

3/02
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique*

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Mécanique

*Thèse de fin d'études
Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur
d'état en Génie Mécanique*

THEME

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**ELABORATION D'UN PROGRAMME DE CALCUL DE
COMBUSTION D'UN HYDROCARBURE AVEC VALIDATION
EXPERIMENTALE DES RESULTATS**

Présenté par :

Mr. BENSALD RIADH IDIR

Proposé et dirigé par :

*Mrs. B. BENKOUSSAS
M. BENBRAIKA*

Membres du jury :

*Mrs. S. LARBI
H. BENNOUR
B. BENKOUSSAS
M. BENBRAIKA*

PROMOTION : JUIN 2002

E.N.P 10, Rue Hassen Badi – El Harrach – Alger

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes promoteurs Mr. BENKOUSSAS et Mr. BENBREIKA pour leur aide permanente et leurs judicieux conseils.

Mes remerciements s'adressent également au personnel de la bibliothèque qui m'ont permis par leur collaboration de mener à bien ce travail.

Enfin, je suis reconnaissant à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce modeste travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes parents,

Pour leur soutien et les conseils qui m'ont donné tout au long de mes études. Que cet ouvrage soit témoin de mon immense reconnaissance, mon grand respect et mon affection à leur égard.

Mon frère Amastane et ma sœur Rym,

Mes grands parents,

Mes amis, en particulier :

Adel, Lamine, Brahim, Amine, Lamine et Cousin,

Mes camarades et amis de la promotion 2002.

Résumé :

Ce travail a pour but l'étude et l'élaboration d'un programme informatique permettant le calcul de la température d'équilibre, la pression d'équilibre et la composition des produits de combustion à volume constant d'un hydrocarbure C_nH_m pour différentes conditions initiales, ainsi que la réalisation d'une série de test d'analyse de gaz d'échappement sur banc d'essai pour valider les résultats obtenus théoriquement via le programme de calcul.

Abstract :

The object of this work is to outline a computing program which displays equilibrium temperature, pressure and composition of the products resulting from a constant volume combustion process of a hydrocarbon air mixture at different prescribed initial conditions, and realizing tests of an engine exhaust gas analysis in order to validate results obtained theoretically through the computing program.

الملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة و إعداد برنامج يسمح بحساب درجة الحرارة، الضغط و نواتج احتراق الفحم الهيدروجينية C_nH_m ، بالإضافة إلى تحقيق سلسلة قياسات للغازات المتسربة لمحرك بغرض الإعلان عن صحة النتائج النظرية للبرنامج الحسوب.

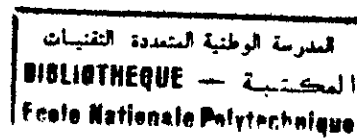
Mots Clefs: Combustion, Combustibles, Hydrocarbures, cinétique chimique.

Key words: Combustion, Combustibles, Hydrocarbons, chemical kinetic.

كلمات مفاتيح: احتراق ، محترقات ، الحركة الكماوية

CHAPITRE 0 : INTRODUCTION.....	4
CHAPITRE I : RAPPELS.....	4
I.1 RAPPEL DES GRANDEURS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE ...	4
I.1-1 Energie interne.....	4
I.1-2 Enthalpie.....	5
I.1-3 Entropie.....	6
I.1-4 Evolutions faisant intervenir des réactions chimiques.....	7
I.1-5 Loi des gaz parfaits.....	7
I.1-6 Enthalpie standard.....	8
I.1-6.a Enthalpie standard de formation.....	8
I.1-6.b Enthalpie de réaction.....	9
I.1-7 Notions de mélange homogène – propriétés molaires partielles.....	9
I.2 EQUILIBRE CHIMIQUE – EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....	10
I.2-1 Réactions équilibrées et constantes d'équilibre.....	10
I.2-2 Lois de déplacement d'équilibre	10
I.2-2.a Principe de Le Châtelier	10
I.2-2.b Influence de la température sur les constantes d'équilibre	11
I.2-2.c Influence de la pression totale sur les constantes d'équilibre	11
I.3 RAPPELS DE CINETIQUE DES GAZ	12
I.3-1 Rapidité des réactions chimiques	12
I.3-2 Réactions bimoléculaires	13
I.3-3 Réactions trimoléculaires	14
I.3-4 Réactions inverses	14
I.3-5 Réactions équilibrées	15
CHAPITRE II : ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COMBUSTION	16
II.1 GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES	16
II.1-1 Rappel de chimie des hydrocarbures	16
II.1-2 Classification générale des hydrocarbures	17
II.1-3 Formules chimiques et nomenclature	18
II.1-4 Propriétés physiques des hydrocarbures	21
II.1-5 Propriétés chimiques des hydrocarbures	22
II.2 THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE DE LA COMBUSTION	23
II.2-1 Aspects thermodynamiques de la combustion	23
II.2-2 Réactions stœchiométriques de combustion	26
II.2-3 Définition de la richesse	26
II.2-4 Pouvoir calorifique	27
II.3 NATURE ET COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	28
II.4 PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COMBUSTION.....	29
II.4-1 Caractéristiques générales	29
II.4-1.1 Combustion stœchiométrique.....	29
II.4-1.2 Combustion complète avec excès d'air (ou oxydante).....	30
II.4-1.3 Combustion incomplète avec excès d'air.....	30

II.4-1.4 Combustion incomplète en manque d'air.....	30
II.4-1.5 Combustion étagée	31
II.4-2 Oxydation lente et combustion vive.....	32
II.4-3 Auto-inflammation et propagation	33
II.4-4 Flamme de prémélange et de diffusion.....	33
II.5 ASPECTS CINETIQUE DE LA COMBUSTION.....	34
II.5-1 Mécanisme de la combustion	34
II.5-2 Description des réactions en chaîne	34
II.5-3 Réaction de combustion des hydrocarbures	37
II.6 CHIMILUMINESCENCE ET CHIMIONISATION.....	42
CHAPITRE III : MODELE MATHEMATIQUE ET RESOLUTION.....	43
III.1 PROBLEME POSE ET MISE EN EQUATION	43
III.2 MODELE MATHEMATIQUE ET RESOLUTION	48
III.3 STRUCTURE DU PROGRAMME DE RESOLUTION	52
III.4 ORGANIGRAMME	54
III.5 INTERFACE GRAPHIQUE ET AFFICHAGE DES RESULTATS	55
CHAPITRE IV : DESCRIPTION DU BANC D'ESSAI.....	56
IV.1 DESCRIPTIONS GENERALE DU BANC D'ESSAI	56
IV.2 DESCRIPTION DU MOTEUR THERMIQUE UTILISE	57
IV.3 ANALYSEUR DES GAZ D'ECHAPPEMENT	58
IV.3-1 Présentation de l'analyseur de gaz	58
IV.3-2 Description des fonctions de l'appareil	59
IV.3-3 Représentation de l'appareil et des éléments de commande	60
IV.4 MODE DE FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR DE GAZ	63
IV.5 PROCEDURE D'ANALYSE DES GAZ D'ECHAPPEMENT	64
IV.6 DESCRIPTION DE L'OSCILLOSCOPE	66
CHAPITRE V : RESULTATS, INTERPRETATION ET COMPARAISON.....	67
V.1 RESULTATS NUMERIQUES ET INTERPRETATION	67
V.1-1 Influence des paramètres initiaux sur la température d'équilibre.....	67
V.1-1.a Effet de la richesse	68
V.1-1.b Effet de la pression d'équilibre	68
V.1-1.c Effet de la température initiale	68
V.1-1.d Effet de la concentration en azote (N ₂)	69
V.1-2 Influence des différents paramètres sur la composition d'équilibre des produits de combustion	69
V.1-2.a Effet de la température initiale	70
V.1-2.b Effet de la pression d'équilibre	72
V.1-2.c Effet de la richesse	73
V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION	90
V.3 COMPARAISON	96
CONCLUSION	98
BIBLIOGRAPHIE, ANNEXES.	

Nomenclature

<u>Symboles</u>	<u>Définitions</u>	<u>Unités</u>
C_v	Chaleur massique à volume constant.	kcal/kmol.K
C_p	Chaleur massique à pression constante.	kcal/kmol.K
E_i	Energie interne des réactifs.	kcal
E_j	Energie interne des produits.	kcal
h_T°	Enthalpie à la température T .	kcal/kmol
F	Energie libre.	kcal/kmol.
G	Enthalpie libre.	kcal/kmol.
Δh_f°	Enthalpie molaire de formation à $T_0 = 298.16 K$.	kcal/kmol
K	Constante d'équilibre de la réaction chimique.	
$K_P(T)$	Constante d'équilibre de la réaction exprimée en fonction des pressions partielles.	
$K_X(T)$	Constante d'équilibre de la réaction exprimée en fonction des fractions molaires.	
P_e	Pression d'équilibre.	atm
P_i	Pression totale des réactifs.	atm
P_j	Pression totale des produits.	atm
p_i	Pression partielle du $i^{\text{ème}}$ réactif.	atm
p_j	Pression partielle du $j^{\text{ème}}$ produit.	atm
Q	Quantité de chaleur.	kcal
R	Constante des gaz parfaits.	kcal/kmol.K
S	Entropie.	kcal/kmol.K
T	Température.	K
T_e	Température d'équilibre.	K
T_i	Température initiale.	K
U_T	Energie interne totale à la température T .	kcal/kmol
V	volume.	m ³
W	Travail.	kcal
W, X, Y, Z	Nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote respectivement.	

