égale à 1).

Dans la première partie de ce chapitre, les équations de base du modèle cinétique et les méthodes utilisées pour la résolution sont présentées. Une confrontation de nos résultats, issus du cas à pression constante, avec les travaux de la littérature est par la suite réalisée pour la validation du modèle. Une discussion sur l'influence de la pression et des espèces considérées

sur les écarts à l'équilibre est effectuée. Finalement les résultats du mélange air-CH₄ sont présentés suivant les deux hypothèses de calcul pour quelques paramètres d'entrée.

1. Théorie de base

La mise au point d'une étude de cinétique chimique d'un gaz plasmagène nécessite généralement diverses données préalables, à savoir : la connaissance des différentes espèces mises en jeu, leurs concentrations respectives à l'équilibre thermodynamique local, et le schéma cinétique correspondant, constitué par les réactions chimiques reliant les espèces entre elles. En réalisant l'étude à partir d'un modèle 0D transitoire, une variation temporelle de la température, mesurée ou bien calculée est requise en complément pour définir l'évolution du milieu.

Avant d'aborder la présentation des modèles 0D mis en place dans le cadre de ce travail, nous rappelons quelques définitions et méthodes utiles pour le développement des simulations impliquant la cinétique chimique.

1.1. Schéma cinétique – Taux de réaction

Le schéma cinétique est une banque de données des réactions chimiques qui vont intervenir principalement pour la détermination des taux de création et de disparition des espèces considérées dans le plasma étudié. Ces réactions chimiques peuvent s'écrire sous la forme suivante :



où :

M_{reac} : est le nombre de réactions dans le schéma cinétique.

N_{reac} et N_{reac}^* : représentent le nombre d'espèces de chaque côté de la réaction l .

k_d^l et k_i^l : correspondent aux taux de réaction respectivement direct et inverse.

A_j^l et B_j^l : sont les symboles des espèces chimiques associées à leurs concentrations respectives.

L'élaboration du schéma cinétique dépend à priori des espèces mises en jeu, ainsi que de la disponibilité des réactions chimiques avec les données accessibles dans la littérature pour le calcul des taux de réaction. Dans la majorité des cas, seul un taux de réaction que l'on définit comme étant le taux de réaction directe k_d est donné pour une réaction chimique [Ann, Bau.2, Bel.1, Bel.2, Ben.1, Bor.2, Cha.1, Kos, Mer, Nis, Teu.1, Teu.2]. Afin d'évaluer le taux de réaction inverse k_i , nous nous sommes basés sur le principe de la micro-réversibilité sous

l'hypothèse de l'ETL traduisant une égalité entre la quantité d'espèce produite ou consommée dans le sens direct et celle dans le sens inverse de la réaction par unités de temps et de volumes [Bau.3, Bel.2, Ben.1, Bor.2, Mer, Van]. Ce qui nous permet à partir de l'équation III-1 d'écrire la relation suivante pour une réaction chimique :

$$k_d \cdot \prod_{j=1}^{N_{reac}} n_{A_j} = k_i \cdot \prod_{j=1}^{N_{reac}^*} n_{B_j} \quad (\text{III.2})$$

Avec n_{A_j} et n_{B_j} les densités des espèces dans la réaction.

Ainsi, le taux inverse peut se déduire directement comme suit :

$$k_i = \frac{\prod_{j=1}^{N_{reac}} n_{A_j}}{\prod_{j=1}^{N_{reac}^*} n_{B_j}} \cdot k_d \quad (\text{III.3})$$

Dans la littérature, une autre formulation faisant intervenir une constante d'équilibre k_{eq} peut aussi être utilisée pour l'évaluation du taux de réaction inverse si l'on ne connaît pas les densités des espèces à l'équilibre [Ena, Thi.1].

1.2. Terme collisionnel-radiatif et Pas de temps

1.2.a. Terme collisionnel-radiatif

L'équation de base de la cinétique chimique est celle de la conservation des espèces où l'on retrouve respectivement un terme temporel, un terme convectif et un terme source S_i :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla}(n_i \cdot \vec{v}_i) = S_i \quad (\text{III-4})$$

Avec i qui représente les espèces, n_i leurs densités, v_i leurs vitesses moyennes et t le temps.

Dans cette équation, le terme source S_i , connu aussi sous le nom de terme collisionnel-radiatif (C.R.), correspond à la différence entre le nombre de particules créées Ca_i et disparues ($n_i \cdot Da_i$) par unité de volume et de temps. Il permet de prendre en compte les vitesses des différentes réactions susceptibles de se produire dans le plasma. Pour une espèce, il s'écrit :

$$S_i = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{C.R.} = Ca_i - n_i \cdot Da_i \quad (\text{III.5})$$

Les expressions de Ca_i et de $n_i.Da_i$ d'une espèce i , s'obtiennent à partir de l'ensemble des réactions chimiques du schéma cinétique impliquant les densités des espèces et les taux de réaction (k_d et k_i). Leurs équations peuvent s'écrire généralement de la manière suivante :

$$Ca_i = \sum_{l=1}^{M_{reac}} \left(v_i^l \cdot k^l \cdot \prod_{j=1}^{N_{reac}} n_j^l \right) \quad (III-6)$$

$$n_i.Da_i = \sum_{l=1}^{M_{reac}} \left(v_i^l \cdot k^l \cdot \prod_{\substack{j=1 \\ i \in j}}^{N_{reac}} n_j^l \right) \quad (III-7)$$

v_i^l est la somme des coefficients stœchiométriques de l'espèce i qui a été créée ou qui a disparu, et k^l un taux de réaction directe ou inverse selon le sens de création ou de disparition de l'espèce.

Pour mieux comprendre la méthode de calcul du terme collisionnel-radiatif, prenons l'exemple des deux réactions chimiques élémentaires suivantes où nous proposons de déterminer le terme source du radical OH :



Pour chacune des réactions, nous pouvons écrire pour OH :

$$Ca_{OH} = k_{i_1} \cdot n_{OH^+} \cdot n_N \quad (III-10)$$

Réaction III-8

$$(n.Da)_{OH} = k_{d_1} \cdot n_{N^+} \cdot n_{OH} \quad (III-11)$$

Réaction III-9

$$Ca_{OH} = 2 \cdot k_{d_2} \cdot n_{O_2} \cdot n_{H_2} \quad (III-12)$$

$$(n.Da)_{OH} = 2 \cdot k_{i_2} \cdot n_{OH} \cdot n_{OH} \quad (III-13)$$

Ainsi, sous la forme du terme collisionnel-radiatif, nous avons :

$$[Ca - n.Da]_{OH} = (k_{i_1} \cdot n_{OH^+} \cdot n_N + 2 \cdot k_{d_2} \cdot n_{O_2} \cdot n_{H_2}) - n_{OH} \cdot (k_{d_1} \cdot n_{N^+} + 2 \cdot k_{i_2} \cdot n_{OH}) \quad (III-14)$$

1.2.b. Pas de temps

A partir du terme collisionnel-radiatif à l'état stationnaire, notamment de la fréquence globale de réaction Da_i , il est possible de remonter à l'évaluation des temps de relaxation τ_i de chacune des espèces. Cela va nous permettre par la suite d'estimer le pas de temps optimal d'avancement

dans les modèles impliquant la cinétique chimique. Cette démarche est essentielle en vue de considérer les constantes de temps d'évolution des espèces qui peuvent présenter des valeurs bien inférieures au pas de temps utilisé habituellement dans les modèles sans la cinétique. Par exemple, Belhaouari [Bel.2] avait opté pour un pas d'avancement de 10^{-9} s pour un modèle de couplage hydro-cinétique, contre 10^{-7} s pour la résolution uniquement des équations hydrodynamiques dans le cas du SF_6 à 1bar, ou bien encore, Benmouffok [Ben.1] dans le cas d'un mélange stœchiométrique d'air-propane a estimé un pas temporel de 10^{-12} s si la cinétique chimique venait à être considérée dans la simulation et 10^{-9} s pour un modèle MHD. L'expression du temps de relaxation pour chacune des espèces d'un plasma est donnée par la relation suivante :

$$\tau_i = \frac{1}{Da_i} \quad (\text{III-15})$$

Suivant le gaz plasmagène étudié, les temps de relaxation des espèces qui le constituent peuvent présenter une différence de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la température. Un exemple est donné sur la figure III.1 à travers la fréquence globale de réaction d'un plasma de SF_6 , souvent rencontré dans l'étude de l'extinction des arcs dans les disjoncteurs [Bel.2, Bor.2, Bra, Gle.3, Mbo]. De ce fait, le choix du pas d'avancement pour les modèles devrait se porter sur le plus faible temps de relaxation de l'ensemble des espèces considérées dans l'intervalle de température d'étude. Cependant, il se peut qu'une espèce présente une fréquence de réaction majoritaire sur une portion ou tout le domaine de calcul alors que sa densité est minoritaire. Dans ce cas, la constante de temps de relaxation de cette espèce peut être ignorée et l'on pourra considérer que sa concentration n'a pas évolué.

Si l'on procède à l'estimation du pas temporel du SF_6 de la figure III.1 comprenant 19 espèces, une valeur de $\Delta t = 10^{-10}$ s semble convenir dans la gamme de température de 3 000K à 12 000K. Comme nous pouvons l'observer, les molécules SF_x et l'ion F^+ présentent des fréquences de réaction plus prépondérantes ($Da > 10^{10}\text{s}^{-1}$) que les autres espèces. Cependant, les densités de ces espèces sont généralement minoritaires (Figure II.1) dans l'intervalle de température où leurs fréquences de réaction dépassent la valeur de 10^{10}s^{-1} (marquée par un trait discontinu sur la figure III.1). Cela nous permet alors de considérer que leurs densités n'ont pas évolué par rapport à l'équilibre et d'ignorer ainsi le temps de relaxation associé à ces espèces.

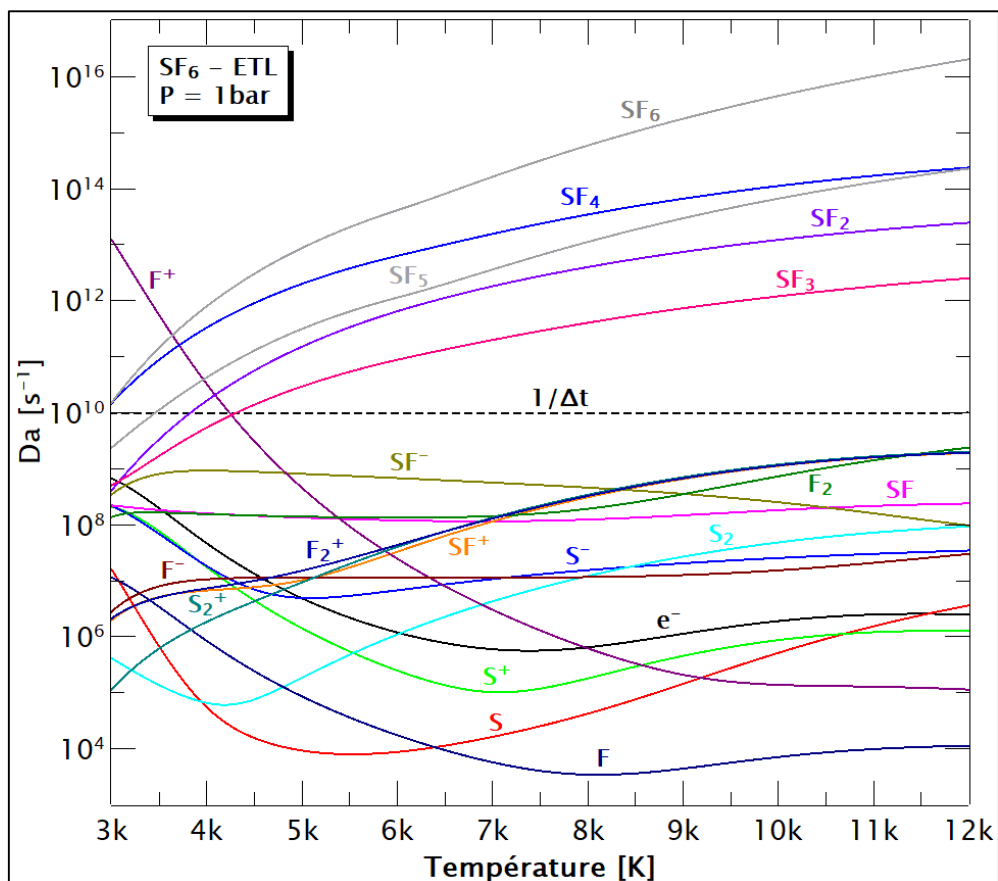


Figure III.1 : Fréquences globales de réaction Da des espèces du SF_6 . $P = 1 \text{ bar}$. $300 < T[K] < 12\,000$.

Il est intéressant de noter que les temps de relaxation sont inversement proportionnels à la fréquence de réaction globale, et donc à la densité des espèces impliquées dans le calcul de cette grandeur [Gle.3, Mbo]. Ceci entraîne un choix du pas de temps différent en fonction des conditions initiales de calcul (pour une pression ou une densité de masse donnée). D'après une analyse sur quelques valeurs de la pression ($1 < P[\text{bar}] < 10$), le pas d'avancement en temps de 10^{-10} s estimé pour le SF_6 est légitime pour des calculs réalisés en dessous de 10 bars pour une température comprise entre 3 000 K et 12 000 K. Concernant le mélange air-méthane, une démarche similaire a été réalisée sur le choix des pas de temps pour les modèles. Cette étude est présentée en annexe 3.

1.3. Modèle 0D

Le modèle de cinétique chimique en 0D est l'une des approches permettant d'étudier le comportement des espèces d'un gaz plasmagène en phase d'extinction par le biais d'une évolution décroissante de la température (vitesse de refroidissement). Il repose principalement sur la résolution de l'équation de la conservation des espèces (Equation III-4), dans laquelle, le rôle de la convection sur la composition chimique est généralement négligé. De ce fait,

l'évolution des densités des espèces ne dépend alors essentiellement que du terme collisionnel-radiatif se trouvant au niveau du terme source faisant intervenir les réactions chimiques élémentaires. A partir de cette équation de base de la cinétique chimique, deux différents cas de modèle 0D transitoire vont être abordés. Le premier se porte sur l'hypothèse d'une pression constante bien connue de la littérature [Bor.2, Bra, Gle.3, Mbo]. Pour le second, l'approche est menée en considérant une densité de masse totale constante, permettant ainsi d'avoir une évolution de la pression comme cela existe dans un moteur à combustion à enceinte fermée.

1.3.a. Cas du modèle 0D à pression constante

Dans la composition chimique à l'équilibre (Chapitre II), nous avons observé la présence des différents processus d'évolution des espèces (dissociation, ionisation, etc.) en fonction de la variation de la température. En considérant le plasma en extinction, l'activation des processus de recombinaison implique une diminution de la pression du milieu. Afin de contrebalancer cette dépression, étant donné que le plasma est supposé évoluer à pression constante, deux termes correctifs sont ajoutés à l'équation de la conservation des espèces. Ils traduisent implicitement la prise en compte de la convection par un apport supplémentaire de particule [Bor.2, Bra, Mbo]. Ainsi, l'équation à résoudre pour le modèle de cinétique chimique 0D à pression constante s'écrit :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{C.R.} - \frac{n_i \cdot k_b \cdot T}{P} \cdot \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right)_{C.R.} - \frac{n_i}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_P \quad (\text{III-16})$$

avec :

- P : la pression totale du milieu, correspondante à la composition chimique à l'ETL.
- $\sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right)_{C.R.} = \sum_{j=1}^N (Ca_j - n_j \cdot Da_j)$: la somme des termes collisionnels-radiatifs de

l'ensemble des espèces considérées.

- $\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_P$: la variation temporelle de la température.

1.3.b. Cas du modèle 0D à densité de masse constante

L'hypothèse d'un système à masse volumique constante représente la modélisation dans une enceinte fermée. La pression du milieu varie alors en fonction de l'évolution des espèces dans le plasma durant le refroidissement. L'équation de la conservation des espèces à résoudre pour ce cas d'étude s'écrit :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{C.R.} = (Ca_i - n_i \cdot Da_i) \quad (\text{III-17})$$

Le plasma ayant la caractéristique d'être globalement neutre, la loi de conservation de la charge électrique (Equation II-14) est intégrée dans le système d'équations avec l'équation III-16 ou l'équation III-17 en fonction de l'hypothèse de l'étude.

Dans les travaux de la littérature, la résolution de l'équation de conservation des espèces en modèle 0D (Equation III-16) est réalisée, dans la majorité des cas, à partir d'un sous-programme permettant le traitement des équations différentielles de type « stiff », et guidée par l'analyse du système des réactions chimiques « Chemeq » [Bor.2, Gle.3, Mbo]. Dans nos développements, les résolutions sont effectuées suivant la méthode implicite d'Euler [Gon]. Cette méthode a été choisie, car elle est adaptée aux équations différentielles ordinaires possédant une condition initiale. Cette condition pour chacune des équations est, dans notre cas, la densité de l'espèce à l'équilibre.

2. Résultats et discussions

Les équations et méthodes permettant l'implémentation du code du modèle en 0D sous l'hypothèse d'une pression ou d'une densité de masse donnée ayant été décrites, procédons à la présentation et l'analyse des résultats. Avant de s'intéresser au mélange air-méthane de richesse 1 appliqué à l'allumage des moteurs à combustion, passons tout d'abord à la validation de nos développements à partir d'un cas de la littérature à pression constante [Bra, Bor.2, Gle.3, Mbo].

2.1. Modèle 0D – $P = \text{constante}$. Validation de nos développements

La confrontation des résultats est réalisée avec les travaux de Borge [Bor.2] pour du SF₆ à une pression de 1bar. Plus précisément, nous comparons l'évolution de la densité électronique qui est responsable de la conduction électrique dans les arcs de disjoncteur [Mbo] et notamment de son pouvoir de coupure lors du passage par le zéro du courant. Pour cela, les données d'entrée ont été établies de la manière suivante :

- Le schéma cinétique considéré est similaire à celui de Borge (au total 19 espèces et 66 réactions chimiques élémentaires) [Bor.2].
- Les taux directs de réaction, non fournis par l'auteur, sont évalués à partir de la littérature [Bel.2, Bra, Gle.2].
- Le pas temporel choisi est de $\Delta t = 10^{-10}$ s (Figure III.1).
- Les vitesses de refroidissement utilisées et les paramètres associés pour chaque cas sont présentés dans le tableau III.1.
- Les densités des espèces à l'ETL constituent l'état initial du calcul selon la température de départ (12 000K ou 5 000K) (Figure II.1).

Tableau III.1 : Paramètres d'entrée du modèle 0D pour le cas du SF_6 à pression constante [Bor.2].

T [kK]	Espèces	T(t)
12 – 3	$e^-, S, S^+, S^-, S_2, S_2^+, F, F^-, F^+, F_2, F_2^+, SF, SF^-, SF^+$	$12kK - 7kK, \left. \begin{array}{l} \frac{dT}{dt} = 5 \cdot 10^8 K \cdot s^{-1} \\ \frac{dT}{dt} = 1 \cdot 10^8 K \cdot s^{-1} \\ \frac{dT}{dt} = 1 \cdot 10^7 K \cdot s^{-1} \end{array} \right\} T_1(t_1)$
		$7kK - 5kK,$
		$5kK - 3kK,$
		$12kK - 5kK, \left. \begin{array}{l} \frac{dT}{dt} = 1.75 \cdot 10^8 K \cdot s^{-1} \\ \frac{dT}{dt} = 3.7 \cdot 10^7 K \cdot s^{-1} \\ \frac{dT}{dt} = 8.2 \cdot 10^6 K \cdot s^{-1} \end{array} \right\} T_2(t_2)$
		$5kK - 3.5kK,$
		$3.5kK - 3kK,$
5 – 3	$e^-, S, S^+, S^-, S_2, S_2^+, F, F^-, F^+, F_2, F_2^+, SF, SF^-, SF^+, SF_2, SF_3, SF_4, SF_5, SF_6$	$10^8 K \cdot s^{-1}, 10^7 K \cdot s^{-1} \text{ et } 10^6 K \cdot s^{-1}$

Sur les figures III.2 et III.3 sont portées, pour une pression de 1bar, les densités électroniques à l'ETL, ainsi que celles obtenues par le modèle 0D, suivant les conditions présentées dans le tableau III.1. Les résultats sont, dans chacun des cas, comparés avec ceux des travaux de la littérature [Bor.2]. Nous remarquons sur ces figures l'influence de la vitesse de décroissance temporelle de la température sur le comportement de la densité électronique. Généralement, pour une diminution lente de la température, n_e tend à suivre une variation proche de sa valeur de l'équilibre. Ceci peut se traduire par une faible variation des espèces responsables de la disparition des électrons par rapport à l'équilibre.

La figure III.2 présente l'évolution de la densité électronique en utilisant les premiers paramètres du tableau III.1 dont la température varie de 12 000K à 3 000K. Les molécules SF_x n'ont pas été considérées dans ce calcul. Selon Borge [Bor.2], leurs influences sur la variation des électrons en extinction seraient minoritaires, étant donné que les densités de ces espèces ne deviennent importantes qu'à basse température là où les espèces chargées sont en faibles quantités. Nous observons le début du déséquilibre qui apparaît vers 9 000K, et passe par un maximum à 5 000K pour les deux profils de la température $T_1(t_1)$ et $T_2(t_2)$. Quand la vitesse de refroidissement devient inférieure à $10^8 K.s^{-1}$, l'écart à l'équilibre diminue. Pour chaque changement de pente de la température en fonction du temps, la densité électronique présente une variation plus ou moins marquée.

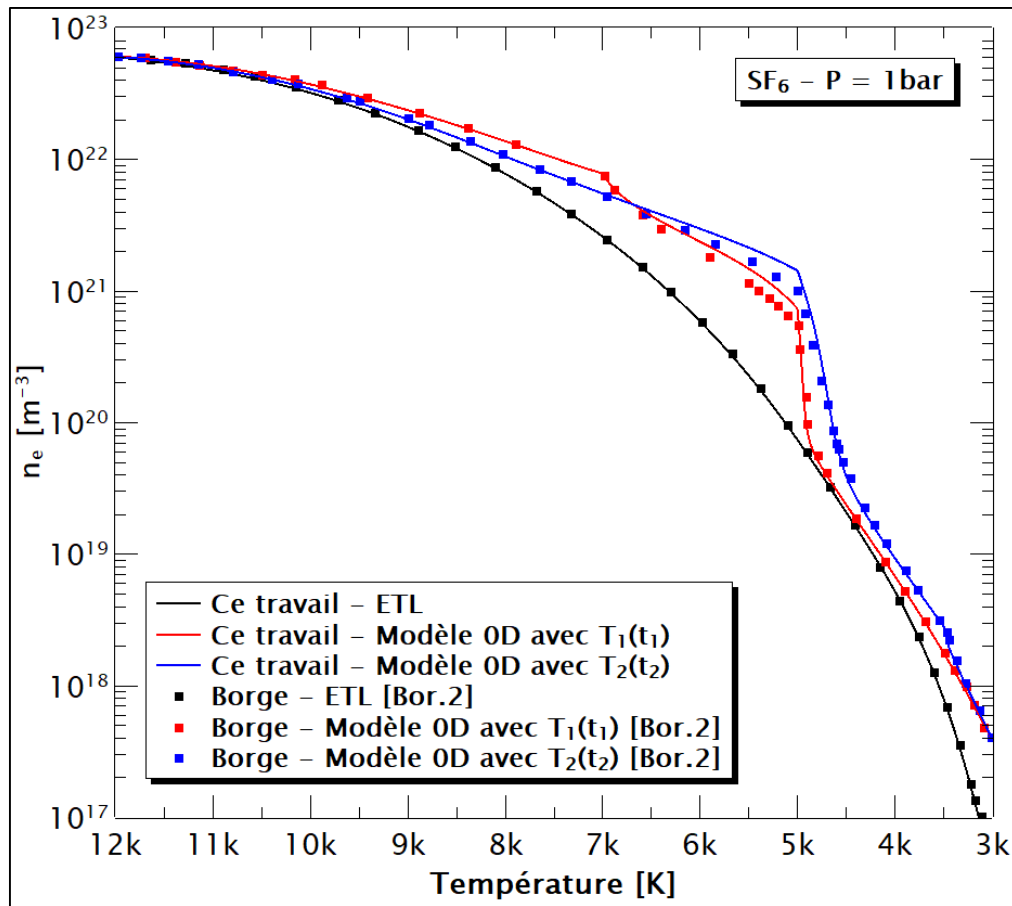


Figure III.2 : Evolution de la densité électronique du SF_6 pour les paramètres du tableau III.1 de 12 000K à 3 000K. $P = 1bar$. Comparaison des résultats avec la littérature [Bor.2].

Sur la figure III.3, des valeurs de décroissance linéaire de la température en fonction du temps sont utilisées pour un intervalle de température de 5 000K à 3 000K, en prenant cette fois-ci en compte les espèces moléculaires SF_x (Tableau III.1). Rappelons que le calcul est initialisé à partir des densités des espèces considérées à l'état d'équilibre ($n_i^{ETL}(T = 5\,000K)$). Nous pouvons constater que pour une valeur de la vitesse de refroidissement de $10^8 K.s^{-1}$, la densité

électronique du modèle 0D présente une divergence assez importante par rapport à l'équilibre. En revanche, pour une décroissance de la température de 10^6 K.s^{-1} , le déséquilibre devient négligeable. Il semble dans ce cas, que la présence des espèces polyatomiques (SF_2 , SF_3 , SF_4 , SF_5 et SF_6) négligées auparavant (Figure III.2) atténue très légèrement l'écart à l'équilibre à basse température ($T < 4\,000\text{K}$).

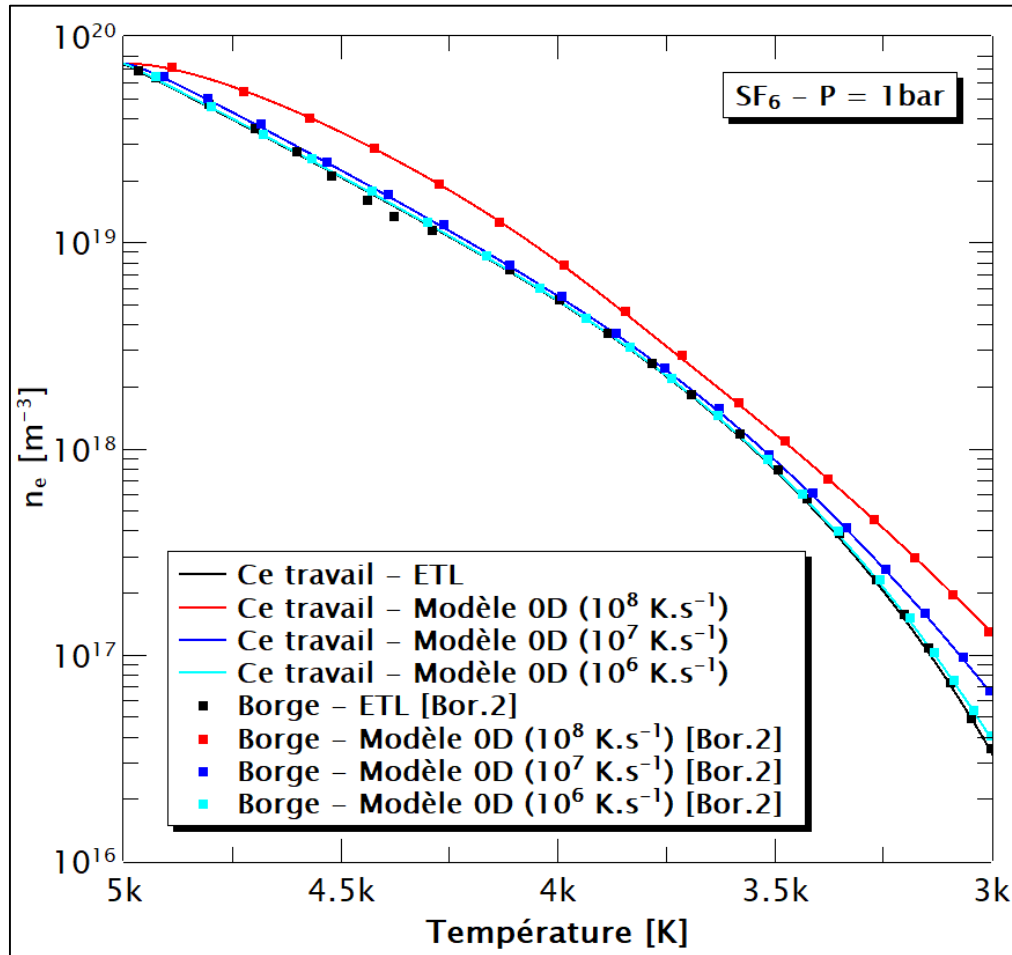


Figure III.3 : Evolution de la densité électronique du SF_6 pour les paramètres du tableau III.1 de 5 000K à 3 000K. $P = 1 \text{ bar}$. Comparaison des résultats avec la littérature [Bor.2].

D'après la littérature, les écarts à l'équilibre sur la densité électronique du SF_6 seraient plus faibles en dessus d'une pression de 4bars [Bor, Gle.3, Mbo]. Ceci avait été montré par Mbolidi et al [Gle.3, Mbo] pour quelques valeurs de la pression (de 4bars et de 10bars), en utilisant des vitesses de refroidissement de l'ordre de celles d'un arc stabilisé (10^8 K.s^{-1}) et d'un arc de disjoncteur ($5 \cdot 10^8 \text{ K.s}^{-1}$). Dans leurs travaux, les espèces moléculaires polyatomiques ont été négligées. Nous avons ainsi souhaité effectuer des calculs pour une pression de 5bars avec notre outil de modélisation en 0D afin de vérifier cette hypothèse. Sur la figure III.4, nous montrons les évolutions de la densité électronique sur une gamme de température de 12 000K à 3 000K. Les profils de la température $T_2(t_2)$ du tableau III.1 qui découlent de mesures expérimentales

[Bra] et une valeur de vitesse de refroidissement 10^8K.s^{-1} sont utilisés. Une étude paramétrique sur la prise en compte ou non des espèces SF_x est réalisée. On peut observer généralement une superposition des courbes de la densité électronique du modèle 0D avec celle de l'ETL. Néanmoins, lorsque les molécules SF_x ne sont pas considérées dans le calcul, l'évolution de n_e issue d'une vitesse de refroidissement de 10^8K.s^{-1} s'écarte de l'équilibre pour des températures inférieures à 4 500K. Ce déséquilibre à basse température a été systématiquement observé dans les résultats de Mbolidi et al [Gle.3, Mbo] que cela soit pour une pression de 4bars ou de 10bars. Nos résultats montrent l'importance de prendre en compte les espèces polyatomiques du gaz SF_6 dans le système de résolution pour ces conditions d'étude. Ainsi, il faut toujours s'assurer que l'espèce négligée n'a aucune influence sur la création ou la disparition des autres espèces afin d'éviter d'avoir des résultats qui vont conduire à de mauvaises interprétations.

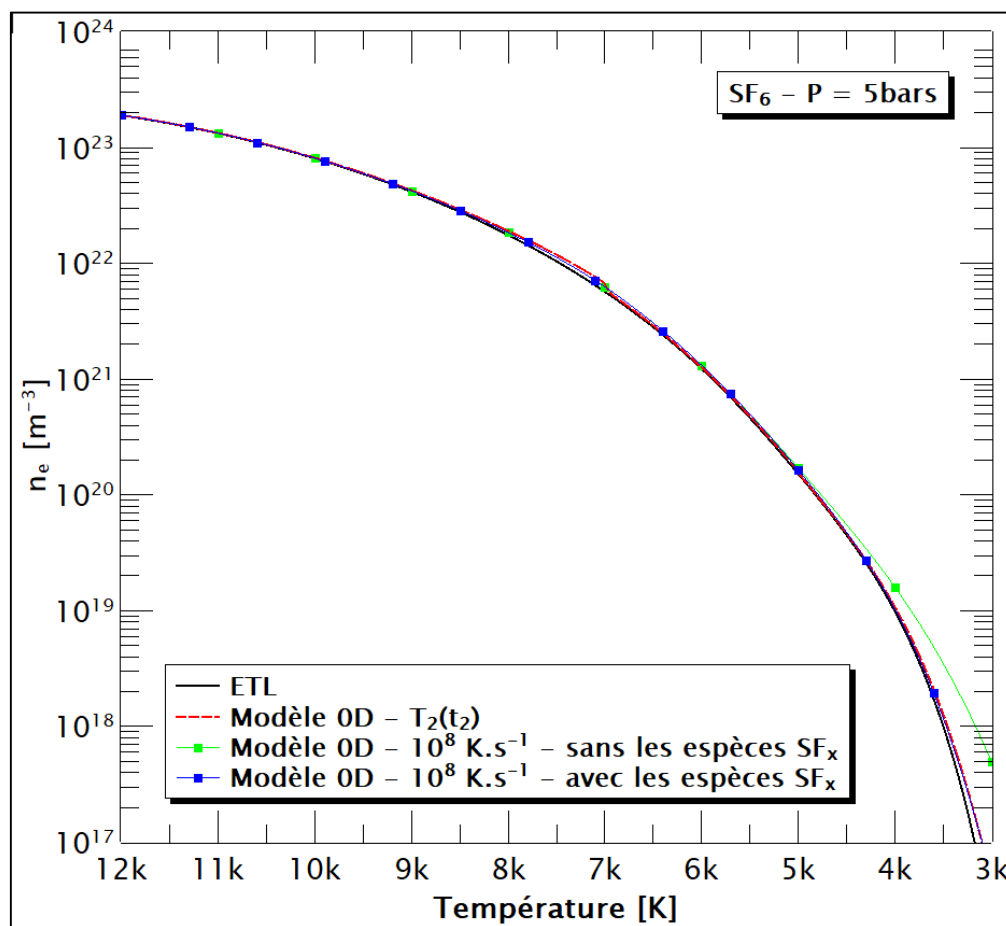


Figure III.4 : Evolution de la densité électronique du SF_6 pour $T_2(t_2)$ et 10^8K.s^{-1} . $P = 5\text{bars}$. $3\,000 < T(\text{K}) < 12\,000$.

Sur les résultats présentés, nous sommes en bon accord avec ceux de la littérature [Bor.2]. Les légères différences aux alentours de 5500K de la figure III.2 pour une pression de 1bar proviennent probablement du choix des valeurs des taux de réaction pour l'ionisation de l'atome

de soufre S et du fluor F. Les taux directs de réaction de ces processus sont disponibles dans la littérature, mais pour des températures allant de 8 000K à 12 000K [Gle.2]. Une extrapolation est alors nécessaire afin d'obtenir les valeurs en dehors de cet intervalle.

A partir de l'extinction du plasma de SF₆, notamment de l'évolution des électrons qui sont en grande partie responsables de la conduction électrique dans les arcs de disjoncteur [Mbo], nous avons illustré la potentialité de notre code pour la détermination des densités des espèces en régime transitoire basée sur un modèle 0D dont la pression est supposée constante. Pour la continuité de notre étude, en restant sur la même hypothèse de calcul, intéressons-nous dans le paragraphe suivant à l'évolution des espèces du mélange air-CH₄.

2.2. Modèle 0D – $P = \text{constante}$. Application au mélange air-CH₄ pour $\Phi = 1$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le but du modèle de cinétique chimique en 0D développé dans cette étude est de réaliser une analyse des écarts à l'équilibre des espèces chimiques du plasma, dictée par un profil donné de décroissance de la température. Pour le mélange air-CH₄ appliqué à l'étude de l'allumage des moteurs thermiques, nous allons nous consacrer essentiellement aux espèces qui se trouvent à basse température là où les réactions chimiques responsables de la combustion se manifestent.

Le schéma cinétique du mélange air-méthane établi dans le cadre de ce travail est détaillé en annexe 2. Nous nous sommes appuyés sur de nombreuses sources de la littérature pour le choix des réactions chimiques et de leurs taux directs de réaction. La majorité de ces données proviennent essentiellement des travaux destinés à l'étude de la cinétique chimique impliquant un mélange CHON, de l'air (N, O et Ar) et des modèles de combustion [Ann, Bau.2, Ben.1, Mer, Nis, Teu.1, Teu.2, Teu.3]. Comme la température maximale dans l'ensemble de nos modèles impliquant la cinétique chimique ne dépassera pas les 12 000K, nous négligerons les espèces monoatomiques plus d'une fois ionisées. Par ailleurs, nous avons observé dans le chapitre précédent la faible concentration de plusieurs espèces moléculaires dans la composition chimique à l'ETL. En s'assurant que celles-ci ne jouent aucun rôle sur l'évolution des autres espèces, nous pouvons aussi ne pas les considérer. De ce fait, les 38 espèces présentées dans le tableau III.2 sont retenues pour l'étude de la cinétique chimique. Une vérification des éventuels impacts de cette réduction significative du nombre d'espèces est réalisée à partir de la composition chimique sous l'hypothèse de l'ETL pour une pression de 1bar. Les résultats du mélange air-CH₄ comportant les 93 espèces du tableau II.3 sont confrontés avec ceux des 38 espèces du tableau III.2. Sur la figure III.5, pour un intervalle de température de 300K à 12 000K, nous pouvons remarquer la cohérence de la concentration de chacune des espèces entre

les deux cas. Cette comparaison nous permet de valider la faible influence des densités des espèces minoritaires qui ont été exclues du calcul.

Tableau III.2 : Espèces chimiques considérées pour les modèles de cinétique chimique du mélange air-CH₄ de richesse égale à 1.

Atomes et électrons	N, N ⁺ , O, O ⁺ , C, C ⁺ , H, H ⁺ , Ar, Ar ⁺ , e ⁻ .
Molécules diatomiques	N ₂ , N ₂ ⁺ , NO, NO ⁺ , NH, CN, O ₂ , OH, C ₂ , CO, CO ⁺ , CH, H ₂ .
Molécules polyatomiques	N ₂ O, CNO, CO ₂ , HO ₂ , NO ₂ , CHN, CHO, H ₂ O, H ₂ O ₂ , HNO, NH ₂ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ .

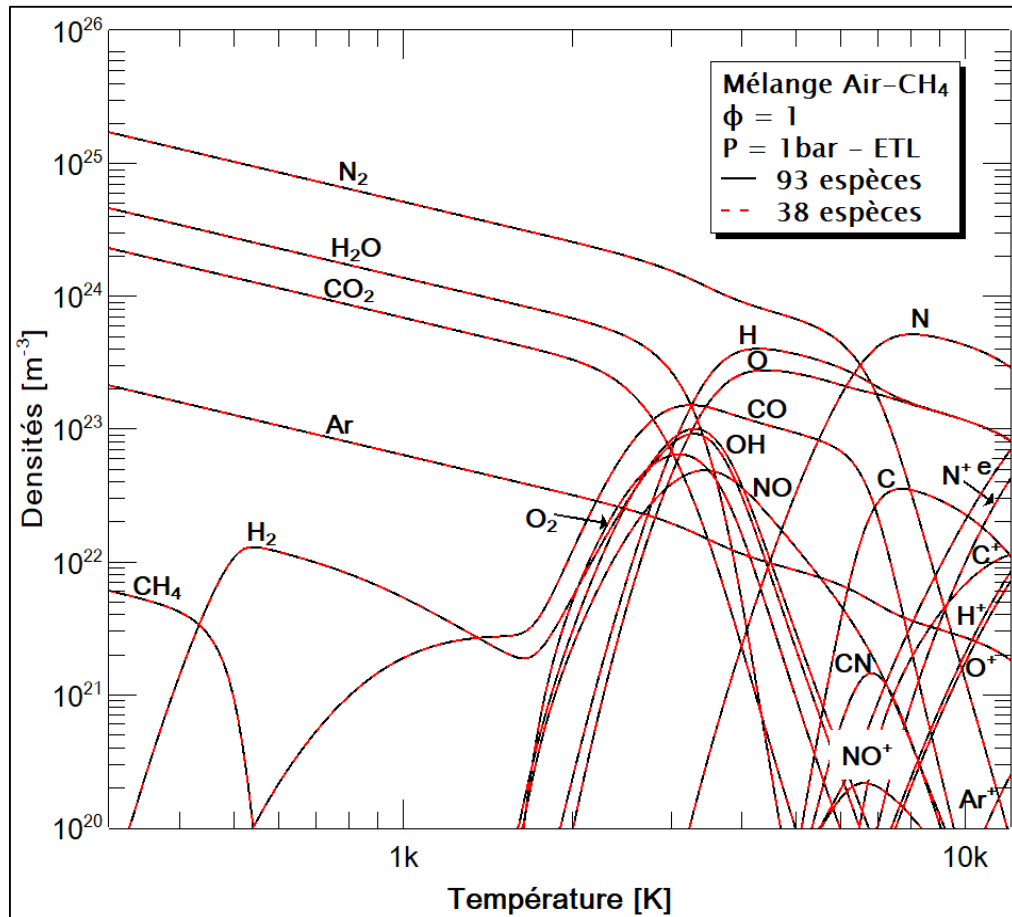


Figure III.5 : Confrontation des compositions chimiques du mélange air-CH₄ à l'ETL pour une richesse $\Phi = 1$ obtenues pour un calcul comportant 93 espèces et 38 espèces. $300 < T[\text{K}] < 12\,000$. $P = 1 \text{ bar}$.

