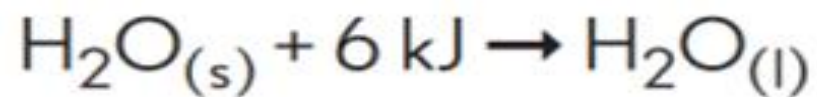
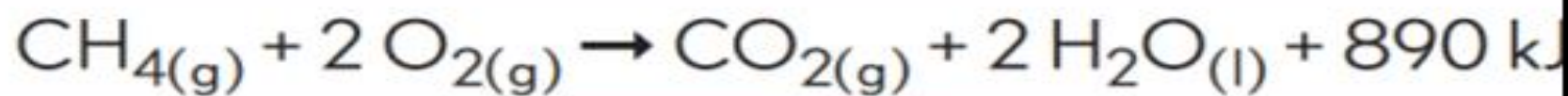


RÉACTION ENDOTHERMIQUE



La fusion d'une mole de glace absorbe 6 kJ.

RÉACTION EXOTHERMIQUE



La combustion d'une mole de méthane (CH_4) dégage 890

LA COMBUSTION REELLE

1) Définition

La combustion stoechiométrique est la base des calculs théorique en combustion.

Par les résultats fournis d'une combustion réelle d'un combustible de composition connue, par rapport à la combustion neutre, on pourra définir :

- **La combustion en excès d'air**
- **La combustion en défaut d'air**

En pratique, c'est l'analyse des fumées sur site qui donnera les renseignements techniques nécessaires à la définition de la combustion réelle.

Exemple, la combustion de n_0 de butane

Équation de la réaction		$C_4H_{10}(\text{gaz}) + (13/2) O_2(\text{gaz}) \rightarrow 4 CO_2(\text{gaz}) + 5 H_2O(\text{gaz})$			
État initial (mol)	$x = 0$	n_0	$n_{i(O_2)}$	0	0
État intermédiaire (mol)	x	$n_0 - x$ (1)	$n_{i(O_2)} - (13/2) x$ (2)	$4x$	$5x$
État final (mol)	$x_f = n_0$	0	0	$4x_f$	$5x_f$

En fin de combustion le butane est entièrement consommé, il n'en reste plus donc :

(1) donne, $n_0 - x_f = 0$ donc $x_f = n_0$;

(2) permet de trouver la quantité de dioxygène nécessaire à la combustion.

$$n_{i(O_2)} - (13/2) \cdot x_f = 0 \text{ donc } n_{i(O_2)} = (13/2) \cdot n_0.$$

Le tableau d'avancement donne également les quantités de produits formés.

$$n_{f(CO_2)} = 4n_0 \text{ et } n_{f(H_2O)} = 5n_0.$$

La plupart des combustions qui nous intéressent sont des combustions d'hydrocarbures dans l'air. La composition moyenne de l'air atmosphérique est la suivante:

Azote N_2 : 78,084%

Oxygène O_2 : 20,9476%

Argon Ar: 0,934%

Gaz carbonique CO_2 : 0,0314%;

Néon Ne : 0,001818%

...

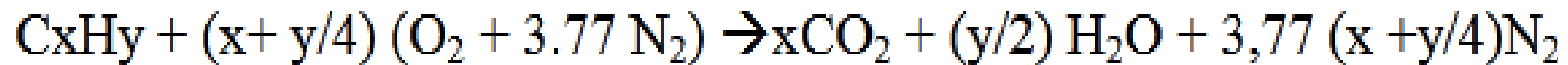
En combustion on assimile les gaz neutres à l'azote. La composition simplifiée de l'air sera donc environ de :

79,05% d'azote pour 20,95% d'oxygène ce qui fait donc 3,77 ($=79,05/20,95$) moles d'azote pour une d'oxygène.

Et la masse molaire de l'air sera donc de 28,84g/mole. L'azote ne réagit pas ou peu avec les autres composants du mélange donc on le retrouve intégralement dans les produits de combustion:



Equilibrons l'équation chimique:



Le pouvoir comburivore

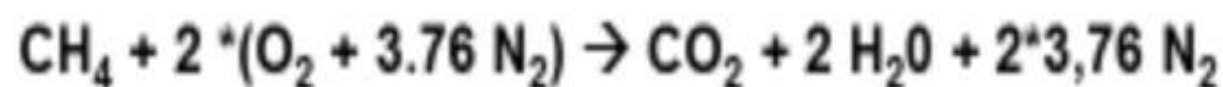
Il désigne la quantité d'air strictement nécessaire et suffisante qu'il faut fournir pour assurer la combustion neutre de l'unité de combustible.'

