

Effet d'un déséquilibre thermique sur les concentrations. Applications à des plasmas obtenus par une torche inductive pour la simulation des conditions de rentrée en atmosphères planétaires.

Damien VACHER¹, Sébastien MENECHIER¹, Frédéric PERISSE¹, Emmanuel DUFFOUR¹, Michel DUDECK^{2,*}

¹Institut Pascal, UMR 6602, CNRS-UBP-IFMA, Clermont Université, 63000 Clermont-Ferrand

²Institut d'Alembert, UMR 9071, Pierre et Marie Curie Université et CNRS, 75252 Paris Cedex

* (auteur correspondant : michel.dudeck@upmc.fr)

Résumé – La concentration électronique dans un gaz en déséquilibre thermique entre les électrons et les espèces lourdes (ions et neutres) est exprimée en utilisant les propriétés du taux de production interne d'entropie. La concentration en électrons a été calculée pour de l'argon et de l'hélium à pression atmosphérique jusqu'à une température électronique de 8000 K. La torche inductive ICP-T64 de l'Institut Pascal fonctionne à pression atmosphérique avec différents gaz pour simuler les conditions de rentrée en atmosphère planétaire. La température d'excitation a été mesurée par spectroscopie d'émission et la densité électronique par effet Stark donnant des informations sur le déséquilibre thermique.

Nomenclature

A	affinité chimique	V	volume
$C_{p,e}$	capacité calorifique molaire des électrons à pression constante	n	densité, m^{-3}
k_B	constante de Boltzmann	<i>Symboles grecs</i>	
$K_p(T)$	constante d'équilibre d'ionisation à la température T	μ_j	potentiel chimique molaire de l'espèce j
$K_p(T, T_e)$	constante d'équilibre d'ionisation avec déséquilibre thermique $T \neq T_e$	ξ_r	degré d'avancement d'un processus réactif r
N_j	nombre de moles du constituant j	<i>Indices et exposants</i>	
p	pression	j	constituant
R	constante des gaz parfaits	e	électrons
S	entropie	n	neutres
T	température des ions et des neutres, K	$+$	ions positifs
T_e	température électronique, K	o	condition de référence
		$*$	état métastable
		r	processus réactif

1. Introduction

Lorsqu'une sonde spatiale d'exploration pénètre à vitesse hypersonique dans l'atmosphère d'une planète (entre 5,68 km/s et 5,83 km/s par exemple pour la sonde Schiaparelli de la mission ExoMars, 201-2018), elle génère une onde de choc de tête lorsque le régime d'écoulement devient continu (nombre de Knudsen K_n très inférieur à l'unité, $K_n =$ libre parcours moyen/dimension caractéristique de la sonde). Cette onde de choc va transformer

l'énergie cinétique en énergie thermique provoquant une élévation de température de plusieurs milliers de degrés Celsius immédiatement après le choc qui va dissocier et ioniser le gaz. Le rayonnement de ce plasma vers la surface de la sonde conduit à un flux énergétique pouvant atteindre $1-20 \text{ MW/m}^2$ et est capable de détruire la sonde. Il est donc essentiel de réaliser des simulations numériques et expérimentales afin de connaître les propriétés du rayonnement et d'optimiser les protections thermiques de la surface de la sonde en tenant compte des flux d'énergie et des effets catalytiques. Plusieurs types de moyens d'essais sont utilisés. Les tubes à choc (Australian National University, Camberra, Australie, Institute of Mechanics of Moscow State University, Russie et projet de tube cinétique à l'Instituto Superior Technico à l'IST de Lisbonne), la soufflerie à rafale F4 de l'ONERA/Toulouse Le Fauga-Mauzac, les plasmatrone à arc (IEPE de la Poznan Technical University à Poznan en Pologne, au Von Karman Institute à Rhodes St-Genèse en Belgique, le moyen d'essai SIROCCO à haut flux du CIRA, Capua en Italie) et les torches inductives radio-fréquences ICP (CORIA de l'Université de Rouen et Institut Pascal de Clermont-Ferrand), l'AEDC range-G à l'Aerospace Testing Alliance à Tullahoma aux Etats-Unis, sont les moyens d'essais les plus couramment utilisés pour étudier les rentrées planétaires [1]. La torche ICP-T64 de l'Institut Pascal fonctionne à pression atmosphérique ou à pression réduite et est utilisée avec des mélanges N_2/O_2 (80%-20%) pour l'étude des rentrées en atmosphère terrestre, CO_2-N_2 (97%-3%) pour l'atmosphère martienne et de l'hélium pour l'atmosphère de Jupiter. A pression atmosphérique et dans la zone centrale de la décharge, le plasma obtenu est en déséquilibre thermique mais en équilibre d'ionisation.