Ainsi, pour le modèle 0D à pression constante du mélange air-CH₄, les caractéristiques des calculs effectués et les données d'entrée sont les suivantes :

- Les calculs sont initialisés à une température de 6 000K où la vitesse de refroidissement notamment au centre de la décharge commence à varier légèrement [Ben.1, Thi.2, Zae], et pour laquelle les espèces neutres sont prépondérantes (Figure III.5).
- La résolution est menée sous une pression de 1bar et 5bars.
- Une vitesse de refroidissement de 10^6K.s^{-1} est utilisée dans chaque cas en accord avec la littérature [Ben.1, Thi.2, Zae]. Une valeur arbitraire de 10^5K.s^{-1} est également considérée afin d'étudier l'influence de ce paramètre.
- Selon les conditions de calcul (1bar ou 5bars), les concentrations initiales de chacune des espèces à 6 000K proviennent des résultats de la composition chimique de l'outil développé sous l'hypothèse de l'ETL (Chapitre II).
- Le pas temporel utilisé est de $\Delta t = 10^{-10} \text{s}$ pour le cas à 1bar, et $\Delta t = 10^{-11} \text{s}$ à 5bars. Ceux-ci ont été estimés à partir des temps de relaxation des espèces (Annexe 3), de manière similaire au cas du SF₆ de la figure III.1.

Sur un intervalle de la température de 6 000K à 1 000K, les résultats du mélange air-CH₄ issus du modèle 0D pour des vitesses de refroidissement de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} sont portés sur les figures III.6 à III.9 (Figures III.6 et III.7 : 1bar ; Figures III.8 et III.9 : 5bars). Compte tenu du nombre d'espèces dans le mélange, nous limiterons la présentation à quelques espèces majoritaires (N, O, H, Ar, N₂, CO₂ et H₂O), et principalement au radical OH qui représente un marqueur de la combustion lors du développement de la flamme dans les moteurs [Ben.1, Ben.2, Zae]. Les densités des espèces à l'ETL sont aussi illustrées afin d'avoir une référence des déséquilibres qui peuvent se produire.

La figure III.6 est relative à l'évolution des espèces monoatomiques en concentration importante en dessous de 6 000K pour une pression de 1bar. Pour des vitesses de décroissance de la température de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} appliquées au milieu, le déséquilibre sur l'atome d'hydrogène H à partir de 3 000K est le plus visible. Il semble que les taux de refroidissement choisis sont trop rapides afin de permettre aux mécanismes responsables de la disparition de cette espèce d'assurer une évolution proche de l'équilibre en dessous de cette température. Pour l'atome d'oxygène, des légers déséquilibres sont constatés dès 5 750K, et se propagent en fonction de la diminution de la température. Pour les densités de l'atome d'azote N, elles suivent la variation de l'équilibre pour la vitesse de refroidissement de 10^5K.s^{-1} . Par contre pour 10^6K.s^{-1} , un faible écart à l'équilibre existe entre 6 000K et 4 000K. Enfin pour l'atome d'argon,

le déséquilibre est négligeable pour les profils de température utilisés. De plus, cette espèce est considérée comme inerte, et donc insensible aux écarts à l'équilibre des autres espèces.

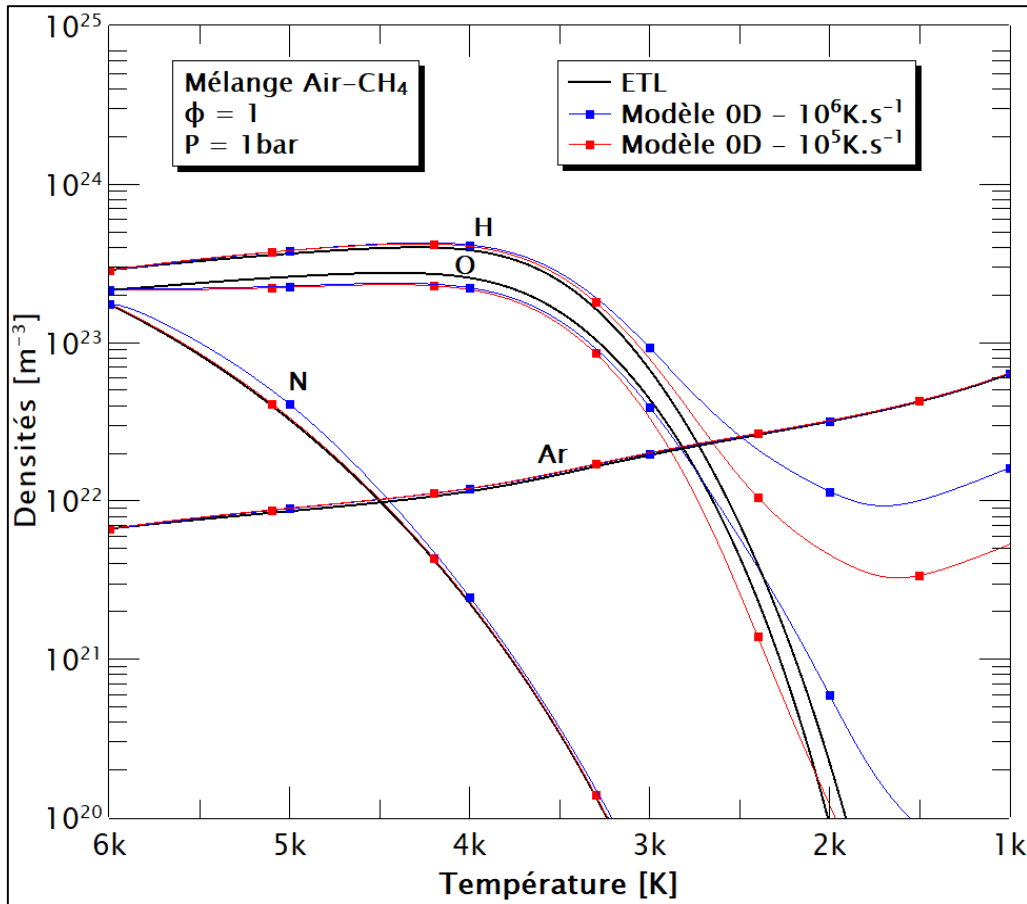


Figure III.6 : Evolutions de N, O, H et Ar du mélange air-CH₄ de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de 10⁶K.s⁻¹ et 10⁵K.s⁻¹. P = 1bar. 1 000 < T(K) < 6 000.

Sur la figure III.7 sont présentées pour une pression de 1bar, les évolutions des espèces correspondantes aux produits théoriques de la réaction de combustion du méthane dans l'air (N₂, H₂O et CO₂), ainsi que celle de la molécule OH. En raison des déséquilibres de l'atome O observés sur la figure III.6, les autres espèces notamment minoritaires qui en dépendent dans le mélange se trouvent aussi affectées et s'écartent de leurs valeurs d'équilibre. Cela se répand par la suite vers les basses températures, même après que l'atome d'oxygène soit recombinaé en molécule. Par ailleurs, les taux de décroissance de la température utilisés contribuent également aux déséquilibres qui se produisent sur ces espèces moléculaires, particulièrement sur le dioxyde de carbone CO₂ et la molécule OH présentés ici. Ceci explique les différences non négligeables par rapport à l'équilibre à plus basse température (T < 3 000K). Concernant les densités du diazote N₂, elles suivent pratiquement l'évolution de celles de l'équilibre pour les deux variations temporelles de la température considérées comme nous pouvons le voir sur la figure III.7 où les courbes sont confondues.

D'après les analyses que nous avons réalisées à une pression de 1bar, une vitesse de refroidissement de 10^3K.s^{-1} est nécessaire entre 6 000K et 3 000K, et 10K.s^{-1} de 3 000K à 1 000K afin de retrouver pour l'ensemble des densités des espèces supérieures à 10^{20}m^{-3} (Figure III.5), une variation semblable à celle de l'équilibre.

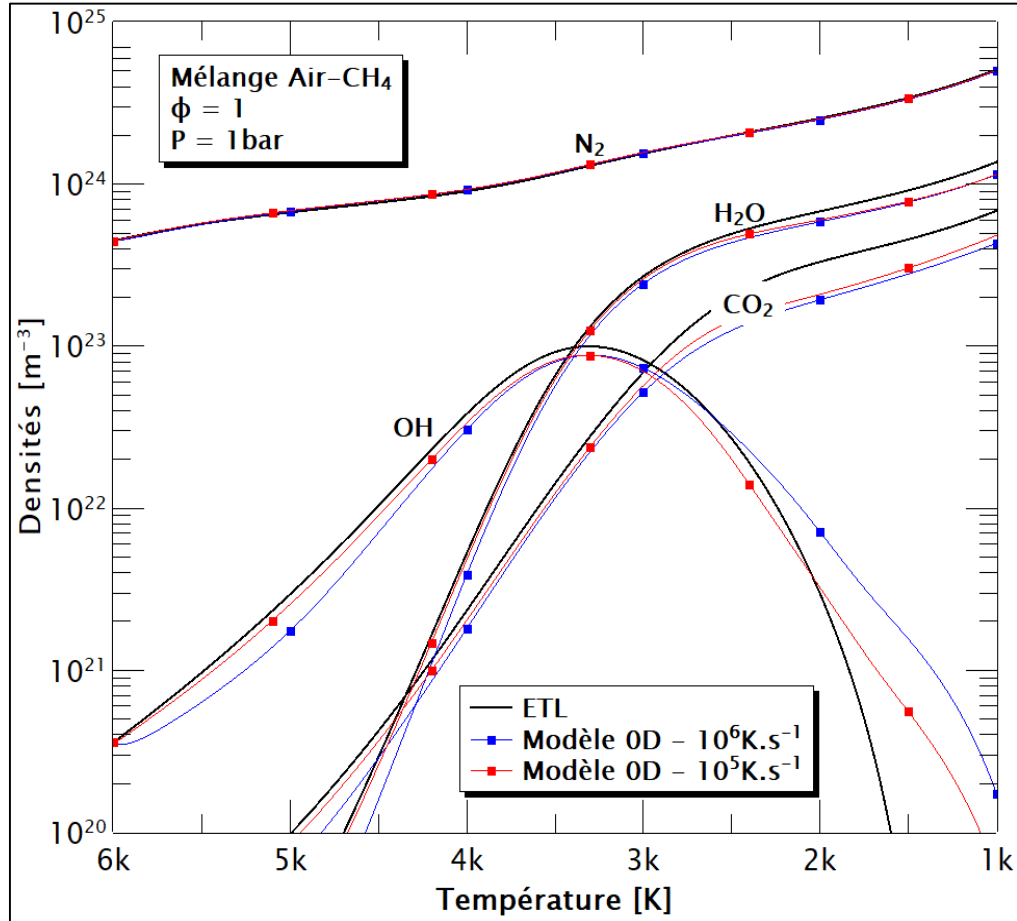


Figure III.7 : Evolutions de N_2 , H_2O , CO_2 et OH du mélange air- CH_4 de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} . $P = 1 \text{bar}$. $1\,000 < T(\text{K}) < 6\,000$.

Afin d'étudier l'influence de la pression sur l'évolution des espèces du mélange air- CH_4 présentées ci-dessus, nous portons sur la figure III.8 et la figure III.9 respectivement les densités des atomes (N, O, H et Ar) et des molécules (N_2 , CO_2 , H_2O et OH) à 5bars. Nous remarquons sur ces figures que les écarts à l'équilibre observés à une pression de 1bar sont significativement réduits pour les mêmes taux de décroissance de la température en fonction du temps considéré. Par ailleurs, certaines espèces ont leurs évolutions confondues avec celles de l'équilibre. Pour les atomes, seules les densités de l'hydrogène présentent des déséquilibres qui sont constamment localisés en dessous de 3 000K. Quant aux molécules, un léger écart à l'équilibre est observé pour la molécule de CO_2 à partir de 2 750K pour une vitesse de refroidissement de 10^6K.s^{-1} . Pour OH, une surpopulation apparaît en dessous de 2 000K suivant les deux profils décroissants de la

température. Des comportements similaires pour une pression d'étude plus importante ont été observés sur la densité électronique du SF_6 (Figure III.4), ou bien encore sur d'autres espèces [Gle.3, Mbo].

La diminution voire même l'absence d'écarts à l'équilibre dépend des temps de relaxation de chacune des espèces et cela d'autant plus que la pression augmente. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 1.2.b de ce chapitre que cette grandeur est l'inverse de la fréquence globale de réaction Da qui dépend principalement de la concentration des espèces. Ainsi lorsque les densités des espèces augmentent suivant la pression, cela implique une diminution des temps de relaxation, favorisant ainsi des variations proches de l'équilibre [Bor.2, Gle.3, Mbo].

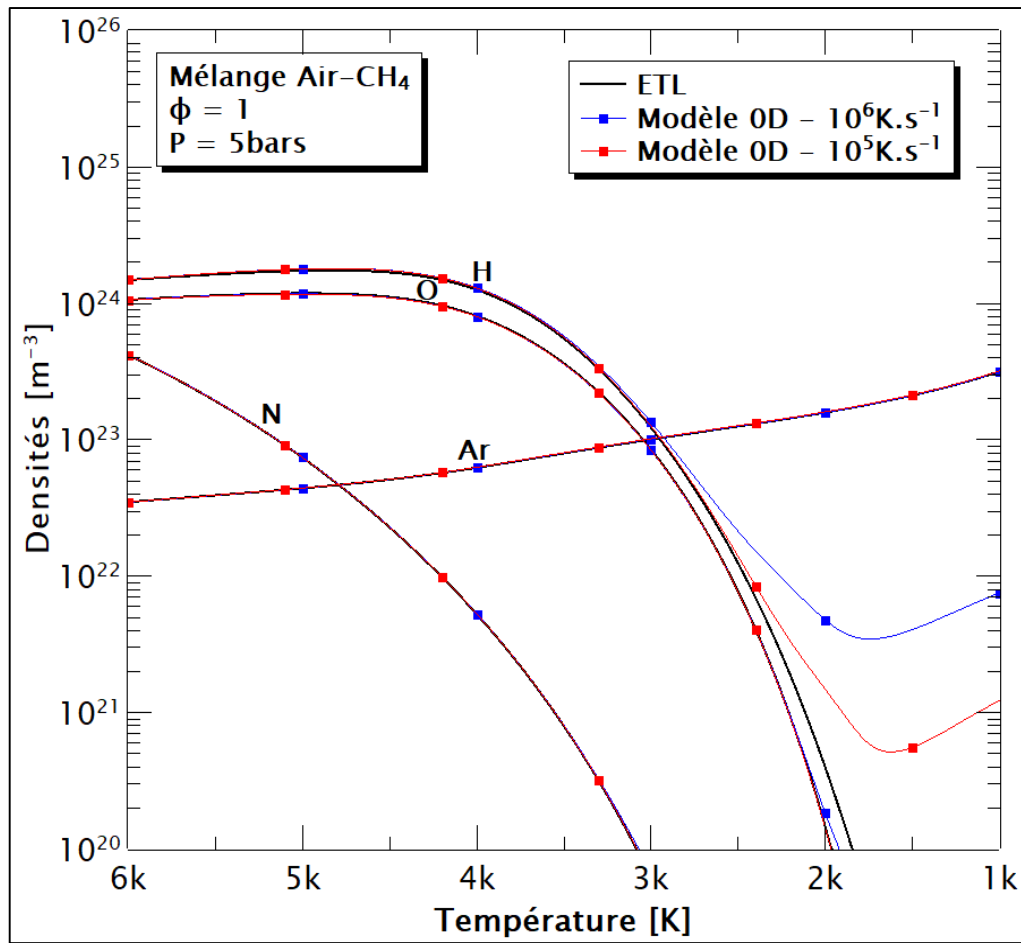


Figure III.8 : Evolutions de N, O, H et Ar du mélange air-CH₄ de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de 10^6 K.s^{-1} et 10^5 K.s^{-1} . $P = 5$ bars. $1\,000 < T(\text{K}) < 6\,000$.

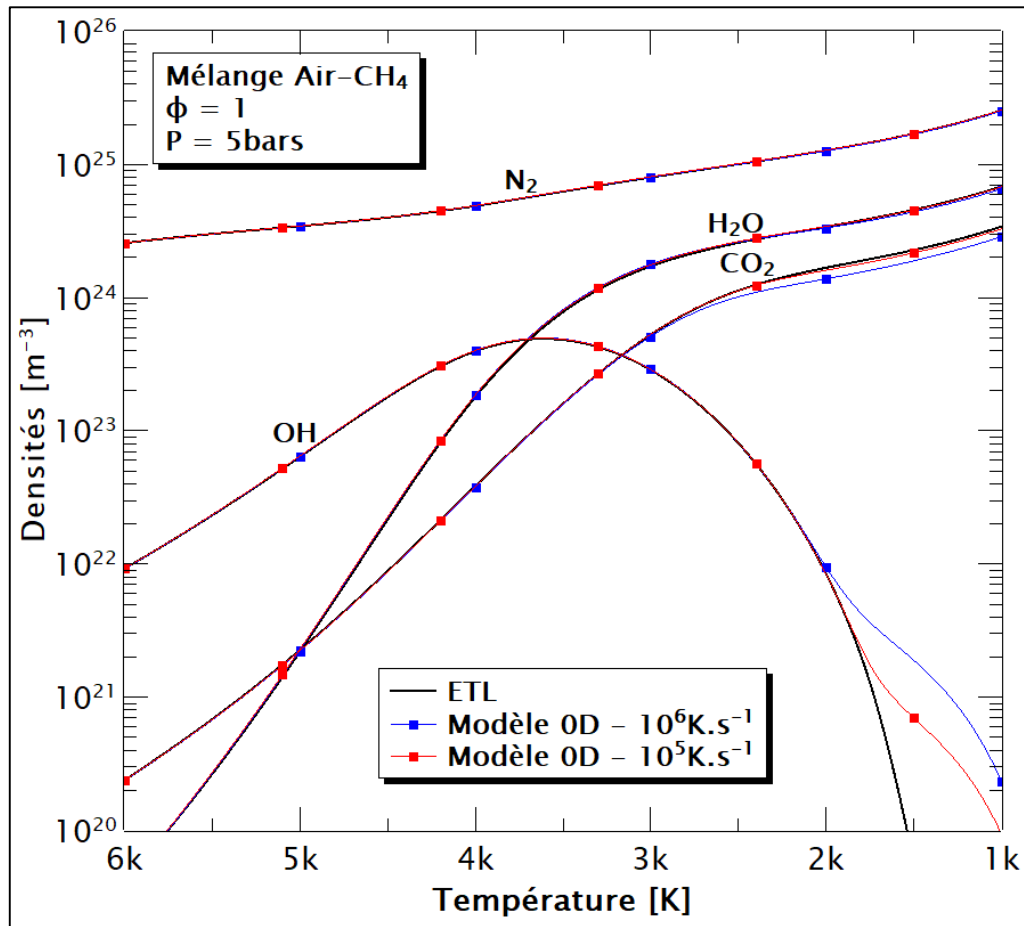


Figure III.9 : Evolutions de N₂, H₂O, CO₂ et OH du mélange air-CH₄ de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de 10^6 K.s^{-1} et 10^5 K.s^{-1} . $P = 5 \text{ bars}$. $1\,000 < T(\text{K}) < 6\,000$.

2.3. Modèle 0D – $\rho = \text{constant}$. Application au mélange air-CH₄ pour $\Phi = 1$

Dans le but de se positionner plus près des applications des moteurs, et de l'évolution du mélange gazeux dans l'enceinte fermée de la chambre de combustion, le calcul est réalisé sous l'hypothèse d'une densité de masse constante. Les caractéristiques des divers paramètres d'entrée utilisés pour le modèle sont les suivants :

- Le schéma cinétique de l'air-méthane considéré est semblable au cas précédent. Cela est légitime étant donné que les taux directs de réaction ne dépendent à priori que de la température. Les valeurs des taux disponibles dans la littérature sont généralement valables pour une large gamme de pression.
- L'intervalle de température de résolution est de 1 000K à 6 000K.
- Les calculs sont menés pour les densités de masse de $3.496 \cdot 10^{-2}$ et $1.11199 \text{ kg.m}^{-3}$. Ces valeurs de la densité de masse sont celles obtenues à 1bar, respectivement pour des températures de 6 000K et 300K. La valeur de $3.496 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$ a été choisie, afin d'avoir les densités des espèces initiales similaires au cas du modèle dont l'hypothèse était à une pression constante de

1bar (Figure III.6 et Figure III.7). La valeur 1.11199kg.m^{-3} est choisie dans le but d'étudier l'influence d'une densité de masse plus importante sur l'évolution des espèces durant l'extinction.

- Les compositions chimiques à l'ETL relatives aux densités de masse considérées sont utilisées pour l'initialisation du calcul à 6 000K, et pour la détermination des taux inverses des réactions chimiques élémentaires du schéma cinétique.
- Les vitesses de refroidissement utilisées sont de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} .
- Les pas de temps utilisés sont de $\Delta t = 10^{-10}\text{s}$ pour $\rho = 3.496 \cdot 10^{-2}\text{kg.m}^{-3}$, et $\Delta t = 10^{-11}\text{s}$ pour $\rho = 1.11199\text{kg.m}^{-3}$.

Pour être cohérents dans les comparaisons, les mêmes espèces que celles regardées sous l'hypothèse d'une pression constante seront analysées ici. Ainsi, la figure III.10 et la figure III.11 présentent les résultats de l'évolution des espèces respectivement des atomes (N, O, H et Ar) et des molécules (N_2 , CO_2 , H_2O et OH) pour la densité de masse de $3.496 \cdot 10^{-2}\text{kg.m}^{-3}$.

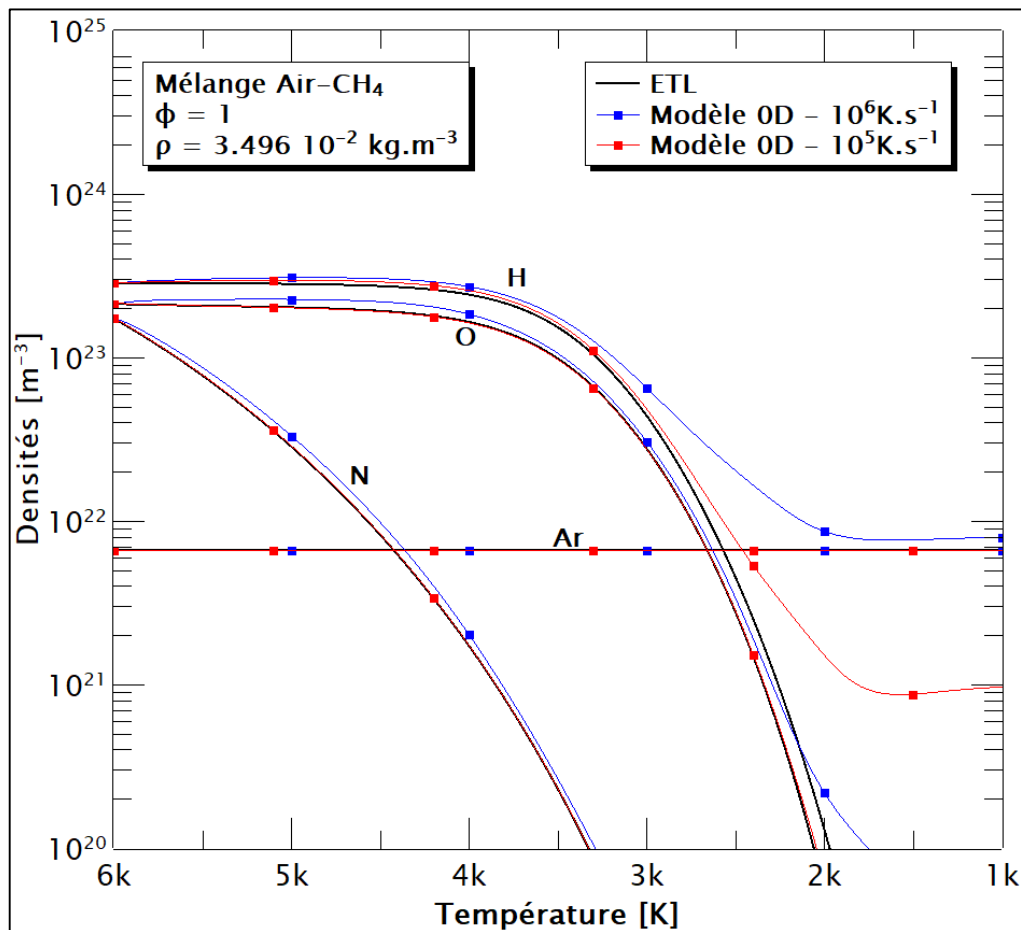


Figure III.10 : Evolutions de N, O, H et Ar du mélange air- CH_4 de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} . $\rho = 3.496 \cdot 10^{-2}\text{kg.m}^{-3}$. $1\,000 < T(\text{K}) < 6\,000$.

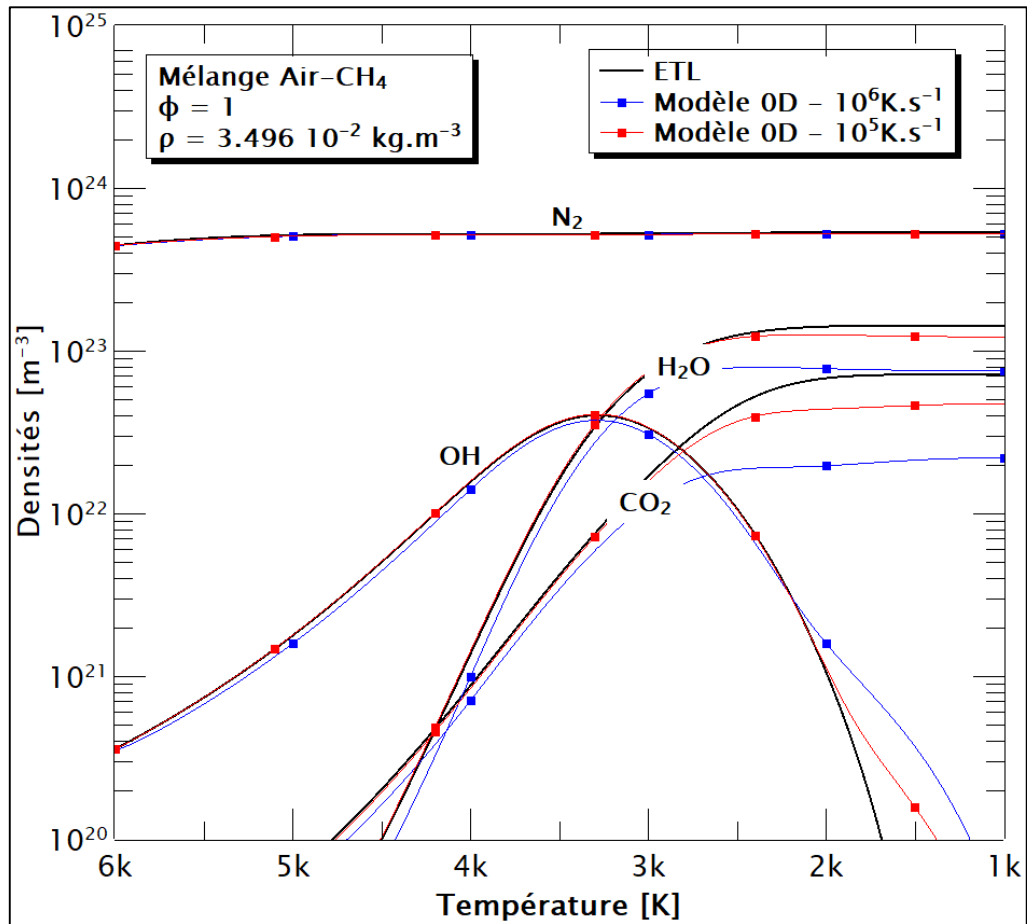


Figure III.11 : Evolutions de N_2 , H_2O , CO_2 et OH du mélange air- CH_4 de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de $10^6 K.s^{-1}$ et $10^5 K.s^{-1}$. $\rho = 3.496 \cdot 10^{-2} kg.m^{-3}$. $1\,000 < T(K) < 6\,000$.

Globalement, on retrouve une baisse des écarts à l'équilibre lors de la diminution du taux de décroissance de la température. Pour une vitesse de refroidissement de $10^6 K.s^{-1}$, les densités des espèces montrent des déséquilibres plus ou moins marqués en excluant celles de l'argon et du diazote. Par contre à $10^5 K.s^{-1}$, les espèces les plus affectées sont les concentrations de l'hydrogène ainsi que celles des molécules H_2O , CO_2 et OH , mais seulement en dessous de 3 000K. Comme nous l'avons noté pour une pression de 1bar, il est nécessaire de considérer une vitesse de refroidissement relativement faible à plus basse température ($T < 3\,000K$), afin d'atteindre les valeurs de l'équilibre. Si l'on se réfère à l'évolution des densités des espèces pour ce même cas à 1bar, il semble que les écarts sont plus prononcés notamment pour H_2O et CO_2 lorsque le milieu est à densité de masse constante. Cela peut probablement venir du fait de la différence de concentration des espèces en fonction de la température, bien que les valeurs d'initialisation soient identiques ($\rho = 3.496 \cdot 10^{-2} kg.m^{-3}$ correspond à la densité de masse du mélange air-méthane pour une pression de 1bar à 6 000K). Rappelons que les densités des espèces pour une masse volumique donnée, présentent des allures quasi-constantes jusqu'à ce qu'elles se recombinent, ou bien après leurs formations (par exemple : N_2 , H_2O , CO_2 , ou Ar).

Afin d'observer les écarts à l'équilibre qui pourraient se produire en considérant une masse volumique plus importante de 1.11199kg.m^{-3} , nous présentons sur la figure III.12 pour un intervalle de la température entre 6 000K et 1 000K, les évolutions des espèces du mélange air-méthane qui viennent d'être analysées ci-dessus. Nous remarquons que la majorité des densités des espèces suivent la variation de l'équilibre pour les deux vitesses de refroidissement de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} . Les faibles déséquilibres constatés se trouvent principalement sur les concentrations de OH en dessous de 2 000K. Ces résultats nous permettent de dire que, pour un taux de décroissance de la température similaire appliqué au milieu, les écarts à l'équilibre diminuent lorsque les densités des espèces augmentent.

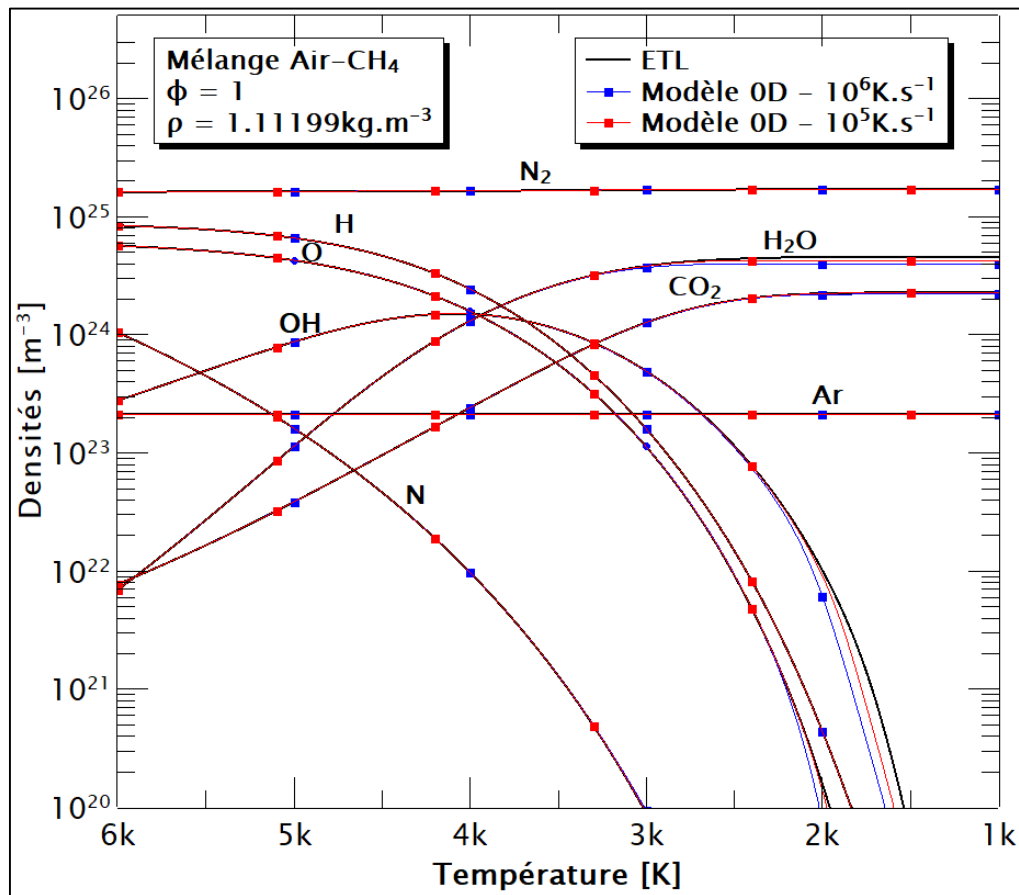


Figure III.12 : Evolutions de N, O, H, Ar, N₂, H₂O, CO₂ et OH du mélange air-CH₄ de richesse 1, pour des vitesses de refroidissement de 10^6K.s^{-1} et 10^5K.s^{-1} . $\rho = 1.11199\text{kg.m}^{-3}$. $1\,000 < T(\text{K}) < 6\,000$.

Pour ces études de cinétique chimique, une équation de conservation est associée à chacune des espèces (Equation III-16 ou Equation III-17). Ces équations de conservation font intervenir dans leur terme source les réactions chimiques élémentaires permettant la détermination des taux globaux de création et de disparition. En fonction de ces paramètres (nombres d'espèces et de réactions chimiques), des constantes de temps d'évolution des espèces, mais aussi d'autres

grandeurs telles que l'intervalle de température choisi pour le calcul, ou bien la vitesse de refroidissement, la durée de résolution peut être très importante. Pour le mélange air-CH₄, le temps de calcul associé à chaque cas étudié dans ce chapitre, pour la gamme de température de 6 000K à 1 000K, est résumé dans le tableau III.3. La résolution des modèles est réalisée sur Windows Server 2016, possédant un processeur de type Intel® Xeon® Gold 6152 et 64Go de mémoire.

Tableau III.3 : Temps de calcul du modèle 0D pour le cas du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) pour quelques paramètres d'entrée.

Hypothèses de calcul	Valeurs	Δt	T(t)	Temps de calcul
Pression constante	1bar	$10^{-10}s$	10^6 K.s^{-1}	1h55mn
			10^5 K.s^{-1}	14h20mn
	5bars	$10^{-11}s$	10^6 K.s^{-1}	6h25mn
			10^5 K.s^{-1}	59h20mn
Densité de masse constante	$3.496 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$	$10^{-10}s$	10^6 K.s^{-1}	1h35mn
			10^5 K.s^{-1}	13h46mn
	$1.11199 \text{ kg.m}^{-3}$	$10^{-11}s$	10^6 K.s^{-1}	20h27mn
			10^5 K.s^{-1}	175h40mn

Dans le tableau ci-dessus, nous pouvons remarquer que le temps de calcul est corrélé avec l'augmentation de la pression ou bien de la densité de masse. Il est d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est faible.

3. Conclusion du chapitre III

Ce chapitre a été dédié au développement du modèle de cinétique chimique en 0D transitoire. Les diverses équations et méthodes permettant la détermination des données d'entrée nécessaires ont été exposées. Pour le modèle, deux hypothèses ont été utilisées : (a) une pression constante et (b) une densité de masse constante. Dans les deux cas, le modèle repose principalement sur la résolution de l'équation de la conservation des espèces.

En considérant l'hypothèse d'une pression constante, nous avons pu réaliser des confrontations de nos résultats avec la littérature pour le cas du SF₆ à 1bar, notamment de la densité électronique. Une bonne concordance de l'ensemble des résultats a été trouvée en utilisant des vitesses de refroidissement similaires. Des calculs pour une pression plus importante de 5bars ont aussi été effectués. Nous avons remarqué que les écarts à l'équilibre constatés à 1bar diminuaient considérablement pour un même taux de décroissance de la température. Ce

comportement est typique de l'évolution des espèces issu du modèle 0D. Ces résultats sur le SF_6 valident notre modèle. Nous sommes aussi revenus sur une des conclusions de la littérature qui indiquait que les molécules SF_x n'étaient pas prépondérantes dans la gamme de température de 3 000K à 12 000K et pouvaient être négligées. Par rapport à cela, nous avons pu montrer que la prise en compte de ces espèces, réduisait les déséquilibres trouvés par les auteurs à basse température ($T < 4\,500\text{K}$). En restant sur la même hypothèse de calcul, l'étude a été appliquée au mélange air-méthane de richesse égale à 1 destiné à la simulation de l'allumage dans les moteurs thermiques. Les évolutions de quelques espèces majoritaires ont été analysées pour des pressions de 1bar et 5bars, sur un intervalle de la température de 1 000K à 6 000K, là où les réactions chimiques responsables de la combustion interviennent. Suivant les vitesses de refroidissement, des écarts à l'équilibre sont présents sur certaines espèces, et négligeables pour d'autres. Nous avons également retrouvé pour ce mélange un comportement cohérent avec une diminution des déséquilibres en fonction de l'augmentation de la pression.

Le mélange air-méthane a été ensuite étudié en adoptant l'hypothèse d'une conservation de la densité de masse. Cela nous semble plus légitime notamment pour les géométries fermées telle que celle d'une chambre de combustion de moteur, relative à ce travail. Les valeurs de la densité de masse considérées correspondent à la température de 6 000K et 300K prises à une pression de 1bar. Pour des conditions identiques de refroidissement que lors de la précédente hypothèse, les écarts à l'équilibre affectent constamment les mêmes espèces du mélange. Nous avons pu aussi observer que les déséquilibres sont réduits pour une densité de masse plus importante.

Nous concluons que les écarts à l'équilibre diminuent avec le taux de refroidissement qui est imposé. Par ailleurs, pour des pressions ou des densités de masse plus importantes, qui induisent une augmentation de la concentration des espèces, les déséquilibres remarqués à plus faible valeur de ces paramètres s'atténuent, ou bien encore, deviennent négligeables

Le module cinétique développé a été testé avec succès sur le modèle 0D transitoire du mélange air- CH_4 , et validé sur le cas du SF_6 . Pour la prochaine étape, il sera utilisé avec un modèle 1D couplant la cinétique chimique et l'hydrodynamique dans le cas du mélange air-méthane de richesse égale à 1.