<u>Notation :</u>	Va
<u>Unités :</u>	$[m^3_{(n)} \text{ d'air} / m^3_{(n)} \text{ de combustible}]$ $[m^3_{(n)} \text{ d'air} / kg_{(n)} \text{ de combustible}]$ $[kg_{(n)} \text{ d'air} / m^3_{(n)} \text{ de combustible}]$ $[kg_{(n)} \text{ d'air} / kg_{(n)} \text{ de combustible}]$

$$V_a \equiv V_{O_2} + V_{N_2}$$

Avec : V_{O_2} = Volume d'oxygène nécessaire
 V_{N_2} = Volume d'azote

Exemple : pour la combustion du méthane dans l'air



Soit une mole de carburant pour $2 \cdot 4.76 = 9.52$ moles d'air.

- La *fraction molaire* (ou volumique) de méthane dans le mélange stoechiométrique

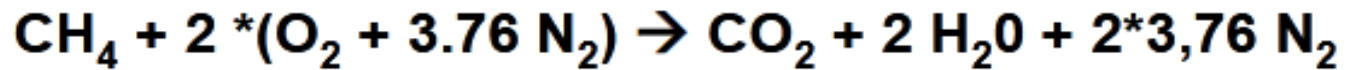
$$1/(1+9.52)=0.095 = 9.5\%$$

- En masse :

12+4=16 g de carburant pour $2 \cdot (32+3.76 \cdot 28) = 274.56$ g d'air.

La *fraction massique* de méthane dans le mélange stoechiométrique est

$$16/(16+274.56) = 0.055 = 5.5\%$$



Soit une mole de carburant pour $2*4,76 = 9,52$ moles d'air

Pouvoir comburivore : $V_a = 9,52 \text{ Nm}^3 \text{ d'air} / \text{Nm}^3 \text{ de gaz}$

ou bien en $\text{Nm}^3 \text{ d'air} / \text{kg de gaz}$

$$V_a = \frac{\text{nombre de mole d'air} * \text{volume molaire}}{\text{nombre de mole de méthane} * \text{masse molaire du méthane}}$$

$$P_c = \frac{9,52 * 0,0224}{1 * 0,016} = 13,33 \text{ Nm}^3 / \text{kg}$$

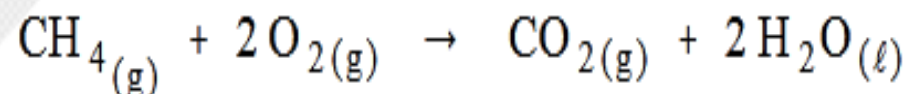
Exemple :

Déterminer, à l'aide des données ci-dessous, la chaleur dégagée par la combustion complète d'une mole de méthane, dans les conditions standards et à 25 °C.

Remarque : En ramenant les produits de la combustion à 25 °C, il y a condensation de l'eau !

Espèces chimiques	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(ℓ)	CH _{4(g)}
$\Delta_f H^0$ (en kJ.mol ⁻¹)	0	- 393,5	- 285,0	- 74,8

Solution : Équation-bilan de la réaction :

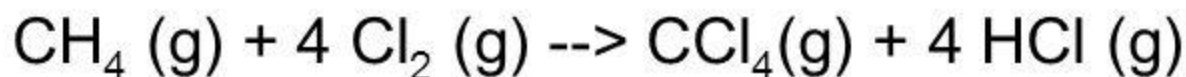


$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_{2(\ell)}) + 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2 \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_{4(g)})$$

Application numérique : $\Delta_r H^0 = (-393,5) + 2(-285) - (-74,8) = -888,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Application: Loi de Kirchhoff

Soit la réaction d'équation :



avec $\Delta_r H^\circ = -401,08 \text{ kJ/mol}$ à 298 K.

Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 650 K

Données:

composé	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{CCl}_4 (\text{g})$
$C_p^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	35,71	29,12	33,93	83,51

Réponse

On doit écrire la loi de Kirchhoff et calculer $\Delta_r C_p^\circ$

$$\Delta_r C_p^\circ = 4 C_p^\circ (\text{HCl}) + C_p^\circ (\text{CCl}_4) - 4 C_p^\circ (\text{Cl}_2) - C_p^\circ (\text{CH}_4) = 28.56 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

