Chapitre II. Thermocombustion

II.1 : Réactions chimiques

Réactifs ↔ Produits

La quantité de chaleur échangée au cours de la réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final (fonction d'état).

- *Réactions exothermiques = dégagement de chaleur.*
- *Réactions endothermique = absorption de chaleur.*

II.1.1 : Réactions à volume constant

1er principe système fermé $\rightarrow W_p + Q_v = \Delta U$
Transformation isochore $\rightarrow W_p = -\int p.dv = 0$ *(car v = cte).*

$$\boxed{Q_v = \Delta U = U_f - U_i}$$

Dans cette réaction à volume constant, la quantité de chaleur mise en jeu, est égale à la variation de l'énergie interne ΔU*.*

II.1.2 : Réactions à pression constante

1er principe système ouvert $\rightarrow W_T + Q_P = \Delta H$
Transformation isobare $\rightarrow W_T = \int V.dp = 0$ *(car p = cte).*

$$\boxed{Q_p = \Delta H = H_f - H_i}$$

La quantité de chaleur mise en jeu au cours de cette réaction à pression constante, pour un processus réversible est égale à la variation d'enthalpie ΔH*.*

$\Delta H > 0$ *Endothermique.*

$\Delta H < 0$ *Exothermique.*

II.1.3 : Relation entre Q_P et Q_V d'une réaction chimique gazeuse.

$$Qv = \Delta U = U_f - Ui$$

$$Qp = \Delta H = H_f - H_i = (U_f + P.V_f) - (U_i + P.V_i) = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

$$\boxed{Q_P = Q_V + P\,(V_f - V_i)}$$

Pour un gaz parfait on a :

$$P.V = n.R.T \rightarrow P\,(V_f - V_i) = (n_f - n_i)\,R.T = \Delta n.R.T$$

Avec :

- n_i :*Nombre de moles du gaz avant réaction.*
- n_f : *Nombre de moles du gaz après réaction.*
- $n = 0$: *Pour liquide.*

Soit : $\boxed{Q_P = Q_V + \Delta n.RT}$

Remarque :

*Réaction chimique en milieu hétérogène **V_{sol}** ou **V_{liq}** est négligeable devant le volume des gaz. Alors la relation précédente est applicable qu'en phase gazeuse.*

Exemple :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \;; \qquad Q_P = -285{,}941kj \quad (P = cte,\ T = 25°C)$$

$Q_v = ?$

$$Q_V = Q_P - \Delta n.RT \qquad n_{\,H2O\,(L)} = 0$$

$$Q_V = -285{,}941 - (0 - 1 - ½).8{,}31.298 \Rightarrow \quad \boxed{Q_V = -2822{,}56\ j}$$

$$\frac{|Q_P| - |Q_V|}{|Q_P|} = \frac{285941 - 282286}{285941} = 1{,}3\%$$

*Dans tous ce qui suit nous allons considérer **Q_V = Q_P** et à la place de la chaleur de réaction, on parlera de **l'Enthalpie de réaction.***

II.1.4 : Chaleur standard de réaction

Etat standard.

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur sous la pression de 1 atm et la température de 298,16°k (25°C).

Une réaction chimique s'effectue dans les conditions standards, lorsqu'elle est conduite de façon telle que les réactifs et les produits soient pris à l'état standard (T = 298°K, P = 1 atm).

Exemple :

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Co_2 \quad (P = Cte,\ T = 25°C)$$

$\Delta \underset{298}{H}^{\circ} = -283\ kj$ *Chaleur standard de réaction.*

II.1.5 : Chaleur ou enthalpie de formation – loi de HESS

II.1.5.1 : Enthalpie de formation

L'Enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse, à partir des éléments constituants à l'état de corps simples sous la pression atmosphérique (état standard).

On peut également définir l'enthalpie de formation d'un corps dans un état physique donné. La variation d'enthalpie correspondante à la réaction de formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps pur à partir des corps simples pris également dans les conditions standards. Elle est symbolisée par ΔH_f^0.

Les corps de base (corps simples) ayant une enthalpie de formation nulle. Les corps choisis sont les corps formés d'une sorte d'atomes sous la forme où ils existent à l'équilibre dans l'état de référence O_2, H_2, Cl_2, N_2, $C_{graphite}$.

La variation de l'enthalpie standard de formation du $C0_2$ *à l'état gazeux est égale à la variation d'enthalpie de la réaction.*

$$\left(\Delta H_f^o\right)_{C0_2(g)} = \Delta H_{298}^0$$

$$C_{graphite} + O_2(g) \rightarrow C0_2(g) \qquad \Delta H_{298}^0 = -94{,}05\ Kcal$$

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\Delta H_f^o\right)_{CO_2(g)} - \underbrace{\left(\Delta H_f^o\right)_{C_{graphite}(g)}}_{=0} - \underbrace{\left(\Delta H_f^o\right)_{O_2}}_{=0}$$

$$\left(\Delta H_f^o\right)_{C0_2(g)} = \Delta H_{298}^o = -94{,}05 Kcal/Mole$$

II.1.5.2 : Loi de HESS.

La chaleur de réaction ΔH_{298}^0 est égale à la différence entre les sommes des chaleurs de formation des produits de la réaction et celles des chaleurs de formation des corps qui entrent en réaction.

$$\text{Réactifs} \xrightarrow{\Delta H_{298}^0} \text{Produits}$$

Exemple :

Considérons la réaction suivante :

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad (25°C, 1\,atm)$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2\left(\Delta H_f^0\right)_{Co_{2(g)}} + 2\left(\Delta H_f^0\right)_{H_2O_{(l)}} - \left(\Delta H_f^0\right)_{C_2H_{4(g)}} - 3\overbrace{\left(\Delta H_f^0\right)_{O_{2(g)}}}^{0}$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2(-393{,}65) + 2(-285{,}95) - (52{,}34) = -1411{,}51$$

Généralisation :

Soit la réaction :

$$\nu_1X_1 + \ldots + \nu_iX_i + \ldots + \nu_nX_n \rightarrow \nu'_1X'_1 + \ldots + \nu'_iX'_i + \ldots + \nu'_nX'_n$$

$$\boxed{\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \left(\Delta \overset{o}{\underset{f}{H}}\right) X'_i - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \left(\Delta \overset{o}{\underset{f}{H}}\right) X_i} \quad \text{Loi de } \textbf{HESS}.$$

II.1.6 : Variation de ΔH° d'une réaction avec la température (P =1 atm)

1^{er} *principe* $\rightarrow \delta W_T + \delta Q = dH \Rightarrow \delta Q = dH - \delta W_T = dH - Vdp$

A pression constante $\Rightarrow \dfrac{\delta Q}{dT} = \left(\dfrac{\delta H}{\delta T}\right)_P = Cp$ *chaleur massique à pression constante.*

Dans une réaction chimique $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$; *A (réactifs) ; B (produits) ;*

$$\Delta H = H_B - H_A$$

$\mathbf{H_A}$ *et* $\mathbf{H_B}$ *sont respectivement les enthalpies sensibles des réactifs et des produits.* (T_0 298°k $\rightarrow$ T°k)

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta H_B}{\delta T}\right) - \left(\frac{\delta H_A}{\delta T}\right) = \left(C_p\right)_B - \left(C_p\right)_A = \Delta C_p$$

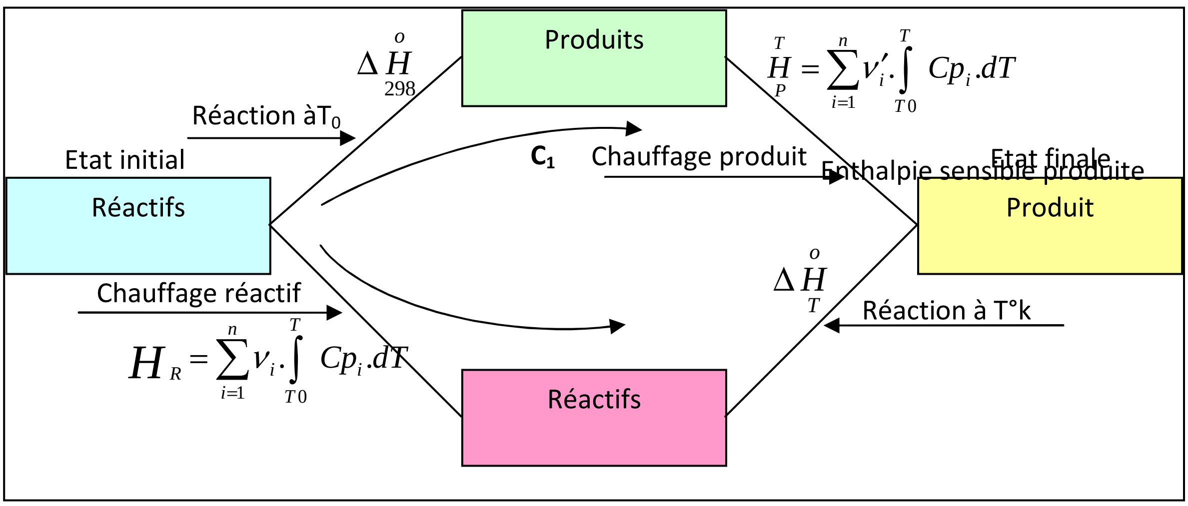
Soit la réaction suivante : $\nu_1 X_1 + \ldots + \nu_i X_i + \ldots + \nu_n X_n \rightarrow \nu'_1 X'_1 + \ldots + \nu'_i X'_i + \ldots + \nu'_n X'_n$

(Réactifs) *(Produits)*

$$\boxed{d\left(\frac{\Delta H}{dT}\right) = \sum_{i=1}^{n'} \nu'_i \left(C_p\right)_{X'_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \left(C_p\right)_{X_i}}$$

Ici C_p *: chaleur molaire, et* ν *: Nombre de moles.*

Expression de Kirchoff.



