

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en Génie mécanique

MISE EN EXECUTION DU CODE DE
CALCUL CHEMKIN II POUR L'ETUDE
DE LA COMBUSTION DU METHANE ET
DE L'HYDROGENE AVEC L'AIR

Travail réalisé par :

M^R BOUTAMINE DJAMEL EDDINE

Encadré par :

M^R B.BENKOUSSAS

Promotion Juin 2003

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en Génie mécanique

MISE EN EXECUTION DU CODE DE
CALCUL CHEMKIN II POUR L'ETUDE
DE LA COMBUSTION DU METHANE ET
DE L'HYDROGENE AVEC L'AIR

Travail réalisé par :

M^R BOUTAMINE DJAMEL EDDINE

Encadré par :

M^R B.BENKOUSSAS

Promotion Juin 2003

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

*Je dédie ce modeste travail à
Mes parents
Mon frère et ma petite sœur
À tous mes amis
À mon grand père, qui aurait aimé assister à ma soutenance
Et enfin
à Chriki « il va se reconnaître »*

Remerciements

je tiens à remercier l'ensemble des enseignants du département du Génie mécanique et des sciences fondamentales de l'école nationale polytechnique

Je remercie mon promoteur qui m'a permis de découvrir un domaine qui m'était totalement inconnu avant d'entamer cette étude.

Je remercie mes examinateurs M^R BENNOUR, et M^R BENBRIKA ainsi que le président de mon jury M^R LARBI, pour le temps qu'ils ont consacré à l'étude de ce Document

Je remercie M^R GUETTACH FARID et M^R LIONNEL MARRAFFA de l'agence spatiale européenne qui m'ont beaucoup aidé à l'achèvement de ce travail.

Je remercie tous mes amis, en particulier, NACIME et SAID qui m'ont fourni une aide inestimable.

Merci à tous

تسمح منظومة الحساب CHEMKIN بالقيام بمحاكاة عددية لاحتراق قبل مزيجي غازي في نظام رقائقي وهذا بالاعتماد على معطيات محصل عليها في المخبر و طرق تحليلية موشوق منها .
تقوم المنظومة بتاكي نمودجين :
- لهب محرق منتظم
- لهب ذي انتشار حر

الاحتراق ، لهب قبل مزيجي ، نظام رقائقي

Résumé :

Le code de calcul CHEMKIN permet la simulation numérique d'une combustion en pré-mélange gazeux dans un régime laminaire et ce en s'appuyant sur des données pratiques obtenus en laboratoire et sur des méthodes analytiques très fiables .Le code de calcul simule deux configurations de flamme différentes

- *La flamme stable du brûleur.*
- *La flamme à propagation libre .*

Mots clé : *Combustion, flammes pré mélangées , écoulement laminaire*

Abstract :

The software CHEMKIN enables a numerical simulation of pre-mixed sparking in a laminar flow , and this in according to laboratory practical data and reliable analytic methods .

The code simulates two different flames :

- *A burner stable flame*
- *A free propagation flame .*

Key Words : *Combustion , pre mixed flams , laminar flow*

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I Théorie De Combustion Des Hydrocarbures

I.1 Introduction	1
I.2 Aspect Chimique	2
I.2.1 La Cinétique Chimique	2
1. Mécanismes élémentaires	2
2. Vitesses de réaction	2
a) Définitions	3
b) Avancement et le degré d'avancement d'une réaction	4
3. L'ordre d'une réaction	4
4. Le Taux de production	5
5. Le Taux de réaction	6
6. Réactions inverses	8
I.2.2 Le mécanisme réactionnel de la combustion	8
1. Les réactions successives	8
2. Les réactions à l'équilibre	10
3. Réactions en chaîne	11
4. Réactions de combustion des Hydrocarbures	12
5. Composition initiale et richesse	14
I.3 Aspect Thermodynamique	16
I.3.1 Réactions chimiques	16
1. Combustion à volume constant	16
2. Combustion à pression constante	16
3. Relation entre Q_p et Q_v d'une réaction chimique gazeuse	17
I.3.2 Chaleur standard de réaction	18
I.3.3 Chaleur ou enthalpie de formation	18
1. Enthalpie de formation:	18
2. Loi de HESS:	19
I.3.7 Variation de ΔH^0 d'une réaction avec la température à pression constante	19

CHAPITRE II Etude Des Flammes Laminaire Pré Mélangées

II.1 Introduction	22
II.2 Equations de d'onde de combustion	24
II.2.1 Equation de continuité	24
II.2.2 Equation de la quantité de mouvement	24
II.2.3 Equation de l'énergie	24
II.2.4 Equations d'état	25
II.3 Propagation d'une flammé laminaire	25
II.3.1 Rappels sur les phénomènes de transport	29
II.3.2 Détermination de la vitesse de flamme	30
1. Hypothèses simplificatrices	30
2. Equations de bilan	32
3. Bilan des espèces	32
4. Bilan d'énergie :	32
5. Equation de conservation de la masse :	32
6. Détermination de la vitesse de flamme S_L	33
7. Détermination de l'épaisseur de la flamme	36

CHAPITRE III Presentation Du Code De Calcul CHEMKIN

III.1	Introduction	37
III.2	Structure de CHEMKIN	40
III.3	Utilisation de l'Interpréteur	42
III.3.1	Formulation des données sur les éléments chimiques	42
III.3.2	Formulation des données sur les espèces considérés	45
III.3.3	Les Données thermodynamiques	47
III.3.4	Formulation des données sur les réactions chimiques	49
III.3.5	Formulation des données sur les Renseignements supplémentaires	51
III.4	Guide de référence à la Bibliothèque de sous-programme de CHEMKIN.....	52
III.4.1	Les mnémotechniques	52

CHAPITRE IV ADAPTATION DE L'ENSEMBLE DES SOUS PROGRAMMES POUR LE CALCUL DES FLAMMES

IV.1	Introduction	54
IV.4	Solutions à méthodes numérique	58
IV.4.1	Approximation par les Différences finies	58
IV.4.2	Les Conditions aux limites	60
IV.4.3	Les Évaluations initiales	61
IV.4.4	La Méthode de Newton Modifiée	62
IV.4.5	La Matrice Jacobienne	64
IV.5	La Structure du Programme	68
IV.5.1	Le programme à Fournir par L'utilisateur adapté à CHEMKIN.....	70
IV.5.2	Entrées et sorties du programme	71
IV.6	Description des mots-clé	72
IV.6.1	Le Type du problème	73
IV.6.2	Les Options de la méthode	74
IV.6.3	Paramètres de la grille	75
IV.6.4	Définition de la Flamme	77
IV.6.5	Options de Transport	79
IV.6.6	Les Options de la sensibilité	80
IV.6.7	Divers	80

CHAPITRE V Interprétation Des Résultats

V. 1	Premier cas : flamme d'hydrogène	82
V. 1.1.	Les propriété thermodynamique	82
V. 1.2	Les fractions molaires	82
V.2.	Deuxième cas : Flamme du Méthane	90

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES :

Figure I.1 : Réactions consécutives : variations des concentrations	8
Figure I.2 : Variations des concentrations dans les réactions consécutives $A \rightarrow B \rightarrow C$	9
Figure I.3 : variation de ΔH° d'une réaction avec la température	20
Figure II.1 : combustion par bec Bunsen.....	22
Figure II.2 : Evolution de la température dans la flamme	22
Figure II.3 : Représentation plane d'une onde de combustion.....	24
Figure II.4 : droite de Rayleigh.....	26
Figure II.5 : Hyperbole de Hugoniot.....	28
Figure II.6 : Structure du front de flamme : profils de température, de fraction massique du combustible et de taux de réaction	31
Figure II.7 : détermination de l'épaisseur de la flamme.....	37
Figure III.1 : Structure du paquet Chemkin.....	41
Figure III.2 Chemins équivalents pour Décrire les Renseignements sur les Éléments	44
Figure III.3. Chemins équivalents pour Décrire les Renseignements sur les espèces	46
Figure III.4. Exemples d'Entrée des Données Thermodynamique.....	49
Figure III.5. Exemples de Données sur les Réactions	50
Figure III.6 Exemple de données de secours.....	51
Figure IV.1 : forme générale des évaluations initiales	62
Figure IV.2 : structure d'utilisation du code de calcul de la flamme, et Relation entre les différents paquets	70
Figure V.1.1 : courbe de la température	84
Figure V.1.2 : courbe de la vitesse	84
Figure V.1.3 : courbe de la densité de masse	85
Figure V.1.4 : courbe de la fraction molaire de H_2	85
Figure V.1.5 : courbe de la fraction molaire O_2	86
Figure V.1.6 : courbe de la fraction molaire de H.....	86
Figure V.1.7 : courbe de la fraction molaire de O.....	87
Figure V.1.8 : courbe de la fraction molaire de OH.....	87
Figure V.1.9 : courbe de la fraction molaire de HO_2	88

Figure V.1.10 : courbe de la fraction molaire de H_2O_2	88
Figure V.1.11 : courbe de la fraction molaire de H_2O	89
Figure V.1.12 : courbe de la fraction massique de Ar.....	89
Figure V.2.1 : courbes de la températures.....	95
Figure V.2.2 : courbes de la vitesse	96
Figure V.2.3 : courbe de la densité de masse.....	97
Figure V.2.4 : courbe de la fraction molaire de CH_4	97
Figure V.2.5 : courbes de la fraction molaire de CH	98
Figure V.2.6 : courbe de la fraction molaire de CH_2	99
Figure V.2.7 : courbe de la fraction molaire de CH.....	99
Figure V.2.8 : courbe de la fraction molaire de CH_2O	100
Figure V.2.9 : courbe de la fraction molaire de HCO.....	100
Figure V.2.10 : courbe de la fraction molaire de CO_2	101
Figure V.2.11 : courbe de la fraction molaire de CO.....	102
Figure V.2.12 : courbe de la fraction molaire de H_2	103
Figure V.2.13 : courbe de la fraction molaire de H.....	104
Figure V.2.14 : courbe de la fraction molaire de O_2	104
Figure V.2.15 : courbe de la fraction molaire de O	105
Figure V.2.16 : courbe de la fraction molaire de OH.....	105
Figure V.2.17 : courbe de la fraction molaire de HO_2	106
Figure V.2.18 : courbe de la fraction molaire de H_2O_2	107
Figure V.2.19 : courbe de la fraction molaire de H_2	107
Figure V.2.20 : courbe de la fraction molaire de N_2	108

Liste des tableaux

Tableau I : Etats physiques du combustible et du comburant.....	01
Tableau II : Résumé des règles pour les données sur les éléments.....	44
Table III : Résumé des règles pour les données sur les espèces.....	46
Table IV : Résumé des règles pour les données thermodynamiques	48
Tableau V : Résumé des règles pour les données sur les réactions.....	50
TableauVI : Résumé des règles pour les données des renseignements supplémentaires.....	51

Notations et symboles

Symbole	Définition
A_f	surface du front de flamme
c	vitesse moyenne d'agitation des molécules
c_p	capacité thermique massique à pression constante
D_{ij}	diffusivité massique de l'espèce j par rapport à l'espèce i
D_T	diffusivité thermique
d_t	distance de trompe
E	énergie d'activation
G_{D_i}	flux de masse par unité du temps et de surface
G_T	flux thermique
G_u	flux de quantité de mouvement
H	enthalpie massique
h°	enthalpie massique de formation dans l'état standard
\dot{M}	débit-masse
Ma	nombre de Mach
m_2	masse de la bulle de gaz brûlés
\dot{m}	débit-masse par unité de surface
n	ordre de la réaction
p	pression
Q_{ram}	probabilité de ramification par collision
Q_{rup}	probabilité de rupture par collision
R	constante molaire des gaz
r_2	rayon des gaz brûlés
r_c	richesse du mélange combustible
S_t	vitesse de flamme laminaire
T	température thermodynamique
T_i	température d'inflammation
T_m	température moyenne
U_m	vitesse des gaz brûlés mesurée
u_1	vitesse de l'onde de combustion des gaz frais (indice 1)
u_2	vitesse de l'onde de combustion des gaz brûlés (indice 2)
$\dot{\omega}$	taux de réaction

Notations et symboles	
Symbole	Définition
$\bar{\omega}$	taux massique de réaction moyen
X_R	concentration moyenne en radicaux libres
x	distance ou déplacement d'une molécule suivant le contexte
y_0	fraction massique de l'oxydant
y_f	fraction massique du combustible
γ	rapport des capacités thermiques massiques $\gamma = c_p / c_v$
Δh°	enthalpie massique de la réaction de combustion
δ	épaisseur de la flamme ($\delta = \delta_c + \delta_r$)
δ_c	épaisseur de la zone de préchauffage
δ_r	épaisseur de la zone de réaction vive
θ	température réduite
λ	conductivité thermique
μ	viscosité dynamique
ν	viscosité cinématique
ρ_1	masse volumique des gaz frais
ρ_2	masse volumique des gaz brûlés
τ_c	temps chimique nécessaire à la réaction
τ_δ	temps moyen mis par un radical pour diffuser

Introduction

L'énergie est plus que jamais un facteur essentiel pour le futur de chaque pays. On utilise de plus en plus des turbines à gaz pour combler la demande en électricité toujours grandissante des grandes agglomérations. C'est une alternative moins dangereuse que le nucléaire et beaucoup plus accessible par rapport aux barrages hydroélectriques, malheureusement également très polluante.

Et avec les accords de Kyoto et l'augmentation constante des problèmes liés à la pollution, les études sur l'optimisation des phénomènes de combustion ont été relancées. Les plus grands constructeurs mondiaux se sont lancés dans la course vers des moteurs plus efficaces et donc moins polluants. Malheureusement le développement de nouveaux modèles de turbines est excessivement contraignant financièrement et il est souvent difficile, voire impossible de tester en configuration réelle des nouvelles solutions.

Voilà pourquoi la simulation de la combustion dans les turbines à gaz grâce aux outils du laboratoire « SANDIA » est un domaine en plein essor. Surtout il n'existe pas aujourd'hui de code capable de simuler le fonctionnement d'une turbine dans sa configuration réelle. Par contre quelques simplifications dans la géométrie permettent souvent d'obtenir des résultats intéressants dans un temps convenable.

Ainsi l'objectif final de cette étude est d'analyser les résultats de combustion dans deux modèles simplifiés de flammes laminaires pré-mélangées; le premier modèle est celui d'une flamme stabilisée dans un brûleur, cette configuration de flamme est une approche simplifiée de la chambre de combustion d'une turbine à gaz; le second est celui d'une flamme à propagation libre dans un tube, c'est une simulation simplifiée d'un statoréacteur. Les résultats pratiques dans notre étude ont été obtenus grâce à une simulation numérique faite avec le code de calcul du laboratoire « Sandia », CHEMKIN.

Nous avons réadapté ce code de calcul pour son fonctionnement correcte sur Pc micro ordinateur, car à l'origine il a été programmé pour fonctionner dans des systèmes d'exploitation type « UNIX, CRAYS, ou VAX \ VMS »; nous avons par la même occasion fourni les données nécessaires demandées par les différents sous-programmes qui le composent; ces données sont les résultats pratiques des expériences faites au sein de l'agence spatiale européenne « ESA », car en fait ce travail a été fait en collaboration avec des chercheurs de cette Agence.

Dans ce travail nous présentons au chapitre I la théorie de combustion dans les hydrocarbures et ce, sur les plans cinétique et thermodynamique.

Au Chapitre II nous présentons l'étude des flammes laminaires pré-mélangées. Nous parlons de la propagation de l'onde de combustion, de la vitesse et de l'épaisseur de ce type de flamme.

Le Chapitre III est une présentation du code de calcul CHEMKIN; nous expliquons dans ce chapitre de la structure du code, des différents formats pour les fichiers input, et enfin des différents sous-programmes qui sont appelés par le code.

Le chapitre IV est une adaptation de l'ensemble des programmes de la simulation des flammes. Il y a une référence abrégé des différentes équations utilisées par le code : nous parlons aussi des conditions aux limites, et des méthodes numériques utilisées et enfin des instructions et format pour les fichiers input

Au chapitre V nous discutons les résultats obtenus après l'exécution du code CHEMKIN sur les configurations de combustion du méthane et de l'hydrogène avec l'air pour des géométrie simple

I.1 Introduction

La combustion est une réaction d'oxydation d'un combustible par une espèce chimique oxydante qu'on appelle comburant. Le combustible et le comburant peuvent se trouver, soit initialement, soit éventuellement pendant la réaction elle-même, dans l'un des trois états physiques, solide, liquide, gazeux. Les différentes combinaisons sont alors désignées par des termes différents, comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.1 états physiques du combustible et de comburant

ETAT DES REACTIFS (combustible et comburant)	Nombre de phases	DESIGNATION
Gazeux + Gazeux	Une	Combustible en phase Gazeuse
Liquide +Liquide	Une ou deux	Propergols liquide
Gazeux +solide Ou Liquide +solide	Deux	Propergols hybrides
Solide +solide	Une	Propergols à double base
	deux	Propergols composite

Dans la majorité des cas, les réactions de combustion se font en phase gazeuse, même dans la combustion de certains combustibles tel que le bois, la cire, le charbon gras, ils s'agit avant tout d'une flamme de diffusion en phase gazeuse, en effet, par un effet de pyrolyse et de distillation, des vapeurs de combustibles s'échappent de ces matières et brûlent après mélange avec l'oxygène de l'air, toutefois, la combustion peut se localiser dans la phase liquide ou solide : c'est le cas par exemple de la détonation des explosifs solides ou liquides telle la nitroglycérine.

Dans la suite de cette étude on se limitera à l'étude de la combustion en phase gazeuse. Nous considérons le combustible et le comburant dans un état parfaitement pré-mélangés

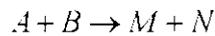
avant le début de la réaction chimique. Comme toute réaction chimique la combustion présente un aspect thermodynamique et un aspect chimique.

I.2 Aspect Chimique [1],[2]

I.2.1 La Cinétique Chimique [1]

1.Mécanisme élémentaire

Une réaction chimique peut se présenter comme le résultat d'une réaction élémentaire qui se fait en une seule étape. Cependant, le plus souvent c'est le résultat d'une suite de réactions élémentaires. Soit une réaction élémentaire :



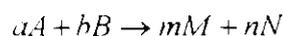
Cela signifie que la rencontre des deux particules A et B produit en une seule étape les espèces M et N. Dans ce cas, on dira que la molécularité de la réaction est le nombre de particules (atomes, molécules, radicaux, ions positifs ou négatifs,...) nécessaires pour la réalisation de la réaction. En fait ce genre de réaction où en une étape on passe directement des réactifs aux produits stables, est extrêmement rare. Il est difficile de démontrer que cette réaction est bien le résultat d'une seule étape réactionnelle. Il est en fait plus fréquent de démontrer qu'une réaction se réalise à travers une série d'étapes élémentaires dont la somme devient une réaction globale.

2.Vitesses de réaction

Il est évident qu'une réaction prend un certain temps pour se réaliser. Les vitesses extrêmes peuvent se résumer provisoirement aux explosions (vitesses très rapides) et aux phénomènes liés à l'évolution des espèces (vitesses infiniment lentes).

a) Définitions

La réaction faisant intervenir a moles de A, b moles de B, etc. pour produire m moles de M, n moles de N.



On peut exprimer la vitesse par rapport à la disparition d'un réactif ou tout aussi bien par rapport à l'apparition d'un produit. On définira la vitesse totale de la réaction globale comme étant le nombre de molécules de l'un ou l'autre des réactifs qui disparaissent ou de produits qui apparaissent par unité de temps :

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} \quad v_B = -\frac{dn_B}{dt} \quad v_M = \frac{dn_M}{dt} \quad v_N = \frac{dn_N}{dt} \quad (1.1)$$

On préfère, pour des fins de comparaison, parler de vitesse totale par unité de volume. On définit ainsi la vitesse spécifique

$$V_A = \frac{v_A}{V} \quad V_B = \frac{v_B}{V} \quad V_M = \frac{v_M}{V} \quad V_N = \frac{v_N}{V} \quad (1.1)$$

où V est le volume du réacteur.

En combinant les deux précédentes réactions on aura :

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad V_B = -\frac{d[B]}{dt} \quad V_M = \frac{d[M]}{dt} \quad V_N = \frac{d[N]}{dt} \quad (1.2)$$

Donc la vitesse d'une réaction est exprimée comme la variation de la concentration d'une espèce désignée (réactif ou produit) par unité de temps. D'après la stœchiométrie de la réaction on peut écrire :

$$Vitesse = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{m} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[N]}{dt} \quad (1.3)$$

Le signe (-) est introduit devant les vitesses de disparition pour tenir compte du fait que si le nombre de molécules des produit augmente avec le temps, celui relatifs au réactifs diminue.

b) Avancement et degré d'avancement d'une réaction

Soit la réaction générale $aA + bB \rightarrow mM + nN$. On définit l'avancement de la réaction ξ par la valeur du rapport du nombre de molécules de l'un des réactifs ou des produits qui ont disparu ou qui sont apparues après un certain temps sur son coefficient stœchiométrique:

$$\xi = -\frac{[(n_A)_0 - (n_A)_t]}{a} = -\frac{[(n_B)_0 - (n_B)_t]}{b} = \frac{[(n_M)_0 - (n_M)_t]}{m} \quad (1.4)$$

$(n_A)_0$ représente le nombre de molécules du réactif A présentes dans le réacteur au temps $t=0$ et $(n_A)_t$ le même nombre observé au temps t . A nouveau le signe négatif est introduit pour les mêmes raisons invoquées plus haut.

La précédente définition de la vitesse spécifique n'aura pas la même grandeur puisqu'elle dépend du coefficient stœchiométrique qui affecte le produit ou le réactif choisi pour mesurer cette vitesse spécifique. Donc $V_A \neq V_B$. On sait, par contre, que

$$V_A = \frac{a}{b} V_B \quad V_M = -\frac{m}{a} V_A$$

Pour rendre plus symétriques les expressions, on peut écrire :

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_N}{n}$$

$d\xi$ est le degré d'avancement de la réaction; au temps t il est disparu ξa moles de A, et il est apparu ξm moles de M, On peut aussi définir une vitesse du degré d'avancement de la réaction comme étant :

$$V_\xi = \frac{d\xi}{dt}$$

et la vitesse de réaction globale sera donc

$$V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.5)$$

V étant le volume du système

3. L'ordre d'une réaction

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow mM + nN$ nous supposons qu'expérimentalement on ait trouvé que la vitesse de la réaction pouvait se mettre sous la forme :

$$V = k [A]^\alpha [B]^\beta [M]^\mu$$

k est appelée constante de vitesse, c'est une fonction de la température. On définit par :

- α, l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A,
- β l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif B,
- μ l'ordre partiel de la réaction par rapport au produit M.

Si on pose

$$\sigma = \alpha - \beta - \mu \tag{1.7}$$

on dira aussi que σ est *l'ordre global* de la réaction. Les ordres sont donc des notions purement expérimentales.

4. Le Taux de production

On appelle taux volumique de production molaire de A_i le nombre de moles de A_i formées par réaction chimique au sein du système par unité de temps et de volume :

$$\dot{\omega}_k = \frac{dn_k}{V dt} \tag{1.8}$$

$\dot{\omega}_k$ est positif si le produit A_i apparaît, négatif s'il est consommé.

Soit le système des n réaction reelles

$$\sum_{k=1}^K \nu'_{ki} \chi_k \rightleftharpoons \sum_{k=1}^K \nu''_{ki} \chi_k \quad (i=1, \dots, I)$$

ou encore
$$\sum_{k=1}^K \nu_{ki} \chi_k = 0 \quad \text{avec} \quad \nu_{ki} = (\nu''_{ki} - \nu'_{ki})$$

ou ν'_{ki} et ν''_{ki} sont des coefficients stœchiométrique et χ_k est le symbole chimique de la k^{ieme} espece. Si dn_i est la somme des n variations élémentaires de χ_k relatives a chacune des réactions

$$dn_k = \sum_{i=1}^I d_i n_k$$

on peut alors écrire :

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I \dot{\omega}_{ki} = \sum_{i=1}^I \frac{d_i n_k}{V dt} \quad (1.9)$$

5. Le Taux de réaction

Nous allons exprimer les taux de production en fonction du degré d'avancement ξ_i .
Pour la réaction k les taux de variation $d_i n_k$ des nombres de moles sont liés entre eux par K relations :

$$\frac{d_1 n_k}{\nu_{k1}} = \frac{d_2 n_k}{\nu_{k2}} = \dots = \frac{d_i n_k}{\nu_{ki}}$$

On sait que :

$$d_i n_k = \nu_{ki} d\xi_i$$

et que pour l'ensemble des réactions

$$dn_k = \sum_{i=1}^I \nu_{ki} d\xi_i$$

on peut alors exprimer le taux de production molaire de χ_k sous la forme :

$$\dot{\omega}_k = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^I \nu_{ki} \frac{d\xi_i}{dt}$$

et le taux de production molaire de χ_k par la réaction i s'écrit :

$$\dot{\omega}_k = \frac{d_i n_k}{V dt} = \nu_{ki} \frac{d\xi_i}{V dt}$$

et l'on peut écrire que pour la réaction i :

$$\frac{\dot{\omega}_{ki}}{\nu_{ki}} = \frac{d\xi_i}{V dt} = q_i \quad (1.10)$$

avec q_i vitesse de la réaction i ou **taux molaire de la réaction i**

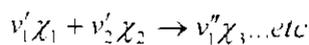
on peut alors exprimer le taux de production global de χ_k en fonction des taux de réaction des l réactions du système :

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^l \nu_{ki} q_i \quad (k=1, \dots, K) \quad (I.11)$$

Sur le plans microscopique ou en utilisant la statistique thermodynamique on peut exprimer la vitesse réactionnelle d'une étape élémentaire en multipliant la fréquence de collisions Z par une probabilité de réalisation des conditions requises pour que l'étape considérée puisse avoir lieu : ces conditions sont :

- la nécessité que les particules qui entrent en collision soient bien les réactifs requis par l'étape
- la nécessité pour le système des particules qui entrent en collision de posséder l'énergie minimale (appeler **Energie d'Activation ,Ea**).

Soit Z le nombre de chocs dans la réaction bi-moléculaire suivante.



on aura :

$$Z \approx n_1' n_2' \quad \text{avec } n_1, n_2 \text{ sont respectivement les concentration moléculaire des réactifs } \chi_1, \chi_2$$

soit $K(t)$ la probabilité des réalisations des conditions requises pour que la réaction puisse avoir lieu :

$$k(T) = A_1 T^{B_1} \exp\left(\frac{-E_1}{R_1 T}\right) \quad (I.12)$$

Avec : A_1 facteur pré-exponentiel
 B_1 l'exposant de la température
 E_1 l'énergie d'activation

cette loi a ete etablit par le chercheur suédois Svante Arrhenius ,et ce en s'appuyant sur des résultats expérimentaux mais aussi sur des considérations théoriques (statistique thermodynamique).

on aura donc

$$q_i = k(t).Z \quad \text{c'est a dire}$$

$$q_i = K(T) \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_k} \tag{I.13}$$

6. Réactions inverses

Ces réactions doivent être prises en compte lorsque la combustion est assez avancée pour que les corps produits par la réaction directe soient en concentration suffisante. la vitesse molaire globale q_i s'écrit alors :

$$q_i = q_i^+ - q_i^-$$

avec

$$q_i^+ = K_f \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_k}$$

$$q_i^- = K_r \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_k}$$

donc on aura

$$q_i = k_f \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_k} - k_r \prod_{k=1}^K [\chi_k]^{v_k} \tag{I.14}$$

I.2.2 Le mécanisme réactionnel de la combustion [2]

Si les réactions globales sont toujours constituées d'une suite d'étapes élémentaires, le résultat est un mécanisme le plus souvent très diversifié, complexe qui se traduit par une équation de vitesse, elle aussi, pas nécessairement simple.

1. Les réactions successives

2. Soit la réaction:



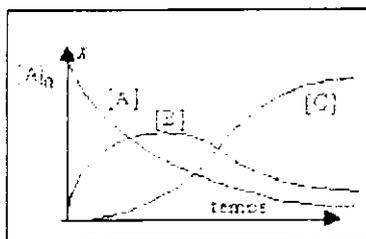


Figure I.1 Réactions consécutives : variations des concentrations

En partant du composé A pur, on peut prévoir une variation de la concentration des composés, A, B et C telle qu'indiquée dans la figure ci-dessus. La loi $[A] = f(t)$ impose son allure à l'ensemble réactionnel. Supposons que cette réaction soit d'ordre 1. On montre alors que les concentrations x de A, y de B, et z de C, suivent les lois suivantes :

$$x = k_1 [A]$$

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{si } k_2 \neq k_1$$

$$z = x_0 - y = a \left(1 + \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)$$

Où x_0 est la concentration initiale du réactif A. Ce type de réactions est typique des concentrations de divers éléments inclus dans des familles radioactives. Dans le cas rare où $k_2 = k_1$ les relations précédentes se récrivent ainsi :

$$x = k_1 [A], y = a k_1 e^{-k_1 t}$$

Trois cas de figure sont représentés. Le premier cas, est celui où $k_2 > k_1$. Dans ce cas, la réaction la plus lente est la première étape : B se transforme en C plus rapidement qu'il n'apparaît, sa concentration demeure faible. Dans le cas où $k_2 < k_1$, c'est évidemment la situation inverse, et l'étape déterminante, étant la seconde étape, la concentration de B rejoint presque la concentration initiale du constituant A.

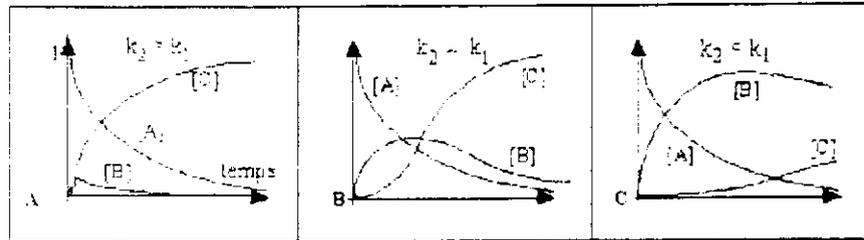
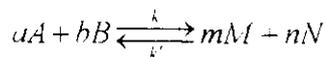


Figure I.2 Variations des concentrations dans les réactions consécutives $A \rightarrow B \rightarrow C$

Note: A: $k_2 > k_1$; B: $k_2 = k_1$; C: $k_2 < k_1$

2. Les réactions à l'équilibre

Considérons la réaction à l'équilibre suivante:



Si la vitesse de la réaction R écrite de la gauche vers la droite, la vitesse de disparition des réactifs, est :

$$\frac{-dR}{dt} = k_f [A]^a [B]^b$$

et si la vitesse de la réaction R' écrite de la droite vers la gauche, la vitesse de formation des réactifs, ex

$$\frac{dR'}{dt} = k_r [M]^m [N]^n$$

Alors, l'équilibre cinétique qui s'exprime par le fait qu'à l'équilibre les vitesses des réactions de gauche vers la droite et de droite vers la gauche sont égales. Donc,

$$k_f [A]^a [B]^b = k_r [M]^m [N]^n$$

De cette expression, on tire .

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b} \tag{I.15}$$

On sait par contre que l'équilibre thermodynamique exprimée par la loi de l'action de masse est

$$K_c = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

où K_c est la constante d'équilibre thermodynamique. De ces deux dernières expressions on peut déduire que

$$k_c = \frac{k_f}{k_r} \quad (1.16)$$

Cette équation représente l'expression cinétique de la constante d'équilibre thermodynamique. Cette expression n'est valable que si les ordres partiels des réactions directe et inverse ne sont pas quelconques par rapport aux coefficients stœchiométriques de la réaction à l'équilibre. Les réactions donnant l'équilibre sont très complexes. On ne peut, par conséquent, appliquer à cet équilibre le rapport des constantes de vitesse des réactions directe et indirecte pour obtenir la constante K_c de l'équilibre thermodynamique. En d'autres termes, *cela n'est possible que si les coefficients stœchiométriques sont égaux aux ordres de réaction.*

3. Réactions en chaîne

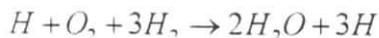
Il est évident que l'expression globale ne rend pas compte du mécanisme réel de la réaction chimique, en effet si on prend par exemple le cas de la combustion de H_2 . La réaction directe de combustion serait :



Cette réaction a une probabilité d'existence tellement petite que la réaction demanderait un temps quasi infini, si tel était la façon dont elle devait se dérouler. En réalité le processus de combustion s'effectue par un mécanisme complexe de réaction en chaîne.



On remarque que, en outre la réaction d'initiation qui est là pour produire les radicaux libres, les réactions de ramification (I.19), (I.20) et la réaction de propagation, qui donne une partie du produit final, il y'a plus de radicaux produit que consommés, donc si on prend les réaction (I.19), (I.20) plus deux fois la réaction de propagation on aura au total :



donc on est passé de 1 radical H à 3 radicaux H

En l'absence de réactions de consommation de radicaux libres tels :



La croissance du nombre de radicaux serait exponentielle, bien sûr le radical essentiel est le H c'est à dire le centre propagateur. Sa concentration est un facteur déterminant de la croissance de la chaîne, elle est ralentie par les réaction de consommation ou de rupture comme dans les équations (I.22) et (I. 23). La réaction (I. 23) se distingue de (I.22) par le fait qu'elle produit le constituant final de la combustion (le H₂O), c'est la réaction de terminaison .

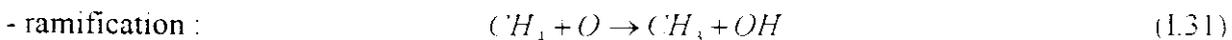
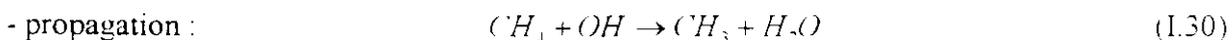
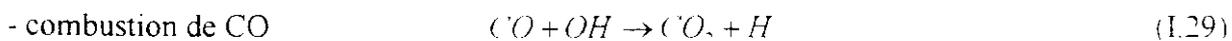
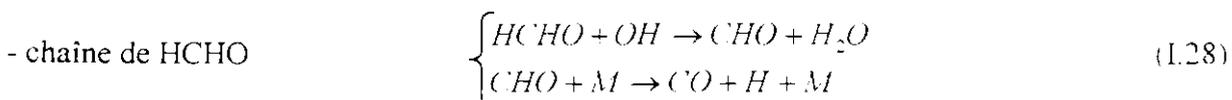
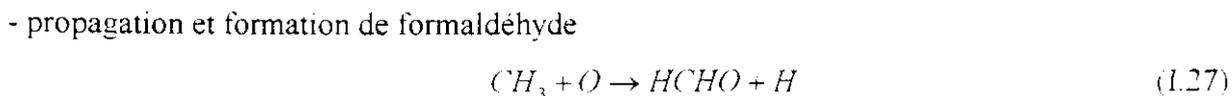
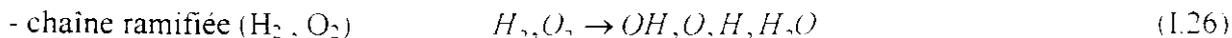
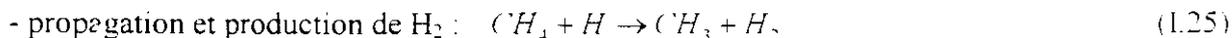
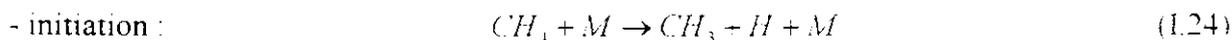
3. Réactions de combustion des Hydrocarbures

Les réactions (I.18) à (I.23) ne constituent qu'une partie du mécanisme de combustion de l'hydrogène. Lorsque l'on entreprend une description détaillée du phénomène, il est nécessaire de prendre en compte un plus grand nombre de réactions et d'espèces secondaires. C'est ainsi qu'un schéma classique de combustion de l'hydrogène (incluant H₂O₂ et le radical HO₂) fait appel à 9 espèces et à 19 réactions différentes.

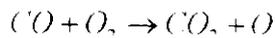
Les hydrocarbures, et la plupart des combustibles, brûlent également suivant des mécanismes complexes de chaînes ramifiées. Les réactions font intervenir, outre les radicaux O, H, OH, des espèces intermédiaires (formaldéhyde HCHO, par exemple) et des radicaux carbonés tels que CH₃, CH, CHO.

