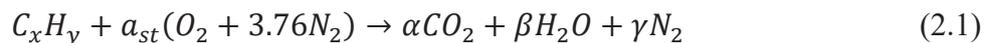


Chapitre 2

Mélanges de réactifs et produits de combustion

2.1 Stœchiométrie

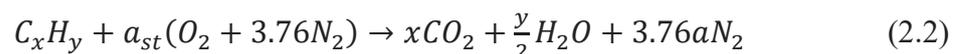
La quantité stœchiométrique d'un oxydant (l'air par exemple) est la quantité nécessaire pour brûler complètement une quantité de combustible. Si on alimente par une quantité supérieure d'oxydant, le mélange est dit pauvre. Si par contre on alimente par une quantité inférieure, le mélange est dit riche. L'oxydant (où l'air) stœchiométrique est déterminé par l'écriture d'un simple bilan atomique, en supposant que le combustible réagit pour donner les produits. Pour un hydrocarbure C_xH_y , la relation stœchiométrique peut être exprimée par :



Pour déterminer les coefficients stœchiométriques α , β et γ , on fait un bilan atomique pour chaque atome à savoir C, H, N, O. Commençons par le carbone, à gauche de la réaction on a x atomes, à droite α donc $x = \alpha$. En procédant de la même façon on trouve :

- Bilan sur H: $y = 2\beta$ donc $\beta = y/2$
- Bilan sur O: $2a_{st} = 2\alpha + \beta = 2x + y/2$ donc $a_{st} = x + y/4$
- Bilan sur N : $3.76a_{st} = \gamma$

On trouve la réaction équilibrée de l'hydrocarbure général avec l'air :



Avec
$$a_{st} = x + \frac{y}{4} \quad (2.3)$$

On a supposé que l'air est composé de 21% de O_2 et 79% de N_2 en volume, c.à.d. pour chaque mole de O_2 , il y'a 3.76 moles N_2 .

2.1 Rapport stœchiométrique, richesse et excédant d'air

Le rapport stœchiométrique est défini par le rapport de la masse ou débit d'air à celui du fuel, on écrit :

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{st} = \left(\frac{\dot{m}_{air}}{\dot{m}_{fuel}}\right)_{st} \quad (2.4)$$

La masse d'air peut être déduite de la réaction (29)

$$\dot{m}_{air} = N_{air}M_{air} = 4.76a_{st}M_{air} \quad (2.5)$$

Celle du fuel, puisqu'on a une seule mole :

$$\dot{m}_{fuel} = N_{fuel}M_{fuel} = 1 * M_{fuel} \quad (2.6)$$

En remplaçant a_{st} par $x + \frac{y}{4}$ on obtient :

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{st} = 4.76\left(x + \frac{y}{4}\right)\frac{M_{Wair}}{M_{Wfuel}} \quad (2.7)$$

Le tableau suivant donne les valeurs de ce rapport pour quelques réactions :

$CH_4 + air$	17.11
$H_2 + O_2$	8.00
$C_{(s)} + air$	11.4

Il faut noter que dans la deuxième réaction l'oxydant est l'oxygène pur, sa masse molaire est différente de celle de l'air.

La richesse ϕ est un facteur très important dans l'étude de la performance des systèmes. Elle est définie par le rapport des rapports stœchiométriques à l'état stœchiométrique et réel. Ce paramètre indique si le mélange est riche en combustible ou pauvre :

$$\phi = \frac{\left(\frac{A}{F}\right)_{st}}{\left(\frac{A}{F}\right)} = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)}{\left(\frac{F}{A}\right)_{st}} \quad (2.8)$$

$$\text{Pour } \begin{cases} \phi > 1 \rightarrow \text{mélange riche} \\ \phi < 1 \rightarrow \text{mélange pauvre} \\ \phi = 1 \rightarrow \text{mélange stoechiométrique} \end{cases}$$

L'excédent d'air λ est l'inverse de la richesse, il est défini par : $\lambda = \frac{1}{\phi}$ (2.9)

