

# Chapitre 1

## Combustion et thermochimie

### I Rappels de la thermodynamique

#### 1.1 Propriétés extensives et intensives

La valeur numérique d'une propriété extensive dépend de la quantité, masse ou nombre de moles, d'une substance considérée. Les propriétés extensives sont notées par des majuscules ; par exemple,  $V$  [ $m^3$ ] pour le volume,  $U$  [J] pour l'énergie interne,  $H$  [J](= $U+PV$ ) pour l'enthalpie, etc.

D'autre part une propriété intensive (spécifique) est exprimée par unité de masse ou de moles, sa valeur numérique est indépendante de la quantité ou de la substance. Les propriétés intensives sont notées par des minuscules ; par exemple,  $u$  [J/kg] pour l'énergie spécifique interne,  $h$  [J/kg](= $u+Pv$ ) pour l'enthalpie spécifique, etc.

Il faut noter que la température et la pression sont des variables intensives, elles sont notées par  $T$  et  $P$ . Les variables intensives pondérées par des moles sont notées par des barres, par exemple  $\bar{u}$  et  $\bar{h}$  (J/mole).

Les propriétés extensives sont obtenues par multiplication de celles intensives correspondantes, par unité de masse ou de moles, par la quantité de la masse ou de moles ; c.à.d. :

$$\begin{aligned} V &= mv = N\bar{v} \\ U &= mu = N\bar{u} \\ H &= mh = N\bar{h}, \text{ etc} \end{aligned} \tag{1.1}$$

## 1.2 Equation d'état des gaz parfaits

Une équation d'état donne une relation entre la pression  $P$ , la température  $T$  et le volume  $V$  (ou volume spécifique  $v$ ) pour une substance. Pour un gaz parfait, dans lequel les forces intermoléculaires et le volume des molécules sont négligeable, l'équation d'état s'écrit :

$$PV = NR_u T \quad (1.2)$$

$$PV = mRT \quad Pv =$$

$$RT \quad P =$$

$$\rho RT$$

La constante spécifique du gaz  $R$  est reliée à la constante universelle des gaz  $R_u$  (=8315 [J/(kmolK)]) et à la masse moléculaire du gaz  $M$  par :

$$R_u = MR \quad (1.3)$$

La masse  $m = NM$  et la masse volumique, densité,  $\rho = 1/v$ .

## 1.3 Equations calorifiques d'état

Les expressions qui relient l'énergie interne (ou enthalpie) à la pression et la température sont dites équations calorifiques d'état, c.à.d. :

$$u = u(T, v) \quad (1.4)$$

$$h = h(T, P) \quad (1.5)$$

Pour une variation différentielle dans  $u$  ou  $h$ , on écrit :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (1.6)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \quad (1.7)$$

On introduit les capacités calorifiques à volume et pression constantes :

$$C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (1.8)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.9)$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température cela se traduit par :

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = C_v dT \quad (1.10)$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT \quad (1.11)$$

Si en plus la température est constante  $T = cste$  alors  $dT=0$  ce qui donne  $du = 0$  et  $dh=0$  c.a.d  $u$  et  $h$  sont constantes.

On peut calculer l'enthalpie et l'énergie interne pour un gaz parfait si on définit un état de référence 'ref', on intègre les relations (6), on obtient :

$$\int_{u_{ref}}^u du = \int_{T_{ref}}^T C_v dt \rightarrow u(T) - u_{ref} = \int_{T_{ref}}^T C_v dt \quad (1.12)$$

$$\int_{h_{ref}}^h dh = \int_{T_{ref}}^T C_p dt \rightarrow h(T) - h_{ref} = \int_{T_{ref}}^T C_p dt \quad (1.13)$$

Pour les gaz parfaits et réels les capacités calorifiques, chaleurs spécifiques,  $C_p$  et  $C_v$  sont fonction de la température. C'est une conséquence de l'énergie interne d'un gaz qui est générée par le mouvement de translation, de rotation et vibration de ces molécules. Selon la théorie quantique, le stockage en vibration et translation devient actif lorsque la température augmente.

La figure 1 montre schématiquement ces modes de stockage d'énergie pour une espèce monoatomique où l'énergie interne est constituée par l'énergie cinétique de translation. Par contre, pour une molécule diatomique on a les trois modes, translation, vibration et rotation.

Ces modèles très simples nous permettent de conclure que les chaleurs spécifiques des molécules triatomiques sont plus importantes à celles des molécules diatomiques et qui sont à leurs tours plus grandes que celles des monoatomiques.