L'équilibre d'ionisation d'un gaz atomique est calculé dans le cas d'un déséquilibre entre les températures cinétiques des électrons et des espèces lourdes (les neutres et les ions étant en équilibre thermique). Une ionisation simple et une excitation des atomes sont considérées. Les densités en électrons, neutres, métastables et ions sont calculables en fonction de la pression et des différentes températures. Cette méthode thermodynamique s'applique à n'importe quel mélange gazeux, mais le calcul de la composition est plus ou moins complexe en fonction du nombre de constituants présents dans les conditions d'équilibre thermodynamique. La méthode est présentée pour un plasma d'azote et une application numérique est détaillée pour les cas simples des plasmas d'argon et d'hélium à pression atmosphérique dans les conditions de température de la torche ICP-T64. L'étude sur l'argon est préliminaire sur toutes les installations expérimentales en raison de son faible coût et de par son faible potentiel d'ionisation permettant d'obtenir facilement un plasma. Cependant l'argon est peu présent dans les atmosphères planétaires (les concentrations les plus importantes sont pour : Mars : 1,93%, Terre : 0,93%, Vénus : 70 ppm). L'étude avec de l'hélium est une première étape pour l'analyse des plasmas de rentrée dans l'atmosphère de la planète Jupiter constituée principalement d'hydrogène ($\approx 86\%$) et d'hélium ($\approx 13\%$).

La composition d'équilibre peut être obtenue par d'autres méthodes comme celle de la minimisation du potentiel thermodynamique G ou bien celle utilisant la recherche de l'équilibre par une évolution temporelle ce qui implique de connaître les vitesses de réaction des processus introduits.

2. Equilibre d'ionisation en présence d'un déséquilibre thermique

Un milieu en déséquilibre thermique est décrit comme un ensemble de sous-systèmes interagissant entre eux et en déséquilibre mutuel. Les expressions des variations des énergies

internes δU_j de chaque sous-système pendant un intervalle de temps élémentaire écrites sous la forme $\delta U_j = T_j \delta S_j - p_j \delta V + \mu_j \delta N_j + \dots$ permettent d'en déduire l'expression de la variation d'entropie, puis en utilisant le bilan d'énergie de chaque sous-système, celle de la variation interne d'entropie $\frac{\circ}{\delta_i S} = \frac{1}{T} \sum A_r \dot{\xi}_r$ où A_r est l'affinité chimique qui dépend des deux températures T_e, T , des potentiels chimiques molaires μ_j et des processus réactifs r dont le degré d'avancement par unité de temps est noté $\dot{\xi}_r$. Un équilibre chimique sera alors caractérisé par des degrés d'avancement nuls (termes de flux thermodynamique) et par des affinités chimiques nulles (termes de force thermodynamique) conduisant à un taux de production d'entropie nul. Les conditions d'affinités nulles conduisent à un système d'équations permettant de déduire les concentrations d'équilibre des différents constituants pour une pression et des températures fixées et donc pour un déséquilibre thermique donné.