$C_1 = C_2$ $\rightarrow$

$$\Delta \overset{o}{H}_{298} + H^S_P = H^S_R + \Delta \overset{o}{H}_T$$

$$\Rightarrow \Delta \overset{o}{H}_T = \Delta \overset{o}{H}_{298} + H^S_P - H^S_R = \Delta \overset{o}{H}_{298} + \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \int_{T_0}^{T} Cp._{X'_i}\, dT - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \int_{T_0}^{T} Cp._{X_i}\, dT$$

$$\boxed{\Delta \overset{o}{H}_T = \Delta \overset{o}{H}_{298} + \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \int_{T_0}^{T} (C_p)_{X'i}\, dT - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \int_{T_o}^{T} (C_p)_{Xi}\, dT}$$

Chaleur de réaction à température $T \neq 298$ °k

Remarques

- *S'il y a changement d'état physique d' un ou plusieurs corps (réactifs ou produits) dans l'intervalle de température utilisée, il faut utiliser le principe de l'état initial et de l'état final.*
- *On peut également calculer la chaleur de réaction en utilisant l'enthalpie globale.*

$$\boxed{H^T = \left(\Delta \overset{o}{H}_f\right)_{T=0} + \int_{T=0}^{T} Cp.dT}$$

Ce qui donne : $$\boxed{\Delta H^o_T = \sum_{i=1}^{n} H^T_{(P)} - \sum H^T_{(R)}}$$

- *Si $\Delta T = T - T_0$ <variation très faible> on peut considérer que $Cp \cong cte \Rightarrow$*

$$\int_{T_0}^{T} C_p dT = Cp(T - T_0)$$

$$\Rightarrow \Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \left(\sum \nu'_i Cp_{x'i} - \sum \nu_i Cp_{xi}\right)(T - T_0)$$

Exemples :

Ex₁ *: Calcul de l'enthalpie de réaction pour T = 298°K et T = 1000°K.*

$$H_{2\,(g)} + ½\, O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$$

***a).** <u>Pour T = 298°K.</u>*

***a)-1.** On peut tirer ΔH^o_{298} directement des tables (table 4).*

$$\Delta H^o_{298} = -57{,}777\ Kcal / Mole$$

***a)-2.** Loi de Hess.*

$$\Delta H^o_{298} = \Sigma\left(\Delta H^o_f\right)_P - \Sigma\left(\Delta H^o_f\right)_R$$

$$\Delta H^o_{298} = \left(\Delta H^0_f\right)_{H2O(g)} - \left(\Delta H^0_f\right)_{H2(g)} - \frac{1}{2}\left(\Delta H^o_f\right)_{O_2(g)} = -57{,}797 Kcal/ Mole.$$

***a)-3.** En utilisant les enthalpies globales* $H^T = \left(\Delta H^o_f\right)_{T=0} + \int_0^T CpdT$

$$\Delta H^o_{298} = H^{298}_{H_2O(g)} - H^{298}_{H_2(g)} - \frac{1}{2} H^{298}_{O_2(g)}\ avec \begin{cases} H^{298}_{H_2O(g)} = -54{,}737\ Kcal / mole \\ H^{298}_{H_2(g)} = 2{,}024\ Kcal / mole \qquad Table(1) \\ H^{298}_{O_2(g)} = 2{,}015\ Kcal / mole \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{298} = -54{,}737 - 2{,}024 - ½\ 2{,}075 = -57{,}799$$

$$\boxed{\Delta H^\circ_{298} = -57{,}799\ Kcal/mole}$$

***b).** <u>Pour T = 1000 °K</u>*

En utilisant les enthalpies globales (table 1) :

$$\left(\Delta H^\circ\right)_{T=1000} = H^{1000}_{H_2o(g)} - H^{1000}_{H_2(g)} - \frac{1}{2} H^{1000}_{O_2(g)}$$

$$Avec \quad \begin{cases} H^{1000}_{H_2o(g)} = -48{,}524\ Kcal / mole \\ H^{1000}_{H_2(g)} = 6{,}967\ Kcal / mole \\ H^{1000}_{O_2(g)} = 7{,}501\ Kcal / mole \end{cases}$$

$$\boxed{\Rightarrow \Delta H^{1000} = -59{,}248\ Kcal / mole}$$

***Ex$_2$** : la réaction de combustion du Benzène **C_6H_6** avec l'oxygène, est*

$$(C_6H_6)_{(l)} + \mathbf{7{,}5}O_{2(g)} \rightarrow \mathbf{6}\ CO_{2(g)} + \mathbf{3}\ H_2O_{(l)} \qquad \text{à } T = 298°K \text{ et } P = 1atm$$

Calculer :

1- *L'Enthalpie de combustion standard du benzène (P=1atm et T=298°K)*
2- *L'Enthalpie de combustion standard du benzène (P=1atm et T=400°K).*

Données :

$\Delta H^0_{f\,(CO_2)_g}$ = -393.50 $\frac{kj}{mole}$ $\Delta H^0_{f\,(C_6H_6)_l}$ = +49.00 $\frac{kj}{mole}$ $\Delta H^0_{f\,(H_2O)_l}$ = --285.80 $\frac{kj}{mole}$

$\Delta H^0_{V\,(C_6H_6)}$=+94.6 $\frac{cal}{g}$ à Tv = 80°C $\Delta H^0_{V\,(H_2O)}$=+1440 $\frac{cal}{g}$ à Tv = 100°C

$Cp_{(C_6H_6)_g} = 81.67\ \frac{j}{mole.°K}$ $Cp_{(CO2)_g} = Cp_{(H2O)_g} = 40.00\frac{j}{mole.°K}$

$Cp_{(H2O)_l} = 75.24\ \frac{j}{mole.°K}$ $Cp_{(O_2)_g} = 30.00\frac{j}{mole.°K}$

$Cp_{(C_6H_6)_l} = 146.72\ \frac{j}{mole.°K}$

<u>Réponse.</u>

a- $(\Delta H^0_R)_{T=298°K}$ =?

Loi de HESS. → $(\Delta H^0_R)_{T=298°K} = \sum_{i=1}^{n}\left(\Delta H^0_f\right)_P^{298°K} - \sum_{i=1}^{n}\left(\Delta H^0_f\right)_R^{298°K}$

$(\Delta H^0_R)_{T=298°K}$ = 6. $\Delta H^0_{f\,(CO_2)_g}$ + 3 $\Delta H^0_{f\,(H_2O)_l}$ - $\Delta H^0_{f\,(C_6H_6)_l}$

= 6.(-393,50) + 3.(-285,80) – 49,00 = -2361 – 857 ,4 – 49 = - 3267,4 kj/mole

$$\boxed{(\Delta H^0_R)_{T=298°K} = -3267{,}4\ kj/mole}$$

b- $(\Delta H^0_R)_{T=400°K}$ =?

<u>Méthode du cycle</u>. → $\sum(\Delta H)_{cycle} = 0$

$$\begin{tikzcd}[column sep=small]
(C_6H_6)_{(l)} \arrow[d, "\Delta H_1^0"'] & + & \mathbf{7{,}5}\ O_{2(g)} \arrow[ddddd, "\Delta H_4^0"'] \arrow[rr, "(\Delta H_R^0)_{T=298°K}"] & & \mathbf{6}\ CO_{2(g)} \arrow[ddddd, "\Delta H_5^0"'] & + & \mathbf{3}\ H_2O_{(l)} \arrow[d, "\Delta H_6^0"'] & à\ T = 298°K \\
(C_6H_6)_{(l)} \arrow[dd, "\Delta H_2^0"'] & & & & & & \mathbf{3}\ H_2O_{(l)} \arrow[dd, "\Delta H_7^0"'] & \\
& & & & & & & \\
(C_6H_6)_{(g)} \arrow[dd, "\Delta H_3^0"'] & & & & & & \mathbf{3}\ H_2O_{(g)} \arrow[dd, "\Delta H_8^0"'] & \\
& & & & & & & \\
(C_6H_6)_{(g)} & + & \mathbf{7{,}5}\ O_{2(g)} \arrow[rr, "(\Delta H_R^0)_{T=400°K}"] & & \mathbf{6}\ CO_{2(g)} & + & \mathbf{3}\ H_2O_{(g)} & à\ T=400°K
\end{tikzcd}$$

$\Delta H_1^0 = \int_{298°K}^{353°K} C_{P(C_6H_6)_{(l)}} dT = C_{P(C_6H_6)_{(l)}}.\Delta T = 146{,}72.(353 - 298) = 8069{,}6\ j$

$\Delta H_2^0 = m.\ \Delta H^0_{V(C_6H_6)} = n.M.\ \Delta H^0_{V(C_6H_6)} = 1.78.\ 94{,}6.4{,}185 = 30843{,}38\ j$

$\Delta H_3^0 = \int_{353°K}^{400°K} C_{P(C_6H_6)_{(g)}} dT = C_{P(C_6H_6)_{(g)}}.\Delta T = 81{,}67.(400 - 353) = 3838{,}49\ j$

$\Delta H_4^0 = \int_{298°K}^{400°K} 7{,}5\ .C_{P(O2)(g)} dT = 7{,}5\ C_{P(O2)(g}.\Delta T = 7{,}5.\ 30.(400 - 298) =$

$\Delta H_5^0 = \int_{298°K}^{400°K} 6.C_{P\,CO2(g)} dT = 6.C_{P\,CO2(g)}.\Delta T = 6.40\ (400 - 0298) =$

$\Delta H_6^0 = \int_{298°K}^{373°K} 3.C_{P\,H2O(l)} dT = 3.\ C_{P\,H2O(l)}.\Delta T = 3.\ 75{,}24.(373 - 298) =$

$\Delta H_7^0 = m.\ \Delta H^0_{V\,H2O} = n.M.\ \Delta H^0_{V(H2O)} = 3.\ 18.\ 1440.4.185 =$

$\Delta H_8^0 = \int_{373°K}^{400°K} 3.C_{P\,H2O(g)} dT = C_{P\,H2O(g)}.\Delta T = 3.40.(400\text{-}373) =$

D'ou:

$$\sum(\Delta H)_{cycle} = 0 \implies$$

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + (\Delta H_R^0)_{T=400°K} - \Delta H_5^0 - \Delta H_6^0 - \Delta H_7^0 - \Delta H_8^0 - (\Delta H_R^0)_{T=298°K} = 0$$

$$(\Delta H_R^0)_{T=400°K} = (\Delta H_R^0)_{T=298°K} + \underbrace{\underbrace{\Delta H_5^0 + \Delta H_6^0 + \Delta H_7^0 + \Delta H_8^0}_{produits}\ \underbrace{- \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 - \Delta H_4^0}_{Réactifs}}_{[\Delta H^S_{P-R}]_{298°K}^{400°K}} -$$

On retrouve la loi de Kirchhoff

$$(\Delta H_R^0)_{T=400°K} = -\ 3267{,}4 + 304{,}\ 373 = -\ 2963{,}027\ kj/mole$$

$$\boxed{(\Delta H_R^0)_{T=400°K} = -\ 2963{,}027\ kj/mole}$$

II.2 : Le combustible et ses catégories.

II.2.1 : Définition.

On appelle combustible, les combinaisons de carbone qui en brûlant, dégagent une forte quantité de chaleur.

D'après son état physique, le combustible se présente sous forme solide, liquide ou gazeuse et d'après le mode d'obtention, on distingue, les combustibles naturels et artificiels.

	Solide	**Liquide**	**Gazeux**
Combustibles naturels	*Anthracite, houille, bois etc.*	*Pétrole*	*Gaz naturel*
Combustibles artificiels	*Charbon de bois, coke de houille, résidu de l'industrie de bois*	*Mazout, fuel-oil, essence, gazoline, alcool etc.*	*Gaz d'éclairage, gaz de four à coke, gaz de gazogène, mélange propane, butane etc.*

II.2.2 : Composition élémentaire du combustible

II.2.2.1 : (Solide – liquide)

D'après sa composition, le combustible est une matière chimique complexe formé par toute une série d'éléments combustibles et non combustible. Parmi les éléments combustibles on notera:

- ✓ *Le carbone (C).*
- ✓ *L'hydrogène (H).*
- ✓ *Une partie du Soufre (S).*

Parmi les éléments non combustibles, on notera :

- ✓ *L'azote (N).*
- ✓ *L'oxygène (O_2).*
- ✓ *L'humidité (W)*
- ✓ *Les cendres (A).*

Combustibles. $\begin{cases} \textit{Eléments combustibles : C, H, S} \\ \textit{Eléments non combustibles N, O, W, A.} \end{cases}$

Le soufre S est un des éléments nocifs du combustible, car les produits des sa combustion provoquent la détérioration des parties métalliques de la chaudière et rendent l'atmosphère ambiante toxique.