X_A, X_B, X_C, X_D	fractions molaires des espèces majoritaires dans les produits de combustion (H_2, CO_2, H_2O, N_2).
α	Rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'oxygène.
β	Rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'hydrogène.
χ	Rapport du nombre d'atomes d'azote au nombre d'atomes d'oxygène.
ϕ	Richesse du mélange air/carburant.

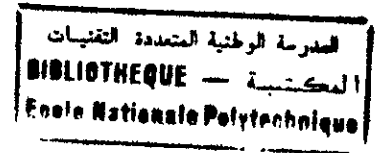


TABLE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
II.1	Représentation schématique des domaines d'auto-inflammation.	33
II.3	Schéma de l'évolution d'une réaction de combustion par chaînes ramifiée.	36
II.4	Schéma d'oxydation directe du méthane.	39
II.5	Schéma complet d'oxydation du méthane.	40
II.6	Combustion riche du méthane à pression constante.	41
II.7	Combustion pauvre du méthane à pression constante	60
IV.1	Vue de face de l'analyseur de gaz.	61
IV.2	Affichage numérique de l'appareil.	62
IV.3	Plan de raccordement de l'appareil.	63
IV.4	Vue de derrière de l'analyseur de gaz.	74
V.1.1	Variation de la température d'équilibre en	75
V.1.2	fonction de la richesse	76
V.1.3	(pour CH_4 , C_3H_8 et C_8H_{18}).	77
V.2.1	Variation des pressions et température d'équilibre (pour	78
V.2.2	C_3H_8 et C_8H_{18}).	
V.3.1	Variation de la température d'équilibre en fonction de la	79
V.3.2	teneur en azote (N_2).	
V.3.3		
V.4.1	Evolution de la température d'équilibre en fonction de la	80
V.4.2	température initiale (pour CH_4 , C_3H_8 et C_8H_{18}).	
V.4.3		
V.5.1	Variation des produits de combustion en fonction de la	81
V.5.2	pression d'équilibre (pour CH_4 , C_3H_8 et C_8H_{18}).	82
V.5.3		83
V.6.1	Variation des produits de combustion en fonction de la	84
V.6.2	température d'équilibre (pour CH_4 , C_3H_8 et C_8H_{18}).	85
V.6.3		86

V.7.1	Variation des produits de combustion en fonction de la richesse (pour CH ₄ , C ₃ H ₈ et C ₈ H ₁₈).	87
V.7.2	Evolution de la puissance effective du moteur en fonction de la vitesse de rotation.	88
V.7.3	Evolution du couple moteur en fonction de la vitesse de rotation.	89
V.8.1	Evolution de consommation spécifique du moteur en fonction de la vitesse de rotation.	92
V.8.2		93
V.8.3		
V.9.1	Courbes de comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.	96

TABLE DES TABLEAUX

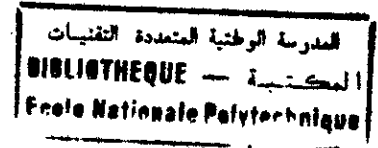


Tableau	Titre	Page
II.1	Classification des différentes familles d'hydrocarbures.	17
II.2	Valeurs des pouvoirs calorifiques de quelques carburants.	28
IV.1	Caractéristiques techniques du moteur.	58
V.1	Variation des constantes d'équilibre des réactions de dissociation en fonction de la température.	71
V.3.1	Résultats de mesure pour l'analyse des gaz	94
V.3.2	d'échappement.	95

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

INTRODUCTION

Les besoins énergétiques du monde actuel sont couverts, pour la part la plus importante, par la mise en œuvre du potentiel chimique des réserves en combustibles naturels (principalement houille et pétrole); la fraction provenant de l'exploitation de l'énergie hydraulique et nucléaire est relativement inférieure [1].

La conversion de l'énergie chimique dans la production des diverses formes d'énergie directement utilisable (énergie électrique, énergie mécanique, lumière, etc...) comporte encore à l'heure actuelle dans l'énorme majorité des cas, le passage par la production de chaleur assurée par la combustion vive du charbon ou des diverses fractions d'hydrocarbures extraits du pétrole brut. Si la production d'énergie par combustion est réalisée dans une large gamme d'applications et depuis fort longtemps, les connaissances dans ce domaine présentent encore quelques lacunes. Dans le domaine de la combustion, comme dans beaucoup d'autres, l'application a devancé l'étude des phénomènes fondamentaux; il est toutefois évident que la connaissance de ces derniers est une condition indispensable à toute optimisation ultérieure des procédés industriels. Or, cette optimisation est exigée, non seulement pour des raisons économiques dans le souci d'exploiter au maximum les réserves non inépuisables des combustibles, mais encore pour des raisons dont on ne se préoccupait guère il y a quelques dizaines d'années et dont l'importance est vitale. On citera par exemple le problème de la pollution de l'air par les produits de la combustion et, à cet égard, il est raisonnable d'espérer que toute amélioration de la combustion dans les moteurs à explosion diminuera les teneurs dangereusement élevées d'hydrocarbures imbrûlés et d'oxyde de carbone dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles.

Tels qu'ils se trouvent dans les applications industrielles, les phénomènes de la combustion relèvent en règle générale de plusieurs disciplines scientifiques différentes parmi lesquelles viennent en ordre principal la chimie, la thermodynamique et l'aérodynamique des fluides. C'est l'existence de cette connexion interdisciplinaire qui nécessite l'emploi de méthodes spéciales dans l'étude fondamentale de la combustion et qui donne à cette étude son caractère aérothermochimique bien particulier [1].

Après de longues années d'études, de recherches dans ces différentes disciplines et d'observation des phénomènes et des processus naturels de combustion, l'homme a su s'en inspirer pour créer de nouveaux concepts simples et pratiques basés sur cette réaction, et qui ont

pour but la production d'énergie que ce soit pour des tâches domestiques telles que le chauffage et les fours de cuisine ou encore pour le transport tels que les moteurs thermiques (à combustion interne, turboréacteur...etc.) ou encore sur une échelle plus importante dans le domaine de l'industrie et de production d'énergie (centrales électriques, turbine à gaz...etc.).

C'est dans cet esprit de développement et d'amélioration des concepts mis au point que l'étude tant théorique qu'expérimentale des phénomènes de combustion a subi durant les vingt dernières années un grand développement et une rapide évolution. Durant cette période l'intérêt des chercheurs a été soumis à de nombreuses sollicitations suscitées par des applications nouvelles et nombreuses telles que la propulsion par turboréacteur ou par fusée ou encore la création d'énergie mécanique par les moteurs thermiques.

Les problèmes relatifs à la combustion dans les moteurs à explosion, au chauffage et à la production d'énergie par les méthodes classiques, de même que les recherches sur la protection contre les dangers d'explosion d'incendie, furent seuls à justifier, jusqu'au vingt dernières années, les travaux de recherches poursuivis dans quelques laboratoires spécialisés. La multiplication des laboratoires intéressés et, parallèlement, des travaux publiés à laquelle on assiste actuellement a conduit à un rapide accroissement des données d'observation.

Par ailleurs, les notions relatives aux processus chimiques élémentaires ont été mieux précisées en même temps qu'ont été découvertes de nouvelles relations entre la réactivité et la structure de composés chimiques de plus en plus nombreux. D'autre part, on décèle dans de nombreux travaux actuels une tendance à relier les notions théoriques relatives aux phénomènes d'explosion et, plus particulièrement, à la propagation des déflagrations et des détonations, aux concepts classiques de cinétique chimique des réactions qui se passent dans la zone de réaction des ondes explosives [2]. La chimie reconquiert ainsi une place qu'elle n'aurait jamais dû perdre dans un domaine qui est typiquement le sien puisqu'il comprend un groupe important de transformations chimiques.

Sur le plan pratique, les perfectionnements techniques des méthodes expérimentales ont rendu possible une investigation plus poussée et plus fine des phénomènes. Signalons, par exemple, que l'électronique a reculé la limite du temps d'observation à une durée de l'ordre de la microseconde, que la spectrométrie de masse et la chromatographie ont rendu possible l'analyse des mélanges de grande complexité sur des échantillons très réduits. Par ailleurs l'expérimentation à l'échelle des engins modernes a permis des observations absolument exclues

avec les moyens ordinaires du laboratoire ; le contrôle des données et des interprétations en est devenu autant plus sévère. Le développement de la microélectronique a également ouvert des perspectives à l'introduction des calculs numériques et de l'informatique, ainsi la puissance des ordinateurs modernes et la généralisation de leur emploi ont définitivement éliminé les difficultés qui résultaient autrefois de la complexité de tels calculs.