Dans le cas d'un plasma d'azote, le taux de production d'entropie interne est comme suit, si on considère la dissociation de l'azote moléculaire et les réactions de formation des ions atomiques et moléculaires obtenus à partir des espèces de base choisies (N_2, e) dans la table thermodynamique utilisée (table NIST-JANAF [2]),

$$\frac{\circ}{\delta_i S} = \sum_{r=1}^3 \frac{A_r \dot{\xi}_r}{T} = \frac{1}{T} (2\mu_{N_2} - \mu_{N_2}) \dot{\xi}_1 + \frac{1}{T} (\mu_{N_2} - \mu_{N_2^+} - \frac{T}{T_e} \mu_e) \dot{\xi}_2 + \frac{1}{T} (\frac{1}{2} \mu_{N_2} - \mu_{N_2^+} - \frac{T}{T_e} \mu_e) \dot{\xi}_3$$

avec $\mu_{N_2}(T, p_{N_2}), \mu_N(T, p_N), \mu_{N_2^+}(T, p_{N_2^+}), \mu_{N^+}(T, p_{N^+}), \mu_e(T_e, p_e)$. Après avoir écrit chaque

potentiel chimique molaire sous la forme $\mu_j(T_j, p_j) = \mu_j^0(T_j) + RT_j \ln \frac{p_j}{p_0}$, les équations d'état

avec $p_j = n_j k T_j$, la pression totale en fonction des pressions partielles et la condition d'électro-neutralité, on obtient un système non linéaire d'équations permettant de calculer les concentrations volumiques des différents constituants ($n_{N_2}, n_N, n_{N_2^+}, n_{N^+}, n_e$). La cinétique de dissociation et de l'ionisation de l'azote à deux températures ($T, T_e = T_v =$ température de vibration) a été étudiée dans [3].

Dans le cas d'un gaz monoatomique, l'affinité en présence d'un déséquilibre thermique est $A = \mu_n - \mu_+ - \frac{T}{T_e} \mu_e$ (neutre : n , ion : $+$, électron : e) en admettant un déséquilibre entre les

températures cinétiques T_e et T où T_e est la température des électrons et T la température commune des neutres et des ions. On considérera seulement une ionisation simple (ion seulement une fois chargé) puisque les énergies d'ionisation sont respectivement de 15,76 eV et de 24,56 eV pour l'argon et l'hélium. Un modèle de gaz parfait est utilisé pour chaque espèce et la condition de neutralité électrique impliquant une concentration électronique n_e égale à celle des ions n_+ ($n_e = n_+$) est admise. L'étude ne correspond donc pas à la zone d'une torche inductive située à proximité de la paroi interne où le champ électrique radial conduit à une séparation des charges comme pour les gaines de potentiel au voisinage des surfaces polarisées électriquement. En introduisant dans la condition d'équilibre (affinité chimique nulle) la constante d'équilibre $K_p(T)$ à la température des neutres et des ions qui s'exprime en fonction des pressions partielles des espèces en présence, la concentration électronique vérifie la relation :

$$n_e^2 + (1 + \frac{T_e}{T}) \cdot \frac{p_0}{k_B T_e} K_p(T, T_e) \cdot n_e - \frac{p_0}{k_B T_e} \cdot \frac{p}{k_B T} K_p(T, T_e) = 0 \quad (1)$$

où n_e est le nombre d'électrons par unité de volume, p est la pression totale du gaz, k_B est la constante de Boltzmann et où la constante d'équilibre $K_p(T, T_e)$ qui dépend des deux températures T et T_e est définie par,

$$K_p(T, T_e) = K_p(T) e^{\frac{C_{p,e}}{R} \left[\frac{T_0}{T_e} - \frac{T_0}{T} + \ln \frac{T_e}{T} \right]} \quad (2)$$