On distingue :

- *Le combustible brute (indice b)*

$$C^b + H^b + O^b + N^b + S^b_r + A^b + W^b = 100\% \qquad \textit{rapporté à 1 kg de masse.}$$

- *Combustible sec (élimination des traces d'humidité).*

$$C^S + H^S + O^N + N^N + S^S_r + A^S = 100\%$$

- *Matières combustibles (élimination d'humidité et des cendres).*

$$C^c + H^c + O^c + N^c + S^c_r = 100\%$$

- *Matières organiques du combustible (élimination de l'humidité W, des cendres (A) et du Soufre (S)).*

$$C^o + H^o + O^o + N^o = 100\%$$

<table>
<tr><th rowspan="2">Index</th><th colspan="7">Composition du combustible</th></tr>
<tr><th>C</th><th>H</th><th>O</th><th>N</th><th>S_r</th><th>A</th><th>W</th></tr>
<tr><td>O</td><td colspan="4">Matière organique</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>C</td><td colspan="5">Matière combustible</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>S</td><td colspan="6">Matière sèche</td><td></td></tr>
<tr><td>b</td><td colspan="7">Matière brute</td></tr>
</table>

II.2.2.2 : Combustible gazeux.

Exemple de quelques combustibles gazeux en composition volumique

- *Gaz de houille. 50% H_2, 8% Co, 23% CH_4, 2% C_2H_4, 15% N_2*
- *Gaz d'eau. 11% H_2, 23 Co %, 1% CH_4 , 63N_2 %,*
- *Gaz naturel.*

	CH_4	C_6H_6	C_4H_{10}	N_2	C_3H_8	ρ (Kg/m^{3}N)
G.N(Arzew)	89,3	6,2	0,1	3,8	0,6	0,79
G.N(Skikda)	87	9,4	0,6	0,4	2,6	0,82

II.2.3 : Formule fictive de combustible (matière organique).

Un combustible est formée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. On caractérise les combustibles par leur % en masse donc on a :

α % de carbone, β % d'hydrogène , γ% d'oxygène et δ% d'azote.

On suppose que ce combustible se ramène à une formule fictive de $C_xH_yO_zN_u$ avec une masse molaire de 100Kg ce qui donne :

$$X=\alpha/12, \quad y=\beta/1, \quad z=\gamma/16, \quad u=\delta/14$$

Avec (12, 1, 16 et 14) masses molaires respectivement du carbone, hydrogène, oxygène et azote.

<u>Exemple</u> : Gasoil ou gazole. α = 86%, β = 11%, γ=1%, δ = 2%.

Donc la formule fictive est :

x= (86/12) = 5,15%, y= (11/1) = 11%, z = (1/16) = 0,062%, u = (2/14) = 0,143%

II.2.4 : Formule fictive de l'air (comburant).

La composition massique de l'air est : 76,7% N_2, 23,3% O_2 ce qui donne :

$O(23,3/16) + N(76,7/14) \rightarrow O_{1,45} N_{5,4}$ Soit : $Mo_2 = 32$, $M_{N2} = 28$

Sachant que pour 23,3 kg d'O_2 contenue dans 100 kg d'air on à : 76,7 kg N_2 ce qui donne :

32 kg d'O_2 dans l'air, nous donne ((76,7 x 32)/23,3) = 105,34 kg de N_2. Ou en nombre de mole 105,34/28 =3,76 kmoles

Donc **: (O_2 + 3,76N_2)** *ce qui correspond à une masse molaire de :*

105,34 + 32 =137,4 kg d'air.

II.3 : Combustion.

II.3.1 : Définition.

La combustion est une réaction chimique, exothermique entre l'oxygène appelé comburant et un combustible (carburant).

II.3.2 : Equation stœchiométrique de combustion.

Le mélange stœchiométrique, exprime le faite que dans le milieu réactionnel, la quantité de comburant utilisée est telle que s'y trouve présente la quantité d'oxygène strictement nécessaire pour mener théoriquement une combustion stoechiométrique traduisant une oxydation du combustible.

L'équation stoechiométrique est donnée comme suit :

$$C_xH_yO_zN_u + (x + y/4 – z/2) (O_2 + 3,76 N_2) \rightarrow xC0_2 + y/2 H_20 + [u/2 + 3,76(x+ y/4 – z/2)] N_2$$

C.-à-d. que :

$$100 \text{ kg de combustible} + (x + y/4 + z/2)\ 137,4 \text{ kg d'air} \rightarrow 44\ x \text{ kg}C0_2 + 18/2 \text{ kg}$$
$$yH_20 + [u/2 + 3,76(x+ y/4 – z/2)]\ 28 \text{ kg } N_2$$

Conservation de la masse est caractéristiques des fumées.

Exemple :

Gasoil $C_xH_yO_zN_u$, $x = 7,15$ $y = 11$ $z = 0,062$ $u = 0,143$

Si on veut brûler 100 kg de gasoil on a :

$(x + y/4 + z/2)\ 137,4 = (7,15 + 11/4 – 0,062/2)137,4 = 1363$ *kg d'air*

En conditions normales (t = 0°c, p = 760 mm hg), $\rho_{air} = 1,29\ kg/Nm^3$ *ce qui donne en volume :*

$1363/1,293 = 1054\ Nm^3$ *d'air nécessaire pour brûler 100 kg de combustible.*

Donc pour 100 kg de combustible, il faut 1363 kg d'air ou 1054 Nm^3 *d'air.*

Masse et volume des fumées

$$Co_2 \begin{cases} \text{Masse : } x*44 = 7,15*44 = \mathbf{314,6}\ kg \\ \text{Volume: } x*22,4 = 7,15*22,4 = \mathbf{160}\ Nm^3 \end{cases}$$

$$H_2o \begin{cases} \text{Masse : } (y/2)*18 = 11/2*18 = \mathbf{99\ kg} \\ \text{Volume : } (y/2)*22,4 = 11/2*22,4 = \mathbf{123}\ Nm^3 \end{cases}$$

$$N_2 \begin{cases} \text{Masse : } [u/2 + 3,76(x + y/4 – z/2)]*28 = [0,143/2 + 3,76(7,15 + 11/4 – 0,062/2)]*28 = \mathbf{647}\ kg \\ \text{Volume : } [u/2 + 3,76(x + y/4 – z/2)]*22,4 = \mathbf{837,95}\ Nm^3 \end{cases}$$

Masse totale des fumées : *315 + 99 +647 = 1061,6 kg*

Volume total dans les conditions normales :

$160 + 123 + 837,95 = 1121\ Nm^3 \rightarrow \rho = 1461/1161 = \mathbf{1,30}\ kg/Nm^3$

Conservation de la masse $\Rightarrow$ *100 kg combustible + 1363 kg d'air = 1463 kg. La conservation n'est pas assurée, cela revient à l'incertitude dans la composition massique (x, y, z, u).*

II.3.3 : Pouvoir calorifique

II.3.31 : Définition.

On appelle pouvoir calorifique d'un combustible la quantité de chaleur fournie ou dégagée par la combustion complète de 1 kg de combustible solide ou liquide ou de 1 Nm^3 de combustible gazeux.

Le Nm^3 est donnée dans les conditions normales de pression et de température (0°C, 760 mm Hg = 1013 mBar).

Le pouvoir calorifique Pc est fonction de l'état physique du produit de combustion.

On distingue le pouvoir calorifique supérieur (Pcs) et inférieur (Pci).

- *Le pouvoir calorifique est dit* ***supérieur*** P_{cs} *(mesuré au calorimètre) si l'on suppose ramener à 25°c tous les produits de la combustion, la vapeur d'eau étant alors condensée (l'eau est à l'état liquide).*

- *Le pouvoir calorifique est dit* ***inférieur*** P_{ci} *(à utiliser dans les applications industrielles) si l'on suppose refroidir à 100°c les produits de combustion sans condensation de la vapeur d'eau (l'eau est à l'état vapeur).*

Le pouvoir calorifique dépend des conditions opératoires.

- *Le pouvoir calorifique à pression constante* $(Pc)_P = Q_P/m_C$
- *Le pouvoir calorifique à volume constant* $(Pc)_V = Q_V/m_C$

Pour les exprimer, on les ramène en kj/kg pour combustible solide ou liquide et kj/Nm^3 pour combustible gazeux à (0°C et 760 mm Hg)

Nm^3 : mètre cube normale.

II.3.3.2 : Relation entre pouvoir calorifique à volume constant $(Pc)_V$ et pouvoir calorifique à pression constante $(Pc)_P$.

Cherchons tous d'abord la relation entre (Q_P) chaleur de réaction à pression constante et (Q_V) chaleur de réaction à volume constant.

$Q_V = U_2 - U_1$
$Q_P = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1V_1) = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$
$P_1 = P_2 = P_0 = cte \quad Q_p = Q_v + P_0(V_2 - V_1)$.

Si la relation contient n_1 moles avant réaction et n_2 moles après réaction :

$$\boxed{Q_P = Q_V + R(n_2 - n_1)T}$$

<u>Exemple</u> : $H_2 + ½\, O_2 \rightarrow H_2O \quad Q_P = \mathbf{-285941}\ j\ (p=cte, 25°c) \quad Qv = ?$

<u>Remarque</u>

Quand on a un liquide, on prend le nombre de moles égal à 0 (c-a-d dans notre cas $\mathbf{n_{2H2O}}\ _{liq} = 0$)

$Q_V = Q_P - R(n_2 - n_1)T = -285941 -8{,}314(0-1- ½)\ 298 \qquad \boxed{Q_V = \mathbf{-28225}\ J}$

Carburant liquide C_nH_m. Trouvez la relation entre $(Pc)_P$ et $(Pc)_V$.

$C_nH_m\ (l) + (n+m/4)O_2 \rightarrow nC0_{2(g)} + m/2\ H_2O_{(g)}$

$n_2 - n_1 = (n + m/2) - (n + m/4) = m/4 \qquad (Pc)_p = Q_p/m \quad avec\ \ Qp = -\,(\Delta H_R)$

$Q_P = Q_V + R\,T.m/4 \quad (Pc)_P = (Pc)_V + (RT.m/4)/(12n + m) \qquad ou$

$$\boxed{(Pc)_P = (Pc)_V + (RTm)/4(12n+m)}$$

II.3.3.3. Détermination du pouvoir calorifique.

*D'après **DULONG**, le pouvoir calorifique peut être calculé approximativement par la formule suivante :*

<u>Pouvoir calorifique supérieur (P_{cs})</u>

$$P_{cs} = 8080.C + 34450(H - O/8) + 2250.S \quad \text{en Kcal/kg}$$

$$P_{cs} = 33823.C + 144206(H - O/8) + 9419.S \quad \text{en Kj/kg}$$

Que représente le terme (H – O/8) ?

Soit : $\mathbf{H + ½\, O \rightarrow ½\, H_2O}$

1 kg d'hydrogène + 8 kg d'oxygène $\rightarrow$ 9 kg d'eau

Si le combustible contient de l'oxygène, on à O kg d'oxygène qui se combine avec O/8 kg d'hydrogène pour donner de l'eau, ce qui revient à brûler (H – O/8) kg d'hydrogène.

<u>Pouvoir calorifique inférieur (P_{ci}).</u>

La différence entre le pouvoir calorifique supérieur (P_{cs}) et le pouvoir calorifique inférieur (P_{ci}) provient de la chaleur de condensation de l'eau formée.