L'évolution sur le plan théorique n'a évidemment pas été absente, mais on est obligé de constater un certain divorce entre les chercheurs suivant qu'ils se placent du point de vue expérimental ou théorique. Il est difficile de concilier les vues du spécialiste de l'aérothermodynamique et celle du cinéticien, mais un effort mérite d'être tenté en vue d'arriver à une meilleure interprétation synthétique d'un domaine aussi riche que celui de la combustion [2].

C'est justement le but recherché à travers ce travail réalisé. On essaiera de faire une comparaison entre les propriétés des produits de combustion obtenus théoriquement et les mêmes propriétés obtenues expérimentalement et d'analyser l'éventuel écart entre les deux séries de résultats.

Pour ce faire, le travail consiste dans un premier temps à faire une étude théorique de la combustion à volume constant d'un hydrocarbure (C_nH_m) afin mettre au point un modèle mathématique pour le calcul des paramètres d'équilibre de cette réaction (température, pression et fractions molaires des gaz brûlés) et cela en combinant les lois qui régissent la cinétique chimique de ce phénomène et celles de la thermodynamique qui découlent des bilans énergétiques de telles réactions. Par la suite, une série de tests sera réalisée sur un cas réel de combustion pour différentes conditions initiales et ce par le biais d'un banc d'essai d'un moteur thermique relié à un dispositif de mesure de pression et de température ainsi que d'un analyseur de gaz d'échappements, puis de comparer les résultats ainsi obtenus aux résultats théoriques.

Chapitre I

Rappels

I.1 RAPPEL DES GRANDEURS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE

I.1-1 Energie interne.

I.1-2 Enthalpie

I.1-3 Entropie

I.1-4 Evolutions faisant intervenir des réactions chimiques

I.1-5 Loi des gaz parfaits

I.1-6 Enthalpie standard

I.1-6.a Enthalpie standard de formation

I.1-6.b Enthalpie de réaction

I.1-7 Notions de mélange homogène – propriétés molaires partielles

I.2 EQUILIBRE CHIMIQUE – EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

I.2-1 Réactions équilibrées et constantes d'équilibre

I.2-2 Lois de déplacement d'équilibre

I.2-2.a Principe de Le Châtelier

I.2-2.b Influence de la température sur les constantes d'équilibre

I.2-2.c Influence de la pression totale sur les constantes d'équilibre

I.3 RAPPELS DE CINETIQUE DES GAZ

I.3-1 Rapidité des réactions chimiques

I.3-2 Réactions bimoléculaires

I.3-3 Réactions trimoléculaires

I.3-4 Réactions inverses

I.3-5 Réactions équilibrées

Dans cette étude, un certain nombre de notions et de grandeurs intervenant dans le domaine de la thermodynamique chimique seront utilisées pour décrire les phénomènes physico-chimiques liés à la combustion. A cet effet, nous présenterons au cours de ce chapitre un rappel de ces notions et de ces différentes grandeurs.

I.1. RAPPEL DES GRANDEURS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE

I.1.1 Energie interne :

Le premier principe de la thermodynamique stipule que lors d'une transformation cyclique subit par un système, la somme algébrique de l'intégrale de contour fermé de la chaleur et du travail est nulle [3]. Cette somme représente une fonction des variables d'état du système, appelée énergie interne du système (U). On écrit alors que :

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = \oint dU = \Delta U = 0 \quad (\text{I.1})$$

Lors d'une transformation de ce même système d'un état (A) à un état (B), l'énergie interne ne varie pas suivant le chemin emprunté par cette transformation.. Cette énergie dépend seulement des états initial et final du système. On écrit alors que :

$$\int_{A_1}^{B_1} \delta Q + \delta W = \int_{A_2}^{B_2} \delta Q + \delta W = \int_A^B dU \quad (\text{I.2})$$

I.1.1-a Evolution à volume constant (isochore)

Lors d'une évolution isochore, le système subit une transformation d'un état initial (A) à un état final (B) sans qu'il y ait changement de volume. Dans ce cas il n'y a pas échange de travail avec le milieu extérieur.

$$W = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = Q_v \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q_v \quad (\text{I.3})$$

On en conclut que la quantité de chaleur à volume constant échangé avec le milieu extérieur est égale à la variation de l'énergie interne et par conséquent ne dépend que des états initial et final.

La quantité de chaleur à volume constant peut dans ce cas être calculée moyennant la chaleur spécifique à volume constant. Pour une mole de la substance considérée, on aura :

$$\Delta U = Q_v = C_v \Delta T \quad (\text{I.4})$$

C_v : Chaleur spécifique à volume constant [kCal/mol.K].

I.1.1-b Evolution à pression constante (isobare)

Pour une évolution du système à pression constante, l'état initial et final correspondent à la même pression qui reste la même tout au long de la transformation. On écrit alors que :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p \quad (\text{I.5})$$

D'autre part :

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2 = P(V_1 - V_2)$$

Soit :

$$Q_p = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

On en conclue que la quantité de chaleur échangée à pression constante est égale à la variation de la quantité $U+PV$ qui correspond en thermodynamique à une variable d'état extensive qu'on va à présent définir. De même cette quantité de chaleur à pression constante peut s'écrire en fonction de la chaleur spécifique à pression constante.

$$\Delta U = Q_p = C_p \Delta T \quad (\text{I.6})$$

I.1.2 Enthalpie

L'analyse de certains types d'évolutions, fait souvent appel à des combinaisons de variables thermodynamiques, par conséquent, elles aussi sont des variables thermodynamiques. C'est le cas lors de transformations isobares définies ci-dessus, où l'on a obtenu le résultat suivant :

$$Q_p = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1) \quad (\text{I.7})$$

Dans ce cas particulier la chaleur échangée pendant l'évolution est exprimée en fonction de la variation de la quantité $(U + PV)$ entre les états initial et final. Etant donné que toutes ces données sont des variables thermodynamiques et des fonctions seulement de l'état du système, leur combinaison doit aussi avoir la même caractéristique. Par conséquent il est commode de définir une nouvelle variable d'état extensive appelée Enthalpie. Elle est définie comme suit :

$$H = U + PV \quad (I.8)$$

En utilisant cette dernière définition et en l'exprimant en fonction des chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante (C_p et C_v), on aboutit à la relation qui lie ces deux dernières quantités.

$$dH = dU + RdT \quad \Rightarrow \quad C_p dT = C_v dT + RdT$$

D'où :

$$C_p = C_v + R$$

I.1.3 Entropie

L'inégalité de Clausius, qui constitue un corollaire ou une conséquence du second principe, se présente comme suit :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (I.9)$$

Pour une transformation réversible non cyclique entre deux états A et B, cette inégalité reste vérifiée et ne dépend pas du chemin suivi, ce qui permet d'affirmer cette quantité correspond à une variable d'état appelée Entropie. On écrit alors que :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}} \quad \text{avec} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév}}$$

Conséquences :

- Lors d'une évolution réversible, l'entropie d'un système est conservée.
- L'entropie d'un système fermé adiabatique ne peut qu'augmenter.

- Les systèmes peuvent atteindre un état d'équilibre lorsque leur entropie est maximale.
- Plus l'irréversibilité d'un système est grande, plus la variation de son entropie est importante.

I.1.4 Evolutions faisant intervenir des réactions chimiques

Il est à remarquer que lors de réactions chimiques, les réactifs se trouvent souvent en équilibre de pression et de température avec le milieu ambiant avant que la réaction ne se produise, et qu'il en est de même pour les produits après la réaction. La réaction de combustion dans un moteur thermique est un exemple d'une telle évolution. Les réactions chimiques font souvent intervenir dans les bilans thermodynamiques les quantités ($U-TS$) et ($H-TS$) qui sont par définition des variables d'état définies comme suit.

L'énergie libre ou fonction d'Helmholtz : $F = U - TS$

L'enthalpie libre ou fonction de Gibbs : $G = F + PV = H - TS$

I.1.5 Loi des gaz parfaits

Le gaz parfait est défini comme étant un gaz qui obéit à l'équation d'état ci-dessous ; Cette équation a été définie à partir de simplifications apportées à l'équation du Viriel [1].

$$PV = nRT \quad (I.10)$$

avec :

P : Pression [Pa].

V : Volume [m^3].

n : nombre de moles de gaz.

R : Constante des gaz parfaits (= $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

T : température [K]

Pour un gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie ne sont fonction de la température. Ce qui permet de les exprimer en fonction des chaleurs spécifiques à volume et à pression constante.

$$dU = nC_v dT \quad \text{et} \quad dH = nC_p dT$$

I.1.6 Enthalpie standard

Avant d'exprimer la signification de l'enthalpie standard, il est important de bien spécifier du point de vue thermodynamique ce qu'est un état standard. L'état standard d'un corps correspond à son état pur pris aux conditions de référence de pression et de température d'une atmosphère (1 atm) et de 298,16 K (ou encore à 25°C et 0.1 MPa).

On définit deux types d'enthalpie standard : l'enthalpie standard de formation et l'enthalpie standard de réactions.