avec p_0 la pression de référence introduite dans la définition de la constante d'équilibre ($p_0 = 0,1 \text{ MPa}$), T_0 la température de référence ($T_0 = 273,15 \text{ K}$), $C_{p,e}$ la capacité calorifique molaire des électrons et R la constante des gaz parfaits. L'ionisation étant représentée par collision électronique $A + e \leftrightarrow A^+ + 2e$, les vitesses spécifiques de réaction sont fonctions de T, T_e . Dans le cas d'un équilibre thermique complet avec $T = T_e$, la fonction $K_p(T, T_e)$ s'identifie avec la constante d'équilibre à la température T . On retrouve alors la relation habituelle vérifiée par la densité électronique, soit,

$$n_e^2 + 2 \left(\frac{P_0}{k_B T} \right) \cdot K_p(T) \cdot n_e - \left(\frac{P_0}{k_B T} \right) \cdot \frac{P}{k_B T} \cdot K_p(T) = 0 \quad (3)$$

En présence d'un déséquilibre thermique, la fraction molaire électronique X_e se déduit ensuite de la densité électronique n_e par la relation $X_e = \frac{n_e}{n} = \frac{n_e k_B T}{p - n_e k_B (T_e - T)}$ où n

représente le nombre total de particules par unité de volume et qui donne l'expression habituelle $p_e = X_e p$ dans le cas d'un équilibre thermique pour lequel X_e vérifie l'équation

$$\text{simple suivante : } X_e^2 + 2 \frac{P_0}{p} K_p(T) X_e - \frac{P_0}{p} K_p(T) = 0 .$$

3. Equilibre d'ionisation avec déséquilibre thermique – application à l'argon et à l'hélium

Pour un équilibre complet qui servira de référence, impliquant à la fois l'équilibre d'ionisation et l'équilibre thermique à la pression de 1 atm, les évolutions de la concentration et de la fraction molaire électroniques ont été calculées en utilisant les données des tables thermodynamiques JANAF [2] qui sont limitées à une température de 6000 K. Les résultats sont présentés sur la figure 1 pour de l'argon et de l'hélium. La faible ionisation de l'hélium comparée à celle de l'argon est due à l'écart de 8,80 eV entre les potentiels de première ionisation. A la température d'équilibre de 6000 K, la densité électronique est de $2,91 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ pour l'argon et seulement de $3,47 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ pour l'hélium.

Pour une température de 6000 K, la fraction molaire électronique de l'argon est de l'ordre de 10^{-5} alors qu'elle n'est que d'environ 10^{-9} pour de l'hélium. Les fractions molaires en ions et neutres se déduisent par les relations $X_+ = X_e$ et $X_n = 1 - 2 X_e$