- *La chaleur latente de vaporisation de l 'eau à 100°c est :*

$$Lv = \mathbf{2256}\ \text{Kj/kg} = \mathbf{539}\ \text{Kcal/kg}$$

- *La chaleur libérée en ramenant l'eau de 100°C à 25°C est :*

$$Q = C\Delta T = 1(100 - 25) = \mathbf{75}\ \text{Kcal/kg} \quad \text{ou } \mathbf{314}\ \text{Kj/kg.}$$

*Ainsi la chaleur libérée par 1 kg de vapeur d'eau à la pression atmosphérique par condensation et refroidissement est : Q = 2256 +314 = **2570** kJ/kg.*

Dans le combustible on a y kg d'hydrogène dans 100 kg de combustible, ce qui donne :

$$y/2\ H_2O = Y/2*18 = 9\ y \text{ kg d'eau.}$$

Si on brûle 1kg d'hydrogène, on aura 9 kg H_2O, ce qui donne :

$2570*9(H - O/8) = \mathbf{23130}(H - O/8)$

$(H - O/8)$: Hydrogène qui brûle.
$9(H - O/8)$: Quantité d'eau formée.

Alors le pouvoir calorifique inferieur sera : $\boxed{\mathbf{P_{ci} = P_{cs} - 23130(H - O/8)}}$

Puisque, $P_{cs} = 33823.C + 144206\ (H - O/8) + 9419.S$
$P_{ci} = 33823.C + (\ 144203 - 23130\ )\ (\ H - O/8\ ) + 9479\ S$

$$\boxed{\begin{array}{ll} P_{ci} = 33823.C + 121076(H - O/8) + 9419.S & \text{en kJ/kg} \\ P_{ci} = 8080.C + 28924(H - O/8) + 2250.S & \text{en kcal/kg} \end{array}}$$

<u>Exemple:</u> L'analyse élémentaire de 1 kg de combustible a donné la composition suivante :

C kg, H kg, O kg, S kg, le reste étant N_2, W et A.

Pour un tel combustible, $P_{cs} = 33823.C + 144206(H - O/8) + 9419.S$

Calculer les pouvoirs calorifiques supérieur Pcs et inférieur Pci des combustibles suivants :

- ***<u>Houille</u>*** *<u>(Composition massique)</u>*

$C = 80\%$, $H_2 = 5\%$, $O_2 = 4,5\%$, $S = 1\% N_2 = 1,5\%$, *Cendres (A)* $= 8\%$

$P_{cs} = 33823.0,8 + 144206.(0,05 - (0,045/8) + (9419.0,01) = 33551$

$$\boxed{P_{cs} = \mathbf{33551}\ KJ/kg}$$

$P_{ci} = 33823.C + 121076(H - O/8) + 9419.S.$

<u>Egalement</u>: $P_{ci} = P_{cs} - 23130(H - O/8) = 33551 - 23130(0,05 - 0,045/8).$

$$\boxed{P_{ci} = \mathbf{32525}\ kJ/kg}$$

- ***Gasoil liquide ($C_{16}H_{34}$) cétane*** P_{cs}, P_{ci}, $P_{ci\ (v)}$?

La masse molaire du cétane $C_{16}H_{34}$.

$$M_{C16H34} = 16*12 + 34*1 = \mathbf{226}\ kg/k\ moles.$$

*% en carbone : 16*12/226*100 = 84,95%*
*% en Hydrogène : 34*1/226*100 = 15,05%*

Par conséquent :

$$P_{cs} = 33823*0{,}8495 + 144206*0{,}1505 = \mathbf{50435}\ kJ/kg$$
$$P_{ci} = 50435 - 23130*0{,}1505 = \mathbf{46954}\ kJ/kg$$

Pouvoir calorifique inférieur (P_{ci}) à volume constant

Equation de combustion.

$$\mathbf{C_{16}H_{34}} + 24{,}5(\mathbf{O_2} + 3{,}76\mathbf{N_2}) \rightarrow 16\ \mathbf{CO_2} + 17\mathbf{H_2O} + 24{,}5*3{,}76\ \mathbf{N_2}$$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = (16 + 17 + 24{,}5*3{,}76) - (24{,}5 + 24{,}5*3{,}76) = 8{,}5$$
$$\Delta n.R.T = 8{,}5*8{,}314*298 = 21049\ kJ/Mole$$

Soit : 21049/226 = 93,19 kJ/kg

Pouvoir calorifique inférieur (Pci) à volume constant est donc :

$$Pci_{(V)} = Pci_{\ (P)} - \Delta n.R.T = 46954 - 93{,}13 = 46860{,}87\ kJ/kg,$$

$$\text{donc } Pci_{(P)} \approx Pci_{(V)}$$

**** Gaz naturel de composition chimique :*** $CH_4 = 94{,}4\%$, $C_2H_6 = 2{,}8\%$,

$O_2 = 0{,}5\%$, $N_2 = 2{,}3\%$

Les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur doivent être calculés pour ce gaz en kJ/m^3 à 15°C et 1 atm.

Solution :

Tous d'abord on détermine les pourcentages en masse

	x_i %	xi	M_i	$x_i.M_i$	μ_i	μ_i %
CH_4	94,4	0,944	16	15,104	0,90181	90,161
C_2H_6	2,8	0,028	30	00,840	0,05016	5,016
O_2	0,5	0,005	32	00,160	0,00956	0,956
N_2	2,3	0,023	28	00,644	0,03847	9,847
			M_{GAZ}	16,748	1	100%

$$\mu_i = x_i \frac{M_i}{M_{gaz}}$$

$$P_{cs} = 33823.\mathbf{C} + 144206.\mathbf{H}$$

Il est à noter que l'oxygène n'est pas combiné avec l'hydrogène. Le fuel étant un mélange gazeux.

% de carbone dans CH_4 : $\mu_c = 12/16$

% D'hydrogène dans CH_4 : $\mu_H = 4/16$

$P_{cs\ (CH4)} = 33823*12/16 + 144206*4/16 =$ **61418,75** kJ/kg

$P_{cs\ (C2H6)} = 33823.C + 144206.H$

% en carbone dans C_2H_6 : $\mu_C = 24/30$ %
% d'hydrogène dans C_2H_6 : $\mu_H = 6/30$ %

$P_{cs\ (C2H6)} = 33823*24/30 + 144206*6/30 =$ **55899,6** kJ/kg.

$P_{cs\ GAZ} = \mu_{(CH4)}.Pcs_{\ (CH4)} + \mu_{\ (C2H6)}*Pcs_{\ (C2H6)}$
$= 0,90181*61418,75 + 0,05016*55899,6 =$ **58192** kJ/kg

$$\boxed{Pcs_{\ GAZ} = \mathbf{58192}\ kJ/kg}$$

*Or le tableau ci avant, montre que 1k Mole de gaz pèse **16,748** kg.*

Le pouvoir calorifique supérieur par kilomole de gaz est :

$$58192*16{,}748 = \mathbf{974600}\ \text{kJ/kMole}$$

Le volume d'une kilo mole de gaz à 15°c étant égale à :

$$22{,}4*(273+15)/273 = \mathbf{23{,}63}\ m^3/k\ \text{mole.}$$

Le pouvoir calorifique supérieur exprimé en kJ/m³ aura la valeur :

$$\boxed{Pcs_{GAZ} = 974600/23{,}63 = \mathbf{41244}}$$

On obtient de la même manière le pouvoir calorifique inférieur :

$$P_{ci} = 0{,}90181(12/16*33823 + 4/16*121076) + 0{,}05016(24/30*33823 + 6/30*121076).$$

$$P_{ci} = \mathbf{52745}\ \text{kJ/kg,}$$

d'où en kJ/m³

$$P_{ci} = (52745*16{,}748)/23{,}63 = \mathbf{37{,}383}\ \text{kJ/m}^3$$

II.3.4 : Pouvoir comburivore ou rapport stoechiométrique de combustion.

*On appelle **pouvoir comburivore** d'un combustible, la quantité d'air (exprimée en masse ou en volume) strictement nécessaire pour assurer la combustion de 1 kg de combustible.*

$\mathbf{A_0}$ *= kg d'air / kg de combustible*

*Or pour 100 kg de combustible, il faut (x + y/4 – z/2) * 137,4 kg d'air*

Donc : $\mathbf{A_0} = (x + y/4 - z/2) * 137{,}4 / 100$ *kg d'air/kg combustible.*

Exemple : *Gaz oil : x = 7,17 y = 11 z = 0,062*

$$\mathbf{A_0} = ((7{,}17 + 11/4 - 0{,}062/2)*137{,}4)/100 \cong 13{,}6 \text{ kg d'air/kg gaz oil}$$

***Nb* :** *Tous les combustibles ont un pouvoir comburivore de l'ordre de 14.*

Pour que la combustion puisse avoir lieu, il est indispensable de fournir au combustible une quantité d'air déterminée.

*Suivant la quantité d'air fournie, la combustion peut être **complète** ou **incomplète**.*

- *La combustion **complète** du combustible est un phénomène de combinaisons chimiques des éléments combustible du produit (combustible) avec l'oxygène de l'air ayant lieu à une température déterminée et accompagnée d'un dégagement maximal de chaleur.*

- *La combustion sera dite **incomplète** dans le cas ou certaines particules du combustible n'ont pas le temps d'être brûlées et sont entraînées à l'extérieur du foyer avec les cendres et les scories.*

II.3.5 : Combustion oxydante complète avec Excès d'air

II.3.5.1 : Excès d'air.

*Dans la réalité, la quantité d'air théoriquement indispensable à la combustion (**A_0**) s'avère insuffisante (une partie rentrante dans le foyer ne se mélange pas intimement au combustible) et une partie de celui-ci (combustible) s'échappe sans prendre part à la réaction. Donc, il faudrait fournir plus d'air qu'il est théoriquement indispensable (A).*

La combustion réelle se caractérise par le rapport entre le volume d'air effectivement fournie (V) et le volume d'air nécessaire à la combustion (V_0).

$$\lambda = \frac{V}{V_0} = \frac{A}{A_0} = 1 + \frac{e}{100} \Rightarrow e = \frac{V - V_0}{V_0}.100 \quad ou\ e = 100(\lambda - 1)$$

Avec :

λ *: Coefficient d'excès d'air.*

e : Excès d'air. (e : peut être >0 ou <0, = 0).

Calcul de l'excès d'air à partir de la teneur en oxygène des fumées sèches.

On se place dans le cas d'une combustion complète avec excès d'air.

soient :

V_0 *: volume d'air strictement nécessaire pour 1 kg de combustible.*

V : volume d'air réel pour brûler 1 kg de combustible.
V'_s : volume des fumées produites avec excès d'air.
V_s : volume des fumées produites dans les conditions stoechiométriques.
V'_s = volume théorique V_s + volume d'air amené en excès ($V-V_0$).

On a : $\lambda = V/V_0$ où $V = \lambda.V_0$ ou encore $V - V_0 = (\lambda-1)V_0$ d'où
$$V'_s = V_s + (\lambda-1)V_0 = V_s + (e/100)V_0 \quad Nm^3/Nm^3 \quad \text{ou } Nm^3/kg.$$

On appelle O' : teneur en oxygène des fumées séches (sans H_2O). Or l'air contient en volume 21% d'oxygène.

