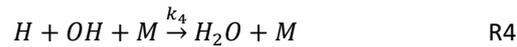


**Série de TD Combustion Approfondie « Cinétique chimique »**

**Problème 1)** Aux basses pressions, la réaction  $H_2-O_2$  peut être modélisée par le mécanisme suivant :



1. Reconnaître le type de chaque réaction.
2. Ecrire les taux de réaction de toutes les espèces.
3. Si les taux de productions des radicaux sont à l'état stationnaire, écrire celui de la vapeur d'eau en fonction des espèces stables.

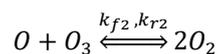
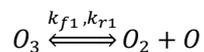
**Problème 2)**

Soit le mécanisme hypothétique suivant :



1. Identifier le type de chaque réaction,
2. Ecrire le mécanisme sous la forme matricielle,
3. Calculer le taux de réaction des espèces AB,  $A_2$  et  $B_2$ ,
4. Si les radicaux A et B sont à l'état stationnaire, calculer la concentration de A et le taux de production de  $B_2$ ,
5. Si  $[M]$  est grande et les  $k_i$  sont comparables, simplifier les écritures de l'expression de la concentration de A et du taux de production de  $B_2$ .

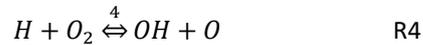
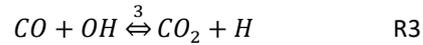
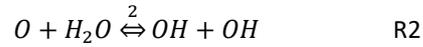
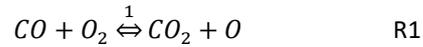
**Problème 3)** Soit le mécanisme réactionnel de production de l'ozone par l'échauffement de l'oxygène



1. Ecrire les matrices des coefficients  $v'_{ij}$  et  $v''_{ij}$  en utilisant comme espèce  $E_1=O_3$ ,  $E_2=O_2$  et  $E_3=O$ .
2. Ecrire le taux de réaction pour les trois espèces.

**Série de TD Combustion Approfondie « Cinétique chimique »**

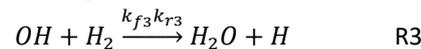
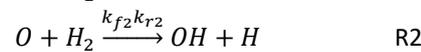
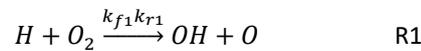
**Problème 4)** Soit le mécanisme réactionnel suivant :



- Combien d'équation de taux de réaction sont nécessaires pour déterminer l'évolution du système défini par le mécanisme ?
- Ecrire l'équation du taux pour le radical d'hydroxyle OH.

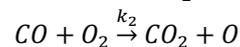
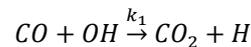
**Problème 5)**

Dans la combustion de l'hydrogène, les réactions suivantes sont rapides dans les deux sens.



- Si on suppose qu'il existe un équilibre partiel des radicaux, trouver les expressions de ces derniers en fonction des espèces stables.

**Problème 6)** Soient les réactions d'oxydation de CO suivantes :



Les coefficients du taux sont donnés par :

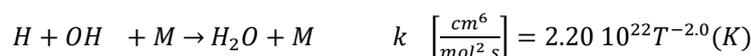
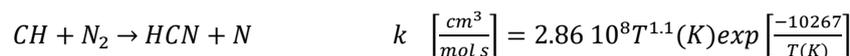
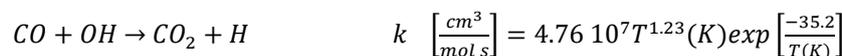
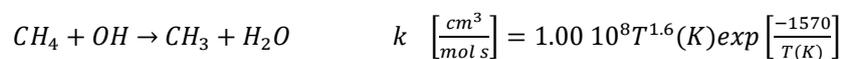
$$k_1 \left[ \frac{cm^3}{mol \cdot s} \right] = 1.17 \cdot 10^7 T^{1.35} (K) \exp \left[ \frac{3000}{R_u T (K)} \right]$$

$$k_2 \left[ \frac{cm^3}{mol \cdot s} \right] = 2.50 \cdot 10^{12} \exp \left[ \frac{-2 \cdot 10^5}{R_u T (K)} \right] \text{ avec } R_u = 8.315 \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \right]$$

Calculer et comparer les temps caractéristiques associés aux réactions pour  $T=2000 \text{ K}$  et  $P=1 \text{ atm}$ .

On donne  $\chi_{CO} = 0.011$ ,  $\chi_{OH} = 3.68 \cdot 10^{-3}$  et  $\chi_{O_2} = 6.43 \cdot 10^{-3}$

**Problème 7)** Considérons les réactions de combustion suivantes :



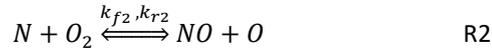
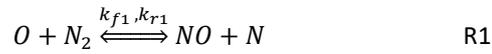
- Estimer les temps chimiques caractéristiques associés au réactif le moins abondant dans ces réactions pour les conditions initiales suivantes :

Cond.	T (K)	P (atm)	$\chi_{CH_4}$	$\chi_{N_2}$	$\chi_{CO}$	$\chi_{OH}$	$\chi_H$	$\chi_{CH}$	$\chi_{H_2O}$
I	1344.3	1	$2.012 \cdot 10^{-4}$	0.7125	$4.083 \cdot 10^{-3}$	$1.818 \cdot 10^{-4}$	$1.418 \cdot 10^{-4}$	$2.082 \cdot 10^{-9}$	0.1864
II	2199.2	1	$3.773 \cdot 10^{-6}$	0.7077	$1.106 \cdot 10^{-2}$	$3.678 \cdot 10^{-3}$	$6.634 \cdot 10^{-4}$	$9.148 \cdot 10^{-9}$	0.1815

On suppose que chaque réaction est découplée des autres et que la concentration du troisième corps est la somme de celles de  $N_2$  et  $H_2O$ .