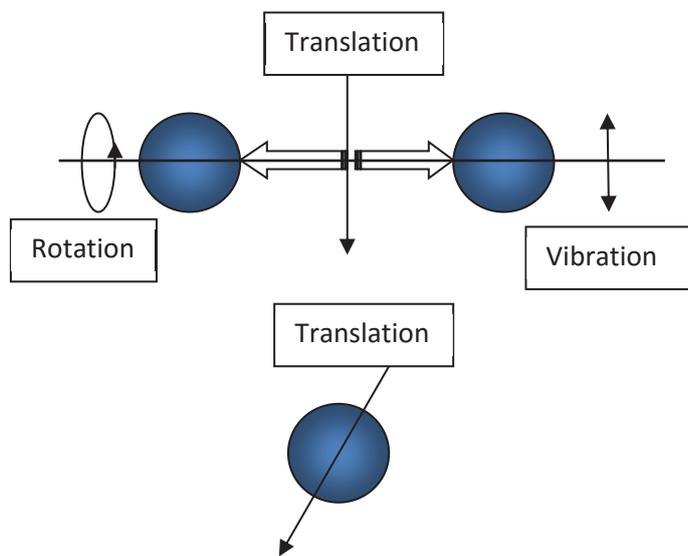


Figure 1 Mouvements de molécules Mono et Di atomiques

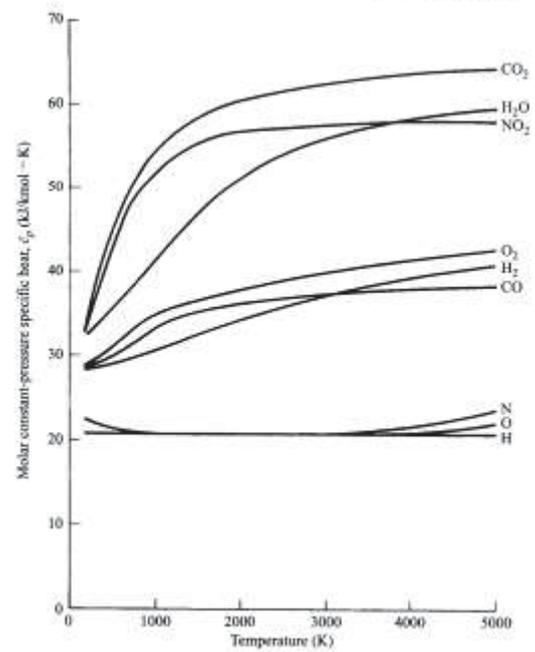


Figure 2 Chaleurs spécifiques de espèces

## 1.4 Mélange des gaz parfaits

Soit un mélange composé de n gaz (espèces), on utilise deux concepts pour caractériser sa composition: **fractions molaires** et **fractions massiques**. Si on a  $N_1$  moles de l'espèce « 1 »,  $N_2$  moles de l'espèce « 2 », .....etc. La fraction molaire de l'espèce « i » dans le mélange est définie par :

$$x_i = \frac{N_i}{N_1+N_2+\dots+N_n} = \frac{N_i}{N_{total}} \quad (1.14)$$

Similairement, la fraction massique de l'espèce « i » est définie par :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_1+m_2+\dots+m_n} = \frac{m_i}{m_{total}} \quad (1.15)$$

On peut vérifier facilement que :

$$\sum_{i=1}^n x_i = \frac{N_1}{N_1+N_2+\dots+N_n} + \frac{N_2}{N_1+N_2+\dots+N_n} + \dots + \frac{N_n}{N_1+N_2+\dots+N_n} = 1$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = \frac{m_1}{m_1+m_2+\dots+m_n} + \frac{m_2}{m_1+m_2+\dots+m_n} + \dots + \frac{m_n}{m_1+m_2+\dots+m_n} = 1$$

On peut calculer la masse molaire du mélange gazeux en fonction des fractions molaires par :

$$M_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (1.16)$$

Cela donne une relation entre les fractions molaires et massiques :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{total}} = \frac{M_i N_i}{\sum_{j=1}^n M_j N_j} = \frac{M_i \frac{N_i}{N}}{\sum_{j=1}^n M_j \frac{N_j}{N}} = \frac{M_i x_i}{\sum_{j=1}^n M_j x_j} = x_i \frac{M_i}{M_{mél}} \quad (1.17)$$