Le cas le plus simple, celui du méthane CH₄, peut cependant déjà se révéler d'une très grande complexité. Le schéma direct d'oxydation de CH₄ en CO par l'intermédiaire de CH₃,

HCHO et CHO, est relativement simple (voire Annexe) On peut le représenter à l'aide des quelques réactions les plus importantes :



La Chaîne principale de combustion du méthane est constituée des réactions (I.25) , (I.27) , (I.30) et (I.31). La réaction (I.28) résume la chaîne de décomposition de HCHO via le radical CHO, groupement aldéhyde. Seul CO peut conduire à CO₂ principalement par la réaction (I.29). La production de CO, par la réaction directe est lente et d'importance secondaire : la combustion de CO en air sec, en l'absence d'atomes d'hydrogène susceptibles de former OH, est pratiquement impossible.



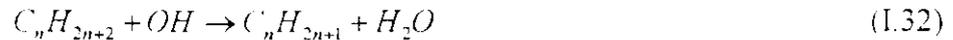
Le chemin direct qui vient d'être décrit n'est pas le seul possible. De très nombreuses autres réactions ont été recensées. On peut représenter les différents chemins possibles (**Figure A.I.4, Annexe**), leur importance est très variable suivant les conditions initiales.

Ainsi dans le cas d'une combustion pauvre en combustible ou stœchiométrique de méthane a pression atmosphérique, le chemin direct décrit sur la (**Figure A.I.5, Annexe**) est le principal. Mais, dans le cas d'un mélange riche en combustible, la voie qui, à partir du radical CH₃, conduit à des hydrocarbures de rang 2 (C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄) est primordiale. Elle

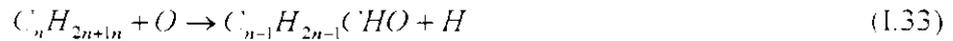
aboutit à la formation d'acétylène C_2H_2 , dont la combustion est extrêmement complexe (Figure A.I.6, Annexe).

Dans la suite du texte nous utiliserons le terme **combustion ou mélange pauvre** pour parler d'une combustion pauvre en combustible et le terme **combustion ou mélange riche** pour indiquer une combustion riche en combustible. Les réactions (I.27), (I.28) et (I.30) pouvant se généraliser aux hydrocarbures saturés en chaîne droite.

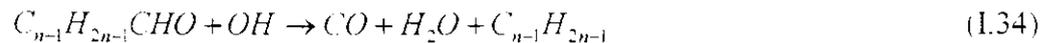
- La réaction de propagation (I.30) devient



- Le radical formé C_nH_{2n+1} , assure la propagation avec formation d'un aldéhyde supérieur

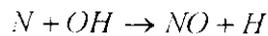
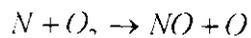
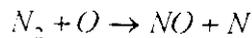


- Cet aldéhyde donne lieu à la formation d'une chaîne dérivée



La séquence se reproduit jusqu'à la réaction (I.35) par formation d'aldéhydes inférieurs à partir de $C_{n-1}H_{2n-1}$. Les réactions de combustion des hydrocarbures peuvent être précédées de réactions de craquage thermique qui conduisent à des hydrocarbures plus légers et, éventuellement, à du carbone. Les hydrocarbures aromatiques et tous ceux dont le rapport carbone/hydrogène est élevé y sont très sensibles.

Les réactions de combustion sont accompagnées et suivies de la formation d'oxydes d'azote, principalement NO suivant un schéma dont les réactions, majeures sont d'après le schéma étendu de Zeldovitch [1]



5. Composition initiale et richesse

Considérons un mélange initial à pression p_1 , la température de l'air étant T_{air} et du combustible étant T_{comb} .

On appelle α le rapport de mélange tel que :

$$\alpha = \frac{m_f}{m_a} = \frac{q_f}{q_a} \quad (1.35)$$

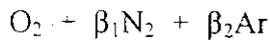
avec :

m_f et m_a respectivement masse de combustible et masse d'air,

q_f et q_a respectivement débit massique de combustible et débit massique d'air

Pour une combustion en système fermé le rapport de mélange s'exprime à partir des masses de combustible et d'air ; et pour une combustion en système ouvert (écoulement), il s'exprime à partir des débits massiques de combustible et d'air.

La combustion de l'air est donnée par :



Avec $\beta_1 \approx 3.717$; $\beta_2 \approx 0.047$ et $\beta_1 + \beta_2 \approx 3.764$

Et β_1 et β_2 respectivement rapport molaire de l'azote contenue dans l'air sur l'oxygène contenue dans ce même air ; et rapport molaire de l'argon contenue dans l'air sur l'oxygène contenue dans ce même air .

La composition du combustible est déterminée à partir de la formule $C_n H_m$ avec :

$$\frac{m}{n} = v \quad (1.36)$$

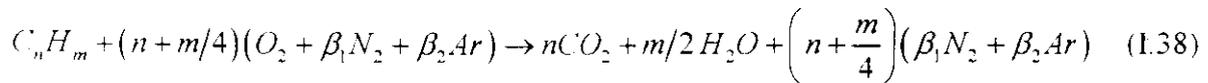
un **mélange stœchiométrique** contient suffisamment d'oxygène pour oxyder tout le carbone en CO_2 et tout l'hydrogène en H_2O , sans excès d'air cette composition correspond donc à :

$(n + m/4)$ mole d'oxygène par mole de $C_n H_m$.

le rapport de mélange stœchiométrique est une valeur particulière de α telle que :

$$\alpha_s = \frac{nC + mH}{(n + m/4)(O_2 + \beta_1 N_2 + \beta_2 Ar)} \quad (1.37)$$

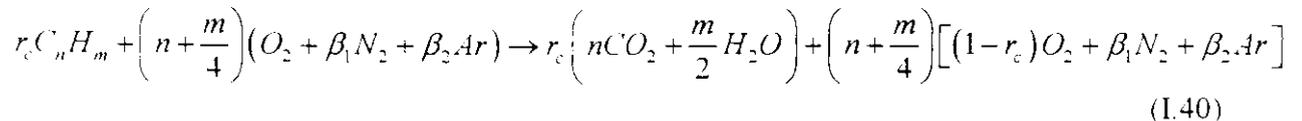
avec C, H, O, N et Ar respectivement masses atomique du carbone de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, et de l'argon. On emploie quelquefois (surtout chez les anglo-saxons) le pouvoir comburivore défini par $1/\alpha_s$. La combustion stœchiométrique complète conduit aux seuls produits finals CO_2, H_2O, N_2 et Ar



La **richesse du mélange** est définie par le rapport :

$$r_c \text{ ou } \phi = \frac{\alpha}{\alpha_s} \quad (I.39)$$

Si $\alpha < \alpha_s$, le mélange est pauvre :



Si $\alpha > \alpha_s$, $r_c > 1$ le mélange est riche. La combustion la plus complète est celle qui produit tout le CO_2 possible, le reste du carbone étant oxydé en CO.

I.3 Aspect Thermodynamique [3]

I.3.1 Réactions chimiques

Reactifs \rightleftharpoons *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).

*Réaction exothermique = dégagement de chaleur.

*Réaction endothermique = absorption de chaleur.

1. Réaction à volume constant

1er principe système fermé $\rightarrow W_p + Q_v = \Delta U$

transformation isochore $\Rightarrow W_p = -\int p dv = 0$ (car $v = \text{cte}$)

$$Q_v = \Delta U = U_f - U_i \quad (I.41)$$

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

2. Réaction à pression constante.

1er principe système ouvert $\rightarrow W_i + Q_p = \Delta H$

transformation isobare $\Rightarrow W_i = \int v dp = 0$ (car $p = \text{cte}$)

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i \quad (\text{I.42})$$

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

$\Delta H > 0$ Endothermique

$\Delta H < 0$ Exothermique

3. Relation entre Q_p et Q_v d'une réaction chimique gazeuse:

$$Q_v = \Delta H = U_f - U_i$$

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i = (U_f - pV_f) - (U_i + pV_i) = (U_f - U_i) + p(V_f - V_i)$$

$$Q_p = Q_v + P(V_f - V_i) \quad (\text{I.43})$$

Pour un gaz parfait on a:

$$P.V = nRT \rightarrow P(V_f - V_i) = (n_f - n_i)RT = \Delta nRT$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{ll} n_i & \text{Nombre de moles du gaz avant réaction.} \\ n_f & \text{Nombre de moles du gaz après réaction.} \\ n=0 & \text{Pour liquide.} \end{array} \right.$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (\text{I.44})$$

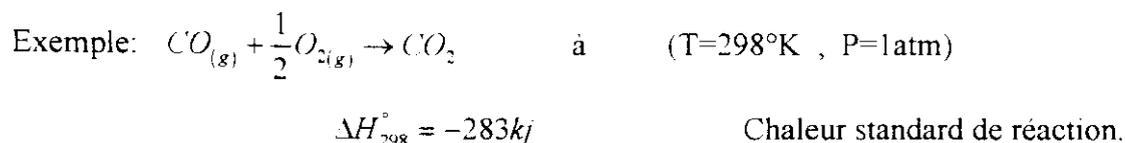
Remarque:

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. Dans tout 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.

I.3.2 Chaleur standard de réaction

Un corps est à l'état standard, lorsqu'il est pris à l'état pur sous la pression de 1 atm et à 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 ($T=298^\circ\text{K}$, $P=1\text{atm}$)



I.3.3 Chaleur ou enthalpie de formation

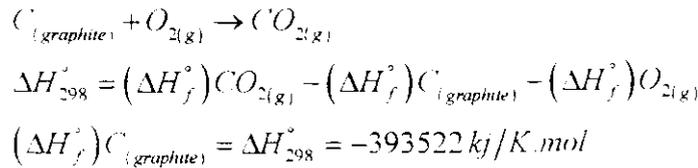
I. Enthalpie de formation

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 simple sous la pression atmosphérique (état standard). On peut également définir l'enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, par la variation d'enthalpie correspondant à la réaction de formation dans les conditions standard d'une mole de ce corps pur à partir des corps simple pris également dans les conditions standard.

Elle est symbolisée par ΔH_f° . 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 ou il existe à l'équilibre dans l'état de référence O_2 , H_2 , Cl_2 , N_2 . La variation de l'enthalpie standard de formation du CO_2 à l'état gazeux est égale à la variation d'enthalpie de la réaction.

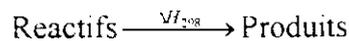
$$(\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_{2(g)}} = \Delta H_{298}^\circ$$

Et ce parce que on a

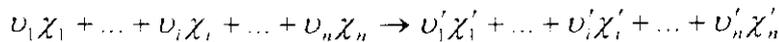


2. Loi de HESS

La chaleur de réaction ΔH_{298}° 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 .



Soit la réaction :



on aura donc :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu'_i (\Delta H_f^{\circ})_{\chi'_i} - \sum_{i=1}^n \nu_i (\Delta H_f^{\circ})_{\chi_i} \tag{1.45}$$

1.3.7 Variation de ΔH° d'une réaction avec la température (P=1atm)

1^{er} principe $\rightarrow \delta W_T + \delta Q_T = dH \Rightarrow \delta Q = dH - \delta W_T = dH - V dp$

à pression constante on a $\frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ (capacité calorifique a pression constante)



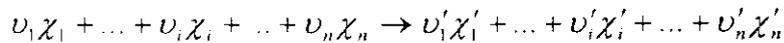
$$\Delta H = H_B - H_A$$

H_A et H_B sont respectivement les enthalpies sensibles des réactifs et des produits

$$(T_0=298^{\circ}\text{K} \longrightarrow T^{\circ}\text{K})$$

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

et donc on aura pour une réaction plus généralisée :



$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum_{i=1}^n \nu'_i (C_p)_{\chi'_i} - \sum_{i=1}^n \nu_i (C_p)_{\chi_i} \quad \text{expression de Kirchhoff} \quad (I.46)$$

et donc en générale on aura le schéma suivant :

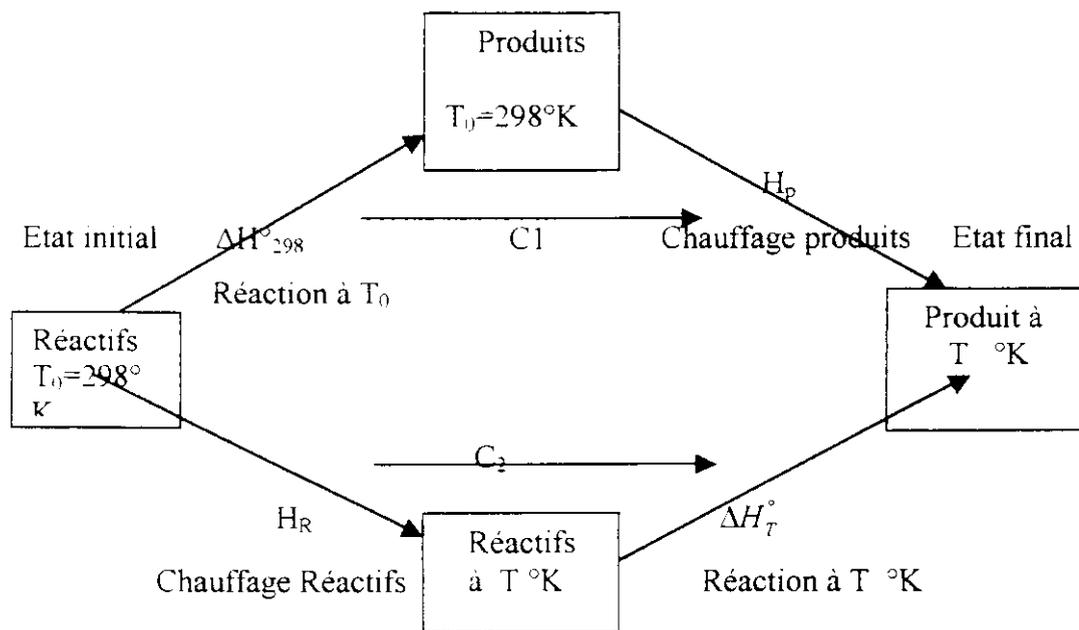


Figure I.3 variation de ΔH° d'une réaction avec la température

Avec :

$$H_p = \sum_{i=1}^n \nu'_i \int_{T_0}^T (C_p)_i dt$$

$$H_R = \sum_{i=1}^n \nu_i \int_{T_0}^T (C_p)_i dt$$

on a $C_1 = C_2 \rightarrow \Delta H_{298}^\circ + H_p = H_R + \Delta H_T^\circ$

II.1 Introduction

Parmi les types de flammes les plus fréquemment rencontrées, l'une des plus communes est sans doute la flamme laminaire pré mélangée. C'est, en particulier, celle qui existe dans le brûleur d'une cuisinière à gaz et, plus simplement, dans un bec Bunsen. Plus exactement, la flamme rencontrée dans ce cas n'est une flamme de pré mélange pur que lorsque le réglage de l'installation est tel que l'on se trouve en présence d'un mélange pauvre.

Pour une combustion d'hydrocarbure gazeux, la flamme (**figure II.1**) se présente sous la forme d'une zone sombre « A » précédant une zone lumineuse de forme conique « B » où se produisent la réaction chimique et le dégagement de chaleur. La zone lumineuse « B », à pression atmosphérique, a une épaisseur inférieure au millimètre. C'est la zone où la température est la plus élevée. Elle est suivie de la zone « C » constituée d'un panache de gaz brûlés qui se mélangent progressivement avec l'air ambiant. Dans le cas d'un mélange pauvre, le cône lumineux est d'un bleu violet profond qui révèle la présence des radicaux CH excités. Le panache de gaz brûlés est, en général, rougeâtre et ce rayonnement, également très intense, est dû principalement à la présence de CO_2 et de H_2O .

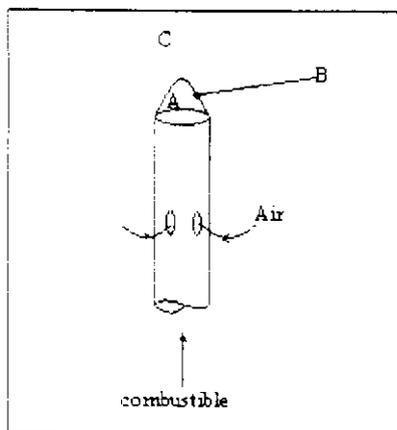


Figure II.1 -combustion par bec Bunsen

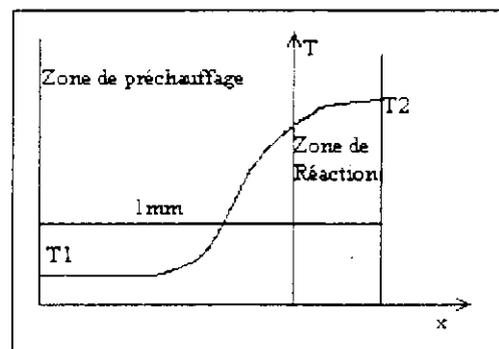


Figure II.2 Evolution de la température dans la flamme

Il est possible de subdiviser la région où se produit la combustion en deux zones principales une zone de préchauffage, et une zone réactive.

Dans la zone de préchauffage, les phénomènes essentiels sont des transferts de chaleur et de matière. En revanche, les réactions chimiques y dépendent essentiellement du combustible utilisé ; pour une molécule très stable (CH_4 par exemple), on ne constate ni décomposition ni pyrolyse. Pour les autres hydrocarbures saturés, les phénomènes de craquage thermique et de pyrolyse sont au contraire importants et produisent des hydrocarbures plus légers. Le résultat essentiel est que, quel que soit le combustible, les corps qui entrent dans la zone de réaction proprement dite sont très voisins. C'est ce qui explique que, pour tous ces corps, on trouve des caractéristiques de combustion très proches dans un bec Bunsen. L'essentiel des réactions chimiques qui ont lieu dans la zone de réaction peut être décrit à l'aide du modèle de la réaction simple. En suivant une ligne de courant, l'évolution de la température peut être représentée par la (**figure II.2**).

Un phénomène analogue à la combustion dans un bec Bunsen peut être constaté en prenant un tube fermé aux deux extrémités et contenant un mélange combustible.

. Si on ouvre, simultanément, les deux extrémités en même temps, en allumant le mélange à un bout du tube, on constate l'apparition d'un front de flamme qui se déplace à environ $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. Ce front présente les mêmes caractéristiques générales que la zone de réaction vive du bec Bunsen et, en première approximation, on peut traiter l'onde de combustion en la considérant comme plane (**figure II.3**).

On constate que les gaz brûlés sont éjectés vers l'origine de la flamme, tandis que l'expansion des gaz chauds crée une faible onde de pression qui met en mouvement les gaz frais avec une vitesse presque nulle.

. Si, maintenant, on répète la même expérience en gardant fermée l'extrémité d'allumage, on constate à nouveau la propagation d'une onde de combustion dont la vitesse est, cette fois-ci, égale à quelques kilomètres par seconde.

Dans le premier cas, on se trouve en présence d'une onde de combustion subsonique ou **déflagration**, dans le second cas d'une onde supersonique ou **détonation**. On peut essayer de retrouver, à partir des équations de conservation, l'existence des deux solutions subsonique et supersonique de l'onde de combustion.

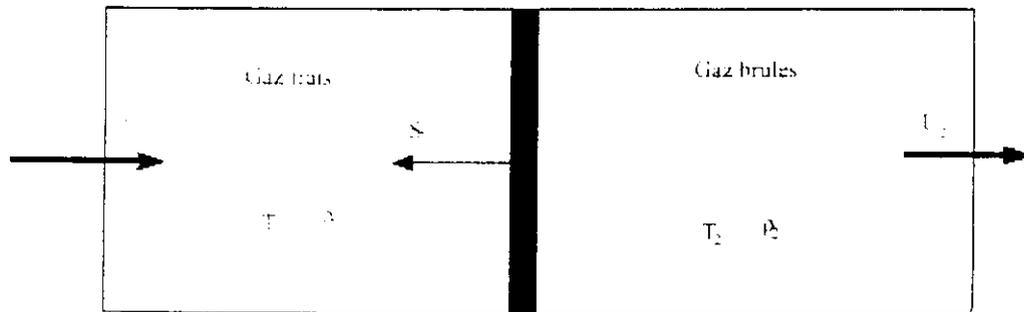


Figure II.3 Représentation plane d'une onde de combustion

II.2 Equations de d'onde de combustion [4]

Nous allons écrire les équations de conservation, dans une hypothèse de gaz parfaits, ($c_p = \text{cte}$, $\gamma = \text{cte}$) de part et d'autre de l'onde de combustion, l'indice 1 désignant les gaz frais l'indice 2 les gaz brûlés.

II.2.1 Equation de continuité

$$\dot{M} = \rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (\text{II.1})$$

II.2.2 Equation de la quantité de mouvement (dynamique)

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (\text{II.2})$$

II.2.3 Equation de l'énergie

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (\text{II.3})$$

soit avec $h = c_p T + h^\circ$

où h° est l'enthalpie massique de formation dans l'état standard :

$$c_p T_1 + h_1^\circ + \frac{u_1^2}{2} = c_p T_2 + h_2^\circ + \frac{u_2^2}{2}$$

$$\Delta h^\circ = h_1^\circ - h_2^\circ$$

$$c_p T_1 + \frac{u_1^2}{2} + \Delta h^\circ = c_p T_2 + \frac{u_2^2}{2}$$

où Δh° est l'enthalpie massique de la réaction de combustion.

II.2.4 Equations d'état

$$p_1 = \rho_1 RT \quad (\text{II.4})$$

$$p_2 = \rho_2 RT \quad (\text{II.5})$$

avec

c_p capacité thermique massique à pression constante,

h enthalpie massique.

\dot{M} débit-masse par unité de surface.

p pression,

R constante molaire des gaz,

T température thermodynamique,

u vitesse de l'onde de combustion,

ρ masse volumique des gaz.

II.3 Propagation d'une flammé laminaire [5]

Dans un bec Bunsen, u_1 est la vitesse de l'onde de combustion. L'onde étant stable, u_1 est égale à la composante de la vitesse amont normale à l'onde, u_2 à celle des gaz brûlés normale à l'onde.

Dans le cas du tube, u_1 est la vitesse de l'onde par rapport aux gaz frais (de vitesse ≈ 0), et $(u_1 - u_2)$ la vitesse des gaz brûlés par rapport au tube.

La combinaison des relations (II.1) et (II.2) donne :

$$p_1 + \dot{M}^2 \frac{1}{\rho_1} = p_2 + \dot{M}^2 \frac{1}{\rho_2} \quad (\text{II.6})$$

Les points représentatifs des gaz frais (1) et des gaz brûlés (2) sur un diagramme de Clapeyron [p , $(1/\rho)$] sont donc sur une droite de pente négative $-\dot{M}^2$, appelée droite de Rayleigh (**figure II.4**).

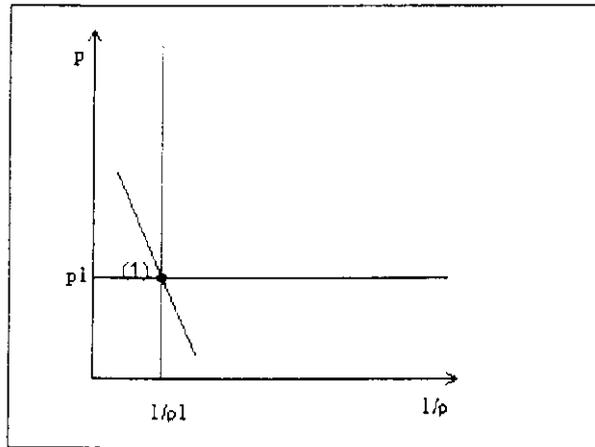


Figure II.4 - droite de Rayleigh

La pente de cette droite détermine la vitesse de l'onde de combustion par rapport à l'état initial (1)

d'après les équations (II.1) et (II.2) on a :

$$u_1^2 = \frac{1}{\rho_1^2} \frac{p_2 - p_1}{(1/\rho_1) - (1/\rho_2)}$$

soit , en introduisant la vitesse du son :

$$c_1^2 = \gamma RT_1 = \gamma p_1 (1/\rho_1)$$

et le nombre de mach $Ma_1 = \frac{u_1}{c_1}$

on aura :

$$\gamma Ma_1^2 = \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right) / \left(1 - \frac{(1/\rho_2)}{(1/\rho_1)} \right) \quad (\text{II.7})$$

et de même

$$\gamma Ma_2^2 = \left(1 - \frac{p_1}{p_2} \right) / \left(\frac{(1/\rho_1)}{(1/\rho_2)} - 1 \right) \quad (\text{II.8})$$

Relations liant les nombres de Mach de l'onde de combustion par rapport aux gaz frais et aux gaz brûlés aux valeurs des paramètres des états (1) et (2).

Cherchons un lieu pour le point (2) dans le diagramme $[p, (1/\rho)]$ de la **Figure II.4** c'est-à-dire la courbe qui détermine la vitesse de l'onde de combustion par rapport à l'état final (2) .

Pour cela, on utilise l'équation de d'Hugoniot :

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(p_2 - p_1) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{II.9})$$

pour un état initial donnée $[p_1, (1/\rho_1)]$ et un état final correspondant on a :

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) - \Delta h^\circ$$

$$c_p = R \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$\text{et } T_2 - T_1 = \frac{1}{R} \left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right)$$

on obtient la relation :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) - \frac{1}{2} (p_2 - p_1) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) = \Delta h^\circ \quad (\text{II.10})$$

Le lieu des solutions est donc, dans le plan $[p, (1/\rho)]$, une courbe dont l'équation, en transformant (II.10), s'écrit

$$p_2 = \frac{\alpha' + \beta' (1/\rho_2)}{\sigma' + \delta' (1/\rho_2)}$$

avec :

$$\alpha' = \Delta h^\circ + \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} \frac{p_1}{\rho_1}$$

$$\beta' = -\frac{p_1}{2}$$

$$\sigma' = -\frac{1}{2\rho_1}$$

$$\delta' = \frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}$$

La courbe d'Hugoniot des produits est donc une hyperbole (**Figure II.5**). Pour $\Delta h^\circ = 0$ (pas de réaction chimique). La courbe, reportée dans le plan $(p, 1/\rho)$, peut être décomposée en trois régions auxquelles correspondent les différentes solutions possibles (intersections de la droite de Rayleigh avec l'hyperbole d'Hugoniot des produits).

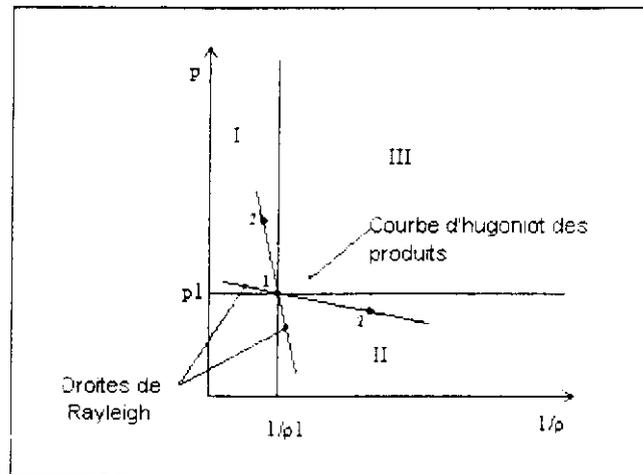


Figure II.5 - Hyperbole de Hugoniot

.Dans la région I, $P_2 \gg P_1$ en revanche, $(1/\rho_2) < (1/\rho_1)$ mais le rapport $(1/\rho_2)/(1/\rho_1)$ est très proche de 1. D'où :

$$\gamma Ma_1^2 \gg 1 \quad \text{et (avec } \gamma = 1.4) \quad Ma_1 > 1$$

.Dans cette région, l'onde de combustion est supersonique. C'est une détonation, c'est-à-dire une onde de choc se déplaçant à vitesse supersonique par rapport aux gaz frais, entretenue par le dégagement d'énergie dû à la combustion.

.Dans la région II, $p_2 < p_1$ (mais très Proche) et $(1/\rho_2) \gg (1/\rho_1)$. Dans l'équation (II.7), le numérateur est donc négatif et grand devant 1. On a donc

$$\gamma Ma_2^2 \ll 1 \quad \text{et} \quad Ma_2 \ll 1$$

.Dans cette région, l'onde de combustion est subsonique, de nombre de Mach faible. C'est une déflagration, c'est-à-dire une onde subsonique entretenue par la combustion. C'est ce qui se passe dans le bec Bunsen; l'écoulement y étant laminaire, la vitesse de propagation de la déflagration s'appelle la vitesse de flamme laminaire (ou encore, vitesse fondamentale de flamme).

.Dans la région III, il n'y a pas de solution possible. On voit d'ailleurs que, d'après

l'équation (II.7), cette région correspond à $p_2 > p_1$ et $(1/\rho_2) > (1/\rho_1)$ et conduit à un nombre de Mach complexe $Ma_2 < 0$.

II.3.1 Rappels sur les phénomènes de transport

. L'existence de gradients de température, de concentration ou de vitesse provoque des flux de matière, d'énergie ou de quantité de mouvement dont la description par des lois phénoménologiques est bien connue.

. La loi de Fick précise la diffusion de masse : le **flux de masse** par unité de temps et de surface est égal à

$$G_{D_i} = -\rho D_{ij} \nabla y_j$$

$$y_j = m_j / m$$

avec :

D_{ij} diffusivité massique de l'espèce j par rapport à l'espèce i , (dim $D_{ij} = L^2 \cdot T^{-1}$),
 m (resp. m_j) masse (resp. masse de l'espèce j).

. La loi de Fourier définit le **flux thermique** par unité de temps et de surface

$$G_T = -\lambda \nabla T = -\rho c_p D_T \nabla T$$

avec

λ la conductivité thermique,
 D_T diffusivité thermique (dim $D_T = L^2 \cdot T^{-1}$).

. La loi de Newton donne le **flux de quantité de mouvement** par unité de temps et de surface

$$G_u = -\mu \nabla u = -\nu \rho \nabla u$$

avec

μ viscosité dynamique,
 ν viscosité cinématique (dim $\nu = L^2 \cdot T^{-1}$).

Remarque : ces lois ci-avant donnant les flux ne sont qu'approchées, car on n'utilise que le premier terme du développement. D'autres gradients peuvent intervenir, par exemple, pour G_{D_i} , l'effet du gradient de température sur le flux de masse (effet soret) et, pour G_T , l'effet du

gradient de concentration sur, le flux de chaleur (effet Dufour). Nous les négligeons ici.

Les coefficients définis sont tous de dimension $L^2.T^{-1}$. En les comparant entre eux pour déterminer les phénomènes dominants, on introduit

- le nombre de Prandtl $Pr = \frac{\nu}{D_T}$ qui compare le transport de quantité de mouvement au transport thermique

- le nombre de Schmidt $Sc = \frac{\nu}{D_{ij}}$ qui compare le transport de quantité de mouvement au transport de masse par diffusion :

- le nombre de Lewis $Le = \frac{D_T}{D_{ij}} = \frac{Sc}{Pr}$ qui compare le transport de masse par diffusion au transport thermique.

Si, en particulier, $D_T = D_{ij} = \nu$ les trois nombres Pr, Sc et Le sont égaux à 1, les profils de vitesse, de concentration et de température sont les mêmes : c'est l'analogie de Reynolds.

Les transports de masse m_j , de quantité de mouvement m_u , d'énergie m_e peuvent également être la conséquence du mouvement du fluide. C'est le transport convectif dont le flux massique est ρ_u (u étant la vitesse moyenne). Le flux convectif est alors

$$I = \rho_u \frac{F}{m}$$

ou $F = m_j$, m_u ou m_e , soit :

$$I_j = \rho_u y_j \quad ; \quad I_u = \rho_u u \quad . \quad I_e = \rho_u e$$

avec

I_j et I_u flux convectif respectivement de l'espèce j et de la quantité de mouvement.

I_e flux convectif d'énergie par unité de temps et de surface.

II.3.2 Détermination de la vitesse de flamme

1. Hypothèses simplificatrices

• On considère un gaz au repos où la conductivité thermique λ , la capacité thermique massique c_p , les termes de diffusion des espèces ρD_{ij} sont constants quelles que soient la température et la composition du mélange (on peut, en fait, prendre des valeurs moyennes

entre les deux températures limites T_1 et T_2).

On suppose de plus que $Le = 1$, soit $D_T = \frac{\lambda}{\rho c_p} = D_{ij}$

- On suppose également que le nombre total de moles du mélange ne change pas avec la combustion.

- Enfin, on considère, suivant le modèle de la réaction simple, une réaction d'ordre global n , d'enthalpie massique $\Delta h^\circ = h_1^\circ - h_2^\circ$, et dont le taux de réaction (taux de consommation du combustible) suit une loi d'Arrhenius

$$\dot{\omega} = A(T) p^n y_O^{n-1} y_F \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II.11})$$

avec :

$A(T)$ facteur pré exponentiel de la loi d'arrhenius

E énergie d'activation

$\dot{\omega}$ taux de réaction

y_O fraction massique de l'oxydant

y_F fraction massique du combustible

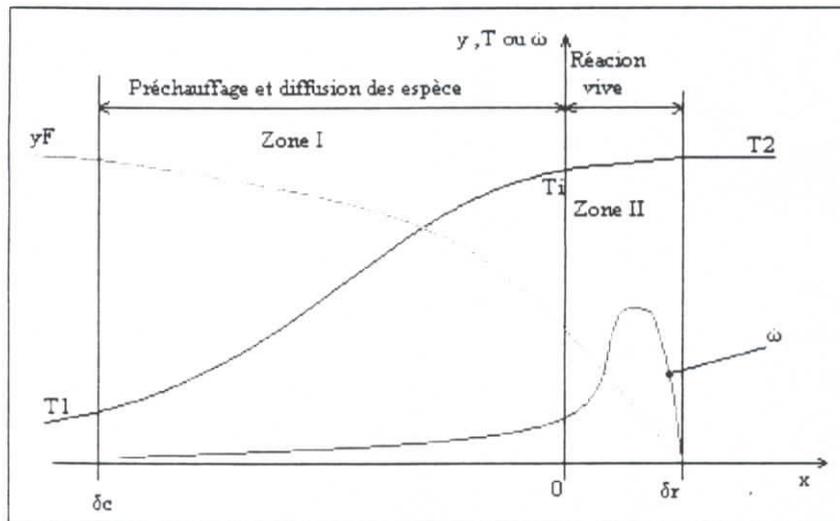


Figure II.6 - Structure du front de flamme : profils de température, de fraction massique du combustible et de taux de réaction

2. Equations de bilan

Bilan des espèces la composition est caractérisée par la fraction massique du combustible Y_F :

$$u \frac{\partial Y_F}{\partial x} - D'' \frac{\partial^2 Y_F}{\partial x^2} = -\frac{\dot{\omega}}{\rho}(Y_O, Y_F, T, x) \tag{II.12}$$

convection Diffusion Reaction chimique

Bilan d'énergie

$$u \frac{\partial T}{\partial x} - D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\Delta h^{\circ}}{c_p} \frac{\dot{\omega}}{\rho}(Y_O, Y_F, T, x) \tag{II.13}$$

convection Diffusion Reaction chimique

Equation de conservation de la masse

Le bilan de masse totale ainsi que le bilan de chaque espèce s'écrivent :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \tag{II.14}$$

$$\frac{\rho \partial Y_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho(u + V_k)Y_k) = \dot{\omega}_k \quad \forall k \tag{II.15}$$

avec Y_k fraction massique de l'espèce k , V_k sa vitesse de diffusion et $\dot{\omega}_k$ son taux de réaction en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Par définition $Y_k = \rho_k / \rho$, ρ_k étant la densité de k .

Si on effectue le bilan de masse totale (Eq II.14) grâce au bilan de chacune des espèces (Eq II.15), on obtient que $\sum_k \dot{\omega}_k = 0$ et $\sum_k Y_k V_k = 0$.

Dans la pratique V_k est donnée par la loi de **fick** :

$$V_k Y_k = -D \frac{\partial Y_k}{\partial x}$$

D_k étant le coefficient de diffusion de k dans le mélange.