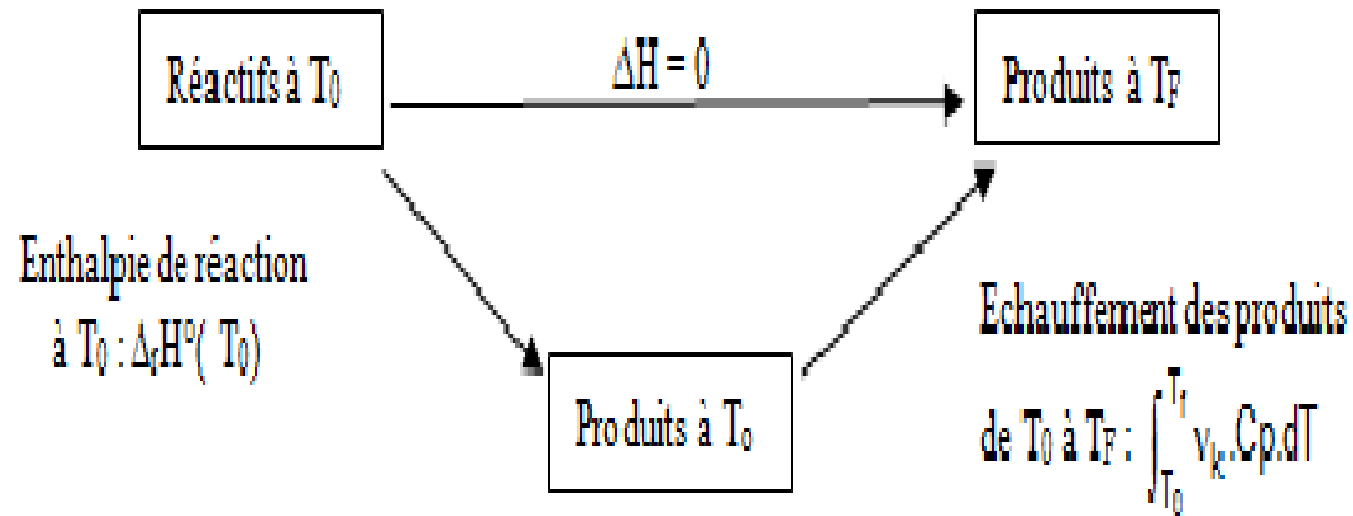
$$\Delta_r H^\circ (650 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^\circ (650 - 298)$$

$$\Delta_r H^\circ (650 \text{ K}) = -401,08 \cdot 10^3 + 28,56 \cdot (650 - 298) = \underline{\underline{-391,03 \text{ kJ/mol}}}$$

Température adiabatique de la flamme

La température de flamme est la température maximale atteinte par une réaction adiabatique à pression constante (isobare)

Pour le calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



T_f est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} \sum_k \nu_k \cdot C_{p,k} \cdot dT = 0$$

Température adiabatique de la flamme

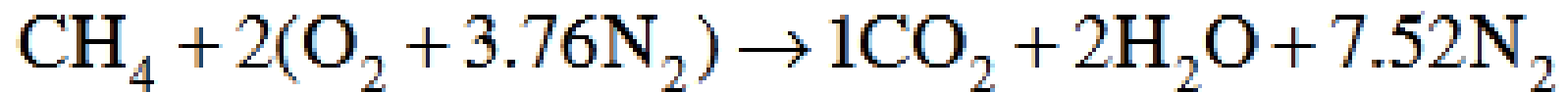
- Le premier principe dicte que l'enthalpie des réactifs à l'état initial ($T_i=298\text{K}$, $P=1\text{atm}$) est égale à celle des produits à l'état final ($T=T_{ad}$, $P=1\text{atm}$)

$$H_{reac}(T_i, P) = H_{prod}(T_{ad}, P)$$

Estimate the constant-pressure adiabatic flame temperature for the combustion of a stoichiometric CH_4 -air mixture. The pressure is 1 atm and the initial reactant temperature is 298 K.

Nous voulons estimer la température adiabatique de flamme à pression constante pour la combustion d'un mélange stœchiométrique air-CH₄

La pression est 1atm et la température initial des réactants est 298 K



$$N_{\text{CO}_2} = 1, N_{\text{H}_2\text{O}} = 2, N_{\text{N}_2} = 7.52.$$

Species	Enthalpy of Formation @ 298 K $\bar{h}_{f,i}^o$ (kJ/kmol)	Specific Heat @ 1200 K $\bar{c}_{p,i}$ (kJ/kmol·K)
CH ₄	-74,831	—
CO ₂	-393,546	56.21
H ₂ O	-241,845	43.87
N ₂	0	33.71
O ₂	0	—

$$H_{\text{reac}}(T_i, P) = H_{\text{prod}}(T_{ad}, P),$$

or, equivalently, on a per-mass-of-mixture basis,

$$h_{\text{reac}}(T_i, P) = h_{\text{prod}}(T_{ad}, P).$$

$$H_{\text{react}} = \sum_{\text{react}} N_i \bar{h}_i = H_{\text{prod}} = \sum_{\text{prod}} N_i \bar{h}_i$$

$$\begin{aligned} H_{\text{react}} &= (1)(-74,831) + 2(0) + 7.52(0) \\ &= -74,831 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{\text{prod}} &= \sum N_i \left[\bar{h}_{f,i}^o + \bar{c}_{p,i}(T_{ad} - 298) \right] \\ &= (1)[-393,546 + 56.21(T_{ad} - 298)] \\ &\quad + (2)[-241,845 + 43.87(T_{ad} - 298)] \\ &\quad + (7.52)[0 + 33.71(T_{ad} - 298)]. \end{aligned}$$