La teneur en air des fumées sèches (a') est $\begin{pmatrix} 21 \rightarrow 100 \\ O' \rightarrow a' \end{pmatrix}$

$$a' = (100/21).O' = 4,76\,O'$$

$$Vs' - Vs = (\lambda-1)V_0 = (e/100)V_0 \ldots..(01)$$

$$\left.\begin{aligned} a' &= 100\left(\frac{Vs'-Vs}{Vs'}\right) \\ a' &= \frac{100}{21}O' \end{aligned}\right\} \Rightarrow Vs'-Vs = \frac{a'}{100}.Vs' = \frac{O'}{21}.Vs' \cdots (02)$$

$$\frac{Vs'-Vs}{Vs'} = \frac{O'}{21} \quad \text{ou bien} \quad -\frac{Vs}{Vs'}+1 = \frac{O'}{21} \Rightarrow \frac{Vs}{Vs'} = \frac{21}{21-O'} \Rightarrow Vs' = \frac{21}{21-O'}.Vs \ldots (03)$$

$$Vs' - Vs = (\lambda-1)V_0 = (e/100)V_0 \ldots..(01)$$

$$Vs'-Vs = \frac{a'}{100}.Vs' = \frac{O'}{21}.Vs' \cdots (02) \qquad \Rightarrow \frac{e}{100}V_0 = \frac{a'}{100}Vs' = \frac{O'}{21}Vs' \ldots (05)$$

Remplaçons (03) dans (05)

$$\frac{e}{100}V_0 = \frac{O'}{21}.\frac{21}{21-O'}.Vs \quad \text{on tire}$$
$$e = 100\left(\frac{Vs}{V_0}\right)\left(\frac{O'}{21-O'}\right) \quad \text{de.la on peut tirer} \quad \lambda = 1 + \frac{e}{100}$$

II.3.5.2 : Equation de combustion complète avec excès d'air.

Rappelons l'équation de combustion stœchiométrique (théorique).

$\boldsymbol{C_xH_yO_zN_u}$ + $(x + y/4 – z/2)$ $(\boldsymbol{O_2} + 3,76\boldsymbol{N_2}) \rightarrow x\boldsymbol{Co_2} + y/2\ \boldsymbol{H_2O} + [u/2 + 3,76(x + y/4 – z/2)]\boldsymbol{N_2}$

L'équation de combustion complète avec excès d'air est donnée par :

$\boldsymbol{C_xH_yO_zN_u} + \lambda(x + y/4 – z/2)\ (\boldsymbol{O_2} + 3,76\boldsymbol{N_2}) \rightarrow x\boldsymbol{CO_2} + y/2\ \boldsymbol{H_2O} + (\lambda – 1)(x + y/4 – z/2)\boldsymbol{O_2} +$
$+ [u/2 + 3,76(x + y/4 – z/2)]\boldsymbol{N_2}$

Soit :

100 kg combustible $+ \lambda(x + y/4 – z/2)\boldsymbol{137,4}$ *kg d'air* $\rightarrow x$ *44 kg* $\boldsymbol{CO_2}$ $+ y/2$ *18 kg* $\boldsymbol{H_2O}$ +
$(\lambda – 1)(x + y/4 – z/2)$*32 kg* $\boldsymbol{O_2}$ $+ [u/2 + 3,76\lambda(x + y/4 – z/2)]$ *28 kg* $\boldsymbol{N_2}$

Pour un hydrocarbure C_nH_m *on a :*

- *L'équation de combustion Stœchiométrie.*

$$C_nH_m + \left(n+\frac{m}{4}\right)(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O + 3,76\left(n+\frac{m}{4}\right)N_2$$

- *Equation de combustion avec excès d'air.*

$$C_nH_m + \lambda\left(n+\frac{m}{4}\right)(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O + (\lambda-1)\left(n+\frac{m}{4}\right)O_2 + 3,76\lambda\left(n+\frac{m}{4}\right)N_2$$

Sachons que $\lambda = 1 + e/100 = 1 + \alpha$ *avec* $\alpha = e/100$

λ *: Coefficient d'excès d'air*

e : Excès d'air en %

α *: Excès d'air exprimé numériquement*

On a :

$$C_nH_m + (1+\alpha)\left(n+\frac{m}{4}\right)(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O + \alpha\left(n+\frac{m}{4}\right)O_2 + 3,76(1+\alpha)\left(n+\frac{m}{4}\right)N_2$$

II.3.6 : Combustion réductrice (Ménagée) – Richesse

a : Combustion ménagée ou avec défaut d'air

C'est une combustion dans laquelle la quantité de carburant mise en jeu est supérieure à la quantité dans les conditions stoechiométriques. Dans ce cas, on parle de richesse ou de défaut d'air.

D'une manière générale, c'est une combustion complexe à analyser par rapport aux précédentes, mais importante sur le plan valorisation chimique.

b : Richesse

L'équation de combustion Stœchiométrie sera :

$$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O + 3{,}76\left(n + \frac{m}{4}\right)N_2$$

***Le rapport Stœchiométrie** (dosage Stœchiométrique) = masse combustible /masse comburant = (C/A)$_s$*

$$\left(\frac{C}{A}\right)_s = \frac{12n+m}{\left(\frac{4n+m}{4}\right)\left(O_2 + \underbrace{3{,}76N_2}_{137{,}28}\right)} = 0{,}02911\frac{12n+m}{4n+m} \quad où \left(\frac{A}{C}\right)_s = 34{,}328\frac{4n+m}{12n+m}$$

*Exemple : **Kérosène** (n = 10,3, m = 20,6)*

- ***Combustion dans l'oxygène.***

$$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCo_2 + \frac{m}{2}H_2o$$

$$1\,g\ d'hydrocarbure + \left(\frac{32n+8m}{12n+m}\right)g\ d'oxygène \rightarrow \frac{44n}{12n+m}gCo_2 + \frac{gm}{12n+m}gH_2o$$

1 g de Kérosène + 3,422 gO_2 $\rightarrow$ 3,14 g Co_2 + 1,284 gH_2o

O_2 /$_{combustible}$ = 3,422

- ***Combustion dans l'air.***

$$\left(\frac{A}{C}\right)_s = 34{,}328\frac{4n+m}{12n+m} = 34{,}328\frac{4\times10{,}3+20{,}6}{12\times10{,}3+20{,}6} = 14{,}7$$

Définition de la richesse ϕ.

On défini la richesse ϕ comme le rapport entre le dosage réel et le dosage stœchiométrique.

$$\boxed{\phi = \frac{\left(\frac{C}{A}\right)}{\left(\frac{C}{A}\right)_s}}$$

Combustion stœchiométrie $\phi = 1$
Mélange pauvre $\phi < 1$
Mélange riche $\phi > 1$

$$\phi = \frac{(\text{Masse du carburant/Masse d'air})}{(\text{Masse du carburant/Masse d'air})St} = \frac{C}{A}.\left(\frac{A}{C}\right)_s$$

$$\phi = \left[\frac{\text{Masse du carburant}}{\text{Masse d'air}}\right]_{réel}.r \quad \text{avec r} = \left(\frac{\text{A}}{\text{C}}\right)_s$$

Relation entre richesse ϕ et coefficient d'excès d'air λ.

$\lambda = A/A_s$ *Coefficient d'excès d'air*

$$\phi = \left(\frac{C}{A}\right).\left(\frac{A}{C}\right)_s = \frac{As}{A} \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{1}{\phi} = 1 + \frac{e}{100}}$$ *avec $e/100 = (1 - \phi)/\phi = \alpha$*

c : Equation de combustion en mélange riche (défaut d'air, $\phi > 0$)

$$\boxed{C_nH_m + \frac{1}{\phi}\left(n + \frac{m}{4}\right)(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow aCo_2 + bCo + cH_2o + dH_2 + \frac{1}{\phi}3{,}76\left(n + \frac{m}{4}\right)N_2}$$

Avec a, b, c, d représentent respectivement les nombres de moles du $C0_2$, $C0$, H_20, H_2 des produits de combustion.

Détermination de a, b, c et d :

Bilan des atomes :

- *Carbone : a + b = n …....(01)*
- *Oxygène : a + b/2 + c/2 = 1/ϕ (n + m/4)..... … (02)*
- *Hydrogène : c + d = m/2 ….... (03)*

On a 4 inconnus pour 3 équations.
La 4eme équation est obtenue en utilisant la constante d'équilibre Kp.
L'équation d'équilibre prédominante est celle du gaz à l'eau.

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$$

La constante d'équilibre sera alors :

$$Kp = \frac{P_{CO}.P_{H_2O}}{P_{CO_2}.P_{H_2}} \quad \text{avec } P_{CO}, P_{H_2O}, P_{Co_2} \text{ et } P_{H_2} \text{ sont les pressions partielles}$$

$$Kp = \frac{\frac{b}{\sum nP}.P.\frac{c}{\sum nP}.P}{\frac{d}{\sum nP}.P.\frac{a}{\sum nP}.P} = \frac{bc}{ad}$$

Les 04 équations sont donc :

$$\begin{cases} a + b = n \ldots (01) \\ a + \frac{b}{2} + \frac{c}{2} = \frac{1}{\phi}\left(n + \frac{m}{4}\right) \ldots (02) \\ c + d = \frac{m}{2} \ldots (03) \\ \frac{b.c}{a.d} = Kp \ldots (04) \end{cases} \quad \ldots (2)$$

A partir de ces 4 équations et pour un Kp et une richesse ϕ donnés, on tire a, b, c et d.

Les fractions volumiques des différents constituants dans les gaz de combustion sont :

$CO_2 = a/\sum nP$, $CO = b/\sum nP$, $H_2O = c/\sum nP$, $H_2 = d/\sum nP$, $N_2 = (1/\phi)*3,76(n+m/4)/\sum nP$

Avec : $\sum nP$ somme des nombres de moles des produits de combustion.

$$\sum nP = a + b + c + d + 1/\phi * 3,76(n+m/4).$$

II.3.7 : Application

But :

Composition en masse d'une essence, en connaissant la composition en volume des gaz d'échappement d'un moteur à essence :

Composition en volume des gaz d'échappement :

CO_2 = **9,8**%, CO = **7,6**%, O_2 = **0,2**%, N_2 = **82,4**%

Le combustible ne contient que du carbone et d'hydrogène.

Rappel :

L'air contient en masse 23% oxygène et 77% N_2

On va essayer de traduire la composition volumique des gaz en composition massique.