I.1.6-a Enthalpie standard de formation

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps pur dans un état physique donné, 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 simples qui le composent, pris également à l'état standard. Elle est symbolisée par Δh_f^0 . Par définition l'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle.

$$\Delta h_f^0(\text{CO}_2) = -393522 \text{ kJ/kmol} \quad \Delta h_f^0(\text{N}_2) = 0 \quad \Delta h_f^0(\text{C}_{\text{graphite}}) = 0$$

L'enthalpie d'un corps pur dans tout autre état que l'état de référence, serait obtenue par l'addition, d'une part de l'enthalpie de formation et, d'autre part, par le changement d'enthalpie entre l'état standard et l'état donné. Ainsi, l'enthalpie à une température et à une pression données, $\bar{h}_{T,P}$, est :

$$\bar{h}_{T,P} = (\Delta h_f^0)_{std.} + (\Delta h)_{std. \rightarrow T,P} \quad (\text{I.11})$$

I.1.6-b Enthalpie de réaction (Loi de Hess)

Lors des phénomènes de combustion, les réactions chimiques ayant lieu se déroulent à une très grande vitesse avec libération de chaleur, et éventuellement de rayonnements lumineux. Cette évolution et ce transfert d'énergie s'expliquent par le fait que l'enthalpie totale contenue dans les produits d'une combustion est inférieure à celle contenue dans les réactifs. La différence constitue l'énergie libérée durant la réaction de combustion, de telles réactions sont dites *exothermiques* et celles qui, au contraire, consomment de l'énergie sont dites *endothermiques*.

Ainsi, pour une réaction de combustion, ou plus généralement, pour une réaction chimique la différence d'enthalpie entre les produits et les réactifs constitue l'enthalpie de cette réaction. La loi de Hess permet de déterminer cette variation d'enthalpie.

$$(\Delta H_R^0)_{T_0} = \sum (\Delta h_f^0)_{\text{produits}} - \sum (\Delta h_f^0)_{\text{réactifs}} \quad (\text{I.12})$$

I.1.7 Notions de mélange homogène – propriétés molaires partielles

La description des mélanges fait appel aussi bien aux propriétés des substances compressibles simples qu'à la composition chimique des mélanges. Celle-ci peut être faite en termes des nombres de moles ou de Kg-masse des composants. Mais en pratique, on préfère exprimer la composition en terme de fractions molaires ou massiques normalisées, dont la somme est égale à un. Ainsi, pour un mélange de m gaz parfaits tel que n_i est le nombre de moles du gaz i , $i=1, m$ on écrit que :

Le nombre total de moles du mélange est :

$$n = \sum_{i=1, m} n_i \quad (\text{I.13})$$

Et la fraction molaire du gaz i dans le mélange est définie par :

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (\text{I.14})$$

La connaissance des fractions molaires de chaque phase du mélange permet de déterminer les propriétés molaires partielles de chaque fraction du mélange.

Pression partielle : $P_i = X_i \cdot P$

Energie interne, enthalpie et entropie partielles :

$$\bar{u}_i = X_i \cdot u \quad \bar{h}_i = X_i \cdot h \quad \text{et} \quad \bar{s}_i = X_i \cdot s$$

Enthalpie et énergie libre partielle $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = X_i \cdot G$

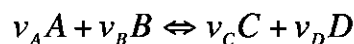
Cette dernière fraction permet de définir une loi essentielle de l'équilibre chimique c'est celle de *Gibbs-Duhem*.

$$\sum_{i=1,m} n_i \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \sum_{i=1,m} n_i \cdot d\bar{G}_i = 0 \quad (I.15)$$

I.2 EQUILIBRE CHIMIQUE – EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

I.2.1 Réactions équilibrées et constante d'équilibre

Considérons une réaction chimique homogène, c'est à dire associée à une seule phase, faisant intervenir quatre composants A,B,C et D. Ceux-ci sont en équilibre chimique à une pression et une température données. Cet équilibre peut être écrit sous la forme d'une équation chimique comme suit :



Où les symboles ν sont les coefficients stœchiométriques. Il existe une relation très bien définie entre ces coefficients stœchiométriques, cette relation fait intervenir une notion très importante de la cinétique chimique et des équilibres réactionnels, à savoir, la constante d'équilibre K_p .

$$K_p(T) = \exp \left[-\frac{\Delta G_T^o}{RT} \right] = \frac{[p_C]^c \cdot [p_D]^d}{[p_A]^a \cdot [p_B]^b} \quad (I.16)$$

I.2.2 Lois de déplacement d'équilibre

I.2.2.a Principe de Le Châtelier

Les facteurs pouvant influencer sur l'équilibre sont la température, la pression et la composition chimique. Selon le principe de Le Châtelier [4], une modification quelconque

d'un des facteurs de l'équilibre produit une variation de l'état d'équilibre dans un sens qui entraîne une variation en sens contraire du facteur modifié.

I.2.2-b. Influence de la température sur les constantes d'équilibre

L'étude de l'influence de la température est déterminée en dérivant la relation donnant la constante d'équilibre par rapport à la température.

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right) = \frac{\Delta G_T^\circ}{RT^2} = -\frac{1}{RT} \frac{d\Delta G_T^\circ}{dT}$$

On obtient l'équation de Van T'Hoff [3]

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (I.17)$$

cette dernière équation peut s'interpréter comme suit :

- Si $\Delta H > 0$ (réaction endothermique) la constante d'équilibre K_p croît avec la température, cela provoque le déplacement de l'équilibre vers la droite (\rightarrow). Plus K_p est grande plus il y a des produits formés au détriment des réactifs.
- Si $\Delta H < 0$ (réaction exothermique) la constante d'équilibre diminue si la température augmente, cela provoque un déplacement de l'équilibre vers la gauche (\leftarrow). Plus K_p est petite moins il y a de produits formés au détriment des réactifs.

I.2.2.c Influence de la pression totale sur l'équilibre chimique

De la même manière que pour la température, l'influence de la pression sur la constante d'équilibre est déterminée en dérivant l'expression de cette dernière. Pour cela on considère l'expression de K en fonction des fractions molaires.

$$K_{X(T,P)} = \frac{(X_C)^{\nu_C} (X_D)^{\nu_D}}{(X_A)^{\lambda_A} (X_B)^{\lambda_B}} = K_p \cdot P^{-\Delta n} \quad (I.18)$$

A température constante la dérivé de cette dernière expression par rapport à la pression s'écrit :

$$\frac{\delta \text{Log} K_X}{\delta P} = \frac{-\Delta n}{P}$$

Il apparaît que l'influence de la pression dépend du signe de Δn .

- Si $\Delta n < 0$, K_x sera une fonction croissante de la pression, c'est à dire que si P augmente la constante d'équilibre augmente.
- Si $\Delta n > 0$, K_x sera une fonction décroissante de la pression.

I.3 RAPPELS DE CINÉTIQUE DES GAZ

I.3.1 Rapidité des réactions

La rapidité des réactions dépend du nombre de chocs moléculaires par unité de temps et de volume. En milieu homogène, le nombre de chocs Z subit par une molécule pendant un temps Δt se calcule à partir de la relation suivante :

$$Z = \frac{u \Delta t}{l} \quad (I.19)$$

où u est la vitesse d'agitation des molécules qui s'exprime, suivant la théorie de la cinétique des gaz simplifiée par :

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (I.20)$$

et l est le libre parcourt moyen des molécules tel que :

$$l = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2} \quad (I.21)$$

Le nombre de collision par seconde est alors :

$$Z = 4 d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} n \Delta t \quad (I.22)$$

avec : d diamètre moyen de collision des molécules ($d \approx 3 \times 10^{-10}$ à 4×10^{-10} m pour H_2 , O_2 , et N_2)

n nombre de molécules par unité de volume.

M masse molaire ($M = 0.030$ kg pour O_2 et N_2 , espèces majoritaires en combustion).

R constante molaire des gaz ($R = 8,31441$ J.mol⁻¹.K⁻¹)

T température thermodynamique (K).

Si on considère à présent un mélange gazeux $A+B$ et A_1 une molécule de A , le nombre Z_{A_1} de chocs avec B pendant Δt sera :

$$Z_{A_1} = (d_A + d_B)^2 \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \frac{\pi RT}{2}} n_B \Delta t \quad (\text{I.23})$$

et le nombre de chocs Z_{AB} entre A et B devient :

$$Z_{AB} = n_A Z_{A_1} = C n_A n_B \sqrt{T} \Delta t$$

3.2 Réactions bimoléculaires

Ce sont des réactions du type :



Pour que les chocs entre les molécules soient efficaces, il est nécessaire de vaincre l'énergie de liaison des atomes constituant A et B . De ce fait, seuls les chocs d'énergie suffisante sont dits efficaces.

D'après la théorie des collisions, sont efficaces les chocs dont l'énergie cinétique relative E_k est supérieure à une énergie minimale donnée E dite énergie d'activation.

$$E_k \geq E$$

$$E_k = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \frac{u_n^2}{2} \quad (\text{I.25})$$

avec m_A et m_B masses des deux molécules,

u_n composante normale de la vitesse relative des deux molécules.