Deux autres paramètres sont utilisés pour définir la stoechiométrie relative et l'air stoechiométrique, le pourcentage d'air stoechiométrique et le pourcentage d'excès d'air :

$$\% \text{ air st} = \frac{100\%}{\phi} \quad (2.10)$$

$$\% \text{ excès d'air} = \frac{(1-\phi)}{\phi} 100\% \quad (2.11)$$

2.2 Enthalpie et enthalpie de formation absolue (standard)

Dans les systèmes réactifs, le concept des enthalpies standard où absolues est extrêmement important. Pour chaque espèce, on définit une enthalpie standard où absolue qui est la somme de l'enthalpie de formation, h_f liée à la nature de l'espèce, et l'enthalpie sensible, Δh_s associée à la variation de la température. On écrit pour l'enthalpie molaire absolue de l'espèce « i »:

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{ref}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T_{ref}) \quad (2.12)$$

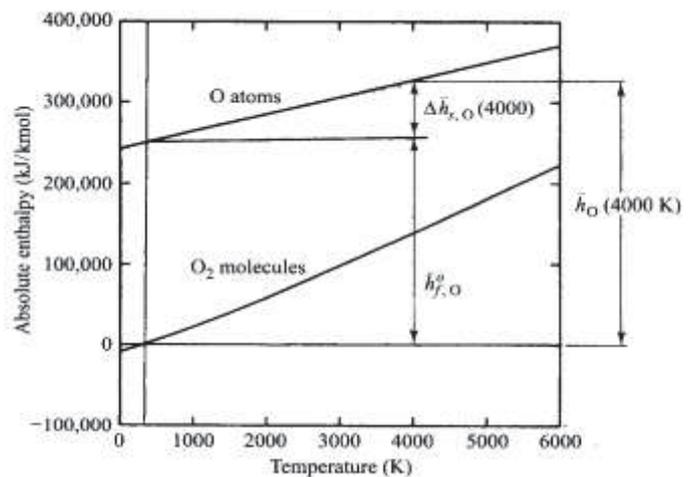
Pour utiliser cette relation en pratique, il est nécessaire de définir un état standard où de référence indiqué par « ref ». On utilise une température, $T_{ref}=25^\circ\text{C}$ (298.15K), et une pression, $P_{ref}=P^0=1 \text{ atm}$ (101325 Pa). En plus, on adopte la convention d'enthalpie de formation nulle pour les éléments existant dans leurs états naturels à l'état de référence de T et P.

Par exemple, à 25°C et 1 atm , l'oxygène existe sous forme de molécule diatomique, alors $(\bar{h}_{f,0_2}^0)_{298} = 0$.

Pour former des atomes d'oxygène monoatomique à l'état standard, il faut rompre une liaison chimique très forte. L'énergie de dissociation de la liaison d'O₂ à 298 K est 498390 KJ/kmole de O₂. Cette rupture donne deux atomes O. Alors, l'enthalpie de formation de l'oxygène atomique est la moitié de ce celle de dissociation de l' O₂, $(\bar{h}_{f,0}^0)_{298} = 249195 \text{ KJ//kmole}$.

Les enthalpies de formation ont une interprétation physique très claire, c'est la variation d'enthalpie associée à une rupture des liaisons chimiques d'un élément aux conditions standard pour former un nouveau composé.

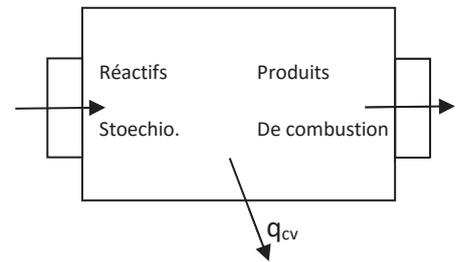
La représentation graphique de l'enthalpie absolue permet de comprendre et d'utiliser ce concept. A 298.15 K, on note que $\bar{h}_{f,0_2} = 0$ (par définition) et l'enthalpie absolue de O est égale à l'enthalpie de formation, puisque celle sensible est nulle à 289.15K. A 4000K, on remarque une contribution additionnelle de l'enthalpie sensible dans celle absolue.