L'utilisation de la loi de Fick dans (Eq. II.15) et la conservation de la masse totale (Eq. II.14) impliquent :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \sum_k D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right) = 0$$

Ceci n'est vrai que si $D_k = D = \text{cste}$. Ainsi une vitesse de correction V_c a été introduite pour conserver la masse totale. Et on a une nouvelle expression pour le bilan de chaque espèce et l'expression de V_c

$$\frac{\partial Y_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho(u + V_c) Y_k) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x} \right) + \dot{\omega}_k \quad \forall k \text{ entre } 1 \text{ et } n$$

$$V_c = -\rho \sum_k D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x}$$

3. Détermination de la vitesse de flamme S_L

En prenant l'équation de l'énergie, avec $u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial t}$, la solution du problème

s'obtient par :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = + \frac{\Delta h^0 \dot{\omega}}{c_p \rho} \quad (\text{II.16})$$

La distribution en deux zones permet alors de simplifier encore l'équation :

En zone I, la réaction chimique, donc le terme $\dot{\omega}$, est négligeable. L'équation devient

$$\left. \begin{array}{l} \dot{\omega} \approx 0 \\ \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{II.17})$$

Soit encore, avec $\frac{\partial x}{\partial t} = u$

$$u \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

et avec $\rho u = \dot{M}$:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\dot{M} c_p}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.18})$$

avec comme conditions aux limites :

$$x = -\infty \quad T = T_1 \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$x = 0 \quad T = T_1$$

on obtient en intégrant :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\dot{M}c_p}{\lambda}(T_i - T_1) \quad (\text{II.19})$$

$$\ln \frac{T - T_1}{T_i - T_1} = \frac{\dot{M}c_p}{\lambda} x$$

$$\frac{T - T_1}{T_i - T_1} = \exp\left(\frac{\dot{M}c_p}{\lambda} x\right) \quad (\text{II.20})$$

En zone II, la réaction chimique étant de type Arrhenius, le terme $\dot{\omega}$ ne devient important que lorsque la température est suffisamment élevée, c'est-à-dire que la température d'inflammation T_1 , est proche de la température finale T_2 .

Dans ces conditions, en zone II, $\frac{\partial T}{\partial x}$ est faible et le terme de convection peut être négligé, (II.16) devient alors

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\Delta h' \dot{\omega} \quad (\text{II.21})$$

Avec, pour $x = 0$, $T = T_1$, et, pour $x = \delta_r$, $T = T_2$

δ_r est l'épaisseur de la zone de réaction vive.

Pour intégrer (II.21), multiplions la par $\frac{\partial T}{\partial x}$

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \frac{\partial T}{\partial x} = -\Delta h' \dot{\omega} \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \right] = -\frac{\Delta h'}{\lambda} \dot{\omega} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{II.22})$$

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 \right]_0^{\delta_r} = - \frac{2\Delta h^\circ}{\lambda} \int_{T_1}^{T_2} \dot{\omega} dT$$

pour $x = \delta_r$, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ d'où :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0}^2 = - \frac{2\Delta h^\circ}{\lambda} \int_{T_1}^{T_2} \dot{\omega} dT \quad (\text{II.23})$$

A la limite entre les deux zones de préchauffage (I) et de réaction vive (II) (**figure II.6**), la continuité du flux de chaleur s'écrit

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0-1} = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0-2}$$

($x = 0-1$ ($x = 0-2$) : à $x = 0$ du côté respectivement des gaz frais I et des gaz brûlés II).

Et, d'après (19)

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0-1} = \dot{M} c_p (T_i - T_1)$$

d'où on tire :

$$\frac{\dot{M} c_p (T_i - T_1)}{\lambda} = \left(\frac{2\Delta h^\circ}{\lambda} \int_{T_1}^{T_2} \dot{\omega} dt \right)^{1/2}$$

comme $\dot{M} = \rho_1 S_L$

$$S_L = \frac{\lambda}{\rho_1 c_p (T_i - T_1)} = \left(\frac{2\Delta h^\circ}{\lambda} \int_{T_1}^{T_2} \dot{\omega} dt \right)^{1/2}$$

La réaction chimique suivant une loi d'Arrhenius, la plus grande partie de la réaction vive a lieu au voisinage de T_2 , et on peut écrire :

$$(T_i - T_1) \approx (T_2 - T_1)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \dot{\omega} dT = \int_{T_1}^{T_2} \dot{\omega} dt$$

en conséquence, on peut écrire :

$$S_L = \left(\frac{cte \Delta h^\circ \lambda \bar{\omega}}{\rho^2 c_p^2 (T_2 - T_1)} \right)^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

c'est la formule de Zeldovitch, dans laquelle le taux massique de réaction moyen est :

$$\bar{\omega} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \omega dt$$

La constante devrait, d'après les calculs, être égale à 2. Ce n'est en fait vrai qu'approximativement, la constante étant fonction :

- de la valeur réelle du nombre de Lewis Le ;
- de la variation du facteur $A(T)$ de ω en fonction de la température.

, comme ω est de la forme

$$\omega = F(T) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

et est négligeable dans la zone de pré chauffage ; on voit puisque $T_1 \approx T_2$ que :

$$S_L \propto \left(\exp - \frac{E}{RT_2} \right)^{1/2}$$

La vitesse de flamme dépend donc de la température finale de combustion, et l'augmentation de la température initiale T_1 , n'a d'influence qu'à travers l'augmentation correspondante (mais beaucoup plus faible) de la température de combustion.

Et comme le taux de réaction étant fonction de la température de flamme, il en est de même pour la vitesse de flamme.

4. Détermination de l'épaisseur de la flamme

T_1 , étant très proche de T_2 , l'épaisseur de la zone de réaction vive δ_r , est beaucoup plus mince que celle de la zone de préchauffage δ_c (**figure II.7**). C'est cette dernière que nous déterminerons.

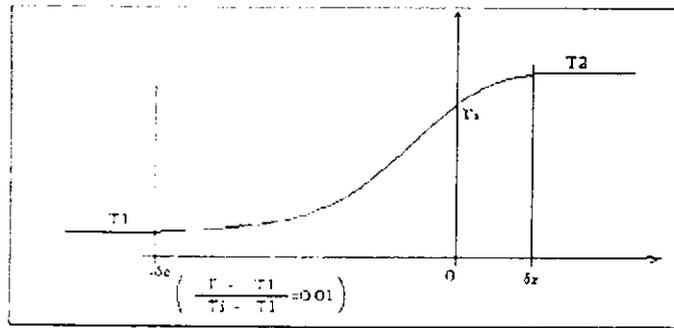


Figure II.7 détermination de l'épaisseur de la flamme

On définit par convention $-\delta_c$ comme étant l'abscisse pour laquelle

$$\frac{T - T_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{100}$$

En effet, en toute rigueur, l'évolution exponentielle de T dans la zone de préchauffage,

D'après l'équation (II.20) est :

$$\frac{T - T_1}{T_2 - T_1} = \exp\left(\frac{\dot{M}c_p}{\lambda} x\right)$$

conduit, pour $T = T_1$, à $x \rightarrow -\infty$

Avec l'hypothèse faite

$$\frac{1}{100} = \exp\left(\frac{\dot{M}c_p}{\lambda} \delta_c\right)$$

$$2 \ln 10 = \frac{\dot{M}c_p}{\lambda} \delta_c$$

$$\delta_c = (2 \ln 10) \frac{\lambda}{\dot{M}c_p} = 4.6 \frac{\lambda}{S_L \rho_1 c_p}$$

$$\delta_c = 4.6 \frac{D_T}{S_L} \quad (\text{II.25})$$

III.1 Introduction

Le paquet CHEMKIN est un de trois éléments de base dans un grand et croissant corps de logiciel conçu pour faciliter des simulations de réactions chimiques élémentaires dans les systèmes d'écoulement. Les autres éléments majeurs sont « le paquet de la propriété du transport » et « le paquet de la chimie de la surface ». Ces paquets ne devraient pas être considérés comme " des programmes " dans un sens ordinaire, c'est qu'ils ne sont pas conçus pour accepter des données, résoudre un problème particulier, et rapporter la réponse. Par contre ce sont des outils de logiciel destinés à aider un utilisateur à travailler efficacement avec de grands systèmes de réactions chimiques et développer des représentations Fortran de systèmes d'équations qui définissent un problème particulier. Il dépend de l'utilisateur résoudre le problème et d'interpréter la réponse.

Le paquet Chemkin est composé de deux blocs de code Fortran et deux dossiers :

- the interpreter (code)
- the Gas-Phase Subroutine Library (code)
- the Thermodynamic Database (file)
- the Linking File (file)

Pour appliquer CHEMKIN à un problème, en premier, l'utilisateur écrit un programme Fortran qui décrit un ensemble particulier d'équations gouvernantes. Cette programmation est minimale jusqu'au besoin de l'utilisateur de faire appel aux sous-programmes CHEMKIN, qui définissent les termes dans ses équations qui sont en rapport avec les équations d'état, la production chimique et thermodynamique ; et combine le résultat pour définir son problème. Ensuite, l'utilisateur exécute l'Interpréteur qui en premier lit la description symbolique du mécanisme de réaction faite par l'utilisateur et en suite extrait les renseignements thermodynamiques appropriés, pour l'espèce impliquée, de la Base de données Thermodynamique. La base de données a exactement le même format comme celui utilisé par la NASA code de l'équilibre chimique complexe par Gordon et McBride. La sortie de l'Interpréteur est le Liant Dossier (the Linking File) qui contient tous les renseignements pertinents sur les éléments, espèces, et réactions dans le mécanisme.

Le Liant Dossier est lu par un sous-programme d'initialisation qui est appelé du code de l'utilisateur. Le but de l'initialisation est de créer trois rangs de données (un nombre entier, une virgule flottante, et des données caractères) pour usage interne par les autres sous-programmes dans la Gaz Phase Sous-programme Bibliothèque.

La Gaz Phase Sous-programme Bibliothèque a plus de 100 sous-programmes qui rendent les renseignements sur les éléments, espèce, réactions, équations d'état, propriétés thermodynamiques, et taux de la production chimiques. Généralement, l'input à ces routines sera : l'état de pression-gaz ou densité, température, et composition de l'espèce.

Ce chapitre est organisé comme suit, tout d'abord en Annexe II on a un abrégé d'importantes équations dans cinétique chimique gaz phase. Bien que la plupart des lecteurs trouvent toutes les équations tout à fait familières, nous trouvons utile d'avoir ces équations affirmé brièvement dans un document. Pour la plupart des équations, le paquet contient un sous-programme qui, quand les variables sont donné sur le côté droit, restitue la variable sur la gauche. En dessous le nombre de l'équation est affirmé (dans les supports) le nom du sous-programme qui fournit les renseignements au sujet de cette équation. Par exemple, Eq. (3) dans l'Annexe donne la moyenne du poids moléculaire en fonction des fractions massique. Le sous-programme CKMMWY serait appelé pour rendre ces renseignements par conséquent.

La section (III.2) explique les mécaniques d'utilisation de Chemkin et décrit la logique du contrôle du travail pour exécuter un problème. La section (III.3) explique L'Interpréteur CHEMKIN et comment écrire les données symbolique exigée pour définir un mécanisme de réaction. La section (III.4) décrit la Gaz Phase Sous-programme Bibliothèque, elle est composé de courtes descriptions pour références rapide et explique l'entrée et la sortie dans la séquence d'appel aussi bien que la croix qui référence chaque sous-programme aux numéros d'équations dans l'annexeII.

L'appendice A définit l'allocation de trois collections du travail qui sont créées par le Liant Dossier. Avec ces renseignements, un utilisateur peut créer de nouveaux sous-programmes pour la bibliothèque pour convenir a un besoin spécialisé qui n'a pas été anticipé dans la bibliothèque courante.

III.2 La Structure de CHEMKIN [6]

Chemkin est un paquet modulaire hautement structuré et qui exige la manipulation de plusieurs programmes, sous-programmes, et dossiers de données. Ce chapitre décrit la structure du paquet et le travail contrôlé logique qui est exigée pour l'utiliser.

La structure générale du paquet Chemkin est montrée dans (Fig. III.1). L'Interpréteur est un programme qui lit une description symbolique d'un mécanisme de réaction et ensuite extrait les données thermodynamiques dont il a besoin pour chaque espèce impliquée de la Base de données Thermodynamique.

La sortie fondamentale de l'Interpréteur est un dossier binaire appelé le Liant Dossier. Ce dossier contient les renseignements exigés au sujet des éléments, espèces, et réactions dans le mécanisme de l'utilisateur.

Le Liant Dossier est écrit sur LINKCK (valeur Fortran par défaut unité 25). Le nombre du dossier logique pour LINKCK doit être déclaré et dans l'Interpréteur (donc il peut être écrit) et dans le code de l'utilisateur (afin qu'il peut être lu par le sous-programme de l'initialisation).

L'Interpréteur a besoin de trois autres dossiers en plus du Dossier Liant, un dossier d'entrée, un dossier de sortie, et un dossier de la Base de données Thermodynamique. L'entrée à l'Interpréteur est lue à partir du dossier LIN (valeur Fortran par défaut unité 15) et la sortie imprimée est dirigée à LOUT (valeur Fortran par défaut unité 16). La sortie imprimée contient une liste d'éléments, espèces, et mécanisme de réaction, et il fournit des messages d'erreur diagnostiques si nécessaire.

La Base de données Thermodynamique est assignée pour classer LTHRM (valeur Fortran par défaut unité 17). LTHRM peut être un grand dossier avec les renseignements sur beaucoup d'espèce la plupart ne sont pas utilisés pour tout problème donné. Les données thermodynamiques peuvent aussi être lues d'entrée; ces données peuvent être remplacer ou ajouter dans la Base de données Thermodynamique.

Une fois que l'Interpréteur a été exécuté et le Liant Dossier créé, l'utilisateur est prêt à utiliser la Gaz Phase Sous-programme Bibliothèque. Les sous-programmes de cette bibliothèque sont appelés du code Fortran de l'utilisateur. Le premier pas de l'utilisateur doit être de dimension trois collections du travail (un nombre entier, un point flottant, et une donnée du caractère) * ensuite appeler le sous-programme de l'initialisation CKINIT pour

créer le travail range du Liant Fichier Un ou plus de ces collections est exigé à l'entrée à chaque autre sous-programme dans le paquet CHEMKIN

- Les longueurs minimales pour les collections peuvent être trouvés dans production de l'Interpréteur.

S'il y a une erreur dans l'entrée à l'Interpréteur, CKINIT imprimera un message diagnostique et l'exécution s'arrêtera.

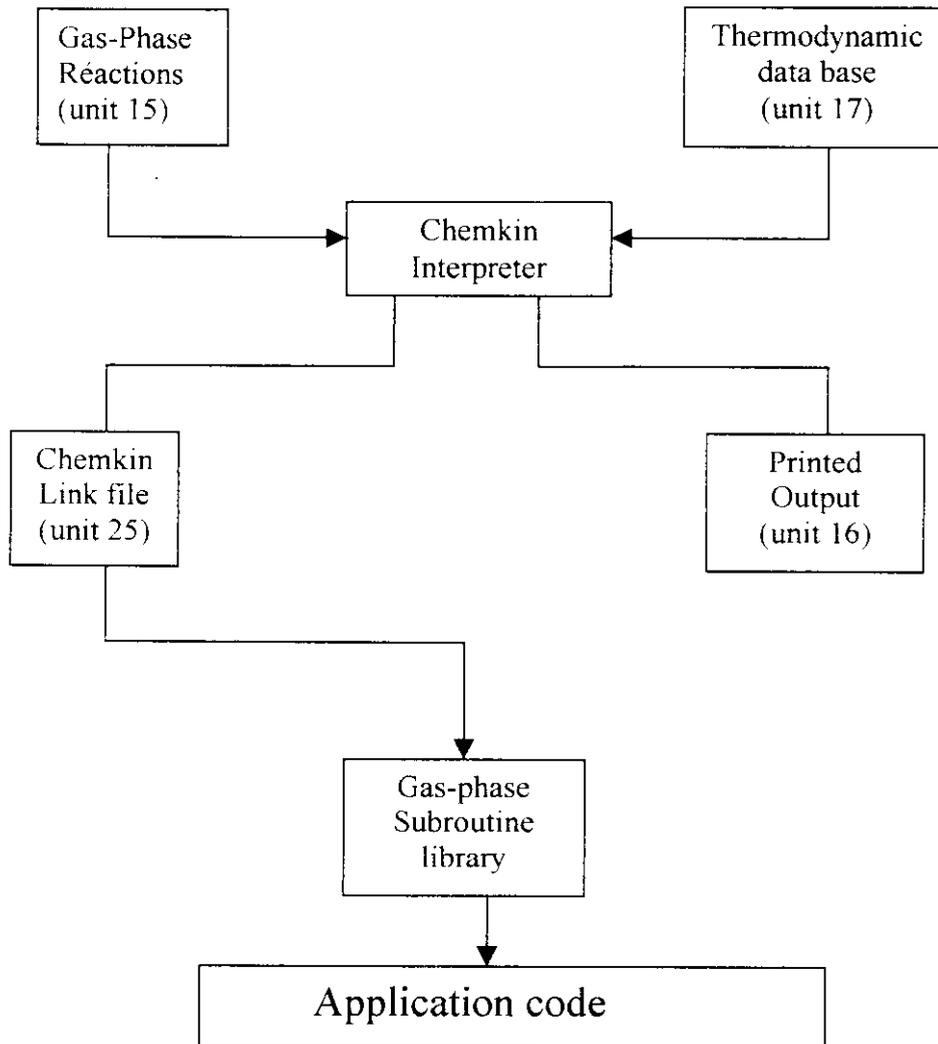


Figure III.1 Structure du paquet CHEMKIN

La sélection de sous-programmes Chemkin pour tout problème donné commence en trouvant les équations appropriées en Annexe . La plupart des équations donnent une référence à un nom du sous-programme pour qui l'entrée et les listes de la production sont décrites dans le Chapitre IV . Normalement seulement quelques sous-programmes dans le paquet seraient appelés pour un problème donné . Par conséquent, le paquet du sous-programme devrait être exécuter dans un format de la bibliothèque de l'objet * afin que seulement ces routines qui sont appelées par le code de l'utilisateur sont chargées au temps d'exécution.

· Une bibliothèque de l'objet est une collection de sous-programmes compilés qui sont entreposés dans un chemin spécial afin que l'ordinateur lie ces sous-programmes qui sont référencés dans le programme de l'utilisateur seulement. Tous les systèmes d'exploitation de l'ordinateur ont une telle facilité.

III.3 L'utilisation de l'Interpréteur [6]

L'Interpréteur est utilisé pour lire (partir du dossier LIN) une description symbolique d'un mécanisme de réaction chimique élémentaire et crée un Liant Dossier (LINKCK) de renseignements pertinents au sujet de ce mécanisme. Les renseignements dans le Liant Dossier sont accédés par la suite par plusieurs sous-programmes pour fournir les renseignements sur équation d'état, propriétés thermodynamiques, et taux de la production chimiques. L'entrée de l'Interpréteur inclut les renseignements sur éléments, espèce, données thermodynamique, et mécanisme de réaction. L'entrez des renseignements sur le dossier LIN est donné dans format de l'image de carte de 80 colonnes. Les données de l'élément sont lus en premier; les données de l'espèce sont seconde, suivie par les données thermodynamique facultatif, avec réactions spécifiées en dernier . Les données thermodynamiques pour l'espèce peuvent venir d'entrée (dossier LIN) et /ou d'une Base de données Thermodynamique (dossier LTHRM). La syntaxe pour les quatre types d'entrée est décrite en-dessous. Avec l'exception des données thermodynamique, toute l'entrée est en format libre .

III.3.1 Formulation des Données sur les éléments chimiques

Toutes les espèces chimiques dans le mécanisme de réaction doivent être composées d'éléments chimiques ou d'isotopes. Chaque élément et isotope doit être déclaré comme un emblème de un ou de deux caractères. Le but des données des éléments est d'associer des

poids atomiques des éléments avec leurs représentations symbolique et d'identifier l'ordre dans lequel les collections de renseignements de l'élément dans la Gaz Phase Sous-programme Bibliothèque sont référencées.

Pour les éléments qui apparaissent sur le tableau périodique, l'Interpréteur a le poids atomique (en grammes par mole) entreposé intérieurement. Pour les isotopes, un ou deux emblème doivent être entrer à l'Interpréteur pour identifier chaque isotope, et un emblème et un poids atomique (en grammes par mole) pour chacun doit être défini. Le même emblème doit être utilisé dans les données thermodynamique pour identifier la composition élémentaire d'espèce qui implique l'isotope. Une fois un isotope a été défini ainsi, il est traité comme un nouvel élément exactement. Si une espèce ionique est utilisée dans le mécanisme (i. e. , OH⁺), un électron doit être déclaré comme l'élément E

Les données pour chaque élément doivent commencer avec le mot ELEMENTS (ou ELEM), suivi par tout nombre d'emblèmes de l'élément sur n'importe quelle ligne. Les emblèmes de l'élément peuvent paraître sur une ligne n'importe où, mais ceux sur la même ligne doivent être séparés par des espaces. Toute ligne ou portion d'une ligne qui commence avec une marque d'exclamation (!) est considéré un commentaire et sera ignoré. Les lignes d'espace sont ignorées.

Si un élément est sur le tableau périodique, alors seulement l'emblème qui identifie le besoin de l'élément paraît dans les données de l'élément. Pour un isotope, le poids atomique doit suivre, identifiant l'emblème et délimiter par les entailles (/). Le poids atomique peut être dans nombre entier, point flottant, ou E format (e. g. , 2, 2.0, 0.2E1), mais intérieurement il sera converti à un nombre du point flottant. Par exemple, l'isotope du deutérium peut être défini comme D/2. 014. Si désiré, le poids atomique d'un élément dans le tableau périodique peut être changé en incluant le poids atomique comme entrée en même temps que l'élément soit un isotope.

La (**figure III.2**) montre plusieurs chemins équivalents pour décrire les renseignements des éléments. Dans cet exemple les éléments sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et l'isotope du Deutérium. le **tableau II** résume les règles pour les données des élément.

	HE	LI	BE	B	C	N	O	F	NE
NA	MG	AL	SI	P	S	CL	AR	K	CA
SC	TI	V	CR	MN	FE	CO	NI	CU	ZN
GA	GE	AS	SE	BR	KR	RB	SR	Y	ZR
NB	MO	TC	RU	RH	PD	AG	CD	IN	SN
SB	TE	I	XE	CS	BA	LA	CE	PR	ND
PM	SM	EU	GD	TB	DY	HO	ER	TM	YB
LU	HIP	TA	W	RE	OS	IR	PT	AU	HG
TL	PB	BI	PO	AT	RN	FR	RA	AC	TH
PA	U	NP	PU	AM	CM	BK	CF	ES	FM
D	E								

- Les éléments que Chemkin reconnaît sont comme suit:

```
ELEMENTS H D /2.014/ O N END
```

```
ELEM ! ELEM est equivalent à ELEMENTS
```

```
H
```

```
D/2.014/
```

```
O
```

```
N
```

```
END
```

```
ELEM H
```

```
ELEM D/2.014/
```

```
ELEM O
```

```
ELEM N
```

Figure III.2 Chemins équivalents pour Décrire les Renseignements sur les éléments.

TABLEAU II :Résumé Des Règles Pour Les Données Sur Les Eléments Chimiques

1. La première ligne de l'élément doit commencer avec les ELEMENTS du mot (ou ELEM).
2. L'élément ou noms de l'isotope sont soit des emblèmes de un ou de deux caractères.
3. Un nom de l'isotope (i. e. , un nom pas sur le tableau périodique) doit être suivi par son poids atomique (en grammes par mole) a délimité par les entailles.
4. Chaque élément ou isotope devraient être déclarés seulement une fois; cependant, les emblèmes de l'élément dupliqués seront ignorés.
5. Un élément ou nom d'isotope peuvent paraître sur la ligne n'importe où.
6. Tout nombre d'élément ou noms de l'isotope peut paraître sur une ligne, et plus qu'une ligne peut être utilisé.
7. Éléments ou noms d'isotope qui paraissent sur la même ligne doivent être séparés par au moins un espace vierge.
8. Eléments ou noms d'isotopes qui commencent sur une ligne ne peuvent pas continuer à la prochaine ligne.
9. Tout espace entre un élément ou le nom de l'isotope et la première entaille sont ignorées et tout espace entre entailles et un poids atomique est aussi ignoré. Cependant, aucuns espaces vierges sont permis dans un nom de l'élément ou un poids atomique.
10. Il peut y avoir plus qu'une déclaration ELEMENT.
11. Tous les caractères qui suivent une marque de l'exclamation sont des commentaires.

III.3.2 Formulation des Données sur les espèces considérées

Chaque espèce chimique dans un problème doit être identifiée sur une ligne d'espèce. on peut utiliser jusqu'à 16 cases pour définir une espèce. De plus, toutes les espèces doivent être composées d'éléments qui ont été identifiés dans les données de l'élément. Comme pour les données de l'élément, un des buts fondamentaux des données de l'espèce est d'identifier l'ordre, dans lequel Fortran range les renseignements de l'espèce, est référencé dans la Gaz Phase Sous-programme Bibliothèque.

Les données sur les espèces doivent commencer avec SPECIES (ou SPEC), suivi par les emblèmes des l'espèces sur n'importe quelle ligne. Les emblèmes de l'espèce peuvent paraître sur une ligne n'importe où, mais ceux sur la même ligne doivent être séparés par des espaces. Toute ligne ou portion d'une ligne qui commence avec une marque de l'exclamation

(!) est considéré un commentaire et sera ignoré. Les lignes espace sont ignorées. **Figure III.3** montre plusieurs chemins équivalents pour décrire les renseignements de l'espèce. Les règles pour les données de l'espèce sont résumées dans **Table III**.

```
SPECIES      H2 O2 HO OH H02 N2 N   NO   END
```

```
SPEC      ! SPEC est equivalent à
```

```
      H2 O2
```

```
      H O OH H02 N2 N NO
```

```
      END
```

```
SPEC H2
```

```
spec O2
```

```
etc.
```

Figure III.3. Chemins équivalents pour Décrire les Renseignements sur les espèces.

TABLEAU III. Résumé Des Règles Pour Les Données Sur Les Espèces

1. Les données sur les espèces doivent commencer avec le mot SPECIES (ou SPEC).
2. Les noms de l'espèce sont composés de jusqu'à 16 caractères supérieur - ou inférieur - emblèmes . Les noms ne peuvent pas commencer avec les caractères +, =, ou un nombre; un nom de l'espèce ionique peut terminer avec un ou plus de + ou -.
3. Toutes les espèces devraient être déclarées seulement une fois; cependant, les emblèmes de l'espèce dupliqués seront ignorés.
4. Toutes les espèces qui par la suite paraissent dans une réaction doivent être déclarées.
5. Un nom de l'espèce peut paraître sur la ligne n'importe où.
6. Tout nombre de noms d'espèce peuvent paraître sur une ligne, et plus qu'une ligne peut être utilisé.
7. Les espèces nommées sur la même ligne doivent être séparées par au moins un espace vierge.

8. Un nom d'espèce qui commence sur une ligne ne peut pas continuer à la prochaine ligne.
9. Il peut y avoir plus qu'une déclaration SPACIES .
10. Tous les caractères qui suivent une marque d'exclamation sont des commentaires.

III.3.3 Les Données thermodynamiques

Toutes les espèces chimiques qui paraissent dans un problème doivent avoir les données thermodynamique associé avec elles. Les données peuvent être extraites d'une base de données (dossier LTHRM) et/ou lu d'entrée par (dossier LIN). Si toutes les données thermodynamique serait extraite de la base de données, alors aucune entrée des données thermodynamique n'est exigée. Cependant, si l'utilisateur ne souhaite pas fournir les données par le biais de la base de données thermodynamique , il sera obliger de passer par l'entrée de l'interpréteur . En tout cas le format pour les renseignements est le même.

Les renseignements pertinents incluent les noms des espèces , la composition élémentaire de l'espèce, et la température aligne sur lesquelles les adaptations polynomiales aux données thermodynamique sont valides. Les adaptations CP / R , H° / RT , et S° / R consistent en sept coefficients pour chacune des deux lignes de température (voyez Eqs. (19) - (21)). Les renseignements supplémentaires au sujet de la procédure appropriée et les données pour beaucoup d'espèce peuvent être trouvés dans un rapport sur le Chemkin Base de données Thermodynamique.

Quand l'entrée des données thermodynamique est exigée, les données de l'espèce doivent suivre immédiatement .La première ligne des données thermodynamique doit commencer avec le mot THERMO (ou THER). Si tous les données thermodynamiques sont entrés à l'Interpréteur directement, alors la première ligne doit lire THERMO ALL et le code n'attendra pas de Base de données thermodynamique du dossier LTHRM; pour cette option la prochaine ligne doit être la ligne 2 de Table III. Pour chaque option, les lignes des données thermodynamiques ultérieure doivent être dans le format des lignes 3 -6 de Table III. (Pour l'option THERMO la température du milieu est déjà amenée des renseignements de la ligne 2 dans la Base de données Thermodynamique.).

TABLEAU IV **Resumé des règles pour les données thermodynamique**

Numero de ligne	Contenue	Format	Colonne
1	THERMO (or THERMO ALL*)	libre	partout
2	Temperature coefficients lowest T, common T, and highest T	3F10.0	1 to 3
3	nom espèces (doit commencer en cl 1) Date (non utiliser dans le code) symboles Atomiques et formule Phase des espèces (S, L, or G pour solide, liquide, or gaz, respectivement) basse temperature Haute temperature Temperature commune (si demandée) (blanc par default) symboles Atomiques et formule (si demandée) (blanc par default) entier 1	18A1 6A1 4(2A1,I3) A1 E10.0 E10.0 E8.0 2A1,I3 11	1 to 3 19 to 21 25 to 27 - 46 to 48 56 to 58 66 to 68 74 to 76 8
4	Coefficients a1 - a5 dans Eqs. (19) - (21), pour un interval de temperature sup Entier 2	5(E15.0) 11	1 to 5 8
5	Coefficients a6, a7 pour un interval de temperature supérieur a1,a2,a3 pour inf The integer 3	5(E15.0) 11	1 to 5 8
6	Coefficients a4, a5, a6, a7 pour un interval de temperature bas The integer 4 Répéter les ligne 3 et 6 pour chaque espèce.	4(E15.0) 11	1 to 6 8
7	END (Optional, fin de thermodynamique data.)		

La **figure III.4** montre quelques exemples d'entrée des propriétés thermodynamique. Dans ces trois exemples pour OH, OH+, et OH-, en remarque des colonnes 25 - 34 que la

composition élémentaire de chaque molécule est un atome O et un atome H. De plus, les colonnes 35- 39 indiquent que deux de l'espèce, OH⁺ et OH⁻, sont ioniques depuis qu'ils contiennent -1 et -1 électrons (E), respectivement. Le G dans colonne 45 indique que toutes les trois espèces sont gazeuses. Les 1000.00 dans les colonnes 66 - 73 pour OH indiquent que la température commune entre le haute - et basse température est de 1000.00 K. Si les colonnes 66 - 73 sont laissées vides, comme c'est le cas pour OH⁺ et OH⁻, alors la température commune est comme donné dans les colonnes 21 - 30 de ligne 2 dans Table III qui est dans cet exemple dans la Base de données Thermodynamique.

```

OH                O 1H 1                G 0300.00 5000.00 1000.00
0.02882730E-02 0.01013974E-01- 0.02276877E-05 0.02174684E-09-0.05126305E-14
0.03886888E-05 0.05595712E+02 0.03637266E-02 0.01850910E-02-0.01676165E-04
0.02387203E-07-0.08431442E-11 0.03606782E+05 0.01358860E-02
OH+              O 1H 1E -1            G 0300.00 5000.00 1000.00
0.02719059E-02 0.01508571E-01- 0.05029369E-05 0.08261952E-09-0.04947453E-13
0.01576341E+07 0.06234536E+02 0.03326979E-02 0.01345786E-01-0.03777168E-04
0.04687750E-07-0.01780982E-10 0.01574029E+07 0.02744042E-02
OH-              121286O 1H 1E 1          G 0300.00 5000.00 1000.00
0.02846205E-02 0.01041835E-01- 0.02416851E-05 0.02483215E-09-0.07775605E-14
-0.01807280E-06 0.04422712E+02 0.03390038E+02 0.07922381E-02-0.01943430E-04
0.02001770E-07-0.05702087E-11- 0.01830494E-06 0.01249892E-02

```

Figure III.4. Exemples d'Entrée des Données Thermodynamique.

III.3.4 Formulation des Données sur les réactions chimiques

Chaque ligne de la réaction est divisée en deux champs. Le premier contient la description symbolique de la réaction pendant que la seconde contient les coefficients d'Arrhenius estimés. Les deux champs sont de format libre et les espaces vides sont ignorés. Toute ligne ou portion d'une ligne qui commence avec une marque de l'exclamation (!) est considéré un commentaire et sera ignoré. Les lignes espace sont ignorées.

La description de la réaction, donnée dans le premier champ, doit être composée des emblèmes de l'espèce, coefficients, séparateurs, et emblèmes spéciaux comme résumé en dessous

```

REACTIONS          CAL/MOLE
H2 - O2 = 2OH      1.7E13  0  47780.  ! Ref. 21
! H2 - O2 = OH + OH 1.7E13  0  47780. ! même équation qu'avant,
H + O2 + M = HO2 + M 2.0E15 0.000 -870.
! même équation mais avec erreur
! H - O2 + M = HO2  2.0E15 0.000 -870.
! H + O2 = HO2 + M  2.0E15 0.000 -870.
OH+ -H-E = H2O     1.E19  0  0.0
O + HV = O(*)      1.E15  0.  0.
END ! END option ;

```

Figure III.5. Exemples de Données de la Réaction.

Tableau V. Résumé Des Règles Pour Les Données Sur Les Réactions

1. La première ligne des réactions doit commencer avec REACTIONS (ou REAC), et peut inclure la définition des unités.
2. La description de la réaction peut commencer sur la ligne n'importe où. Tout l'espace vierge, excepté ce qui est dans les coefficients Arrhenius, est ignoré.
 1. Chaque description de réaction doit avoir =, <=> ou = > entre le dernier réactif et le premier produit.
 2. Chaque description de la réaction doit être contenue sur une ligne.
 3. Trois coefficients d'Arrhenius doivent paraître dans l'ordre (A_i, B_i et E_i) sur chaque ligne de la Réaction, et séparés de chaque côté et par la description de la réaction par au moins un espace vierge: aucuns espaces ne sont permis dans les nombres eux-mêmes.
 4. Il ne peut pas y avoir plus de trois réactifs ou trois produits dans une réaction.
 5. Les commentaires sont tous les caractères qui suivent une marque de l'exclamation.

III.3.5 Formulation des Données sur les Renseignements supplémentaires

Le format d'une ligne des renseignements supplémentaires est un mot-clé du caractère - ficelle suivi par un entaille - délimité (/) ,un champ qui contient un nombre approprié de paramètres (soit un nombre entier, point flottant, ou E format).

Si une réaction contient M comme un produit et/ou un réactif, les lignes des renseignements de secours peuvent suivre la ligne de la réaction pour spécifier l'efficacité rehaussé du troisièmes corps de certaine espèce [i. e. , α_{ki} , Eq. (58)].pour définir l'efficacité rehaussé du troisième corps, le mot-clé est le nom des espèces du troisième corps, et son paramètre est le facteur de l'efficacité rehaussé. Une espèce qui agit comme un troisième corps rehaussé doit être déclaré comme une espèce.