Le nombre de chocs efficaces Z_e se détermine comme suit :

$$Z_e = Z_{AB} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (\text{I.26})$$

L'énergie d'activation est déterminée expérimentalement et ses valeurs sont tabulées pour les différentes substances.

La vitesse W de la réaction entre A et B s'exprime conventionnellement comme le nombre de molécules de A ou de B (ou nombre de moles) ayant réagi par unité de temps et de volume.

$$W = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{Ze}{\Delta t}$$

D'où

$$W = C n_A n_B \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (I.27)$$

En pratique, le calcul de cette vitesse de réaction se fait moyennant des constantes et des facteurs expérimentaux et en fonction des concentrations des réactifs.

$$W = k(T)[A][B] \quad \text{et} \quad k(T) = f(T) \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$$

Avec $[A],[B]$ respectivement les concentrations molaires de A et de B [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$].

$k(T)$ constante de vitesse de réaction [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

$f(T)$ est appelé facteur de fréquence ou facteur préexponentiel, est donné comme pour l'énergie d'activation par l'expérience.

I.3.3 Réactions trimoléculaires

La collision triple qui est sensé avoir lieu lors d'une réaction trimoléculaire a une probabilité à peu près nulle. La réaction trimoléculaire résulte en fait de deux réactions bimoléculaires élémentaires successives et très rapprochées.

I.3.4 Réactions inverses

Ce sont des réactions du type :



Un grand nombre de réactions chimiques, en particulier celles qui régissent le phénomène de combustion, obéissent à une loi d'équilibre cinétique pour la quelle chaque réaction directe possède une réaction inverse qui tend à réaliser la recombinaison des produits de la réaction directe pour en obtenir les substances mises en jeu initialement. De

ce fait, l'état d'avancement de la réaction dépend en même temps de l'état d'avancement de la réaction directe et celui de la réaction inverse. La vitesse de réaction molaire globale correspond alors, à la différence entre la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse.

$$W = W_+ - W_- \quad (I.29)$$

I.3.5 Réactions équilibrées

L'équilibre chimique d'une réaction se traduit en cinétique par une vitesse de réaction globale nulle ou, plus explicitement, par un équilibre ou une égalité entre la vitesse de réaction directe et celle de la réaction inverse.

$$W_e = 0 \quad \Rightarrow \quad (W_+)_e = (W_-)_e$$

Chapitre II

Aspects physico-chimiques de la combustion

II.1 GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES

- II.1-1 Rappel de chimie des hydrocarbures
- II.1-2 Classification générale des hydrocarbures
- II.1-3 Formules chimiques et nomenclature
- II.1-4 Propriétés physiques des hydrocarbures
- II.1-5 Propriétés chimiques des hydrocarbures

II.2 Thermodynamique et chimie de la combustion

- II.2-1 Aspects thermodynamiques de la combustion
- II.2-2 Réactions stœchiométriques de combustion
- II.2-3 Définition de la richesse
- II.2-4 Pouvoir calorifique

II.3 NATURE ET COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

II.4 PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COMBUSTION

- II.4-1 Caractéristiques générales
 - II.4-1.1 Combustion stœchiométrique
 - II.4-1.2 Combustion complète avec excès d'air (ou oxydante)
 - II.4-1.3 Combustion incomplète avec excès d'air
 - II.4-1.4 Combustion incomplète en manque d'air
 - II.4-1.5 Combustion étagée
- II.4-2 Oxydation lente et combustion vive
- II.4-3 Auto-inflammation et propagation
- II.4-4 Flamme de prémélange et de diffusion

II.5 ASPECTS CINETIQUE DE LA COMBUSTION

- II.5-1 Mécanisme de la combustion
- II.5-2 Description des réactions en chaîne
- II.5-3 Réaction de combustion des hydrocarbures

II.6 Chimiluminescence et chimionisation

Vu que le travail à réaliser porte sur la combustion des hydrocarbures, il est donc important de présenter ce phénomène sous ses différents aspects théoriques, à savoir ses aspects thermodynamiques et physico-chimiques.

Mais avant cela, il a paru opportun de faire une brève présentation concernant les hydrocarbures, leur classification ainsi que quelques rappels sur leurs principales propriétés physico-chimiques.

II.1 GENERALITES SUR LES HYDROCARBURES

Le pétrole brut issu du raffinage contient essentiellement du carbone et de l'hydrogène, associés dans des composés chimiques appelés hydrocarbures. D'autres éléments comme le soufre, l'azote, l'oxygène et certains métaux existent également en faible concentration ou à l'état de traces dans les fractions pétrolières, surtout les plus lourdes.

Nous rappellerons au cours de cette section quelques notions de chimie des hydrocarbures, en présentant les règles usuelles de classification et de nomenclature, ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques. En fin quelques indications seront fournies sur la composition et les propriétés générales des hydrocarbures commerciaux.

II.1.1 Rappel de chimie des hydrocarbures

Dans ces composés, les atomes de carbone et d'hydrogène établissent entre eux des liaisons chimiques par mise en commun d'électrons. La liaison la plus simple correspond à l'association de deux électrons. Le carbone étant tétravalent et l'hydrogène monovalent, de ce fait chaque atome de carbone crée quatre liaisons avec les éléments voisins, carbone ou hydrogène, tandis que qu'un atome d'hydrogène est toujours rattaché à un carbone par une seule liaison. Les liaisons entre les atomes de carbone peuvent être simples, doubles ou triples et ceux en faisant intervenir respectivement deux, quatre ou six électrons. Les hydrocarbures sont répartis en un certain nombre de classes suivant les types de chaînes carbonées qui les constituent. Chaque classe présente des propriétés physiques et chimiques particulières. On présente ci-dessous ces différentes classes qui constituent la famille des hydrocarbures.

II.1.2 Classification générale des hydrocarbures

On distingue trois grandes familles d'hydrocarbures, présentées dans le tableau II.1 :

- **Les hydrocarbures saturés**, qui ne comporte que des liaisons carbone-carbone simples, ils se divisent en deux catégories :
 - Les paraffines ou alcanes à chaînes carbonées ouvertes ;
 - Les naphènes ou cyclanes dans lesquels les chaînes se ferment sur elles-mêmes pour former des cycles.

- **Les hydrocarbures insaturés** qui se répartissent en deux groupes distincts, selon qu'ils possèdent des liaisons doubles ou triples :
 - Les oléfines avec une ou plusieurs doubles liaisons appelées, dans la nomenclature officielle, alcènes ou cyclènes selon qu'elles se présentent sous forme de chaînes ou de cycles ;
 - Les acétyléniques ou alcynes caractérisés par l'existence d'au moins une triple liaison. Dans cette famille, les composés cycliques, que l'on appellerait cyclynes, sont très rares.

- **Les hydrocarbures aromatiques** qui contiennent un ou plusieurs cycles insaturés à six atomes de carbone du même type que celui qui constitue le carbone.

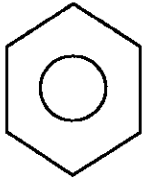
TYPE DE FAMILLE	DESIGNATION COURANTE	DESIGNATION OFFICIELLE	MOTIF STRUCTURAL	FORMULE GLOBALE
Hydrocarbures saturés	Paraffines	Alcanes	$\begin{array}{c} \quad \\ - C - C - \\ \quad \end{array}$	C_nH_{2n+2}
	Naphtènes	Cyclanes	Cycles à 3,4,5 ou 6 carbones	$C_nH_{2n}^*$
Hydrocarbures insaturés	Oléfines **	Alcènes	$\begin{array}{c} \quad \\ - C = C - \\ \quad \end{array}$	$C_nH_{2n}^{***}$
	Acétyléniques	Alcynes	$\begin{array}{c} \quad \\ - C \equiv C - \\ \quad \end{array}$	C_nH_{2n-2}
Hydrocarbures aromatiques	Aromatiques	—		$C_nH_{2n-6}^{****}$

Tableau II-1 Classification des différentes familles d'hydrocarbures

- * Formule valable uniquement pour les composés à un seul cycle.
- ** Les cyclooléfines, dioléfines et polyoléfines sont classés dans cette catégorie.
- *** Formule valable uniquement pour les monooléfines non cycliques.
- **** Formule valable uniquement pour les composés à un seul cycle benzénique à chaîne latérale saturée

II.1.3 Formules chimiques et nomenclatures

II.1.3.1 Paraffines ou alcanes

Ces hydrocarbures ont pour formule générale C_nH_{2n+2} . Ils peuvent être constitués :

- Soit de chaînes droites $C—C—C—C$
- Soit de chaînes ramifiées $C—C—C—C—C—C—C$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C \quad \quad \quad C$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C$

Ils sont appelés dans le premier cas paraffines normales (ou n-paraffines), dans le second cas isoparaffines. Deux hydrocarbures de même formule globale mais différents par le mode d'assemblage des chaînes carboniques sont dits « isomères » ; Ils peuvent présenter des caractéristiques physiques et chimiques très distinctes.