Ou bien :

$$x_i = Y_i \frac{M_{mél}}{M_i} \quad (1.18)$$

Calculons la masse molaire du mélange en fonction des fractions massiques, on a :

$$M_{mél} = \left[ \sum_{i=1}^n Y_i \frac{1}{M_i} \right]^{-1} \quad (1.19)$$

Les fractions molaires des espèces sont aussi utilisées pour calculer les pressions partielles des espèces correspondantes. La pression partielle, de l'espèce « i »,  $P_i$  est la pression qui règne si l'espèce « i » est isolée à la même température dans le même volume du mélange. Pour les gaz parfaits, la pression du mélange est la somme des pressions partielles.

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \quad (1.20)$$

La pression partielle est reliée à celle du mélange par :

$$P_i = x_i P \quad (1.21)$$

Pour les mélanges des gaz parfaits, les propriétés spécifiques du mélange sont calculées par la pondération en fractions massiques ou molaires des propriétés spécifiques individuelles. Par exemple, les enthalpies du mélange sont calculées par :

$$h_{mél} = \sum_{i=1}^n Y_i h_i \quad (1.22)$$

$$\bar{h}_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{h}_i \quad (1.23)$$

Il faut noter que l'enthalpie et l'énergie interne pour un gaz parfait ne dépendent pas de la pression. L'entropie du mélange est aussi calculée par la même façon,

$$S_{mél}(T, P) = \sum_{i=1}^n Y_i S_i(T, P_i) \quad (1.24)$$

$$\bar{S}_{mél}(T, P) = \sum_{i=1}^n x_i \bar{S}_i(T, P_i) \quad (1.25)$$

Dans ce cas les entropies des espèces ( $S_i$  et  $\bar{S}_i$ ) dépendent des pressions partielles des espèces. Les entropies peuvent être évaluées pour l'état standard ( $P_{ref}=P_0=1\text{atm}$ ), puisque le mélange des gaz a une seule température  $T$ , toutes les espèces ont cette température. L'entropie s'écrit donc :

$$\Delta S_i = C_p \ln\left(\frac{T}{T}\right) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \Rightarrow S_i(T, P_i) = S_i(T, P_{ref}) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \quad (1.26)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \bar{C}_p \ln\left(\frac{T}{T}\right) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \Rightarrow \bar{S}_i(T, P_i) = \bar{S}_i(T, P_{ref}) - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P_{ref}}\right) \quad (1.27)$$

Les entropies standard des différentes espèces sont données sous forme de tableaux ou de polynômes.

### 1.5 Chaleurs latentes de vaporisation

Dans plusieurs procédés de combustions, le changement de phase liquide-vapeur est important. On définit la chaleur latente de vaporisation  $h_{fg}$ , par la chaleur nécessaire pour vaporiser complètement une unité de masse de liquide à pression constante et à une température donnée.

$$h_{fg}(T, P) = h_{vapeur}(T, P) - h_{liquide}(T, P) \quad (1.28)$$

Où T et P sont la température et la pression correspondante de saturation. La chaleur latente de vaporisation est aussi connue par enthalpie de vaporisation. Les chaleurs latentes de vaporisation pour différents combustibles à leurs points d'ébullition, à une pression de 1 atm, sont données sous formes de tableaux.

#### Exemples

1. Soit un mélange gazeux dans une enceinte où la pression est 3 atm, la température 1500K et la composition est donnée par la table.

N°	Espèce	Nombre de moles
1	$CO$	0.095
2	$CO_2$	6
3	$H_2O$	7
4	$N_2$	34
5	$NO$	0.005

1. Calculer la masse molaire du mélange,
2. Calculer les fractions molaires des espèces,
3. Calculer les fractions massiques des espèces,
4. Calculer la pression partielle de chaque espèce,
5. Calculer l'enthalpie du mélange.