Equating H_{react} to H_{prod} and solving for T_{ad} yields

$T_{ad} = 2318 \text{ K}$

Indice d'octane

L'indice d'octane mesure la résistance d'un carburant liquide à l'auto-inflammation. On le détermine par rapport à un mélange d'iso octane (iC_8H_{18}) très résistant d'indice 100, et d'heptane très auto-inflammable d'indice 0. On recherche une composition de ce mélange présentant le même comportement que le carburant testé. L'indice d'octane est approprié pour les applications avec des carburants telles que les moteurs à allumage commandé.

Indice de cétane

- L'indice de cétane mesure l'aptitude à un carburant liquide à l'auto-inflammation. On le détermine par rapport à un mélange de cétane très auto-inflammable d'indice 100. L'indice de cétane est approprié pour les carburants alimentant les moteurs à allumage par compression.

Chambre de combustion

Une chambre de combustion est une enceinte capable de résister à des changements de pression et de température brusques, dans laquelle on déclenche volontairement une combustion entre des éléments chimiques déterminés. Cette enceinte est conçue pour obtenir, à partir des gaz issus de la combustion, un travail ou une force, avant qu'ils ne soient évacués.

Fonctions

- La chambre de combustion doit assurer les fonctions suivantes:
- mélanger les ergols venant du système d'alimentation
- permettre la réaction chimique entre ces ergols
- accélérer les gaz de combustion vers la tuyère

Composition

- Elle est constituée des deux sous-ensembles suivants:
 1. le système d'injection
 2. le corps de chambre

Essence et environnement

De nombreuses activités humaines sont susceptibles de polluer l'atmosphère. Ces pollutions mettent en danger la santé des hommes, dégradent les ressources biologiques et les systèmes écologiques. Même si la pollution domestique a une contribution nettement supérieure à celle de l'automobile, cette dernière participe de façon non négligeable à la détérioration de la qualité de l'atmosphère. En effet, l'automobile, en général, représente, dans la pollution de l'environnement, 15 % du dioxyde de carbone CO_2 , 60 à 70 % du monoxyde de carbone CO , 40 à 50 % des oxydes d'azote NO_x , 30 % des hydrocarbures imbrûlés, 5 % du dioxyde de soufre SO_2 , mais surtout 90 % du plomb.

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, issu de la combustion incomplète du carburant. Il affecte les systèmes nerveux et cardiovasculaires, se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène entraînant alors asthénie, maux de tête, vertige, et ce, même à très faible concentration (des symptômes d'hyperventilation peuvent se faire sentir dès que sa concentration dans l'air atteint 30 à 50 $1\mu\text{g.L}$ d'air).

Les hydrocarbures imbrûlés proviennent également d'une combustion incomplète; ils sont émis par les pots d'échappement, de l'arrêt et de la marche du véhicule. Les hydrocarbures considérés sont essentiellement des aromatiques comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et sont soupçonnés d'être des agents cancérigènes.

- Quelle est l'énergie dégagée par la combustion de 10 g de propane C_3H_8 sachant que le pouvoir calorifique d'un alcane à n atomes de carbones vaut:
 $(662 n + 260)$ kJ.mol ?

- **Exercice:** Combustion d'un alcane On étudie la combustion complète de l'octane de formule brute C_8H_{18} , constituant essentiel du carburant des moteurs à essence.

Masse volumique de l'octane liquide: $\rho = 750 \text{ kg.m}^{-3}$

Question 1 : Ecrire l'équation de la combustion complète de l'octane et donner le nom des produits de la réaction.

• **Question 2** : Le carburant, à l'état liquide dans le réservoir, est vaporisé et mélangé avec l'air avant d'être introduit dans les quatre cylindres d'un moteur à essence quatre temps. Au cours d'un essai à vitesse de rotation constante, la puissance mécanique utile de ce moteur est égale à $P_u = 16 \text{ kW}$ Son rendement η est de 30 %.

- Calculer la puissance P_a fournie par la combustion dans le moteur.
- En déduire l'énergie, exprimée en joules, consommée en une heure de fonctionnement.
- Le pouvoir calorifique de l'octane vaut $P_c = 5 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vérifier que la consommation horaire de carburant vaut $38 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$.