Chapitre IV – Modèle 1D hydro-cinétique

Chapitre IV – Modèle 1D hydro-cinétique

Le développement d'un modèle 1D hydro-cinétique, permettant la simulation de l'allumage par étincelle des moteurs à combustion, est l'étape finale de ce travail. Notre objectif se porte principalement, sur l'analyse de l'évolution des espèces chimiques qui constituent le mélange gazeux air-méthane de richesse égale à 1 dans lequel l'allumage est réalisé. Bien que la configuration soit très simplifiée, nous tenons compte toutefois des conditions initiales typiques des modèles d'allumage (cf. Tableau I.7), afin de reproduire les comportements caractéristiques du milieu rencontrés dans la littérature (cf. Chapitre I). La composition chimique, les propriétés thermodynamiques, et le module cinétique, qui sont issus des outils présentés et validés dans le chapitre II ainsi que le chapitre III, constitueront les données d'entrée du modèle.

Les bases du modèle 1D destiné à l'étude du plasma ont été définies par Lowke et al [Low]. Ce modèle avait été conçu, afin de calculer sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL), les profils radiaux de la température et de la vitesse en fonction du temps, pour un arc stabilisé par parois en extinction. Par la suite, Belhaouari [Bel.2] apporte une amélioration à ce modèle initial, afin de permettre le couplage de la cinétique chimique, dans le but d'étudier le comportement des différentes espèces du plasma dans la phase de refroidissement. Ces approches ont été reprises régulièrement par différents auteurs pour l'étude du refroidissement à pression constante des arcs de disjoncteur [Gle.1, Mbo, Mer, Sak, Teu.3]. Dans le cadre de notre étude, cette hypothèse n'est plus valable puisqu'il existe une variation de la pression lors de l'évolution du milieu durant l'allumage des moteurs à combustion (cf. §2.1 et §2.6 du Chapitre I). Ainsi, il est nécessaire dans notre modèle de considérer cet aspect.

Dans ce dernier chapitre, sont tout d'abord présentées les équations de base du modèle suivant les hypothèses générales de calcul, les méthodes numériques utilisées permettant la résolution du système d'équations, ainsi que les données de base supplémentaires nécessaires. Pour une première validation du modèle, des confrontations de nos résultats avec ceux de la littérature sont exposées pour un cas à pression constante. Puis, afin de vérifier la légitimité d'utiliser les propriétés de l'air au sein d'un mélange air-CH₄, une brève étude comparative entre un plasma d'air et celui du mélange air-CH₄ est réalisée sur un modèle hydrodynamique d'arc stabilisé en extinction. Les données de l'air sont utilisées dans de nombreux travaux de la littérature faute de données disponibles sur l'air-CH₄ [Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Enfin, les résultats du modèle hydro-cinétique du mélange air-CH₄ appliqué à l'allumage sont présentés et discutés en fonction de quelques conditions initiales.

1. Equations et Méthodes du modèle 1D

1.1. Equations

Dans les modèles, le plasma peut être généralement considéré comme un fluide Newtonien. Les équations à résoudre peuvent alors s'appuyer sur celles aux dérivées partielles de Navier-Stokes, en intégrant les termes spécifiques au plasma, afin de décrire l'évolution du système. Pour le modèle hydro-cinétique en 1D envisagé, ces équations sont établies en adoptant les hypothèses générales suivantes :

- La résolution est menée sur un système de coordonnées cylindriques, en supposant que le plasma présente une symétrie de révolution autour de l'axe.
- Le plasma évolue dans un milieu à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Ce qui signifie qu'il n'existe qu'une seule et même température pour l'ensemble des espèces. Le fait de considérer cette hypothèse n'implique en aucun cas la présence de l'équilibre chimique.
- Les données de base du plasma sont celles de l'ETL en fonction de la température et de la pression.
- Le fluide est caractérisé par un écoulement laminaire.
- La diffusion des espèces et les phénomènes de démixtion sont négligés. On suppose en première approximation la présence d'une forte convection qui domine le milieu. Ces hypothèses permettent de considérer que la vitesse de chacune des espèces est égale à celle du mouvement de l'ensemble du fluide [Air, Bel.2, Mer].

Dans ces conditions, les principales équations de conservation qui sont utilisées peuvent être écrites sous une forme générale représentées par la relation IV-1 :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \Phi) + a \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}(r \cdot \rho \cdot v \cdot \Phi) = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \Gamma_{\Phi} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r}\right) + S_{\Phi} \quad (\text{IV-1})$$

avec :

- t : le temps.
- r : la coordonnée radiale.
- a : un coefficient binaire qui prend la valeur de 1 si l'équation considérée présente un terme convectif, et 0 dans le cas contraire.
- ρ : la densité de masse.
- Φ : la grandeur à déterminer.
- v : la vitesse de l'ensemble du fluide.
- Γ_{Φ} : le coefficient de diffusion.
- S_{Φ} : le terme source.

En se basant sur la formulation IV-1, les équations de conservation sont données ci-après, en fonction des paramètres associés à la grandeur Φ .

1.1.a. Equation de conservation de masse

L'équation de conservation de la masse résulte de l'équation de continuité des espèces (Equation III-4). En multipliant les densités volumiques de chacune des espèces par leurs masses respectives, et en réalisant une somme sur l'ensemble des équations de conservation de ces espèces, l'équation de conservation de masse s'écrit avec les données suivantes :

Tableau IV.1 : Equation de conservation de masse.

Equation	a	Φ	Γ_Φ	S_Φ
Masse	1	1	0	0

1.1.b. Equation de conservation de la quantité de mouvement

L'équation de conservation de la quantité de mouvement peut s'écrire suivant les paramètres du tableau IV.2. Elle considère que la neutralité électrique du plasma est vérifiée. Le champ magnétique ainsi que la force gravitationnelle sont négligés.

Tableau IV.2 : Equation de conservation de la quantité de mouvement radiale.

Equation	a	Φ	Γ_Φ	S_Φ
Quantité de mouvement	1	v	$2.\mu$	$-\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{2.\mu.v}{r^2}$

où μ représente la viscosité du plasma et p la pression.

1.1.c. Equation de conservation de l'énergie

L'équation générale de conservation de l'énergie peut s'écrire à partir des paramètres du tableau IV.3:

Tableau IV.3 : Equation de conservation de l'énergie.

Equation	a	Φ	Γ_Φ	S_Φ
Energie	1	h	$\frac{\kappa}{C_p}$	$\vec{j} \cdot \vec{E} - S_{rad}$

avec :

- h : l'enthalpie massique.

- κ : la conductivité thermique.
- C_p : la capacité thermique à pression constante.
- $\vec{j}$: la densité du courant donnée par la relation :

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (\text{IV-2})$$

où σ représente la conductivité électrique.

- $\vec{E}$: le champ électrique.
- S_{rad} : le terme de dissipation radiative, évalué dans ce travail à partir du coefficient d'émission nette ε_N .

$$S_{rad} = 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_N \quad (\text{IV-3})$$

Dans le cas où la grandeur que l'on souhaite résoudre est la température, on peut substituer les termes en enthalpie de l'équation de conservation de l'énergie à partir de la relation suivante :

$$C_p = \frac{\partial h}{\partial T} \quad (\text{IV-4})$$

1.1.d. Equation de conservation des espèces

Suivant l'équation III-4, relative à la conservation des espèces, celle-ci peut s'écrire pour une espèce chimique par :

Tableau IV.4 : Equation de conservation des espèces.

Equation	a	Φ	Γ_Φ	S_Φ
Espèces	1	n	0	$Ca - n \cdot Da$

Notons que pour l'équation de conservation des espèces, la densité de masse de l'équation IV-1 est prise égale à 1. Le module cinétique développé dans le précédent chapitre, permettant le calcul du terme collisionnel-radiatif, sera intégré dans le système d'équations de ce modèle 1D pour la détermination du terme source du tableau IV.4.

1.1.e. Equations de couplage

Dans le but de créer un lien entre les évolutions des grandeurs microscopiques et macroscopiques du milieu, la loi des gaz parfaits (Equation IV-5) et l'équation de la densité de masse (Equation IV-6) sont utilisées.

$$P = \sum_i n_i \cdot k_B \cdot T \quad (\text{IV-5})$$

$$\rho = \sum_i n_i \cdot m_i \quad (\text{IV-6})$$

Suivant les équations de conservation qui viennent d'être exposées, les principales inconnues pour notre étude sont : la température $T(t, r)$, la vitesse radiale $v(t, r)$, et les densités de chacune des espèces $n_i(t, r)$.

1.2. Méthodes

Les équations de conservation se présentent sous la forme de dérivées partielles non linéaires. La méthode numérique choisie afin de permettre leur résolution est celle des volumes finis définie par Patankar [Pat]. La technique consiste à discrétiser ces équations afin d'obtenir des solutions approchées. Pour cela, le domaine de calcul sera subdivisé en plusieurs cellules dénommées « volume de contrôle » comme le montre la figure IV.1. Les points rouges qui se trouvent aux centres des volumes sont ceux qui nous intéressent, et où seront calculées les grandeurs locales Φ . Les points verts correspondent aux limites de la géométrie d'étude et ceux en bleu aux frontières des volumes de contrôle (faces des cellules). Ainsi, les équations différentielles seront intégrées sur chaque volume de contrôle pour la discrétisation. En prenant l'exemple de Φ au point P, nous verrons que ces équations vont être exprimées généralement en fonction des points voisins W, w, e, et E.

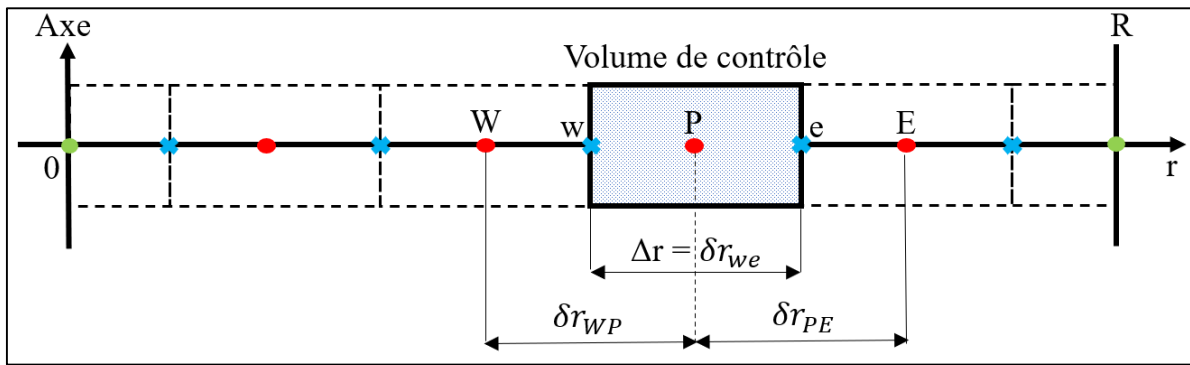


Figure IV.1 : Domaine de calcul en 1D axisymétrique.

Dans ce travail, nous procéderons à la discrétisation de l'équation générale IV-1 pour les inconnues qui correspondent à des grandeurs macroscopiques (v pour la conservation de la quantité de mouvement et T pour la conservation de l'énergie). L'équation de conservation des espèces, qui présente une particularité, sera traitée séparément.

1.2.a. Discrétisation de l'équation générale

En se basant sur la méthode proposée par Patankar [Pat] pour la discrétisation, l'équation générale IV-1, peut s'écrire sous une forme plus simple, en remplaçant le flux total (flux de convection et flux de diffusion) par le terme J_r :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \Phi) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} J_r = S_\Phi \quad (\text{IV-7})$$

avec :

$$J_r = r \cdot \left(\rho \cdot v \cdot \Phi - \Gamma_\Phi \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \quad (\text{IV-8})$$

Ainsi, la première étape consiste à intégrer l'équation IV-7 sur le volume de contrôle $[w, e]$ et sur le temps $[t, t+\Delta t]$. Après discrétisation et division du résultat par Δt , nous obtenons :

$$\frac{\rho_P \cdot \Phi_P - \rho_P^\circ \cdot \Phi_P^\circ}{\Delta t} \cdot r_P \cdot \Delta r + (J_{r_e} - J_{r_w}) = S_\Phi \cdot r_P \cdot \Delta r \quad (\text{IV-9})$$

Les paramètres avec l'exposant “ $\circ$ ” sont les valeurs prises au pas de temps précédent.

Nous procédons de la même manière pour l'équation de conservation de la masse afin de la coupler par la suite à l'équation IV-9. Elle s'écrit après intégration :

$$\frac{\rho_P - \rho_P^\circ}{\Delta t} \cdot r_P \cdot \Delta r + (F_{r_e} - F_{r_w}) = 0 \quad (\text{IV-10})$$

où F_r représente le flux dû à la convection radiale :

$$F_r = r \cdot \rho \cdot v \quad (\text{IV-11})$$

En multipliant l'équation de conservation de la masse IV-10 par Φ_P , et en réalisant la différence avec l'équation IV-9, on obtient :

$$\frac{\Phi_P - \Phi_P^\circ}{\Delta t} \cdot \rho_P^\circ \cdot r_P \cdot \Delta r + (J_{r_e} - F_{r_e} \cdot \Phi_P) - (J_{r_w} - F_{r_w} \cdot \Phi_P) = S_\Phi \cdot r_P \cdot \Delta r \quad (\text{IV-12})$$

Dans cette équation, nous pouvons poser selon Patankar [Pat] :

$$J_{r_e} - F_{r_e} \cdot \Phi_P = a_E \cdot (\Phi_P - \Phi_E) \quad (\text{IV-13})$$

$$J_{r_w} - F_{r_w} \cdot \Phi_P = a_W \cdot (\Phi_W - \Phi_P) \quad (\text{IV-14})$$

En remplaçant ces termes dans l'équation IV-12, et en la réarrangeant, elle peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$a_p \cdot \Phi_P = a_W \cdot \Phi_W + a_E \cdot \Phi_E + b \quad (\text{IV- 15})$$

où :

$$a_p = a_W + a_E + a_p^\circ - S_p \cdot r_p \cdot \Delta r \quad (\text{IV- 16})$$

$$a_W = D_w \cdot A(|P_w|) + \llbracket F_{r_w}, 0 \rrbracket \quad (\text{IV- 17})$$

$$a_E = D_e \cdot A(|P_e|) + \llbracket -F_{r_e}, 0 \rrbracket \quad (\text{IV- 18})$$

$$b = S_C \cdot r_p \cdot \Delta r + a_p^\circ \cdot \Phi_P^\circ \quad (\text{IV- 19})$$

Dans les équations IV-16 à IV-19 :

a_p° : est le coefficient de la grandeur Φ au point P du pas de temps précédent :

$$a_p^\circ = \frac{\rho_P \cdot r_p \cdot \Delta r}{\Delta t} \quad (\text{IV- 20})$$

D_w et D_e : représentent les termes diffusifs sur les faces du volume de contrôle w et e :

$$\left. \begin{aligned} D_w &= \frac{\Gamma_w \cdot r_w}{\Delta r} \\ D_e &= \frac{\Gamma_e \cdot r_e}{\Delta r} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV- 21})$$

P_w et P_e : sont les nombres de Peclet. Ils donnent le rapport des termes de convection sur les termes de diffusion aux frontières du volume de contrôle (Figure IV.1).

$$\left. \begin{aligned} P_w &= \frac{F_{r_w}}{D_w} \\ P_e &= \frac{F_{r_e}}{D_e} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV- 22})$$

$A(|P_x|)$: est une fonction qui représente la forme de discrétisation des termes élémentaires. Cela permet d'estimer les grandeurs Φ qui se trouvent aux faces du volume de contrôle (w et e) à partir de celles sur les points de calcul (W, P et E). En fonction du schéma de discrétisation choisi, la formulation de $A(|P_x|)$ peut être différente [Pat]. Comme cela est préconisé par Patankar [Pat] pour les équations faisant intervenir la convection et la diffusion, le schéma en « loi de puissance » est utilisé dans nos développements. Ainsi, la fonction $A(|P_x|)$ s'écrit :

$$A(|P_x|) = \llbracket 0, (1 - 0.1|P_x|)^5 \rrbracket \quad (\text{IV- 23})$$

La fonction $\llbracket X, Y \rrbracket$ des équations IV-17, IV-18 et IV-23 signifie qu'il faut prendre la valeur maximale entre X et Y.

Les paramètres S_p et S_c sont les composantes du terme source (cf. §1.2.b de ce chapitre).

Concernant les propriétés du plasma (ρ et Γ) aux faces des cellules, elles sont déduites à partir d'une moyenne harmonique [Mer, Pat]. En prenant l'exemple du coefficient de diffusion sur la face w , cela peut s'écrire :

$$\Gamma_w = \frac{2 \cdot \Gamma_p \cdot \Gamma_w}{\Gamma_p + \Gamma_w} \quad (\text{IV- 24})$$

D'après le principe de discrétisation de Patankar [Pat], quatre règles de base sont à respecter pour que la solution soit physiquement réaliste et que la résolution du système ne diverge pas, à savoir :

- Règle n° 1 : Pour deux volumes de contrôle adjacents, le flux qui traverse la face commune doit être identique. Il est impératif d'avoir une conservation du flux sur cette face.
- Règle n° 2 : Les coefficients du point central a_p , ainsi que ceux de ces points voisins a_w et a_E doivent toujours être positifs.
- Règle n° 3 : En considérant l'équation IV- 16, la composante du terme source S_p doit être inférieur ou égal à zéro. Cela est nécessaire afin de ne pas violer la règle n° 2.
- Règle n° 4 : Le coefficient du point central a_p doit être égal à la somme des coefficients des points voisins hors le terme source. Dans notre géométrie en 1D, ceci correspond à :

$$a_p = a_w + a_E \quad (\text{IV- 25})$$

Notons que les vitesses sont toujours discrétisées suivant un maillage décalé par rapport au principal [Bel.2, Mer, Pat] de manière à estimer correctement les flux aux faces pour l'équation de conservation de l'énergie ou celle des espèces.

1.2.b. Linéarisation du terme source

L'objectif de la linéarisation du terme source est d'éviter que la valeur du paramètre S_p qui intervient dans la détermination du coefficient a_p (équation IV-16) soit positif, afin de respecter les règles n° 2 et n° 3 énoncées précédemment. Généralement, le terme source peut être exprimé sous la forme linéaire [Pat] suivante :

$$S_\phi = S_c + S_p \cdot \Phi_p \quad (\text{IV- 26})$$

avec :

$$S_C = \frac{S^* \cdot \widetilde{\Phi}_P}{\widetilde{\Phi}_P - \Phi_P^*} \quad (\text{IV- 27})$$

$$S_P = - \frac{S^*}{\widetilde{\Phi}_P - \Phi_P^*} \quad (\text{IV- 28})$$

Où S^* et Φ_P^* représentent les valeurs calculées à l'itération précédente, et $\widetilde{\Phi}_P$ la valeur maximale qui peut être atteinte par la grandeur d'intérêt.

Cette méthode est principalement utilisée dans notre cas sur le terme source de l'équation de conservation de l'énergie pour la détermination de la température $T(t, r)$.

1.2.c. Discrétisation de l'équation de conservation des espèces

L'équation de conservation des espèces se distingue des autres équations de conservation par l'absence du terme diffusif (par hypothèse, nous négligeons la diffusion). En reportant les paramètres du tableau IV.4 dans l'équation IV-1, elle s'écrit pour une espèce :

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot v \cdot n) = Ca - n \cdot Da \quad (\text{IV-29})$$

Par l'intégration de cette équation sur le volume de contrôle $[w, e]$ et sur le temps $[t, t+\Delta t]$, nous avons :

$$(n_P - n_P^\circ) \cdot r_P \cdot \Delta r + [(r \cdot v \cdot n)_e - (r \cdot v \cdot n)_w] \cdot \Delta t = (Ca - n \cdot Da) \cdot r_P \cdot \Delta r \cdot \Delta t \quad (\text{IV-30})$$

Dans cette expression, on s'aperçoit que les valeurs des densités sur les faces w et e interviennent au niveau du terme convectif. Afin d'estimer ces grandeurs, il faut alors choisir un schéma numérique. L'équation de conservation des espèces étant purement convective, le schéma approprié, nommé « upwind », est celui qui tient compte du sens de l'écoulement [Bel.2, Mer]. Son principe consiste à prendre les valeurs en amont de Φ qui se trouvent aux centres des volumes de contrôle (W , P ou E) suivant la direction du flux. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$n_w \cdot v_w = n_W \cdot \llbracket v_w, 0 \rrbracket - n_P \cdot \llbracket -v_w, 0 \rrbracket \quad (\text{IV-31})$$

$$n_e \cdot v_e = n_P \cdot \llbracket v_e, 0 \rrbracket - n_E \cdot \llbracket -v_e, 0 \rrbracket \quad (\text{IV-32})$$

En portant les équations IV-31 et IV-32 dans celle de IV-30, et après quelques arrangements des termes, nous obtenons une relation sous la forme de celle donnée en IV-15.

$$n_p \left(1 + \llbracket -v_w, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_w \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} + \llbracket v_e, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_e \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} + Da \cdot \Delta t \right) = \llbracket v_w, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_w \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} \cdot n_w + \llbracket -v_e, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_e \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} \cdot n_e + Ca \cdot \Delta t + n_p^\circ \quad (\text{IV-33})$$

Par identification, les expressions des coefficients a_p , a_w , a_e et b pour l'équation de conservation des espèces sont alors les suivantes :

$$a_p = 1 + \llbracket -v_w, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_w \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} + \llbracket v_e, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_e \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} + Da \cdot \Delta t \quad (\text{IV- 34})$$

$$a_w = \llbracket v_w, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_w \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} \quad (\text{IV- 35})$$

$$a_e = \llbracket -v_e, 0 \rrbracket \cdot \frac{r_e \cdot \Delta t}{r_p \cdot \Delta r} \quad (\text{IV- 36})$$

$$b = Ca \cdot \Delta t + n_p^\circ \quad (\text{IV- 37})$$

Dans l'équation IV-34, nous pouvons constater que la règle n°4 énoncée plutôt (cf. §1.2.a de ce chapitre) n'est pas respectée. Quelle que soit la direction de l'écoulement, le coefficient du point central a_p ne sera jamais égal à la somme de ceux de ses points voisins a_w et a_e . Selon Belhaouari [Bel.2], l'équation de la conservation des espèces est une exception à cette règle, étant donné qu'elle présente une discrétisation inversée de l'équation de conservation de masse.

A partir des équations de conservation discrétisées et mises sous une forme linéaire (Equation IV-15), la résolution peut être réalisée suivant l'algorithme de Thomas, connu aussi sous l'appellation TDMA (TriDiagonal Matrix Algorithm) [Pat]. C'est cet algorithme que nous avons utilisé dans cette étude.

2. Coefficients de transport et Propriétés radiatives

Tel que nous l'avons observé dans les équations de conservation, diverses données de base du plasma sont nécessaires pour le modèle. Rappelons que la simulation de l'allumage dans ce travail, sera réalisée principalement dans un mélange air-méthane de richesse égale à 1. Dans le premier chapitre, nous avons noté qu'il n'était pas possible de trouver un jeu de données de base complet de ce mélange dans la littérature. Ce manque nous a incités au développement de l'outil de calcul de composition chimique et des propriétés thermodynamiques sous l'hypothèse de

l'ETL (chapitre II). Sur la base des résultats issus de cet outil, notamment les densités et les fonctions de partition interne des espèces, et par le calcul des données additionnelles que sont les intégrales de collision, les coefficients de transport ont été déterminés. Pour cela, les formulations classiques qui reposent sur l'approximation d'ordre trois de la méthode de Chapman-Enskog sont utilisées [And.3, Cre.2]. Le code permettant le calcul de ces grandeurs a été mis en place en simultané à cette thèse au sein de l'équipe AEPPT. Les résultats de quelques gaz plasmagènes ont été confrontés avec ceux de la littérature pour la validation. Concernant les propriétés radiatives, elles sont représentées dans ce travail par l'intermédiaire du coefficient d'émission nette ε_N . Les données ont été déduites à partir d'une loi de mélange appropriée au rayonnement [Bau.1].

Sur un intervalle de température de 300K à 30 000K, et pour des pressions de 1, 5 et 10bars, nous présentons les coefficients de transport (la conductivité thermique κ , la conductivité électrique σ et la viscosité μ), et le coefficient d'émission nette du mélange air-méthane (richesse $\Phi = 1$) à l'ETL. Ces données pour un plasma d'air sont également présentées car elles seront nécessaires dans notre étude.

2.1. Conductivité thermique

La figure IV.2 décrit les évolutions de la conductivité thermique de l'air et du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$). La conductivité thermique résulte de la contribution de trois termes : la conductivité thermique interne, de translation et de réaction. En dessous de 20 000K, le milieu est dominé principalement par la conductivité thermique de réaction, et par des apports minoritaires de la composante interne ainsi que de la translation des particules lourdes. Ceci explique la présence d'une série de pics semblables à ceux présents sur l'évolution de la capacité thermique (Figure II.8 et Figure II.9), traduisant les réactions chimiques qui se produisent. Par l'intermédiaire de la formation des électrons et des processus d'ionisation à haute température, les espèces neutres commencent à disparaître. A partir de là, la composante de translation des électrons représente une part essentielle de la conductivité thermique totale.

En se référant à la variation de la pression, nous remarquons la dépendance de la conductivité thermique à la valeur de ce paramètre. Les pics se décalent vers les hautes températures et leur amplitude diminue lorsque la pression augmente. Cependant, lorsque la composante de translation électronique devient dominante ($T > 15\,000\text{K}$), le phénomène s'inverse et la conductivité thermique tend à augmenter avec la pression.

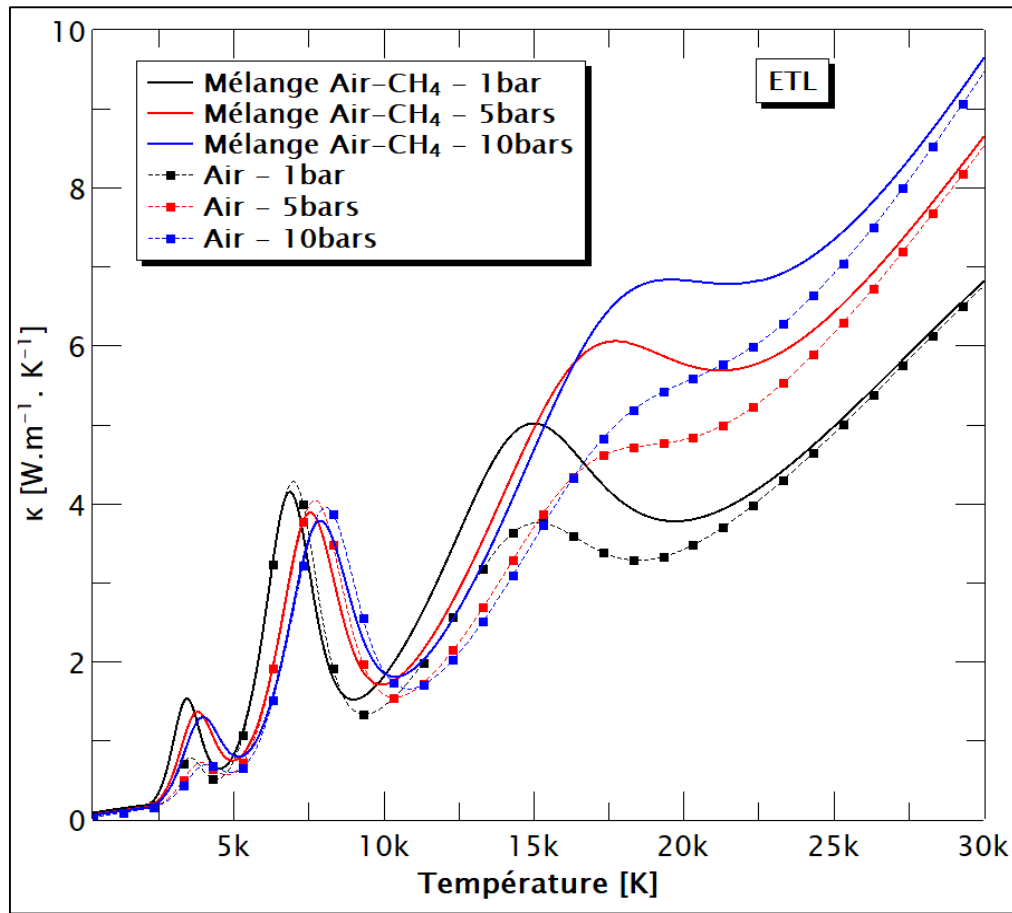


Figure IV.2 : Conductivité thermique du mélange air-CH₄ pour une richesse $\Phi = 1$ et de l'air. $300 < T[K] < 30\,000\text{K}$. $P = 1, 5$ et 10bars .

2.2. Conductivité électrique

La figure IV.3 illustre les variations de la conductivité électrique du mélange air-méthane ($\Phi = 1$) et de l'air. Cette propriété du plasma dépend essentiellement de l'évolution de la densité électronique. De ce fait, la conductivité électrique présente une forte croissance en dessous de $15\,000\text{K}$ suite aux processus d'ionisation qui se produisent dans le milieu. Ensuite, elle présente une faible variation en fonction de la température, ce qui correspond à l'allure de la densité des électrons. De manière similaire à ce qui peut être trouvé dans la littérature [Hin, Mer, Yan, Yos], la conductivité électrique ne dépend quasiment plus de la nature du gaz en dessus de $15\,000\text{K}$.

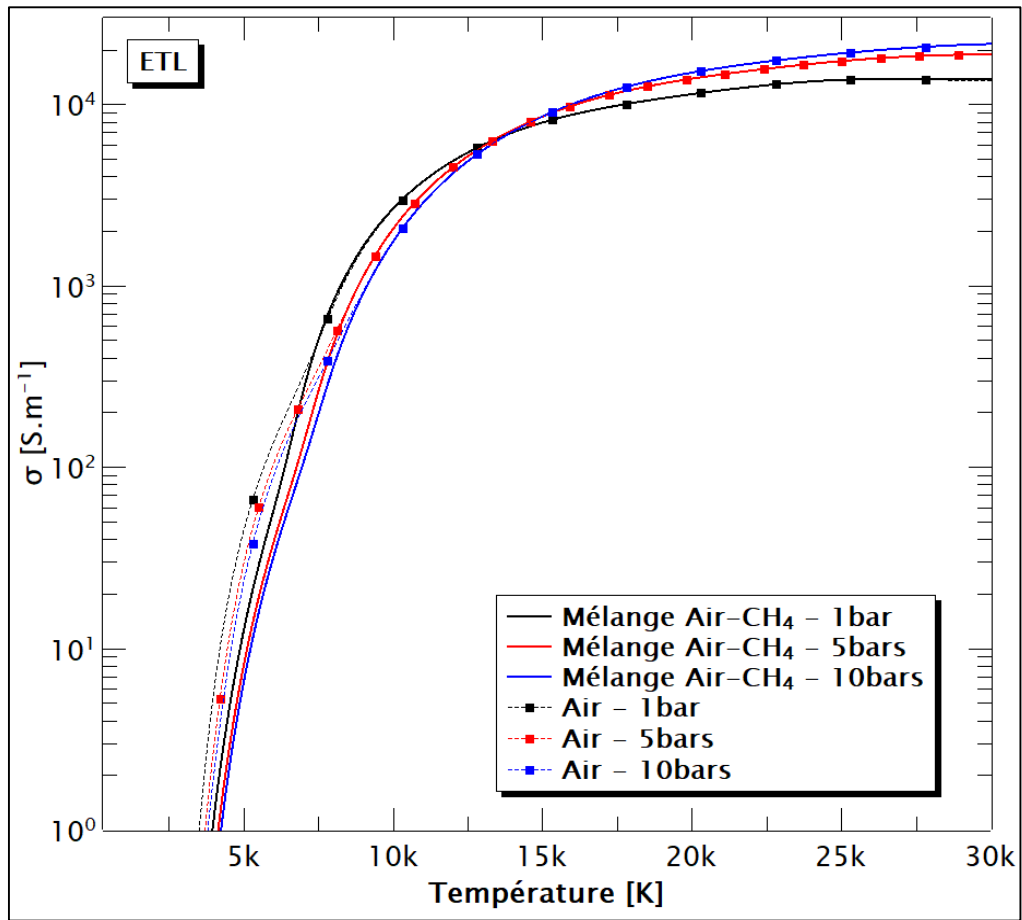


Figure IV.3 : Conductivité électrique du mélange air-CH₄ pour une richesse $\Phi = 1$ et de l'air. $300 < T[\text{K}] < 30\,000\text{K}$. $P = 1, 5$ et 10bars .

2.3. Viscosité

La viscosité de la figure IV.4, présente une forme typique en cloche, dont le maximum caractérise généralement la transition d'un plasma neutre ou faiblement ionisé vers un milieu totalement ionisé. Etant donné que la fraction molaire des espèces intervient dans l'équation de la viscosité, elle dépend également de la pression. Nous constatons alors une augmentation des valeurs et le déplacement du maximum vers de plus hautes températures quand la pression est plus importante. Les écarts observés entre les deux gaz présentés ici (air et mélange air-méthane ($\Phi = 1$)), peuvent s'expliquer par la différence des masses molaires et du nombre de collision entre particules, notamment les neutres.

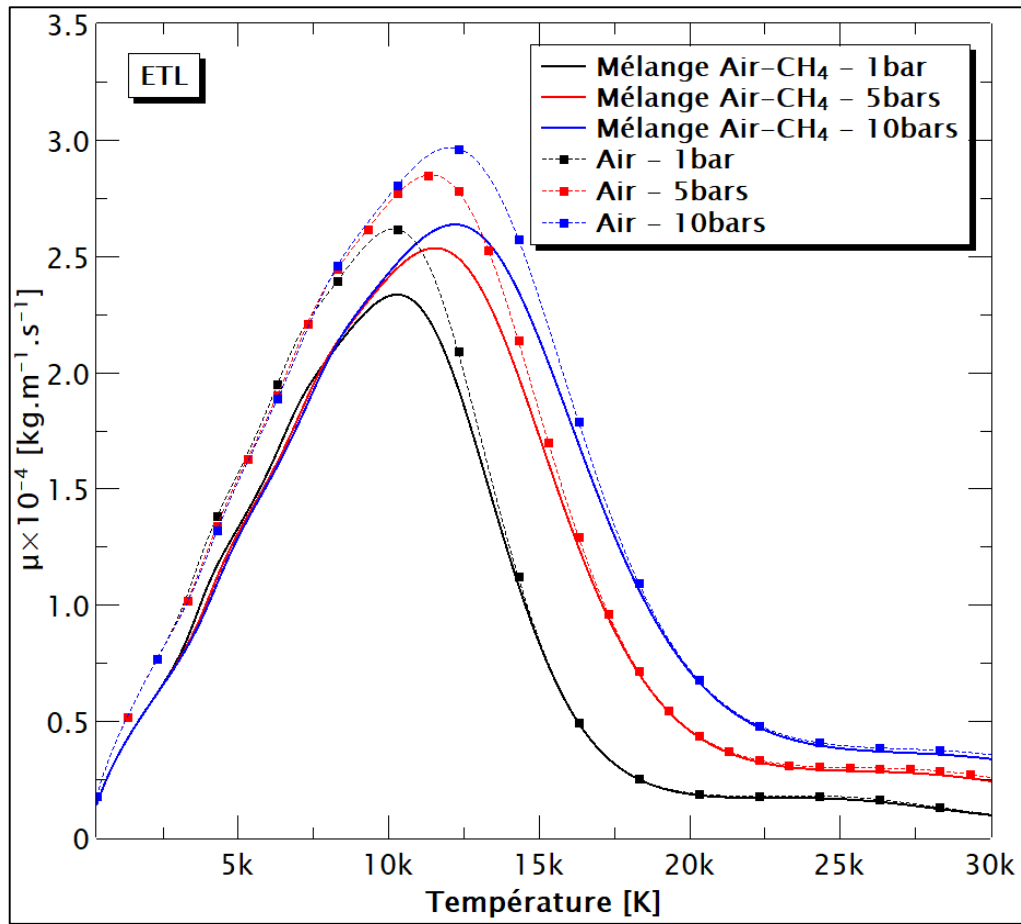


Figure IV.4 : Viscosité du mélange air-CH₄ pour une richesse $\Phi = 1$ et de l'air.
 $300 < T[K] < 30\,000$ K. $P = 1, 5$ et 10 bars.

2.4. Coefficient d'émission nette

Le coefficient d'émission nette de l'air-CH₄ de richesse $\Phi = 1$ a été déterminé au moyen d'une loi de mélange adaptée au calcul du rayonnement [Bau.1, Lag]. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_N = y_1 \cdot \varepsilon_{N_1} + y_2 \cdot \varepsilon_{N_2} \quad (\text{IV-38})$$

avec :

$$y_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (\text{IV-39})$$

$$y_2 = \frac{x_2}{x_1 + x_2} = 1 - y_1 \quad (\text{IV-40})$$

où les x_i représentent les fractions molaires.

Le coefficient d'émission nette de l'air qui a été utilisé pour le calcul provient des travaux de Naghizadeh-Kashani [Nag.2], et celui du méthane de l'ouvrage de Vacquié et al [Vac]. Ces données correspondent à un rayon du plasma R_p de 2mm et une pression de 1bar. Pour des valeurs de la pression de 5bars et 10bars, nous n'avons pas trouvé les coefficients d'émission nette de ces gaz. De ce fait, en supposant que l'absorption du plasma est faible (milieu optiquement mince), nous avons considéré que ε_N présentait une proportionnalité à la pression [Vac]. D'après les résultats de la littérature pour le cas de l'air, cette hypothèse est valable en dessous d'un rayon du plasma de 10mm [Bil, Kab].

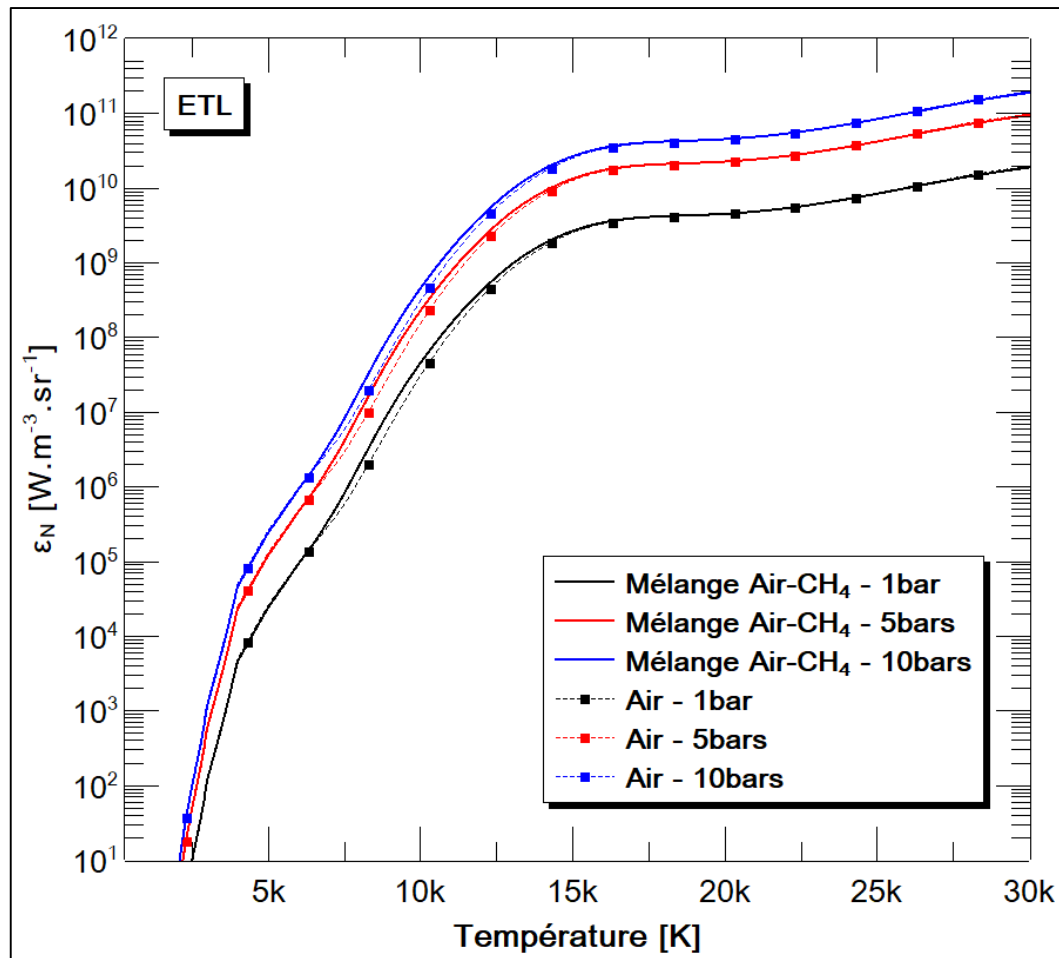


Figure IV.5 : Coefficient d'émission nette du mélange air-CH₄ pour une richesse $\Phi = 1$ et de l'air. $300 < T[K] < 30\,000K$. $P = 1, 5$ et $10bars$.