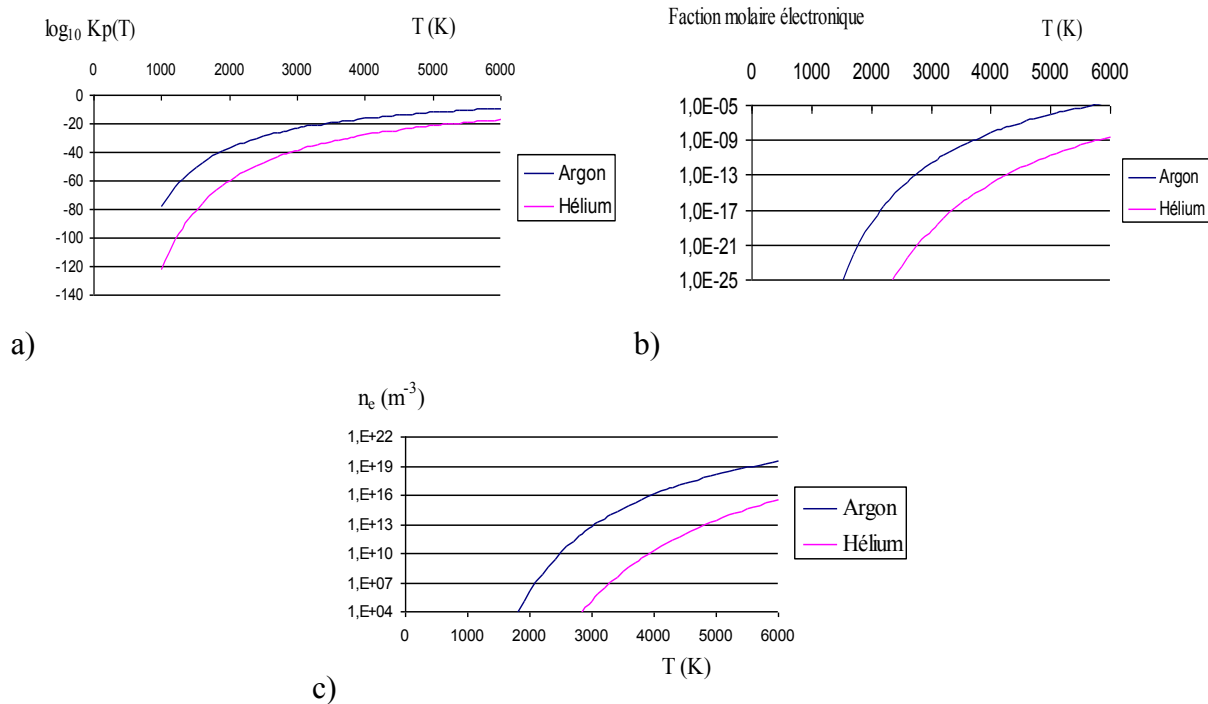


Figure 1 : Propriétés de l'équilibre complet d'ionisation en fonction de la température pour de l'argon et de l'hélium ($p = 1 \text{ atm}$). a) Constante d'équilibre d'ionisation [2], b) Fraction molaire électronique et c) Densité électronique (m^{-3}).

Pour une température de 6000 K, la fraction molaire électronique de l'argon est de l'ordre de 10^{-5} alors qu'elle n'est que d'environ 10^{-9} pour de l'hélium. Les fractions molaires en ions et neutres se déduisent par les relations $X_+ = X_e$ et $X_n = 1 - 2 X_e$.

En présence d'un déséquilibre thermique ($T_e \neq T$), la densité électronique est obtenue à partir de la relation (1) avec $C_{p,e} = 5/2 R$. La figure 2.a montre l'évolution de la densité électronique dans le cas de l'argon pour une température des ions et des neutres de 3000 K. La densité en électrons augmente avec la température électronique et passe de $5,67 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$ pour $T_e = 3000 \text{ K}$ à $1,10 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ pour une température T_e de 8000 K. Pour une température T de 3500 K, la densité électronique passe de $4,63 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ pour $T_e = 3500 \text{ K}$ à $8,15 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ pour une température T_e de 8000 K.

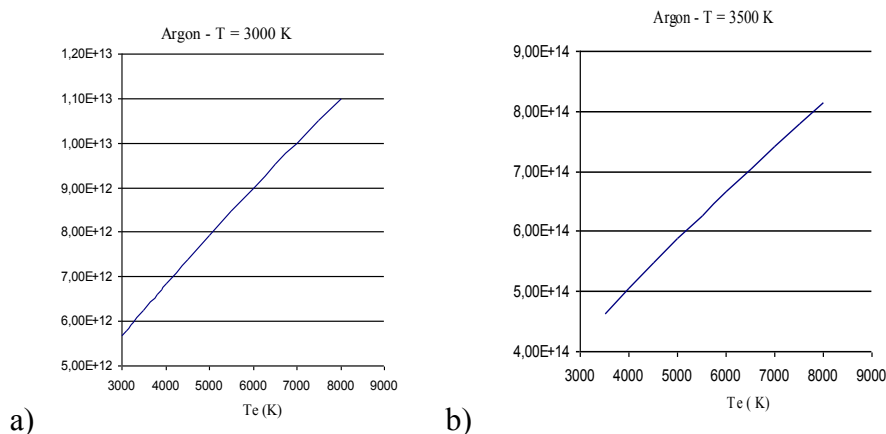


Figure 2 : Densité électronique dans de l'argon. a) pour $T = 3000 \text{ K}$ avec T_e comprise entre 3000 K et 8000 K, b) pour $T = 3500 \text{ K}$ avec T_e comprise entre 3500 K et 8000 K.

