Equation d'état avec des molécules

Que se passe-t-il lorsque des molécules peuvent se former à partir des espèces qui composent le plasma?

Prenons un exemple simple: un gaz avec abondance α_H, α_{He} et α_C

Les espèces suivantes composent le plasma:

$$H, H^+, H^-, H_2, He, He^+, e^-, C, C^+, CH$$

molécules ⇒ couplage

réactions considérées:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H \qquad He \rightleftharpoons He^+ + e^-$$

$$H \rightleftharpoons H^+ + e^- \qquad C \rightleftharpoons C^+ + e^-$$

$$H^- \rightleftharpoons H + e^- \qquad CH \rightleftharpoons C + H$$

Pour les molécules, nous avons une équation similaire à l'équation de Saha, la loi d'action de masse:

énergie de dissociation de la molécule

$$\frac{N_A N_B N_C \cdots}{N_{ABC}} = \underbrace{\frac{U_A(T)\left(2\pi m_A kT/h^2\right)^{3/2} \cdot U_B(T)\left(2\pi m_B kT/h^2\right)^{3/2} \cdots}{U_{ABC}(T)\left(2\pi m_{ABC\cdots} kT/h^2\right)^{3/2}}}_{\text{ne dépend que de } T \ (f(T))} e^{-D_0/kT}$$

On utilise la même recette que précédemment :

Neutralité $\Rightarrow$ $N_{H^+} - N_{H^-} + N_{He^+} + N_{C^+} = N_e$ (1)

P_g/kT = nombre de particules

Cependant, $N_{noyaux} \neq (N_{TOT} - N_e)$ car les molécules comptent 1 fois au nombre de particules mais 2 fois (si diatomique) au nombre de noyaux.

Donc, $N_{noyaux} = N_{TOT} - N_e + N_{H_2} + N_{CH}$ (2)

(si on avait du CH_2, on aurait $+ 2N_{CH_2}$)

$$= N_H + N_{H^+} + N_{H^-} + 2N_{H_2} + N_{He} + N_{He^+} + N_C + N_{C^+} + 2N_{CH} \quad (3)$$

On combine (1), (2) et (3) comme dans les exemples précédents.

$$N_e = \frac{(1)\cdot(2)}{(3)}$$

$$N_e = \frac{(N_{TOT} - N_e + N_{H_2} + N_{CH})\cdot(N_{H^+} - N_{H^-} + N_{He^+} + N_{C^+})}{N_H + N_{H^+} + N_{H^-} + 2N_{H_2} + N_{He} + N_{He^+} + N_C + N_{C^+} + N_{CH}}$$

Le dénominateur peut s'écrire aussi, grâce à $\alpha_k = \dfrac{N_k}{N_{noyaux}}$,

$$N_{noyaux} = \frac{N_{noyaux\,H}}{\alpha_H} = \frac{N_H + N_{H^+} + N_{H^-} + 2N_{H_2} + N_{CH}}{\alpha_H}$$

$$= \frac{N_{noyaux\,He}}{\alpha_{He}} = \frac{N_{He} + N_{He^+}}{\alpha_{He}}$$

$$= \frac{N_{noyaux\,C}}{\alpha_C} = \frac{N_C + N_{C^+} + N_{CH}}{\alpha_C}$$

Donc,

$$N_e = (N_{TOT} - N_e + N_{H_2} + N_{CH}) \left[\frac{\alpha_H (N_{H^+} - N_{H^-})}{(N_H + N_{H^+} + N_{H^-} + 2N_{H_2} + N_{CH})} + \frac{\alpha_{He}(N_{He^+})}{(N_{He} + N_{He^+})} + \frac{\alpha_C (N_{C^+})}{(N_C + N_{C^+} + N_{CH})} \right]$$

÷ N_{H^+}, N_{He^+} et N_{C^+} en haut et en bas :

$$N_e = (N_{TOT} - N_e + N_{H_2} + N_{CH}) \left[\frac{\overbrace{\alpha_H \left(1 - \frac{N_{H^-}}{N_{H^+}}\right)}^{TPH}}{\underbrace{1 + \frac{N_H}{N_{H^+}} + \frac{N_{H^-}}{N_{H^+}} + \frac{2N_{H_2}}{N_{H^+}} + \frac{N_{CH}}{N_{H^+}}}_{BTH}} + \frac{\overbrace{\alpha_{He}(1)}^{TPHe}}{\underbrace{1 + \frac{N_{He}}{N_{H^+}}}_{BTHe}} + \frac{\overbrace{\alpha_C(1)}^{TPC}}{\underbrace{1 + \frac{N_C}{N_{C^+}} + \frac{N_{CH}}{N_{C^+}}}_{BTC}} \right]$$