3. Validation du modèle 1D – Cas d'un arc stabilisé par parois (P = constante)

La mise en place du modèle 1D dans ce travail, destiné à l'allumage des moteurs à combustion, s'était appuyée sur le cas d'un arc stabilisé par parois. Nous proposons donc de valider dans un premier temps nos développements, à partir de ce modèle qui est sous l'hypothèse d'une pression constante. Les résultats du modèle 1D de Belhaouari [Bel.2] pour du

gaz SF_6 à une pression de 1bar sont utilisés pour la confrontation. Particulièrement, nous comparons : (1) le profil radial de la température calculé à l'état stationnaire, (2) l'évolution en fonction du temps de la température axiale de l'arc du modèle hydrodynamique, et (3) l'évolution de la température, ainsi que celle des densités des espèces sur l'axe du modèle de couplage hydro-cinétique en extinction.

Ainsi pour les résolutions, les données d'entrée sont les suivantes :

- Le calcul est réalisé sur un rayon de $R = 2.5\text{mm}$ contenant 300 points.
- La valeur de l'intensité du courant est de $I = 50\text{A}$.
- Les données de base du SF_6 dont la densité de masse, la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient d'émission nette, sont celles de Belhaouari [Bel.2]. Pour la capacité thermique à pression constante C_p , les valeurs sont issues de notre outil de calcul (cf. Chapitre II). Concernant la viscosité, les données proviennent du code développé au sein de l'équipe AEPPT.
- Le schéma cinétique et les taux de réaction directs utilisés pour le modèle de couplage hydro-cinétique correspondent à ceux de Belhaouari (19 espèces et 66 réactions chimiques élémentaires) [Bel.2].
- La composition chimique à l'ETL (Figure II.1) constitue l'état initial des densités des espèces en fonction du profil radial de la température $T(t=0, r)$ lorsque la cinétique est considérée. Ces données concordent avec celles des travaux de Belhaouari [Bel.2] pour des densités en dessus de 10^{16}m^{-3} (échelle minimale utilisée pour la présentation des résultats de la composition chimique dans sa thèse).
- Les pas d'avancement en temps pour les modèles en extinction sont respectivement de $\Delta t = 10^{-7}\text{s}$ sans la cinétique, et $\Delta t = 10^{-9}\text{s}$ pour le modèle de couplage hydro-cinétique. Il est important de remarquer que pour Belhaouari [Bel.2], lorsque la simulation impliquait la cinétique, le pas temporel était de 10^{-8}s pour les équations hydrodynamiques, et 10^{-9}s pour celui de la cinétique chimique.

Les hypothèses de calcul, et les conditions aux limites considérées sont celles de Belhaouari.

3.1. Régime stationnaire

Le calcul en régime stationnaire permet d'obtenir le profil radial de température pour l'initialisation des modèles en extinction. L'équation à résoudre est celle de l'équation bilan de l'énergie. En considérant un régime stationnaire, un champ électrique constant et uniforme

radialement, ainsi qu'un courant constant, l'équation de conservation de l'énergie couplée avec la loi d'Ohm s'écrit :

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sigma \cdot E^2 - 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_N = 0 \quad (\text{IV-41})$$

avec :

$$I = E \cdot G \quad (\text{IV-42})$$

$$G = 2 \cdot \pi \cdot \int_0^R \sigma \cdot r \cdot dr \quad (\text{IV-43})$$

où G est la conductance.

Pour l'initialisation du calcul, un profil de température parabolique arbitraire est utilisé. Concernant les conditions aux limites, on considère un flux nul de la température sur l'axe $\left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$, et une valeur fixée à 3 000K sur la paroi.

La figure IV.6 présente la comparaison du profil radial de la température, issu de notre modèle avec celui de Belhaouari [Bel.2]. On trouve ici un très bon accord avec la littérature. Les courbes de la température en fonction du rayon sont pratiquement confondues. Ceci valide notre développement pour ce cas stationnaire. Ainsi, nous allons continuer l'étude sur le modèle transitoire de l'arc stabilisé par parois, en utilisant ce résultat pour l'initialisation de la température. Notons que le nombre de points du modèle à l'extinction sera celui du régime stationnaire. Ce paramètre impose le pas Δr , duquel dépendent la précision des résultats et le temps de calcul. Il est alors nécessaire de choisir un nombre de points optimal afin de satisfaire ces deux conditions.

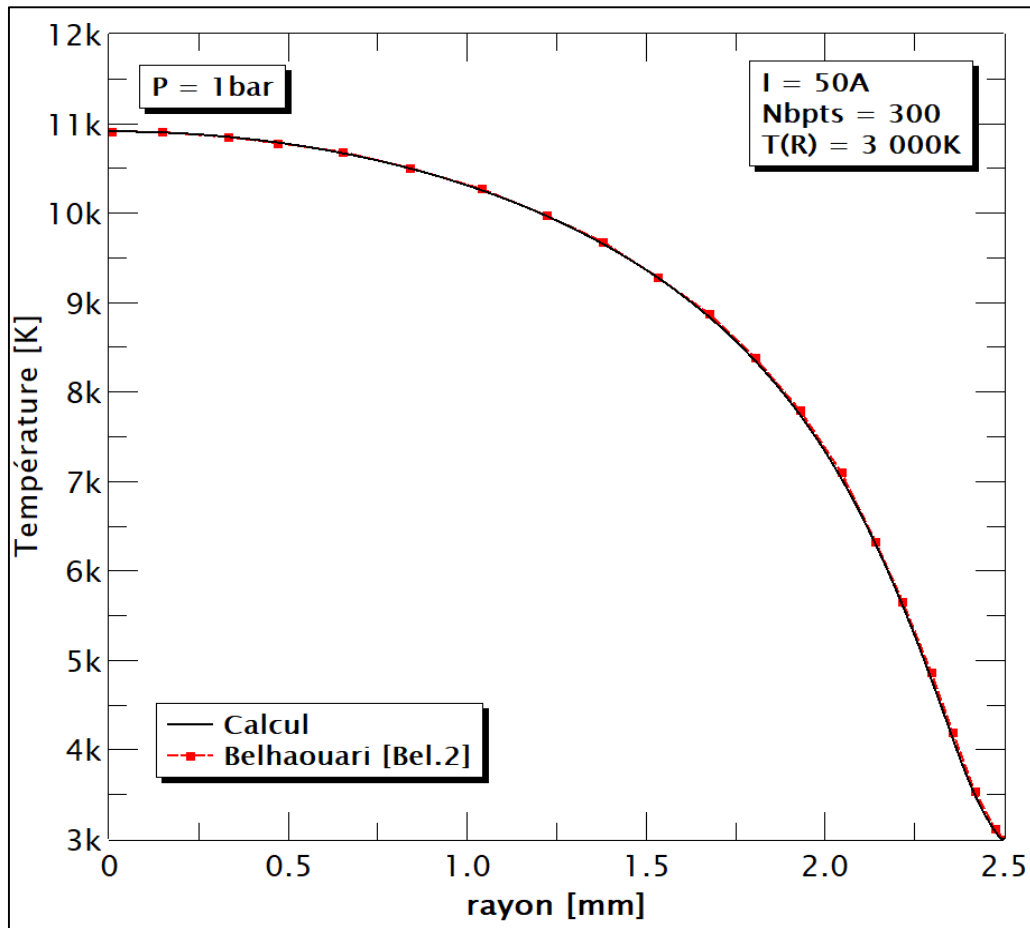


Figure IV.6 : Profil radial de température du SF_6 à $P = 1\text{bar}$ en régime stationnaire. $I = 50\text{A}$ et $\text{Nbpts} = 300$. Comparaison avec la littérature [Bel.2].

3.2. Extinction de l'arc stabilisé par parois (modèle hydrodynamique)

Le modèle hydrodynamique de l'extinction d'un arc stabilisé par parois en 1D correspond à celui défini par Lowke et al [Low]. Les inconnues dans ce cas sont la température $T(t, r)$ ainsi que la vitesse $v(t, r)$ en fonction du temps et du rayon. Pour ce modèle, trois principales hypothèses sont considérées :

- La convection est purement radiale.
- Le champ électrique est nul ($E = 0$).
- La pression reste uniforme et constante. Cela suppose que la dépression qui se produit au cours de l'extinction est compensée instantanément par la convection de gaz froid venant de la paroi vers le centre du plasma [Vac].

En adoptant ces hypothèses, les équations de conservation à résoudre sont : celle de la conservation de la masse pour le calcul des vitesses, et celle de l'énergie pour la détermination des températures. Elles s'écrivent respectivement en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}(r \cdot \rho \cdot v) = 0 \quad (\text{IV-44})$$

$$\rho \cdot C_P \cdot \frac{\partial}{\partial t}(T) + \rho \cdot v \cdot C_P \cdot \frac{\partial}{\partial r}(T) = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_N \quad (\text{IV-45})$$

Pour la discrétisation de l'équation de conservation de la masse, Belhaouari [Bel.2] n'avait pas précisé la méthode utilisée. De ce fait, dans nos développements, nous avons opté pour la démarche issue des travaux de Versteeg et al [Ver], notamment, celle relative à la détermination des vitesses aux faces dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Rappelons que l'équation permettant le calcul des vitesses est généralement discrétisée suivant un maillage décalé.

Les conditions initiales considérées pour le calcul sont les suivantes :

- Le profil de température à $t = 0s$ est celui du cas stationnaire (Figure IV.6).
- La vitesse radiale initiale est nulle.

Pour les conditions aux limites, elles sont résumées dans le tableau IV.5 qui suit :

Tableau IV.5 : Conditions aux limites du modèle 1D : extinction de l'arc stabilisé par parois du SF₆.

r	T	v
0	$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0$	$v(0) = 0$
R	3 000K	$\left(\frac{\partial}{\partial r}(\rho \cdot v)\right) = 0$

Etant donné que les évolutions de la température et de la vitesse sont corrélées, la confrontation de nos résultats avec la littérature sera réalisée uniquement sur la température axiale en fonction du temps (Figure IV.7). Cette grandeur est représentative de la vitesse de refroidissement du plasma.

Nous pouvons constater sur la figure IV.7 un assez bon accord concernant le comportement des courbes entre notre résultat et celui de Belhaouari [Bel.2]. Durant les 20 premières microsecondes, les températures axiales sont quasiment confondues. De 20 μs jusqu'aux alentours de 120 μs , la température axiale issue de notre modèle diminue un peu plus vite que celle de la littérature. Au-delà, une inversion des courbes est remarquée. L'écart maximal relevé est de quelques centaines de Kelvin. Toutefois, l'ordre de grandeur de la vitesse de refroidissement concorde (environ $-3.10^7 K.s^{-1}$). Les différences observées pourraient s'expliquer

par le choix du schéma numérique utilisé dans l'équation de conservation de la masse pour le calcul de la vitesse. Une légère disparité dans les données de base, notamment la capacité thermique à pression constante peut aussi être à l'origine de ces différences.

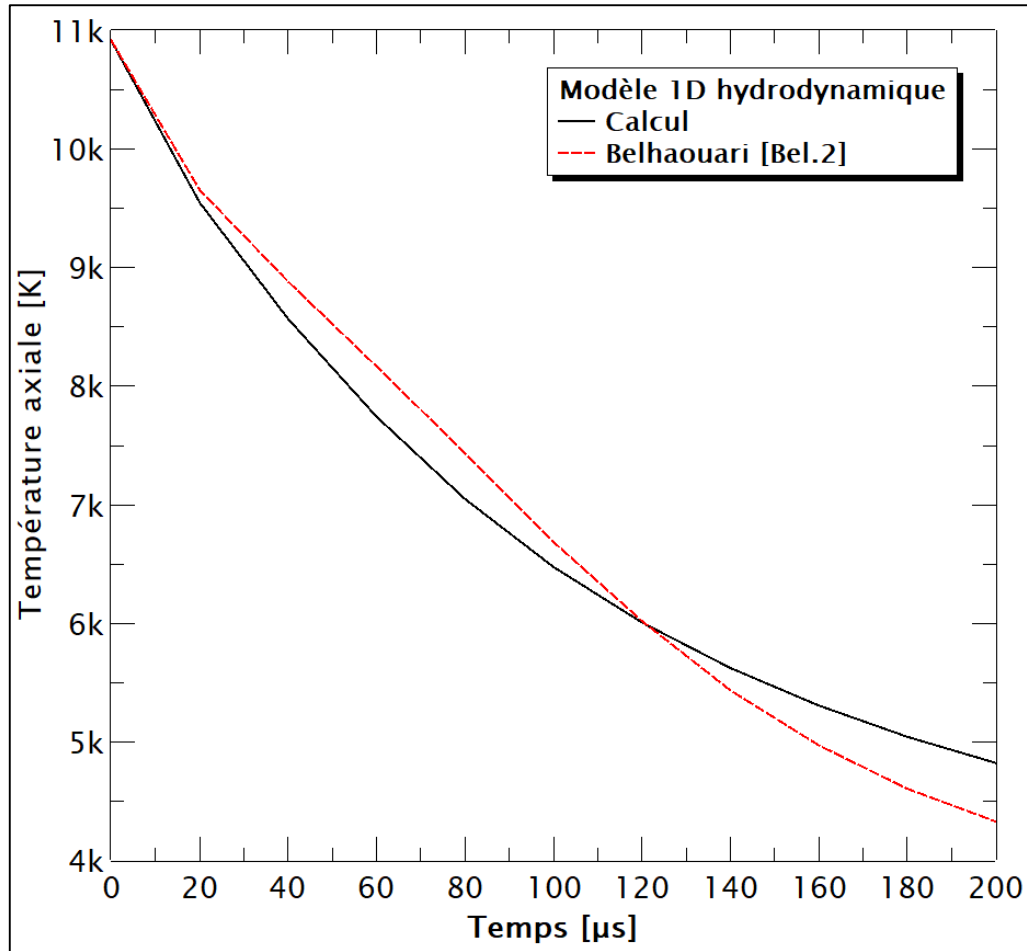


Figure IV.7 : Evolution de la température axiale du SF_6 sans la cinétique. $0 < t[\mu\text{s}] < 200$. $P = 1\text{bar}$. Comparaison avec la littérature [Bel.2].

Dans la thèse de Belhaouari [Bel.2], ce modèle d'extinction de l'arc sans la cinétique, a servi en partie de référence, à l'évolution des profils radiaux de la température et de la vitesse du modèle hydro-cinétique. Pour notre travail, ce modèle sera utilisé afin de réaliser une étude comparative du comportement du plasma d'air, et du mélange air- CH_4 de richesse égale à 1 en extinction (cf. Chapitre IV. §4).

3.3. Couplage hydro-cinétique – cas de l'extinction de l'arc stabilisé par parois

Nous terminons la confrontation de nos résultats avec les travaux de Belhaouari [Bel.2] sur le modèle 1D qui couple la cinétique chimique et l'hydrodynamique. Les inconnues sont la température $T(t, r)$, la vitesse $v(t, r)$, et les densités de chacune des espèces $n_i(t, r)$. Les hypothèses de calcul sont semblables à celles définies dans le modèle en extinction sans la

cinétique. La particularité de ce cas, est que l'on calcule la pression en fonction de l'évolution des densités des espèces et de la température du milieu à partir de la loi des gaz parfaits (Equation IV-5). Les équations de conservation à résoudre sont alors : la conservation des espèces, la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement. En coordonnées cylindriques et en une dimension, elles s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_i) + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}(r \cdot v \cdot n_i) = Ca_i - n_i \cdot Da_i \quad (\text{IV-46})$$

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial}{\partial t}(T) + \rho \cdot v \cdot C_p \cdot \frac{\partial}{\partial r}(T) = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\right) - 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_N \quad (\text{IV-47})$$

$$\rho \cdot \frac{\partial}{\partial t}(v) + \rho \cdot v \cdot \frac{\partial}{\partial r}(v) = \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r \cdot \mu \cdot \frac{\partial v}{\partial r}\right) - \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{2 \cdot \mu \cdot v}{r^2} \quad (\text{IV-48})$$

Afin de satisfaire la neutralité du plasma, le profil radial de la densité électronique est déterminé à partir de l'équation de conservation de la charge électrique (Equation II-14). Enfin, pour compléter le couplage, la densité de masse est déduite en utilisant l'équation IV-6.

Le tableau IV.6 et le tableau IV.7 présentent respectivement les conditions initiales et aux limites considérées pour ce modèle faisant intervenir la cinétique chimique.

Tableau IV.6 : Conditions initiales du modèle de couplage hydro-cinétique en 1D. Cas de l'extinction de l'arc stabilisé par parois du SF₆.

t	T	v	n_i
0	Figure IV.6	$v(r) = 0$	$n_i^{ETL}(T(r))$

Tableau IV.7 : Conditions aux limites du modèle de couplage hydro-cinétique en 1D. Cas de l'extinction de l'arc stabilisé par parois du SF₆.

r	T	v	n_i
0	$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0$	$v = 0$	$\left(\frac{\partial n_i}{\partial r}\right) = 0$
R	3 000K	$\left(\frac{\partial}{\partial r}(\rho \cdot v)\right) = 0$	n_i^{ETL}

Pour la validation de nos développements sur le modèle de couplage hydro-cinétique à pression constante, les confrontations des résultats avec les travaux de Belhaouari [Bel.2] sont réalisées durant les 200 premières microsecondes, sur la température axiale de l'arc et sur l'évolution des densités de quelques espèces majoritaires au centre de la décharge. Lors de la

résolution, nous avons vérifié l'influence des simplifications effectuées par Belhaouari afin d'estimer le pas d'avancement en temps ($\Delta t = 10^{-9}$ s) de l'équation cinétique. Ces simplifications sont :

- Les densités des molécules SF_2 , SF_3 , SF_4 , SF_5 et SF_6 sont toujours celles de l'équilibre au cours de l'extinction.
- Lorsque la température est inférieure à 5 000K dans le milieu, les densités de l'espèce F^+ sont prises à l'équilibre.

En considérant ou non ces hypothèses, les résultats de l'ensemble des grandeurs inconnues (température, vitesse et densités des espèces) durant l'extinction sont quasiment identiques. Une explication à cela, est la faible concentration de ces espèces dans le milieu, ce qui implique une influence négligeable sur l'évolution des autres paramètres. Toutefois, par rapport à la durée de résolution, une différence d'un temps de calcul de 11h51mn a été constatée. La durée de calcul est plus importante (27h57mn) lorsque ces espèces sont déterminées à partir de l'équation de conservation. Notons que le serveur de calcul utilisé est le même que dans le modèle 0D du chapitre III.

L'évolution de la température axiale du modèle qui tient compte de la cinétique chimique est portée sur la figure IV.8. On observe ici, une grande similarité de la variation des courbes de la figure IV.7 quand la cinétique n'a pas été considérée. Notre résultat est tantôt inférieur, tantôt supérieur à celui de la littérature. Les méthodes numériques de résolution des équations de conservation sont prises semblables à celles présentées par Belhaouari dans ses travaux [Bel.2]. Les différences constatées pourraient alors s'expliquer par le jeu des données de base. Comme nous l'avons noté plutôt, la capacité thermique à pression constante et la viscosité sont issues de nos propres outils de calcul. Avant d'être utilisées, ces données ont été confrontées et validées à partir de la littérature [Che.3, Cre.3, Van, Wu].

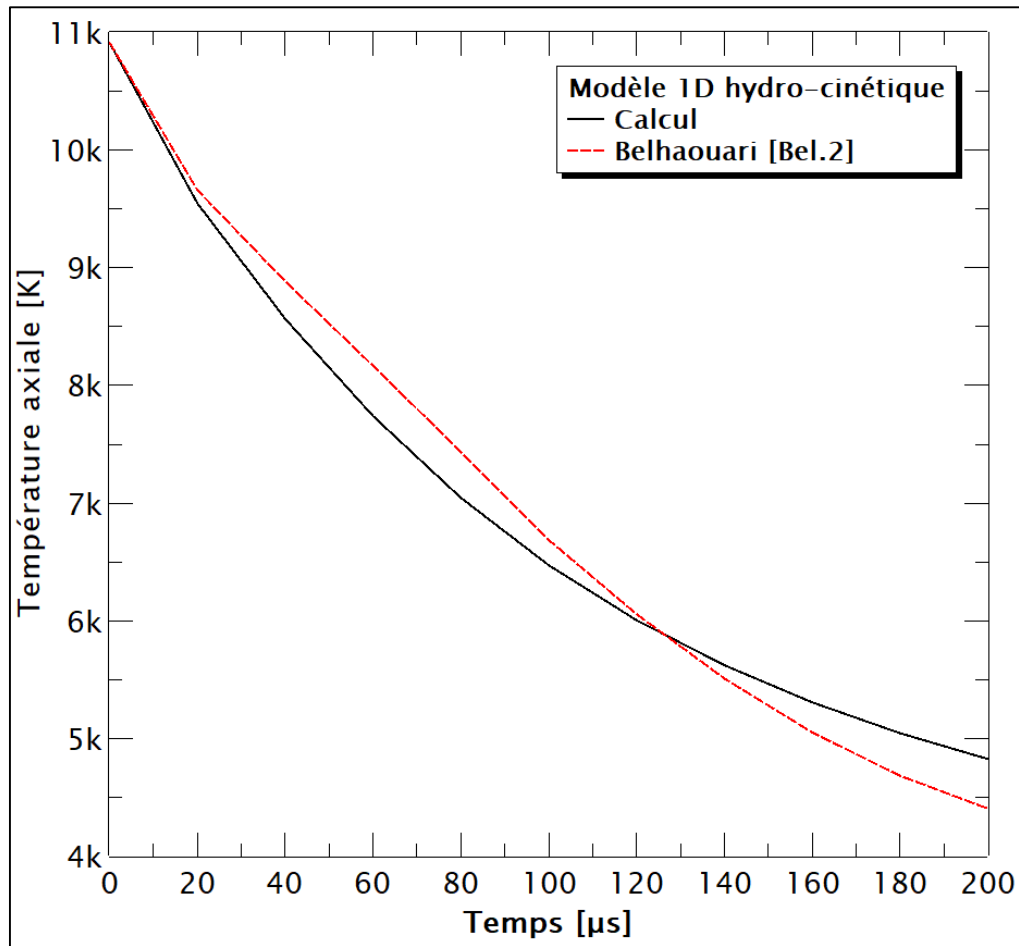


Figure IV.8 : Evolution de la température axiale du SF_6 pour le modèle de couplage hydro-cinétique. $0 < t[\mu s] < 200$. $P = 1bar$. Comparaison avec la littérature [Bel.2].

Sur les vitesses de refroidissement du plasma de SF_6 présentées (Figure IV.7 et Figure IV.8), les valeurs moyennes sont toujours inférieures à celle mesurée expérimentalement par Mbolidi qui est d'environ $-10^8 K.s^{-1}$ [Mbo]. En fait, en ayant imposé une température de 3 000K sur la paroi, les pics de conductivité thermique responsables en partie de la dissipation de l'énergie ne sont pas considérés, ce qui engendre un refroidissement plus lent de l'arc.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des densités au niveau de l'axe ($r = 0$). Sur la figure IV.9 sont confrontés nos résultats et ceux de Belhaouari [Bel.2], particulièrement les densités des espèces prépondérantes durant $200\mu s$.

De manière générale, nous trouvons une bonne cohérence sur les évolutions de ces quelques espèces dominantes du plasma de SF_6 . Les densités du fluor F, du soufre S, et de l'ion F^- sont caractérisées par une faible variation au cours de l'extinction. En revanche, celles des électrons et de l'ion S^+ qui sont quasiment confondues, décroissent considérablement. Les grandeurs (T , v et n_i) étant liées au travers des équations de conservation (Equations IV-46 à IV-48) et des

équations de couplage (Equation IV-5 et Equation IV-6), il est toutefois normal que des divergences apparaissent. Les densités des électrons et de l'ion S^+ qui présentent une forte variation avec la température sont les plus affectées. Ainsi, les évolutions des espèces qui en dépendent se voient aussi modifiées, comme l'ion F^- .

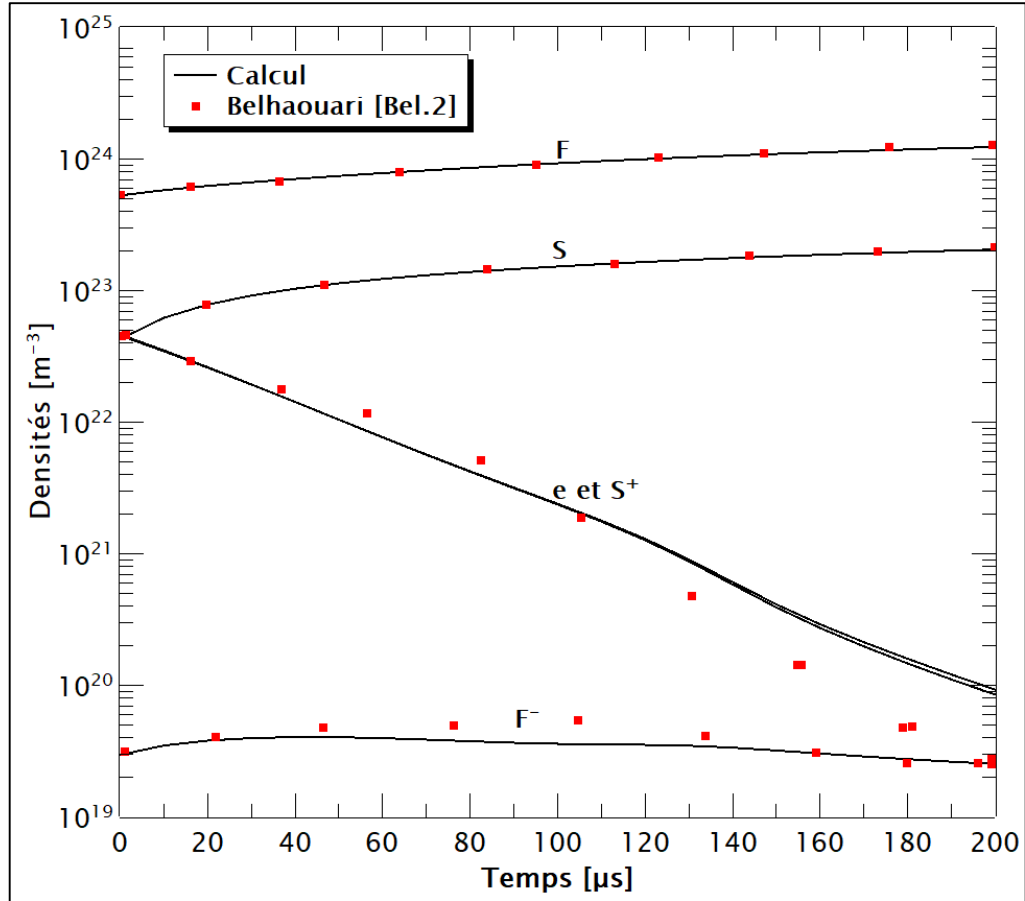


Figure IV.9 : Evolution des densités de F, S, e, S⁺ et F⁻ à $r = 0$. $0 < t[\mu s] < 200$. $P = 1\text{bar}$. Comparaison avec la littérature [Bel.2].

Suite à ces résultats sur un plasma de SF₆ à 1bar, le modèle 1D à pression constante, stationnaire ou en transitoire, avec ou sans la cinétique, a pu être validé. Quelques divergences ont été observées, mais sans un jeu de données de base identique à celui de la littérature, il est difficile de déterminer la source exacte des écarts observés. La prochaine étape de notre étude concerne cette sensibilité des propriétés du plasma à l'évolution du milieu. Cette fois-ci, les données utilisées proviennent de nos propres outils de calcul.

4. Etude comparative du plasma d'air et du mélange air-CH₄ sur un modèle 1D hydrodynamique – P = constante

Dans les simulations de l'allumage des moteurs à combustion, nous avons constaté que lorsque le mélange air-méthane est choisi pour représenter le milieu plasma, les propriétés de

l'air pur sont généralement utilisées par les auteurs, en raison de l'indisponibilité des données [Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Cependant au cours de ce travail, il a été montré entre un mélange air-CH₄ de richesse 1 et de l'air, que des différences non négligeables existent sur certaines des données de base. Afin de vérifier la légitimité de l'hypothèse adoptée dans la littérature, qui considère les propriétés de l'air, nous allons réaliser une brève comparaison du comportement de ces deux gaz sur un cas simple. L'étude est réalisée à partir d'un modèle hydrodynamique à arc stabilisé par parois en extinction. Les équations utilisées sont alors : la conservation de la masse pour la détermination de la vitesse radiale à chaque instant (Equation IV-44), et la conservation de l'énergie pour le calcul de la température (Equation IV-45). Pour cela, les caractéristiques du modèle sont les suivantes :

- La résolution est effectuée sur un rayon de $R = 2.5\text{mm}$, avec 300 points.
- La pression de calcul est de 5bars.
- A $t = 0\text{s}$, la vitesse radiale est nulle. Pour la température, deux profils sont utilisés : (a) le premier possède une valeur de 10 000K imposée sur un rayon de 1.5mm, le reste du profil est fixé à 300K pour avoir un gradient. La température maximale choisie ici est celle utilisée par Zaepffel [Zae] pour l'initialisation dans ses travaux relatifs à l'allumage. (b) Le second est un profil calculé à partir du cas de l'arc stabilisé par parois en régime stationnaire (cf. Chapitre IV. §3.1) en considérant une intensité du courant de $I = 50\text{A}$.
- Le pas d'avancement en temps est de $\Delta t = 10^{-8}\text{s}$.

Les conditions aux limites utilisées sont présentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Conditions aux limites du modèle 1D : extinction de l'arc stabilisé par parois du mélange air-CH₄ et de l'air.

r	T	v
0	$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0$	$v = 0$
R	300K	$\left(\frac{\partial}{\partial r}(\rho \cdot v)\right) = 0$

4.1. Résultats pour l'initialisation avec un profil radial de la température imposé

Dans ce cas, nous allons nous concentrer plutôt sur les évolutions des profils radiaux de la température. La figure IV.10 présente les résultats de l'air pur et du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$), toutes les 50μs jusqu'à 800μs. En initialisant les calculs avec un profil radial carré de la température, on observe généralement que toutes les courbes ont une allure décroissante suivant

le rayon. La diminution plus ou moins forte de la température en fonction du rayon pour chaque temps donné, se caractérise par la variation de la conductivité thermique, et particulièrement par la présence des pics. D'après la littérature [Bel.2, Mbo, Mer, Vac], ces pics sont responsables de l'atténuation du gradient de température. Plus leurs valeurs sont importantes, plus leurs effets sur les profils radiaux de la température sont notables [Vac]. Pour les deux gaz étudiés ici, et la gamme de température de calcul comprise entre 300K et 10 000K, deux pics de la conductivité thermique sont présents (Figure IV.2).

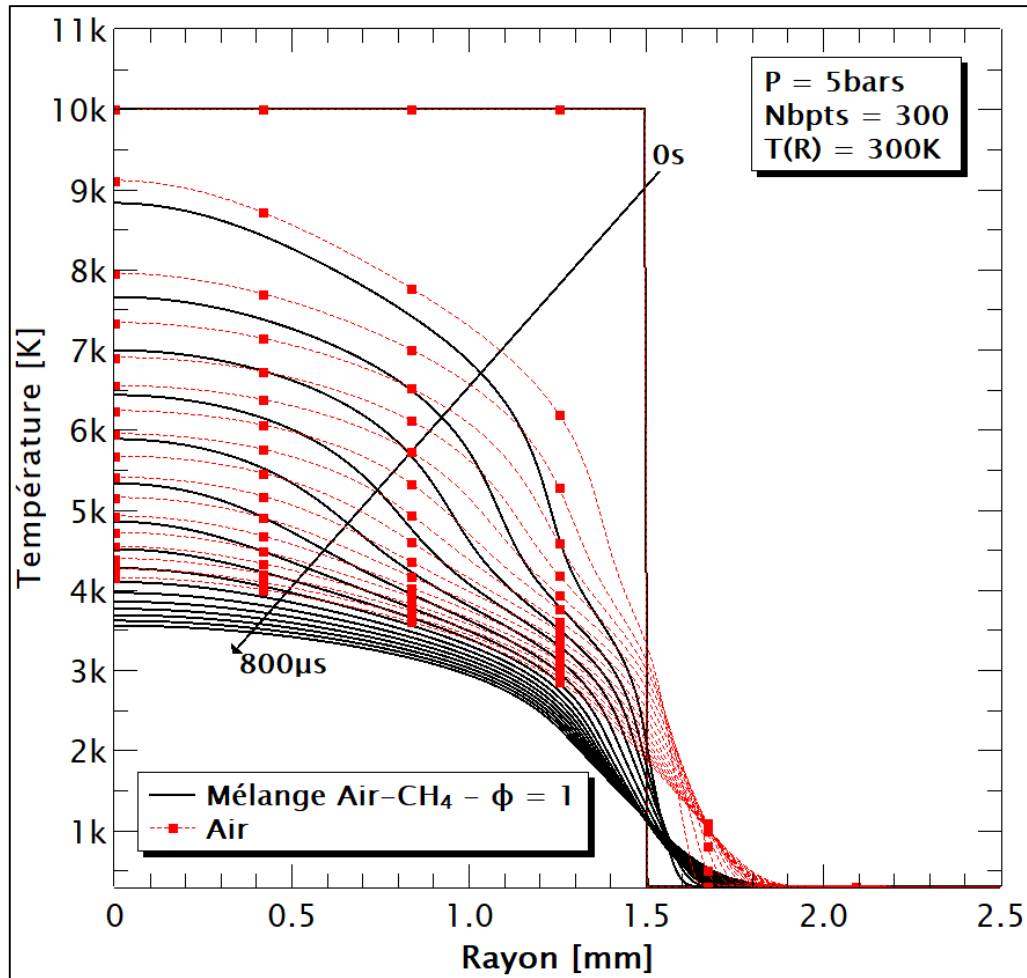


Figure IV.10 : Evolutions des profils radiaux de température du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) et de l'air pour $T(r)$ initial imposé. $P = 5\text{bars}$.

Etant donnée l'allure initiale de la température, nous constatons qu'au cours de l'extinction, en dessous de 4 000K, les profils de la température tendent à se propager légèrement vers le bord du domaine. La pression du milieu étant constante, et la vitesse radiale très faible ($v < 1\text{m.s}^{-1}$) en dessous du rayon de 1.5mm, cette expansion de la température résulte principalement des phénomènes de diffusion thermique.

Globalement, nous pouvons noter dans ces conditions d'étude, que le plasma du mélange air-méthane se refroidit plus vite par rapport à celui de l'air pur. Les écarts entre les profils radiaux

de la température deviennent importants, d'autant plus que l'extinction évolue. Par exemple nous avons une différence de la température axiale d'environ 290K à 100 μ s, et 470K à 200 μ s. Ou bien encore, un écart aux alentours de 850K à 100 μ s pour un rayon de 1mm, contre 1 500K à 200 μ s.

4.2. Résultats en utilisant un profil initial de la température calculé avec $I = 50A$

La figure IV.11 présente les profils initiaux de la température du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) et de l'air pour le modèle en extinction. Ils ont été déterminés à partir de l'équation IV.41 en régime stationnaire, en utilisant une intensité du courant de 50A.

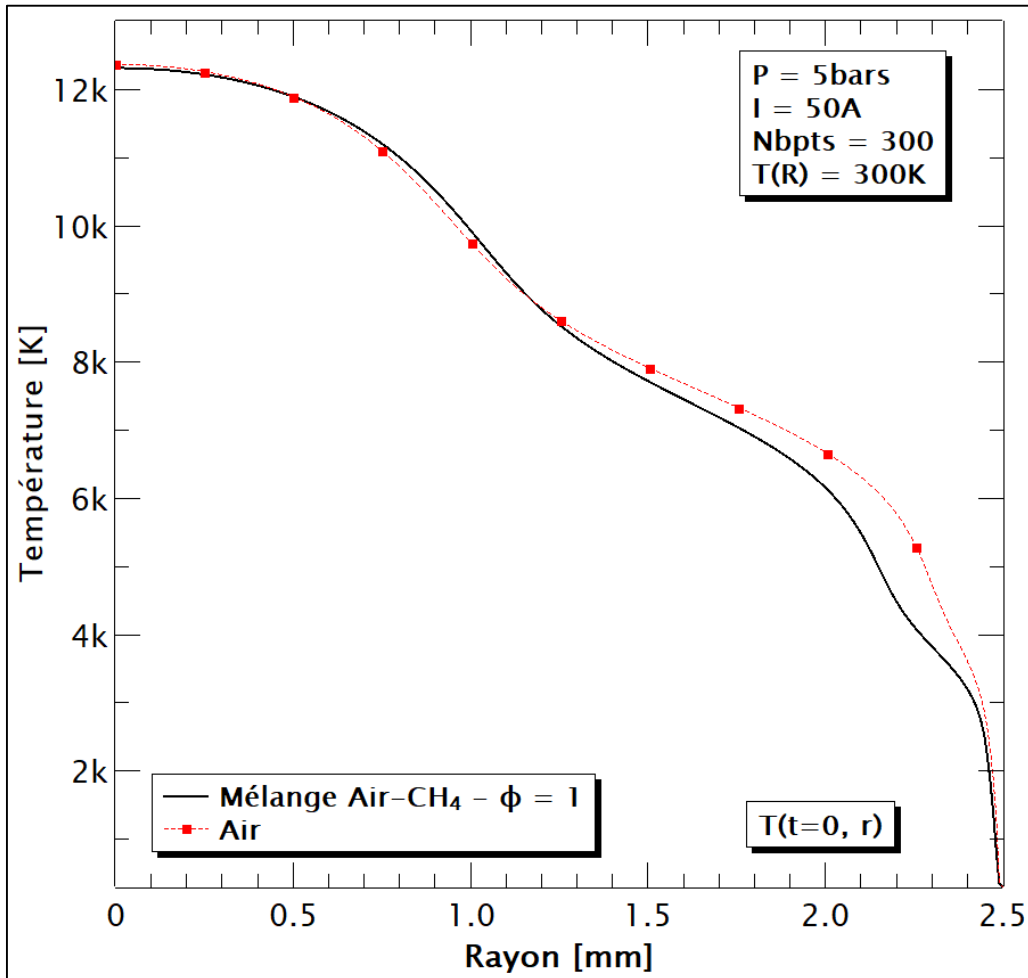


Figure IV.11 : Comparaison des profils initiaux de la température pour de l'air et du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$). $P = 5bars$, $I = 50A$ et $Nbpts = 300$.