Série de TD Combustion Approfondie « Cinétique chimique »**Problème 8)**

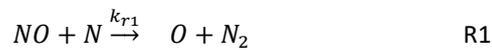
A) Soit le mécanisme réactionnel de Zekldovich de formation de NO aux hautes températures.



- 1) Ecrire les expressions pour les taux de production de NO et N, Supposons que l'atome N existe à l'état stationnaire et les concentrations de O, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont à leurs valeurs d'équilibre pour la composition et la température spécifiées,
- 2) Simplifiez le taux de N et NO en négligeant les réactions inverses,
- 3) Ecrire l'expression de la concentration de l'atome N à l'état stationnaire,
- 4) Quel est le temps nécessaire pour former 50 ppm (fraction molaire\*10<sup>6</sup>) de NO pour les conditions suivantes : T=2100 K,  $\rho = 0.167 \frac{kg}{m^3}$ , M=28.778,  $\chi_{O_{eq}} = 7.6 \cdot 10^{-5}$ ,  $\chi_{O_2_{eq}} = 3.025 \cdot 10^{-3}$ ,

$$\chi_{N_{2eq}} = 0.726, \quad k_{f1} = 1.82 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{38370}{T(K)}\right) \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right].$$

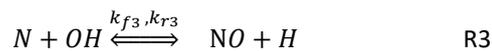
- 5) Calculer la valeur du coefficient du taux de réaction inverse pour la première réaction c.à.d.



Pour T=2100K ; que pouvez-vous dire ?

- 6) Calculer [N] et  $\chi_N$  pour les mêmes hypothèses que 4) avec  $k_{f2} = 1.8 \cdot 10^{10} T \exp\left(-\frac{4680}{T(K)}\right) \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right]$ .

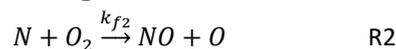
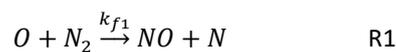
B) Le mécanisme de Zeldovich est étendu en ajoutant la réaction



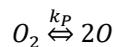
Si on suppose que les concentrations de O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H et OH sont en équilibre et en négligeant les réactions inverses, trouver les expressions pour :

- 1) La concentration de l'atome N à l'état stationnaire,
- 2) Le taux de formation de NO.

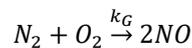
**Problème 9)** Soit le mécanisme de Zeldovich



La concentration de N est à l'état stationnaire. La formation de NO est assez lente par rapport aux réactions qui font intervenir O<sub>2</sub> et O. Alors on peut supposer que O<sub>2</sub> et O sont en équilibre.



Construire un mécanisme global



Avec le taux de production de NO qui a la forme :

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_G [N_2]^m [O_2]^n$$

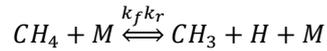
- 1) Déterminer k<sub>G</sub>, m et n.
- 2) Calculer le taux initial de formation de NO en ppm/s.  
On donne  $x_{N_2,e} = x_{N_2,i} = 0.79$ ,  $x_{O_2,e} = x_{O_2,i} = 0.21$
- 3) Calculer la quantité de NO formée (en ppm) dans 0.25 ms.

**Série de TD Combustion Approfondie « Cinétique chimique »****Problème 10)**

Soit la réaction  $NO + O \xrightarrow{k_f} N + O_2$  avec  $k_f = 3.8 \cdot 10^9 T^{1.0} \exp\left(-\frac{20820}{T}\right) \left[\frac{cm^3}{mol \cdot s}\right]$ . Déterminer  $k_r$  à 2300K.

**Problème 11)**

Dans la combustion du méthane, la réaction suivante est importante :



avec  $k_r = 2.82 \cdot 10^5 T^{1.0} \exp\left(-\frac{9835}{T}\right) \left[\frac{m^6}{kmol^2 \cdot s}\right]$ . A T=1500K, la constante  $K_p = 0.003691$  basée sur l'état de référence de 1 atm.

- Trouver une expression algébrique pour  $k_f$ ,
- Calculer  $k_f$  pour T=1500K et donner son unité.

**Problème 12)** En utilisant le mécanisme global à une étape pour la combustion d'un hydrocarbure avec l'air, comparer les taux de conversion du carbone du fuel en  $CO_2$  pour  $\phi = 1$ , P=1atm et T=1600 K pour les combustibles suivants : Méthane, propane et octane.

(Aide : Il faut inclure l'azote de l'air pour le calcul de la concentration des réactifs).

**Problème 13)** Une enceinte fermée contient un mélange stœchiométrique de butane-air. La température est 500K, la pression 1 atm et le volume 1 m<sup>3</sup>.

On donne le taux de réaction suivant :

$$\dot{q} = -8 \cdot 10^{11} [fuel]^{0.15} [oxygen]^{1.6} \exp(-125000/R_u T) \left[\frac{mole}{cm^3 \cdot s}\right]$$

1. Trouver l'expression du taux de consommation initial du fuel en fonction de la pression.
2. Calculer ce taux pour les pressions 0.1, 1, 5 puis 10 atm.
3. Que pouvez-vous dire ?