On sait que : $\mu_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{n.M} = x_i \frac{M_i}{M} = \nu_i \frac{M_i}{M}$

Avec : ν_i *: Fraction volumique du gaz*

μ_i *: Fraction massique.*

x_i *: Fraction molaire.*

Produits de combustion	**ν_i en %**	**M_i**	**ν_i**	**$\nu_i.M_i$**	**$\mu_i=\nu_i$* M_i/M**	**μ_i en %**	100 kg de gaz d'échappement
Co_2	09,8	44	0,098	04,312	0,1458	14,58	14,58
Co	07,6	28	0,076	02,128	0,0720	07,20	07,20
O_2	00,2	32	0,002	00,064	0,0022	00,22	00,22
N_2	82,4	28	0,824	23,072	0,7800	78,00	78,00
	100%			$\sum$=M=**29**			

a- On cherche la quantité de <u>carbone</u> (C) et <u>d'oxygène</u> (O_2) dans <u>100 kg de gaz</u> d'échappement

$$\underbrace{(12/44 * 14{,}58)}_{C \text{ dans } Co_2} + \underbrace{(12/28 * 7{,}2)}_{\text{dans } Co} = 7{,}05 \text{ kg de carbone (C).}$$

$$\underbrace{(32/44 * 14{,}58)}_{O_2 \text{ dans } Co_2} + \underbrace{(16/28 * 7{,}2)}_{O_2 \text{ dans } Co} + 0{,}22 = 14{,}93 \text{ kg d'oxygène } (O_2)$$

b- Quantité d'air fournie pour 100 kg de gaz d'échappement

Dans 100 kg d'air $\rightarrow$ *77%* N_2

x kg $\rightarrow$ *78%* N_2 $\Rightarrow x = 78*100/77 \Rightarrow x =$ **101,3** *kg d'air*

Donc, dans les 100 kg gaz d'échappement on a **101,3** *kg d'air qui contiennent :*

100 kg $\rightarrow$ *23 kg* O_2

101,3 kg $\rightarrow x$ $\Rightarrow x = 101{,}3*23/100 \Rightarrow x =$ **23,3** *kg* O_2

23,3 kg O_2 *dans 101,3 kg d'air*

14,93 kg O_2 *dans 100 kg de gaz d'échappement.*

Il reste 23,3 – 14,93 = 8,37 kg d'O_2 *qui réagiront avec l'hydrogène pour former* H_20

$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_20$

1 kg H_2 *+ 8 kg* $O_2 \rightarrow$ *9 kg* H_20

x kg H_2 *+ 8,3 kg* $O_2 \Rightarrow x = 8{,}37*1/8 =$ **1,05** *kg d'hydrogène.*

La quantité d'hydrogène associé au carbone est 1,05 kg
Donc, dans le combustible on a :

7,05 kg de carbone + 1,05 kg d'hydrogène = 8,10 kg d'hydrocarbure

Composition massique du combustible :

7,05/8,10 = 87% de carbone.

1,05/8,10 = 13% d'hydrogène

Combustible : Composition massique
Carbone (C) : 87%
Hydrogène (H_2) : 13%

II.3.8 : Calcul des températures de combustion (carburant et comburant de même température T_A = Tr =298°K)

Convention des thermotechniciens

T_0 : température de référence T_0 = 298 °K

Combustible + comburant → Produits de combustion + ΔH_R (Chaleur engendrée par la combustion)

Les thermo techniciens comptent positivement la chaleur de combustion.

Réaction à volume constant $\Delta H_R = - Q_v$
Réaction à pression constant $\Delta H_R = - Q_P$ $\Delta H_R > 0$

Convention des thermodynamiciens

Contrairement à la convention des thermotechniciens qui comptent positivement la chaleur de combustion, la convention des thermodynamiciens compte négativement la chaleur de combustion (ΔH_R <0).

Hypothèse :

La chaleur produite sert uniquement à chauffer les gaz brûlés (combustion adiabatique).

A : Mélange Carburant – Comburant (Réactants)
B : L'ensemble des produits de combustion (Réactés)

1 : Combustion à volume constant

1er principe : $\boxed{W_{AB} + Q_{AB} = \Delta U = U_B - U_A \ \ldots}$

Avec : $U_A = \sum n_{Ai}.U_{Ai}$

n_{Ai} : *nombre de moles du i^{eme} constituant*
U_{Ai} : *Energie interne molaire du i^{eme} constituant*
Idem pour $\sum n_{Bi}.U_{Bi}$

Combustion isochore (v = cte) $\Rightarrow W_{AB} = -\int p.dv = 0$
Combustion adiabatique $\Rightarrow Q_{AB} = 0$ *(Q_{AB} chaleur échangée avec le milieu extérieur)*

$\Rightarrow\ U_B - U_A = 0$ *Ou :* $U_A = U_B$ *(2)*

L'énergie interne n'est fonction que de la température (loi de joule) pour le cas d'un gaz parfait.

Soient :

T_A : *Température avant combustion*
T_B : *Température après combustion ou fin de combustion.*

Alors : $U_A(T_A) = U_B(T_B)$ *………(3)*

L'énergie interne n'est définie que par rapport à un état de référence T_0 *°k* $(\Delta U)_{T0}$.

$$\left[\Delta U_A\right]_{T_0}^{T_A} = U_A(T_A) - U_A(T_0) \ldots (4)$$

$$\left[\Delta U_B\right]_{T_0}^{T_B} = U_B(T_B) - U_B(T_0) \ldots (5)$$

$$Or\ U_A(T_A) = U_B(T_B) \Rightarrow \left[\Delta U_B\right]_{T_0}^{T_B} = U_A(T_A) - U_B(T_0) \ldots (6)$$

Ajoutant et retranchant à l'équation (6), $U_A\ (T_0)$

$$6 \rightarrow \quad \left[\Delta U_B\right]_{T_0}^{T_B} = \underbrace{U_A(T_A) - U_A(T_0)} + \underbrace{U_A(T_0) - U_B(T_0)}$$

$$\left[\Delta U_B\right]_{T_0}^{T_B} = \left[\Delta UA\right]_{T_0}^{T_A} - \left[U_B(T_0) - U_A(T_0)\right] \ldots (7)$$

Or d'après le 1er principe :

$$U_B(T_0) - U_A(T_0) = \left(\Delta \overset{B}{\underset{A}{U}}\right)_{T0} = (Q_{AB})_{T0}$$

Chaleur reçue de l'extérieur à la température de référence c-â-d changée de signe de la chaleur dégagée par la combustion à volume constant $(Q_{AB})_{T0} = -Qv$

D'où (7) → $\boxed{[\Delta U B]_{T_0}^{T_B} = [\Delta U A]_{T_0}^{T_A} + Qv \ldots (8)}$

L'état initial T_A connue $[\Delta U A]_{T_0}^{T_A} = U_A(T_A) - U_A(T_0)$ *connue.*

Connaissant la composition de mélange, on peut calculer Qv. De là, on déduit : $[\Delta U B]_{T_0}^{T_B} = [\Delta U A]_{T_0}^{T_A} + Qv$ *et à partir des tables on tire T_B (température de combustion).*

2 : Combustion à pression constante.

1er principe de la thermodynamique (système ouvert)

$$W_{TAB} + Q_{AB} = \Delta H^B{}_A \quad \text{avec} \quad W_T = \int_A^B v dp = 0 \quad \text{car} \quad p = cte$$

Combustion adiabatique ⇒ $Q_{AB} = 0$ (pas d'échange calorifique avec le milieu extérieur)

$$\Rightarrow \quad H_B = H_A \ldots\ldots\ldots\ldots(10)$$

Soit : T_A : Température avant combustion
T_B : Température en fin de combustion. ⇒ $\boxed{H_A(T_A) = H_B(T_B) \ldots (11)}$

$$H_B = \underbrace{(\Delta H_f^0)_B^{298}}_{\text{Enthalpie de formation à 298 °k}} + \underbrace{\int_{T0}^{TB} CpdT}_{\text{Enthalpie sensible}} = (\Delta H_f^0)_B^{298} + (\Delta H_B)_{T0}^{TB} \ldots (12)$$

$$H_A = \underbrace{(\Delta H_f^0)_A^{298}}_{\text{Enthalpie de formation à 298 °k}} + \underbrace{\int_{T0}^{TA} CpdT}_{\text{Enthalpie sensible}} = (\Delta H_f^0)_A^{298} + (\Delta H_A)_{T0}^{TA} \ldots\ldots (13)$$

H_A et H_B sont des enthalpies standards. (13) – (12) donnent :

$$H_B - H_A = (\Delta H f)_B^{298} - (\Delta H f)_A^{298} + \int_{T0}^{TB} (CpdT)_B - \int_{T0}^{TA} (CpdT)_A \ldots (14)$$

Où $H_A = H_B$

$$\Rightarrow \begin{array}{l} (\Delta H R)_{298} + [\Delta H B]_{T0}^{TB} - [\Delta H A]_{T0}^{TA} = 0 \ldots (15) \\ (\Delta H R)_{298} = H_B(T_0) - H_A(T_0) = -Q_P \ldots (16) \end{array}$$

$$(15) \rightarrow \boxed{\underbrace{[\Delta H_B]_{T_0}^{T_B}}_{\text{Enthalpie sensible (B)}} = \underbrace{QP}_{\text{Chaleur de réaction à 298°k}} + \underbrace{[\Delta H_A]_{T_0}^{T_A}}_{\text{Enthalpie sensible (A)}} \ldots\ldots (17)}$$

Q_P *: Chaleur dégagée à* T_0 *°K à pression constante*

Soient :

Enthalpie des Produits : H_P
Enthalpie des Réactants H_R

D'après l'équation (17) : $[\Delta H_B]_{T_0}^{T_B} = Q_P + [\Delta H_A]_{T_0}^{T_A}$

$$\boxed{[\Delta H_P]_{T1}^{T2} = (Q_P)_{298} + \underbrace{[\Delta H_A]_{T1}^{T1}}_{=0} \ldots (19)}$$

Ici température initiale $T_1 = T_0 = 298$ *°k*

$$\Rightarrow Q_P = (\Delta H_P)_{T2} - (\Delta H_P)_{T1} = \int_{T1}^{T2} \sum \nu Cp_{pc} dT = \int_{0}^{T2} \sum \nu Cp_{pc} dT - \int_{T0}^{T1} \sum \nu . Cp_{Pc} dT$$

Avec :

$\int_0^T \sum \nu Cp_{pc} dT$ *Enthalpie sensible ou enthalpie d'échauffement.*

$Q_P = \int_{T1}^{T2} \sum \nu Cp_{pc} dT$ *Energie nécessaire pour chauffer les produits de combustion de* T_1 *à* T_2.

$$(19) \rightarrow \underbrace{(\Delta \mathrm{H_P})_{T2}}_{\text{Enthalpie..Sensible des produits de combustion.à T2}} = \underbrace{(\Delta \mathrm{H_P})_{T1}}_{\text{Enthalpie sensible des produits de combustion } T_1=298K} + \underbrace{(Q_P)_{298}}_{\text{Enthalpie de réaction à 298 °k = -}(\Delta H)_{C\,298}} \ldots (20)$$

$(\Delta H_P)_{T2}$ étant calculée, on en déduit par interpolation la température T_2 de combustion.