TABLEAU VI: Résumé Des Règles Pour Les Données Des Renseignements Supplémentaires

1. Les lignes des renseignements supplémentaires peuvent suivre les lignes de la réaction qui contiennent un M pour spécifier une efficacité rehaussé du troisièmes corps, une réaction qui contient un HV pour spécifier la longueur d'onde de la radiation, une réaction réversible spécifie les paramètres du taux inverses explicitement, ou toute réaction qui spécifie des paramètres du Landau - Teller . Les renseignements de secours doivent suivre toutes réactions dupliquer aussi bien que toutes les réactions par qui indiquent le comportement pression - dépendant (+M) (i. e. , fournissez les paramètres fermé).
2. Une espèce peut avoir un seul troisième corps efficacité rehaussé associée avec elle dans n'importe quelle réaction.
 1. Seulement une longueur d'onde de radiation peut être déclarée dans une réaction.
 2. L'ordre dans lequel les déclarations du troisièmes corps rehaussé sont données est l'ordre dans lequel les collections des renseignements sur les troisièmes corps rehaussé sont référencé dans le paquet du sous-programme.
 3. Il ne peut pas y avoir plus que dix troisièmes corps rehaussé dans une réaction.
 4. Les déclarations du mot-clé peuvent paraître sur la ligne, dans tout ordre, n'importe où.
 5. Tout numero de mots-clé peut paraître sur une ligne ,et plus qu'une ligne peut être utilisé: cependant, un mot-clé et ses paramètres doit paraître sur la même ligne.
 6. Les déclarations du mot-clé qui paraissent sur la même ligne doivent être séparées par au moins un espace vierge.

7. Tout espace vierge entre un mot-clé et la première entaille est ignoré et tous espaces entre les entailles et paramètres est aussi ignoré. Cependant, aucuns espaces vierges n'est permis dans un mot-clé ou un paramètre.
10. Tous les caractères qui suivent une marque d'exclamation sont des commentaires.

```

REACTIONS                                CAL/MOLE

HCO+M=H+CO+M                            0.250E+15  0.000  16802.000
      CO/1.87/ H2/1.87/ CH4/2.81/ CO2/3./ H2O/5./
END

```

Figure III.6 Exemple de données supplémentaires

III.4 Guide de référence à la Bibliothèque de sous-programme de CHEMKIN

Cette section est arrangée par région d'actualité pour fournir une référence rapide à chacun des Gaz Phase Bibliothèque Sous-programmes. En plus de la liste de l'appel du sous-programme elle-même, le but du sous-programme est décrit brièvement. Où approprié, la description fait référence à un numéro d'équation dans l'annexe.

III.4.1 Les mnémotechniques

Il y a quelques bonnes règles de pouce pour expliquer le sous-programme qui nomme des conventions. Tous les noms des sous-programmes commencent avec les lettres CK afin que les sous-programmes Chemkin soient reconnus facilement et afin qu'ils soient différents de tous les noms des sous-programmes de l'utilisateur vraisemblablement. Les quatre lettres restantes identifient le but du sous-programme: La première ou les deux premières font référence à la variable qui est calculée habituellement; les dernières lettres font référence aux variables d'entrée ou aux unités.

Les variables d'état sont dénotées par P (pression), T (température), Y (fraction de masse), X (fraction de la taupe), et C (concentration molaire). Les propriétés thermodynamiques sont reportées à par CP et CV (chaleurs spécifiques), H (enthalpy), S (entropie), U (énergie interne), G (Gibbs énergie libre), et A (Helmholtz énergie libre). Les sous-programmes de la propriété thermodynamiques peuvent être appelés pour rendre des

propriétés dans les unités de masse, a dénoté par MS ou S comme dernière lettre(s), ou dans les unités molaires, a dénoté par ML ou L comme dernière lettre(s). La lettre B (pour la barre comme dans Cp) dans un nom du sous-programme de la propriété thermodynamique indique qu'il rend des propriétés moyennes.

Les sous-programmes qui rendent des taux de production chimiques nets ont un W (pour ω_k) suivant le CK, et les routines qui rendent la création et la destruction estimée ou les taux de création et temps de la destruction ont un CD ou un CT, respectivement, suivant le CK. Le Taux des variables de - progrès sont dénotées par les Q et les constantes de l'équilibre par EQ.

Les mnémotechniques pour les noms des variables dans les appels des sous-programmes sont rudement les même comme pour les noms du sous-programme. Cependant, parce que six lettres peuvent être utilisées (seulement quatre sont disponibles dans les noms du sous-programme parce que CK en occupe deux), les mnémotechniques peuvent être plus explicites.

Dans la plupart des cas les sous-programmes sont identique avec les routines correspondantes dans le Chemkin original. Cependant, il y a des cas où ou les fonctionnalités sont différentes ou la liste de l'appel est changée, mais nous avons encore utilisé le même nom du sous-programme. Ces routines sont identifiées par un astérisque.

IV.1 Introduction

Beaucoup de combusteurs pratiques, tel que les moteurs a combustion internes, comptent sur la propagation des flammes pré-mélangées. De plus, les flammes laminaire pré-mélangées des brûleurs (bec de Bensen) sont très souvent utilisées pour étudier la cinétique chimique dans un environnement de combustion. De telles flammes sont effectivement uni-dimensionnel et peuvent être faites très stable, donc faciliter des mesures expérimentales détaillées de température et profils des espèces. Aussi, la vitesse de la flamme laminaire est souvent utilisée pour caractériser la combustion de plusieurs combinaisons combustible-oxydant.

Ce Chapitre documente sur un paquet de programmes Fortran qui est capable de prédire la vitesse, la température et profiles des espèces dans deux configurations de flammes laminaires pré-mélangées. La première, celle qui est le plus souvent utilise pour analyser les profiles des espèces dans les expériences de flamme, est la flamme du brûleur avec un taux de flux de masse connu. Nous considérons deux cas de flamme du brûleur, un où le profil de la température est connu et un dans lequel le profil de la température est déterminé par l'équation de la conservation d'énergie. le programme a été très souvent utilisé quand les températures ont été obtenues par l'expérience. Dans ce cas, seules les équations de transport des espèces sont résolues. Dans beaucoup de flammes il peut y avoir des pertes de chaleur considérables à l'environnement externe qui est inconnu ou origine contestable et donc gênant à modeler. Mais, depuis que la chimie dépend fortement de la température, c'est essentiel de connaître correctement les températures pour tirer des conclusions au sujet du comportement de la cinétique chimique. Nous avons découvert que si un profil de température peut être mesuré correctement, alors il est préférable d'utiliser cette mesure que d'utiliser le profil de température obtenu en résolvant une équation de la conservation d'énergie. Cependant pour le cas où les pertes de chaleur sont sues pour être négligeable, le programme peut résoudre, un problème de flamme du brûleur dont les températures sont déterminées des équations de la conservation d'énergie. La comparaison des deux types de modèles brûleurs peut fournir quelque indications des pertes de la chaleur.

La deuxième configuration de flamme que nous considérons est la flamme adiabatique libre propagation. Dans ce cas il n'y a pas de pertes de chaleur (par définition) et donc les températures devraient être calculées par les équations d'énergie. La vitesse de

la flamme dépend, en partie, du transport de chaleur, et prédire la distribution de la température est une partie intégrante du calcul de la vitesse de la flamme.

La première section de ce chapitre présente les équations de conservation et conditions aux limites associées qui sont résolues dans chacune des configurations de la flamme que nous considérons. La prochaine section décrit la méthode numérique utilisée pour résoudre ces problèmes de valeurs aux limites ; c'est une combinaison de la méthode de Newton et d'intégration du temps. Ensuite nous expliquons comment utiliser le programme lui-même, qui est conçu pour être exécuté conjointement avec deux Pré processeurs. Le premier est CHEMKIN qui traite le mécanisme de réaction chimique et le second est un paquet de la propriété du transport analogue. Après avoir décrit comment ces paquets travaillent ensemble, nous décrivons l'entrée des mots-clé nécessaire pour définir et résoudre un problème particulier de flamme.

IV.2 Equations de flamme pré mélangée [7]

Les équations qui gouvernent la stabilité, isobarique, propagation de flamme uni-dimensionnelle peuvent être écrites comme suit:

Continuité
$$\dot{M} = \rho u A \quad (IV.1)$$

Energie
$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} (\lambda A \frac{dT}{dx}) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{p_k} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0 \quad (IV.2)$$

Espèces
$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k=1, \dots, K) \quad (IV.3)$$

Equation d'état
$$\rho = \frac{p \bar{W}}{RT} \quad (IV.4)$$

Dans ces équations x dénote la coordonnée spatiale; \dot{M} le taux du flux de masse (lequel est indépendant de x), T , la température; Y_k , la fraction massique de la $K^{ième}$ espèce (il y a K espèces); p , la pression ; u , la vitesse du mélange fluide ; ρ , la densité de masse; W_k , le poids moléculaire de la $k^{ième}$ espèce; \bar{W} , le poids moléculaire moyen du mélange.; R , la constant universel des gaz; λ , la conductivité thermique du mélange; c_p , la capacité de

chaleur du mélange a pression constante,; C_{pk} , la capacité de chaleur a pression constante de la K^{ieme} espèce,; $\dot{\omega}_k$, le taux molaire de production par réaction chimique de la K^{ieme} espèce par unité volume de; h_k , l'enthalpie spécifique, de la K^{ieme} espèce; V_k , la vitesse de diffusion de la K^{ieme} espèce; et A , la section du tube qui comprend la flamme (normalement augmenter d à l'expansion thermique). L'utilisateur peut fournir un sous-programme pour spécifier la région comme une fonction de la coordonnée spatiale. Par défaut, la région du tube est prise pour être constant et égal à unité.

Le taux de la production chimique net $\dot{\omega}_k$ de chaque espèce résulte d'une compétition entre toutes les réactions chimiques qui impliquent cette espèce. Nous présumons que chaque réaction continue d'après la loi d'action de masse et les coefficients du taux d'avancement est dans la forme Arrhenius modifiée

$$k_f = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (IV.5)$$

En plus du taux de la réaction chimiques, nous devons aussi nous inquiéter des propriétés du transport des espèces, i. e. , conductivités thermiques et coefficients de la diffusion. La conductivité thermique du mélange gazeux est déterminée a partir des conductivités composant individuelle qui utilisent une combinaison empirique ; on suppose que la vitesse de diffusion V_k est composée de trois parties

$$V_k = V'_k + W'_k - V_c \quad (IV.6)$$

V'_k est la vitesse de diffusion ordinaire approximée par

$$V'_k = -D_k \frac{1}{X_k} \frac{dX_k}{dx} \quad (IV.7)$$

où X_k est la fraction molaire, et où le coefficient de diffusion du mélange moyen D_k est donne explicitement en termes de coefficients de diffusion binaires D_{ik}

$$D_k = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k}^K X_j D_{kj}} \quad (IV.8)$$

Une très faible vitesse de diffusion thermique W'_k est incluse pour le faible poids moléculaire des espèces H, H₂, et He seulement. La trace, la limite du composant-léger est employée dans la détermination de W'_k c-a-d

$$W'_k = \frac{D_k k_{TK}}{X_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (\text{IV. 9})$$

Où k_{TK} , est la proportion de la diffusion thermique. Le signe de k_{TK} ; fait diffuser les espèces de poids moléculaire inférieure des régions basse température au régions de hautes température.

La vitesse de correction V_c , (indépendants des espèces mais une fonction de x) est incluse pour s'assurer que la somme des fractions massique est égale a l'unité (ou équivaux $\sum_{k=1}^K Y_k V_k = 0$).

IV.3 Les Conditions aux limites

Nous considérons deux différents types de flammes: les flammes du brûleur et les flammes adiabatiques a propagation libre. Les équations de conservation gouvernant les deux sont le même, mais les conditions aux limites sont différentes. Pour les flammes brûleur \dot{M} est une constante connue, la température et la fractions massique du flux sont spécifiées à la limite froide, et les gradients qui disparaissent sont imposées à la limite chaude.

Pour des flammes a propagation libre, \dot{M} doit être déterminée comme partie de la solution. Par conséquent, une condition aux limites supplémentaire est requise, ou bien un degré de liberté doit être enlevé du problème. Nous choisissons de fixer l'emplacement de la flamme en spécifiant la température en un point. C'est suffisant pour tenir compte de la solution de la valeur de \dot{M} . L'utilisateur doit sélectionner ce point dans un tel chemin comme pour s'assurer que la température et gradients des espèce disparaissent « presque » à la limite froide. Si cette condition n'est pas rencontrée alors le résultant \dot{M} sera trop bas parce qu'un peu de chaleur sera perdue à travers la limite froide. Les détails de la condition de la température fixe sont plus complètement expliqués dans la section suivante.

IV.4 Solutions à Méthodes Numérique [9]

La procédure de la solution numérique commence en faisant des approximations par les différences finies pour réduire le problème de la valeur a la limite à un système d'équations algébriques. Les approximations initiales sont généralement sur une maille très grossière qui peut avoir au minimum cinq ou six points. Après avoir obtenu une solution sur la maille grossière, de nouveaux points de la maille sont ajoutés dans les régions de la solution ou ses gradients changent rapidement. Nous obtenons une estimation initiale pour la solution sur la maille « plus fine » en interpolant la solution de la maille grossière. Cette procédure continue jusqu'à ce qu'on n'ai besoin d'aucuns nouveaux points de la maille pour résoudre la solution au degré spécifié par l'utilisateur. Cette continuation de grossières aux fines mailles a plusieurs avantages importants qui sont expliqués dans cette section plus tard. Nous essayons de résoudre le système d'équations algébriques par l'algorithme du Newton modifié.

Cependant, si l'algorithme du Newton manque de converger, l'évaluation de la solution est conditionnée par une intégration du temps. Cela fournit un nouveau point de départ pour l'algorithme de Newton qui est plus proche à la solution, et donc plus possible être dans le domaine de convergence pour la méthode de Newton. Comme la maille devient plus fine normalement nous trouvons que l'évaluation interpolée de la maille précédente est dans le domaine de convergence de la méthode de Newton. Ce point est clé à la stratégie de la solution.

IV.4.1 Approximation par les Différences finies

La première tâche dans la résolution du problème de la flamme est de discrétiser les équations de conservation gouvernantes. Nous utilisons des approximations par les différences finies sur une grille non uniforme avec des points comptés de 1 à la limite froide à J à la limite chaude. Sur les termes convective l'utilisateur a le choix d'utiliser ou bien l'ordre différences windward ou alors différences centrales. Les deux cas sont illustrés en utilisant le terme convective dans l'équation d'énergie. La différence windward est donnée comme:

$$\left(\dot{M} \frac{dT}{dx} \right)_j \approx \dot{M}_j \left(\frac{T_j - T_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \right) \quad (\text{IV.10})$$

où l'index que j fait référence au point de la maille. La formule de la différence centrale est

$$\left(\dot{M} \frac{dT}{dx} \right)_j \approx \dot{M}_j \left(\frac{h_{j-1}}{h_j(h_j + h_{j-1})} T_{j+1} + \frac{h_j - h_{j-1}}{h_j h_{j-1}} T_j + \frac{h_j}{h_{j-1}(h_j + h_{j-1})} T_{j-1} \right) \quad (\text{IV.11})$$

ou $h_j = x_{j+1} - x_j$.

Les formules de différence windward introduisent la diffusion artificielle sur une maille grossière; cela a l'effet de disperser la solution et rendre la convergence de la méthode de Newton moins sensible à l'évaluation initiale. Cependant, parce que la maille est raffinée dans régions de haut gradient, la diffusion artificielle devient relativement insignifiante après que la solution ait progressé aux mailles fines. Néanmoins, pour une maille donné, l'approximation de la différence windward est moins exacte que la formule de la différence centrale. Par conséquent, l'utilisateur peut vouloir sélectionner la formule de la différence centrale sur les mailles plus fines ou dans le cas où la solution converge sans difficulté.

La première dérivée dans le terme de l'addition dans l'équation d'énergie (2) est toujours rapproché par une formule de la différence centrale

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_j \approx \left(\frac{h_{j-1}}{h_j(h_j + h_{j-1})} T_{j+1} + \frac{h_j - h_{j-1}}{h_j h_{j-1}} T_j - \frac{h_j}{h_{j-1}(h_j + h_{j-1})} T_{j-1} \right) \quad (\text{IV.12})$$

et les coefficients dans l'addition sont évalués à j.

Le deuxième terme dérivé dans l'équation d'énergie est rapproché par le deuxième ordre suivant de la différence centrale.

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right)_j \approx \left(\frac{2}{x_{j+1} - x_{j-1}} \right) \left[\lambda A_{j+1/2} \left(\frac{T_{j+1} - T_j}{x_{j+1} - x_j} \right) - \lambda A_{j-1/2} \left(\frac{T_j - T_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} \right) \right] \quad (\text{IV.13})$$

Les coefficients dans cette formule (à $j = 1/2$) est évalué en utilisant les moyennes des variables dépendantes entre les points de la maille.

Le terme diffus dans l'équation de conservation des espèces est rapproché dans un chemin semblable, mais il paraît être différent parce que nous l'avons écrit en utilisant des vitesses de diffusion. La vitesse de diffusion ordinaire (Eq. (IV.7)) et thermique (Eq. (IV.9)) sont rapprochées au $j = 1/2$ places comme illustré par

$$(Y_k V'_k)_{j+1/2} \approx - \left(\frac{W_k D_k}{\bar{W}} \right)_{j+1/2} \left(\frac{X_{k,j+1} - X_{k,j}}{x_{j+1} - x_j} \right) \quad (IV.14)$$

et

$$(Y_k W'_k)_{j+1/2} \approx - \left(\frac{W_k D_k k_{T_k}}{\bar{W} T} \right)_{j+1/2} \left(\frac{T_{j+1} - T_j}{x_{j+1} - x_j} \right) \quad (IV.15)$$

comme la fraction molaire d'une espèce peut être zéro, nous évitons des difficultés en formant $Y_k V_k$ qui est l'expression dont on a besoin dans Eq. (IV.3), plutôt que V_k ($Y_k = X_k W_k / \bar{W}$). Après que les vitesses de diffusion soient computer à tous les milieux de la maille, la vitesse de correction V_c , est calculé aux points du milieu par :

$$V_c = - \sum_{k=1}^K Y_k (V'_k + W'_k) \quad (IV.16)$$

En formant les pleines vitesses de diffusion $V_k = V'_k + W'_k + V_c$ le terme de diffusion est évalué avec l'approximation de différence suivante

$$\frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k)_j \approx \frac{(\rho A Y_k V_k)_{j+1/2} - (\rho A Y_k V_k)_{j-1/2}}{x_{j+1/2} - x_{j-1/2}} \quad (IV.17)$$

Tout la non différenciation de termes, tel que les termes du taux de production chimiques, sont évalués au point de la maille j . les Coefficients qui ne paraissent pas dans les dérivés sont aussi évalués aux points de la maille.

IV.4.2 Les Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont rendues effectif relativement facilement. À la limite froide nous spécifions les fractions du flux de masse et les températures, i. e. nous résolvons

$$\varepsilon_{k,j} - Y_{k,j} - \left(\frac{\rho A Y_k V_k}{\dot{M}} \right)_{j=1}^1 = 0 \quad (IV.18)$$

et

$$T_j - T_b = 0 \quad (IV.19)$$

où T_b est la température du brûleur spécifiée. À la limite chaude nous spécifions que tous les gradients disparaissent, i. e. .

$$\frac{Y_{k,j} - Y_{k,j-1}}{x_j - x_{j-1}} = 0 \quad (IV.20)$$

et

$$\frac{T_j - T_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} = 0 \quad (IV.21)$$

Les conditions aux limites pour \dot{M} dépendent sur si le problème donné est une flamme brûleur ou une flamme à propagation libre. Les conditions aux limites pour chaque cas sont discutés dans la section antérieure.

IV.4.3 Les Évaluations initiales

Le programme a besoin d'une évaluation initiale de la solution à partir de laquelle il peut commencer son itération. La forme générale de cette évaluation est montrée dans (Fig.IV.1).

Pour cette évaluation nous présumons qu'il y a une zone de réaction dans laquelle les réactifs changent de leur valeurs non réagit (la composition imbrûlé) aux produits. on demande à l'utilisateur de Fournir des évaluations pour l'emplacement et épaisseur de cette zone de réaction. Il a aussi besoin d'estimer les espèces du produit (la composition complètement brûlé). Dans la zone de la réaction le programme utilise des lignes droites entre les valeurs initiales et finales pour les réactifs et produits. Sur le côté froid de la zone de réaction les profils des espèces réactifs sont net aux valeurs imbrûlé. Sur le côté chaud, les espèces du produit sont net aux valeurs du produit estimées.

Notez que toute espèce donnée peut être et une espèce réactif et une espèce produit. Le combustible en excès dans une flamme riche sera aussi un réactif et un produit. Des espèces peuvent aussi être identifiées comme "intermédiaire". Intermediaire, tel que des espèces radicale courte-vie, sont supposés, pour avoir un profil

qui atteint un maximum dans le centre de la zone de réaction.

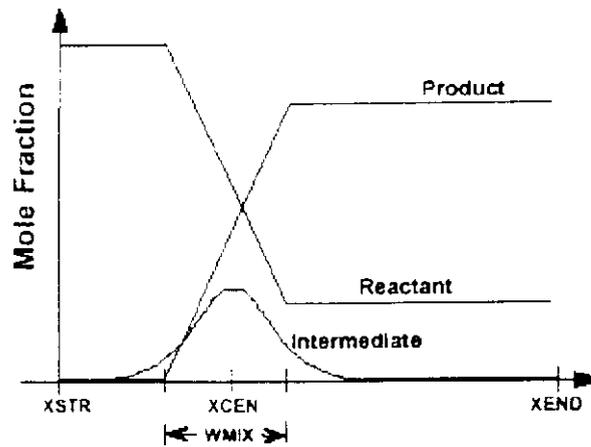


Figure IV.1 - forme générale des évaluations initiales

IV.4.4 La Méthode de Newton Modifiée

Après discrétisation sur une maille donné, nous avons un système d'équations algébriques non linéaire que nous essayons de résoudre par la méthode de Newton. La méthode de Newton détermine une séquence d'itérations ou solutions approximatives qui approchent la vraie solution. nous appelons cette solution approximative ,vecteurs ϕ . Quand tout ϕ arbitraire est substitué dans la différence fini analogue de l'Eqs. (IV.2) et (IV.3); en général ils égalent un vecteur résiduel que nous appellerons F.

Le but est de trouver un vecteur ϕ qui satisfait.

$$F(\phi)=0 \tag{IV.22}$$

Dans notre cas le vecteur ϕ est composé comme suit

$$\phi=(T_1, Y_{1,1}, \dots, Y_{K,1}, \dot{M}_1, \dots, T_j, \dots, Y_{k,j}, \dots, \dot{M}_j, \dots, T_J, Y_{1,J}, \dots, Y_{K,J}, \dot{M}_J)^T \tag{IV.23}$$

Le vecteur F correspondant est composé des résidu de l'équation d'énergie, l'équation des espèces, et une équation qui spécifie que $d\dot{M}/dx = 0$.

En fournissant l'estimation initiale $\phi^{(0)}$ la solution est suffisamment bonne, la méthode de Newton produit une séquence $\{\phi^{(n)}\}$ cela converge à la solution des équations non linéaire

$F(\theta)$. La forme la plus pure de l'algorithme

$$\theta^{(n+1)} = \theta^{(n)} - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{\theta^{(n)}}^{-1} F(\theta^{(n)}) \quad (IV.24)$$

En fournissant l'estimation initiale $\theta^{(0)}$ la solution est suffisamment bonne, la méthode de Newton produit une séquence $\{\theta^{(n)}\}$ cela converge à la solution des équations non linéaire $F(\theta)$. La forme la plus pure de l'algorithme est délicate pour être utilisé dans la pratique. D'un côté, l'évaluation des matrices Jacobienne $\partial F/\partial \theta$ par les moyens numériques ou autres est une perte de temps, et d'un autre côté, la convergence exige habituellement une très bonne évaluation initial $\theta^{(0)}$. Le programme emploie les remèdes habituels. En premier, la matrice Jacobienne est remplacée par un, $J^{(n)}$, hérité d'un pas antérieur de l'algorithme. Deuxièmement ; le pas plein de $\theta^{(n)}$ à $\theta^{(n+1)}$ peut être coupé court par un paramètre $\lambda^{(n)}$. Dans ce chemin l'itération devient :

$$\theta^{(n+1)} = \theta^{(n)} - \lambda^{(n)} \left(J^{(n)} \right)^{-1} F(\theta^{(n)}) \quad (IV.25)$$

ou $\Delta \theta^{(n)}$.et

$$J^{(n)} = J^{(n-1)} \quad \text{ou} \quad J^{(n)} = \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{\theta^{(n)}} \quad (IV.26)$$

bien sûr, la matrice Jacobienne inverse dans Eq. (IV.25) n'est pas calculé: au lieu un système de d'équations linéaire $J^{(n)} \Delta \theta^{(n)} = F(\theta^{(n)})$ est résolu pour le vecteur de la correction intact $\Delta \theta^{(n)}$

Notre sélection de la matrice $J^{(n)}$ et du paramètre $\lambda^{(n)}$ est gouverné par une procédure qui force le certain comportement sur l'algorithme.

Donc, avoir par tentative choisi $\theta^{(n+1)}$ le programme pense au calcul de $\theta^{(n+2)}$. Le critère (Deuffhard, 1974) pour accepter $\theta^{(n+1)}$ est que la baisse des pas intacte dans la magnitude.

$$\left| \left(J^{(n)} \right)^{-1} F \left(\phi^{(n+1)} \right) \right| < \left| \left(J^{(n)} \right)^{-1} F \left(\phi^{(n)} \right) \right| \quad (\text{IV.27})$$

Cela prévient l'itération de marcher loin de la région où il y a bonne raison de croire à une solution fautive. $\phi^{(n+1)}$ Devrait-il mettre en échec ce critère, le programme le repousse et réessaie le pas avec un demi paramètre ou une nouvelle matrice Jacobienne. Le paramètre $\lambda^{(n)}$ est initialement choisi pour être aussi grand que possible afin que $\phi^{(n+1)}$ ne viole pas plusieurs liens sur les variables de la solution. Nous savons, Par exemple que la température et taux du flux de masse doivent être positifs, et que les fractions massiques des espèces doivent être entre zéro et un. Les concentrations de beaucoup d'espèce, tel que les combustibles sous le vent de la flamme, sont près de zéro et fréquemment menacent de placer la solution hors des liens.

Les tolérances relatif R et absolu A sont des paramètres qui gouvernent les critères de la convergence pour l'itération Newtonienne. Parler de la tolérance relative indique combien de chiffres considérables devrait contenir la solution convergée, et la tolérance absolue sert pour exclure des composants de la solution plus petit que A des critères de la convergence relatifs. Typiquement, la tolérance absolue A devrait être plus petit que la fraction massique maximale de toute espèce. La tolérance relative devrait être dans la gamme de 10^{-3} à 10^{-4} lequel servira pour fournir 3 à 4 chiffres d'exactitude.

IV.4.5 La Matrice Jacobienne

Le Jacobian est une grand matrice rayée (en fait, un bloc tri diagonale). En principe, nous pourrions dériver et évaluer des expressions analytiques pour les éléments Jacobian. Cependant, parce que c'est une tâche difficile, et parce que la méthode de Newton modifiée travaille bien avec vieux (et d'où inexact) Jacobians, l'effort de développer des expressions analytiques Jacobienne n'est pas garanti.

Au lieu, que nous formons les éléments du Jacobian par les perturbations des différences finies suivant la manière suggérée par Curtis, al de l'et. (1974). Spécifiquement, nous évaluons une formule de la différence finie a un-coté,

$$J_{i,i} \approx \frac{F_i(\sigma_i + \delta) - F_i(\sigma_i)}{\delta} \quad (IV.29)$$

ou

$$\delta = r \times \sigma_i + a \quad (IV.30)$$

Nous choisissons les perturbations relatives et absolues, r et a , pour être la racine carrée de la partie fermée de l'unité de l'ordinateur. Ces paramètres, par conséquent, doivent être changés selon l'ordinateur particulier de l'utilisateur.

Il peut être vu de l'Eq. (IV.29) qu'avec une perturbation seule de σ_i , une colonne entière i de J peut être calculé. De plus, parce que le Jacobian est rayé, plusieurs de ses colonnes peuvent être évalués à la fois. Quand deux colonnes ou plus ne partagent aucune ligne non zero, alors ils peuvent être évalués numériquement par une perturbation seule du vecteur σ . L'évaluation du Jacobian et le calcul de sa décomposition LU sont de loin les parties les plus chères du calcul de la flamme, profitant de la structure du Jacobian est essentiel à produire un programme efficace.

Un traitement spécial de la variable \dot{M} est important dans le maintien de la structure rayée du Jacobian. Pour le problème de la flamme adiabatique le taux du flux de masse \dot{M} est une variable dépendante qui doit être calculée comme partie de la solution. En regardant Eqs. (IV.2) et (IV.3), on peut voir facilement que les equations à chaque point de la maille dépendent de \dot{M} . De plus, \dot{M} n'a aucune dépendance spatiale: c'est un nombre seul pour toute flamme donnée. Rappelons que le Jacobian fournit les renseignements sur comment une perturbation de toute variable affecte le residu de toute equation. C'est évident qu'une perturbation de \dot{M} affecte les résidu à chaque point de la maille. Donc, si \dot{M} a été entreposé comme une variable seule dans un vecteur variable dépendante σ , plutôt que comme indiqué dans Eq. (IV.23), alors que le Jacobian n'aurait pas de structure rayée. Il y aurait une colonne pleine qui correspond à la dépendance de chaque equation résiduelle sur \dot{M} .

Nous résolvons ce dilemme en définissant une variable \dot{M}_p à chaque point de la maille, et en suite résoudre une equation supplémentaire qui affirme alors qu'ils sont tous égaux, i.e.,

$$\frac{d\dot{M}}{dx} = 0 \quad (IV.31)$$

L'équation (IV.31) représente l'introduction d'une nouvelle équation différentielle de premier ordre au système et donc exige l'introduction d'une condition aux limites supplémentaire. Dans le cas de la flamme du brûleur, la condition a la limite demandée est que le taux du flux qui entre est spécifié sur la limite gauche. Dans ce cas la différence fini l'analogue de d'Eq. (31) est simplement

$$\frac{\dot{M}_j - \dot{M}_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} = 0 \quad (IV.32)$$

Pour un problème brûleur toute cette procédure est sans importance, parce que \dot{M} n'est pas réellement une variable; c'est un paramètre qui est spécifié par l'utilisateur et il ne change pas au cours de la solution. La seule raison pour laquelle nous traitons le problème par ce chemin est que la structure de sauvegarde des données dans le programme est la même pour les flammes brûleur et les flammes a propagation libre . Ayant la même structure de données est important quand on redémarre une flamme à partir d'une autre et quand on poste traite les résultats.

Dans le cas de la flamme à propagation libre l'introduction de l'eq (IV.31) pour une procédure de solution efficace . on rappel que pour la configuration d'une flamme à propagation libre nous ajoutons une condition aux limites intérieur la température à un point de la maille et donc un système coordonnée de flamme fixée. C'est la condition aux limites additionnelle dont on a besoin pour exécuter la vitesse de flamme \dot{M} , qui est maintenant une variable dépendante. Pour les besoin de notation ,on va dire qu'on fixe la température T_f au point de la maille j_f . En suite pour $j < j_f$, l'équation des différences finies , à résoudre est :

$$\frac{\dot{M}_j - \dot{M}_{j-1}}{x_j - x_{j-1}} = 0 \quad (IV.33)$$

qui est la même que eq (IV.32) , à $j=j_f$ on résout

$$T_{j_f} = T_f \quad (IV.34)$$

et , pour $j > j_f$ on utilise la formule de différence moins évoluée

$$\frac{\dot{M}_{j+1} - \dot{M}_j}{x_{j+1} - x_j} = 0 \quad (IV.35)$$

Adaptation

Nous avons trouvé qu'en commençant les itérations maille grossière a plusieurs avantages important. l'un est que l'itération de Newton est plus probable à converger sur une maille grossière que sur une maille fine de plus le nombre de variables est petit sur une maille grossière et donc le temps par itération est relativement petit. Puisque l'itération commence à partir de « l'estimation » spécifiée par l'utilisateur a la solution il est probable que plusieurs itération seront exigée. Finalement, bien sur, pou être exact, la solution doit être obtenue sur une maille fine. Cependant, comme la solution est exécuter successivement sur chaque maille plus fine, les estimations de départ sont meilleur, puisqu'elles viennent de la solution convergée sur précédente maille grossière. en général, la solution sur une maille se trouve dans le domaine de convergence de la méthode de Newton dans la prochaine maille fine. Donc bien que le temps par itération est croissant, le nombre d'itération exigées est décroissant.

Le placement adaptatif des points de la maille pour former les mailles plus fines est fait dans un tel chemin que le nombre total de points de la maille dont on a besoin pour représenter la solution est minimisé correctement. Spécifiquement, nous plaçons les points de la maille dans le chemin suivant. Pour résoudre les gradients nous avons borné la variation dans les composants de la solution entre points de la maille comme

$$|o_{n,j} - o_{n,j-1}| \leq \delta (\max o_n - \min o_n) \quad (IV.36)$$

et résoudre la courbure dans la solution nous avons borné la variation dans les dérivés de la solution entre points de la maille par

$$\left| \left(\frac{do_n}{dx} \right)_j - \left(\frac{do_n}{dx} \right)_{j-1} \right| \leq \gamma \left(\max \frac{do_n}{dx} - \min \frac{do_n}{dx} \right) \quad (IV.37)$$

Dans le programme, nous évaluons les expressions précitées entre chacun des points de la maille. Dans chacun du sub-intervalles où l'inégalité n'est pas satisfaite, un

nouveau point de la maille est placé au milieu du sub-intervalle. Les paramètres δ et γ sont les paramètres d'entrée de l'utilisateur. Nous excluons, des variables qui sont en dessous un certain valeur limite, de considération dans l'adaptation. Cela évite d'adapter sur variables qui sont essentiellement égales a zéro, mais contraint à arrondir des erreurs qui peuvent montrer localement les hauts dérivés. L'évaluation initiale pour le vecteur ϕ est déterminée par une interpolation linéaire de la solution de la maille grossière sur la nouvelle maille plus fine. Après avoir déterminé une solution convergée sur cette nouvelle maille fine, la procédure d'adaptation est encore une fois exécutée. Une séquence de solutions sur des mailles plus fines est calculée successivement jusqu'à ce que les inégalités dans les Eqs. (36) et (37) sont satisfaites entre tous les points de la maille.

IV.5 La Structure du Programme [10]

Ces code de la flamme pré-mélangée est écrit dans deux modules majeurs. L'un est un morceau de logiciel pour résoudre des problèmes de valeurs aux limites; il est complètement indépendant et pourrait facilement être utilisé pour des problèmes qui ne sont pas en rapport avec les flammes. l'autre module contient le codage de la flamme spécifique. Il lit l'entrée de l'utilisateur, définit les équations gouvernantes, fait des appels pour la résolution de valeur a la limite, et imprime des solutions pour le problème de la flamme.

En plus d'introduire le données directement de l'utilisateur, le programme de la flamme dépend des données et sous-programmes du CHEMKIN et du paquets du transport. Par conséquent, pour résoudre un problème de la flamme l'utilisateur doit être capable d'installer une procédure d'ordre qui tient compte de l'exécution de plusieurs programme pré-processeur, l'accès à plusieurs bases de données, le chargement de sous-programmes de plusieurs bibliothèques, et le passage de dossiers d'un processus à un autre. (Figure IV.2) montre les rapports entre ces plusieurs composants.

Le premier pas est d'exécuter l'Interpréteur CHEMKIN. l'Interpréteur CHEMKIN lit en premier (Unité 5) l'utilisateur- fournis les renseignements au sujet des espèces et réactions chimique pour un mécanisme de réaction particulier. Il extrait alors les renseignements supplémentaires au sujet des propriétés thermodynamiques des espèces' de la base de données (Unité 21). Ces renseignements sont entreposés sur le CHEMKIN Dossier-rapport (Unité 25); un dossier qui est demandé par le programme approprié de la

propriété du transport, TRANFIT, et plus tard par la CHEMKIN sous-programme bibliothèque qui sera accédée par le programme de la flamme. De plus, l'Interpréteur CHEMKIN exige un dossier supplémentaire improvisée binaire sur Unité 23.

Le prochain programme à être exécuté est le programme de la propriété du transport approprié, TRANFIT. Il a besoin d'entré des données à partir d'une base de données de la propriété du transport (Unité 31) et de la CHEMKIN sous-programme bibliothèque. son but est de calculer des représentations polynomiales des parties de température-dépendantes des viscosités de l'espèce individuelles, conductivités thermiques, et les coefficients de la diffusion binaires. Comme l'Interpréteur CHEMKIN, le programme TRANFIT produit un Liant Dossier (Unité 35) dont on aura besoin plus tard dans la bibliothèque sous-programme de la propriété du transport qui évaluera des propriétés du mélange au cours du calcul de la flamme.