Le profil radial de la température étant principalement dépendant de la conductivité thermique, les courbes reflètent bien ici les variations de cette propriété selon le gaz. Lorsque la conductivité thermique est élevée, la décroissance de la température en fonction du rayon est plus rapide. Nous savons aussi que le gradient de la température s'atténue, par la présence des pics de la conductivité thermique, qui proviennent de la dissociation ou bien de l'ionisation des espèces (Figure IV.2). Sur les profils radiaux de la température du mélange air-CH₄ et de l'air à

l'état stationnaire (Figure IV.11), ce phénomène est marqué par une sorte d'épaulement vers 7 600K et 3 800K.

Entre le mélange air-CH₄ et l'air, nous constatons que les températures maximales se trouvant sur l'axe, sont approximativement les mêmes. L'écart relevé est d'une cinquantaine de Kelvins. En revanche, suivant le rayon, les différences sont nettement plus visibles, surtout autour des températures où les pics de conductivité thermique sont présents.

Intéressons-nous maintenant, à l'extinction du plasma pour ces deux gaz plasmagènes. Les calculs sont initialisés à l'aide des profils radiaux de température obtenus en régime stationnaire (Figure IV.11), et en considérant une vitesse radiale nulle. Les évolutions de la température du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) et de l'air sont comparées sur la figure IV.12. Les courbes sont présentées toutes les 50 μ s jusqu'à 800 μ s.

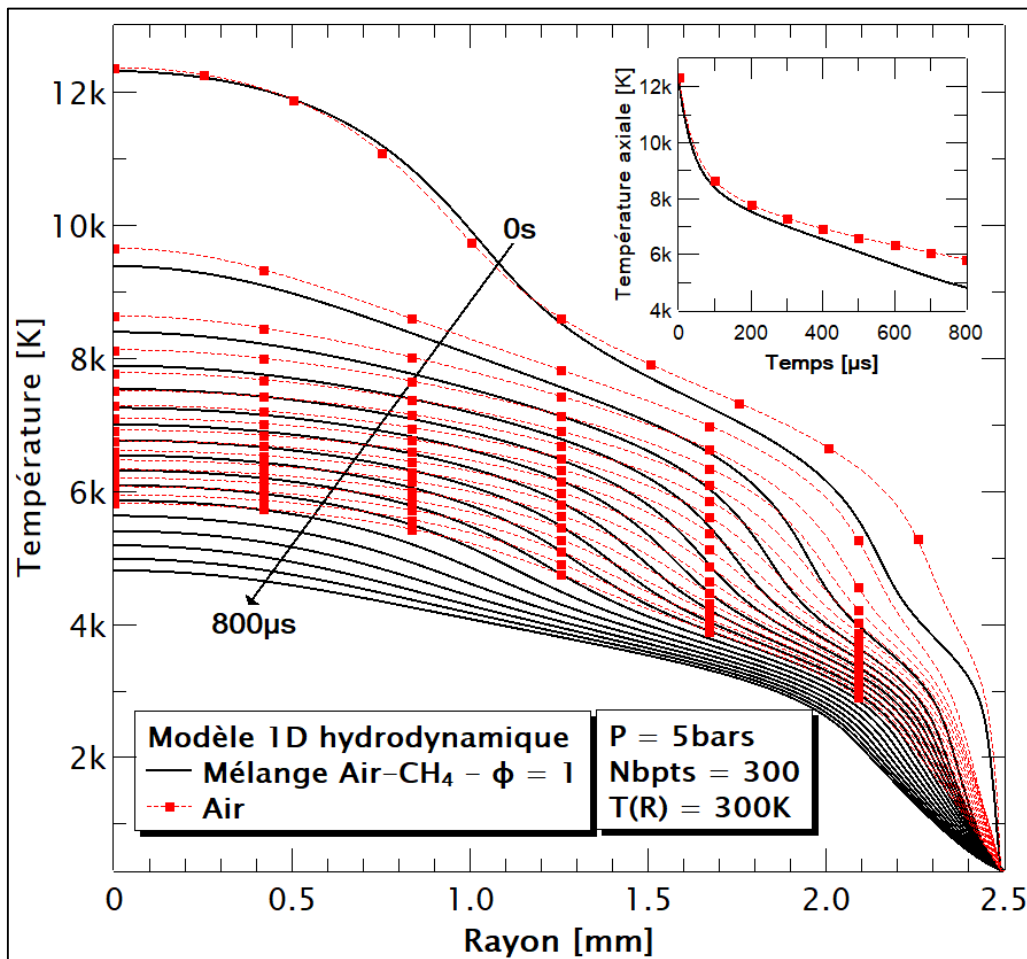


Figure IV.12 : Comparaison de l'évolution de la température de l'air et du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) sans la cinétique. $0 < t[\mu s] < 800$. $P = 5\text{bars}$.

D'une manière générale, le plasma du mélange air-méthane se refroidit toujours un peu plus rapidement que l'air (Figure IV.12). L'écart entre les profils radiaux de la température de ces

deux gaz plasmagène se creuse au cours de l'avancement en temps. Cet écart demeure plus important, dans les régions où les pics de la conductivité thermique sont localisés (Figure IV.2). En examinant l'évolution de la température axiale des deux gaz considérés, bien que les conditions initiales de l'étude ($t = 0s$) aient fourni des valeurs quasiment proches, l'écart devient de plus en plus visible en fonction du temps (Figure IV.12 : coin haut à droite).

A partir du modèle hydrodynamique en 1D, nous avons montré les différences qui pouvaient se produire entre l'évolution du plasma d'air et du mélange air-CH₄ de richesse 1, pour une pression de calcul de 5bars. Deux conditions initiales distinctes du profil radial de la température ont été utilisées. Dans les deux cas, on a constaté que l'extinction du mélange air-méthane était généralement plus rapide que celle de l'air dans tout le domaine ($0 < r[mm] < 2.5$). L'écart est d'autant plus important que le plasma se refroidit, et particulièrement vers les régions où les gradients du profil radial de la température sont atténués par la présence des pics de conductivités thermiques. Cette étude comparative a été menée à partir d'un modèle simplifié, où uniquement l'influence de la température initiale a été étudiée. Cependant, le comportement de ces gaz plasmagènes pourrait aussi dépendre de d'autres paramètres. Ainsi, il est important d'adapter les propriétés du gaz utilisées en fonction du milieu que l'on souhaite étudier. Une condition qui n'est pas toujours satisfaite dans les travaux de la littérature faute de données disponibles [Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Dans la prochaine et dernière étape de ce travail, nous allons utiliser les données de base du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$), dans un modèle hydro-cinétique en 1D, appliqué à l'allumage des moteurs à combustion.

5. Modèle hydro-cinétique en 1D - appliqué à l'allumage des moteurs

En restant sur la configuration simplifiée en 1D, nous allons simuler l'allumage des moteurs à combustion, par le couplage des équations de la cinétique et celles de l'hydrodynamique. Comme nous l'avons écrit en début de chapitre, l'objectif principal consiste à étudier l'évolution des espèces chimiques du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$). A l'encontre du modèle hydro-cinétique de l'arc stabilisé par parois, destiné de base à l'étude des plasmas de disjoncteur (cf. Chapitre IV. §3.3), la simulation de l'allumage se caractérise généralement à l'instant initial, par la présence d'un fin canal conducteur dans lequel la décharge s'établit. Ainsi, les paramètres initiaux tels que la température, ou bien la pression, vont prendre des valeurs distinctes à l'intérieur du canal et dans le reste du domaine. Ceci implique par la suite une évolution du milieu qui diffère totalement de la simulation d'un arc stabilisé par parois. Toutefois, les équations de conservation et de couplage utilisées restent les mêmes (Equations IV-5, IV-6, IV-46, IV-47, IV-48).

Pour ce modèle, bien qu'il existe de nombreux travaux expérimentaux et théoriques correspondants à l'allumage des moteurs à partir d'une étincelle [Akr, Alb, Ban, Ben.1, Eki, Hil, Kra.2, Mal.1, Thi.2, Thi.3, Zae], il a été toutefois difficile de définir les conditions de la simulation. Ceci avait été exposé lors de l'étude bibliographique (cf. Chapitre I), où le choix du jeu de données pour les conditions initiales (Tableau I.7), différait entre les auteurs lors de la mise en place de leur modèle. Ainsi, nous allons à présent détailler comment les caractéristiques de notre modèle hydro-cinétique en 1D ont été choisies (conditions initiales, rayon du domaine de calcul, et conditions limites).

5.1. Conditions initiales

Dans les travaux de Zaepffell [Zae], une étude paramétrique des conditions initiales sur un modèle hydrodynamique en 2D a été réalisée, afin d'analyser leurs influences sur l'évolution du milieu. Cela a été ensuite repris et étendu par Benmouffok [Ben.1] dans ses études, dans le but d'identifier les paramètres importants de la décharge. Dans ces cas, les variables sont le rayon initial de la décharge, la température au sein du canal, ainsi que la pression. Ces travaux nous semblent un point de départ intéressant pour le choix des conditions initiales à notre modèle 1D hydro-cinétique, mais aussi pour avoir une référence du comportement général du milieu selon les paramètres considérés. Ainsi, nous établissons les conditions initiales en fonction des deux critères suivants :

- On s'intéresse particulièrement aux basses températures, là où la combustion se réalise.
- Le pas d'avancement en temps de la simulation est estimé à partir de la cinétique chimique (cf. Chapitre III. §1.2.b). De ce fait, si la pression du milieu et son gradient sont importants, le pas temporel sera extrêmement faible impliquant alors une durée de résolution considérable. Cela a été observé par exemple sur le modèle 0D (Tableau III.3).

Compte tenu de ces critères, et au regard des conditions initiales présentes dans les travaux de Zaepffell [Zae] et Benmouffok [Ben.1], la température maximale du modèle est fixée à 10 000K, et la pression à 5bars. Le pas de temps optimal relatif à ces valeurs est de $\Delta t = 10^{-11}s$ (cf. Annexe 3). Le tableau IV.9 présente les conditions initiales utilisées pour la simulation. Une étude paramétrique sur la pression dans le canal initial est réalisée. Une pression de 1.2bars a été prise, dans le but d'observer le comportement du milieu, dans le cas où la valeur de ce paramètre au sein du canal serait légèrement au-dessus de celle du reste du domaine. Cette condition est aussi étudiée afin de valider les conditions limites considérées et qui seront exposées dans le paragraphe cf. §5.2. La température du milieu environnant correspond à la limite de validité du

schéma cinétique considéré dans ce travail. Quant aux autres valeurs, elles proviennent des travaux de la littérature qui nous servent de références [Ben.1, Zae].

Tableau IV.9 : Conditions initiales du modèle hydro-cinétique appliqué à l'allumage des moteurs

Cas n°	Canal initial		Milieu environnant	
	Pression	Rayon	Température	Pression
1	1.2bars	500µm	1 000K	1bar
2	5bars			

Pour les deux cas du tableau ci-dessus, la vitesse radiale à l'instant initial ($t = 0s$) est toujours prise égale à 0. Concernant la température dans le canal initial, nous avons souhaité partir sur un profil radial décroissant, ce qui est en général le cas des données extraites des mesures expérimentales [Lo]. Pour se faire, la température dans le canal a été déterminée à l'aide du modèle stationnaire de l'arc stabilisé par parois (cf. Chapitre IV. §3.1). Les caractéristiques du calcul ont été choisies, pour la majorité des paramètres, à partir du tableau IV.9, à savoir : un rayon de 500µm contenant 300 points, une pression de 5bars, et une température de 1 000K sur la paroi. La valeur du courant utilisée est de 3.1A, permettant d'avoir une température de 10 000K sur l'axe. La figure IV.13 illustre le profil radial de la température qui a été calculé, et qui sera considéré pour l'initialisation de la simulation de l'allumage.

Durant l'extinction, nous supposons que le courant est nul. Habituellement dans la littérature le courant est de 6A pendant un temps de 0.7µs. Ensuite, il passe à 0.2A, pour s'annuler vers 30µs [Thi.2, Thi.3, Zae]. Lors de l'analyse des résultats de Zaepffel [Zae] et Benmouffok [Ben.1], la température maximale semble ne pas être affectée dans leurs modèles, lorsque ce profil du courant en fonction du temps est considéré. Par contre, pour un jeu de conditions initiales issues intégralement des mesures expérimentales, Benmouffok [Ben.1] a montré dans ses travaux, une légère augmentation de la température axiale durant une cinquantaine de nanosecondes. Notons que l'évolution temporelle du courant utilisé par l'auteur dans ce cas avait une valeur maximum environnant les 200A.

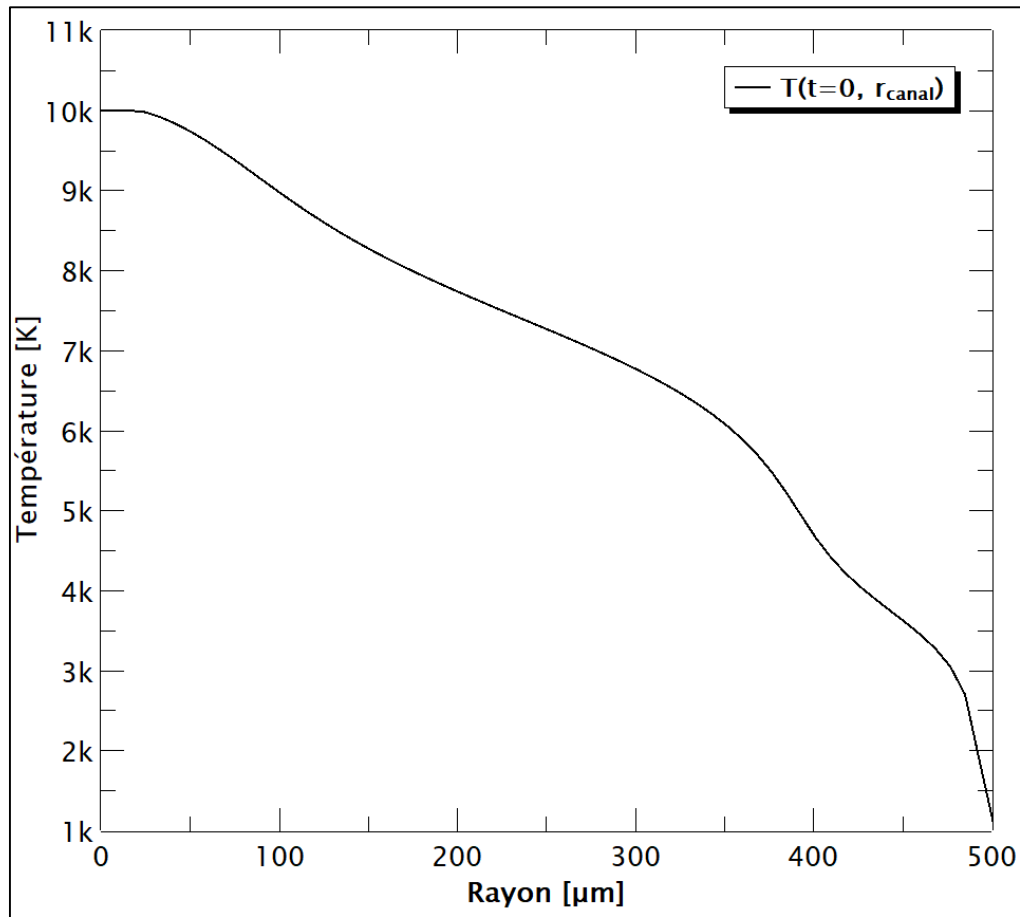


Figure IV.13 : Profil radial de la température correspondant au canal initial de la décharge ($r_{canal} = 500\mu m$).

5.2. Domaine de calcul et Conditions limites

Dans la plupart des études expérimentales ou théoriques de la littérature, axées sur les moteurs à combustion fonctionnant aux combustibles gazeux, le cylindre dans lequel l'allumage est réalisé, présente un diamètre important ($d \geq 82.5\text{mm}$) [Ein, Lar, Maa.2, Nel, Saa]. Afin de s'affranchir de l'utilisation d'un grand rayon pour notre modèle en 1D, et d'optimiser le temps de calcul, nous imposons une valeur de 2.5mm. Le rayon qui a été choisi, correspond à celui du modèle d'allumage par étincelle de Kravchik et al [Kra.2], ou encore de Thiele et al [Thi.2, Thi.3], pour une géométrie en 2D. Le nombre de points associés est de 300. Ceci est amplement suffisant d'après une série de test que nous avons effectué.

Le rayon de 2.5mm adopté pour notre modèle étant inférieur à la normale, il est alors nécessaire d'adapter les conditions aux limites, notamment celles du bord. En fait, l'évolution du milieu se caractérise par une propagation radiale d'une onde de pression de l'axe vers le bord du domaine [Ben.1, Kra.2, Thi.2, Thi.3, Zae]. Cette onde de pression est responsable de la variation des autres grandeurs du système, uniquement durant les premières microsecondes. Ainsi, le

risque de faire une étude sur un faible rayon, est la conséquence que pourrait engendrer l'évolution de la pression sur le comportement général du milieu, si l'onde venait à se réfléchir. Ce phénomène a été montré par Thiele et al [Thi.3], en imposant des parois rigides et isolantes en bord du domaine de calcul. Leurs résultats montrent des changements à plusieurs reprises de la direction du flux à compter d'environ 5 μ s, lorsque l'onde de pression interagit avec les limites du domaine. Ces auteurs concluent sur l'influence non négligeable de cette variation de la pression sur les champs de température et de la vitesse, qui diffère des comportements observés expérimentalement dans la littérature. De ce fait, la condition limite au bord doit permettre de simuler un domaine où l'onde de pression pourrait sortir. En d'autres termes, la frontière du domaine de calcul doit être non-réfléchissante et capable d'absorber l'onde. L'implémentation de ce type de condition limite dans notre modèle en 1D s'est avérée particulièrement difficile. Suite à de nombreux essais en utilisant différentes méthodes, nous avons opté pour une condition limite faisant intervenir la vitesse de propagation de l'onde [Giv], telle que présentée par l'équation IV-49. Elle est appliquée pour la vitesse et les densités des espèces lorsque l'écoulement est sortant. Si l'écoulement est rentrant, un flux nul tenant compte de la densité de masse est utilisé pour la vitesse, et les densités des espèces sont égales à celles du temps précédent. Concernant la température de frontière, elle prend la valeur de l'écoulement s'il sort, et celle du temps d'avant dans le cas contraire.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{1}{C} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV-49})$$

où Φ représente la grandeur à déterminer à la limite, et C la vitesse de propagation de l'onde donnée par :

$$C = \frac{\partial r}{\partial t} \quad (\text{IV-50})$$

Durant la résolution, la vitesse de propagation est évaluée automatiquement en fonction de l'évolution du milieu pour chaque 1000 pas de temps. Pour la vitesse, ∂r de l'équation IV-50 correspond à la valeur du rayon où se trouve le maximum de v . Pour les densités des espèces, cette variation est obtenue là où la pression est au maximum. Il est important de noter que les valeurs de la vitesse de propagation changent en fonction des conditions initiales, et garantissent l'efficacité de la condition limite appliquée au bord. Afin de vérifier la validité de l'équation IV-49, une comparaison de l'évolution de la température radiale est réalisée, avec un calcul effectué sur un plus grand rayon de 45mm (cf. Figure IV.14).

Le tableau IV.10 résume les conditions aux limites du modèle hydro-cinétique en 1D de l'allumage par étincelle pour les principales inconnues qui sont la température $T(t, r)$, la vitesse $v(t, r)$ et les densités de chacune des espèces $n_i(t, r)$.

Tableau IV.10 : Conditions aux limites du modèle hydro-cinétique en 1D : Cas de l'allumage par étincelle.

r	Ecoulement	T	v	n_i
0	-	$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0$	$v = 0$	$\left(\frac{\partial n_i}{\partial r}\right) = 0$
R	< 0	T°	$\left(\frac{\partial}{\partial r}(\rho \cdot v)\right) = 0$	n_i°
	> 0	$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) = 0$	$\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{C} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = 0$	$\frac{\partial n_i}{\partial r} + \frac{1}{C} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$

Dans ce tableau, les grandeurs avec l'exposant " ° " représentent celles prises au temps précédent.

5.3. Résultats et Discussions

Les résultats présentés sont initialisés à l'aide du profil de température de la figure IV.13, des valeurs du tableau IV.9, et une vitesse radiale nulle. Les densités des espèces sont celles de l'équilibre, et adaptées selon la variation de la pression dans le domaine (cas n°1 ou cas n°2 du tableau IV.9). Lorsque la pression dans le canal initial est de 1.2bars (cas n°1), le pas d'avancement en temps est de 10^{-10} s. Quand elle est de 5bars (cas n°2), le pas temporel est de 10^{-11} s. Les calculs ont été réalisés principalement sur un rayon de 2.5mm. Intéressons-nous à présent au comportement des grandeurs thermodynamiques, avant d'analyser l'évolution des espèces chimiques.

5.3.a. Résultats des grandeurs thermodynamiques

Nous comparons dans un premier temps sur la figure IV.14, les profils radiaux de la température à $1\mu s$, $5\mu s$, $10\mu s$ et $20\mu s$, entre les résultats du calcul effectué sur un rayon de 2.5mm et 45mm. Cette confrontation est faite afin de vérifier la légitimité des conditions limites utilisées en bord de domaine pour la vitesse et les densités des espèces (cf. Tableau IV.10). Pour la résolution, les paramètres relatifs au cas n°1 du tableau IV.9 ont été adoptés, à savoir : une pression de 1.2bars dans le canal de 0.5mm de rayon, et 1bar dans le reste du domaine ; la température environnante est de 1 000K.

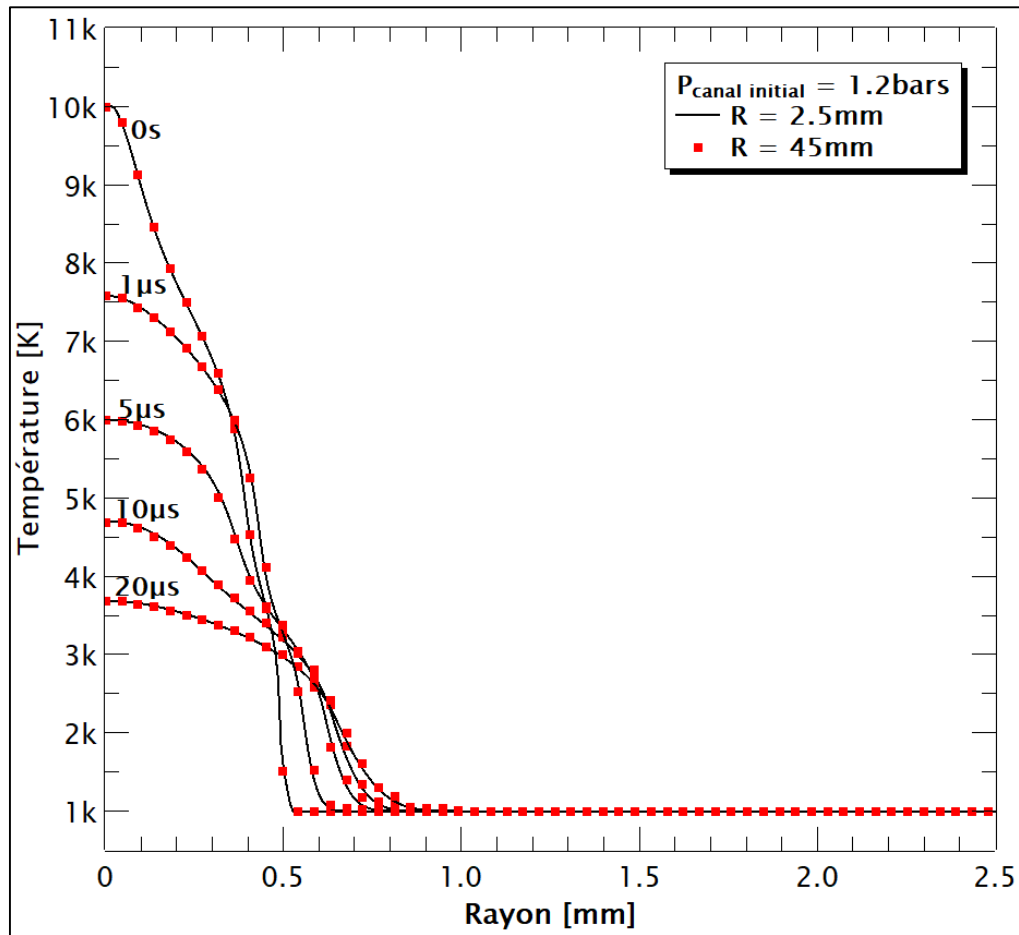


Figure IV.14 : Comparaison des profils radiaux de température entre un calcul réalisé sur un rayon de 2.5mm et 45mm. $P_{\text{canal initial}} = 1.2\text{bars}$. $t = 0\text{s}$, $1\mu\text{s}$, $5\mu\text{s}$, $10\mu\text{s}$ et $20\mu\text{s}$.

Les évolutions des profils de température montrent ici une très bonne concordance. Sur l'axe, elle décroît rapidement durant la première microseconde. Cette diminution atteint une vitesse d'environ $-2.48 \cdot 10^9 \text{K.s}^{-1}$. Ensuite, le taux de refroidissement axial s'atténue au cours du temps, prenant un ordre de grandeur autour de -10^8K.s^{-1} en dessous de $20\mu\text{s}$, et de -10^7K.s^{-1} au-delà. Par rapport au développement radial de la température, nous pouvons remarquer que la propagation est à son maximum vers $1\mu\text{s}$. La température évolue ensuite légèrement suivant le rayon durant l'extinction. Ce comportement pourrait être justifié par une phase de domination de la convection liée à la présence d'une propagation de la pression dans le milieu. Par la suite, lorsque la position radiale du maximum de la pression se trouve éloignée de celle de la décharge, l'expansion de la température est plutôt assurée par des phénomènes de diffusion. Ces remarques ont été observées dans les travaux de la littérature [Ben.1, Eki, Kra.2, Mal.1, Thi.2, Zae]. Nous allons les voir plus en détails dans les résultats qui suivent.

A partir de cette confrontation des profils radiaux de la température entre deux rayons (2.5mm et 45mm), nous pouvons noter l'efficacité de la condition limite au bord adoptée pour la vitesse et les densités des espèces. Rappelons que la condition limite appliquée, permet d'éviter que les ondes se réfléchissent quand elles arrivent au bord du domaine. Cela est mis en évidence sur l'évolution de la pression et de la vitesse de la figure IV.16. Pour ce calcul faisant intervenir une pression initiale de 1.2bars dans le canal, l'onde maximale de la pression atteint la valeur du rayon de 2.5mm vers 3.5 μ s.

Les conditions en bord de domaine de calcul de la vitesse et des densités des espèces validées, analysons à présent l'évolution du profil radial de la température pour le cas n°2 où la pression dans le rayon initial de la décharge est de 5bars. Les résultats sont présentés sur la figure IV.15.

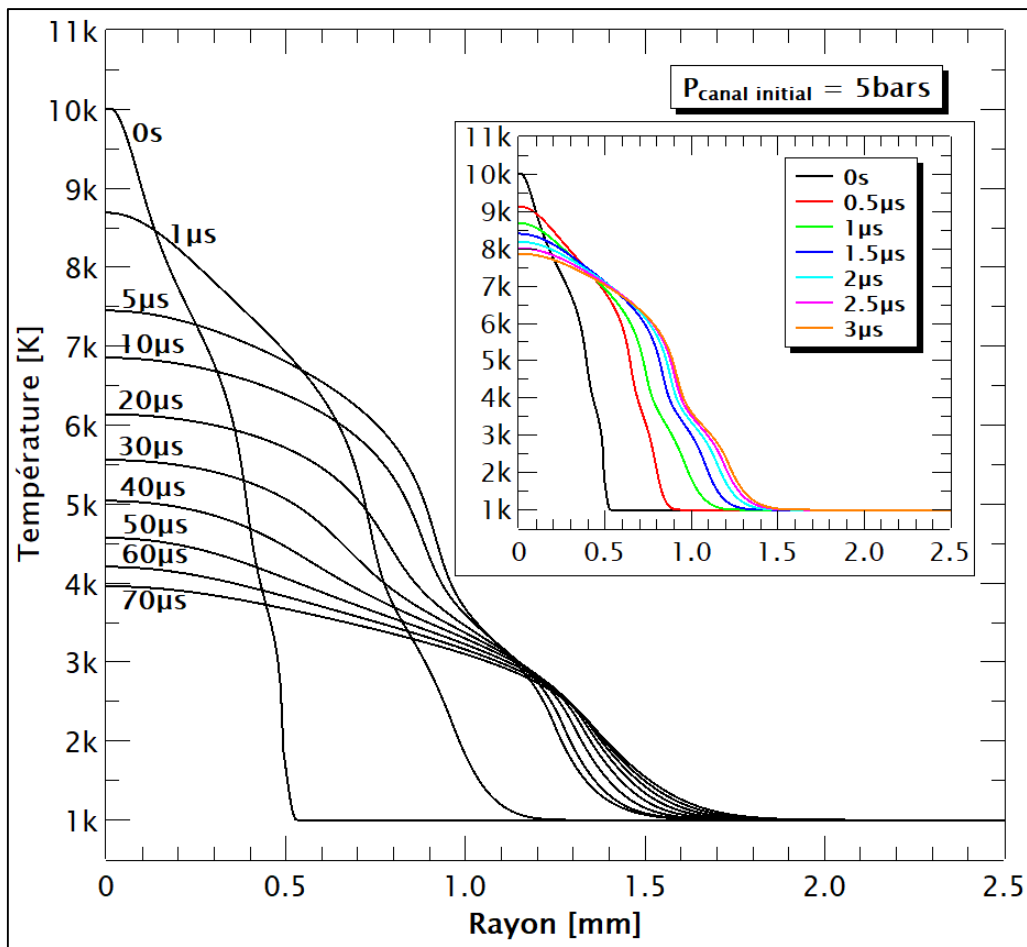


Figure IV.15 : Evolution du profil radial de la température. $P_{canal\ initial} = 5bars$. $0 < t[\mu s] < 70$.

Nous observons ici un comportement général de la température à l'extinction, similaire au cas précédent (Figure IV.14). Le maximum de la vitesse de refroidissement axiale et l'expansion rapide de la température radiale se situent pendant la première microseconde. L'influence de la pression initiale dans le canal est bien visible. Au regard de la température axiale, le calcul avec une pression de 5bars dans le canal présente un taux de décroissance plus faible. Ainsi à 10 μ s, la

valeur est d'environ 6 850K contre 4 600K dans le premier cas. Cette différence d'évolution de la température axiale en fonction de la pression a été aussi remarquée par Zaepffel [Zae] et Benmouffok [Ben.1] qui dans leurs travaux avaient des pressions dans le canal de décharge respectivement de 5bars et 10bars. Pour notre cas de calcul, à $1\mu\text{s}$, le profil de température s'étend sur 1mm du rayon. A $t = 5\mu\text{s}$ il avoisine 1.5mm. Son expansion est ensuite beaucoup plus lente.

En se référant au comportement caractéristique de la simulation de l'allumage par étincelle de la littérature [Ben.1, Eki, Kra.2, Thi.2, Zae], on retrouve bien sur la figure IV.14 et sur la figure IV.15, quelques phénomènes que les auteurs décrivent dans leurs travaux. On retrouve ainsi : (A) une expansion importante du canal initial dans la direction radiale pendant de courts instants ($t \leq 1\mu\text{s}$), et le refroidissement rapide du milieu de la décharge, en raison de la propagation de la pression qui génère une vitesse élevée, (B) ces variations deviennent ensuite moins évolutives, car elles sont guidées par une phase de diffusion.

Afin de corréler le développement de la température suivant le rayon avec la propagation de la pression, la figure IV.16 montre les évolutions du profil radial de la pression ainsi que de la vitesse pour les trois premières microsecondes. Ces résultats sont relatifs au cas de la figure IV.15 (pression dans le canal initial égale à 5bars). Les valeurs de la pression sont déduites des densités des espèces du milieu. Pour pouvoir caractériser la nature de la propagation en pression, nous avons comparé pour chaque instant et pour chaque point du rayon le maximum de la vitesse du fluide à la vitesse du son qu'il existerait pour les mêmes conditions de température et de pression. On a alors constaté que la vitesse du son demeurerait systématiquement supérieure à celle du fluide. Nous sommes donc en présence d'une onde de pression et non d'une onde de choc.

Nous pouvons constater la correspondance de la position radiale de l'onde de pression et celle de la vitesse en fonction du temps. Cette variation est correcte, étant donné que l'évolution de la vitesse initialement nulle, dépend de celle de la pression. Ces comportements, mis en évidence sur la figure IV.16, sont typiques à ceux de la simulation d'étincelle [Ben.1, Eki, Kra.2, Thi.2, Zae]. Le départ des ondes est ici apparent dès $0.5\mu\text{s}$. Ces ondes se progressent à grande vitesse vers le bord (environ 835m.s^{-1}). Au cours de l'expansion, il se crée derrière l'onde une zone de dépression, et les maxima de la pression ainsi que de la vitesse diminuent rapidement.

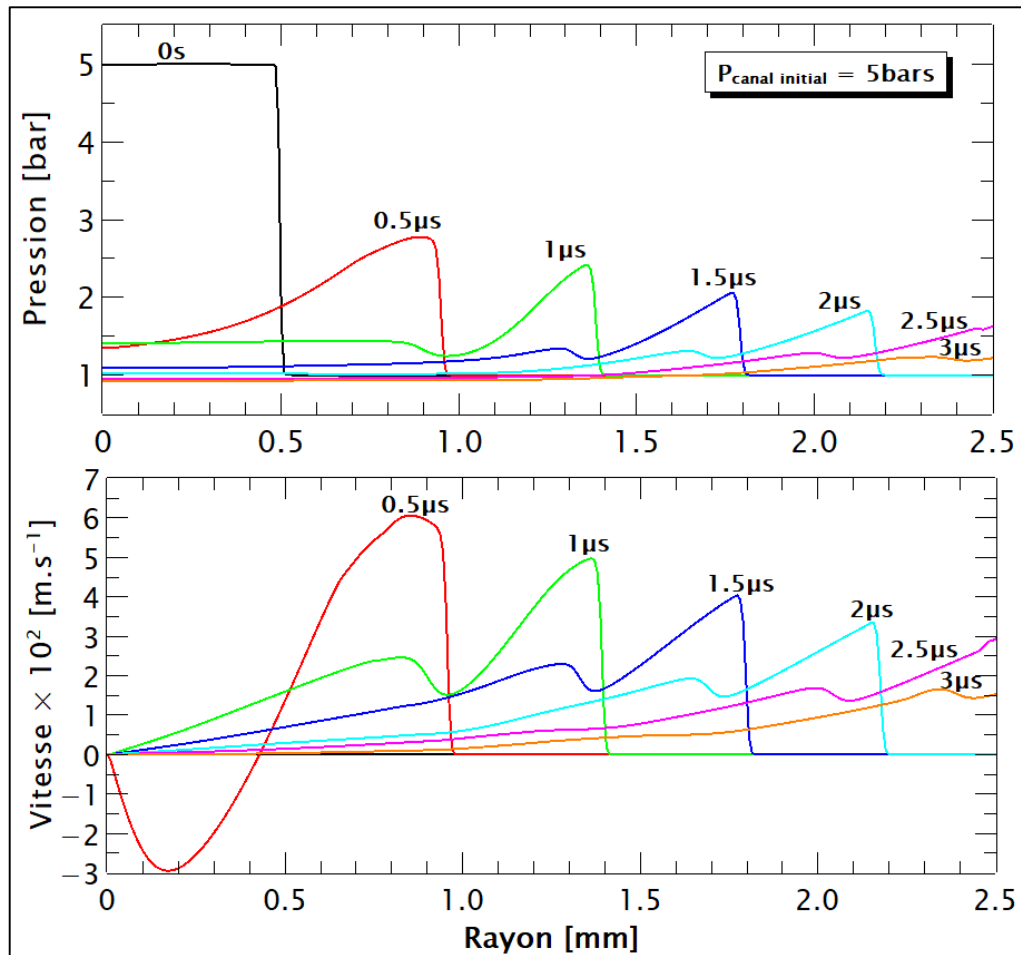


Figure IV.16 : Evolutions du profil radial de la pression et de la vitesse. $P_{\text{canal initial}} = 5\text{bars}$.
 $0 < t[\mu\text{s}] < 3$.

Compte tenu de la variation de la vitesse et de la pression en fonction du temps (Figure IV.16), nous pouvons dire que le développement du canal initial dans notre modèle (Figure IV.15), est régi durant les deux premières microsecondes par la propagation de l'onde de pression et donc de la convection. Bien qu'à $1\mu\text{s}$ l'onde maximale de la vitesse n'est plus contenue dans la zone de décharge, il existe une seconde vague qui assure encore l'expansion du canal initial. Ce phénomène persiste jusqu'à ce que la vitesse au sein de la décharge devienne insuffisante ($v < 10\text{m.s}^{-1}$). Afin d'analyser plus en détail ces comportements, nous avons relevé à partir du gradient de la densité de masse, la première et la seconde valeur prépondérante pour avoir respectivement la position de l'onde de pression, ainsi que le noyau de gaz chaud. Cette méthode a été utilisée par Benmouffok dans ses travaux [Ben.1]. La figure IV.17 présente le résultat pour les paramètres initiaux du cas n° 2 de notre étude. Notons qu'à compter de $2.5\mu\text{s}$, les valeurs sont issues d'un calcul avec un rayon de 45mm étant donné que l'onde de la pression dépasse déjà 2.5mm à cet instant.

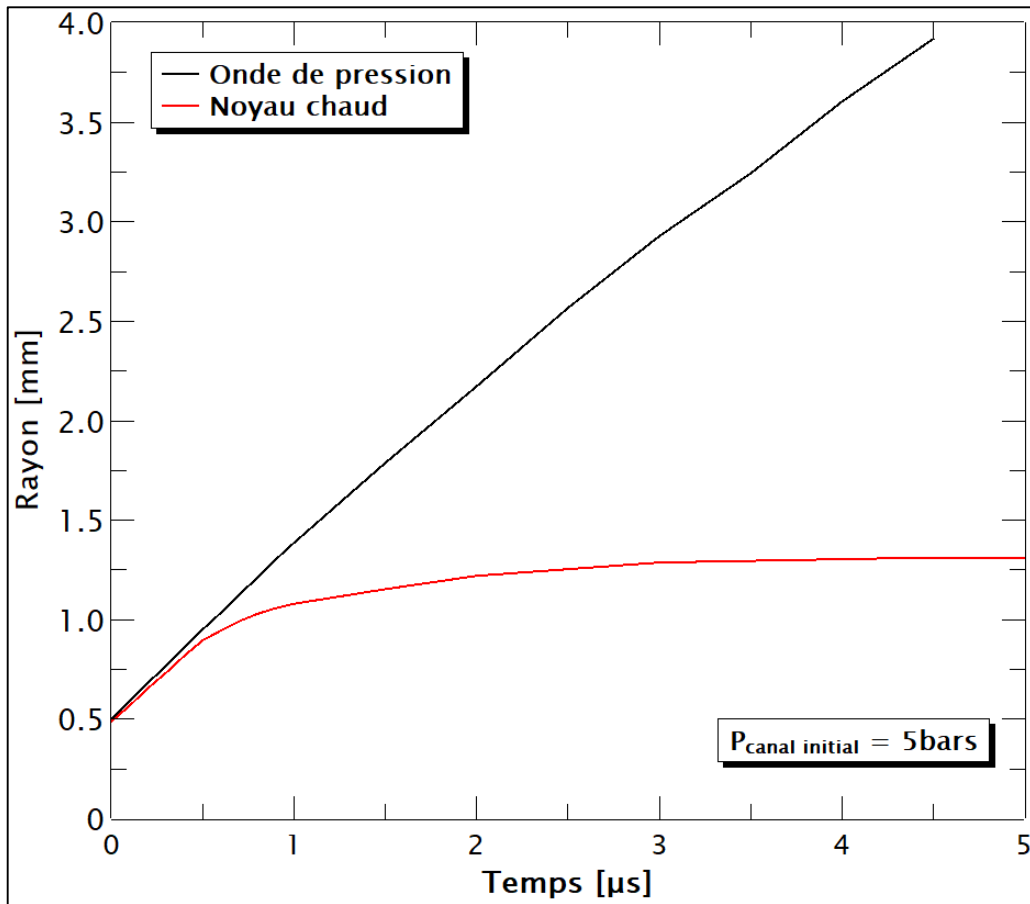


Figure IV.17 : Comparaison de la position de l'onde de pression et le front du noyau de gaz chaud.