On notera que la méthode présentée utilisant les valeurs de la constante d'équilibre d'ionisation, bien que limitée à une température de 6000 K dans les tables JANAF, permet d'obtenir les densités électroniques à une température plus élevée.

La densité électronique a été calculée pour de l'hélium à partir de la relation (1) pour une pression p de 1 atm et une température T de 3000 K et de 3500 K. L'évolution de cette densité est présentée sur la figure 3. Quelle que soit la température électronique, on retrouve une faible densité électronique dans l'hélium en comparaison avec celle obtenue dans les mêmes conditions avec de l'argon.

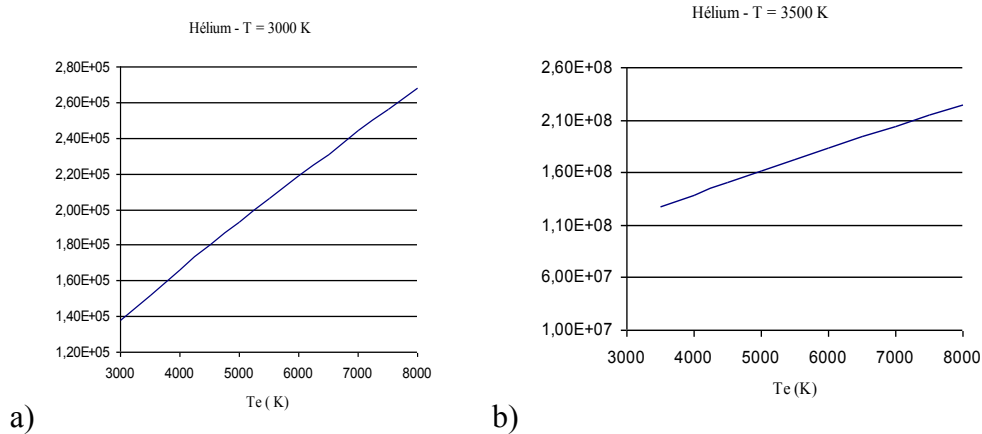


Figure 3 : Densité électronique dans de l'hélium a) pour $T = 3000$ K avec T_e comprise entre 3000 K et 8000 K, b) pour $T = 3500$ K avec T_e comprise entre 3500 K et 8000 K.

Pour une température T constante, on notera dans les conditions du calcul, l'effet linéaire de la température électronique T_e sur la densité en électrons. Dans les conditions des calculs présentés pour l'argon et l'hélium, la densité électronique se calcule sans difficulté pour différentes valeurs de la pression p du gaz et de la température T des neutres et des ions. En effet, la pression autour d'une sonde d'exploration va dépendre de sa vitesse d'entrée, de la composition de l'atmosphère et de la pression atmosphérique.

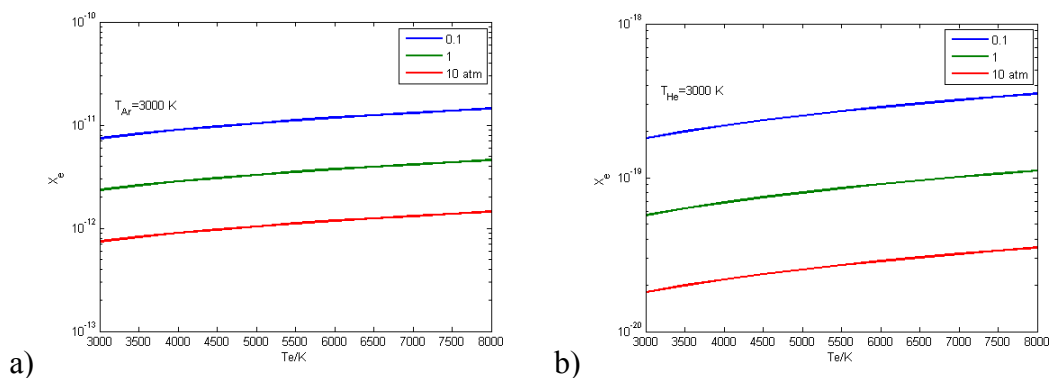


Figure 4 : Degré d'ionisation en fonction de la température électronique pour une température de gaz de 3000 K a) Argon, b) Hélium