CHEMKIN et les bibliothèques sous-programme du transport doivent être initialisées avant usage et le programme de la flamme fait les appels d'initialisation appropriés

Le but de l'initialisation est de lire les Liant Dossiers et installer le fonctionnement interne et l'espace de rangement exigé par tous les sous-programmes dans les bibliothèques.

L'entrée qui définit une flamme particulière et les paramètres dont on a besoin pour sa résolution sont lus par le programme de la flamme dans un format de Mot-clé à partir de l'Unité 5. De plus, il y a une provision pour le programme de la flamme pour commencer son itération à partir d'une solution de la flamme précédemment calculée. Dans ce cas l'ancienne solution est lue à partir d'un dossier de redémarrage assigné à l'Unité 14. le programme de la flamme produit les sorties imprimées sur l'Unité 6 et sauve la solution sur Unité 15. Le dossier sauvé peut être utilisé ou bien pour recommencer le même problème et continuer les itérations, ou alors il peut être lu comme une évaluation initiale pour une flamme différente, qui, par exemple peut avoir différentes compositions d'espèces imbrûlées ou des taux de flux.

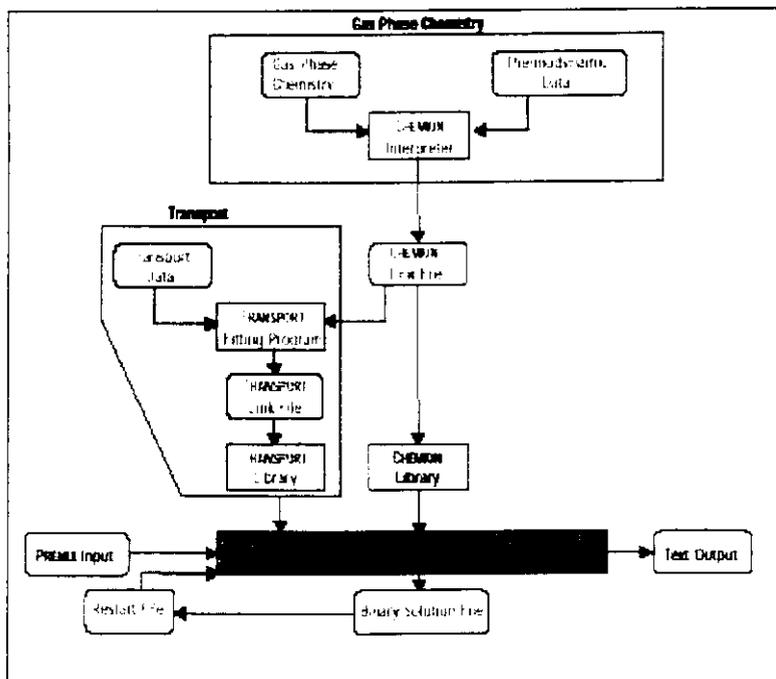


Figure IV.2 structure d'utilisation du code de calcul de la flamme ,
et Relation entre les différents paquets

IV.5.1 Le programme à Fournir par L'utilisateur adapter à CHEMKIN

Le programme de la flamme est écrit comme un sous-programme et l'utilisateur est attendu à écrire un petit programme principal qui ouvre tous les dossiers appropriés, alloue le stockage actif, et appelle le programme de la flamme à travers son interface de sous-programme. De plus, l'utilisateur peut fournir un sous-programme qui spécifie la région du tube du flux pour une flamme brûleur-stabilisé, s'il est su.

Le logique, nombre entier, et le vrai espace actif est alloué avec les paramètres LENLWK, LENIWK, et LENRWK. La première chose que le programme de la flamme fait est de vérifier que l'utilisateur a fourni assez d'espace pour le problème donné. La première production du programme rapportera combien d'espace a été alloué et combien a été exigé. Si l'espace fourni est trop petit, le programme termine en ce point. Si trop d'espace avait été fourni, il peut être réduit par l'utilisateur pour le prochain problème. La variable NMAX met le nombre maximal de points de la maille qui sont autorisés. Naturellement, le plus grand NMAX devient, l'espace actif le plus exigé. Aussi, les plus grands mécanismes de la réaction exigent plus d'espace actif que moins.

En plus du programme principal, l'utilisateur doit fournir un sous-programme de RÉGION. Si l'utilisateur n'a pas de renseignements au sujet de la région du tube flux, alors la région peut être mise simplement à 1.0 partout comme est montré dans la figure. Cependant, si la région peut être estimée ou peut être mesurée comme une fonction de distance a partir du brûleur, alors SOUS-PROGRAMME AREA(X,A) peut être utilisé pour communiquer ces renseignements au programme de la flamme

Le programme de la solution des valeurs aux limites fournit les renseignements au sujet du CPU temps utilisé dans les différentes portions des itérations. Pour faire donc, cependant, il a besoin de faire un appel de sous-programme qui est spécifique à l'ordinateur particulier sur lequel c'est exécuter

Cet appel est contenu dans un très court sous-programme appelé CPUTIM. L'utilisateur doit probablement changer l'appel du système dans cette routine pour accommoder son système informatique particulier.

IV.5.2 Entrées et sorties du programme

L'entrée du programme de la flamme est dans un format du Mot-clé. Sur chaque carte de l'entrée un identifiant mot-clé doit paraître en premier. Pour quelques mots-clé seulement le mot-clé lui-même est exigé, alors que pour les autres, les renseignements supplémentaires sont exigés. Quelques mots-clé ont des valeurs par défaut associées a eux et dans de tels cas la carte du mot-clé n'a pas besoin d'être inclus. Dans le cas de redémarrages ou problèmes de continuation, quelques Mots-clé peuvent être changés. Si ils n'ont pas été changé, ils retiennent leurs valeurs précédentes. Dans chaque description du Mot-clé, nous notons si oui ou non il peut être changé sur un redémarrage ou sur une continuation. L'ordre des entrées du Mot-clé est insignifiant, exceptez dans le cas de quelques listes qui doivent être rangées. Les règles qui gouvernent la syntaxe des images du mot-clé sont inscrites en dessous:

1. Les premières quatre colonnes de l'image de la carte sont réservées pour le mot-clé, et il doit commencer dans la première colonne.
2. Toute entrée supplémentaire associée avec le mot-clé peut paraître n'importe où dans les colonnes 5 à 80. La colonne spécifique dans la quelle les renseignements commencent est insignifiante.
3. Quand plus qu'un renseignement est exigé, l'ordre dans lequel les renseignements paraissent est important.
4. Quand des chiffres sont exigés comme entrée, ils peuvent être affirmés dans soit nombre entier, point flottant, ou E format. Le programme convertit les chiffres au type adéquat. La spécification de la précision double n'est pas reconnue; cependant, si une version de la précision double du programme est exécuter, la conversion de la précision double est faite intérieurement.
5. Quand les noms des espèces sont exigés comme entrée, ils doivent paraître exactement comme ils ont été spécifiés dans l'entrée CHEMKIN. Ils doivent paraître dans les lettres majuscules.
6. Quand plus d'un morceau d'information est exigé, les morceaux sont délimités par un espaces ou plus.
7. Si plus de renseignements sont donnés en entrés qu'il n'est exigé, alors les dernières entrées lues sont utilisées. Par exemple, si le même mot-clé est rencontré deux fois, le dernier lu est pris.
8. une ligne " commentaires " peut être insérés en plaçant soit une période (.) ou un slache (/) dans la première colonne. Une telle ligne est ignorée par le code, mais elle est répétés derrière dans la sortie imprimée. De plus, sur toute ligne du mot-clé, toute entrée que suit l'entrée exigée et est jointe dans les parenthèses est prise comme un commentaire.
9. Le mot-clé END doit être la dernière carte d'entrée.

IV.6 Description des mots-clé [7]

IV.6.1 Le Type du problème

BURN - L'inclusion de ce mot-clé veut dire que le problème à résoudre est un problème de flamme brûleur-stabilisé.

Défaut - aucun, ou BURN ou FREE est exigé.

Le redémarrage - peut être changé.

FREE - L'inclusion de ce mot-clé veut dire que le problème à résoudre est un problème de flamme adiabatique à propagation libre.

Défaut - aucun, ou BURN ou FREE est exigé.

Le redémarrage - peut être changé.

MOLE - L'inclusion de ce mot-clé veut dire que toute entrée (et sortie) de données doit être en terme de fraction molaire.

Défaut - aucun, ou MOLE ou MASS est exigé.

MASSE - L'inclusion de ce mot-clé veut dire que toute entrée (et sortie) de données doit être en terme de fraction massique.

Défaut - aucun, ou MOLE ou MASS est exigé.

TGIV- L'inclusion de ce mot-clé veut dire qu'une solution sera obtenue pour les équations des espèces avec un utilisateur-fournisseur du profil de la température. Cette entrée a seulement une signification pour les flammes Brûleur-stabilisé

Défaut - aucun, ou TGIV ou ENRG doit être spécifié.

Le redémarrage-peut être changé.

ENRG - L'inclusion de ce mot-clé veut dire qu'une solution sera obtenue pour les équations associées espèces-énergie. Cependant, l'utilisateur doit spécifier encore un profil de la température. Ce profil est utilisé pour résoudre le problème de température arrangé, dont la solution sert comme la première itération pour la solution de tout le problème y compris l'équation d'énergie.

Défaut - aucun, ou TGIV ou ENRG doit être spécifié.

IV.6.2 Les Options de la méthode

ATOL - Tolérance Absolue pour la terminaison de l'itération de Newton. l'itération Newton est considérée pour être convergée quand la norme maximale du vecteur de correction de la solution $\Delta\phi$ est réduit pour minorée le critère suivant:
 $|\Delta\phi| \leq \max(ATOL, RTOL \times |\phi|)$ Typiquement ATOL devrait être plus petit que la fraction massique maximale de toute espèce d'intérêt.

Défaut-1.E-9

Le redémarrage-peut être changé.

RTOL - tolérance Absolue pour la terminaison de l'itération de Newton. l'itération Newton est considérée pour être convergée quand la norme maximale du vecteur de Correction de la solution $\Delta\phi$ est réduit pour minorée le critère suivant
 $|\Delta\phi| \leq \max(ATOL, RTOL \times |\phi|)$ Typiquement RTOL devrait être dans la gamme de 10^{-3} lequel fournirait rudement trois chiffres considérables à 10^{-6} lequel fournirait rudement six chiffres.

Défaut -1.E 4

Le redémarrage-peut être changé.

ATIM - Tolérance Absolue pour la terminaison de l'itération de Newton comme il est utilisé dans la procédure Time Steep. Pour une définition précise voyez la description précitée d'ATOL. Depuis que nous ne cherchons pas l'exactitude dans la solution transite, ce critère typique de convergence n'a pas besoin d'être aussi strict que pour l'itération de Newton sur le problème de valeur aux limites.

Défaut - 1.LE-9

Le redémarrage - peut être changé.

RTIM - Tolérance Relative pour la terminaison de l'itération de Newton comme c'est Utilisé dans la procédure de la marche du temps. Pour une définition précise voyez la description précitée de RTOL. Depuis que nous ne cherchons pas l'exactitude dans une solution transitoire, ce critère typique de convergence n'a pas

besoin d'être aussi strict que pour l'itération de Newton sur le problème de valeur aux limites .

Défaut - 1.E-4

Le redémarrage - peut être changé.

TIME - Si la méthode de Newton manque de converger, alors le programme prend un peu de temps marche qui avec optimisme apportera l'itération courante dans le domaine de convergence de la méthode de Newton. Cette entrée spécifie la dimension du pas du temps et combien de pas du temps sera pris. Par exemple, TIME 100 1.E-6, spécifie si n'importe quelle méthode de Newton-time manque 100 pas de temps de 1 microseconde sera prises .

Les unités - aucun, secondes

Défaut - 100, 1.E-6,

Le redémarrage - peut être changé.

TIM2 - Ce mot-clé est le même comme TIME sauf que TIME est appliqué au problème de température fixe et que TIM2 est utilisé après que l'équation d'énergie soit incluse. Naturellement, cette entrée a seulement de signification dans les problèmes qui résolvent pour un profil de température.

Les unités - aucun, deuxième

Défaut 100, 1.E-6,

Le redémarrage - peut être changé.

IV.6.3 Paramètres de la grille

NPTS - Le nombre de points initiaux de la maille. L'inclusion de NPTS produira une maille equi-espacée de points NPTS entre 0 et XEND. L'utilisateur peut aussi spécifier une maille initiale non uniforme en utilisant le mot-clé GRILLE et dans ce cas la on n'aura pas besoin de l'entrée NPTS .

Défaut - 6

GIRD - L'usage de cette donnée permet à l'utilisateur d'entrer une grille initiale. Jusqu'à

100 données de cette GRILLE peuvent être inclus. Chaque entrée GRILLE contient la coordonnée d'un point de la maille. Ils doivent paraître dans ordre ascendant. l'usage de ce mot-clé est facultatif. S'il n'est pas inclus la grille devra être equi espacée, et basé sur NPTS.

Unités - cm

Défaut - espaces de la grille égaux

GRAD - Le paramètre de la maille Adaptative qui contrôle le nombre de points de la grille a insérer dans des régions de haut gradient . Plus petites valeurs GRAD causent plus de points de grille a être utilisé.

Défaut - 0.1

Redémarrage - peut être changé.

CURV - Le paramètre de la maille Adaptatif qui contrôle le nombre de points de la grille a inséré dans des régions de haute courbure. Plus petites valeurs CURV causent plus de points de grille a être utilisé.

Défaut - 0.5

Redémarrage - peut être changé.

XSTR - Le commencement de l'intervalle computationel.

Unité - cm

Défaut - 0.0

Redémarrage - peut être changé en une valeur plus petite .

XCEN - Une valeur estimée pour le centre de la flamme.

Unité - cm

Défaut - $XCEN = 0.35*(XEND - XSTR)$

XEND - La fin de l'intervalle computationel.

Unités - cm

Défaut - XEND est une entrée exigée.

Redémarrage - peut être changé en une valeur plus grande.

WMIX - Une largeur estimée de la zone de la flamme.

Unités - cm

Défaut WMIX = $0.5 * (XEND - XSTR)$

WDIF - L'inclusion de ce Mot-clé veut dire que la différentiation du Windward sera utilisé sur les termes convective.

Défaut - WDIF

Redémarrage - peut être changé

CDIF - L'inclusion de ce Mot-clé signifie que la différentiation centrale sera utilisé sur les termes convective.

Défaut - WIDF

Le redémarrage - peut être changé

IV.6.4 Définition de la Flamme

PRES-La pression de la flamme.

Unités - Atmosphères

Défaut - Aucun

Redémarrage- Peut être changé.

FLRT- Le taux du courant de masse à travers le brûleur. Pour les problèmes de flamme adiabatique c'est l'évaluation initiale du taux du courant de masse.

Unités - $g/cm^2 \text{ sec}$

Défaut - FLRT est une entrée exigée.

Redémarrage - Peut être changé.

REAC - Valeurs des fractions massiques ou molaires réactifs non brûlés. Une de ces entrées doit paraître pour chaque espèce du réactif. Par exemple, REAC C_2H_2 0.5. La somme de toutes les fractions du réactif doit être égale à un. Cependant, si cette somme n'est pas égale à un, un message d'avertissement sera imprimé et les fractions seront normalisées de telle sorte que la somme soit

égale à un. Toutes les espèces données peuvent participer ; simultanément ;
comme étant un réactif, un intermédiaire ou un produit.

Unités—Les fractions massiques ou molaires dépendent, de
MASSE ou MOLE.

Défaut - L'entrée est exigée.

Redémarrage - Peut être changé.

INTM- Les valeurs maximales estimées des fractions massiques ou molaires pour
les "espèces intermédiaires ". Une de ces entrées INTM doit paraître pour chaque
espèces intermédiaires. Habituellement, il est mieux d'estimer des valeurs
quelque peu plus haut que ce ceux qui sont réellement présents dans la flamme.
Exemple: INTM HO₂ 0.001. Toutes les espèces données peuvent participer,
simultanément, comme un réactif, un intermédiaire ou un produit.

Unités – Les fractions massique ou molaires dépendent de MASSE ou
MOLE.

Défaut - 0.0

PROD – Les valeurs finales estimées de la fraction massique ou molaires des produits de la
flamme. Une de ces entrées du PROD doit paraître pour chaque espèces du
produit. Par exemple, PROD H₂O 0.5. La somme des fractions du produit doit
être égale à un. Cependant, si cette somme n'égale pas un, un message
d'avertissement sera imprimé et les fractions seront normalisées de telle sorte
que la somme soit égale à un. Toutes les espèces données peuvent participer,
simultanément, comme un réactif, un intermédiaire ou un produit.

Unité—Les fractions massique ou molaires dépendent ,de.
MASSE ou MOLE.

Défaut – Entées exigées .

TEMP - Cette entree autorise la spécification du profil de la température initial ou donne.
Chaque entrée fournit une paire (x, T) et les coordonnées x doivent être dans un
ordre ascendant. Jusqu'à 100 paires (x, T) peuvent être entrées. L'exemple:

TEMP 0.1 1000.

Unités - cm, K,

Défaut - Exigé à l'entrée, sauf sur un redémarrage.

Redémarrage - Peut être changé, à condition que USTG soit inclus.

USTG - Inclure ce Mot-clé sur redémarrage veut dire que le profile de température spécifiées par l'utilisateur, comme il est donné dans les Mots-clé TEMP, sera utilisé au lieu du profil de la température qui est sur le dossier du redémarrage.

Défaut - Utiliser le profil de la température sur le dossier du redémarrage.

Redémarrage - Peut être changé.

TFIX – Quand on résout une flamme adiabatique librement propageant, le problème est posé dans un système ordonné de flamme fixe. Dans ce cas la vitesse de la flamme devient une eigen valeurs. Par conséquent, une condition aux limites supplémentaire est exigée. Nous choisissons de fournir cette condition supplémentaire en arrangeant la température à un point dans la flamme, et cette entrée autorise la spécification de cela la température fixe. La température fixe donnée, le programme détermine sa place du profil de la température initial comme il a été spécifié par les entrées TEMP. Si la température fixe n'est pas une des températures spécifiée sur une entrée TEMP, alors le code utilise une interpolation linéaire du TEMP profile pour déterminer la place de TFIX et ajoute un nouveau point de la maille à ce point. Nous trouvons que les températures relativement basses près du côté non brûlé de la flamme travail mieux, par exemple 400K.

Unités - K

Défaut - Entrée exigée pour flamme à propagation libre.

IV.6.5 Options de Transport

TDIF - L'integration de ce mot-clé amène le calcul à être exécuter avec diffusion thermique (effet Soret).

Défaut - Pas de diffusion thermique

Redémarrage - Peut être changé.

IV.6.6 Les Options de la sensibilité

ASEN -L'Inclusion de ce mot-clé provoque tous les coefficients de la sensibilité du Premier ordre en considérant la détermination des constantes du taux.

Défaut - aucunes sensibilités calculées

Le redémarrage - peut être changé.

IV.6.7 Divers

PRNT - Printing contrôle. " PRNT 1 " fournit moins de sorties imprimées des solutions intermédiaires que " PRNT 2 ". Plus d'impression est souvent utile quand il y a des difficultés de convergence.

Défaut - 1

Le redémarrage - peut être changé.

RSTR - L'inclusion de ce mot-clé provoque le redémarrage du programme a partir d'une solution précédemment calculée comme l'évaluation initiale. Cette solution précédemment calculée sera lue de Fortran Unité 14.

Défaut - La solution a commencé de l'entrée, pas un dossier de redémarrage.

CNTN - L'inclusion de ce mot-clé provoque pour le programme l'attendre des mots-clé pour un autre problème qui suit le mot-clé END. Le problème suivant utilisera la solution du problème antérieur comme son estimation initiale. Cette capacité est très semblable à cela fourni par RSTR. Cependant, dans le cas de CNTN, plusieurs problèmes apparentés peuvent être résolus par une soumission de travail sans avoir à manipuler les dossiers du redémarrage. Tout mot-clé qui peut être changé pour un problème RSTR peut être changé sur une continuation.

Défaut - aucune continuation n'est attendue

END - Cette carte signifie la fin d'un ensemble donné des données d'entrée. Il doit paraître après chaque mis de données quand les travaux de continuation sont indiqués en

La sortie imprimée du code « Fichier permix.out » nous donne une suite de tableaux, réarrangés et plus affinés, qui donnent les différentes propriétés thermodynamiques « Température, Vitesse, densité de masse », plus les fractions molaires de tout les produits de combustion en fonction de l'abscisse X.

Premier cas : flamme d'hydrogène

1. les propriétés thermodynamiques

Le premier graphe présenté est celui de la température en fonction de X, nous remarquons que la température augmente très rapidement près de la source dans la zone de préchauffage et de diffusion des espèces et dans la zone vive, là où se passe la réaction de combustion proprement dite, et atteint les 1200°K. Cette augmentation est due au dégagement de chaleur produit par la rupture des liens inter moléculaires. La réaction de combustion est exothermique.

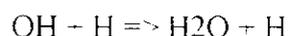
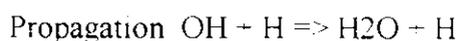
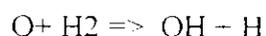
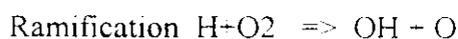
La seconde partie du graphe est une stabilisation de la température, c'est la zone de produits de combustion, qui se mélangent avec l'air et qui sont encore chauds.

La même chose est remarqué pour la vitesse, comme on est en présence d'une flamme stabilisée, on a la vitesse de la flamme est égale à la vitesse des gaz produits, mais la vitesse augmente à la sortie du brûleur dans la première zone.

2 les fractions molaires

L'allure du graphe donnant la variation de l'hydrogène en fonction de l'abscisse x est tout à fait logique car on est dans le cas de la combustion de l'hydrogène, même chose pour l'Oxygène. La fraction l'Oxygène diminue parce que c'est le comburant utilisé.

En ce qui concerne le radical libre H, on remarque une augmentation des radicaux libres H. La zone de réaction peut se présentée par les réactions de ramifications et de propagations.



On passe facilement d'un radical H à trois radicaux libre H. La fraction de H diminue à travers les réactions de recombinaisons et de terminaison, selon le modèle cinétique présenté précédemment.

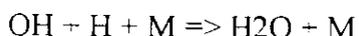
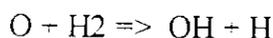
Consomme une partie des radicaux libre produit :



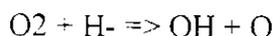
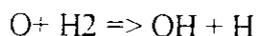
Même chose pour le radical O mais cette fois c'est les réactions d'initialisation et ramification qui sont derrière l'augmentation de ce radical :



La diminution dans la deuxième partie du graphe est due à la réaction de terminaison :

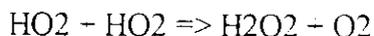
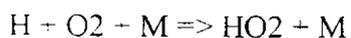


L'augmentation de OH est due aux réactions de ramification

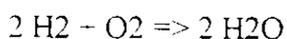


La réaction de terminaison est moins importante que celle de la ramification, on remarque que le HO₂ se trouve en proportion très faible et n'a pas d'influence dans la réaction

Il est formé par les réactions :



Cette courbe donne la fin de combustion du H₂ en formant le HO₂ par la réaction directe :



Bien sûr cette réaction est impossible à obtenir directement, elle est obtenue par la réaction en chaîne de formation du HO₂ (voire chapitre I).