La figure IV.17 nous montre qu'en dessous de $0.5\mu\text{s}$, les positions radiales de l'onde de pression et du noyau de gaz chaud sont pratiquement identiques. Un écart se manifeste ensuite et devient observable vers $1\mu\text{s}$. L'onde de pression continue par la suite son évolution suivant le rayon, tandis que le noyau chaud présente une très faible expansion. La variation quasi-constante de la position du noyau chaud après une microseconde a été aussi notée par de nombreux auteurs dans la littérature sur des modèles 2D présentant des géométries et conditions initiales différentes [Ben.1, Kra.2, Thi.2]. Par rapport aux prévisions énoncées précédemment, la seconde vague de la vitesse n'est pas illustrée sur cette figure.

Nous avons observé un très bon accord entre le comportement général décrit par les différents résultats du modèle 1D hydro-cinétique et ceux de la simulation de l'allumage par étincelle décrit dans la littérature. On retrouve la première phase dominée par une onde de pression qui s'expande radialement, puis la phase gouvernée par des phénomènes de diffusion. Les évolutions des grandeurs thermodynamiques analysées et validées, intéressons-nous à celles des densités des espèces.

5.3.b. Résultats de la cinétique chimique

Les résultats présentés dans cette partie sont ceux obtenus en utilisant les conditions initiales du cas n°2 du tableau IV.9, qui se rapprochent le plus des caractéristiques de la simulation de l'allumage par étincelle dans ce travail. Nous n'allons pas étudier de manière exhaustive l'ensemble des espèces du mélange air-méthane, mais nous allons plutôt nous concentrer sur quelques espèces majoritaires dans le milieu (N, O, H, N₂, CO₂ et H₂O), et particulièrement la molécule OH qui représente un traceur important pour la combustion [Ben.1, Ben.2, Zae]. Observons les évolutions des densités des espèces du mélange en fonction du rayon pour un temps donné au cours de l'extinction. Les résultats à 10 μ s sont portés sur la figure IV.18. A cet instant, la vitesse dans le domaine est négligeable, et la pression se situe autour de 1bar. La variation du milieu se fait ainsi plus par diffusion que par convection.

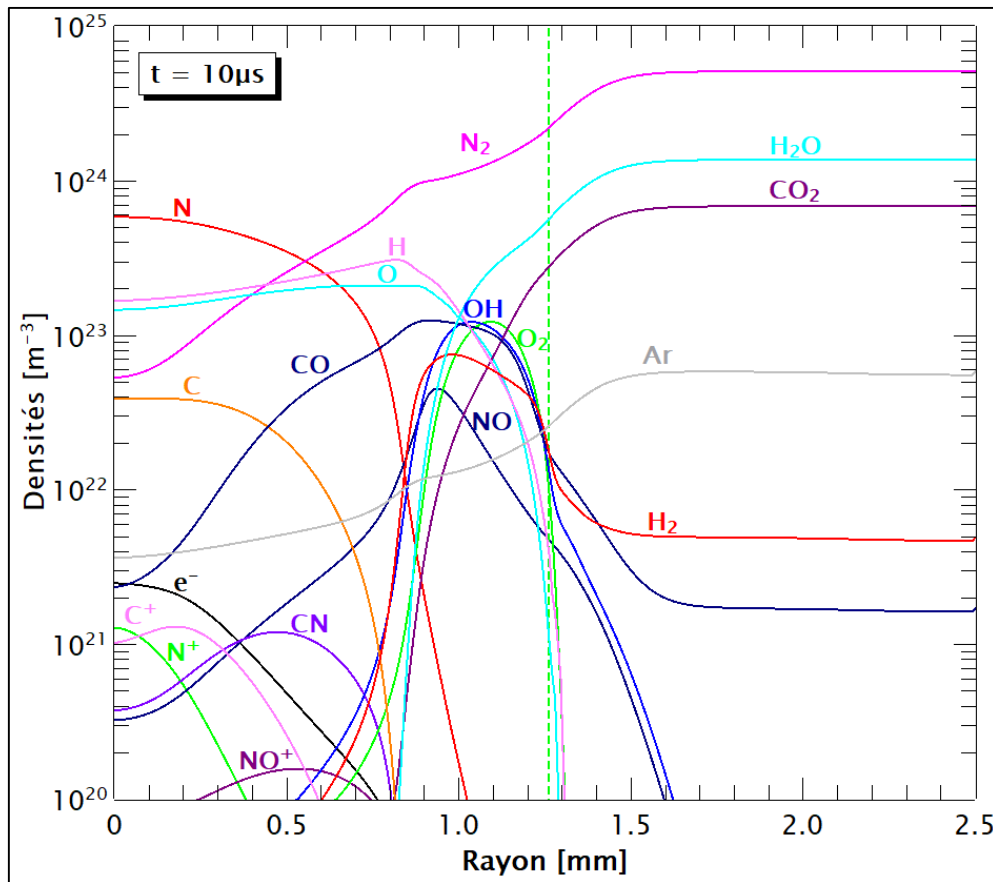


Figure IV.18 : Profils radiaux des espèces du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) à $t = 10\mu$ s.

$P_{canal\ initial} = 5bars.$

D'une manière générale, nous remarquons la variation typique des densités des espèces du plasma d'air-méthane suivant la température (profil radial de la température à 10 μ s de la figure IV.15). Dans la partie chaude proche de l'axe ($r < 0.6mm$), on retrouve principalement la domination des espèces atomiques étant donné que la température est encore supérieure à

6 000K. Puis lorsque celle-ci décroît suivant le rayon, les atomes se recombinent et permettent la formation des molécules qui deviennent prépondérantes dans le milieu. On note aussi la présence de l'argon qui est une composante en faible quantité de l'air pur. Au-delà d'un rayon d'environ 1.5mm, la température dans le domaine est constante $T = 1\,000\text{K}$. Ainsi les densités des espèces n'évoluent pratiquement pas.

A partir de ce résultat, analysons les éventuels déséquilibres chimiques induits par les divers phénomènes qui se sont produits dans le milieu durant les dix premières microsecondes. Pour se faire, nous allons comparer les densités des espèces du modèle 1D avec celles de l'équilibre. Notons que les densités à l'équilibre sont obtenues à partir des compositions chimiques à l'ETL, par une interpolation bilinéaire en fonction du profil de la température et de la pression. Les figures IV.19 et IV.20 illustrent les confrontations respectivement pour les espèces N, O, et H, ainsi que N_2 , H_2O , CO_2 et OH.

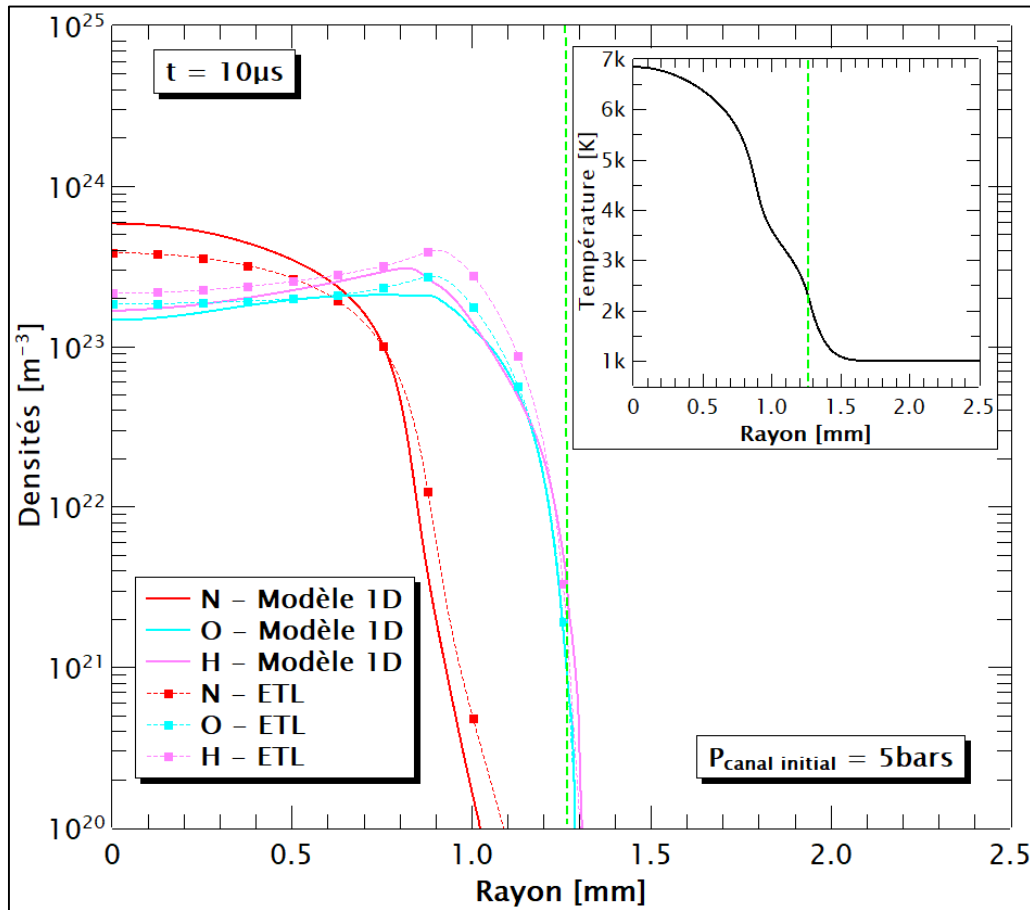


Figure IV.19 : Comparaison des profils radiaux de N, O et H du mélange air- CH_4 ($\Phi = 1$) à $t = 10\mu\text{s}$ avec l'ETL. $P_{\text{canal initial}} = 5\text{bars}$.

Ces résultats nous montrent la présence d'écarts à l'équilibre à l'intérieur de la décharge ($T > 1\,000\text{K}$) sur l'ensemble des espèces. Ceux-ci pourraient se justifier par le refroidissement

très rapide durant les premières microsecondes (autour de 10^9K.s^{-1}) en raison de la propagation d'une onde de pression qui crée une vitesse d'écoulement élevée. Les constantes de temps d'évolution des espèces (taux de recombinaison et de formation) étant faibles par rapport au temps caractéristique d'évolution du système, elles ne conduisent pas à une création et une disparition qui permettrait de suivre l'équilibre. Même si le taux de refroidissement a diminué au cours du temps, les déséquilibres occasionnés aux premiers instants se sont déjà propagés. De ce fait, pour l'atome d'azote N (Figure IV.19), on constate une surpopulation en dessous de 0.8mm. Ensuite les courbes de densité de cet atome s'inversent mais dans une phase où l'espèce tend à disparaître. Cette variation est corrélée avec celle de la molécule d'azote N_2 (Figure IV.20), qui se trouve en sous-population pour $r < 0.8\text{mm}$, et devient par la suite légèrement supérieure ($0.8 < r[\text{mm}] < 1$) avant de suivre l'évolution de l'équilibre. Concernant les atomes d'oxygène O et d'hydrogène H à $t = 10\mu\text{s}$ (Figure IV.19), les déséquilibres sont faibles avec des maxima situés vers 1mm. Pour les molécules de CO_2 et H_2O (Figure IV.20), les écarts à l'équilibre observés en dessous d'un rayon de 1.3mm sont les répercussions des déséquilibres sur les densités des espèces responsables de leurs formations. Une remarque similaire est faite pour le radical OH. Cependant, cette espèce s'écarte sensiblement de l'équilibre au-delà de 1.3mm.

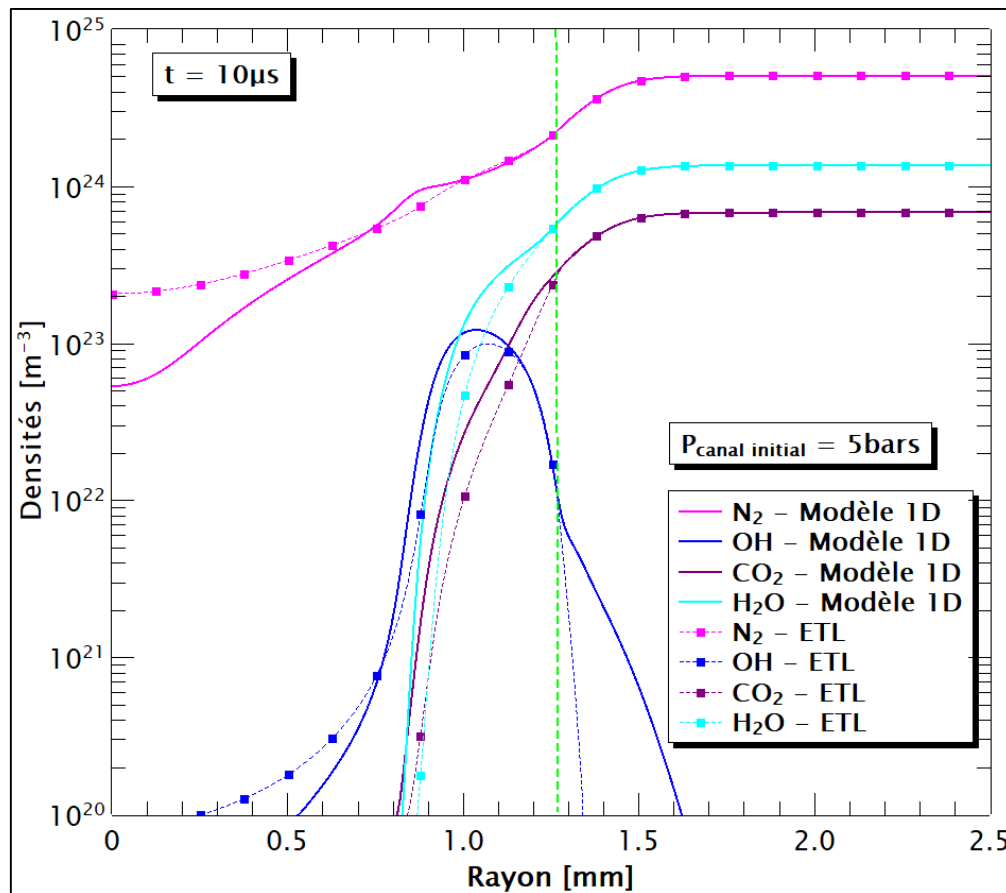


Figure IV.20 : Comparaison des profils radiaux de N_2 , H_2O , CO_2 et OH du mélange air- CH_4 ($\Phi = 1$) à $t = 10\mu\text{s}$ avec l'ETL. $P_{\text{canal initial}} = 5\text{bars}$.

Sur les figures exposées à $t = 10\mu\text{s}$ (Figures IV.18, IV.19, IV.20), nous avons tracé la position radiale du noyau chaud représentée par un trait vert en pointillé. Les radicaux qui présentent les plus fortes concentrations en cette zone sont OH et CO.

Examinons à présent les évolutions de ces espèces par rapport à l'équilibre pour un temps plus important, durant lequel la température axiale et la vitesse de refroidissement ont grandement diminuées ($T_{\text{axe}} < 4\,000\text{K}$ et $\frac{dT}{dt} \approx -10^7\text{K.s}^{-1}$). Les profils radiaux des densités des atomes (N, H et O) et des molécules (N_2 , CO_2 , H_2O et OH) sont comparés à celles de l'équilibre sur la figure IV.21 et la figure IV.22 respectivement à $t = 100\mu\text{s}$.

Globalement, nous pouvons remarquer la présence de déséquilibres qui touchent également les densités des espèces à l'intérieur de la décharge de manière similaire aux résultats à $10\mu\text{s}$.

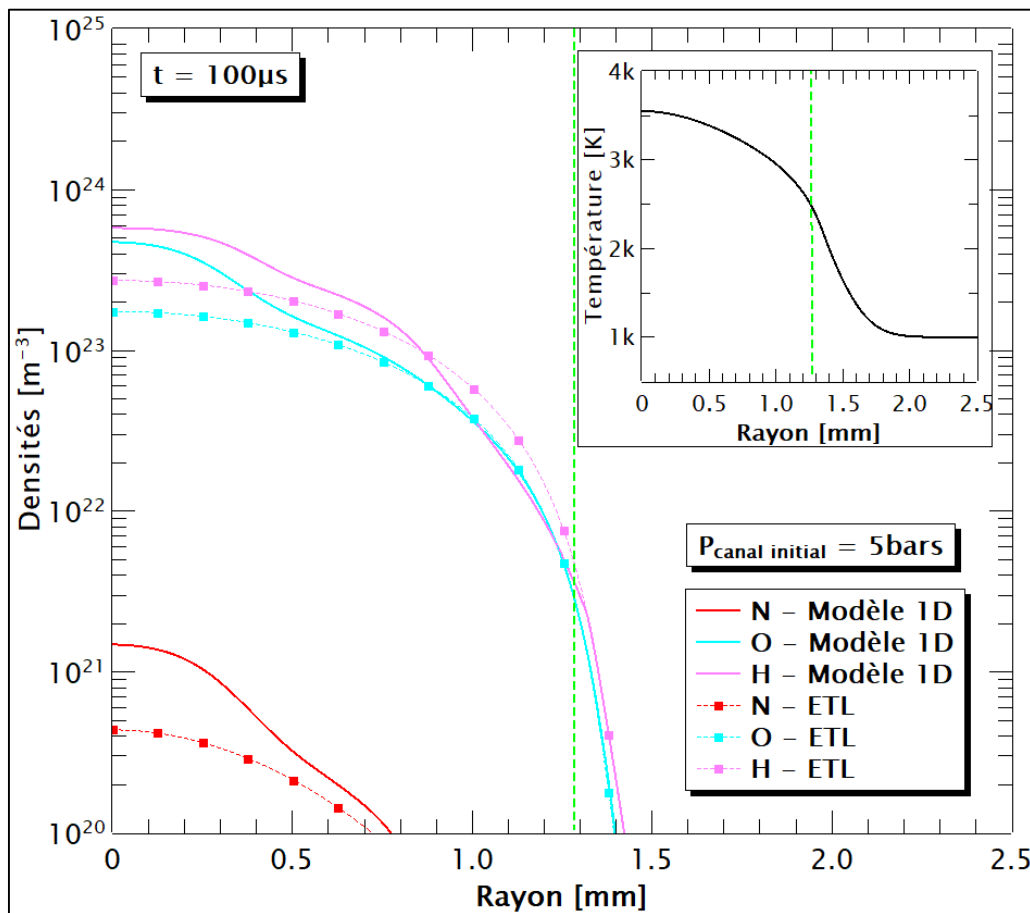


Figure IV.21 : Comparaison des profils radiaux de N, O et H du mélange air- CH_4 ($\Phi = 1$) à $t = 100\mu\text{s}$ avec l'ETL. $P_{\text{canal initial}} = 5\text{bars}$.

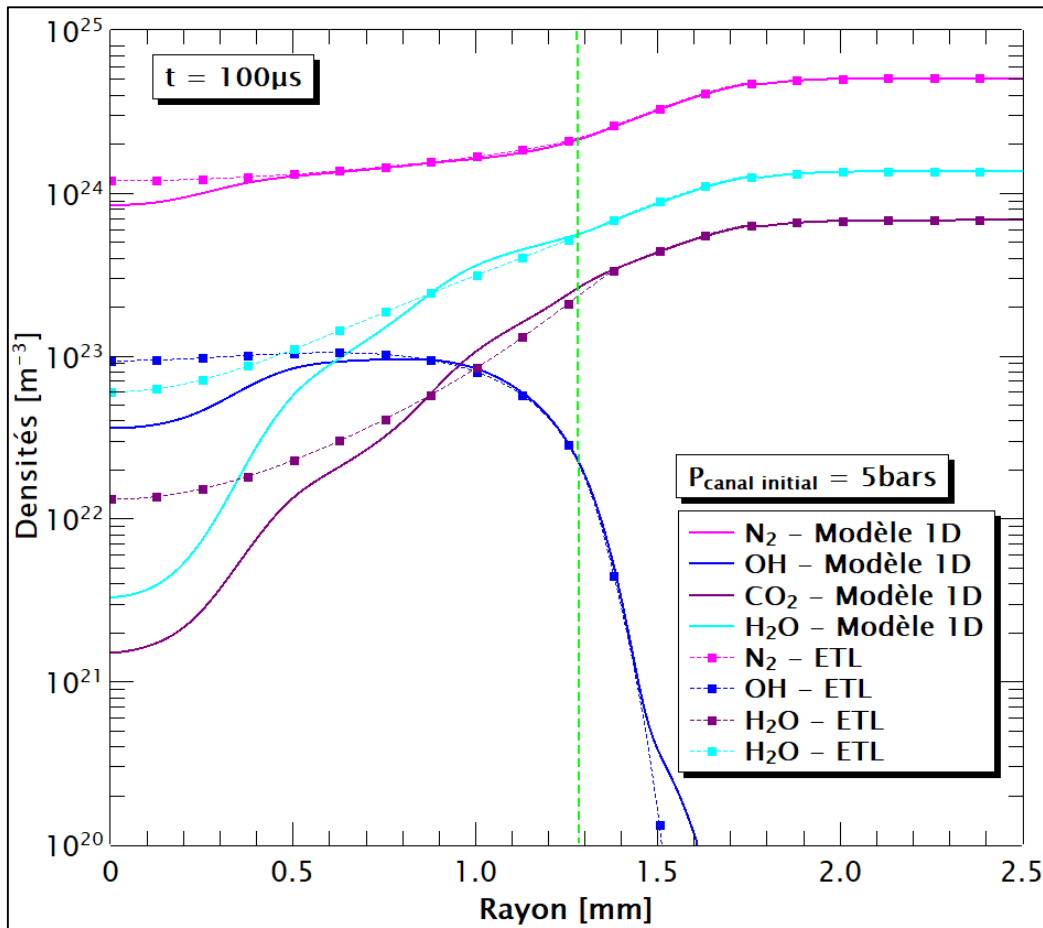


Figure IV.22 : Comparaison des profils radiaux de N_2 , H_2O , CO_2 et OH du mélange air- CH_4 ($\Phi = 1$) à $t = 100\mu s$ avec l'ETL. $P_{canal\ initial} = 5bars$.

La température maximale étant inférieure à 4 000K dans ce cas, la molécule d'azote domine intégralement le milieu (Figure IV.22). Pour cette espèce, l'écart à l'équilibre observé auparavant (Figure IV.20) a significativement diminué. La légère sous-population du diazote N_2 pourrait s'expliquer par l'existence de déséquilibres survenus lors des instants précédents, mais aussi par l'influence des densités de l'atome d'azote qui tardent à disparaître (Figure IV.21). Concernant l'atome de N, ces densités semblent s'écarter de l'équilibre d'autant plus que le temps avance. Au regard des résultats cinétiques de la littérature pour un mélange CHON sur d'autre type d'application [Mer], ce phénomène peut se produire pour différentes raisons : lorsque l'espèce est minoritaire, que sa constante de temps d'évolution est faible par rapport à celle du système, ou bien que les espèces responsables de sa disparition sont en déséquilibres. Pour les atomes O et H (Figure IV.21), nous constatons des variations différentes de celles rencontrées à $10\mu s$ (Figure IV.19). On a ici des déséquilibres plus marqués, et des sur-populations pour des rayons inférieurs à 1mm. Malgré cela, les espèces moléculaires qui en dépendent (OH , H_2O et CO_2 de la figure IV.22) se trouvent aussi affectées et s'écarterent de l'équilibre. L'absence de convection, étant donné que les vitesses sont devenues négligeables au-delà des premières microsecondes, et

l'existence d'une pression quasi-constante dans le milieu, font que l'équation de la cinétique chimique dans ce modèle 1D (Equation IV-46) se comporte en chaque point du rayon, comme celle du modèle 0D présenté dans le chapitre III. Ceci pourrait probablement justifier les déséquilibres plus prononcés vers l'axe compte tenu de la présence d'une vitesse de refroidissement plus importante par rapport au reste du domaine. Rappelons que dans le modèle 0D, nous avons constaté qu'un taux de décroissance faible de la température permettait une évolution des densités des espèces proche de l'équilibre.

Sur les figures IV.21 et IV.22 qui présentent les profils radiaux de quelques densités des espèces du mélange air-méthane à 100 μ s, la ligne verte en pointillée illustrant la position du noyau chaud est aussi tracée. Mise à part la molécule CO qui n'est pas montrée ici, l'espèce OH demeure le radical ayant la concentration la plus élevée au niveau du noyau chaud (Figure IV.22). Cela correspond à ce que nous avons observé à 10 μ s. Toutefois la densité de ce radical est plus importante pour ce temps de 100 μ s. Pour ces deux temps, elle concorde toujours avec la valeur de l'équilibre sur cette zone.

Pour cette étude hydro-cinétique de l'allumage par étincelle sur un modèle 1D, la durée de calcul associée est très importante face au nombre d'équations à résoudre en chacun des points du rayon, et du pas d'avancement en temps extrêmement faible. En utilisant le serveur de calcul similaire à celui du modèle 0D (Chapitre III), les temps de résolution pour atteindre les 100 premières microsecondes, à partir des conditions initiales du tableau IV.9 (pression initiale dans le canal) sont résumés dans le tableau IV.11 qui suit.

Tableau IV.11 : Temps de calcul du modèle hydro-cinétique en 1D de la simulation d'allumage par étincelle pour un mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) pour les conditions initiales étudiées.

P_{initiale} dans le canal	Δt	Temps de calcul
1.2bars	10 ⁻¹⁰ s	~ 4 jours
5bars	10 ⁻¹¹ s	~ 1 mois

6. Conclusion du chapitre IV

Ce dernier chapitre a été consacré au développement d'un modèle 1D couplant la cinétique chimique et l'hydrodynamique pour une simulation de l'allumage par étincelle des moteurs à combustion. Les diverses équations suivant les hypothèses de calcul et les méthodes permettant la résolution ont été exposées. Nous avons aussi montré les données de base additionnelles nécessaires à la simulation.

Etant donné que nous nous sommes basés sur le cas d'un modèle hydro-cinétique d'arc stabilisé par parois pour la mise en place du modèle d'allumage, la validation du code a été dans un premier temps, réalisée sur cette configuration. Le gaz adopté pour la confrontation de nos résultats avec la littérature [Bel.2] était du SF_6 à une pression de 1bar. Afin d'éviter au maximum l'influence des propriétés du plasma sur les résultats, nous avons considéré celles présentées par l'auteur dans ses travaux. Cependant, le jeu de données n'était pas complet, ce qui nous a amené à calculer des grandeurs additionnelles à partir des outils de calcul conçus au sein de l'équipe. Sur l'ensemble des résultats présentés, nous trouvons généralement une bonne concordance. Les quelques désaccords observés ont été attribués principalement à la non totale adéquation du jeu de données du plasma.

En restant sur le contexte de la sensibilité des propriétés du plasma sur l'évolution du milieu, nous avons réalisé une étude comparative entre un plasma d'air et celui d'un mélange air-méthane de richesse égale à 1 en extinction, sur un modèle hydrodynamique d'arc stabilisé par parois. Ceci a été réalisé afin de vérifier la légitimité des hypothèses considérées par de nombreux auteurs dans la littérature, qui adoptent les données de base de l'air pur au sein d'un mélange air- CH_4 . La pression de calcul était de 5bars. Suivant les deux profils initiaux de la température utilisés, il a été montré que le mélange air-méthane se refroidissait toujours un peu plus vite que le plasma d'air pur. Les écarts sont d'autant plus visibles en fonction du temps que le milieu se refroidit, notamment au niveau des régions où se localisent les pics de conductivité thermique. Les résultats observés montrent la nécessité d'avoir une bonne adéquation entre les propriétés utilisées et la nature du plasma étudié.

Dans la dernière partie de ce chapitre ont été présentés et analysés les résultats du modèle hydro-cinétique de l'allumage par étincelle du mélange air-méthane ($\Phi = 1$). Nous avons d'abord validé la condition limite au bord adoptée pour la vitesse et les densités des espèces, afin de pouvoir considérer dans notre modèle, un rayon plus faible que celui rencontré dans les travaux réalisés sur les moteurs à combustion utilisant du gaz en tant que combustible. Pour se faire, une comparaison de l'évolution des profils radiaux issus d'un calcul sur un rayon de 2.5mm et de 45mm a été effectuée. On a observé un très bon accord entre les résultats de ces deux cas. Ainsi, le rayon de 2.5mm a été principalement considéré pour la simulation. Sur l'ensemble des résultats du modèle hydro-cinétique de l'allumage, les conclusions suivantes peuvent être tirées.

- Le milieu se refroidit rapidement d'autant plus que la valeur de la pression dans le canal initial de la décharge est proche de celle du milieu ambiant. En revanche, l'expansion radiale du canal initial est plus faible.

- La propagation de l'onde de pression et celle de la vitesse, de l'axe vers le bord, se font de manière similaire. Cela indique que la variation de la vitesse initialement nulle est générée par le départ de l'onde de pression.
- Dans notre modèle, pour une pression de 5bars dans le rayon initial de la décharge, le développement radial du canal plasmagène est guidé durant les deux premières microsecondes par des phénomènes convectifs. Au-delà, les phénomènes de diffusion prennent le relais.
- Pour la composition chimique du plasma en extinction, lorsque le milieu est encore suffisamment chaud ($T > 6\,000\text{K}$), on retrouve la domination des atomes. Mais pour des températures plus faibles, ces atomes tendent à disparaître et les molécules deviennent les plus prépondérantes.
- Concernant les écarts à l'équilibre, ils sont présents surtout à l'intérieur de la décharge. En raison de la variation rapide des caractéristiques du milieu durant les premières microsecondes, les constantes de temps d'évolution des espèces n'arrivent pas à suivre. Ainsi, il existe un retard au niveau de la disparition et de la création des espèces. Au cours du temps, les déséquilibres sont plus prononcés pour les espèces minoritaires, notamment au voisinage de l'axe. Par contre, dans les régions où la température correspond à celle du milieu ambiant, les écarts à l'équilibre sont légers, et les densités des espèces majoritaires présentent une variation quasi-constante radialement.
- Comme la convection devient négligeable après les premiers instants pour ce modèle 1D, les densités des espèces évoluent en chaque point du rayon de manière similaire à celles du modèle 0D. Elles dépendent ainsi principalement de la vitesse de refroidissement. Cependant, celle-ci est relativement élevée proche de l'axe et diminue suivant le rayon. Ceci explique les évolutions des déséquilibres constatés dans le milieu.
- Dans le bord du noyau chaud, OH et CO demeurent les radicaux ayant les plus fortes concentrations.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif d'appréhender la simulation de l'allumage par étincelle des moteurs thermiques, au travers d'une configuration simplifiée de la chambre de combustion en apportant une meilleure compréhension et caractérisation du milieu, par l'analyse de l'évolution des différentes espèces chimiques qui le gouvernent. Le milieu étudié dans ce travail a été principalement un mélange air-méthane dont les proportions correspondent à la combustion complète (90.5% d'air et 9.5% de CH_4). Afin d'atteindre cet objectif, différentes étapes et modèles ont dû être définis. Pour cela, l'étude a été répartie en 4 chapitres.

Le chapitre I a été consacré à la présentation de quelques généralités sur les moteurs à combustion interne fonctionnant avec du combustible gazeux. Un état de l'art des travaux expérimentaux et théoriques correspondants à l'allumage par étincelle de ces moteurs à gaz a été réalisé. De la synthèse bibliographique, deux points particuliers ont été retenus : d'une part la difficulté du choix des conditions initiales pour la simulation, et d'autre part le manque d'un jeu de données de bases complet pour le mélange air-méthane.

- Sur le premier point, nous avons pu noter un désaccord entre les auteurs sur le choix des paramètres initiaux. Toutefois, l'influence de ces paramètres sur le comportement général du milieu a pu être analysée dans quelques travaux. Cette analyse nous a permis une meilleure sélection des grandeurs initiales à utiliser dans le modèle.
- Concernant le second point, nous avons noté que l'absence de l'existence d'un jeu de propriétés complet du mélange air-méthane pour la simulation conduisait les auteurs à utiliser celles de l'air pur. Cette hypothèse, adoptée par les auteurs s'appuie sur le fait que la proportion du CH_4 est en faible quantité (environ 5 à 10%).

Notre volonté d'utiliser des données de base du mélange air- CH_4 pour le modèle, a motivé le développement d'un outil de calcul de composition chimique et des propriétés thermodynamiques. Ces développements ont été présentés dans le **chapitre II**. Le code a été établi suivant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local et considérant que le milieu se trouve à une pression ou bien une masse volumique donnée. Pour le calcul de la composition chimique, la méthode considérée est basée sur la loi d'action de masse. Pour cela nous avons adopté les formalismes du concept de base chimique défini par Godin et al [God.1, God.2]. A partir de la composition, nous avons alors calculé les propriétés thermodynamiques en implémentant les équations classiques de la littérature. Afin d'obtenir une meilleure approximation au comportement d'un fluide réel, les termes correctifs de Debye-Hückel et du viriel ont été considérés. Contrairement à certains travaux de la littérature, la correction du viriel

ne porte pas uniquement sur la correction de la loi de Dalton. Ces corrections nous ont permis de considérer une résolution sur une large gamme de température ($300 < T(K) < 60\,000$) et de pression ($1 < P(\text{bar}) < 300$). L'outil, qui a été développé, offre la possibilité de prendre en compte en plus des espèces gazeuses, les phases condensées. Pour faciliter la mise en place des nombreuses données initiales nécessaires au calcul, nous avons conçu deux programmes à partir du langage Python qui servent respectivement :

- (A) à la récupération automatique ainsi qu'à la mise en forme des données issues des sites du NIST et de la JANAF pour la détermination des fonctions de partition interne de chacune des espèces.
- (B) à la construction du fichier contenant les paramètres spécifiques à la résolution du système chimique (espèces considérées, proportion molaire, intervalle de température de calcul, etc.) ainsi qu'au lancement du calcul.

Avant d'être appliqué au mélange air-CH₄, l'outil a été validé au moyen d'une confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature sur quelques gaz plasmagènes. A partir d'une étude paramétrique effectuée sur le mélange air-méthane, nous en avons conclu que :

- Pour des richesses Φ du mélange de 0.8, 1 et 1.2, la majorité des espèces présentent des évolutions très différentes pour une température inférieure à 10 000K ($P = 1\text{bar}$).
- Les richesses considérées ont une faible influence sur les propriétés thermodynamiques ($P = 1\text{bar}$ et 100bars).
- Entre les propriétés thermodynamiques du mélange air-méthane ($\Phi = 0.8, 1$ et 1.2) et de l'air pur, des écarts importants sont trouvés, principalement sur l'enthalpie et la capacité thermique à pression constante ($P = 1\text{bar}$ et 100bars).
- Entre un calcul à une pression et une densité de masse donnée, les processus de transformation des espèces se comportent de manière assez similaire. Cependant à densité de masse constante, les espèces dominantes évoluent différemment en ayant la particularité de garder une variation quasi-linéaire jusqu'à leurs températures de dissociation ou d'ionisation.

Dans **le chapitre III**, nous avons développé un modèle 0D transitoire de cinétique chimique, qui permet d'analyser les éventuels écarts à l'équilibre en imposant au milieu une vitesse de refroidissement. L'étude cinétique et l'analyse des taux de réaction ont permis de déterminer le pas optimal d'avancement en temps pour les simulations impliquant la cinétique. Pour ce modèle, les équations ont été établies suivant deux hypothèses :

- (A) une pression constante (hypothèse classiquement considérée dans la littérature).

(B) une densité de masse constante pour la représentation du milieu correspondant à une enceinte fermée comme la chambre de combustion d'un moteur.

La validation du code cinétique a été réalisée sous l'hypothèse d'une pression constante, par la confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature. Les conclusions que nous avons tirées sur les différents cas étudiés et analysés dans ce chapitre III sont les suivantes :

- Les déséquilibres dépendent grandement de la vitesse de refroidissement.
- Les écarts à l'équilibre diminuent d'autant plus que la pression ou bien la densité de masse est importante pour un taux de décroissance de la température similaire.
- Avant de négliger les espèces minoritaires dans le calcul, il faut s'assurer qu'elles ne jouent aucun rôle sur la création ou la disparition des autres espèces.
- Pour des conditions initiales semblables en température, densités des espèces et vitesse de refroidissement, les écarts à l'équilibre des résultats issus d'un calcul réalisé à une densité de masse constante sont généralement plus prononcés que ceux à une pression constante.
- Le pas de temps d'avancement nécessaire à la simulation diminue en fonction de l'augmentation de la concentration des espèces. Toutefois, cela dépend principalement du plasma étudié. Nous avons montré que pour du SF₆, un pas temporel de 10⁻¹⁰s est légitime pour une pression inférieure à 10bars. Tandis que pour le mélange air-méthane, il est de 10⁻¹⁰s à 1bar et 10⁻¹¹s à 5bars.

Le chapitre IV a été dédié à la mise en place d'un modèle hydro-cinétique en 1D pour se rapprocher de la simulation de l'allumage par étincelle des moteurs. La composition chimique, les propriétés thermodynamiques, et le module cinétique, établis dans les **chapitres II et III**, ont été utilisés pour constituer les données d'entrée. Suivant les hypothèses générales de calcul, les équations et méthodes de résolution ont été montrées. Nous avons aussi exposé les autres propriétés du plasma nécessaires à la simulation, et présenté comment nous les avons obtenues. Dans ce dernier chapitre, trois parties peuvent être distinguées au niveau de la présentation des résultats :

- La première consistait à la validation du modèle hydro-cinétique à partir du cas d'un arc stabilisé par parois. Cette configuration considère une pression constante dans le milieu. La confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature a été réalisée sur du SF₆ à 1bar. D'une manière générale, un bon accord a été obtenu. A noter quelques différences observées entre nos résultats et ceux de la littérature que l'on peut attribuer aux jeux de données de base utilisés.