Pour désigner les hydrocarbures à chaîne droite à plus de quatre atomes de carbone, on utilise un préfixe numérique rappelant le nombre d'atomes de carbone (penta, hexa, déca...) et la terminaison « ane » indique l'appartenance au groupe des alcanes. Le nom ainsi obtenu est précédé du terme « normal- » ou de la lettre « n- » pour désigner une chaîne droite ou du terme « iso » pour désigner une chaîne ramifiée.

La chaîne principale est par définition la plus longue et porte le nom de l'hydrocarbure normal correspondant. Les chaînes latérales sont des groupes alkyles désignés par un terme – éthyl, propyl, butyl-

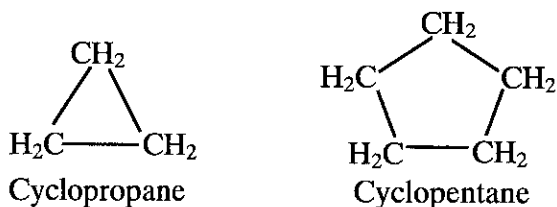
II.1.3.2 Naphtènes ou cyclanes

Dans ces structures cycliques, tout au moins qui ne comporte qu'un seul cycle, chaque atome de carbone est relié à deux hydrogènes et à deux carbonnes ; la formule globale est donc :



Les naphènes sont désignés par le préfixe « cyclo » suivi du nom de l'alcane à même nombre de carbone.

Par exemple :



On adopte généralement une représentation simplifiée en omettant les radicaux CH_2 de la représentation cyclique, ainsi les formes géométriques ci-dessus sans les CH_2 désignent respectivement le cyclopropane et le cyclopentane. Les naphènes peuvent évidemment comporter des chaînes alkyles greffés sur le cycle.

En fin, il existe des naphènes constitués de plusieurs cycles condensés. Le plus courant d'entre eux correspond à l'assemblage de deux cycles en C_6 . C'est la décaline de formule globale $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$.

II.1.3.3 Oléfines ou alcènes

Il convient, dans cette famille, de distinguer les produits qui ne contiennent qu'une double liaison (monooléfines) et ceux qui en portent plusieurs (polyoléfines).

a. Monooléfines

Ces produits présentent deux atomes d'hydrogène en moins que les hydrocarbures saturés correspondants. Leur formule générale est donc C_nH_{2n} pour les chaînes ouvertes (alcènes) et $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ pour les cycles (cyclènes). Ci dessous sont présentés deux exemples des oléfines les plus simples :

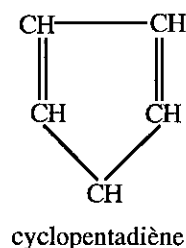


À partir de C_4 on emploie, pour désigner les oléfines, les mêmes règles que pour les paraffines en remplaçant la terminaison « ane » par « ène ».

b. Polyoléfines

Ces hydrocarbures se caractérisent par l'existence de plusieurs doubles liaisons sur la chaîne principale qui les compose. On leur associe les préfixes diène, triène, ...etc. selon le nombre de doubles liaisons, celles ci peuvent être voisines ou « alléniques » ou alors séparées par une simple liaison ou « conjuguées ».

Exemple :



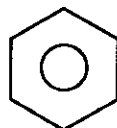
II.1.3.4 Acétyléniques

Ces hydrocarbures comportant une triple liaison ont pour formule générale : C_nH_{2n-2} . Ils sont désignés selon la nomenclature officielle, en utilisant la terminaison « yne » et en utilisant les mêmes règles générales que pour les familles précédentes.

Ces composés n'interviennent pratiquement pas dans la composition des carburants.

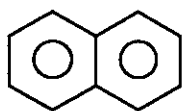
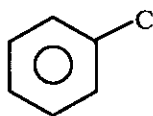
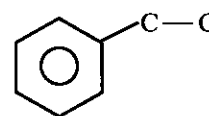
II.1.3.5 Aromatiques

Le premier terme de cette famille est le benzène, de structure cyclique et de formule générale C_6H_6 . Les produits de cette famille sont, pour la plus grande partie d'entre eux, des produits insaturés dont les électrons ne sont pas localisés. C'est pour cette raison qu'il n'existe pas de représentation graphique des éléments de cette famille. En pratique, pour rappeler la nature scientifique du noyau benzénique, on adopte alors, une représentation simplifiée.



Forme simplifiée du benzène

Il n'existe pas de règle précise de nomenclature pour désigner les hydrocarbures aromatiques, pour la plus part, ils portent un nom particulier consacré selon l'usage du produit comme pour le benzène. On présente ci-dessous quelque uns de ces hydrocarbures aromatiques.

Naphthalène $C_{10}H_8$ Toluène C_7H_8 Ethylbenzène C_8H_{10}

En fin, il existe un ensemble très complexe d'hydrocarbures aromatiques constitués de plusieurs noyaux assemblés selon les formes les plus diverses. Ces composés sont appelés polynucléaires aromatiques ou encore hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP). Ils sont très souvent présents dans les produits de combustions des carburants et ils contribuent de façon notable à la pollution atmosphérique.

II.1.4 Propriétés physiques des hydrocarbures

A la température ambiante, les paraffines ou alcanes sont gazeuses jusqu'à C_4 , liquides de C_4 à C_{16} et solides au-delà de C_{16} . Cependant, même pour les composés à longue chaîne, le point de fusion ne dépasse pas $100^\circ C$. Le point d'ébullition et la densité des liquides augmente régulièrement avec le nombre d'atome de carbone. L'existence de ramification sur la chaîne principale provoque une diminution des températures de fusion et d'ébullition ; à titre d'exemple le n-pentane atteint le point d'ébullition à $36^\circ C$, l'isopentane à $28^\circ C$ et le néopentane à $9,5^\circ C$.

Les paraffines présentent une faible densité, de l'ordre de 0,7. Elles sont insolubles dans l'eau mais solubles dans un certain nombre de produits organiques.

Pour un même nombre de carbone, le passage des paraffines aux naphènes tend à accroître la densité, les points de fusion et d'ébullition. Le cyclohexane bout à $81^\circ C$ et le n-hexane à $69^\circ C$; leur densité à $15^\circ C$ est respectivement de 0,778 et 0,659.

Les oléfines ou alcènes présentent, pour une forme donnée du squelette carboné, des propriétés physiques assez proches de celles des paraffines. L'instauration tend toutefois à diminuer un peu les températures d'ébullition et à accroître la densité. La solubilité dans l'eau et les alcools est encore bien faible mais très nettement supérieure à celle des alcanes.

La double liaison C=C possède une absorption caractéristique dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge. Cette particularité est très souvent utilisée comme moyen de détection analytique.

Les hydrocarbures aromatiques se caractérisent surtout par leur forte densité, supérieure à 0.87. La température d'ébullition des composés de cette famille d'hydrocarbures dépasse, pour la plus part, 100°C, à part le benzène dont la température d'ébullition est de 80°C. Les composés à plusieurs noyaux benzéniques présente une densité proche de 1 et sont fréquemment solides à la températures ambiante. Les HAP sont agglomérés dans les fumées et les particules émises par les gaz d'échappement.

La solubilité des aromatiques dans l'eau – bien qu'encore très faible- est meilleure que celle des autres hydrocarbures. Par ailleurs, ils présentent une bonne solubilité dans les alcools.

II.1.5 Propriétés chimiques des hydrocarbures

De façon générale les paraffines sont peu réactives c'est à dire qu'elles ne s'engagent pas aisément dans des transformations chimiques. Ceci provient du fait que, dans ces composés, les liaisons C — C et C — H sont fortes et difficiles à rompre. Ainsi l'énergie de liaison est de 19,9 kJ/mol pour C — C et varie entre 21 et 24 kJ/mol pour C — H. les paraffines ne pourront donc être attaquées que par des réactifs puissants et à température élevée.

Les naphène présentent des caractéristiques proches de celles des paraffines avec en plus la possibilité d'ouverture du cycle et une certaine tendance à la transformation en aromatiques.

Dans les oléfines, la double liaison est aisément transformable en liaison simple, avec un apport d'énergie limité, de l'ordre de 14 kJ/mol. Dans ces conditions, les atomes de carbone peuvent fixer, par leur valence rendue libre, des groupements fournis par le réactif. De ce fait, en raison même de sa réactivité, la double liaison constitue une zone vulnérable de la chaîne carbonée qui, dans certaines réactions – notamment l'oxydation – pourra se rompre à cet endroit.

Pour ce qui est des aromatiques, la structure particulière du noyau benzénique leur confère une grande stabilité chimique. La délocalisation des électrons entraîne en effet, par rapport à un système où n'interviendraient que des liaisons classiques, un surcroît d'énergie de formation de 8,6 kJ/mol. Cet écart est appelé « énergie de résonance ».