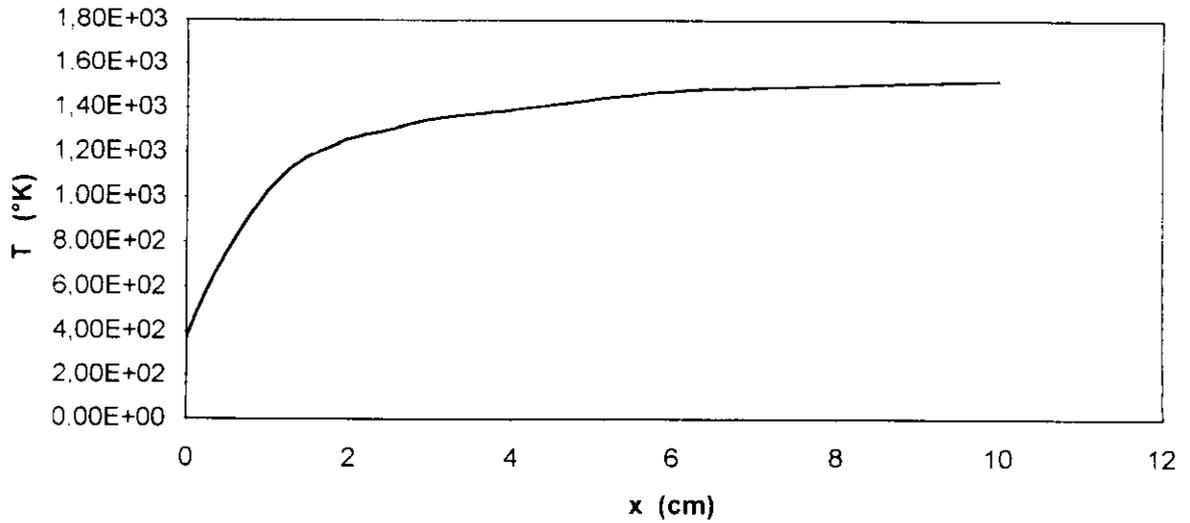


Figure V.1.1 : Profils de Température

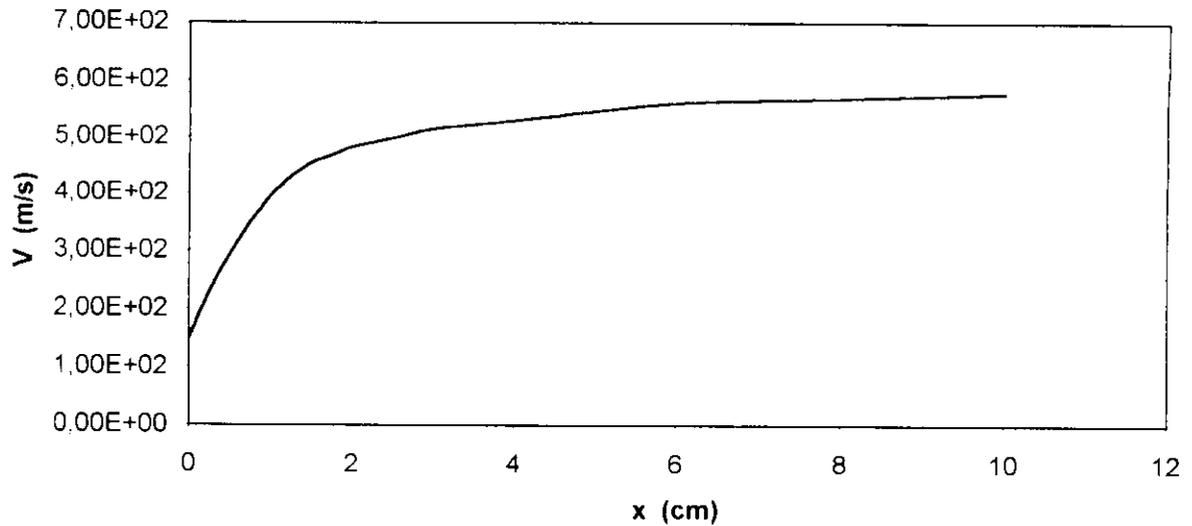


Figure V.1.2 : Profils de Vitesse

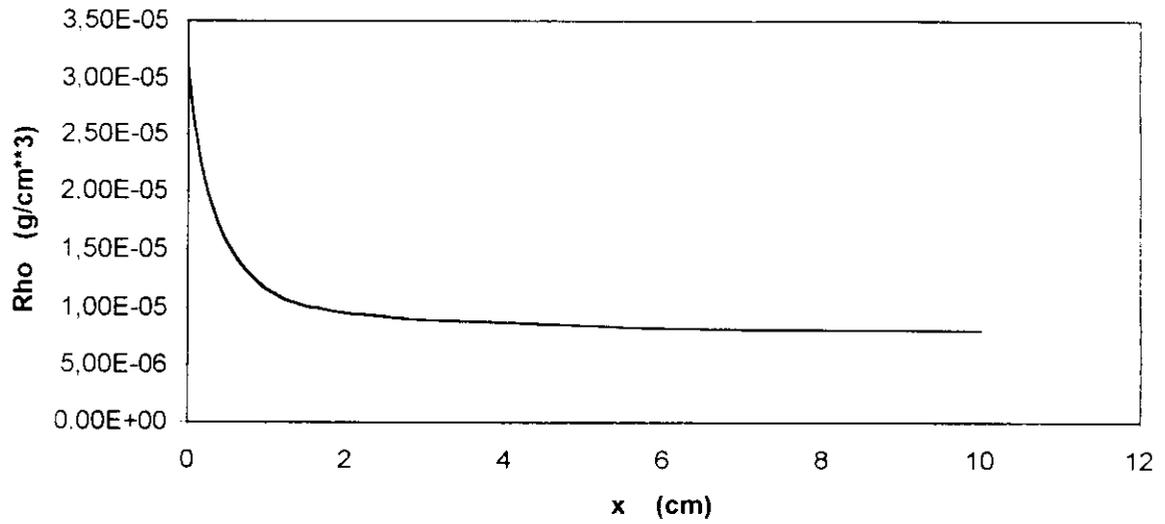


Figure V.1.3 : Profils de la masse volumique

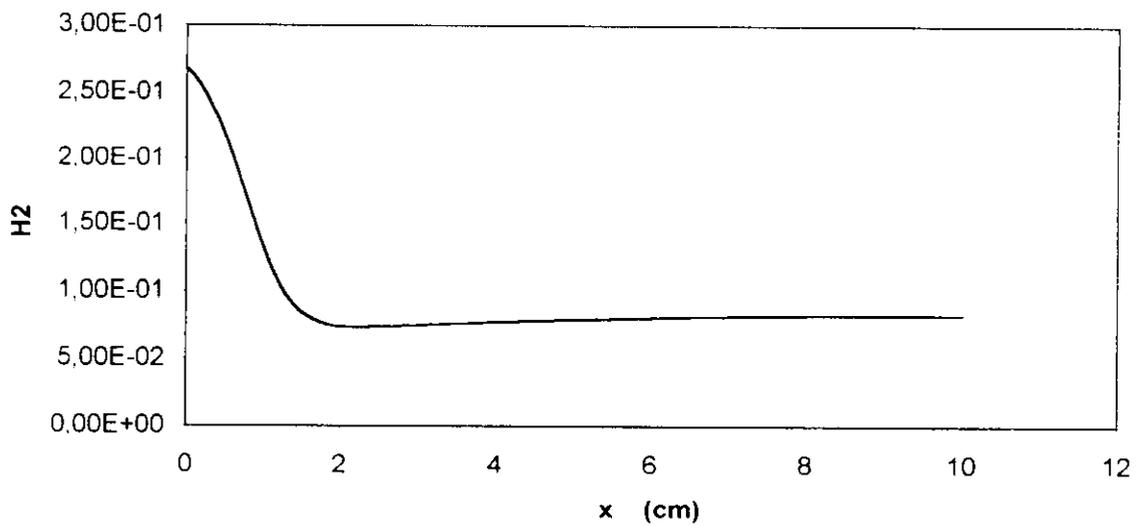


Figure V.1.4 : Profils de la Fraction molaire de H2

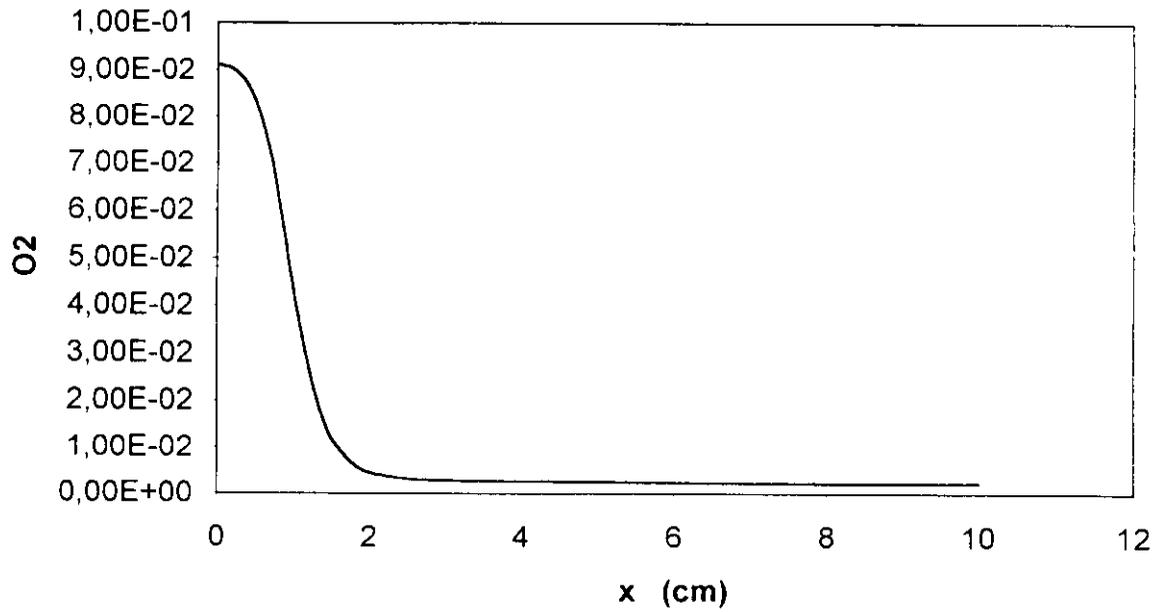


Figure V.1.5 : Profils de la Fraction molaire de O₂

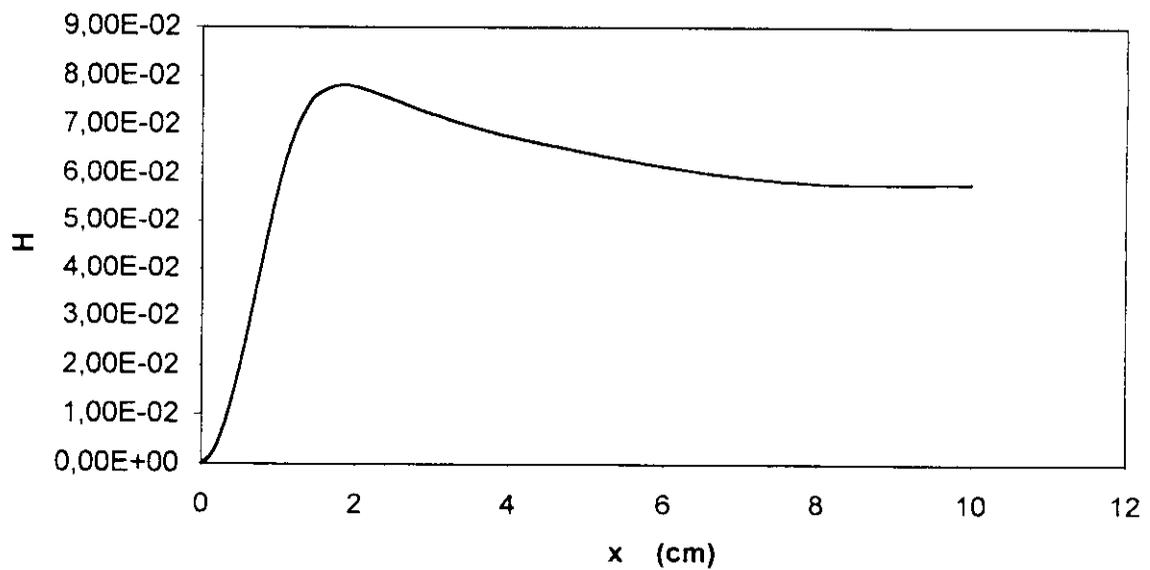


Figure V.1.6 : Profils de la Fraction molaire de H

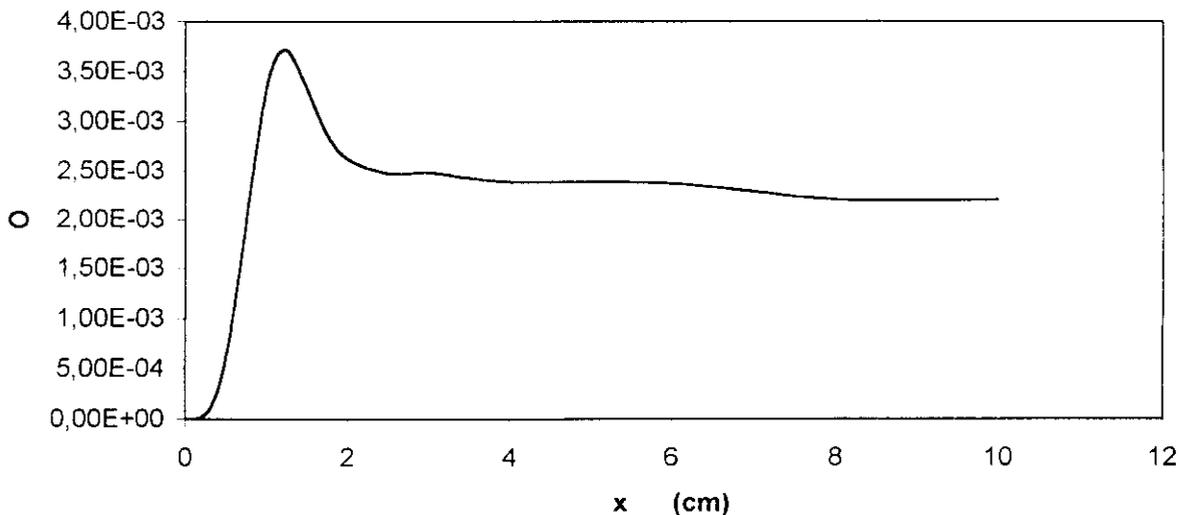


Figure V.1.7 : Profils de la Fraction molaire de O

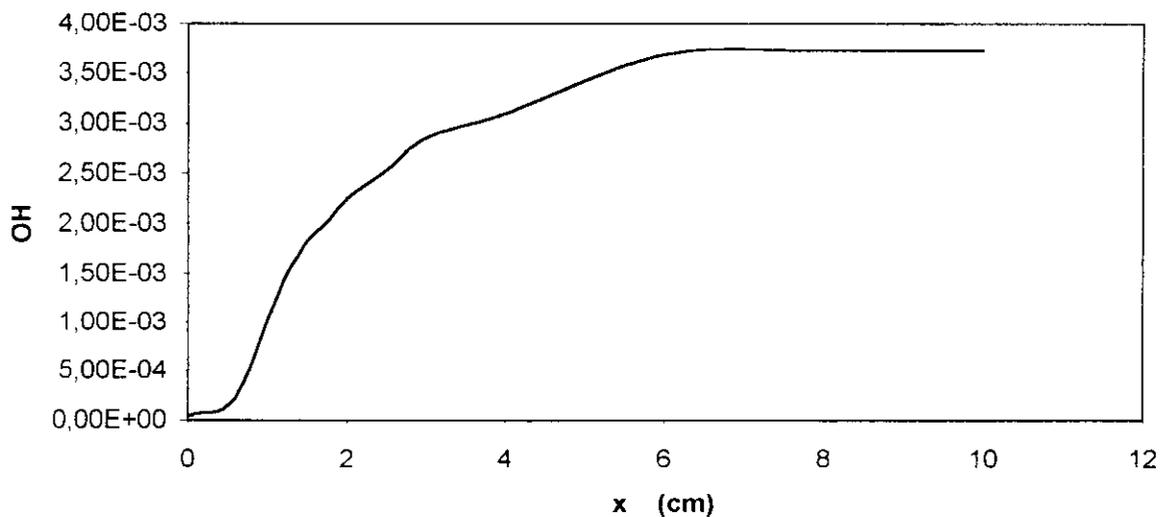
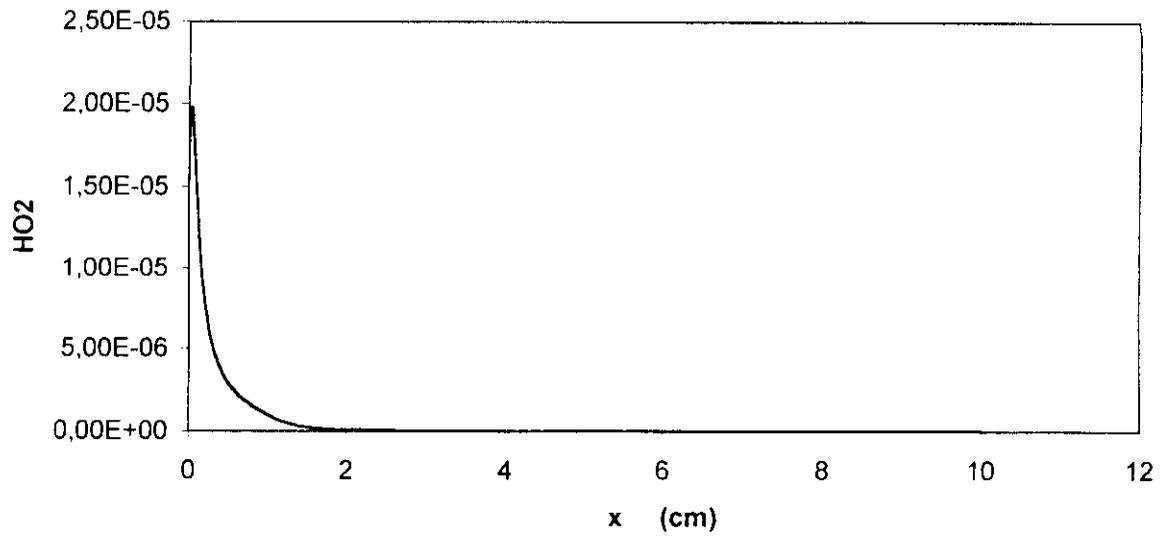
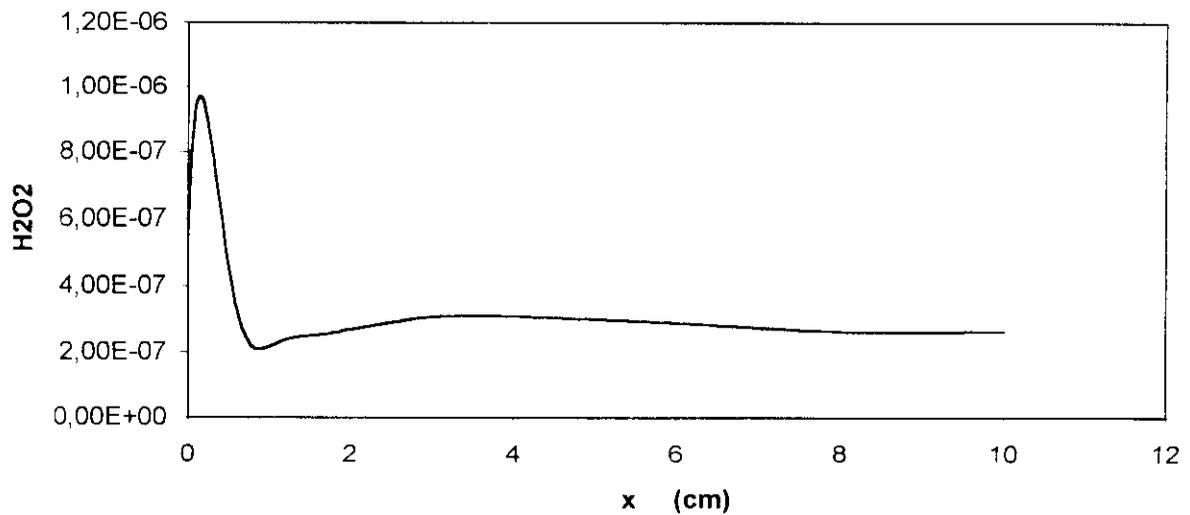


Figure V.1.8 : Profils de la Fraction molaire de OH

Figure V.1.4 : Profils de la Fraction molaire de HO₂Figure V.1.10 : Profils de la Fraction molaire de H₂O₂

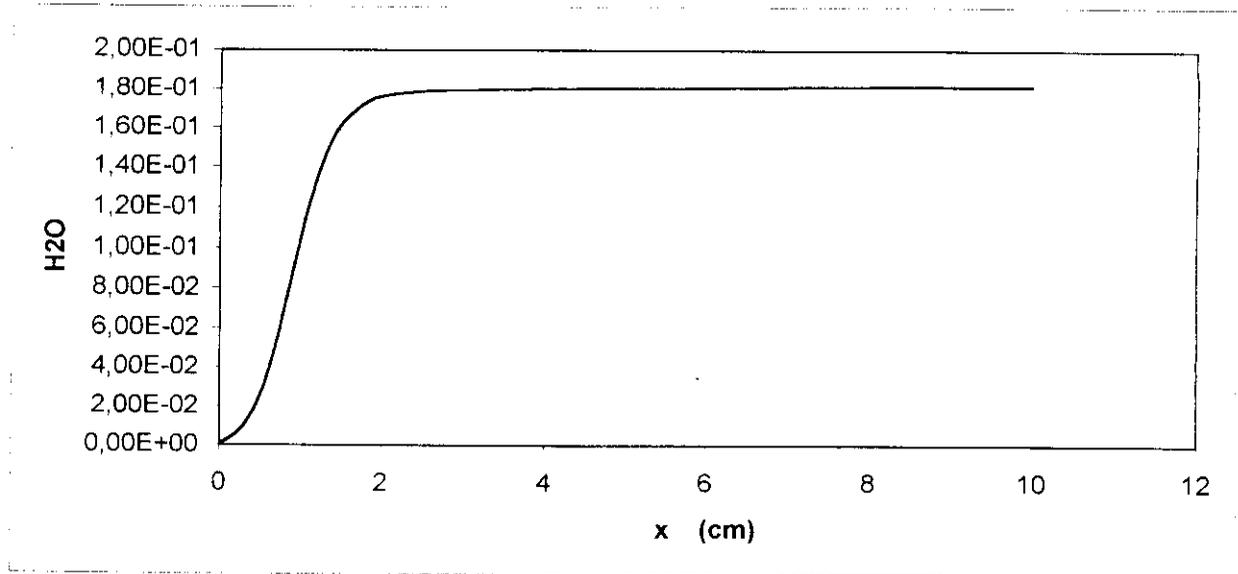


Figure V.1.11 : Profils de la Fraction molaire de H₂O

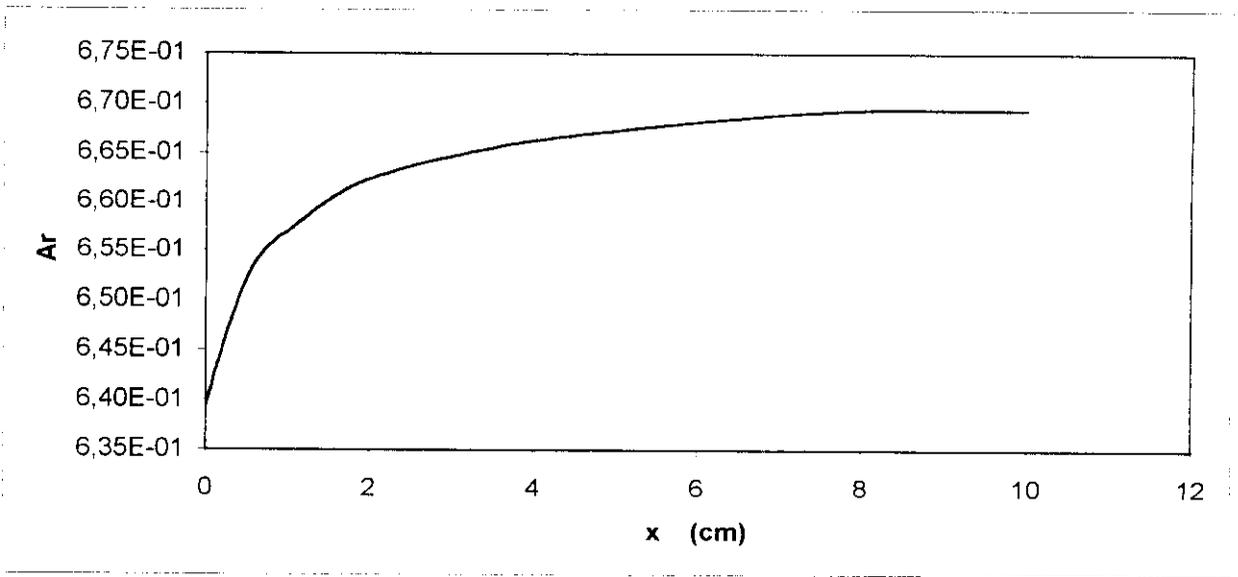


Figure V.1.12 : Profils de la Fraction molaire de Ar

V.2. Deuxième cas : Flamme du Méthane

Le premier graphe de cette deuxième série est celui de la température $T=F(x)$.

Ici la température augmente directement dans la zone de réaction vive, et atteint une valeur maximum de 2234 °K en fin de combustion, et ce grâce à l'énergie libérée lors de la rupture des liens inter moléculaires.

Le deuxième graphe est celui de la vitesse : cette dernière augmente dans la zone de réaction vive et reste dans le régime subsonique conformément aux données (le tube est ouvert des deux cotés).

La densité de masse est représentée par le troisième graphe : elle diminue exactement comme dans le graphe de Hugoniot ; bien sûr la pression diminue aussi on est en présence d'une déflagration. Dans cette deuxième application nous traiterons un exemple de flammes laminaires pré mélangées à propagation libre, on donne les interprétations suivantes aux valeurs obtenues après l'exécution du code.

Notons aussi que la première série de résultats était plus que satisfaisante ; entamons maintenant cette deuxième application mais avec CH₄ comme combustible.

Passons maintenant aux fractions molaires des différentes espèces

Les Fractions molaires

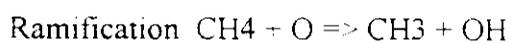
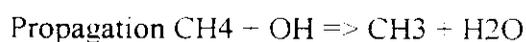
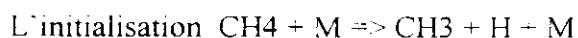
La courbe montre que le CH₄ est complètement consommé, parce que on a pris le cas d'une combustion parfaite et stœchiométrie du méthane.

La réaction globale de combustion du CH₄ est



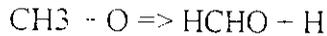
Cette courbe est dévissée en deux étapes, la première est celle de la formation du CH₃ et la seconde est celle de sa consommation.

première étape est régie par trois équations :



La deuxième étape est celle de la décomposition du CH₃. c'est une étape importante dans la solution de la chaîne de combustion du CH₄.

En effet la réaction de décomposition du CH₃ est :



Il y a formation d'aldéhyde qui va lui-même va donner une partie du produit final.

Le temps de formation et de disparition du CH₂ est très court, d'ailleurs dans le graphe on voit que la fraction molaire est très petite néanmoins la relation qui entre dans sa formation est :



Pour la destruction du CH₂ une série de réaction se trouvent dans le fichier Chem.LMP.

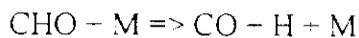
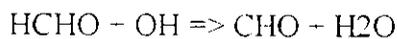
Même cas pour le CH

Les valeurs de CH₂O et HCO sont trop petites pour influencer sur le comportement de la combustion.

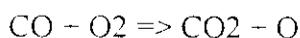
La formation au CO₂ est très attendue. Comme est indiqué dans l'équation 1.

C'est un des produits de combustion du CH₄.

Il est formé par formaldéhyde

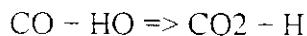


On sait que seul CO peut conduire à CO₂ par la réaction :

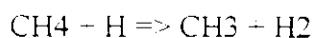


Donc sa formation est obligatoire

La combustion du CO se fait par la relation

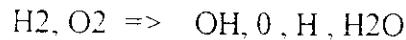


L'hydrogène est formé dans la première phase du pré mélange et de la diffusion par des réactions :

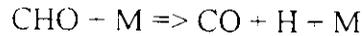


Ensuite dans la deuxième partie de la réaction le H₂ est consommé au même titre qu'un combustible comme dans la flamme d'hydrogène.

Le radical H est obtenu par plusieurs types de réactions que ce soit par chaîne ramifiée



Ou par formation de formaldéhydes :

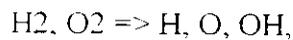


Ou par initialisation :

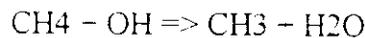


Ensuite, une fois la réaction de combustion terminée, on aura la réaction de recombinaison et de terminaison qui consomment les radicaux libres.

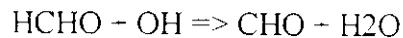
OH Est obtenu par les chaînes ramifiées



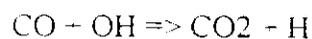
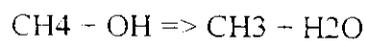
Par la ramification du CH₄



Ensuite il est consommé par les chaînes :

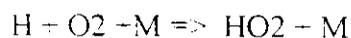


Et par les réactions de propagation et de combustion:

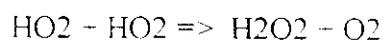


Le HO₂ est une espèce chimique intermédiaire et qui n'est pas influente quant au cheminement de la réaction vue sa faible fraction molaire

Cette espèce est produite par :



Et par sa disparition

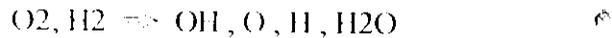


O₂

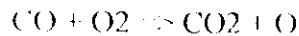
C'est le seul oxydant dans le mélange gazeux, donc c'est normale qu'on assiste à une consommation aussi brusque que rapide du O₂.

O

Le radical O est obtenu dans les chaînes ramifiées



Et dans la réaction de terminaison



En suite les réactions de combustion une fois terminées, d'autres réactions de recombinaison rentrent en jeu tel que :

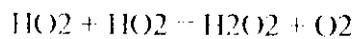


Se qui fait que le taux molaire de O diminue.

H₂O₂

Une espèce intermédiaire également qui n'influe pas trop sur le déroulement de la réaction vu sa faible fraction molaire.

Cette espèce est obtenue par la réaction :

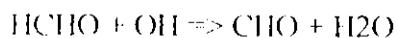


Et elle donne en se consommant une partie des produits finaux .

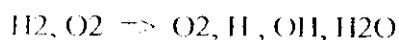


Le H₂O est un des produits de combustion, donc son augmentation dans le graph. est fort normal.

Le H₂O est obtenue une première fois par la chaîne HCHO



Ou par la chaîne ramifiée



Le N₂

Les réactions de combustion sont accompagnées et suivies de la formation d'oxyde d'azote d'où la diminution de N₂ :



En fin de combustion le niveau de N₂ augmente grâce aux réactions de recombinaisons.

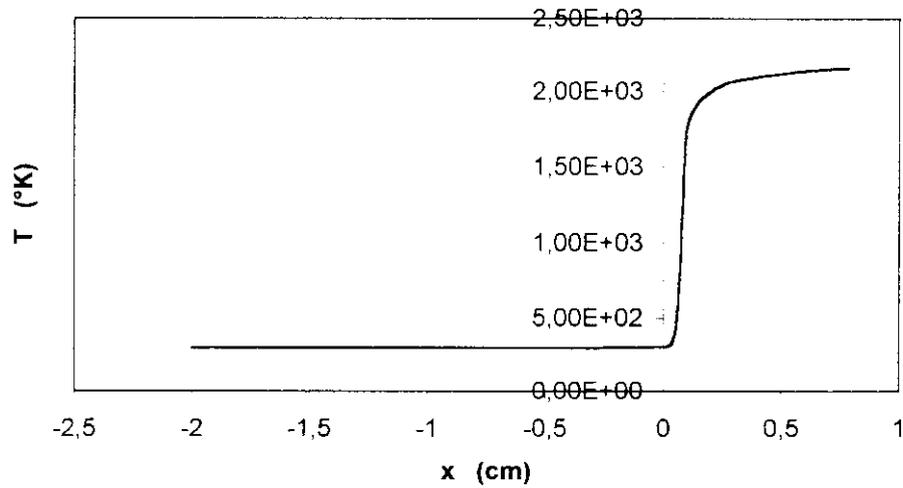
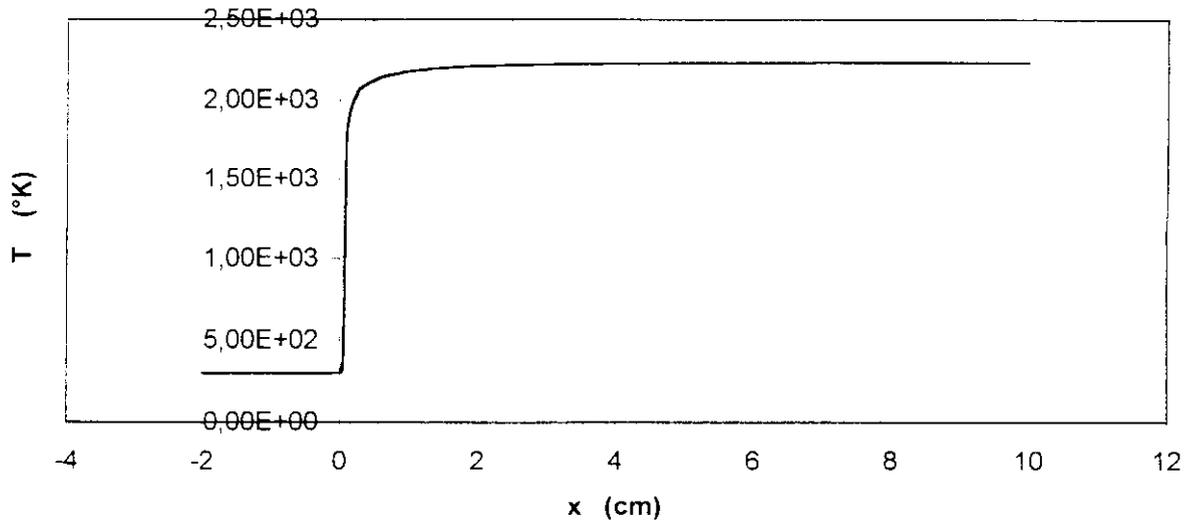


Figure V.2.1 : Profils de Température

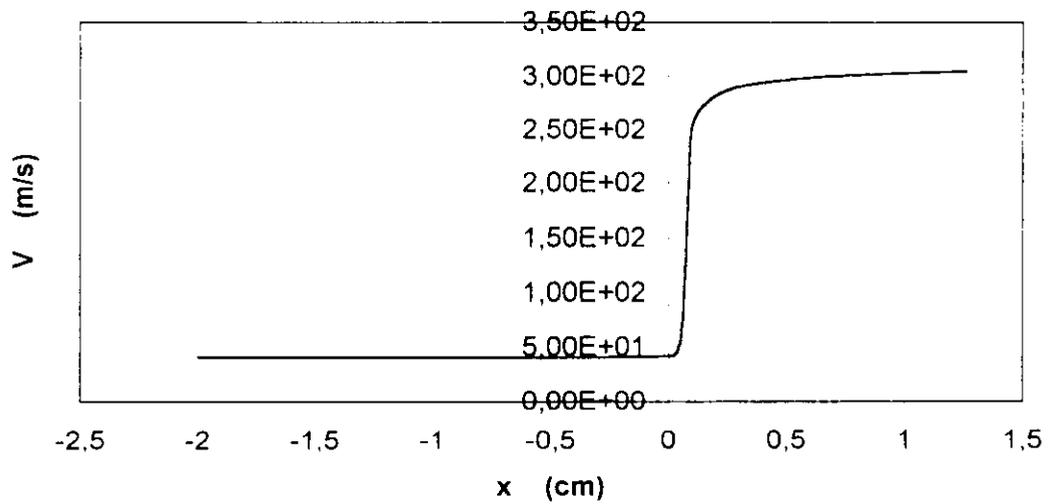
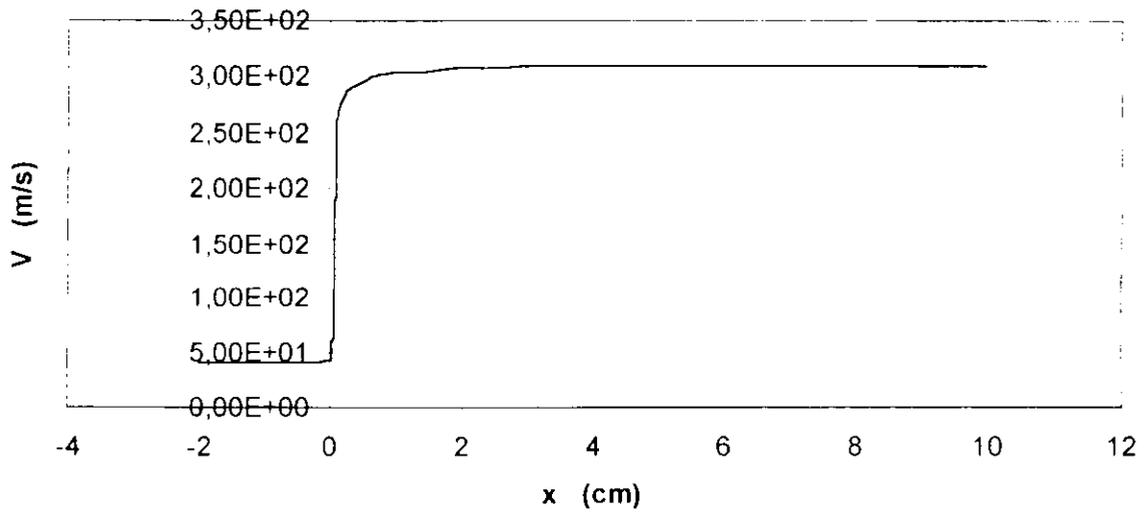


Figure V.2.2 : Profils de Vitesse

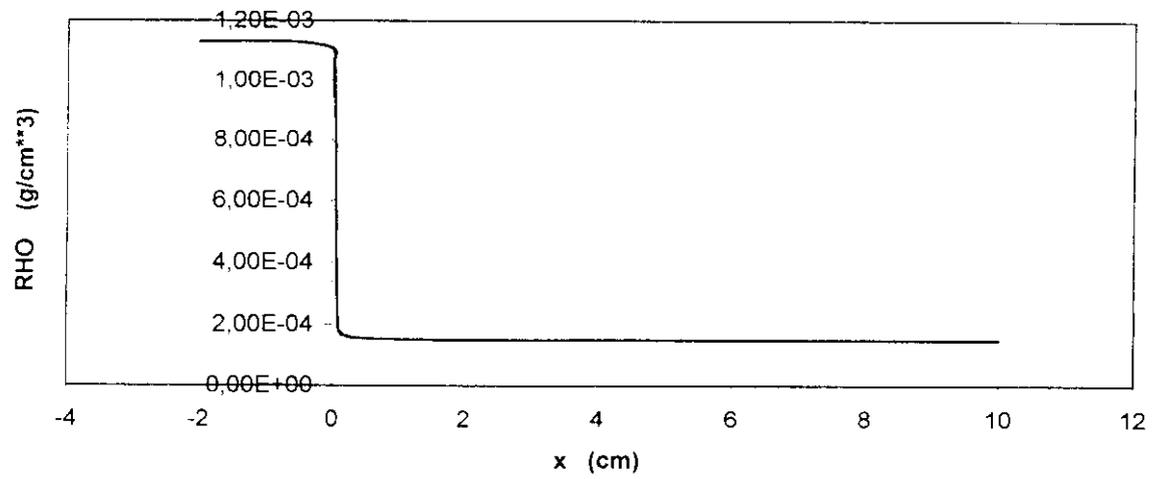


Figure V.2.3 : Profils de la Masse Volumique

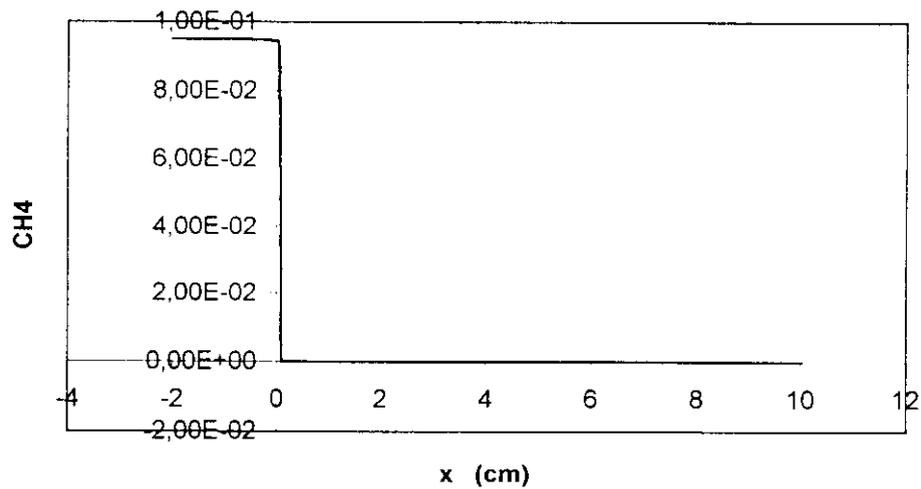


Figure V.2.4 : Profils de la Fraction Molaire de CH4

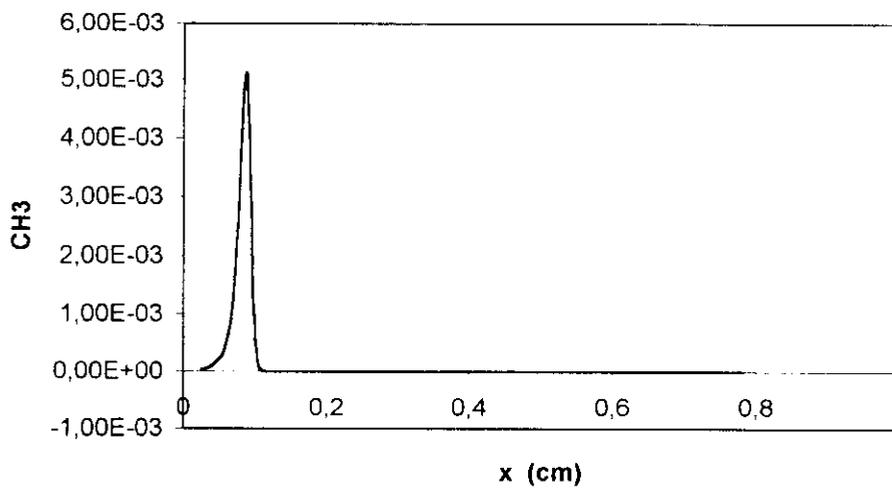
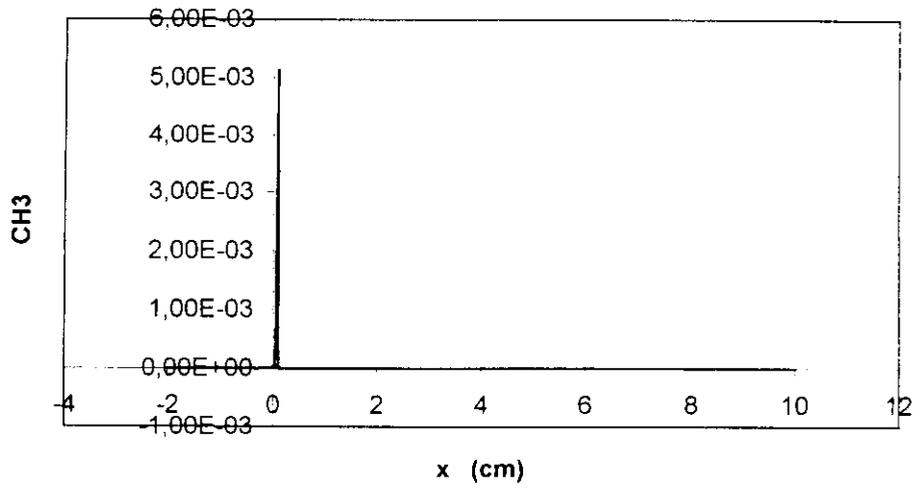