- La seconde partie, consistait à vérifier les écarts qui pouvaient exister entre les résultats issus d'un plasma d'air et ceux d'un mélange air-méthane, afin d'étudier la légitimité d'utiliser les propriétés de l'air par manque de données plutôt que celles du mélange gazeux air-méthane. L'étude a été réalisée avec un modèle hydrodynamique d'arc stabilisé par parois en extinction pour une pression de 5bars. Les résultats ont révélé la présence d'écarts non négligeables entre l'évolution des profils de température de ces deux gaz plasmagènes au cours du temps. Ceci a démontré la nécessité d'avoir une adéquation entre les données de base utilisées et la nature du milieu plasmagène à étudier.
- La dernière partie était dédiée au modèle hydro-cinétique de l'allumage par étincelle du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$). Sur les évolutions des grandeurs thermodynamiques (Température, Pression et Vitesse), les résultats obtenus avec notre modèle 1D concordent très bien avec le comportement général décrit dans les travaux de simulation en 2D de la littérature. Les tendances relatives : à l'influence de la valeur de la pression du rayon initial de la décharge sur le refroidissement et l'expansion du canal initial ; à la propagation radiale d'une onde de pression qui génère la variation de la vitesse ; à la plage temporelle dominée par cette onde de pression ; à la plage temporelle gouvernée par les phénomènes de diffusion ont été retrouvées. Concernant les résultats cinétiques, des écarts à l'équilibre ont été observés. Ils sont plus importants au sein de la décharge que dans le reste du domaine. Par la présence de ces déséquilibres, les processus de création et de disparition des espèces sont retardés. Nous avons aussi remarqué qu'il existait des écarts à l'équilibre plus prononcés sur les espèces minoritaires au fur et à mesure que nous évoluons dans le temps. Ces déséquilibres sont les conséquences d'un temps caractéristique de variation du milieu largement supérieur aux constantes de temps d'évolution des espèces, et probablement aussi dus à l'absence de convection après les premières microsecondes pour ce modèle 1D, ce qui laisse les densités des espèces évoluer localement sans être transportées. On se rapproche alors du comportement observé à l'aide du modèle 0D où l'évolution des espèces dépend fortement de la vitesse de refroidissement du milieu. L'espèce OH marqueur privilégié de la combustion, représente l'un des radicaux ayant une concentration la plus élevée dans le bord du noyau chaud. Le modèle a permis de constater que sur cette zone, la densité de ce radical augmente en fonction du temps.

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en place des outils et d'étudier la faisabilité du couplage hydro-cinétique pour la simulation de l'allumage des moteurs à combustion sur un modèle à géométrie simplifiée. Nous avons pu reproduire et caractériser le comportement général du milieu décrit dans la littérature, mais aussi analyser les évolutions des densités des

espèces dans ce contexte. Des déséquilibres chimiques ont été constatés surtout dans la décharge. Cependant, le modèle 1D étant limité à la coordonnée radiale, d'autres phénomènes tels que la recirculation des gaz au proche voisinage des électrodes vers le centre de la décharge ne sont pas pris en compte. Il serait donc intéressant de développer un modèle 2D ou 3D couplant la cinétique chimique et l'écoulement ce qui permettrait de considérer plus de phénomènes, et de confirmer ou infirmer la présence des écarts à l'équilibre que nous avons observés en 1D. Dans ces travaux, nous avons négligé les phénomènes diffusifs dans l'équation de conservation des espèces. La diffusion pourrait être prise en compte tout comme son effet sur le transport d'énergie dans le système. Il s'agirait alors de modifier l'équation de l'énergie pour y inclure les enthalpies de réaction et leur transport. Il serait alors possible de décrire le système gazeux, en partant de la phase plasma jusqu'à la phase de combustion, sans changer de système de résolution. Avec ces modifications, cela permettrait de prendre en compte correctement toute l'historique du déséquilibre des espèces jusqu'à la phase de combustion et d'être ainsi plus prédictifs. Une autre piste d'amélioration concerne la possibilité d'un calcul direct des propriétés du plasma en fonction de l'évolution du milieu. Cette approche pourrait être envisagée pour des déséquilibres importants et amènerait plus d'auto-cohérence. Cependant avant d'envisager ces phases d'amélioration, un travail doit être entrepris sur l'optimisation des temps de calcul. Dans les pistes envisagées, une résolution en simultanée des équations de conservation par mise en parallèle du code ou bien encore, une non résolution des équations cinétiques des espèces dont les temps de relaxation sont inférieurs au pas temporel considéré pourraient être retenues.

Références

Références

- [Ail] S. Ailas, Etude du spectre moléculaire émis par un plasma thermique formé de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$, Thèse de doctorat en Physique des gaz et des Plasma, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2017.
- [Air] D. R. Airey, P. H. Richards, J. D. Swift, Time-resolved radial temperature profiles for 10kA SF_6 arcs, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 8, 1975, p.1982-1993.
Doi: 10.1088/0022-3727/8/16/010.
- [Akl] F. Z. Aklouche, Etude caractéristique et développement de la combustion des moteurs Diesel en mode Dual – Fuel : optimisation de l'injection du combustible pilote, Thèse de doctorat : Génie mécanique, Université Bretagne Loire, 2018.
- [Akr] M. Akram, Two-dimensional model for spark discharge simulation in air, AIAAJ., vol. 34, n° 9, 1996, p.1835-1842.
Doi: 10.2514/3.13315.
- [Alb] H. Albrecht, W. H. Bloss, W. Herden, R. Maly, B. Saggau, and E. Wagner, New Aspects on Spark Ignition, SAE Technical Paper 770853, 1977.
Doi : 10.4271/770853
- [And.1] P. André, Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique, Thèse de doctorat en Physique des Plasmas, Université Blaise Pascal, 1995, 123p.
- [And.2] P. André, L. Brunet, E. Duffour and J. M. Lombard, Composition, pressure and thermodynamic properties calculated in plasma formed in insulator vapours of PC and POM at fixed volume, Eur. Phys. J. Appl. Phys., vol. 17, 2002, p. 53-64.
Doi: 10.10551/epjap: 2001003.
- [And.3] P. André, L. Brunet, W. Bussière, J. Caillard, J. M. Lombard, and J. P. Picard, Transport coefficients of plasmas consisting of insulator vapours: Application to PE, POM, PMMA, PA66 and PC, Eur. Phys. J. Appl. Phys., vol. 25, 2004, p.169-182.
Doi: 10.1051/epjap:2004007
- [And.4] P. André et M'H. Abbaoui, Déséquilibre thermique dans un plasma d'airensemencé d'aluminium, JITIPEE, vol.3, n°2, 3, 2017.
Doi: 10.18145/jitipee.v3i2.144.

- [Ann] J. Annalaro, V. Morel, A. Bultel and P. Omaly, Global rate coefficients for ionization and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon, *Physics of Plasmas*, vol.19, 2012.
Doi: 10.1063/1.4737147.
- [Aub.1] J. Aubreton, Etude des propriétés thermodynamiques et de transport dans les plasmas à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique appliquées aux plasmas de mélanges Ar-H₂ et Ar-O₂, Thèse de doctorat, Limoges, 1985.
- [Aub.2] A. Aubreton, Modélisation et étude expérimentale d'un plasma métallique créé par ablation laser, Thèse de doctorat en Physique des plasmas de décharge, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2002, 185p.
- [Aub.3] J. Aubreton, M. F. Elchinger, and P. André, Influence of partition function and interaction potential on transport properties of thermal plasmas, *Plasma Chem. Plasma Process*, vol. 33, p.367–399, 2013.
Doi: 10.1007/s11090-012-9427-3.
- [Bal] P. J. Ballester and J. N. Carter, Real-parameter genetic algorithms for finding multiple optimal solutions in multi-modal optimization. In proceedings of the genetic and evolutionary computation conference GECCO 2003, Chicago, USA, Lecture notes in computer science, vol. 2723. Springer, Berlin, Germany, Heidelberg.
- [Ban] S. P. M. Bane, Spark ignition: experimental and numerical investigation with application to aviation safety, Thesis of doctor of Philosophy, California Institute of Technology, 2010.
- [Bau.1] J. M. Bauchire, Modélisation numérique d'une torche de projection à plasma : influence de la géométrie et de la turbulence sur les propriétés du plasma, Thèse de doctorat en Physique, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 1997.
- [Bau.2] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker and J. Warnatz, Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, n°3, 2005.
Doi: 10.1063/1.1748524.
- [Bau.3] X. Baumann, Etude de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives d'un plasma de SF₆-C₂F₄ en condition de déséquilibre thermique, Thèse de doctorat en Ingénierie des Plasmas, Université de Toulouse 3 – Paul Sabatier, Toulouse, 2019.

- [Bel.1] K. L. Bell, H. B. Gilbody, J. G. Hughes, A. E. Kingston, and F. J. Smith, Recommended data on the electron impact ionization of light atoms and ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 12, 1983, p. 891-916.
Doi: 10.1063/1.555700.
- [Bel.2] J. B. Belhaouari, Modélisation de l'extinction d'un arc de SF₆ hors équilibre thermodynamique local, Thèse de doctorat : Génie des Procédés des Plasmas, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 1997, 180p.
- [Bel.3] M. Bellenoue, S. Labuda, B. Ruttun and J. Sotton, Spark plug and corona abilities to ignite stoichiometric and lean methane/air mixtures, *Combustion Science and Technology*, vo. 179, n° 3, 2007, p.477 – 496.
Doi: 10.1080/00102200600637584.
- [Bel.4] M. Belacel, B. Mahmah, N. Salhi et G. Morsli, La technologie d'un nouveau carburant : Mélange gaz naturel/hydrogène, *Revue des énergies renouvelables*, SIENR'12, Ghardaïa, 2012, p.41-47.
- [Ben.1] M. Benmouffok, Caractérisation théorique du plasma lors de l'application d'un courant impulsionnel : application à l'allumage des moteurs, Thèse de doctorat : Ingénierie des plasmas, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse, 2016, 183p.
- [Ben.2] S. Bentaleb, Etude du déclenchement de combustion de mélanges air-propane et air-heptane par décharge mono-impulsionnelle nanoseconde, Thèse de doctorat en physique des plasmas, Université Paris-Sud XI, Paris, 2012, 176p.
- [Bil] T. BILLOUX, Elaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type C_wH_xO_yN_z et application au transfert radiatif pour des mélanges air, CO₂ et CO-H₂, Thèse de doctorat en Ingénierie des Plasmas, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2013, 180p.
- [Boh] S. Bohne, G. Rixecker, V. Brichzin and M. Becker, High-frequency ignition system based on corona discharge, *MTZ Worldwide*, vol. 75, 2014, p.30 – 35.
Doi: 10.1007/s38313-014-0007-1.
- [Bon] C. Bonet, M. Boulos, P. Fauchais, W. H. Gauvin, O. Matsumoto, E. Pfender, A. Panfilov, F. Talandier, B. Waldie, Thermodynamic and transport properties of pure and mixed thermal plasmas at local thermodynamic equilibrium, *Pure and Applied Chemistry*, vol.54, n° 6, 1982, p.1221-1238.

[Bor.1] A. Borghese, A. D'Alessio, M. Diana, and C. Venitozzi, Development of hot nitrogen kernel, produced by a very fast spark discharge, Symposium (International) Combustion, vol. 22, n° 1, 1989, p.1651-1659.

Doi: 10.1016/S0082-0784(89)80177-8.

[Bor.2] E. Borge, Modélisation de la cinétique chimique d'un plasma d'arc d'hexafluorure de soufre (SF₆) en présence d'impuretés, Thèse en Doctorat de Physique des Plasmas Froids, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1995, 135p.

[Bou] M. I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender, Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications, vol.1, 1994.

ISBN 978-1-4899-1339-5.

[Bra] K. P. Brand and J. Kopainsky, Particle densities in a decaying SF₆ plasma, Appl. Phys., vol. 16, n° 4, 1978, p.425-432.

Doi: 10.1007/BF00885870.

[Cab] A. M. Cabrera, Modélisation de la cinétique chimique d'un plasma en extinction dans un disjoncteur basse tension, Thèse de doctorat en Procédés des Plasmas, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2003, 177p.

[Cap.1] M. Capitelli, D. Giordano and G. Colonna, The role of Debye-Hückel electronic energy levels on the thermodynamic properties of hydrogen plasmas including isentropic coefficients. Phys. of Plasmas, vol.15, 2008.

Doi: 10.1063/1.2967490.

[Cap.2] M. Capitelli, G. Colonna and A. D'Angola, Fundamental aspects of plasma chemical physics: Thermodynamics, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, 2013.

e-ISBN 978-1-4419-8182-0

[Cha.1] Y. Chang and C. A. Ordonez, Generalization of the Arrhenius relation and ionization reaction rates for carbon atoms and ions in plasmas, Chem. Phys., vol. 231, n°1, 1998, p.27-30.

Doi: 10.1016/S0301-0104(98)00070-6.

[Cha.2] K. S. Chapman and A. Patil, Performance, efficiency, and emissions characterization of reciprocating internal combustion engines fueled with hydrogen/natural gas blends, Technical Report of DOE Award DE-FC26-04NT42234, Kansas State University, 2008, 70p.

[Cha.3] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, NIST-JANAF thermochemical tables (ver. 1.0), Online, Standard Reference Data Program National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899, 1985.

Doi: 10.18434/T42S31.

<https://janaf.nist.gov>, consulté en avril 2020.

[Che.1] B. Chechroudi, Use of natural gas in internal combustion engine, Conference paper: International Non-renewable Energy Sources Congress, 1993.

Doi: 10.13140/2.1.4630.4000.

[Che.2] Z. Chen, Y. Wu, F. Yang, H. Sun, M. Rong and C. Wang, Influence of condensed species of thermo-physical properties of LTE and non-LTE SF₆-Cu mixture, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 50, 2017, 18p.

Doi: 10.1088/1361-6463/aa8734.

[Che.3] B. Chervy, A. Gleizes and M. Razafinimanana, Thermodynamic properties and transport coefficients in SF₆-Cu mixtures at temperature of 300-30 000K and pressures of 0.1-1MPa, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 27, 1994, p.1193-1206.

Doi: 10.1088/0022-3727/27/6/017.

[Che.4] B. Chervy, The influence of the presence of tungsten on SF₆ arc plasmas, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 29, 1996, p.2156-2161.

Doi: 10.1088/0022-3727/29/8/014.

[Cho] H. M. Cho and B. Q. He, Spark ignition natural gas engines – A review, Energy Conversion and Management, vol. 48, n°. 2, 2007, p.608 - 618.

Doi: 10.1016/j.enconman.2006.05.023.

[Col.1] V. Colombo, E. Ghedini, and P. Sanibondi, Thermodynamic and transport properties in non-equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas, Progress in Nuclear Energy, vol. 50, n° 8, 2008, p. 921-933.

Doi: 10.1016/j.pnucene.2008.06.002.

[Col.2] V. Colombo, E. Ghedini, P. Sanibondi, Two temperature thermodynamic and transport properties of argon-hydrogen and nitrogen-hydrogen plasma, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 42, 2009, 12p.

Doi: 10.1088/0022-3727/42/5/055213.

- [Col.3] G. Colonna, A D'Angola, M. Capitelli, Electronic excitation and isentropic coefficients of high temperature planetary atmosphere plasmas, *Physics of Plasmas*, vol. 19, 2012.
Doi: 10.1063/1.4737190.
- [Cou] C. Couturier, Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse, *RECORD*, 2009, 253p.
- [Cre.1] Y. Cressault, Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogène-cuivre, Thèse de doctorat en Physique des Plasmas, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2001, 167p.
- [Cre.2] Y. Cressault and A. Gleizes, Thermodynamic properties and transport coefficients in Ar–H₂–Cu plasmas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 2004, p.560–572.
Doi: 10.1088/0022-3727/37/4/008.
- [Cre.3] Y. Cressault, V. Connord, H. Hingana, P. Teulet and A. Gleizes, Transport properties of CF₃I thermal plasmas mixed with CO₂, air or N₂ as an alternative to SF₆ plasmas in high-voltage circuit breakers, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, 2011, 22p.
Doi: 10.1088/0022-3727/44/49/495202.
- [Dan.1] A. D'Angola, G. Colonna, C. Gorse, and M. Capitelli, Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range, *Eur. Phys. J. D.* 46, 2008, p.129-150.
Doi: 10.1140/epjd/e2007-00305-4.
- [Dem] A. Demirbas, Methane gas hydrate, Edition 1, Springer-Verlag London, 2010, 186p.
ISBN 978-1-84882-871-1.
- [Dra] H. W. Drawin and P. Felenbok, Data of plasmas in local thermodynamic equilibrium, Éditions Gauthier – Villars, Paris, 1965.
- [Ebr] M. Deymi-Dashtebayaz, A. Ebrahimi-Moghadam, S. I. Pishbin, M. Pourramezan, Investigating the effect of hydrogen injection on natural gas thermo-physical properties with various compositions, *Energy*, vol. 167, 2019, p. 235-245.
Doi: 10.1016/j.energy.2018.10.186
- [Eck] E. Eckermann, World history of the automobile, Society of Automotive Engineers, 2001.
ISBN 978-0-7680-0800-5.

[Eda] M. Edalat, S. S. Lan, F. Pang, and G. A. Mansoori, Optimized parameters and exponents of Mie (n, m) intermolecular potential energy function based on the shape of molecules, International Journal of Thermophysics, vol. 1, n° 2, 1980, p.177-184.

[Eia] U.S. Energy Information Administration.

<https://www.eia.gov/>, consulté en mars 2020.

[Ein] P. Einewall, P. Tunestål, and B. Johansson, Lean burn natural gas operation vs. Stoichiometric Operation with EGR and a three-way catalyst, SAE Technical Paper 2005-01-0250, 2005.

Doi: 10.4271/2005-01-0250.

[Eki] O. Ekici, Computational study of arc discharges: spark plug and railplug ignitors, Ph.D. Thesis, University of Texas, Austin, 2007, 229p.

[Ena] B. Enaux, Simulation aux grandes échelles d'un moteur à allumage commandé – évaluations des variabilités cycliques, Doctorat en Dynamique des fluides, Institut National Polytechnique Toulouse, 2010.

[Fro] L. S. Frost and R. W. Liebermann, Composition and transport properties of SF₆ and their use in a simplified enthalpy flow arc model, Proceedings of the IEE, vol. 59, n°4, 1971.

[Fun] M. Funke, R. Kleinrahm, and W. Wagner, Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). I. The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225K to 340K at pressures up to 12MPa, J. Chem. Thermodynamics, vol. 34, 2002, p. 717-734.

Doi: 10.1006/jcht.2001.0906.

[Gil] R. Gilgen, R. Kleinrahm, and W. Wagner, Supplementary measurements of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220K to 360K and pressures up to 13MPa, J. Chem. Thermodynamics, vol. 24, 1992, p.1243-1250.

Doi: 10.1016/S0021-9614(05)80264-2.

[Giv] D. Givoli, Numerical methods for problems in infinite domains, Elsevier Science, 1st edition, vol. 33, 1992.

ISBN 0-444-88820-9

- [Gle.1] A. Gleizes, I. Sakalis, M. Razafinimanana, and S. Vacquié, Decay of wall stabilizes arcs in SF₆-N₂ mixtures, *Journal of Appl. Phys.*, vol. 61, n° 2, 1987.
Doi: 10.1063/1.338251.
- [Gle.2] A. Gleizes, A. A. M. Habib and S. Vacquié, Calculation of electron-ion recombination in an SF₆ arc plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 22, n° 10, 1989, p.1464-1470.
Doi: 10.1088/0022-3727/22/10/008.
- [Gle.3] A. Gleizes, F. Mbolidi and A. A. M. Habib, Kinetic model of decaying in SF₆ plasma over the temperature range 12000 K to 3000K, *Plasma Sources Sci. Techno.*, vol. 2, 1993, p.173-179.
Doi: 10.1088/0963-0252/2/3/007
- [Gle.4] A. Gleizes, Y. Cressault, and P. Teulet, Mixing rules for thermal plasma properties in mixtures of argon, air and metallic vapours, *Plasma Sources Sci. and Technol.*, vol. 19, n° 5, 2010, p.055013.
Doi: 10.1088/0963-0252/19/5/055013
- [Gnv.1] <https://www.afgnv.org/>, consulté en mars 2020.
- [Gnv.2] https://gnv-grtgaz.opendatasoft.com/pages/home_v2/, consulté en mars 2020.
- [God.1] D. Godin, Calcul de compositions chimiques de plasmas à l'équilibre thermodynamique : application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs, *Maitrise en ès sciences appliquées*, Université de Montréal – Ecole Polytechnique, Montréal, 1998, 239p.
- [God.2] D. Godin and J. Y. Trepanier, A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 24, n° 3, 2004, p. 447-473.
Doi: 10.1007/s11090-004-2279-8.
- [Gon] E. Goncalvès da Silva, Méthodes et analyse numériques, Engineering school, Institut Polytechnique de Grenoble, 2007, 99p.
<https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00556967>, consulté en mars 2019.
- [Gup] S. B. Gupta, M. Biruduganti, B. Bihari and R. Sekar, Natural gas fired reciprocating engines for power generation: concerns and recent advances, chapter 10, 2012, p.211- 234.
Doi: 10.5772/45992.

[Han.1] J. Han, H. Yamashita and N. Hayashi, Numerical study on the spark ignition characteristics of a methane - air mixture using detailed chemical kinetics: Effect of equivalence ratio, electrode gap distance, and electrode radius on MIE, quenching distance, and ignition delay, *Combustion and Flame*, vol. 157, 2010, p.1414–1421.

Doi: 10.1016/j.combustflame.2010.02.021

[Han.2] J. Han, H. Yamashita and N. Hayashi, Numerical study on the spark ignition characteristics of hydrogen air mixture using detailed chemical kinetics, *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, n°. 15, 2011, p.9286-9297.

Doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.190

[He] Z. He, Z. Gao, L. Zhu, S. Li, A. Li, W. Zhang and Z. Huang, Effects of H₂ and CO enrichment on the combustion, emission and performance characteristics of spark ignition natural gas engine, *Fuel*, vol. 183, 2016, p. 230-237.

Doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.077

[Hey] J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, 1988.

ISBN 0-07-028637-X

[Hil] J. C. Hilliard and G. S. Springer, *Fuel Economy: In road vehicles powered by spark ignition engines*, Edition 1, Springer US, Chap. 3, 1984.

ISBN 978-1-4899-2277-9.

[Hin] H. Hingana, *Contribution à l'étude des propriétés des plasmas à deux températures : application à l'argon et air*, Thèse de doctorat en Physique et Ingénierie des Plasmas de Décharges, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2010, 143p.

[Hir.1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, J. Wiley and sons Chapman and Hal, inc., New York, 1954.

[Hur] J. J. Hurly, D.R. Defibaugh, and M. R. Moldover, Thermodynamic properties of sulfur hexafluoride, *International Journal of Thermophysics*, vol. 21, n° 3, 2000.

Doi: 10.1023/A:1006697620523

[Iso] <https://www.iso.org/fr/standard/63772.html>, consulté en février 2020.

[Ilh] M. I. Ilhak, S. Tangoz, S. O. Akansu, and N. Kahraman, *Alternative fuels for internal combustion engines*, IntechOpen, 2019.

Doi: 10.5772/intechopen.85446.

- [Kab] N. Kabbaj, Etude du transfert radiatif d'un plasma thermique d'air : Influence des propriétés radiatives dans la modélisation d'un arc libre, Thèse de doctorat en Ingénierie des Plasma, Université Paul Sabatier – Toulouse III, Toulouse, 2019.
- [Kag] A. K. Kagoné, Z. Koalaga et F. Zougmore, Calcul de composition de plasmas thermiques d'arc électrique de mélanges d'air et de vapeur d'eau, *Rev. can. phys.*, vol.90, n° 3, 2012, p.211-221.
Doi: 10.1139/P2012-004.
- [Kal] H. K. Kallmann, Thermodynamic properties of real gases for use in high pressure problems, U.S. Air Force, Project Rand, RM 442, 1950.
https://www.rand.org/pubs/research_memoranda/RM442.html, consulté en mai 2020.
- [Koa] Z. Koalaga, Contribution à l'étude expérimentale et théorique des plasmas d'arcs électriques laminés, Thèse de doctorat en électrotechnique, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 1991.
- [Kon] S. C. Kong, A study of natural gas/DME combustion in HCCI engines using CFD with detailed chemical kinetics, *Fuel*, vol. 86, Issues 10 - 11, 2007, p.1483-1489.
Doi: 10.1016/j.fuel.2006.11.015.
- [Kos] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov, Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, 1992, p.207-220.
Doi: 10.1088/0963-0252/1/3/011.
- [Kra.1] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6), Online, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2018.
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, consulté en avril 2020.
- [Kra.2] T. Kravchik and E. Sher, Numerical modeling of spark ignition and flame initiation in a quiescent methane-air mixture, *Combustion and Flame*, vol. 99, n°. 3 – 4, 1994, p. 635-643.
Doi: 10.1016/0010-2180(94)90057-4.
- [Lag] F. Lago, Modélisation de l'interaction entre un arc électrique et une surface : application au foudroiement d'un aéronef, Thèse de doctorat en Physique et ingénierie des plasmas de décharge, Université Paul Sabatier – Toulouse III, Toulouse, 2004.

[Lar] J. F. Larsen, J. S. Wallace, Comparison of emissions and efficiency of a turbocharged lean-burn natural gas and hydrogen-fueled engine, *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 119, 1997, p.218-226.

Doi: 10.1115/1.2815553

[Lia] S.Y. Liao, Q. Cheng, D. M. Jiang, J. Gao, Experimental study of flammability limits of natural gas–air mixture, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 119, n°. 1-3, 2005, p.81-84.

Doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.031.

[Lo] A. Lo, C. Lacour, B. Lecordier, P. Boubert, A. Cessou, et P. Vervisch, Transition streamer-arc dans une décharge nanoseconde d'air, XII^{ème} colloque sur les arcs électriques, Clermont-Ferrand, France, 2015.

[Low] J. J. Lowke, R. E. Voshall, and H. C. Ludwig, Decay of electrical conductance and temperature of arc plasmas, *Journal of Applied Physics*, vol.44, n°. 8, 1973.

Doi: 10.1063/1.1662795

[Ma] J. X. Ma, D. R. Alexander and D. E. Poulain, Laser spark ignition and combustion characteristics of methane-air mixtures, *Combustion and flame*, vol. 112, n°. 4, 1998, p. 492-506.

Doi: 10.1016/S0010-2180(97)00138-7

[Maa.1] U. Maas and J. Warnatz, Simulation of chemically reacting flows in two dimensional geometries, *Impact of computing in science and engineering*, vol. 1, 1989, p.394-420.

Doi: 10.1016/0899-8248(89)90002-5.

[Maa.2] R. Maamri, Modélisation et expérimentation des moteurs à combustion fonctionnant avec différents carburants de substitution et mélanges, Thèse de doctorant en ingénierie, Université de Québec à Trois-Rivières, 2014.

[Mag] J.-L. Magnet, G. Descombes, Moteurs à gaz – Etat de l'art, *Techniques de l'ingénieur - Moteur thermique : alimentation et lubrification*, 1998.

<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/moteur-thermique-alimentation-et-lubrification-42829210/moteurs-a-gaz-bm2590/>.

[Mal.1] R. Maly and M. Vogel, Initiation and propagation of flame fronts in lean methane/air mixtures by the three modes of the ignition spark, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 17, n° 1, 1979, p.821–831.

Doi: 10.1016/S0082-0784(79)80079-X.

[Mam.1] B. A. Mamedov and E. Somuncu, Analytical evaluation of third Virial coefficient with Lennard-Jones (12-6) potential and its applications, AIP Conf. Proc. 1726, 2016, p. 020121-1-020121-4.

Doi: 10.1063/1.4945947.

[Mam.2] A. Mameri, Etude numérique de la combustion turbulente du pré mélange pauvre méthane/air enrichi à l'hydrogène, Thèse de doctorat : Mécanique et Energétique, Université d'Orléans, 2009.

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01128246>.

[Mar] M. W. Markus and P. Roth, On the reaction of CH with CO studied in high temperature CH₄/Ar + CO mixtures, Int. J. Chem. Kinet., vol. 24, n°5, 1992, p. 433-445.

Doi: 10.1002/kin.550240504.

[Mbo] F. Mbolidi, Evolution des densités des particules chargées dans un plasma d'arc d'hexafluorure de soufre (SF₆) en extinction, Thèse en Doctorat de Physique des Gaz Ionisés, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1991, 139p.

[Mee] J. M. Meek, A theory of spark discharge, Phys. Rev., vol. 57, n° 8, 1940, p.722-728.

Doi: 10.1103/PhysRev.57.722.

[Mer] A. Mercado Cabrera, Modélisation de la cinétique chimique d'un plasma en extinction dans un disjoncteur basse tension, Thèse de doctorat en Procédés des Plasmas, Université Paul Sabatier – Toulouse III, Toulouse, 2003, 177p.

[Mic.1] H. Michelet, L'inventeur Issac de Rivaz : Ses recherches techniques et ses tentatives industrielles, Pillet Martigny, 1965, 395p.

OCLC: 163739058

[Mic.2] H. Michelet, Les voitures automobiles d'Isaac de Rivaz, Annales valaisannes : bulletin trimestriel de la Société d'histoire du Valais romand, vol. 15, n° 3, 1969, p. 407- 433.

[Mou] F. M. Mouritz and F. H. A. Rummens, A critical evaluation of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters and of some correlation methods, Can. J. Chem., vol. 55, 1977, p.3007-3020.

Doi: 10.1139/v77-418.

[Nag.1] B. Nagalingam, F. Duebel, and K. Schmillen, Performance study using natural gas, hydrogen - supplemented natural gas and hydrogen in AVL research engine, Int. J. of Hydrogen Energy, vol. 8, n° 9, 1983, p.715 - 720.

- [Nag.2] Y. Naghizadeh-Kashani, Calcul du transfert radiatif dans un plasma d'air, Thèse de doctorat en Physique, Université Paul Sabatier – Toulouse III, Toulouse, 1999.
- [Nel] C. Nellen, K. Boulouchos, Natural gas engines for cogeneration: Highest efficiency and near-zero-emissions through turbocharging, EGR and 3-way catalytic converter, SAE Technical Paper 2000-01-2825, 2000.
Doi: 10.4271/2000-01-2825.
- [Ngk] <https://www.ngkntk.com/fr>, consulté en avril 2020.
- [Nis] NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320.
<https://kinetics.nist.gov>, consulté en mai 2020.
- [Pan] S. V. Pancheshnyi, D. A. Lacoste, A. Bourdon, et C. O. Laux, Ignition of propane - air mixtures by a repetitively pulsed nanosecond discharge, IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 34, n°. 6, p. 2478-2487, 2006.
Doi: 10.1109/TPS.2006.876421.
- [Pat] S. V. Patankar, Numerical heat transfert and fluid flow, Hemisphere Publishing Corporation, Washington – New York – London, McGraw Hill Book Company, 1980.
ISBN 0-07-048740-5.
- [Phu] T. X. Phuoc and F. P. White, Laser-induced spark ignition of CH₄/air mixtures, Combustion and Flame, vol. 119, n°. 3, 1999, p. 203 – 216.
Doi: 10.1016/S0010-2180(99)00051-6.
- [Pou] J. P. Pouille, Moteurs diesel d'automobile - conception, Technique de l'ingénieur : Technologie des moteurs thermiques, 2008.
- [Pre] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, Numerical recipes in Fortran 77: The art of scientific computing, second edition, vol.1, Cambridge University Press, 1992.
ISBN 0-521-43064-X.
- [Rat] V. Rat, P. Andre, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais and D. Vacher, Transport coefficients including diffusion in a two-temperature argon plasma, J. Phys. D.: Appl. Phys., 35, 2002, p. 981-991.
Doi: 10.1088/0022-3727/35/10/306.

- [Ref.1] S. Refael and E.Sher, A theoretical study of the ignition of a reactive medium by means of an electrical discharge, *Combustion and flame*, vol. 59, n° 1, 1985, p.17-30.
Doi: 10.1016/0010-2180(85)90054-9.
- [Roc] D. Rochette, W. Bussière, and P. André, Composition, enthalpy, and vaporization temperature calculation of Ag-SiO₂ plasmas with air in the temperature range from 1000 to 6000K and for pressure included between 1 and 50 bars, *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, vol. 24, n°3, 2004, p.475-492.
Doi: 10.1007/s11090-004-2280-2.
- [Saa] I. Saanum, M. Bysveen, P. Tunestål, and B. Johansson, Lean burn versus stoichiometric operation with EGR and 3-way catalyst of an engine fueled with natural gas and hydrogen enriched natural gas, *SAE Technical Paper 2007-01-0015*, 2007.
Doi: 10.4271/2007-01-0015.
- [Sak] I. V. Sakalis, Contribution à l'étude du pouvoir de coupure de l'hexafluorure de soufre et des mélanges hexafluorure de soufre-azote, Thèse de doctorat en Physique, Université Paul Sabatier – Toulouse III, Toulouse, 1986.
- [Sdd] Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2020.
<https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>, consulté en mars 2020.
- [See] P. Seers, Spark ignition: An experimental and numerical investigation, Thesis: Doctor of philosophy, University of Texas, Austin, 2003.
- [Sen] J. M. H. L. Sengers, M. Klein, and J. S. Gallagher, Pressure-Volume-Temperature relationships of gases virial coefficients, *American Institute of Physics Handbook*, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1971.
- [She] E. Sher, J. Ben-Ya'Ish, and T. Kravchik, On the birth of spark channels, *Combustion and Flame*, vol. 89, n° 2, p.186-194, 1992.
Doi: 10.1016/0010-2180(92)90027-M
- [Sim] L. De Simio, M. Gambino, S. Iannaccone, Experimental and numerical study of hydrogen addition in a natural gas heavy duty engine for a bus vehicle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, p. 6865 – 6873.
Doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.143.

- [Sou] B. Sourd, J. Aubreton, M-F. Elchinger, M. Labrot and U. Michon, High temperature transport coefficients in e/C/H/N/O mixtures, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, 2006, p.1105-1119.
Doi: 10.1088/0022-3727/39/6/016.
- [Sti] L. I. Stiel and G. Thodos, Lennard-Jones force constants predicted from critical properties, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 7, n° 2, 1962, p.234 - 236.
Doi: 10.1021/je60013a023.
- [Ter] C. Ternel, Contribution au développement de l'allumage par laser pour les moteurs à combustion interne. Thèse de doctorat : Physique et Energétique, Rouen, 2006, 249p.
- [Teu.1] P. Teulet, J. P. Sarette, A. M. Gomes, Collisionnal-radiative modelling of one and two temperature air and air-sodium plasmas at atmospheric pressure with temperatures of 2 000-12 000K, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 70, 2001, p.159-187.
Doi: 10.1016/S0022-4073(00)00129-1.
- [Teu.2] P. Teulet, J.-J. Gonzalez, A. Mercado-Cabrera, Y. Cressault, and A. Gleizes, One dimensional hydro-kinetic modelling of the decaying arc in air-PA66-copper mixtures: I. Chemical kinetics, thermodynamics, transport and radiative properties, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, 2009, 15p.
Doi: 10.1088/0022-3727/42/17/175201.
- [Teu.3] P. Teulet, J.-J. Gonzalez, A. Mercado-Cabrera, Y. Cressault, and A. Gleizes, One dimensional hydro-kinetic modelling of the decaying arc in air-PA66-copper mixtures: II. Study of the interruption ability, *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, 2009, 10p.
Doi: 10.1088/0022-3727/42/18/185207.
- [Teu.4] P. Teulet, J. P. Sarette, A. M. Gomes, Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules. Application to air molecules, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol.62, 1999, p.549-569.
Doi: 10.1016/S0022-4073(98)00129-0.
- [Thi.1] M. Thiele, Simulation von Funkenzündungen, Ph.D. Thesis, Interdisziplinäres Zentrum für wissenschaftliches Rechnen, University of Heidelberg, 1999.
- [Thi.2] M. Thiele, S. Selle, U. Riedel, J. Warnatz and U. Maas, Numerical simulation of spark ignition including ionization, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 28, no 1, 2000, p. 1177-1185.
Doi: 10.1016/S0082-0784(00)80328-8

- [Thi.3] M. Thiele, S. Selle, U. Riedel, and J. Warnatz, A detail two-dimensional numerical study of spark ignition, SAE Technical Paper, 2002.
Doi: 10.4271/2002-01-1110.
- [Vac] S. Vacquié et al, L'arc électrique, CNRS éditions, vol.1, Paris, France : CNRS édition : Eyrolles, 2000, 305p.
ISBN 2-212-05822-5.
- [Van] G. Vanhulle, Etude de la cinétique chimique et des propriétés de transport d'un plasma d'arc SF₆-C₂F₄ en déséquilibre thermique. Application à l'étude des disjoncteurs haute tension, Thèse de doctorat de l'Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, Toulouse, 2018.
- [Ver] H. K. Versteeg and W. Malalasekera, An introduction to computational fluid dynamics: The finite volume method, Longman Scientific & Technical, 1995.
ISBN 0-470-23515-2.
- [Wag] W. Wagner, J. Ewers and R. Schmidt, An equation of state for oxygen vapour - second and third virial coefficients, Cryogenics, vol. 24, Issue 1, 1984, p.37-43.
Doi: 10.1016/0011-2275(84)90056-0.
- [Wan.1] W. Wang, Investigation of the dynamic characteristics and decaying behaviour of SF₆ arcs in switching applications, Phd thesis, Univeristy of Liverpool, 2013.
- [Wan.2] C. Wan, Y. Wu, Z. Chen, F. Yang, Y. Feng, M. Rong and H. Zhang, Thermodynamic and transport properties of real air plasma in wide range of temperature and pressure, Plasma Science and Technology, vol.18, n° 7, 2016.
Doi: 10.1088/1009-0630/18/7/06.
- [Whi] W. B. White, S. M. Johnson and G. B. Dantzig, Chemical equilibrium in complex mixtures, The Journal of Chemical Physics, 1958, vol. 28, n° 5, p.751-755.
Doi: 10.1063/1.1744264.
- [Wu] Y. Wu, Z. Chen, F. Yang, Y. Cressault, A. B. Murphy, A. Guo, Z. Liu, M. Rong and H. Sun, Two-temperature thermodynamic and transport properties of SF₆-Cu plasmas, J. Phys. D: Appl. Phys., vol.48, 2015, 25p.
Doi: 10.1088/0022-3727/48/41/415205.

[Yan] A. Yang, Y. Liu, B. Sun, X. Wang, Y. Cressault, L. Zhong, M. Rong, Y. Wu and C. Niu, Thermodynamic properties and transport coefficients of high-temperature CO₂ thermal plasmas mixed with C₂F₄, J. Phys. D : Appl. Phys. Vol. 48, 2015, 25p.

Doi: 10.1088/0022-3727/48/49/495202.

[Yos] J. M. Yos, Transport properties of Nitrogen, Hydrogen, Oxygen and Air to 30 000K, Tech. Memo. RAD- TM-63-7, AVCO Corp Wilmington MA Research and Advanced Development DIV, Wilmington, 1963.

<https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/435053.pdf>, consulté le 31 mars 2020.

[You] A. Youssef, M. M. Hanna and S. M. Saad, Determination of the Lennard-Jones force constants from diffusion measurements, Z. Phy. Chem., 1969, p.81-100.

Doi: 10.1515/zpch-1969-24112.

[Zae] C. Zaepffel, Etude expérimentale et numérique d'une décharge électrique appliquée à l'allumage d'un milieu réactif, Thèse de doctorat, Physique des gaz et des plasmas, Université d'Orléans, Orléans, 2008.

[Zar.1] L. Zarkova and U. Hohm, pVT – Second Virial coefficients B(T), viscosity $\eta(T)$, and self-diffusion $\rho D(T)$ of the gases: BF₃, CF₄, SiF₄, CCl₄, SiCl₄, SF₆, MoF₆, WF₆, UF₆, C(CH₃)₄, and Si(CH₃)₄, determined by means of an isotopic temperature-dependent potential, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 31, n° 1, 2002, p. 183-216.

Doi: 10.1063/1.1433462.

[Zar.2] L. Zarkova, U. Hohm, and M. Damyanova, Viscosity and pVT-Second Virial coefficient of binary noble-globular gas and globular-globular gas mixtures, calculated by means of an isotropic temperature-dependent potential, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 32, n° 4, 2003, p. 1591-1705.

Doi: 10.1063/1.1562633.

[Zar.3] L. Zarkova, U. Hohm, and M. Damyanova, Viscosity and pVT-Second Virial coefficient, and diffusion of pure and mixed small alkanes CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂, i-C₅H₁₂, and C(CH₃)₄, calculated by means of an isotopic temperature-dependent potential. I. Pure alkanes, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 35, n° 3, 2006, p. 1331-1364.