## Solution

1. La masse molaire du mélange est donnée par :

$$M_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i M_i = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N_{tot}} M_i = \frac{1}{N_{tot}} \sum_{i=1}^n N_i M_i$$

$$= \frac{1}{47.1} (0.095 * 28 + 6 * 44 + 7 * 18 + 34 * 28 + 0.005 * 30) = 28.55 \text{ Kg/Kmole}$$

2. Les fractions molaires des espèces sont données par :

$$x_i = \frac{N_i}{N_1+N_2+\dots+N_n} = \frac{N_i}{N_{total}} \rightarrow x_{CO} = \frac{0.095}{47.1} = 2.017 \cdot 10^{-3}, \quad x_{CO_2} = \frac{6}{47.1} = 1.274 \cdot 10^{-1}$$

$$x_{H_2O} = \frac{7}{47.1} = 1.486 \cdot 10^{-1}, \quad x_{N_2} = \frac{34}{47.1} = 7.219 \cdot 10^{-1}, \quad x_{NO} = \frac{0.005}{47.1} = 1.062 \cdot 10^{-4}$$

3. Les fractions massiques des espèces sont données par :

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{total}} = x_i \frac{M_i}{M_{mél}} \rightarrow Y_{CO} = 2.017 \cdot 10^{-3} \frac{28}{28.55} = 9.974 \cdot 10^{-4},$$

$$Y_{CO_2} = 1.274 \cdot 10^{-1} \frac{44}{28.55} = 1.963 \cdot 10^{-1}, \quad Y_{H_2O} = 1.486 \cdot 10^{-1} \frac{18}{28.55} = 9.369 \cdot 10^{-2}$$

$$Y_{N_2} = 7.219 \cdot 10^{-1} \frac{28}{28.55} = 7.080 \cdot 10^{-1}, \quad Y_{NO} = 1.062 \cdot 10^{-4} \frac{30}{28.55} = 1.116 \cdot 10^{-4}$$

4. Pour les pressions partielles peuvent être calculées par :

$$P_i = x_i P \rightarrow P_{CO} = 2.017 \cdot 10^{-3} * 3 = 6.051 \cdot 10^{-3} \text{ atm}, \quad P_{CO_2} = 3.822 \cdot 10^{-1} \text{ atm},$$

$$P_{H_2O} = 4.458 \cdot 10^{-1} \text{ atm}, \quad P_{N_2} = 2.166 \text{ atm}, \quad P_{NO} = 3.186 \cdot 10^{-4} \text{ atm}.$$

L'enthalpie du mélange est :

$\bar{h}_{mél} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{h}_i = \sum_{i=1}^n x_i (\bar{h}_{fi}^0 + \Delta \bar{h}_{si})$  avec  $\bar{h}_{fi}^0$  l'enthalpie de formation de l'espèce  $i$  et  $\Delta \bar{h}_{si}$  l'enthalpie sensible de la même espèce. Ces quantités sont données par les tables .

N°	Espèce	Nombre de moles	$\bar{h}_{fi}^0$ (kj/kmol)	$\Delta \bar{h}_{si}(1500K)$ (kj/kmol)
1	CO	0.095	-110 541	38 847
2	CO <sub>2</sub>	6	-393 546	61 681
3	H <sub>2</sub> O	7	-241 845	48 181
4	N <sub>2</sub>	34	0	38 404
5	NO	0.005	90 297	39 732

$$\bar{h}_{mél} = 2.017 \cdot 10^{-3}(-110 541 + 38 847) + 1.274 \cdot 10^{-1}(-393 546 + 61 681)$$

$$+ 1.486 \cdot 10^{-1}(-241 845 + 48 181) + 7.219 \cdot 10^{-1}(0 + 38 404)$$

$$+ 1.062 \cdot 10^{-4}(90 297 + 39 732) = 28411.31 \text{ Kj/Kmole}$$

## 1.6 Première loi de la thermodynamique pour un système à masse constante

La première loi traduit la conservation d'énergie pour un système à masse constante entre deux état « 1 » et « 2 » par :

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta E_{12} \quad (1.29)$$

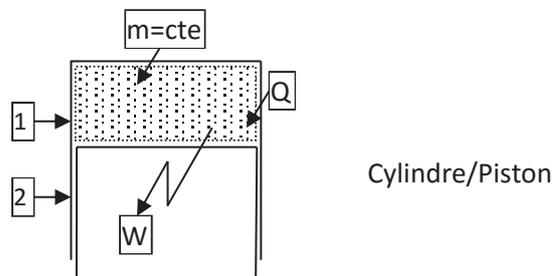
Chaleur ajoutée au système pour aller de l'état «1» à «2».	Travail exercé par le système sur les limites en allant de l'état « 1 » à « 2 ».	Variation de l'énergie totale en allant de l'état «1» à «2».
--	--	--