Les enthalpies de formation à l'état de référence sont données. Celles sensibles pour plusieurs espèces sont données en fonction de la température sous forme de tableaux ou de polynômes.

2.3 Enthalpie de combustion (chaleur de réaction)

Considérons un réacteur stationnaire parfait dans lequel on injecte un mélange **stœchiométrique** en l'existence des produits de réaction à l'état standard (25°C et 1atm). Le procédé de combustion est complet, le fuel est complètement consommé pour donner le CO₂ et l'H₂O. Pour que les produits et le gaz injecté soient à la même température, il faut évacuer la chaleur en permanence du réacteur.



Cette quantité de chaleur est reliée aux enthalpies absolues des réactifs et produits par (28) en l'absence du travail et en négligeant les vitesses et les hauteurs:

$$q_{cv} = h_s - h_e = h_{prod} - h_{reac} \quad (2.13)$$

La définition de l'enthalpie de réaction ou de combustion Δh_R (par unité de masse du mélange), est

$$\Delta h_R = q_{cv} = h_{prod} - h_{reac} \quad (2.14)$$

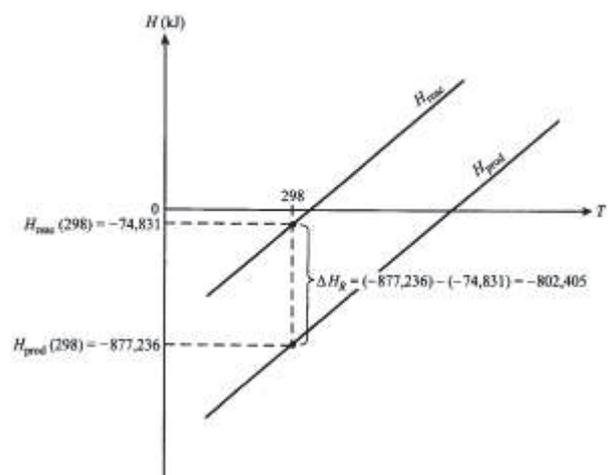
En termes de propriétés extensives, on écrit :

$$\Delta H_R = Q_{cv} = H_{prod} - H_{reac} \quad (2.15)$$

Prenons par exemple la combustion du méthane avec l'air à 25°C et 1 atm. L'enthalpie des réactifs stœchiométriques du CH₄ et l'air pour 1 kmole du fuel qui réagit est -748831 KJ. Aux mêmes conditions (25°C et 1 atm), les produits de combustion ont une enthalpie absolue de -877236 J. L'enthalpie absolue de combustion des produits se trouve au dessous de celle des réactifs.

L'enthalpie de combustion peut être calculée par :

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= -877236 - (-748831) \\ &= -128405 \text{ KJ} \end{aligned}$$



2.4 Facteur de pondération de l'enthalpie

Si on veut pondérer la quantité d'énergie ou l'enthalpie par unité de masse du fuel ou de mélange, on utilise la relation :

$$\Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ mél}} \right) m_{\text{mél}} (kg \text{ mél}) = \Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ fuel}} \right) m_{\text{fuel}} (kg \text{ fuel}) \quad (2.16)$$

Avec :

$$\frac{m_{\text{fuel}}}{m_{\text{mél}}} = \frac{m_{\text{fuel}}}{m_{\text{fuel}} + m_{\text{air}}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{A}{F}\right)} \quad (2.17)$$

Dans le calcul précédent on a :

$$\Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ fuel}} \right) = \frac{\Delta H_R}{M_{W\text{fuel}}} = \frac{-802405}{16.043} = -50016$$

Pour le méthane $(A/F) = 17.11$ ce qui donne $\Delta h_R \left(\frac{KJ}{kg \text{ mél}} \right) = \frac{-50016}{1+17.11} = -2761.8$

On note que la valeur de l'enthalpie de combustion dépend de la température choisie pour son évaluation car les enthalpies des réactifs et des produits varient avec la température. La distance entre les courbes H_{Prod} et H_{reac} n'est pas constante.