Figure V.2.5 : Profils de la Fraction Molaire de CH₃

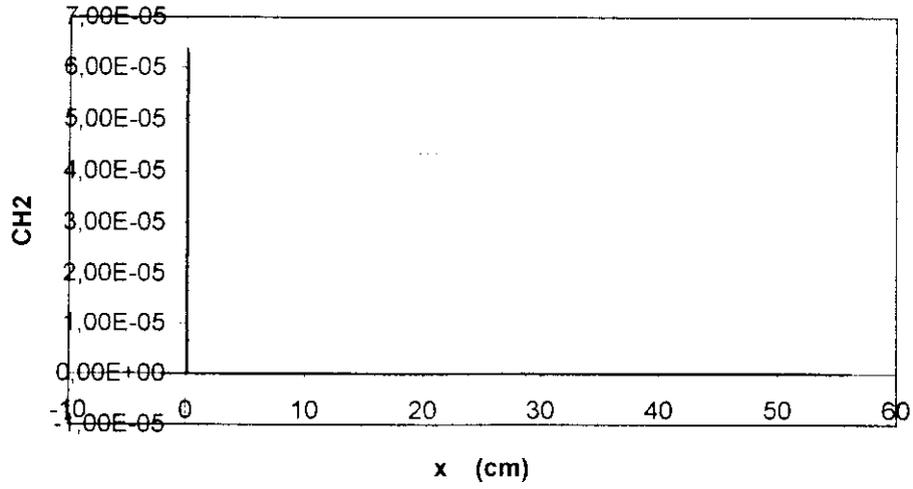


Figure V.2.6 : Profils de la Fraction Molaire de CH₂

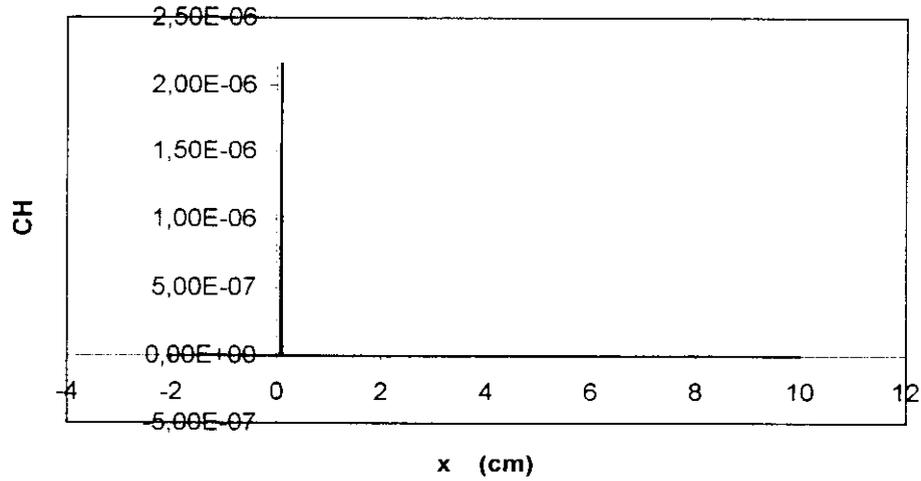


Figure V.2.7 : Profils de la Fraction Molaire de CH

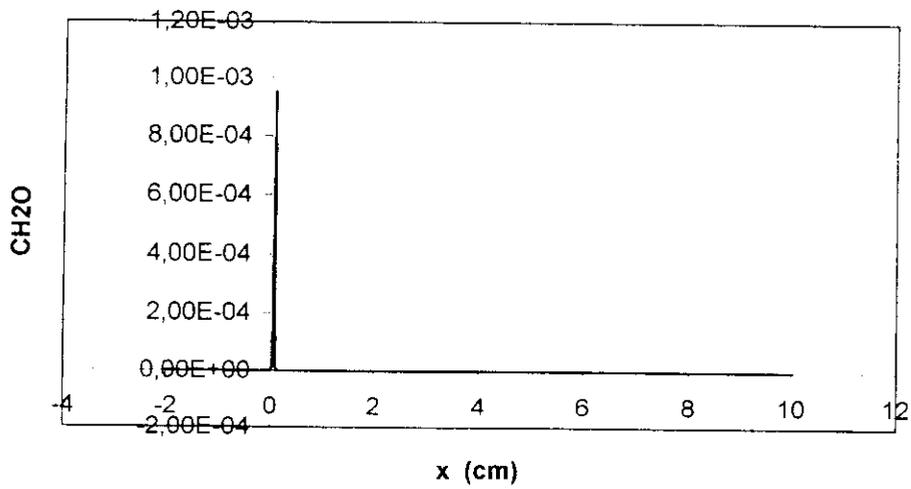


Figure V.2.8 : Profils de la Fraction Molaire de CH₂O

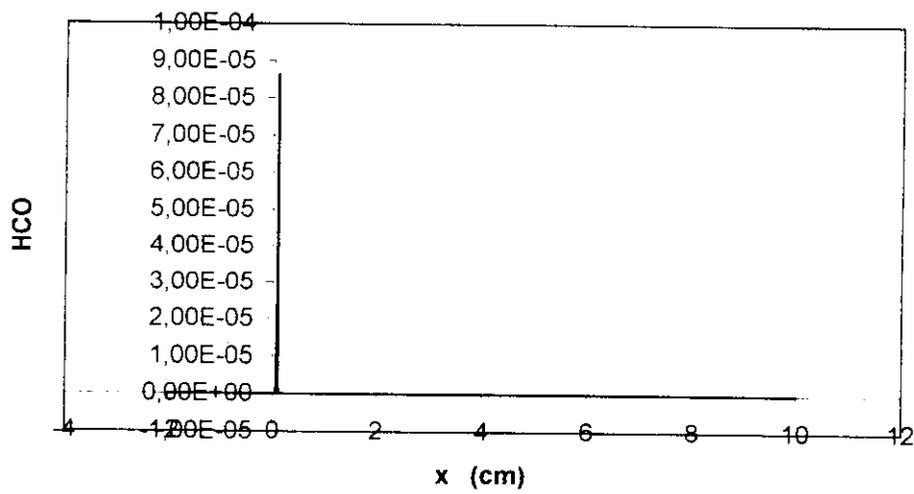


Figure V.2.9 : Profils de la Fraction Molaire de HCO

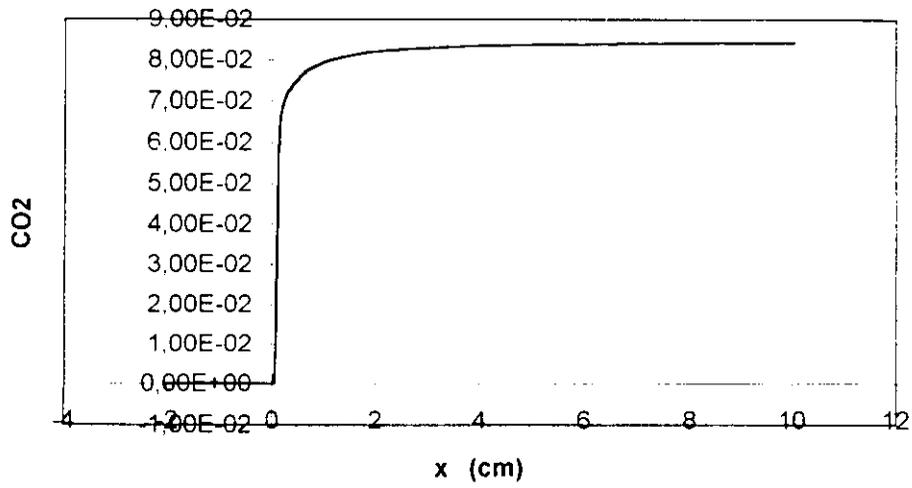


Figure V.2.10 : Profils de la Fraction Molaire de CO₂

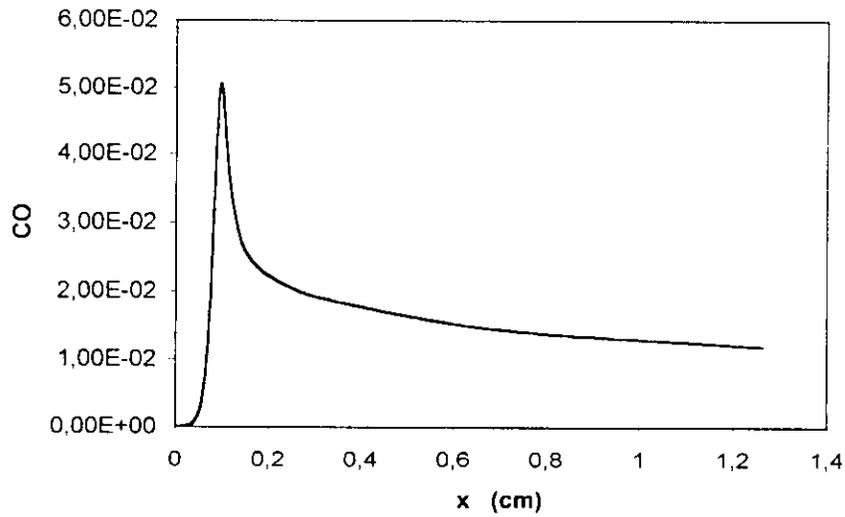
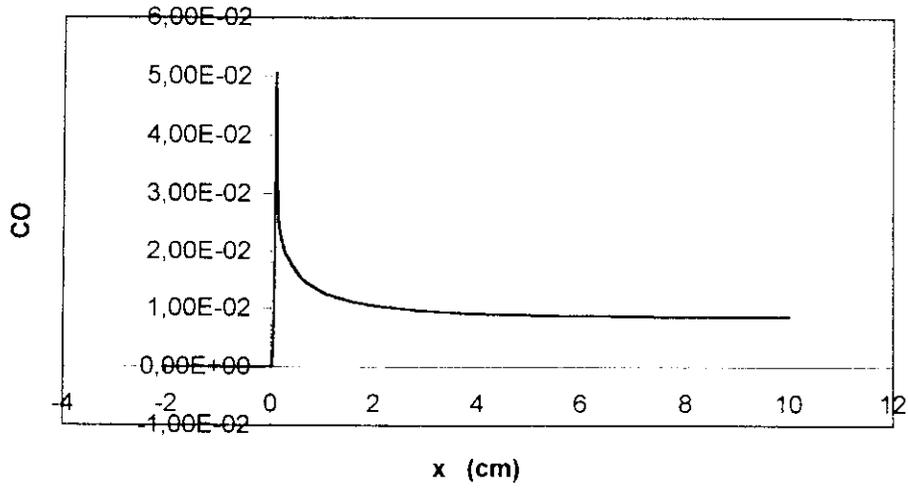


Figure V.2.11 : Profils de la Fraction Molaire de CO

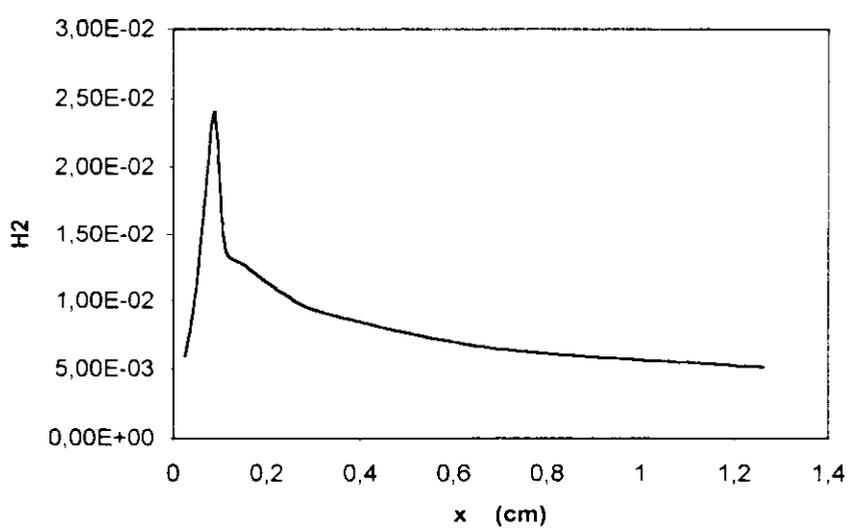
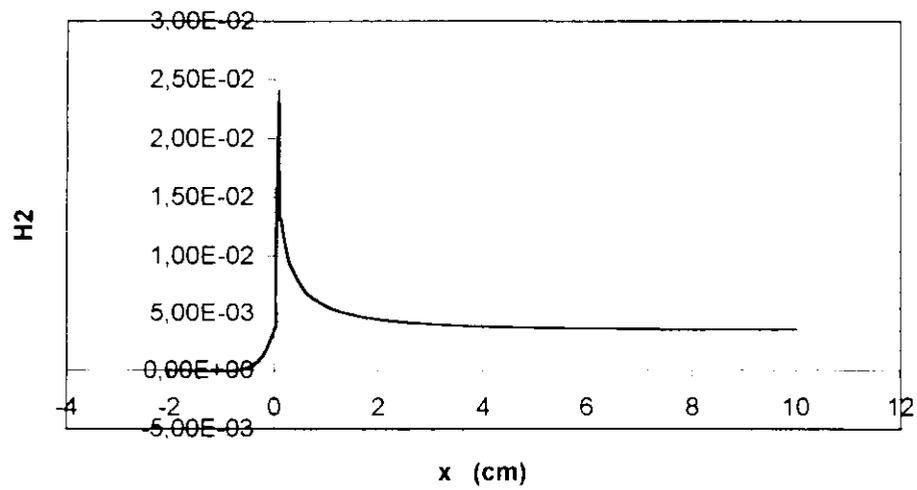


Figure V.2.12 : Profils de la Fraction Molaire de H₂

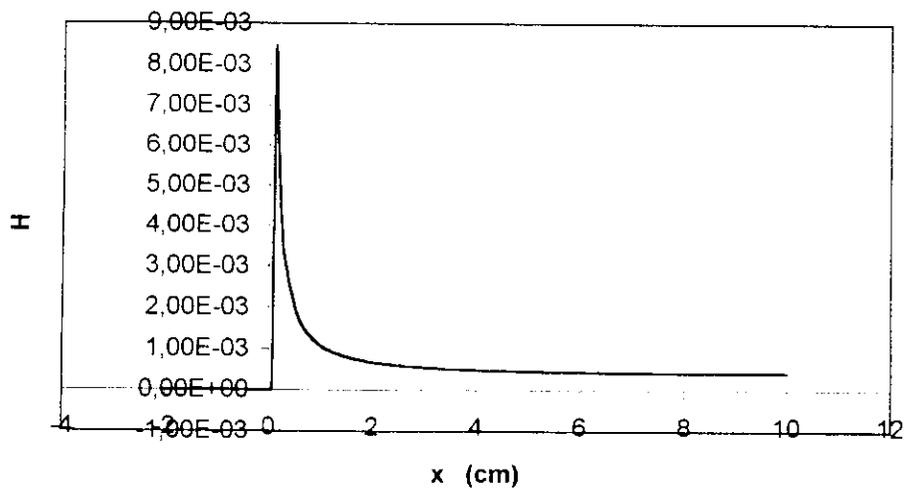


Figure V.2.13 : Profils de la Fraction Molaire de H

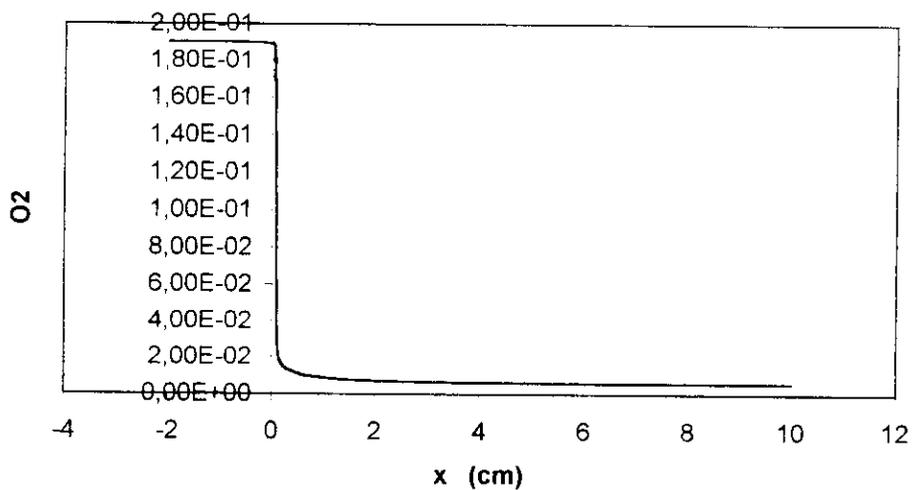


Figure V.2.14 : Profils de la Fraction Molaire de O2

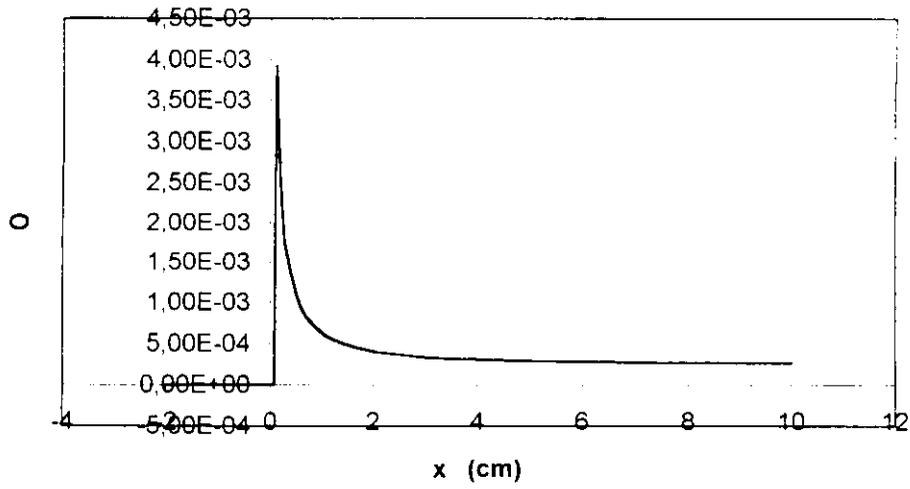


Figure V.2.15 : Profils de la Fraction Molaire de O

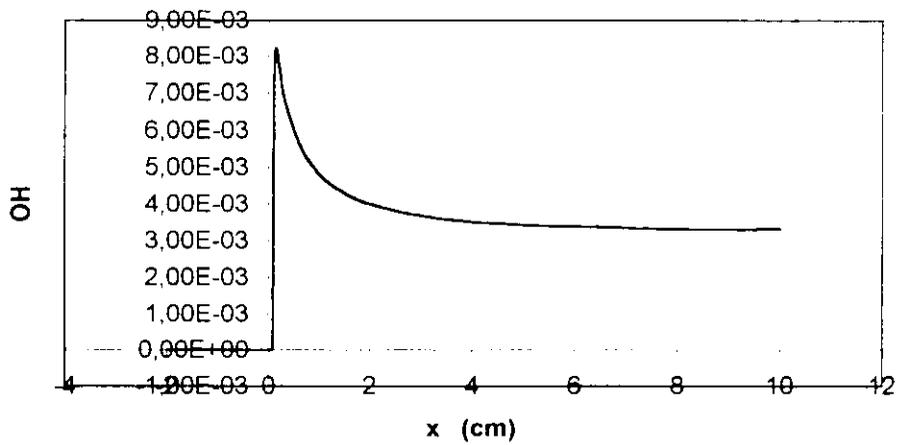


Figure V.2.16 : Profils de la Fraction Molaire de OH

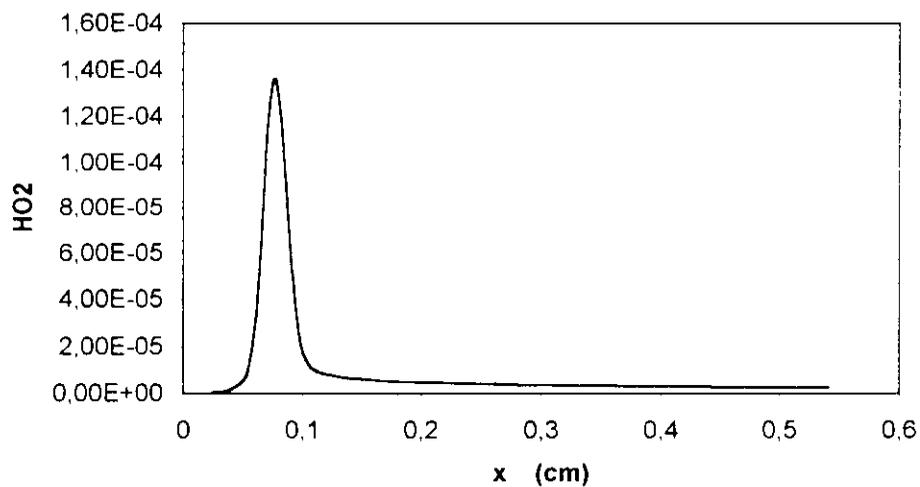
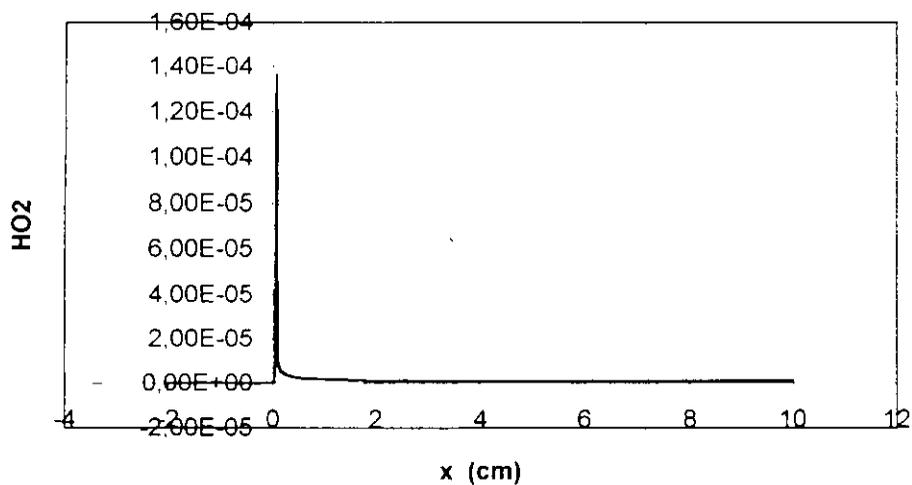


Figure V.2.17 : Profils de la Fraction Molaire de HO₂

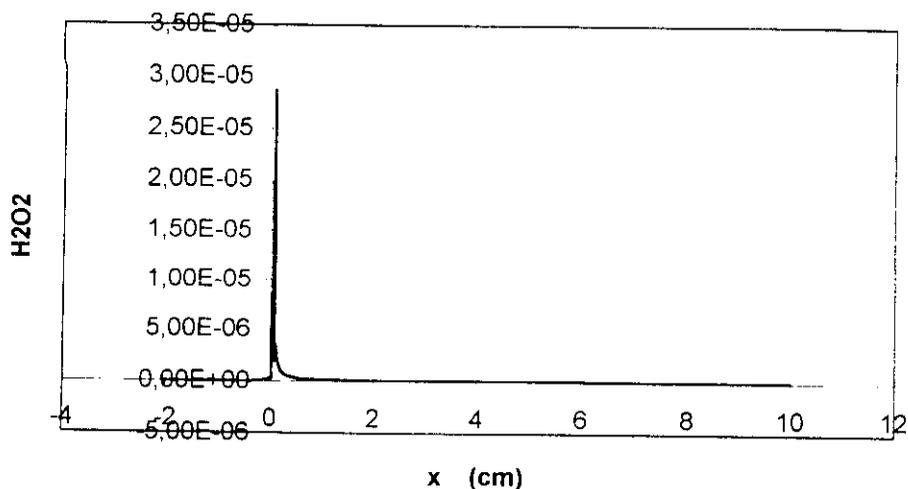


Figure V.2.18 : Profils de la Fraction Molaire de H₂O₂

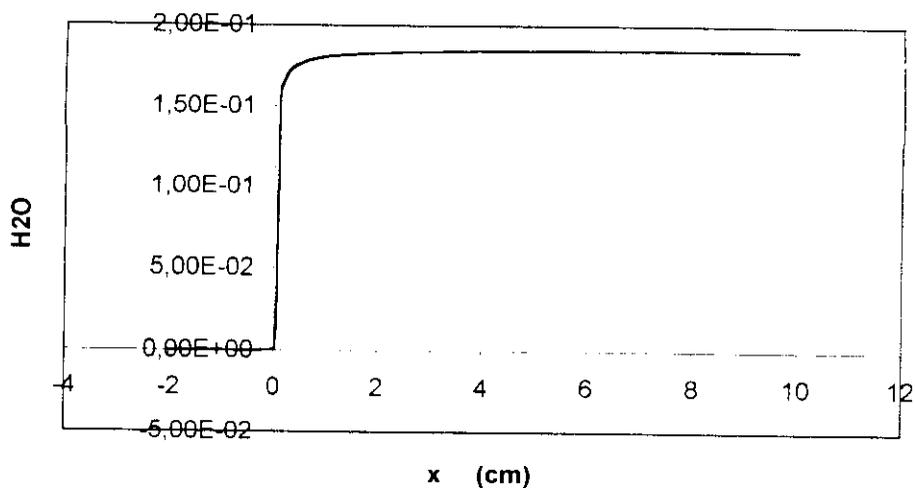


Figure V.2.19 : Profils de la Fraction Molaire de H₂O

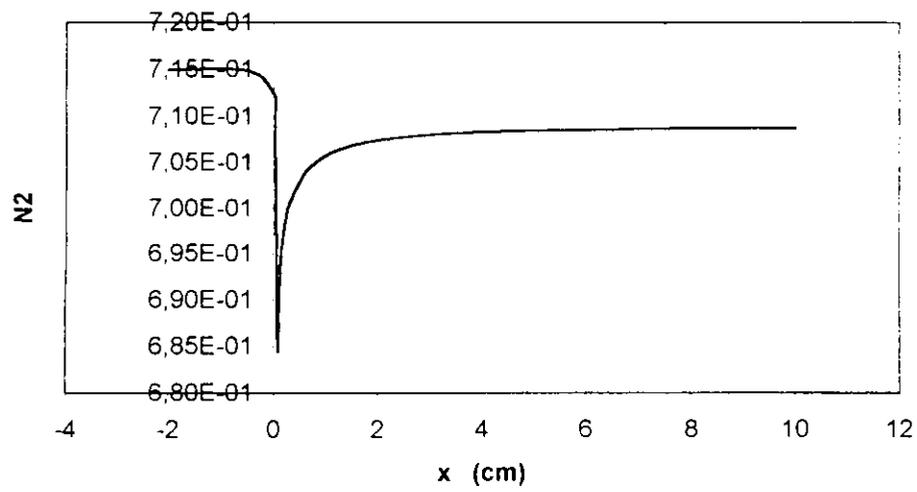


Figure V.2.20 : Profils de la Fraction Molaire de N₂

CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans un programme de développement du code CHEMKIN de Sandia laboratoire un code multi-espèces et multi-réactions, considérant la diffusion de toutes les espèces et une thermochimie dépendante de la température. La comparaison entre une chimie complexe et une chimie à une étape a été effectuée grâce à des simulations de flammes de méthane et d'Hydrogène laminaires, pré mélangées, mono dimensionnelles. Grâce à l'interprétation des résultats du code CHEMKIN en fonction de leurs schémas cinétique respectives. On est parvenu à plusieurs conclusions :

- . Le paquet de la simulation des flammes PREMIX se comporte de la même façon que les résultats pratiques et il vérifie les expressions asymptotiques.
- . Les résultats de la simulation ont été très satisfaisant pour les deux configurations de flammes laminaire pré mélangées.

Il est maintenant envisageable d'utiliser le code de calcul CHEMKIN pour le calcul des flammes en fonction de leurs richesses. Des schémas multi-étapes vont permettre la comparaisons et peut être la validation des résultats.

Bibliographie

- [1]. G. De Soete, Aspects fondamentaux de la phase gazeuse, TECHNIP édition, (1976).
- [2]. Emile Esposito, Température et composition des gaz brûlés, Technique d'ingénieur, A1610.
- [3]. M. Destriau, G. Dorthe, R. BEN-AIM, Cinétique et dynamique chimiques, TECHNIP édition, (1981).
- [4]. A. G. Gaydon, D.Sc., F.R.S., FLAMES, CHAMPAN & Hall édition, (1960).
- [5]. J.F. Griffiths and J.A. Barnard, Flame and combustion, CHAMPAN & Hall édition, (1995)
- [6]. R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin II: A fortran chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics, SAND89-8009B, (1991).
- [7]. R.J. Kee, J.F. Grعار, M.D. Smooke, J.A. Miller, A Fortran programme for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames, SAND85-8240B, (1985).
- [8]. Un programme fortran pour le modelage laminaire stable de flammes premelange uni-dimensionnelle, laboratoire SANDIA.
- [9]. Robert J. Kee, Graham Dixon-Lewis, Michael E. Coltrin, a fortran computer code package for the evaluation of, SAND86-8246, (1986).
- [10]. PREMIX, A Programm for modeling steady, laminar, one-dimensional permixed flames, PRE-036-1, (2000).

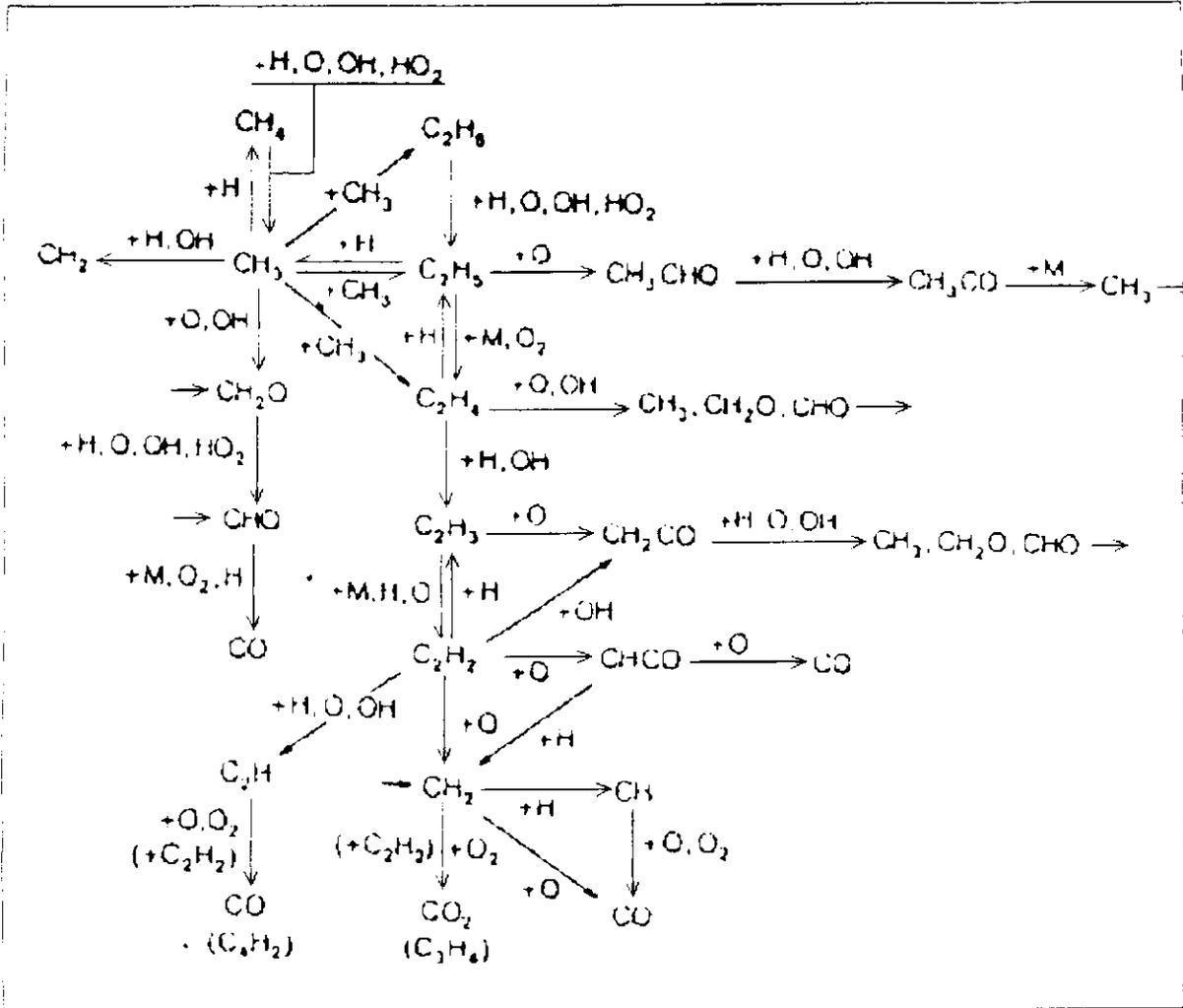


Figure A.I.4 - schéma de combustion stœchiométrique du méthane

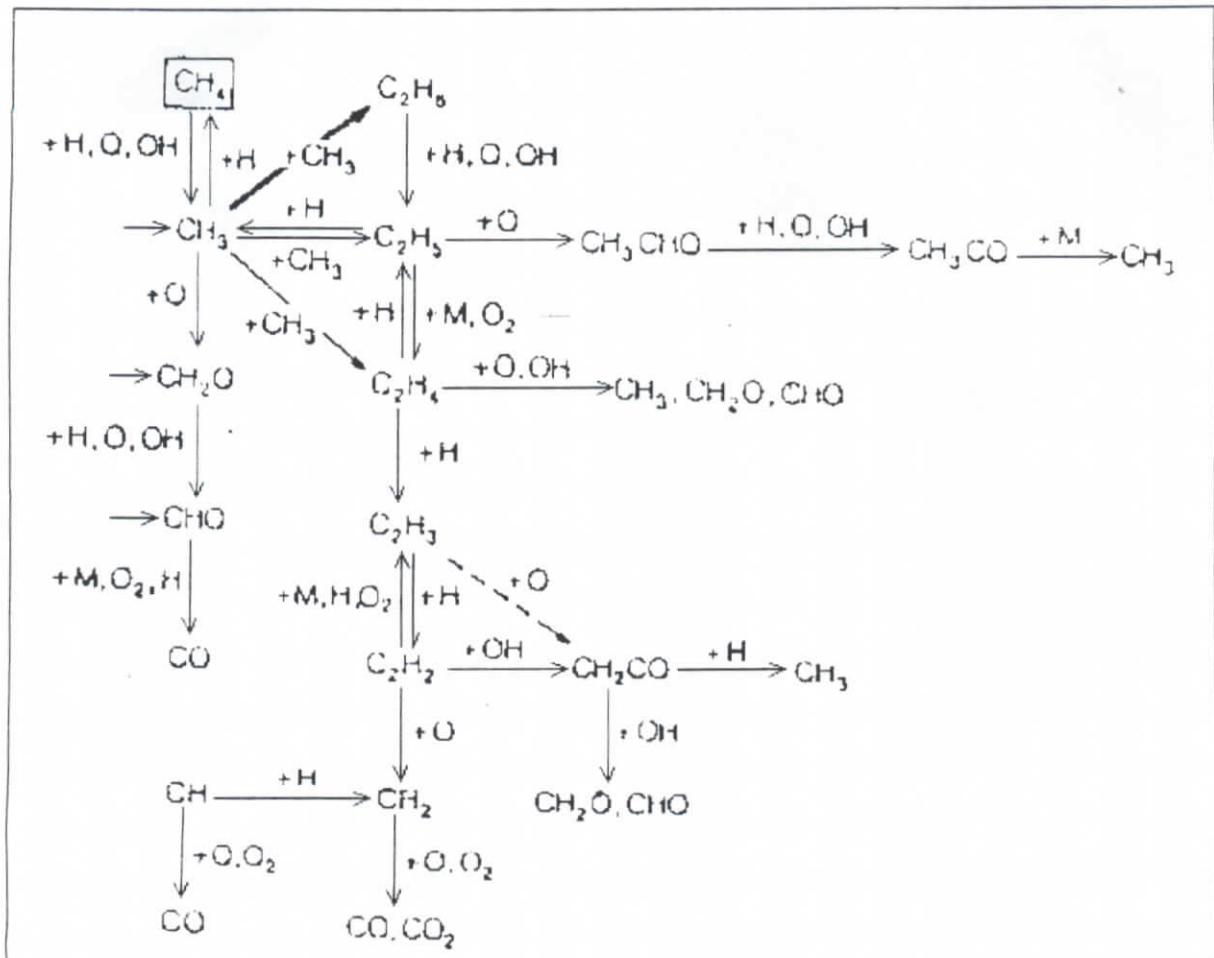


Figure A.I.5 Combustion pauvre du méthane à pression atmosphérique

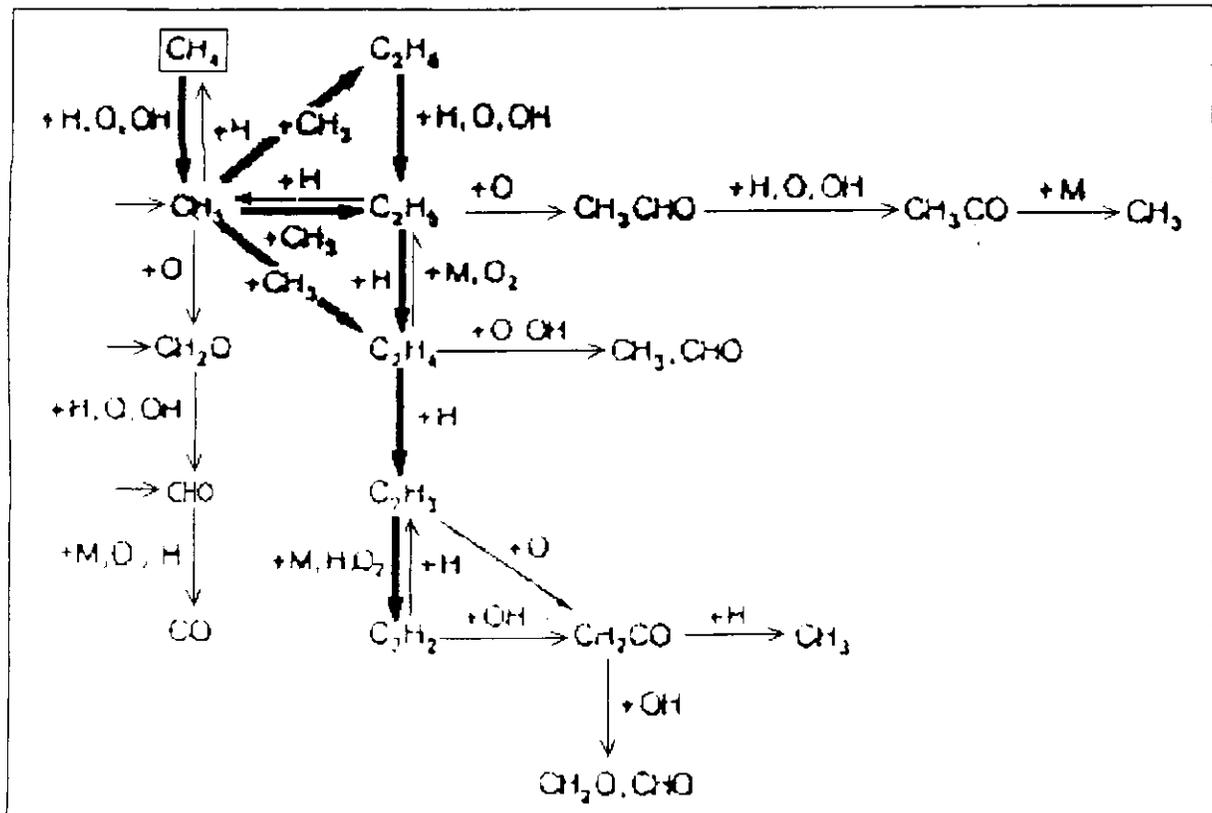


Figure A.I.6 Combustion riche du méthane à pression atmosphérique

1. Choix des variables

La formulation de tout problème demande un choix d'un ensemble de variables indépendantes mais il n'y a pas un choix toujours claire.