$Q_{12}$  et  $W_{12}$  sont des fonctions qui dépendent du chemin suivi et sont ajoutées aux limites ;  $\Delta E_{12} = E_2 - E_1$  est la variation de l'énergie totale du système, qui est la somme de l'énergie interne, cinétique et potentielle, c.à.d. :

$$E = m \left( u + \frac{1}{2} v^2 + gz \right) \quad (1.30)$$

L'équation (20) peut être écrite pour des quantités intensives ou spécifiques, cela donne :

$$q_{12} - w_{12} = \Delta e_{12} = e_2 - e_1 \quad (1.31)$$



Si l'évolution du système est instationnaire, l'équation de la conservation d'énergie s'écrit :

$$\dot{Q} - \dot{W} = \frac{dE}{dt} \quad (1.32)$$

Taux instantané de chaleur transférée au système	Taux instantané de travail réalisé par le système où puissance	Taux de variation instantanée de l'énergie totale du système
--	--	--

Reprenons l'équation (22), si on suppose qu'il n'y a pas de travail externe et d'échange de chaleur en phase de combustion (par exemple le cas des MCI où la combustion se produit dans un laps de temps très court par rapport au mouvement du piston et au temps caractéristique de l'échange de chaleur, aussi le volume de la chambre peut être considéré constant durant cette phase), dans ce cas l'équation se simplifie à :

$$\Delta e_{12} = e_2 - e_1 = 0 \quad (1.33)$$

Ou bien :

$$\left(u + \frac{1}{2}v^2 + gz\right)_2 - \left(u + \frac{1}{2}v^2 + gz\right)_1 = 0 \quad (1.34)$$

Généralement les vitesses à l'entrée et à la sortie de la chambre de combustion sont comparables ou même négligeable. Aussi les dimensions de la chambre ne sont pas importante ce qui permet d'éliminer l'effet de la pesanteur. On écrit donc :

$$u_2 - u_1 = 0 \quad (1.35)$$

Sachant que  $u = h - Pv$ , cette équation s'écrit :

$$(h - Pv)_2 - (h - Pv)_1 = 0 \quad (1.36)$$

En réarrangeant les termes l'équation s'écrit :

$$h_2 - h_1 = v(P_2 - P_1) \quad (1.37)$$

En termes de grandeurs extensives, cette équation s'écrit :

$$H_2 - H_1 = V(P_2 - P_1) \quad (1.38)$$

### 1.7 Première loi pour un volume de contrôle fixe :

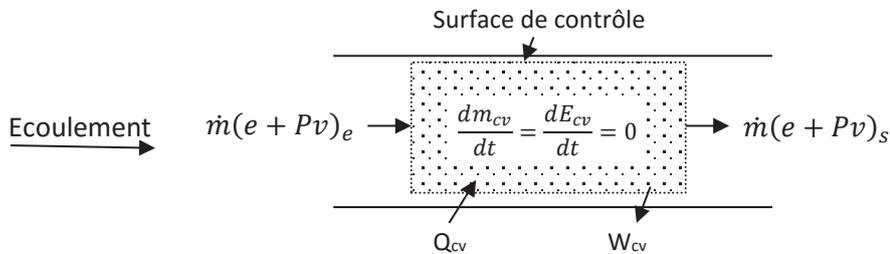
Prenons le cas d'un volume de contrôle où le fluide peut traverser les limites de l'entrée « e » vers la sortie « s », le travail des forces de pression sur les frontières est :

$$\dot{W}_p = -\dot{m}Pv$$

La première loi s'écrit donc :

$$\dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} = \dot{m}[(e + Pv)_s - (e + Pv)_e] \quad (1.39)$$

Taux d'énergie transférée au volume de contrôle à travers la surface des limites	Taux de travail réalisé par le système en excluant le travail du fluide et incluant celui des aubes	Taux net d'énergie ( $me$ ) et de travail associé à la pression du fluide ( $mPv$ ) à travers le volume de contrôle.
--	---	--



Dans l'écriture de l'équation (24) on suppose que :

- 1- Le volume de contrôle est fixe par rapport au système de coordonnées. Cela élimine toute interaction du travail associé aux déplacements des limites et aussi la nécessité de considérer les variations dans l'énergie cinétique et potentielle du volume de contrôle lui-même.
- 2- Les propriétés du fluide sont partout indépendantes du temps.
- 3- Les propriétés du fluide sont uniformes à l'entrée et à la sortie du volume de contrôle, cela permet de prendre des valeurs constantes au lieu de faire des intégrales de surface.
- 4- On suppose qu'il y'a une seule entrée et une seule sortie pour simplifier la forme finale du résultat tout en gardant la possibilité de faire une extrapolation vers plusieurs entrées et sorties.