A

$$\frac{N_{H_2}}{N_{H^+}} = \underbrace{\frac{N_{H_2}}{N_H}}_{\text{loi d'action de masse}} \cdot \underbrace{\frac{N_H}{N_{H^+}}}_{\text{saha } N_e \cdot f(T)} \quad ; \quad \frac{N_{CH}}{N_{H^+}} = \underbrace{\frac{N_{CH}}{N_H}}_{\text{loi d'action de masse}} \cdot \underbrace{\frac{N_H}{N_{H^+}}}_{\text{saha } N_e \cdot f(T)}$$

$N_H \times f(T)$

$\rightarrow N_e \cdot f(T)$

$$N_{H_2} = \left(\frac{N_{H_2}}{N_H}\right) \cdot N_H \quad , \quad N_{CH} = \left(\frac{N_{CH}}{N_H}\right) \cdot N_H$$

Donc, $N_e = f(N_e, N_H, N_c)$

3 inconnus

On a donc besoin de 2 autres équations (pour N_H et N_c) afin de pouvoir résoudre ce système.

$$N_H = \underbrace{\left(\frac{N_H}{N_{H^+}\cdot N_e}\right)}_{\text{Saha}} \cdot N_{H^+} N_e$$

$$N_{H^+} \overset{?}{=} \frac{N_{noyaux\,H}}{\left(\frac{N_{noyaux\,H}}{N_{H^+}}\right)}$$

$N_{noyaux\,H} = \alpha_H (N_{TOT} - N_e + N_{H_2} + N_{CH})$

$\left(\frac{N_{noyaux\,H}}{N_{H^+}}\right)$ ← BTH

B

$$N_H = f(N_e, N_H, N_c)$$

Pour N_c, on a $N_c = \underbrace{\left(\frac{N_c}{N_{c^+} N_e}\right)}_{\text{Saha}} \cdot N_{c^+} \cdot N_e$

$$N_{c^+} = \frac{N_{noyaux\,C}}{\left(\frac{N_{noyaux\,C}}{N_{c^+}}\right)}$$

$N_{noyaux\,C} = \alpha_c (N_{TOT} - N_e + N_{H_2} + N_{CH})$

$\left(\frac{N_{noyaux\,C}}{N_{c^+}}\right)$ ← BTC

C

$$N_c = f(N_e, N_H, N_c)$$

On doit résoudre pour N_e, N_H et N_c <u>simultanément</u>

On utilise la méthode de Newton-Raphson, mais cette fois-ci, nous devons solutionner pour 3 variables (N_e, N_H, N_c) simultanément.

Soit $F_1(N_e, N_H, N_c) = N_e - (A)$

$F_2(N_e, N_H, N_c) = N_H - (B)$

$F_3(N_e, N_H, N_c) = N_c - (C)$

et x, un vecteur représentant les inconnus N_e, N_H, N_c.

On cherche donc le vecteur **x** pour lequel la fonction

$F(x) = 0$

F représente l'ensemble des équation ci-dessus.

$$F_i(x + \delta x) = F_i(x) + \frac{\partial F_i}{\partial N_e} \partial N_e + \frac{\partial F_i}{\partial N_H} \partial N_H + \frac{\partial F_i}{\partial N_c} \partial N_c + \dots$$

Sous forme matricielle, on a

$$F(x + \delta x) = F(x) + J \delta x + \dots$$

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial N_e} & \frac{\partial F_1}{\partial N_H} & \frac{\partial F_1}{\partial N_c} \\ \frac{\partial F_2}{\partial N_e} & \frac{\partial F_2}{\partial N_H} & \frac{\partial F_2}{\partial N_c} \\ \frac{\partial F_3}{\partial N_e} & \frac{\partial F_3}{\partial N_e} & \frac{\partial F_3}{\partial N_c} \end{pmatrix}$$

On commence donc avec un "guess" initial pour N_e, N_H et N_c (vecteur x).

La correction à appliquer à chaque itérations (afin de satisfaire à $F(x) = 0$) sera

$$\underbrace{\delta x}_{(\delta N_e,\, \delta N_H,\, \delta N_c)} = -J^{-1} F \qquad \left(\text{equivalent à } -\frac{f}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)} \text{ en une dimension} \right)$$

et $\underbrace{x_{it}}_{(N_e,\, N_H,\, N_c)} = x_{it-1} + \delta x$