Exemples de calcul de température de combustion

EX$_{01}$: (Combustion de C0 avec l'oxygène)

$C0 + ½ O_2 \rightarrow C0_2 + Q_P$ *Avec* : $(Q_P)_{298} = -(\Delta H_C)_{298}$ *enthalpie de réaction à 298 °k.*

- Soit tirée à partir des tables $(Q_P)_{298} =$ ***67,642*** *Kcal/Mole*

- Soit calculée à partir des enthalpies de formation à 298 °k

$$\Delta H_R = \sum \nu \left(\Delta H_f^0\right)_P - \sum \nu \left(\Delta H_f^0\right)_R$$

$$\Delta H_R = \left(\Delta H^0_{f\,Co_2}\right)_{298} - \left(\Delta H^0_{f\,Co}\right)_{298} - \frac{1}{2}\left(\Delta H^0_{f\,O_2}\right)_{298}$$

$$\Delta H_R = -94{,}0518 - (-26{,}4107) = -67{,}64 \ Kcal/Mole$$

$$\Rightarrow \quad Q_P = -\Delta H_R = \mathbf{67,\ 64} \ kcal/mole.$$

$$(\Delta H_P)_{T2} = (\Delta H_P)_{T1} + Q_P$$

$$(\Delta H_P)_{T1} = \int_0^{298} (CpdT)_{Co_2} = \mathbf{2{,}238} \ kcal/mole \quad (tables\ 2)$$

$$(\Delta H_P)_{T2} = (\Delta H_P)_{T1} + Q_P = 2{,}238 + 67{,}642 = \mathbf{69{,}880} \ kcal/mole$$

$$\boxed{(\Delta H_P)_{T2} = \mathbf{69{,}880} \ kcal/mole}$$

Ex 02 : (combustion du C0 avec l'air en mélange pauvre)

Stœchiométrique $\rightarrow C0 + ½ (O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow C0_2 + 3{,}76N_2 + Q_P$

(Excès d'air $\lambda = 2$ *)* $\rightarrow C0 + (O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow C0_2 + ½ O_2 + 3{,}76N_2 + Q_P$

On a vu en exemple (1) que $(Q_P)_{298} = 67{,}642$ *kcal/mole*

$$(\Delta H_P)_{T2} = (\Delta H_P)_{T1} + (Q_P)_{298}$$

Avec $(\Delta H_P)_{T1}$ *= somme des enthalpies sensibles des produits de combustible à 298 °k.*

$$(\Delta H_P)_{T1} = (\Delta H_P)_{T1\ C02} + ½ (\Delta H_P)_{T1\ O2} + (\Delta H_P)_{T1\ N2}$$

$$(\Delta H_P)_{T1} = \int_0^{T1}(CpdT)_{CO2} + \frac{1}{2}\int_0^{T1}(CpdT)_{O2} + 3{,}76\int_0^{T1}(CpdT)_{N2}$$

$(\Delta H_P)_{T1}$ = 2,238 + ½ *2,075 + 3,76*2,072 = **11,076** kcal/mole

$(\Delta H_P)_{T2}$ = 11,076 + 67,642 = **78,718** kcal/mole

$$\boxed{(\Delta H_P)_{T2} = \mathbf{78{,}718}\ kcal/mole}$$

$$\underline{75{,}17} < \underline{78{,}718} < \underline{80{,}437}$$
$$T_2=1700°K \qquad T_2 \qquad T_2 = 1800°K$$

La température peut être déterminée par une méthode d'approximation successive.

T_2 °k	ΔH_{Co2}	½ ΔH_{O2}	3,76 ΔH_{N2}	$\sum(\Delta H_P)_{T2}$
1700	19,801	½*13,54 = 6,77	3,76*12*0,30 = 48,60	75,170
1800	21,223	52	7,214	80,437

1700°K $\rightarrow$ 75,17 kcal/mole

1800°K $\rightarrow$ 80,437 kcal/mole $\Rightarrow T_2$ = 1770 °K, obtenue par interpolation.

$T_2 \rightarrow$ 78,718 kcal/mole

<u>Ex03</u> : (combustion du méthane dans l'air)

Nous supposerons la combustion s'effectue sous la pression atmosphérique, la masse d'air fournie étant la double de celle nécessaire dans les conditions stœchiométriques (Coefficient d'excès d'air λ = 2), température initiale 25°C.

Calculer :

- *Pouvoir calorifique supérieur [H_2O] liquide.*
- *Pouvoir calorifique inférieur [H_2O] gaz.*
- *Température de combustion.*

$C_nH_m + \lambda(n + m/4)(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow nCO_2 + m/2\ H_2O + (\lambda\text{-}1)(n + m/4)O_2 + 3{,}76\lambda(n + m/4)N_2$

Pour le méthane CH_4 et pour $\lambda = 2$

$$CH_4 + 4(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow C0_2 + 2H_20 + 2O_2 + 15{,}04N_2 + Q_P$$

Avec : $Q_P = -\ \Delta H_C$

- **$P_{CS\ (H2O\ liquide)}$?**

Calculons $\Delta H_C = -Q_P$

Loi de Kirchoff :

$$\Delta H_C = \Delta H°_R = \sum(\Delta H°_f)_p - \sum(\Delta H°_f)_R \quad \text{et} \quad \Delta H°_f\ (1\ atm\ et\ 298\ °k)$$

$$\Delta H_C = (\Delta H°_f)_{CO2} + 2(\Delta H°_f)_{H2O\ liq} - (\Delta H°_f)_{CH4} \qquad (\Delta H°_f)_{O2} = (\Delta H°_f)_{N2} = 0$$

$$\Delta H_C = -94{,}052 - 2*68{,}317 - (-17{,}90) = -\mathbf{212{,}788} \Rightarrow$$

$$\boxed{\mathbf{Q_P = 212{,}788}\ kcal/mole}$$

Pour avoir P_{CS} en kcal/kg on divise Q_P par la masse molaire.

$P_{CS} = 212{,}786/16.10^{-3} \Rightarrow \mathbf{P_{CS} = 13299}\ kcal/kg$

- **$P_{CI\ (H2O\ gaz)}$?**

$$\Delta H_C = (\Delta H°_f)_{CO2} + 2(\Delta H°_f)_{H2O\ liq} - (\Delta H°_f)_{CH4}$$

$\Delta H_C = -94{,}052 - 2*57{,}80 - (-17{,}90) = -\mathbf{191{,}752} \Rightarrow \mathbf{P_{CI} = Q_P = 191{,}752}\ kcal/mole$

$P_{CI} = 212{,}786/16.10^{-3} \Rightarrow \boxed{\mathbf{P_{CI} = 1198{,}45}\ kcal/kg}$

2ème méthode : <u>Formule de REGNAULT</u>

$Lv = 605 - 0{,}69\ t$ en kcal/kg

$Lv = 605 - 0{,}695 * 100 = 535{,}5$ kcal/kg
\+ condensation : $1\ (100 - 25) = 75$ kcal/kg

2 moles H_2O pèsent $2*18 = 36g$
$\Delta Lv = (535{,}5 + 75) * 36.10^{-3} = \mathbf{21{,}98}$ kcal/mole

$P_{CS} = P_{CI} + \Delta Lv \Rightarrow P_{CI} = P_{CS} - \Delta Lv = 212{,}786 - 21{,}97 = 190{,}818$ kcal/mole $\Rightarrow$
$Pci = 190{,}818/16\ 10^{-3}$

$$\boxed{\mathbf{P_{ci}} = \mathbf{11925}\ kcal/kg}$$

- ***Température de combustion ?***

$(\Delta H_P)_{T2} = (\Delta H_P)_{T1} + Q_P$
$(\Delta H_P)_{T1} = \Delta H_{CO2} + 2\Delta H_{H2OGaz} + 2\Delta H_{O2} + 15{,}04\ \Delta H_{N2}$

$$(\Delta H_P)_{T1} = \int_0^{298}(CpdT)_{Co_2} + 2\int_0^{298}(CpdT)_{H_2oGaz} + 2\int_0^{298}(CpdT)_{O_2} + 15{,}04\int_0^{298}(CpdT)_{N_2}$$

$(\Delta H_P)_{T1} = 2{,}238 + 2*2{,}366 + 2*2{,}075 + 15{,}04*2{,}072 = 42{,}28 \Rightarrow$

$$\mathbf{(\Delta H_P)_{T1} = 42{,}287}\ kcal/mole$$

D'où : $(\Delta H_P)_{T2} = 42{,}287 + 191{,}752 = 234{,}079 \Rightarrow \boxed{\mathbf{(\Delta H_P)_{T2} = 234{,}079}\ kcal/mole}$

$(\Delta H_P)_{T2 = 1400°K} < (\Delta H_P)_{T2} < (\Delta H_P)_{T2 = 1500°K}$

La température peut être déterminée par une méthode d'approximation successive.

	$T_2 = 1400$ °k			$T_2 = 1500$ °k		
	$(\Delta H_P)_{T2}$	ν	$\nu.(\Delta H_P)_{T2}$	$(\Delta H_P)_{T2}$	ν	$\nu.(\Delta H_P)_{T2}$
Co_2	15,598	01,00	015,598	16,987	01,00	016,987
H_2o_{GAZ}	12,750	02,00	025,500	13,862	02,00	027,724
O_2	10,900	02,00	021,800	11,780	02,00	023,560
N_2	10,400	16,04	156,416	11,250	15,04	169,200
		$\sum(\Delta HP)_{1400}=$	**209,314**kcal		$\sum(\Delta HP)_{1500}=$	**237,47**kcal

Par interpolation on aura la température de combustion :

$$T_2 = 1400 + \left(\frac{234,079 - 209,314}{237,47 - 209,314}\right)(1500 - 1400)$$

$$\boxed{T_2 = 1488°k}$$

II.3.9 : Température de combustion avec carburant et comburant de températures différentes.

- *Bilan Enthalpique*
- *Tenir compte de l'état initial du carburant et du comburant $\rightarrow$ températures différentes*
- *La chaleur de réaction est totalement utilisée pour échauffer les gaz brûlés (combustion adiabatique, pas de pertes de chaleur avec le milieu extérieur).*
- *L'enthalpie standard du fluide en déplacement se conserve.*

A : Mélange avant combustion.

B : Etat des gaz brûlés $H_A(T_i) = H_B(Tb)$

L'Enthalpie standard s'écrit : $(H)_k^T = \underbrace{(\Delta Hf°)_k^{Tk}}_{\text{Enthalpie de formation}} + \underbrace{\int_{Tr}^{Tk} Cp_{(k)}dT}_{\text{Enthalpie sensible}}$

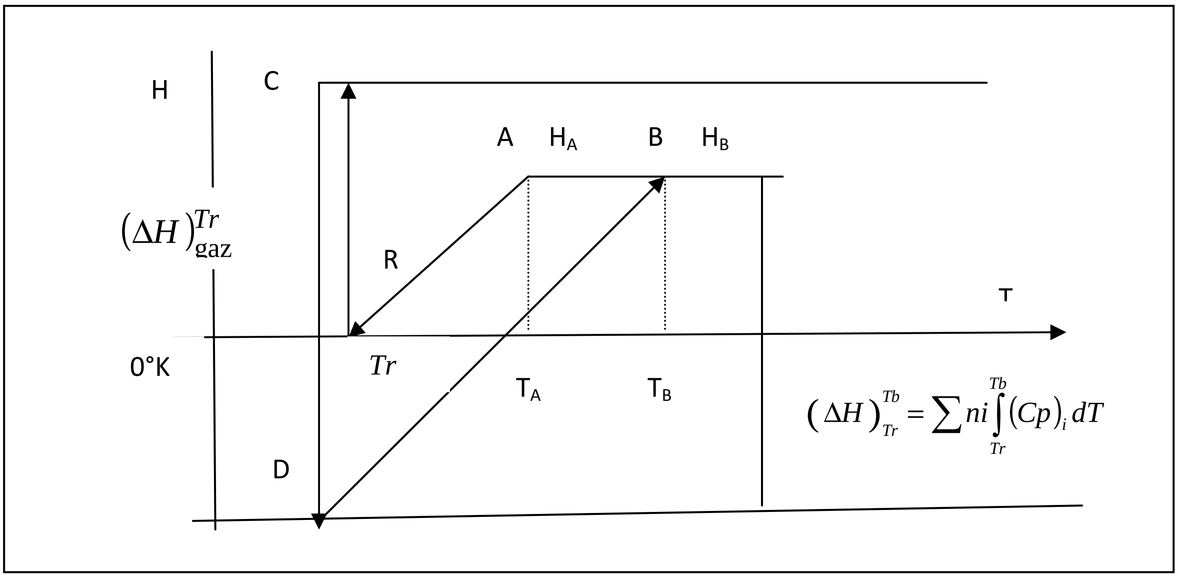
Combustible $\rightarrow$ *indice (1)*

Comburant $\rightarrow$ *indice (2)*

H_1A, H_{2A}, H_A *: représente respectivement les enthalpies massiques du carburant, comburant et mélange carburé (carburant + comburant).*

$$(m_1+m_2)H_A = m_1 H_A^1 + m_2 H_A^2 \quad \rightarrow H_A\left(1+\frac{m_1}{m_2}\right) = H_A^2 + \frac{m_1}{m_2} H_A^1 \Rightarrow$$

$$H_A = \frac{m H_A^1 + H_A^2}{1+m} \text{ ....avec } m = \frac{m_1}{m_2} = \frac{C}{A} : \text{dosage}$$