L'énergie spécifique totale du fluide « e » est composée de l'énergie interne, cinétique et potentielle c.a.d :

$$e = u + \frac{1}{2}v^2 + gz \quad (1.40)$$

Le terme de pression dans l'équation (24) peut être combiné avec l'énergie spécifique interne de (25) pour donner l'enthalpie :

$$h = u + Pv = u + \frac{P}{\rho} \quad (1.41)$$

La combinaison de (24) et (26) et après réarrangement, on aura :

$$\dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} = \dot{m} \left[ (h_s - h_e) + \frac{1}{2}(v_s^2 - v_e^2) + g(z_s - z_e) \right] \quad (1.42)$$

Pour un kg de fluide on aura :

$$q_{cv} - w_{cv} = (h_s - h_e) + \frac{1}{2}(v_s^2 - v_e^2) + g(z_s - z_e) \quad (1.43)$$

Dans le cas des chambres de combustion des turbomachines, on néglige le travail externe et les pertes de chaleur, aussi les vitesses à l'entrée et la sortie sont comparables et la chambre est horizontale. L'équation 28 se simplifie à :

$$h_s - h_e = 0 \quad (1.44)$$

Ou bien en termes de quantités extensives :

$$H_s - H_e = 0 \quad (1.45)$$

## 1.8 Notions sur la chimie des combustibles

Les différentes familles des hydrocarbures sont distinguées par :

- Les liaisons entre les atomes de carbone carbone-carbone, (C-C) en simple liaison dites alcanes ou (C=C) en double dites alcènes ou (C≡C) en triple liaisons dites aussi alcynes.
- Aussi au fait que les molécules sont arrangées en chaînes ouvertes (toutes les limites des chaînes sont disconnectées) ou fermées aussi dites anneaux ou cycliques.

Les alcanes, alcènes et alkyles sont des structures de chaînes ouvertes, tandis que les cyclanes et les aromatiques ont des structures annulaires.

Pour les familles des chaînes ouvertes, la nomenclature suivante est utilisée pour démontrer le nombre d'atomes de carbone contenu dans un membre d'une famille particulière.

Nb atomes	Dénomination	Nb atomes	Dénomination	Nb atomes	Dénomination
1	Méth	7	Pent	9	Non
2	Eth	6	Hex	10	Dec
3	Prop	7	Hep	11	Undec
4	But	8	Oct	12	Dodec

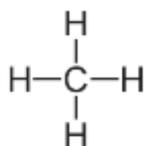
Nom de la famille	Formule moléculaire	Liaison carbone-carbone
Alcanes	$C_nH_{2n+2}$	Liaison simple
Alcènes	$C_nH_{2n}$	Une seule double
Alcynes	$C_nH_{2n-2}$	Une seule triple

	C1	C2	C3	C4
Alcanes	Méthane	Ethane	Propane	Butane
Alcènes		Ethène Ethylène	Propène Propylène	Butène Butylène
Alcynes		Ethyne Acetylene	Propyne Methyl acetylene	Butyne Ethyl acetylene

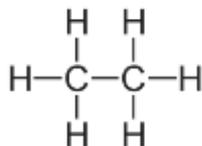
Ci-dessous quelques exemples d'hydrocarbures :

### Alcanes

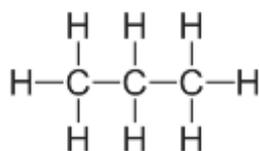
Méthane



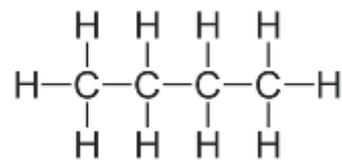
Ethane



Propane

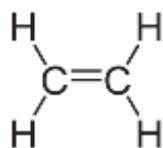


Butane

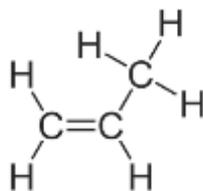


### Alcènes

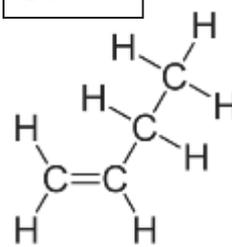
Ethène



propène



Butène

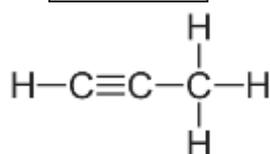


### Alcyne

Ethyne



propyne



Butyne