Les figures 4 a) et 4 b) représentent respectivement pour l'argon et l'hélium le degré d'ionisation X_e pour une température de gaz de 3000 K en fonction de la pression p et de la température électronique T_e . Pour de l'argon, la fraction molaire électronique X_e pour $T = 3000$ K, $T_e = 6000$ K est de $1,2 \cdot 10^{-11}$, $3,7 \cdot 10^{-12}$, $1,2 \cdot 10^{-12}$ pour une pression totale p respectivement de 0,1, 1 et 10 atm. Pour de l'hélium et dans les mêmes conditions de

températures T , T_e et de pression p , la fraction molaire électronique X_e est respectivement de $2,8 \cdot 10^{-19}$, $9,1 \cdot 10^{-20}$ et $2,8 \cdot 10^{-20}$. Dans les conditions présentées et pour des températures constantes, la densité électronique varie en $p^{1/2}$ la fraction électronique en $p^{-1/2}$.

4. Torche inductive ICP-T64

La torche ICP-T64 [4] de l'Institut Pascal de Clermont-Université, opérant avec une puissance injectée réglable entre 0,5 et 3,5 kW, une fréquence de 64 MHz et utilisant 7 spires en Inconel refroidies par eau, génère un plasma confiné dans un tube en quartz. La figure 4 reporte un plasma d'hélium (gauche) et un plasma d'argon (droite) obtenus dans la torche ICP-T64. Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau n°1.

	<i>Puissance</i>	<i>Débit</i>	<i>Pression</i>
	kW	L.mn ⁻¹	bar
Argon	2,4	15	1
Hélium	1,8	25	1

Tableau 1 : Conditions opératoires

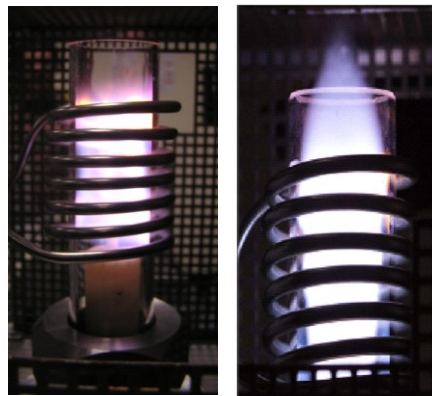


Figure 4 : Torche à plasma à couplage inductif (ICP-T64) de l'Institut Pascal.

Par spectrométrie d'émission optique, les températures d'excitation atomiques T_{exc} des deux plasmas précédemment nommés ont été déterminées.

Pour le plasma d'argon, la température d'excitation atomique, assimilable à la température des espèces lourdes, a été calculée à partir du couple de raies atomiques ArI 687 nm/ArI 696nm [5]. En utilisant à la fois la méthode relative et celle absolue en termes d'intensités lumineuses, une température T_{exc} de l'ordre de 7000-7500 K a été obtenue. La température électronique a été estimée autour de 8000 K et la densité électronique, basée sur la considération de l'élargissement Stark, égale à $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ces dernières valeurs sont en accord avec les valeurs obtenues sur la figure 2c conduisant ainsi à confirmer que le plasma d'argon fonctionnant à pression atmosphérique peut être considéré à l'équilibre thermique.