Doi: 10.1063/1.2201308.

[Zen] K. Zeng, Z. Huang, B. Liu, L. Liu, D. Jiang, Y. Ren and J. Wang, Combustion characteristics of a direct-injection natural gas engine under various fuel injection timings, *Applied Thermal Engineering*, vol. 26, 2006, p. 806 – 813.

Doi: 10.1016/j.applthermaleng.2005.10.011.

[Živ] O. Živný, Composition and thermodynamic functions of non-ideal plasma, *Eur. Phys. J. D.*, vol. 54, 2009, p.349-367.

Doi:10.1140/epjd/e2009-00089-5.

Annexes

Annexe 1 – Coefficients du viriel et effet des termes correctifs de la pression

Coefficients du viriel

Les coefficients du viriel sont nécessaires pour permettre une meilleure approximation du gaz au fluide réel, notamment pour les basses températures et les hautes pressions. Ils interviennent dans ce travail dans le terme correctif du viriel de la loi de Dalton, de la fonction de partition totale pour le calcul de composition chimique, ainsi que du terme correctif du viriel de la majorité des équations des propriétés thermodynamiques. Plusieurs méthodes peuvent être trouvées dans la littérature pour leurs déterminations [Fun, Gil, Hir.1, Hur, Zar.1]. Dans notre cas, nous avons choisi la formulation utilisant le potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones (12-6). Il représente le type de potentiel intermoléculaire qui permet de tenir compte des interactions entre particules à courte et longue distance. Ainsi, les équations impliquant des grandeurs réduites proposées par Hirschfelder et al [Hir.1] sont utilisées pour le calcul des coefficients du viriel. En se limitant au second et au troisième coefficient, ils s'écrivent respectivement pour un gaz :

$$B(T) = b_0 \cdot B^*(T^*) \quad (\text{A1-1})$$

$$C(T) = b_0^2 \cdot C^*(T^*) \quad (\text{A1-2})$$

avec :

- $B^*(T^*)$ et $C^*(T^*)$ des valeurs réduites du second et du troisième coefficient du viriel, tabulées en fonction de la température réduite T^* dont l'expression est :

$$T^* = \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon} \quad (\text{A1-3})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ε l'énergie maximale d'attraction nommée aussi profondeur maximale du puit de potentiel. Dans la littérature, on retrouve souvent ces grandeurs directement sous la forme $\frac{\varepsilon}{k_B}$.

- b_0 correspond au potentiel de sphère dure donné par :

$$b_0 = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot \sigma^3 \quad (\text{A1-4})$$

où σ représente la distance à laquelle le potentiel de Lennard-Jones s'annule.

Pour un mélange de gaz, le second et le troisième coefficient du viriel utilisant les potentiels de Lennard-Jones peuvent être évaluées comme suit :

$$B_{ij}(T) = b_{0,ij} \cdot B^*(T_{ij}^*) \quad (\text{A1-5})$$

$$C_{ijk}(T) = [C_{ijk}(T)]_{S.W.} \cdot [A(T_i^*) \cdot A(T_j^*) \cdot A(T_k^*)] \quad (A1-6)$$

avec :

- $b_{0ij} = \frac{1}{8} \cdot \left[b_{0i}^{1/3} + b_{0j}^{1/3} \right]^3$: le paramètre d'interaction du mélange.
- $T_{ij}^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{ij}}$: la température réduite du mélange avec $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j)^{1/2}$.
- $[C_{ijk}(T)]_{S.W.}$: le troisième coefficient du viriel à partir du potentiel de puits carré [Hir.1].
- $A(T_i^*), A(T_j^*), A(T_k^*)$: des valeurs tabulées en fonction de la température réduite [Hir.1].

Dans le cas où $i=j=k$, on a : $C_{iii}(T) = [C_{iii}(T)]_{S.W.} \cdot [A(T_i^*)]^3 = C_i(T) = b_0^2 \cdot C^*(T^*)$.

Il est important de noter que le jeu des paramètres du potentiel de Lennard-Jones (σ et $\frac{\varepsilon}{k_B}$) disponibles dans la littérature ne sont généralement légitimes que pour une pression donnée. D'après étude que nous avons réalisée, l'utilisation des coefficients du viriel obtenus avec des valeurs de σ et $\frac{\varepsilon}{k_B}$ non adaptées à la pression de calcul dans la composition chimique, influence surtout la densité de masse qui sera déduite. Cela a été par exemple observé pour le cas du SF₆. Afin de s'affranchir de ce problème, un code a été développé au sein de l'équipe AEPPT pour trouver le couple optimal des valeurs de ces données quelle que soit la pression. Ce code utilise la minimisation d'une fonction cout basée sur un algorithme génétique réel [Bal]. Pour données d'entrée, il nécessite des mesures expérimentales de la densité de masse, ou bien des valeurs réduites des coefficients du viriel. Mais si ces données ne sont pas disponibles, la formulation empirique définie par Stiel et al [Sti], à condition que l'on ne se situe pas proche de la pression critique est un bon compromis pour déterminer les paramètres du potentiel de Lennard-Jones. Toutefois, pour certains gaz tels que l'air pur et le mélange air-CH₄ dont la température critique se trouve inférieure à 300K, l'effet des paramètres de Lennard-Jones sur la densité de masse est très léger en dessous d'une pression de 300bars. Ce qui nous permet d'utiliser les valeurs présentes dans la littérature, montrées dans le tableau suivant :

Tableau Annexe 1.1 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones (12-6)

Gaz	σ [Å]	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ [K]	Références
Air	3.62	102	[Hir.1]
CH ₄	3.817	148.2	[Hir.1]

Effet des termes correctifs de la pression

Les termes correctifs de Debye-Hückel et du viriel sont considérés dans l'équation de Dalton afin d'assimiler le gaz au fluide réel. Leur effet sur les propriétés du plasma dépend de la nature du gaz, ainsi que de la gamme de température et de la valeur de pression d'étude. Sur la figure Annexe 1.1, les évolutions de la pression corrigée par rapport à celle de la consigne de 100bars (Trais pointillés), pour le cas du mélange air-méthane à la stœchiométrie, et de l'air pur sont présentés. Nous pouvons remarquer l'influence de la correction de Debye-Hückel qui intervient à haute température ($T > 10\,000\text{K}$), et celle du viriel à basse température en prenant l'allure du potentiel de Lennard-Jones (12-6). Pour les deux gaz plasmagènes, la correction maximale relevée sur la pression imposée est d'environ 4%. Toutefois ces deux corrections ont été considérées dans l'ensemble des travaux. Une étude avec ou sans prise en compte de ces corrections montre une faible répercussion sur la composition chimique et les propriétés thermodynamiques de ces plasmas.

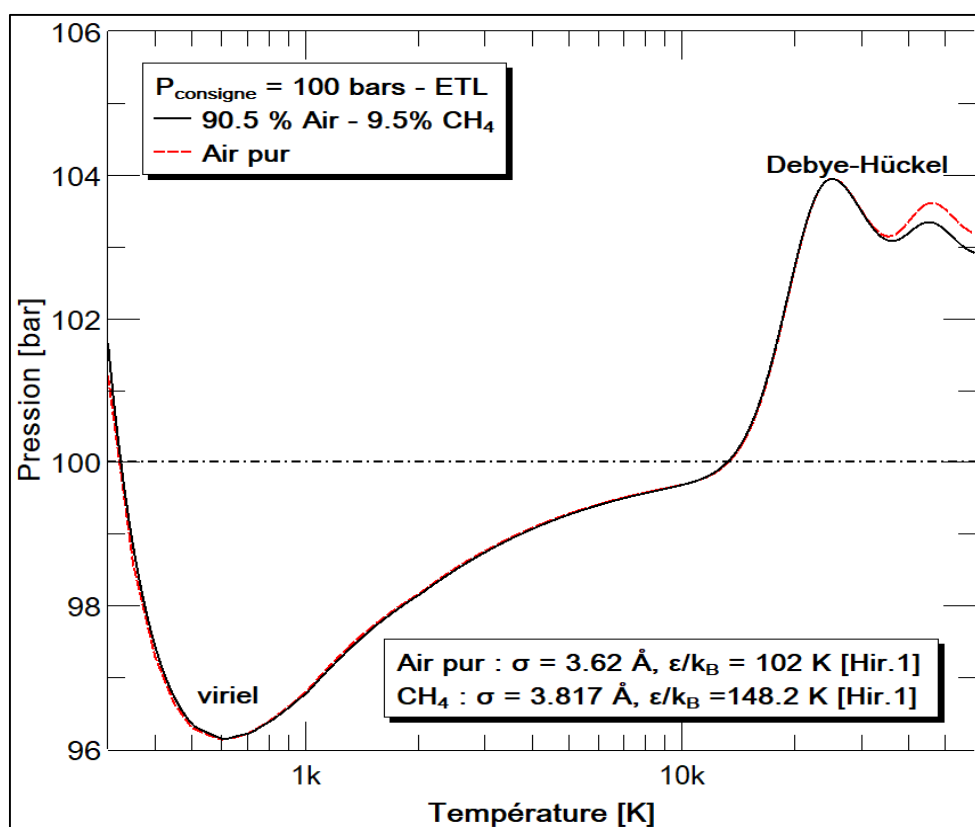


Figure Annexe 1.1: Effets des termes correctifs de Debye-Hückel et du viriel sur une pression de consigne de 100bars pour le cas du mélange air- CH_4 et de l'air.

Annexe 2 – Schéma cinétique du mélange air-CH₄

Le tableau Annexe 2.1 présente les espèces considérées dans le schéma cinétique du mélange air-méthane de richesse égale à 1 considéré dans ce travail. Les tableaux Annexe 2.2 à Annexe 2.15 représentent les réactions chimiques élémentaires constituant le schéma cinétique.

Tableau Annexe 2.1 : Espèces chimiques considérées dans le schéma cinétique du mélange air-CH₄ de richesse égale à 1.

Atomes et électrons	N, N ⁺ , O, O ⁺ , C, C ⁺ , H, H ⁺ , Ar, Ar ⁺ , e ⁻ .
Molécules diatomiques	N ₂ , N ₂ ⁺ , NO, NO ⁺ , NH, CN, O ₂ , OH, C ₂ , CO, CO ⁺ , CH, H ₂ .
Molécules polyatomiques	N ₂ O, CNO, CO ₂ , HO ₂ , NO ₂ , CHN, CHO, H ₂ O, H ₂ O ₂ , HNO, NH ₂ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ .

Tableau Annexe 2.2 : Taux direct pour les réactions impliquant l'azote.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction cm ³ .s ⁻¹
1	N ₂ + N → N + N + N	[Teu.1]	1.18×10 ⁻⁰⁷ .exp(-113200/T).(1-exp(-3354/T))
2	N + e → N ⁺ + e + e	[Teu.2]	exp(-60.8+5.84×10 ⁻³ .T-3.6×10 ⁻⁷ .T ² +1.04×10 ⁻¹¹ .T ³ -1.15×10 ⁻¹⁶ .T ⁴)
3	N ₂ ⁺ + e → N + N	[Teu.1]	4.48×10 ⁻⁶ .T ^{-0.5}

Tableau Annexe 2.3 : Taux direct pour les réactions impliquant l'azote et le carbone.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction cm ³ .s ⁻¹
4	CN + CN → C ₂ + N ₂	[Nis]	2.66×10 ⁻⁹ .exp(-21649/T)
5	N + CN → C + N ₂	[Nis]	6.56×10 ⁻¹¹

Tableau Annexe 2.4 : Taux direct pour les réactions impliquant l'azote et l'hydrogène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction cm ³ .s ⁻¹
6	N + NH → N ₂ + H	[Nis]	1.067×10 ⁻¹² .T ^{0.51} .exp(-9.62/T)
7	NH ₂ + H → NH + H ₂	[Nis]	1.885×10 ⁻¹ .T ^{-2.5} .exp(-8748.6/T)
8	H + NH → H ₂ + N	[Ann]	5.313×10 ⁻¹¹

Tableau Annexe 2.5 : Taux direct pour les réactions impliquant l'azote et l'oxygène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$
9	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	[Teu.1]	$2.50 \times 10^{-15} \cdot T \cdot \exp(-19500/T)$
10	$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{NO}$	[Teu.2]	$2.26 \times 10^{-10} \cdot \exp(-38000/T)$
11	$\text{NO}^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{NO}$	[Teu.1]	$1.66 \times 10^{-5} \cdot T^{-0.93} \cdot \exp(-61000/T)$
12	$\text{NO}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{NO}$	[Teu.1]	$6.03 \times 10^{-9} \cdot T^{0.6} \cdot \exp(-50800/T)$
13	$\text{O}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N} + \text{N}_2$	[Kos]	$5.40 \times 10^{-24} \cdot T^{-2}$
14	$\text{N}^+ + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2$	[Kos]	1.00×10^{-29}
15	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{O}$	[Teu.1]	$2.02 \times 10^{-7} \cdot \exp(-7.55 \times 10^4/T) \cdot (1 - \exp(-2.7 \times 10^3/T))$
16	$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{N}$	[Teu.1]	$2.02 \times 10^{-7} \cdot \exp(-7.55 \times 10^4/T) \cdot (1 - \exp(-2.7 \times 10^3/T))$
17	$\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	[Teu.1]	$8.88 \times 10^{-19} \cdot T^2$
18	$\text{NO}^+ + \text{e} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	[Teu.1]	$4.99 \times 10^{-6} \cdot T^{-0.5} \cdot (1 - \exp(-3420/T))$
19	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	[Ann]	$4.815 \times 10^{-11} \cdot \exp(-11650.729/T)$
20	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	[Nis]	$6.476 \times 10^{-12} \cdot \exp(120.78/T)$
21	$\text{NO}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{NO}$	[Teu.1]	$2.037 \times 10^{-10} \cdot T^{0.17}$
22	$\text{N}_2^+ + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	[Teu.1]	$1.66 \times 10^{-11} \cdot T^{0.2} - 3.51 \times 10^{-13} \cdot T^{0.41}$

Tableau Annexe 2.6 : Taux direct pour les réactions impliquant l'azote, le carbone et l'oxygène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$
23	$\text{CNO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	[Nis]	$9.65 \times 10^{-6} \cdot T^{-1.97} \cdot \exp(-560.46/T)$
24	$\text{O} + \text{CO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	[Teu.2]	$6.60 \times 10^{-33} \cdot \exp(-2173/T)$
25	$\text{N} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$	[Nis]	$3.20 \times 10^{-13} \cdot \exp(-1707.86/T)$
26	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{O}$	[Nis]	$1.20 \times 10^{-11} \cdot \exp(210/T)$
27	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$	[Bau.2]	$1.20 \times 10^{-11} \cdot \exp(210/T)$
28	$\text{CNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$	[Nis]	$1.064 \times 10^{-7} \cdot T^{-1.34} \cdot \exp(-359.61/T)$
29	$\text{N}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{N}$	[Teu.2]	4.90×10^{-10}
30	$\text{N}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{NO}$	[Teu.2]	2.50×10^{-10}
31	$\text{CO}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{CO}$	[Teu.2]	3.30×10^{-10}

Tableau Annexe 2.7 : Taux direct pour les réactions impliquant l'azote, l'oxygène et l'hydrogène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
32	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	[Nis]	$1.21 \times 10^{-10} \cdot \exp(-563.663/T)$
33	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[Nis]	$1.99 \times 10^{-7} \cdot T^{-1.61} \cdot \exp(-150.34/T)$
34	$\text{N}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}$	[Teu.2]	3.40×10^{-10}
35	$\text{N}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2$	[Teu.2]	4.00×10^{-10}
36	$\text{HNO} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	[Nis]	5.99×10^{-11}
37	$\text{NH} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$	[Nis]	3.32×10^{-11}
38	$\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2$	[Nis]	$3.32 \times 10^{-11} \cdot \exp(-6970.3/T)$
39	$\text{HNO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	[Ann]	$1.494 \times 10^{-12} \cdot T^{0.72} \cdot \exp(-332.15/T)$
40	$\text{HNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	[Ann]	$2.158 \times 10^{-17} \cdot T^{1.9} \cdot \exp(478.1/T)$
41	H_2O	[Nis]	7.47×10^{-11}
42	$\text{NH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HNO}$	[Nis]	$1.494 \times 10^{-16} \cdot T^{1.5} \cdot \exp(231.5/T)$
43	$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	[Nis]	$7.300 \times 10^{-10} \cdot \exp(-9501.761/T)$
44	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	[Nis]	$4.136 \times 10^{-8} \cdot T^{-1.03} \cdot \exp(-419.75/T)$
45	$\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	[Nis]	$3.856 \times 10^{-14} \cdot T^{0.58} \cdot \exp(-720.43/T)$
46	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	[Nis]	$2.191 \times 10^{-10} \cdot \exp(-181.177/T)$
47	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	[Nis]	$1.69 \times 10^{-11} \cdot \exp(-2999.589/T)$
48	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	[Nis]	$1.063 \times 10^{-11} \cdot T^{0.1} \cdot \exp(-10699.41/T)$
49	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NH} + \text{O}$	[Nis]	$1.885 \times 10^{-1} \cdot T^{-2.5} \cdot \exp(-8748.6/T)$

Tableau Annexe 2.8 : Taux direct pour les réactions impliquant l'oxygène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
50	$\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{O}^+ + \text{e} + \text{e}$	[Teu.2]	$\exp(-55.8 + 4.8 \times 10^{-2} \cdot T - 2.87 \times 10^{-7} \cdot T^{2+} + 8.24 \times 10^{-12} \cdot T^3 - 9.25 \times 10^{-17} \cdot T^4)$
51	$\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{e}$	[Teu.3]	$5.76 \times 10^{-22} \cdot T^{3.52} \cdot \exp(-59369.8/T)$

Tableau Annexe 2.9 : Taux direct pour les réactions impliquant le carbone et l'oxygène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
52	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	[Nis]	$9.631 \times 10^{-11} \cdot \exp(-289.884/T)$
53	$\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	[Nis]	$2.50 \times 10^{-10} \cdot \exp(-30000/T)$
54	$\text{O}_2 + \text{C}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	[Nis]	$1.000 \times 10^{-11} \cdot \exp(-381.264/T)$
55	$\text{CO}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{CO}$	[Teu.1]	1.40×10^{-10}

Tableau Annexe 2.10 : Taux direct pour les réactions impliquant l'hydrogène et l'oxygène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
56	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	[Nis]	$3.39 \times 10^{-16} \cdot T^{1.52} \cdot \exp(-1740.33/T)$
57	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	[Nis]	$8.13 \times 10^{-21} \cdot T^{2.8} \cdot \exp(-1950/T)$
58	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	[Nis]	$5.94 \times 10^{-20} \cdot T^{2.4} \cdot \exp(-1059.598/T)$
59	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	[Nis]	$3.65 \times 10^{-13} \cdot T^{0.88} \cdot \exp(-32.47/T)$
60	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	[Nis]	$1.11 \times 10^{-16} \cdot T^{1.77} \cdot \exp(286.24/T)$
61	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	[Nis]	$4.81 \times 10^{-11} \cdot \exp(-251.63/T)$
62	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	[Ann]	$6.97 \times 10^{-10} \cdot \exp(-6039.255/T)$
63	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	[Nis]	$1.620 \times 10^{-10} \cdot \exp(-7470.107/T)$
64	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[Nis]	$2.910 \times 10^{-12} \cdot \exp(-159.96/T)$

Tableau Annexe 2.11 : Taux direct pour les réactions impliquant le carbone, l'oxygène et l'hydrogène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
65	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	[Nis]	8.30×10^{-11}
66	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	[Nis]	6.64×10^{-11}
67	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	[Ann]	1.328×10^{-10}
68	$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	[Nis]	1.50×10^{-10}
69	$\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	[Nis]	1.69×10^{-10}
70	$\text{O} + \text{CH} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$	[Nis]	$1.50 \times 10^{-11} \cdot T^{0.2} \cdot \exp(-150/T)$
71	$\text{O} + \text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{OH}$	[Nis]	$2.52 \times 10^{-11} \cdot \exp(-2380.18/T)$
72	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	[Nis]	$1.14 \times 10^{-15} \cdot T^{1.56} \cdot \exp(-4269.66/T)$
73	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	[Nis]	$1.68 \times 10^{-18} \cdot T^{2.18} \cdot \exp(-1232/T)$
74	$\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	[Nis]	$2.51 \times 10^{-10} \cdot \exp(-13350.21/T)$
75	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	[Nis]	$1.26 \times 10^{-11} \cdot \exp(-204.462/T)$

Tableau Annexe 2.12 : Taux direct pour les réactions impliquant le carbone, l'azote et l'hydrogène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
76	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CHN} + \text{H}$	[Nis]	$3.201 \times 10^{-20} \cdot T^{2.87} \cdot \exp(-820.256/T)$
77	$\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CHN} + \text{N}$	[Ann]	$4.749 \times 10^{-16} \cdot T^{1.1} \cdot \exp(-10266.733/T)$

Tableau Annexe 2.13 : Taux direct pour les réactions impliquant le carbone et l'hydrogène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
78	$\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	[Nis]	$6.64 \times 10^{-10} \cdot \exp(-11700.081/T)$
79	$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	[Nis]	$7.31 \times 10^{-19} \cdot T^{2.3} \cdot \exp(-3699.573/T)$
80	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	[Mar]	$3.32 \times 10^{-10} \cdot \exp(-7599.39/T)$
81	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	[Nis]	$1.00 \times 10^{-11} \cdot \exp(-899.63/T)$
82	$\text{CH} + \text{C} \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}$	[Mar]	4.15×10^{-10}
83	$\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}$	[Nis]	$1.31 \times 10^{-10} \cdot \exp(-80.58/T)$
84	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	[Nis]	$3.72 \times 10^{-20} \cdot T^3 \cdot \exp(-4410.38/T)$
85	$\text{C} + \text{e} \rightarrow \text{C}^+ + \text{e} + \text{e}$	[Teu.2]	$\exp(-50.12 + 0.00464 \cdot T - 2.93 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 8.72 \times 10^{-12} \cdot T^3 - 9.92 \times 10^{-17} \cdot T^4)$
86	$\text{H} + \text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e} + \text{e}$	[Teu.2]	$\exp(-57.77 + 0.00494 \cdot T - 2.83 \times 10^{-7} \cdot T^2 + 7.63 \times 10^{-12} \cdot T^3 - 8.01 \times 10^{-17} \cdot T^4)$

Tableau Annexe 2.14 : Taux direct pour les réactions impliquant le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
87	$\text{NH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{CO}$	[Ann]	$1.66 \times 10^{-11} \cdot \exp(-7221.942/T)$
88	$\text{CHN} + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{CO}$	[Ann]	$2.650 \times 10^{-22} \cdot T^{2.56} \cdot \exp(-4529.441/T)$
89	$\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHN} + \text{OH}$	[Nis]	$1.328 \times 10^{-11} \cdot \exp(-3754.403/T)$
90	$\text{CHN} + \text{O} \rightarrow \text{CNO} + \text{H}$	[Nis]	$4.490 \times 10^{-15} \cdot T^{1.58} \cdot \exp(-13350.216/T)$
91	$\text{CHN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$	[Nis]	$9.007 \times 10^{-16} \cdot T^{1.21} \cdot \exp(-3.85 \times 10^3/T)$
92	$\text{CHN} + \text{O} \rightarrow \text{CN} + \text{OH}$	[Nis]	$3.530 \times 10^{-15} \cdot T^{1.58} \cdot \exp(-13387.01/T)$
93	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{CHN} + \text{O}$	[Ann]	8.300×10^{-11}

Tableau Annexe 2.15 : Taux pour les réactions impliquant l'argon.

N°	Réaction chimique	Réf.	Coefficient de réaction $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^6.\text{s}^{-1}$
94	$\text{Ar} + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{e} + \text{e}$	[Ann]	$1.23 \times 10^{-13} \cdot T^{1.511} \cdot \exp(-141480/T)$
95	$\text{Ar}^+ + \text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{Ar}$	[Teu.1]	1.2×10^{-11}
96	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Ar}$	[Nis]	$4.148 \times 10^{-29} \cdot T^{1.3}$
97	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{Ar}$	[Teu.1]	$-4.280 \times 10^{-12} + 3.91 \times 10^{-14} \cdot T - 1.59 \times 10^{-18} \cdot T^2 + 2.99 \times 10^{-23} \cdot T^3$

Annexe 3 – Estimation du pas temporel des simulations impliquant la cinétique chimique

Dans cette annexe, nous présentons les fréquences globales de réaction Da [s^{-1}] des espèces du mélange air-CH₄ ($\Phi = 1$) pour une pression de 1bar (Figures Annexe 3.1 à Annexe 3.3) et 5bars (Figures Annexe 3.4 à Annexe 3.6). En inversant ces grandeurs, nous obtenons les temps de relaxation τ des espèces, auxquels le pas optimal d'avancement en temps Δt du modèle faisant intervenir la cinétique chimique peut être estimé. Le pas temporel sera la plus faible valeur de τ de l'ensemble des espèces dans le domaine de calcul, ce qui correspond à la plus prépondérante des fréquences globales des réactions. Toutefois pour l'espèce présentant un Da majoritaire alors que sa densité est faible, nous ignorons son temps de relaxation, et considérons que sa concentration n'a pas évolué. C'est le cas des espèces dont le Da dépasse le trait rouge en pointillé dans chaque figure, qui marque la fréquence de réaction maximale que nous considérons. Suivant les valeurs de la pression, les pas de temps considérés dans nos simulations sont de $\Delta t = 10^{-10}s$ pour $P \approx 1bar$, et $\Delta t = 10^{-11}s$ pour $P = 5bars$.

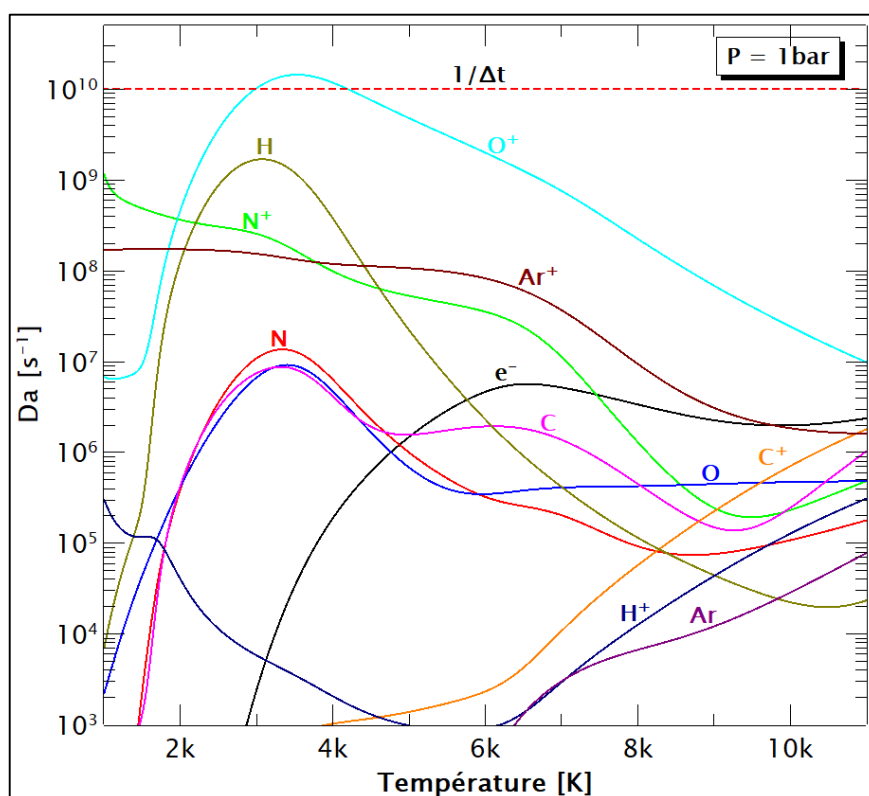


Figure Annexe 3.1: Fréquences globales de réaction Da des espèces atomiques. $P = 1bar$.

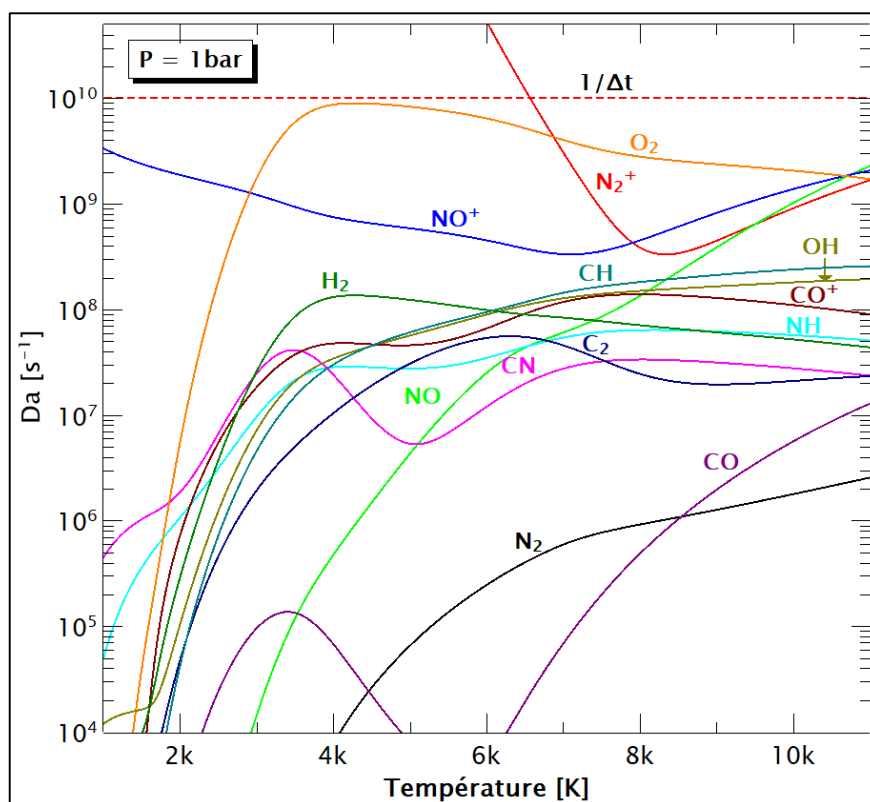


Figure Annexe 3.2 : Fréquences globales de réaction Da des espèces diatomiques. $P = 1\text{ bar}$.

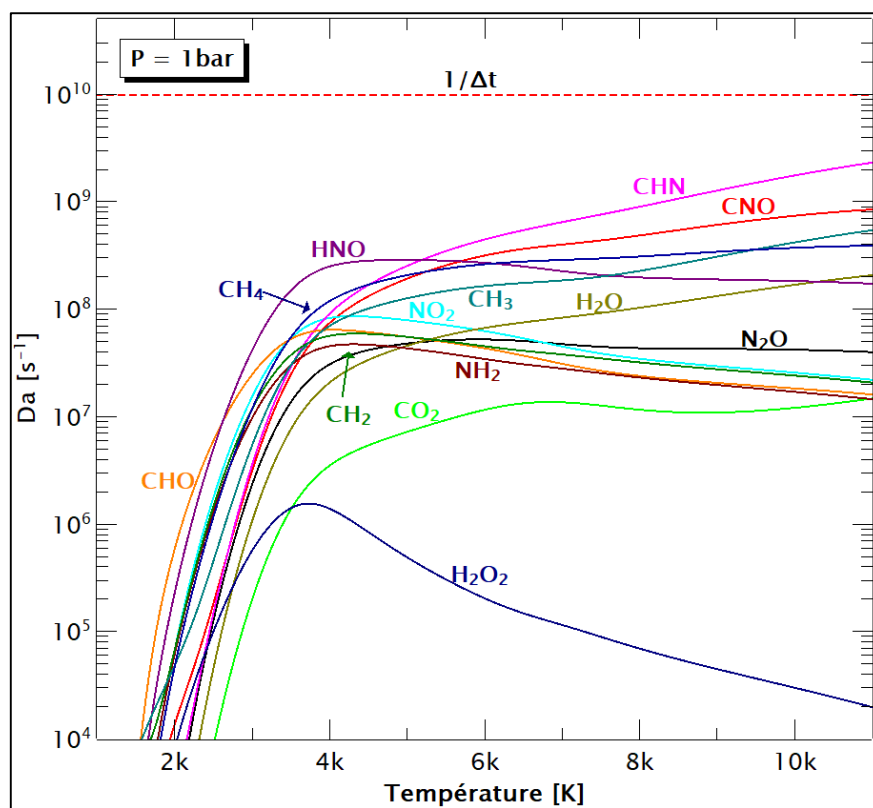


Figure Annexe 3.3 : Fréquences globales de réaction Da des espèces polyatomiques. $P = 1\text{ bar}$.

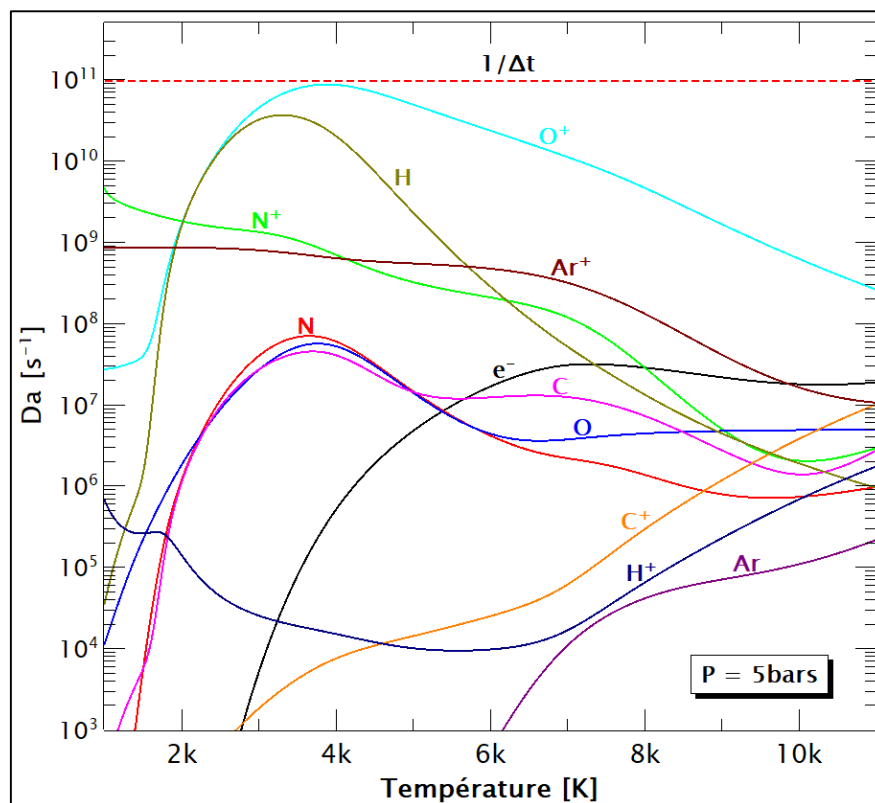


Figure Annexe 3.4 : Fréquences globales de réaction Da des espèces atomiques. $P = 5\text{bars}$.

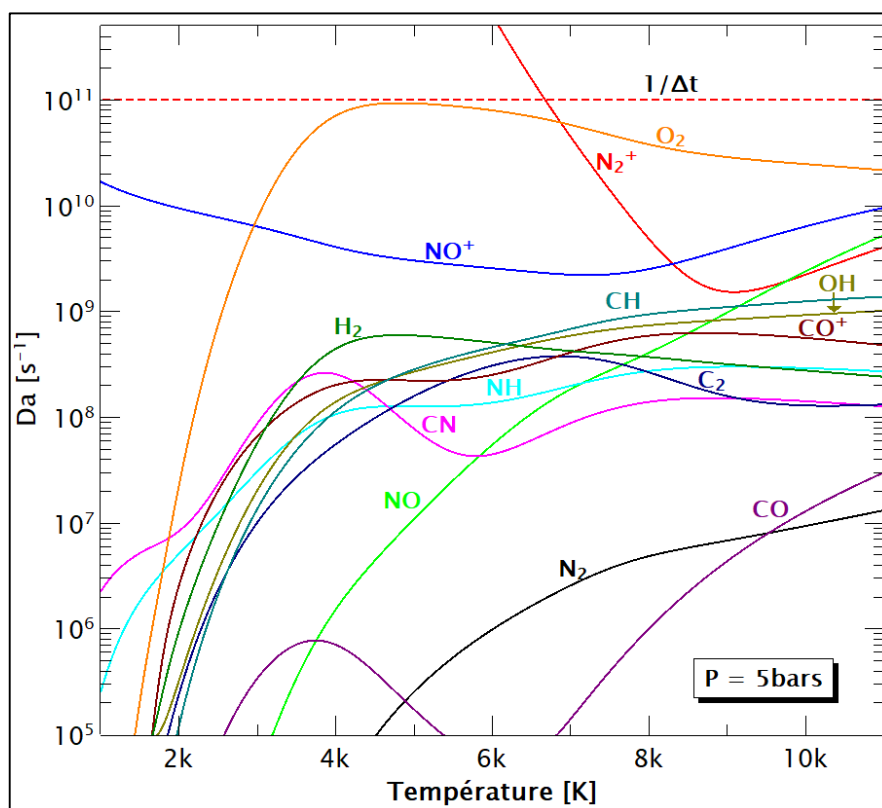


Figure Annexe 3.5 : Fréquences globales de réaction Da des espèces diatomiques. $P = 5\text{bars}$.

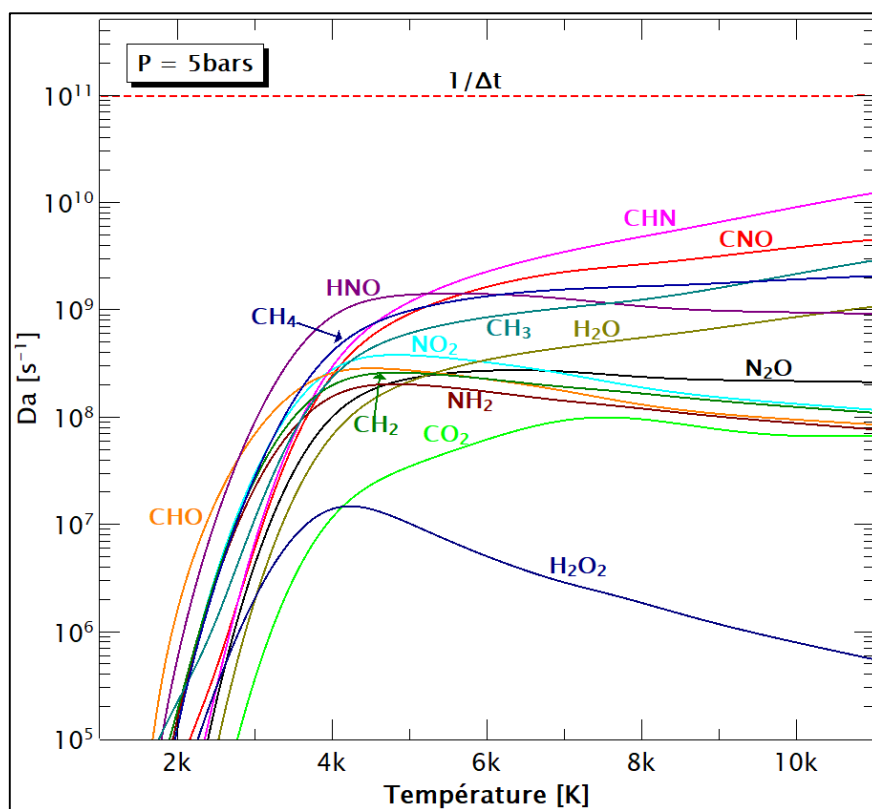


Figure Annexe 3.6 : Fréquences globales de réaction Da des espèces polyatomiques. $P = 5 \text{ bars}$.