Pour un hydrocarbure C_xH_y , l'enthalpie de réaction (combustion) est donnée par :

$$\Delta H_R = N_{CO_2} \bar{h}_{f,CO_2}^0 + N_{H_2O} \bar{h}_{f,H_2O}^0 - N_{\text{fuel}} \bar{h}_{f,\text{fuel}}^0 \quad (2.18)$$

2.5 Pouvoirs calorifiques

Le pouvoir calorifique supérieur, P_{cs} , est la chaleur de combustion calculée, par kilogramme de combustible, en supposant que l'eau dans les produits de combustion est condensée en liquide. Ceci libère le maximum d'énergie. Le pouvoir calorifique inférieur, P_{ci} , correspond au cas où l'eau n'est pas condensée et quitte la chambre sous sa forme vapeur. Pour le méthane CH_4 le P_{cs} est de 11% supérieur au P_{ci} . Les valeurs des pouvoirs calorifiques sont données sous forme de tableaux pour différents combustibles.

Généralement, les pouvoirs calorifiques sont donnés en Kj/Kg de fuel, ils sont exprimés en fonction des chaleurs (enthalpies) de réaction par :

$$Pci = \frac{-\Delta H_R}{M_{fuel}} \quad (2.19)$$

A son tour le pouvoir calorifique supérieure s'écrit :

$$PCS = Pci + \frac{y \bar{h}_{fgH_2O}^0}{2 M_{fuel}} \quad (2.20)$$

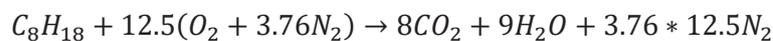
Exemples

Considérons un mélange stœchiométrique d'iso-octane C_8H_{18} avec l'air, déterminer :

1. La fraction molaire du fuel,
2. Le rapport A/F,
3. La fraction de H_2O dans les produits,
4. L'enthalpie de combustion,
5. Le pouvoir calorifique inférieur,
6. Le pouvoir calorifique supérieur.

Solutions

D'après la réaction globale stœchiométrique et complète, celle de l'iso-octane avec l'air s'écrit :



1. La fraction molaire du fuel est donnée par :

$$x_{C_8H_{18}} = \frac{N_{C_8H_{18}}}{N_{C_8H_{18}} + N_{O_2} + N_{N_2}} = \frac{1}{1 + 12.5 + 12.5 * 3.76} = 0.0165$$

2. Le rapport A/F est donné par :

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{st} = 4.76 * 12.5 \frac{M_{Wair}}{M_{Wfuel}} = 15.16$$

3. La fraction molaire de H_2O dans les produits est :

$$x_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N_{CO_2} + N_{H_2O} + N_{N_2}} = \frac{9}{8 + 9 + 12.5 * 3.76} = 0.141$$

4. La chaleur de réaction ΔH_R est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= H_P - H_R = N_{CO_2} \bar{h}_{f,CO_2}^0 + N_{H_2O} \bar{h}_{f,H_2O}^0 - N_{C_8H_{18}} \bar{h}_{f,C_8H_{18}}^0 \\ &= 8(-393546) + 9(-241845) - 1(-208447) = -5116526 \text{ Kj} \end{aligned}$$

5. Le pouvoir calorifique inférieur est :

$$Pci = \frac{-\Delta H_R}{M_{C_8H_{18}}} = \frac{5116526}{114} = 44882 \frac{Kj}{Kg}$$

6. Le pouvoir calorifique supérieur est :

$$PCS = Pci + \frac{y \bar{h}_{fgH_2O}^0}{2 M_{C_8H_{18}}} = 44882 + 9 * \frac{44010}{114} = 48356.5 \frac{Kj}{Kg}$$