Les aromatiques ne se comportent donc pas comme des composés insaturés traditionnels et les réactions d'addition sur le cycle, certes possibles, sont néanmoins difficiles car elles font disparaître le caractère aromatique et la stabilisation correspondante. On explique de la même façon que le cycle ne se rompt pas facilement et résiste bien, en particulier, à l'action des oxydants. Les aromatiques se comportent donc fréquemment comme des systèmes saturés et conduiront plutôt à des réactions de substitution – remplacement d'un hydrogène par un élément ou un groupement provenant du réactif – soit sur le noyau, soit sur la chaîne latérale.

II.2 THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE DE LA COMBUSTION :

La combustion vive étant une suite de réactions chimiques élémentaires de type très particulier, il est bon d'en rappeler les aspects thermodynamiques et cinétiques.

Dans la majorité des cas, les applications de la combustion visent avant tout la transformation de l'énergie chimique des combustibles en chaleur ; éventuellement cette dernière subit une transformation ultérieure en une autre forme d'énergie. La quantité d'énergie chimique qui dans la combustion est transformée en rayonnement lumineux visible est relativement faible ; ce point sera traité plus loin dans le chapitre concernant la chimiluminescence, mais on peut signaler dès à présent qu'elle est liée à la formation de carbone-suie dans les flammes.

La quantité d'énergie calorifique libérée par la combustion peut être calculée à partir des données thermodynamiques qui seront présentés dans la première section de ce chapitre. Tout aussi importante est la connaissance de la vitesse et des mécanismes réactionnels qui permet en principe de comprendre et éventuellement d'influencer le processus de la combustion. La vitesse et les mécanismes réactionnels font l'objet de l'étude cinétique générale qui sera traitée lors du second volé de ce chapitre.

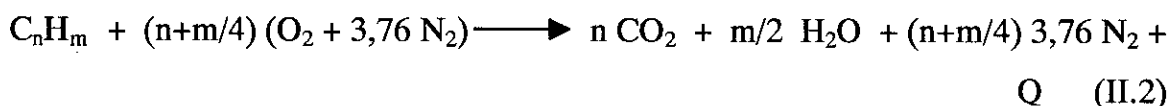
II.2.1 Aspects thermodynamique de la combustion :

Toute combustion est une oxydation d'un réactif réducteur appelé combustible, par un réactif oxydant qu'on désigne par le terme général de comburant. Dans la plus part des cas le comburant est l'oxygène de l'air, bien que d'autres corps chimiques, tels que le fluor ou

le chlore, puissent intervenir comme oxydants dans des applications bien spécifiques. Les combustibles les plus courants sont des substances organiques, parmi lesquelles les hydrocarbures tiennent une large place. Les produits de ces réactions sont essentiellement le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Prenant comme exemple la combustion du propane avec une quantité stœchiométrique d'air, la réduction globale peut s'écrire de la façon suivante :



Ou d'une manière plus générale, pour un hydrocarbure C_nH_m :



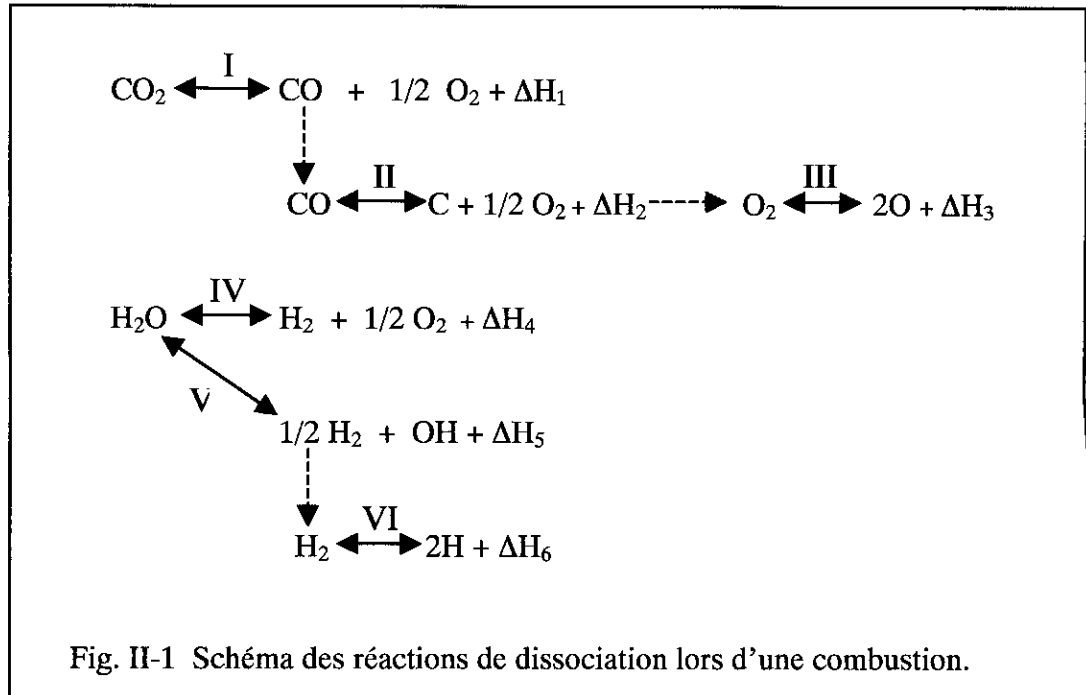
Dans ces deux expressions, Q est la quantité de chaleur libérée par mole de combustible brûlé et appelée chaleur de combustion ; elle est égale à la différence entre la somme des chaleurs de formation des réactifs et celle des produits. La valeur de Q dépend donc à la fois de la nature du combustible et du comburant.

Dans une combustion adiabatique, la totalité de l'énergie libérée est accumulée dans les produits de combustion comme chaleur sensible :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_{p(\text{produits})} \cdot dT \quad (\text{II.3})$$

Cette expression montre que les produits de combustion (dont C_p est la chaleur spécifique par mole) sont portés de la température initiale T_i à la température T_f .

Les valeurs atteintes par la température T_f sont relativement élevées, ce qui a pour conséquences de provoquer la dissociation partielle du gaz carbonique et de la vapeur d'eau conformément aux équilibres suivants :



Les réactions de dissociations ci-dessus sont des réactions d'équilibre, pouvant être caractérisées par des constantes d'équilibre reliant les concentrations des différentes espèces chimiques concernées ; ainsi la constante de dissociation relative à l'équilibre (I) s'écrira :

$$K_I = \frac{(\text{CO})(\text{O}_2)^{1/2}}{(\text{CO}_2)} \quad \text{..} \quad \text{(II.4)}$$

Et celle de l'équilibre (II) :

$$K_{II} = \frac{(\text{C})(\text{O}_2)^{1/2}}{(\text{CO})} \quad \text{etc.} \quad \text{(II.5)}$$

Ces constantes dépendent de la température et, en général, de la pression également. Leur variation est fonction de la température d'équilibre T_f et des concentrations à l'équilibre des produits de combustion.

Il est important de faire remarquer que ces équilibres ne sont atteints qu'après un temps de relaxation chimique plus ou moins long. Comme d'autre part, les dissociations (II) à (V) sont des réactions endothermiques, ce ci explique le fait que la température d'équilibre de la combustion sera plus basse que celle prévue par l'expression générale donnée auparavant.

II.2.2 Réaction stœchiométrique de combustion

En matière de bilan global de combustion, la structure chimique du carburant (nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée, nature des liaisons, ramifications) n'intervient pas directement. Seule compte la composition globale, c'est à dire la teneur massique en carbone, hydrogène et éventuellement oxygène et soufre. Ainsi, l'analyse élémentaire quantitative du carburant fournit une formule globale $(CH_yO_z)_n$ où le coefficient n lié à la masse moléculaire moyenne n'a pas d'influence sur le dosage air-carburant. L'équation chimique de la combustion stœchiométrique s'écrit alors :



On admet que l'air contient en volume 20,9% d'oxygène et 79,1% d'azote ; l'argon dont la teneur volumique dans l'air est 0,93% et les autres gaz présents à l'état de traces, sont assimilés à l'azote.

On appelle stœchiométrie la composition du mélange air-carburant requise pour obtenir une combustion complète, selon l'équation précédente. Le rapport **stœchiométrique** r est le quotient des masses respectives m_a et m_c d'air et de carburant mises en présence dans les conditions stœchiométriques.

$$r = \left(\frac{m_a}{m_c}\right)_{st} \quad (II.7)$$

r est généralement compris entre 13 et 15 pour les hydrocarbures, plus précisément entre 14 et 14,5 pour les carburants liquides classiques.

II.2.3 Définition de la richesse

Dans les applications industrielles de la combustion (moteurs, turbines, foyers, etc.) les conditions de combustion ne sont pas nécessairement celles correspondant à la stœchiométrie et se caractérisent soit par un excès, soit par un défaut de carburant par rapport à l'oxygène. La composition du milieu réactionnel s'exprime alors par la **richesse** Φ , définie par la relation :

$$\Phi = \frac{(m_c/m_a)_{re}}{(m_c/m_a)_{st}} \quad (\text{II.8})$$

Où $(m_c/m_a)_{re}$ et $(m_c/m_a)_{st}$ désignent respectivement les rapports des masses de carburant et d'air, dans les conditions d'utilisations réelles et stœchiométriques.