Dans le paquet CHEMKIN c'est à l'utilisateur de choisir entre la pression et la densité et entre la fraction massique, fraction molaire et concentration molaire.

$$\begin{pmatrix} P & T & Y_k \\ \rho & & X_k \\ & & [X_k] \end{pmatrix}$$

Les équations d'état

Pour un gaz parfait on a :

$$P = \frac{\rho RT}{W} \quad (\text{A.II.1})$$

[CKPY,CKPX,CKPC]

$$\rho = \frac{PW}{RT} \quad (\text{A.II.2})$$

[CKRHOY,CKRHOX,CKRHOC]

Le poids moléculaire doit être défini de trois manières différentes comme suit :

$$\bar{W} = \frac{1}{\sum_{k=1}^K Y_k / W_k} \quad (\text{A.II.3})$$

[CKMMWY]

$$\bar{W} = \sum_{k=1}^K X_k W_k \quad (\text{A.II.4})$$

[CKMMWX]

$$\bar{W} = \frac{\sum_{k=1}^K [X_k] W_k}{\sum_{k=1}^K [X_k]} \quad (\text{A.II.5})$$

[CKMMWC]

2. Conversion mole-masse

Il est plus convenu de présenter la composition des espèces dans les mélanges gazeux soit en fraction molaire, fraction massique des concentrations molaires.

De cette section on présente les formules de conversion entre ces trois chemins :

Fraction massique à fraction molaire

$$X_k = \frac{Y_k}{W_k \sum_{j=1}^K Y_j W_j} = \frac{Y_k \bar{W}}{W_k} \quad (\text{A.II.6})$$

[CKYTX]

Fraction massique à concentration molaire

$$[X_k] = \frac{P(Y_k W_k)}{RT \sum_{j=1}^K Y_j W_j} = \left(\frac{P \bar{W}}{RT} \right) \frac{Y_k}{W_k} \quad (\text{A.II.7})$$

[CKYTCP]

$$[X_k] = \rho \frac{Y_k}{W_k} \quad (\text{A.II.8})$$

[CKYTCR]

Fraction molaire à fraction massique

$$Y_k = \frac{X_k W_k}{\sum_{j=1}^K X_j W_j} = \frac{X_k \bar{W}_k}{\bar{W}} \quad (\text{A.II.9})$$

[CKXTY]

Fraction molaire à concentration molaire

$$[X_k] = X_k \frac{P}{RT} \quad (\text{A.II.10})$$

[CKXTCP]

$$[X_k] = X_k \frac{\rho}{\bar{W}} \quad (\text{A.II.11})$$

[CKXTCR]

Concentration molaire à fraction massique

$$Y_k = \frac{[X_k] W_k}{\sum_{j=1}^K [X_j] W_j} \quad (\text{A.II.12})$$

[CKCTY]

Concentration molaire à fraction molaire

$$X_k = \frac{[X_k]}{\sum_{j=1}^K [X_j]} \quad (\text{A.II.13})$$

[CKCTX]

3. Propriétés thermodynamiques (état standard)

On sait que $C_p^\circ = f(T)$ T : températures
on faisant un développement limité on a

$$f(t) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} T + \frac{f''(0)}{2!} T^2 + \dots + \frac{f^{(N-1)}(0)}{(N-1)!} T^{N-1}$$

en multipliant deux cotes par $\frac{1}{R}$ on aura

$$\frac{1}{R} C_p = \frac{b_1}{R} + \frac{b_2}{R} T + \frac{b_3}{R} T^2 + \dots + \frac{b_N}{R} T^{N-1}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{pk}^\circ}{R} = \sum_{n=1}^N a_{nk} T^{(n-1)} \quad (\text{A.II.14})$$

on sait aussi que $C_{pk}^\circ = \frac{dh_k^\circ}{dT}$

$$d'où \quad dh_k^\circ = C_{pk}^\circ dT \quad \Rightarrow \quad \int_0^{H_k^\circ} h_k^\circ = \int_0^T C_{pk}^\circ dT \quad \Rightarrow$$

$$H_k^\circ = \int_0^T C_{pk}^\circ dT \quad (\text{A.II.15})$$

on remplace (14) dans (15) on obtient

$$\frac{H_k^\circ}{R} = \int_0^T \sum_{n=1}^N a_{nk} T^{(n-1)} = \int_0^T (a_{1k} + a_{2k} T + a_{3k} T^2 + \dots + a_{Nk} T^{N-1}) dT$$

$$\frac{H_k^\circ}{R} = a_{1k} T + \frac{1}{2} a_{2k} T^2 + \frac{1}{3} a_{3k} T^3 + \dots + \frac{1}{N} a_{Nk} T^N + Cte$$

$$\Rightarrow \frac{H_k^\circ}{RT} = a_{1k} + \frac{1}{2} a_{2k} T + \frac{1}{3} a_{3k} T^2 + \dots + \frac{1}{N} a_{Nk} T^{N-1} + \frac{a_{N+1,k}}{T}$$

et on a

$$\frac{H_k^\circ}{RT} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{n} + \frac{a_{N+1,k}}{T} \quad (\text{A.II.16})$$

on a aussi $C_p = \frac{\partial h}{\partial T}$ et $\partial h = TdS + VdP$ $P = Cste$

$$C_p = \frac{TdS}{dT} \quad \Rightarrow \quad A = U_k - TS_k \quad \Rightarrow$$

$$S_k^\circ = \int_0^T \frac{C_{pk}^\circ}{T} dT \quad (\text{A.II.17})$$

en remplaçant (14) dans (17) on obtient

$$\frac{S_k^\circ}{R} = a_{1k} \ln T + \sum_{n=2}^N \frac{a_{nk} T^{(n-1)}}{(n-1)} + a_{N+2,k} \quad (\text{A.II.18})$$

en faisant les développements des équations (14), (16) et (18) on a

$$\frac{C_{pk}^{\circ}}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4 \quad (\text{A.II.19})$$

[CKCPOR]

$$\frac{H_k^{\circ}}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T} \quad (\text{A.II.20})$$

[CKHORT]

$$\frac{S_k^{\circ}}{R} = a_{1k} \ln T + a_{2k}T + \frac{a_{3k}}{2}T^2 + \frac{a_{4k}}{3}T^3 + \frac{a_{5k}}{4}T^4 + a_{7k} \quad (\text{A.II.21})$$

[CKSOR]

d'autres propriétés thermodynamiques sont données fonction de C_p , H et S .

La chaleur spécifique à volume constant

$$c_{pk} = \frac{C_{pk}^{\circ}}{W_k} \quad (\text{A.II.22})$$

[CKCVML]

l'énergie interne

$$U_k^{\circ} = H_k^{\circ} - RT \quad (\text{A.II.23})$$

[CKUML]

l'énergie libre

$$G_k^{\circ} = H_k^{\circ} - TS_k^{\circ} \quad (\text{A.II.24})$$

[CKGML]

l'énergie libre Helmholtz (état standard)

$$A_k^{\circ} = U_k^{\circ} - TS_k^{\circ} \quad (\text{A.II.25})$$

[CKAML]

Comme on travail plutôt avec des unités de masse, qu'avec des unité de mole donc on devise les différentes propriétés par la masse moléculaire.

On peut enlever «^o» pour les états standards de chaleur spécifique, énergie interne et enthalpie, parce que on a affaire a des gaz parfaits, et donc ils garderont les même valeurs

$$c_{pk} = \frac{C_{pk}}{W_k} \quad (\text{A.II.26})$$

[CKCPMS]

$$h_k = \frac{H_k}{W_k} \quad (\text{A.II.27})$$

[CKHMS]

$$s_k^\circ = \frac{S_k^\circ}{W_k} \quad (\text{A.II.28})$$

[CKSMS]

$$c_{v,k} = \frac{C_{v,k}}{W_k} \quad (\text{A.II.29})$$

[CKCVMS]

$$u_k = \frac{U_k}{W_k} \quad (\text{A.II.30})$$

[CKUMS]

$$g_k^\circ = \frac{G_k^\circ}{W_k} \quad (\text{A.II.31})$$

[CKGMS]

$$a_k^\circ = \frac{A_k^\circ}{W_k} \quad (\text{A.II.32})$$

[CKAMS]

on peut donner toutes les valeurs en fonction des fractions massiques ou molaires.

Les chaleur spécifique moyenne

$$\bar{C}_p = \sum_{k=1}^K C_{p,k} Y_k \quad (\text{A.II.33})$$

[CKCPBL]

$$\bar{c}_p = \sum_{k=1}^K c_{p,k} Y_k = \bar{C}_p / \bar{W} \quad (\text{A.II.34})$$

[CKCPBS]

$$\bar{C}_v = \sum_{k=1}^K C_{v,k} Y_k \quad (\text{A.II.35})$$

[CKCVBL]

$$\bar{c}_v = \sum_{k=1}^K c_{v,k} Y_k = \bar{C}_v / \bar{W} \quad (\text{A.II.36})$$

[CKCVBS]

l'Enthalpie

$$\bar{H} = \sum_{k=1}^K H_k X_k \quad (\text{A.II.37})$$

[CKHBML]

$$\bar{h} = \sum_{k=1}^K h_k Y_k = \bar{H} / \bar{W} \quad (\text{A.II.38})$$

[CKHBMS]

l'énergie interne

$$\bar{U} = \sum_{k=1}^K U_k X_k \quad (\text{A.II.39})$$

[CKUBML]

$$\bar{u} = \sum_{k=1}^K u_k Y_k = \bar{U}/\bar{W} \quad (\text{A.II.40})$$

[CKUBMS]

Pour l'entropie et les énergies libres Gibbs et Helmholtz l'état standard est différent de la valeur actuelle.

$$\text{Soit } \bar{S}_{T,P} = \bar{S}_T + (\Delta\bar{S})_{T,0.1 \rightarrow T,P}$$

avec \bar{S}_T : est l'entropie absolue a 0.1 MPa et à la température T ,alors que $(\Delta\bar{S})_{T,0.1 \rightarrow T,P}$ réfère au changement de l'entropie le long de l'isotherme T, lorsque la pression passe de 0.1 MPa à l'aide des relations des gaz parfaits on écrit :

$$\bar{S}_2 - \bar{S}_1 = -\bar{R}Ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{si P est en MPa} \Rightarrow (\Delta\bar{S})_{T,0.1 \rightarrow T,P} = -\bar{R}Ln \frac{P}{0,1}$$

$$\text{d'où } \bar{S}_{T,P} = \bar{S}_{T,0.1} - \bar{R}Ln \frac{P}{P_{atm}}$$

donc pour une espèce k qui a la fraction molaire X_k on a directement

$$S_k = S_k - RLn \left[X_k \left(\frac{P}{P_{atm}} \right) \right]$$

d'où

$$S_k = S_k^\circ - R \ln X_k - R \ln (P/P_{atm}) \quad (\text{A.II.41})$$

et de (41) on a

$$\bar{S} = \sum_{k=1}^K (S_k^\circ - R \ln X_k - R \ln (P/P_{atm})) X_k \quad (\text{A.II.42})$$

[CKSBML]

$$\bar{s} = \bar{S}/\bar{W} \quad (\text{A.II.43})$$

[CKSBMS]

de la même manière on obtient l'énergie libre Gibbs avec $G = H - TS$ on aura donc

$$\bar{G} = \sum_{k=1}^K \left[H_k - T (S_k^\circ - R \ln X_k - R \ln (P/P_{atm})) \right] X_k \quad (\text{A.II.44})$$

[CKGBML]

$$\bar{g} = \bar{G}/\bar{W} \quad (\text{A.II.45})$$

[CKGBMS]

et aussi pour Helmholtz $A = U - TS$

$$\bar{A} = \sum_{k=1}^K \left[U_k - T \left(S_k^{\circ} - R \ln X_k - R \ln (P/P_{atm}) \right) \right] X_k \quad (\text{A.II.46})$$

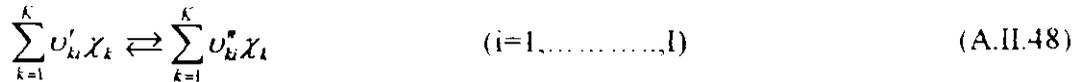
[CKABML]

$$\bar{a} = \bar{A} / W \quad (\text{A.II.47})$$

[CKABMS]

4. Expression des taux de réaction chimique

Soit i une réaction chimique comportant k espèces chimiques



avec ν_{ki} les coefficients stœchiométrique et ce sont des nombres (entiers)* et X_k est le symbole chimique de la $k^{ième}$ espèce.

(* normalement les coefficients stœchiométrique peuvent êtres des nombres réels mais comme en travail avec Chenkin, on doit travailler avec les opérations élémentaires).

le taux de production est définit comme suit :

$$\dot{\omega}_k = \frac{dn_k}{V dt}$$

on exprime le taux de production en fonction du taux de réaction

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I \nu_{ki} q_i \quad (k=1, \dots, K) \quad (\text{A.II.49})$$

[CKWYP, CKWYR, CKWXP, CKWXR, CKWC, CKCONT]

Avec $\nu_{ki} = (\nu''_{ki} - \nu'_{ki})$ (A.II.50)

[CKNU]

Et

$$q_i = k_f \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu'_{ki}} - k_r \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu''_{ki}} \quad (\text{A.II.51})$$

[CKQYP, CKQYR, CKQXP, CKQXR, CKQC, CKCONT]

$$k_f = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right) \quad (\text{A.II.52})$$

[CKABE]

avec A_i : facteur pré-exponentiel

β_i : l'exposant de température

E_i : l'énergie d'activation

A_i, β_i, E_i sont les paramètre d'Arrhenius

quand un troisième corps est exigé, la concentration de ce troisième corps doit apparaître dans l'expression du taux de réaction et on aura :

$$q_i = \left(\sum_{k=1}^K (\alpha_{ki}) [X_k] \right) \left(k_f \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_k^f} - k_r \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_k^r} \right) \quad (\text{A.II.58})$$

si toutes les espèces dans le mélange agissaient comme un troisième corps alors tout les $\alpha_{ki} = 1$ et on aura

$$[M] = \sum_{k=1}^K [X_k] = \frac{P}{RT} \quad (\text{A.II.59})$$

6. Formulations spéciales du taux de production

$$\dot{\omega}_k = \dot{C}_k - \dot{D}_k \quad (\text{A.II.60})$$

[CKCDYP, CKCDYR,
CKCDXP, CKCDXR, CKCDC]

$$\dot{C}_k = \sum_{j=1}^I v_{kj}^f k_{rj} \prod_{j=1}^K [X_j]^{v_j^f} + \sum_{j=1}^I v_{kj}^r k_{rj} \prod_{j=1}^K [X_j]^{v_j^r} \quad (\text{A.II.61})$$

$$\dot{D}_k = \sum_{j=1}^I v_{kj}^f k_{rj} \prod_{j=1}^K [X_j]^{v_j^f} + \sum_{j=1}^I v_{kj}^r k_{rj} \prod_{j=1}^K [X_j]^{v_j^r} \quad (\text{A.II.62})$$

$$[M] = \sum_{k=1}^K \alpha_{ki} [X_k]$$

$$\dot{\omega}_k = \dot{C}_k - \frac{[X_k]}{\tau_k} \quad (\text{A.II.63})$$

[CKCTYP, CKCTYR,
CKCTXP, CKCTXR, CKCTC]

$$\tau_k = \frac{[X_k]}{\dot{D}_k} \quad (\text{A.II.64})$$

$$\tau_k = \frac{[X_k]}{\dot{D}_k + \varepsilon} \quad (\text{A.II.65})$$

[CKCTYP, CKCTYR, CKCTXP,
CKCTXR, CKCTX]

on a aussi : $k_r = \frac{k_f}{k_c}$ (A.II.53)

Cependant K_c est donnée en terme de concentration alors que c'est plus facile de déterminer les propriétés thermodynamique a partir des pressions.

Pour un gaz parfait $PV = nRT \Rightarrow P_i V = n_i RT$
 $\Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT$
 $\Rightarrow P_i = [X_i] RT$ on a $k_p = \prod P_i^{j_i}$
 $\Rightarrow k_p = \prod ([X_i] RT)^{j_i} \quad RT = \text{Cste}$
 $\Rightarrow k_p = [RT]^{\sum j_i} \prod [X_i]^{j_i}$
 $\Rightarrow k_p = k_c [RT]^{\sum j_i}$
 $\Rightarrow k_c = k_p \left[\frac{1}{RT} \right]^{\sum j_i}$

comme le code CHEMKIN travail en unité atmosphérique $\Rightarrow P_0 = 1 \text{atm}$
 donc

$$K_c = K_p \left(\frac{P_{\text{atm}}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^K \nu_i} \quad (\text{A.II.54})$$

[CKEQYP, CKEQYR, CKEQYP,CKEQXR, CKEQC]

Et les constantes d'équilibre K_p sont obtenue par la relation

$$K_p = \exp \left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} \right) \quad (\text{A.II.55})$$

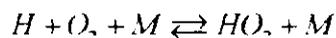
avec

$$\frac{\Delta S_i^\circ}{R} = \sum_{k=1}^K \nu_k \frac{S_k^\circ}{R} \quad (\text{A.II.56})$$

$$\frac{\Delta H_i^\circ}{RT} = \sum_{k=1}^K \nu_k \frac{H_k^\circ}{RT} \quad (\text{A.II.57})$$

5. Les réaction à trois corps :

Dans quelques réactions un « troisième corps » est exigé dans la réaction ,c'est souvent le cas dans les réactions de dissociation ou de recombinaison exemple :



1. L'INITIALISATION

SUBROUTINE CKINDX (ICKWRK, RCKWRK, MM, KK, II, NFIT)
 envoie un groupe d'indices qui définissent la dimension du particulier
 mécanisme de la réaction

SUBROUTINE CKINIT (LENIWK, LENRWK, LENCWK, LINC, LOUT, ICKWRK,
 RCKWRK, CKWRK)*
 Lit liant dossier et crée le rang du travail interne ICKWRK, RCKWRK, et CCKWRK.
 CKINIT doit être appelé avant tout autre sous-programme CHEMKIN. Les collections du
 travail doivent être rendues disponible comme entrée aux autres sous-programmes CHEMKIN

2. RENSEIGNEMENTS AU SUJET D'ÉLÉMENTS

SUBROUTINE CKAWT (ICKWRK, RCKWRK, AWT)
 Restitue le poids atomiques des éléments

SUBROUTINE CKCOMP (IST, TRAY, II, I)*
 Restitue l'index d'un élément d'une collection de chaîne de caractères de la référence
 qui correspond à une chaîne de caractères.

SUBROUTINE CKSYME (CCKWRK, LOUT, ENAME, KERR)*
 Restitue les chaînes de caractères des noms des éléments.

3. RENSEIGNEMENTS AU SUJET DES ESPÈCES

SUBROUTINE CKCHRG (ICKWRK, RCKWRK, KCHARG)
 Renvois les charges électroniques de l'espèce.

SUBROUTINE CKCOMP (IST, IRAY, II, I)
 Renvois l'index d'un élément de référence de chaîne de caractères
 Qui correspond à la même chaîne de caractères.

SUBROUTINE CKNCF (MDIM, ICKWRK, RCKWRK, NCF)
 Renvois la composition élémentaire de l'espèce.

SUBROUTINE CKPHAZ (ICKWRK, RCKWRK, KPHASE)
 Renvois un ensemble de messages qui indiquent les phases de l'espèce.

SUBROUTINE CKSYMS (CCKWRK, LOUT, KNAME, KERR)*
 Renvois les chaînes de caractère des noms de l'espèce.

4. RENSEIGNEMENTS AU SUJET DE RÉACTIONS:

SUBROUTINE CKABE (ICKWRK, RCKWRK, RA, RB, RE)
 Renvois les coefficients d'Arrhenius des réactions; voyez Eq. (A.II.52).

SUBROUTINE CKJTR (ICKWRK, RCKWRK, ITHB, IREV)
 Renvois un ensemble de messages qui indiquent si les réactions
 sont réversibles et si ils contiennent des troisièmes corps arbitraires.

SUBROUTINE CKNU (KDIM, ICKWRK, RCKWRK, NUKI)
 Renvois les coefficients stœchiométriques du mécanisme de la réaction.
 Voir Eq. (A.II.50).

SUBROUTINE CKRAEX (I, RCKWRK, RA)
 Renvois le coefficient Pré - Exponentiel de la 1^{ème} réaction,
 ou change sa valeur, selon le signe de I.

SUBROUTINE CKSYMR (I, ICKWRK, RCKWRK, CCKWRK, LT, ISTR, KERR)*
 Renvois une chaîne de caractères qui décrit la l^{ème} réaction,
 et la longueur effective de la chaîne de caractères.

SUBROUTINE CKTHB (KDIM, ICKWRK, RCKWRK, AKI)
 Renvois La matrice de coefficients du troisièmes corps rehausse;
 Voir Eq. (A.II.58).

SUBROUTINE CKWL (ICKWRK, RCKWRK, WL)
 Renvois un ensemble de messages qui fournissent les renseignements
 sur la longueur d'onde de radiation du photon.

5. CONSTANTES DES GAZ ET UNITÉS:

SUBROUTINE CKRP (ICKWRK, RCKWRK, RU, RUC, PA)

Renvois les constantes universelles du gaz

6. ÉQUATION D'ÉTAT:

SUBROUTINE CKMMWC (C, ICKWRK, RCKWRK, WTM)

Renvois le poids moléculaire moyen du mélange gazeux donné en concentrations molaires; voyez Eq. (A.II.5).

SUBROUTINE CKMMWX (X, ICKWRK, RCKWRK, WTM)

Renvois le poids moléculaire moyen du mélange gazeux donné en mole

SUBROUTINE CKMMWY (Y, ICKWRK, RCKWRK, WTM)

Renvois le poids moléculaire moyen du mélange gazeux donné en fractions de masse; voir Eq. (A.II.3).

SUBROUTINE CKPC (RHO, T, C, ICKWRK, RCKWRK, P)

Renvois la pression du mélange gazeux donnée en densité de masse, température et concentrations molaire; voir Eq. (A.II.2).

SUBROUTINE CKPX (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, P)

Renvois la pression du mélange gazeux donnée en densité de masse, température et fractions molaire voir Eq. (A.II.1).

SUBROUTINE CKPY (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, P)

Renvois la pression du mélange gazeux donné en densité de masse, température et fractions massique; voyez Eq. (A.II.1).

SUBROUTINE CKRHOC (P, T, C, ICKWRK, RCKWRK, RHO)

Renvois la densité de masse du mélange gazeux donnée en pressions, température et concentrations molaire; voyez Eq. (A.II.2).

SUBROUTINE CKRHOX (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, RHO)

Renvois la densité de masse du mélange gazeux donnée en pressions, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.2).

SUBROUTINE CKRHOY (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, RHO)

Renvois la densité de masse du mélange gazeux donnée en pressions, température et fractions massique; voyez Eq. (A.II.2).

7. LA CONVERSION MOLE - MASSE:

SUBROUTINE CKCTX (C, ICKWRK, RCKWRK, X)

Renvois les fractions molaire données en concentrations molaires; voir Eq. (A.II.13).

SUBROUTINE CKCTY (C, ICKWRK, RCKWRK, Y)

Renvois les fractions massique données en concentrations molaires; Voir Eq. (A.II.12).

SUBROUTINE CKXTCP (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, C)

Renvois les concentrations molaires données en pression, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.10).

SUBROUTINE CKXTCR (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, C)

Renvois les concentrations molaires données en densité de masse, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.11).

SUBROUTINE CKXTY (X, ICKWRK, RCKWRK, Y)

Renvois les fractions massique données en fractions molaire; voyez Eq. (A.II.9).

SUBROUTINE CKYTCP (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, C)

Renvois les concentrations molaires donnant la pression, température et fractions de masse; voyez Eq. (A.II.7).

SUBROUTINE CKYTCR (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, C)

Renvois les concentrations molaires données en densité de masse, température et fractions massique; see Eq. (A.II.8).

SUBROUTINE CKYTX (Y, ICKWRK, RCKWRK, X)
Renvois les fractions molaire données en fractions massique;
voyez Eq. (A.II.6).

8. LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES (NON DIMENSIONNEL):

SUBROUTINE CKATHM (NDIM1, NDIM2, ICKWRK, RCKWRK, MAXTP, NT, TMP, A)
Renvois les coefficients adaptés pour propriétés
thermodynamiques de l'espèce.

SUBROUTINE CKCPOR (T, ICKWRK, RCKWRK, CPOR)
Renvois les chaleurs spécifiques a dimensionnelle à pression constante;
voyez Eq. (A.II.19).

SUBROUTINE CKHORT (T, ICKWRK, RCKWRK, HORT)
Renvois les enthalpies a dimensionnelle; voyez Eq. (A.II.20).

SUBROUTINE CKSOR (T, ICKWRK, RCKWRK, SOR)
Renvois les entropies a dimensionnelle ; voyez Eq. (A.II.21).

9. LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES (UNITÉS DE MASSE):

SUBROUTINE CKAMS (T, ICKWRK, RCKWRK, AMS)
Renvois l'état standard Helmholtz énergies libres en
unités de masse; voyez Eq. (A.II.32).

SUBROUTINE CKCPMS (T, ICKWRK, RCKWRK, CPMS)
Renvois les chaleurs spécifiques à pression constante en
unités de masse; voyez Eq. (A.II.26).

SUBROUTINE CKCVMS (T, ICKWRK, RCKWRK, CVMS)
Renvois les chaleurs spécifiques à volume en unités de masse;
Voyez Eq. (A.II.29).

SUBROUTINE CKGMS (T, ICKWRK, RCKWRK, GMS)
Renvois l'état standard Gibbs énergies libres en unités
de masse; voyez Eq. (A.II.31).

SUBROUTINE CKHMS (T, ICKWRK, RCKWRK, HMS)
Renvois les enthalpies en unités de masse; voyez Eq. (A.II.27).

SUBROUTINE CKSMS (T, ICKWRK, RCKWRK, SMS)
Renvois les entropies à l'état standard en
unités de masse; voyez Eq. (A.II.28)

SUBROUTINE CKUMS (T, ICKWRK, RCKWRK, UMS)
Renvois les énergies internes en unités de masse;
voyez Eq. (A.II.30).

10. LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES (UNITÉS MOLAIRES):

SUBROUTINE CKAML (T, ICKWRK, RCKWRK, AML)
Renvois l'état standard Helmholtz énergies libres en unités molaires;
voyez Eq. (A.II.25).

SUBROUTINE CKCPML (T, ICKWRK, RCKWRK, CPML)
Renvois les chaleurs spécifiques à pression constante en unités molaires

SUBROUTINE CKCVML (T, ICKWRK, RCKWRK, CVML)
Renvois les chaleurs spécifiques à volume constant en
unités molaires; voyez Eq. (A.II.22).

SUBROUTINE CKGML (T, ICKWRK, RCKWRK, GML)
Renvois l'état standard Gibbs énergies libres en unités molaires;
Voyez Eq. (A.II.24).

SUBROUTINE CKHML (T, ICKWRK, RCKWRK, HML)
Renvois les enthalpies en unités molaires

SUBROUTINE CKSML (T, ICKWRK, RCKWRK, SML)
Renvois les entropies à l'état standardes en unités molaires

SUBROUTINE CKUML (T, ICKWRK, RCKWRK, UML)
Renvois les énergies internes en unités molaires; voyez Eq. (A.II.23).

11. LES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES MOYENNES (UNITÉS DE MASSE):

- SUBROUTINE CKABMS (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, ABMS)
Renvois l'énergie libre moyenne Helmholtz du mélange en unités de masse, donnée en pression, température et fractions massique; voyez Eq. (A.II.47).
- SUBROUTINE CKCPBS (T, Y, ICKWRK, RCKWRK, CPBMS)
Renvois la chaleur spécifique moyenne à pression constante; voyez Eq. (A.II.34).
- SUBROUTINE CKCVBS (T, Y, ICKWRK, RCKWRK, CVBMS)
Renvois la chaleur spécifique moyenne à volume constant en unités de masse; voyez Eq. (A.II.36).
- SUBROUTINE CKGBMS (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, GBMS)
Renvois l'énergie libre moyen Gibbs du mélange en unités de masse, donné en pression, température, et fractions massique; voyez Eq. (A.II.45).
- SUBROUTINE CKHBMS (T, Y, ICKWRK, RCKWRK, HBMS)
Renvois l'enthalpie moyen du mélange dans les unités de masse; voyez Eq. (A.II.38).
- SUBROUTINE CKSBMS (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, SBMS)
Renvois l'entropie moyenne du mélange en les unités de masse, donné en pression, température et fractions de masse; voyez Eq. (A.II.43).
- SUBROUTINE CKUBMS (T, Y, ICKWRK, RCKWRK, UBMS)
Renvois l'énergie interne moyenne du mélange en unités de masse; Voyez Eq. (A.II.40).

12. LA MOYENNE PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES (UNITÉS MOLAIRE):

- SUBROUTINE CKABML (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, ABML)
Renvois l'énergie libre moyenne Helmholtz du mélange en unités molaire donnée en pression, température, et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.46).
- SUBROUTINE CKCPBL (T, X, ICKWRK, RCKWRK, CPBML)
Renvois la chaleur spécifique moyenne à pression constante; voyez Eq. (A.II.33).
- SUBROUTINE CKCVBL (T, X, ICKWRK, RCKWRK, CVBML)
Renvois la chaleur spécifique moyenne à volume constant en unités molaires; voyez Eq. (A.II.35).
- SUBROUTINE CKGBML (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, GBML)
Renvois l'énergie libre moyenne Gibbs du mélange en unités molaire donnée en pression, température, et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.44).
- SUBROUTINE CKHBML (T, X, ICKWRK, RCKWRK, HBML)
Renvois l'enthalpie moyenne du mélange en unités molaires; voyez Eq. (A.II.37).
- SUBROUTINE CKSBML (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, SBML)
Renvois l'entropie moyenne du mélange en unités molaires, donné en pression, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.42).
- SUBROUTINE CKUBML (T, X, ICKWRK, RCKWRK, UBML)
Renvois l'énergie interne moyenne du mélange en unités molaires; voyez Eq. (A.II.39).

13. LES TAUX DE LA PRODUCTION CHIMIQUES:

- SUBROUTINE CKCDC (T, C, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, DDOT)
Renvois l'estimation molaire déformation et de destruction des espèces donnée en température et concentrations molaire; voyez Eq. (A.II.60).
- SUBROUTINE CKCDXP (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, DDOT)
Renvois l'estimation molaire déformation et de destruction des espèces donné en pression, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.60).

- SUBROUTINE CKCDXR (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, DDOT)
Renvois l'estimation molaire de formation et de destruction des espèces donnée en densité de masse, température et fractions molaire ; voyez Eq. (A.II.60).
- SUBROUTINE CKCDYR (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, DDOT)
Renvois l'estimation molaire de formation et de destruction des espèces donnée en densité de masse, température et fractions massique; voyez Eq. (A.II.60).
- SUBROUTINE CKCONT (K, Q, ICKWRK, RCKWRK, CIK)
Renvois les contributions des réactions à la production molaire estimée d'une espèce; voyez Eqs. (A.II.49) et (A.II.51).
- SUBROUTINE CKCTC (T, C, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, TAU)
Renvois l'estimation molaire de formation et le temps caractéristique de destruction des espèces donnés en température et concentrations molaire; voyez Eqs. (A.II.63) and (A.II.65).
- SUBROUTINE CKCTXP (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, TAU)
Renvois l'estimation molaire de formation et le temps caractéristique de destruction des espèces donnés en pression, température et fractions molaire ; voyez Eqs. (A.II.63) and (A.II.65).
- SUBROUTINE CKCTXR (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, TAU)
Renvois l'estimation molaire de formation et le temps caractéristique de destruction des espèces donnés en densité de masse, température et fractions molaire; voyez Eqs. (A.II.63) and (A.II.65).
- SUBROUTINE CKCTYP (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, TAU)
Renvois l'estimation molaire de formation et le temps caractéristique de destruction des espèces donnés en densité de masse, température et fractions massique; voyez Eqs. (A.II.63) and (A.II.65).
- SUBROUTINE CKCTYR (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, CDOT, TAU)
Renvois l'estimation molaire de formation et le temps caractéristique de destruction des espèces donnés en densité de masse, température et fractions massique; voyez Eqs. (A.II.63) and (A.II.65).
- SUBROUTINE CKWC (T, C, ICKWRK, RCKWRK, WDOT)
Renvois le taux de production molaire des espèces donné en température et concentrations molaire; voyez Eq. (A.II.49).
- SUBROUTINE CKWXP (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, WDOT)
Renvois le taux de production molaire des espèces donné en pression, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.49).
- SUBROUTINE CKWXR (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, WDOT)
Renvois le taux de production molaire des espèces donné en densité de masse, température et fractions molaire; voyez Eq. (A.II.49).
- SUBROUTINE CKWYP (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, WDOT)
Renvois le taux de production molaire des espèces donné en Pression, température et fractions massique; voyez Eq. (A.II.49).
- SUBROUTINE CKWYR (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, WDOT)
Renvois le taux de production molaire des espèces donné en densité de masse, température et fractions massique; voyez Eq. (A.II.49).

14. CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ET TAUX DE PROGRÉSSION VARIABLES:

- SUBROUTINE CKEQC (T, C, ICKWRK, RCKWRK, EQKC)
Renvois les constantes d'équilibre des réactions données en température et concentrations molaires; voyez Eq. (A.II.54).
- SUBROUTINE CKEQXP (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, EQKC)
Renvois les constantes d'équilibre pour les réactions données en pression, température et fractions molaires; voyez Eq. (A.II.54).
- SUBROUTINE CKEQXR (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, EQKC)
Renvois les constantes d'équilibre des réactions données en densité de masse, température et fractions molaires; voyez Eq. (A.II.54).
- SUBROUTINE CKEQYP (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, EQKC)
Renvois les constantes d'équilibre des réactions données en pression, température et fractions massiques; voyez Eq. (A.II.54).
- SUBROUTINE CKEQYR (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, EQKC)
Renvois les constantes d'équilibre des réactions données en densité de masse, température et fractions massiques; voyez Eq. (A.II.54).
- SUBROUTINE CKQC (T, C, ICKWRK, RCKWRK, Q)
Renvois le degré d'avancement des réactions donné en température et concentrations molaires; voyez Eqs. (A.II.51) et (A.II.58).
- SUBROUTINE CKQXP (P, T, X, ICKWRK, RCKWRK, Q)
Renvois le degré d'avancement des réactions donné en pression, température, et fractions molaires; voyez Eqs. (A.II.51) et (A.II.58).
- SUBROUTINE CKQXR (RHO, T, X, ICKWRK, RCKWRK, Q)
Renvois le degré d'avancement des réactions donné en densité de masse, température et fractions molaires; voyez Eqs. (A.II.51) et (A.II.58).
- SUBROUTINE CKQYP (P, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, Q)
Renvois le degré d'avancement des réactions donné en température et fractions massique; voyez Eqs. (A.II.51) et (A.II.58).
- SUBROUTINE CKQYR (RHO, T, Y, ICKWRK, RCKWRK, Q)
Renvois les taux de progrès pour les réactions donné en densité de masse, température et fractions massique; voyez Eqs. (A.II.51) et (A.II.58).

15. LES UTILITÉS :

SUBROUTINE CKCRAY (LINE, NN, KRAY, LOUT, NF, NRAY, KERR)

Ce sous-programme est appelé pour analyser une chaîne de caractères, LINE qui est composée de plusieurs sous-chaînes séparées par un espace. Chaque sous-chaîne dans LINE est comparée avec une collection de référence classée de chaînes de caractère, KRAY (*). Pour chaque sous-chaîne dans LINE qui est aussi une entrée dans KRAY (*), la place de l'index dans KRAY (*) est restituée dans la collection du nombre entier, NRAY (*). Il est attendu que chaque sous-chaîne dans LINE sera trouvée dans KRAY (*). Si une sous-chaîne n'est pas trouvée dans KRAY (*), un message d'erreur est rendu. Par exemple, après avoir lu une ligne de noms d'espèce, le sous-programme peut être appelé pour assigner l'index d'espèce CHEMKIN à la liste de noms d'espèce, comme est dans l'exemple suivant:

input: LINE = "OH N2 NO"
 KRAY(*) = "H2" "O2" "N2" "H" "O" "N" "OH" "H2O" "NO"
 NN = 9, the number of entries in KRAY(*)
 LOUT = 6, a logical unit number for diagnostic messages.

output: NRAY(*) = 7, 3, 9, the index numbers of the entries in KRAY(*) corresponding to the
 sunstrings in LINE
 NF = 3, the number of correspondences found.
 KERR = FALSE.

SUBROUTINE CKI2CH (NUM, STR, I, KERR)

Restitue la représentation de la chaîne de caractères par un entier et le poids effectif de la chaîne