- *Température de référence Tr = 298 °K (les enthalpies de formation des éléments sont nulles point (R) axe T*
- *Chacun des corps actifs est décomposé en éléments simples figurant dans la composition de référence point (C).*
- *La chaleur de décomposition à fournir est égale à la chaleur de formation changée de signe.*

$$(\Delta H)_{decomp}^{Tr} = -(\Delta H_f)_{réac\tan ts}^{Tr} = -\frac{\left(m(\Delta H_f)^{Tr(1)} + (\Delta H_f)^{Tr(2)}\right)}{m+1} \text{ avec } m = \frac{m_1}{m_2} = \frac{C}{A}$$

- *A partir de ces éléments, on suppose que l'on forme à la température de référence Tr, un mélange dont la composition est identique à celle des gaz brûlés point (D), qui correspond à une diminution d'enthalpie. Les chaleurs de formation des gaz étant généralement négatives.*

$$(\Delta H_f)_{gaz..brulés}^{Tr} = \sum ni (\Delta H_f)_i^{Tr}$$ *avec ni : nombre de moles de chaque constituant dans le mélange.*

- *On chauffe le mélange jusqu'à T_b, Température de fin de combustion, par l'apport de chaleur*

$$(\Delta H)_r^{Tr} = \sum ni \int_{Tr}^{Tb} (Cp)_i \, dT$$

Combustion adiabatique à pression constante : $H_A(T_i) = H_B(Tb)$

Enthalpie standard des produits frais ≡ celle des gaz brûlés à partir des éléments pris à la température Tr.

Variation d'enthalpie de (C) à (B) par deux 02 chemins différents C-R-A-B et C-R-D-B, il suffit d'écrire :

$$-\underbrace{\underbrace{(\Delta H)^{Tr}_{decomp} + (H_A - H_R)}_{\text{Réactifs}}}_{Enthalpie..s\tan dard..réacants} = \underbrace{\underbrace{(\Delta H)^{Tr}_{Gazbrul} + (\Delta H)^{Tb}_{Tr}}_{\text{Gaz brûlés}}}_{Enthalpie..s\tan dard..produits} = \sum \eta i \left(\Delta H_f\right)^{Tr}_i + \int_{Tr}^{Tb} CpdT$$

Application :

Combustion de méthane liquide injecté à – 162 °C dans l'air à 323 °K
Richesse $\phi = 0,3$ *(Excès d'air* $\lambda = 1/\phi = 3,33$*), température initiale* T_i.

- *Equation de combustion stœchiométrique.*

$$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O + 3,76\left(n + \frac{m}{4}\right)N_2$$

Pour CH_4

$$CH_4 + 2(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow CH_4 + 2H_2O + 7,52N_2$$

- *Equation de combustion avec excès d'air (*$\lambda = 1/\phi = 3,33$*)*

$$C_nH_m + \lambda(n + m/4)(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow nCO_2 + m/2\ H_2O + (\lambda-1)(n + m/4)O_2 + 3,76\lambda(n + m/4)N_2$$

$$\Rightarrow CH_4 + 6,67(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4,68O_2 + 25,05N_2$$

Température de référence Tr = 298 °K.

Déterminer la température de combustion (Tb)

a) Enthalpie standard du méthane liquide ($H^{(1)}_A$)

$$(H)_A^{(1)} = (\Delta Hf^\circ)_{CH4Gaz}^{298} + (\Delta Hf^\circ)_{TrCH4}^{T}$$

Avec $(\Delta Hf^\circ)_{CH4Gaz}^{298} = -17{,}889\ kcal/mole$ (tirée des tables).

$$(\Delta H)_{TrCH_4}^{T} = \int_{Tr}^{T} (Cp)_{CH4Gaz} dT - (\Delta H_v)_T$$ *(Température d'injection T = 273 – 162 = 111 °K)*

$(Cp)_{CH4Gaz} \neq \mathbf{0{,}47}\ kcal/kg°k \Rightarrow$

$$\int_{298}^{111} (Cp)_{CH4Gaz}.dT \neq -0{,}47 * 187 \neq -87{,}89\ kcal/kg \neq -87{,}89 * \frac{16{,}042}{1000} = -1{,}4099\ kcal/mole$$

$$\int_{298}^{111} (Cp)_{CH4Gaz} dT = -1{,}4099\ \text{kcal/mole} \quad (\Delta H_V)_{CH4Liq}\ à -162°c = 1{,}955\ kcal/mole$$

$$(\Delta H_{CH4})_{298}^{111} = \int_{298}^{111} (Cp_{CH4})_{Gaz} dT - (\Delta H_v)_T = -1{,}4099 - 1{,}955 = -3{,}365$$

$$(\Delta H_{CH4})_{298}^{111} = -3{,}365\ kcal/mole \Rightarrow$$

$$(H_A)^{(1)} = (\Delta H^\circ f)_{CH4Gaz} + (\Delta H_{CH4})_{298}^{111} = -17{,}889 - 3{,}365 = -21{,}254\ kcal/mole$$

$\boxed{H_A^1 = -21{,}254\ Kcal/mole}$ *Enthalpie standard du combustible.*

b) Enthalpie standard de l'air à 323 °K

$$\underbrace{H_A^{(2)} = 6{,}68(\Delta H_f^0)_{O2} + 25{,}05(\Delta H_f^0)_{N2}}_{\Delta H_f^0 = 0} + \underbrace{6{,}68(\Delta H_{O2})_{298}^{323} + 25{,}05(\Delta H_{N2})_{298}^{323}}_{\Delta H_{298}^{323}\ \text{enthalpie sensible}}$$

$$H_A^{(2)} = 6.68\int_{298}^{323}(Cp)_{O2}\,dT + 25.05\int_{298}^{323}(Cp)_{N2}\,dT$$

$$\int_{298}^{323}(Cp)_{O2}\,dT = \int_{0}^{323}(Cp)_{O2}\,dT - \int_{0}^{298}(Cp)_{O2}\,dT = 0{,}177\ Kcal/mole$$

$$\int_{298}^{323}(Cp)_{N2}\,dT = \int_{0}^{323}(Cp)_{N2}\,dT - \int_{0}^{298}(Cp)_{N2}\,dT = 0{,}174\ Kcal/mole$$

$$H_A^{(2)} = 6{,}67\times 0{,}177 + 25{,}05\times 0{,}174 = 5{,}541\ Kcal/mole \qquad \boxed{H_A^{(2)} = 5{,}541\ Kcal/mole}$$

c) Enthalpie H_A du mélange carburé :

$$H_A = H_A^{(1)} + H_A^{(2)} = -21{,}254 + 5{,}541 = -15{,}713\ Kcal/mole$$

d) Enthalpie standard des produits de combustion (Tb).

$$\underbrace{H_B}_{\text{Enthalpies standard des produits}} = \underbrace{\left(\Delta H_f^0\right)_{gaz\ brulés}}_{\text{Enthalpie de formation}} + \underbrace{\left(\Delta H_B\right)_{Tr}^{Tb}}_{\text{Enthalpie sensible}}$$

$$\left(\Delta H_f^0\right)_{\text{Gaz brulés}} = \left(\Delta H_f^0\right)_{Co_2} + 2.\left(\Delta H_f^0\right)_{H_2o} + 4{,}67.\left(\Delta H_f^0\right)_{O_2} + 25{,}05.\left(\Delta H_f^0\right)_{N_2}$$

$$\left(\Delta H_f^0\right)_{\text{Gaz brulés}} = -94{,}0518 + 2(-57{,}979) = -209{,}6476\ Kcal$$

$$(\Delta H)_{Tr}^{Tb} = \sum n_i \int_{Tr}^{Tb}(Cp)_i\,dT$$

Egalité des enthalpies $H_A = H_B$:

$$H_A = H_B = \left(\Delta H_f^0\right)_{\text{Gaz Brulés}} + (\Delta H)_{Tr}^{TB} \Rightarrow (\Delta H)_{Tr}^{Tb} = H_A - \left(\Delta H_f^0\right)_{\text{Gaz Brulés}}$$

$$\Leftrightarrow (\Delta H)_{Tr}^{Tb} = -15{,}713 + 209{,}748 = 193{,}935\ kcal/mole.comb$$

$$\boxed{(\Delta H)_{Tr}^{Tb} = 193{,}935\ kcal/mole.comb}$$

Par interpolation successive on détermine la température de combustion T^b :

T^b = **1075** °K

Vérification :

$$(\Delta \mathrm{H})_{Co_2} = \int_{298}^{1075} (Cp)_{CO_2}\, dT = \int_{0}^{1075} (Cp)_{CO_2}\, dT - \int_{0}^{298} (Cp)_{CO_2}\, dT \quad = 8{,}978\ kcal\,/\,mole$$

$$(\Delta \mathrm{H})_{H_2o} = \int_{298}^{1075} (Cp)_{H_2O}\, dT = \int_{0}^{1075} (Cp)_{H_2O}\, dT - \int_{0}^{298} (Cp)_{H_2O}\, dT \ = 6{,}975\ kcal\,/\,mole$$

$$(\Delta \mathrm{H})_{O_2} = \int_{298}^{1075} (Cp)_{O_2}\, dT = \int_{0}^{1075} (Cp)_{O_2}\, dT - \int_{0}^{298} (Cp)_{O2}\, dT \quad = 6{,}060\ kcal\,/\,mole$$

$$(\Delta \mathrm{H})_{N_2} = \int_{298}^{1075} (Cp)_{N2}\, dT = \int_{0}^{1075} (Cp)_{N2}\, dT - \int_{0}^{298} (Cp)_{N2}\, dT \quad = 5{,}726\ kcal\,/\,mole$$

$$(\Delta H)_{298}^{1075} = 8{,}978 + 2 \times 6{,}975 + 4{,}67 + 6{,}060 + 25{,}05 \times 5{,}726 = 194{,}725\ kcal$$

$$\boxed{(\Delta H)_{298}^{1075} = 194{,}725\, kcal/\, mole\, com}$$

Fin du chapitre