Pour le plasma d'hélium, l'analyse expérimentale est complexe et seule la température d'excitation atomique a pu être ici estimée [6] à partir de la méthode de la droite de Boltzmann. Une température de l'ordre de 2900 K, avec une incertitude non négligeable, a été obtenue. L'élargissement Stark ayant été démontré comme tendant vers 0 lors de la campagne de mesures expérimentales, une estimation de la densité électronique n'a pu être réalisée et

doit constituer une prochaine étape. Ainsi, par ce biais, et en comparant avec les valeurs théoriques reportées sur la figure 4, il sera possible de confirmer l'existence d'un déséquilibre thermique au sein du plasma d'hélium.

5. Conclusion et perspectives

La méthode analytique présentée donne facilement la concentration en électrons dans un gaz en déséquilibre thermique sans avoir besoin d'utiliser des méthodes comme celles de la minimisation de la fonction potentiel ou bien de l'évolution temporelle jusqu'à l'équilibre nécessitant de connaître les expressions des vitesses de réaction. La concentration électronique a été calculée à la pression atmosphérique pour de l'argon et de l'hélium, pour une température des ions et des neutres de 3000 K et une température électronique comprise entre 3000 K et 8000 K. La méthode peut être étendue en introduisant un état excité et une ionisation par collision électronique à partir des états neutre et excité, le taux de production d'entropie est alors de la forme $\frac{\dot{S}}{T} = \frac{A_1 \dot{\nu}_1 + A_2 \dot{\nu}_2 + A_3 \dot{\nu}_3}{T}$ où $\dot{\nu}_1, \dot{\nu}_2, \dot{\nu}_3$ sont les degrés d'avancement par unité de temps, respectivement de l'ionisation et de l'excitation à partir du neutre et de l'ionisation à partir de l'état excité. Les affinités chimiques sont $A_1 = \mu_n - \mu_+ - \frac{T}{T_e} \mu_e$, $A_2 = \mu_n - \mu_*$ et $A_3 = \mu_* - \mu_+ - \frac{T}{T_e} \mu_e$ où μ_* est le potentiel chimique molaire de l'état excité à la température T . Concernant plus particulièrement le plasma d'hélium, d'un point de vue purement expérimental, l'utilisation de sondes électrostatiques doit conduire à l'estimation de la densité électronique et ainsi à la comparaison avec les valeurs théoriques obtenues par la méthode analytique. De plus, des études spectrométriques de ce type particulier de plasmas à basse pression (mélanges simulant les atmosphères terrestre et jovienne) sont entreprises afin de valider la méthode de calcul des concentrations d'équilibre.

Références

- [1] Y. Babou, D. Lequang, O. Chazot, S.T. Surzhikov, A.S. Dikaljuk, A. Panarese, G. Cicala, S. Longo, J. Hoffman, Z. Zymanski, A. Kaminska, M. Dudeck, D. Vacher, Thermodynamics Characterization of High-Speed and High-Enthalpy Plasma Flows, *The Open Plasma Physics Journal*, 2014, 7, (Suppl 1: M1) 155-172
- [2] NIST-JANAF *Thermochemical tables*, Fourth Edition, (Part I and Part II), Monograph No.9, by M.W. Chase, Jr., Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology (1998)
- [3] Ch. Park, Assessment of two-temperature kinetic model for dissociating and weakly ionizing nitrogen, AIAA-86-1347, *AIAA/ASME 4th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, June 2-4, Boston, Massachusetts, USA
- [4] *Défi Systèmes*, 94 av. du Docteur Fleming, Z.I. St Cézaire, 30900 Nîmes, France
- [5] W. Bussière, D. Vacher, S. Menecier and P. André, Comparative study of an argon plasma and an argon copper plasma produced by an ICP torch at atmospheric pressure based on spectroscopic methods, *Plasma Sources Science and Technology* (2011) 20, 045004 (23pp)
- [6] D. Vacher, S. Menecier, M. Dudeck, Ch. Berenguer, K. Katsonis. Optical diagnostics of an Helium plasma formed with an inductively coupled plasma torch (ICP-T64), *Proceeding of the 5th International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry* (2012), Barcelone, Espagne