La richesse s'écrit également en fonction du rapport stœchiométrique r :

$$\Phi = (q_{mc}/q_{ma}) \cdot r$$

avec q_{ma} débit massique d'air,

q_{mc} débit massique de carburant.

La richesse se rapporte donc à la quantité de combustible présente dans le mélange. Ce dernier est riche ou pauvre selon que le carburant se trouve en excès ou en défaut. Il est à signaler que dans certaines situation la composition du mélange est caractérisée par le rapport inverse de la richesse appelé **coefficient d'excès d'air** λ (Lambda) : $\lambda = 1/\Phi$.

II.2.4 Pouvoir calorifique

Définitions

Le pouvoir calorifique massique ou volumique représente la quantité d'énergie dégagée par unité de masse et de volume du carburant lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO_2 et H_2O . Le carburant est pris, sauf mention contraire, à l'état liquide et à une température de référence, généralement 25°C . L'air et les produits de combustion sont considérés à cette même température.

On fait la distinction entre le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) selon que l'eau obtenue par combustion se trouve à l'état liquide ou à l'état gazeux. La seule grandeur vraiment utile en pratique est le PCI, puisque dans les produits de combustion des moteurs et les brûleurs, l'eau est rejetée sous forme de vapeur.

Le tableau (II.2) montre quelques valeurs typiques du PCI massique et volumique des différentes catégories de carburants.

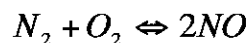
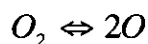
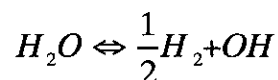
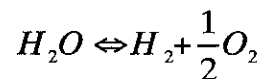
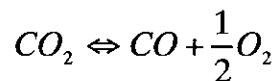
Produit	Pouvoir calorifique à 25°C	
	Massique (kJ/kg)	Volumique (kJ/l)
GPL-C	46000	25300
Essence	42700	32200
Carburéacteur	43500	34100
Gazole	42600	35800
Fuel Lourd	41400	39300

Tableau II-2 Valeurs des pouvoirs calorifiques de quelques carburants

II.3 NATURE ET COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN EQUILIBRE

THERMODYNAMIQUE

Après la combustion complète du carburant, le carbone se trouve normalement sous forme d'anhydride de carbone et l'hydrogène sous forme d'eau. En réalité la composition du mélange final est toujours plus complexe. En mélange riche, par exemple, le système réactionnel ne contient pas suffisamment d'oxygène pour permettre une oxydation totale. Il se forme alors, en plus des espèces citées précédemment, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Par ailleurs, les produits obtenus peuvent subir un grand nombre de réactions ultérieures (dissociations, recombinaisons) dont le degré d'avancement dépend de la pression et de la température. Ci-dessous, sont présentées quelques équations chimiques correspondant à ces éventuelles transformations.



Les réactions précédentes se caractérisent par des constantes d'équilibre qui sont fournies dans des tables thermodynamiques, ce qui permet de connaître la composition finale du mélange à pression et température donnée, si l'on suppose l'équilibre

thermodynamique atteint. En réalité, l'état réel des gaz d'échappement est rarement celui correspondant à l'équilibre car plusieurs réactions chimiques conduisant vers cet état stable se produisent avec une vitesse faible et sont donc figées à partir d'un certain seuil de température. De plus, la présence toujours constatée de faibles quantités de produits imbrûlés n'est pas prise en compte dans ces prévisions.

II.4 PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COMBUSTION

Au cours de ce chapitre nous nous bornerons à rappeler quelques notions essentielles, se relatant à l'aspects physico-chimique du phénomène de combustion, qui s'avèrent indispensables pour l'étude des diverses applications industrielles de la combustion.

II.4.1 Caractéristiques générales

Il convient tout d'abord de rappeler quelques définitions précises de phénomènes distincts, mais souvent confondus ou mal interprétés dans la terminologie courante.

II.4.1-1 Combustion stœchiométrique

Il s'agit d'une combustion complète opérant sans excès ni défaut de comburant, c'est à dire en milieu stœchiométrique à une richesse unitaire ($\phi = 1$).

Elle est dite « neutre » car les produits de combustion ne renferment ni d'oxydant à l'état libre, ni autres composés que ceux résultant d'une oxydation totale, ils sont donc chimiquement inactifs.

Elle est dite « théorique », car il est bien connu qu'une combustion complète obtenue à partir d'un mélange stœchiométrique constitue un cas idéal.

Les fumées correspondant à la combustion stœchiométrique sont composées de CO_2 , H_2O et N_2 , les autres gaz n'apparaissent que sous forme de trace. La composition peut être déterminée à partir de l'analyse complète du gaz et des équations de combustion de chacun des constituants et en tenant compte des gaz inertes (CO_2 et N_2) et de l'oxygène entrant dans la constitution de combustible qui intervient négativement.

II.4.1-2 Combustion complète avec excès d'air (ou oxydante)

Elle est dite « oxydante » du fait qu'elle se déroule en présence d'un excès de comburant, c'est à dire à une richesse inférieure à un ($\phi < 1$).

La combustion vive implique un contact intime entre les molécules de combustible et de comburant, on conçoit ainsi que la probabilité de chocs efficaces, menant finalement à l'oxydation complète, sera d'autant plus grande que l'on mettra d'avantage de molécules d'oxydant en présence d'une molécule de réducteur (combustible). C'est pour cette raison que dans la plus part des applications industrielles, en particulier dans les chaudières, la combustion est réalisée en présence d'un excès d'air.

On trouve dans les produits de combustion, en plus des composés cités pour la combustion stœchiométrique, l'oxygène excédentaire qui s'exprime en excès d'air. L'excès d'air adopté avec les combustibles liquides et gazeux est sensiblement le même et il est plus faible que celui nécessaire aux combustibles solides.

II.4.1-3 Combustion incomplète avec excès d'air

Il arrive que, malgré l'excès d'air, des éléments combustibles ne réagissent pas complètement avec l'oxygène avant d'être évacués du foyer. Ces éléments gazeux se retrouvent dans les gaz de combustion sous forme de CO et CH₄, les autres gaz se rencontrent rarement du fait qu'ils sont décomposés et ramenés aux deux formes précédentes. La combustion incomplète engendre également des imbrûlés solides, qui sont constitués par du carbone dont une partie est entraînée par les fumées. C'est ce type de combustion que l'on rencontre habituellement dans l'industrie avec excès d'air réduit le plus possible pour améliorer le rendement mais choisi à la limite de l'apparition des imbrûlés gazeux et solides.

II.4.1-4 Combustion incomplète en manque d'air (ou combustion réductrice)

C'est une combustion dans laquelle la quantité de comburant mise en jeu est inférieure à la quantité stœchiométrique, c'est à dire que la richesse ϕ est supérieure à l'unité ($\phi > 1$).

Les fumées comportent d'autant plus de CO et de H₂ que le manque d'oxygène est important et il se forme également des imbrûlés solides. Tandis que la combustion oxydante

domine le domaine de « production de chaleur » du fait que l'oxydation totale du combustible conduit à la libération maximale d'énergie, la combustion réductrice occupe une place de choix dans le domaine de la valorisation chimique des combustibles. Elle est également utilisée lorsqu'on recherche une atmosphère réductrice, par exemple dans les fours de sidérurgie. Dans les autres cas, il s'agit d'un dérèglement de la combustion. Il faut noter qu'on peut trouver dans les fumées une petite quantité d'oxygène qui n'a pas réagi malgré sa pénurie durant la combustion.

II.4.1-5 La combustion étagée

Cette technique est utilisée pour lutter contre la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote (les oxydes d'azote se présentent en quantité très faible et négligeable dans la composition volumique des fumées, mais importante en regard de la pollution). La combustion étagée consiste à opérer les réactions en deux temps. Dans un premier temps, l'air comburant admis en quantité insuffisante conduit à une combustion incomplète et réductrice à basse température ; dans un second temps, le complément d'air et l'excès d'air sont admis pour terminer la combustion. L'atmosphère réductrice et la température réduite qui résultent de la première phase sont des conditions qui limitent la combinaison de l'oxygène avec l'azote de l'air et du combustible.

II.4.2 Oxydation lente et combustion vive

Un mélange air-carburant peut entrer en réaction soit par oxydation lente, soit par combustion vive.

Pour l'oxydation lente, il suffit d'une faible élévation de la température pour observer la formation progressive de produits intermédiaires d'oxydation (aldéhyde, oxyde de carbone, etc.) qui se transforment ensuite, plus ou moins totalement, en CO_2 et H_2O . La vitesse de transformation reste à tout moment limitée et, après être passée par un maximum, diminue en relation avec l'épuisement des réactifs. Ce processus d'oxydation lente se rencontre essentiellement en chimie industrielle.

La combustion vive, utilisée, elle dans toutes les applications énergétiques, se distingue très nettement de l'oxydation lente par la présence, dans la zone de réaction, de certaines espèces chimiques transitoires (atomes, radicaux libres) en concentration hors

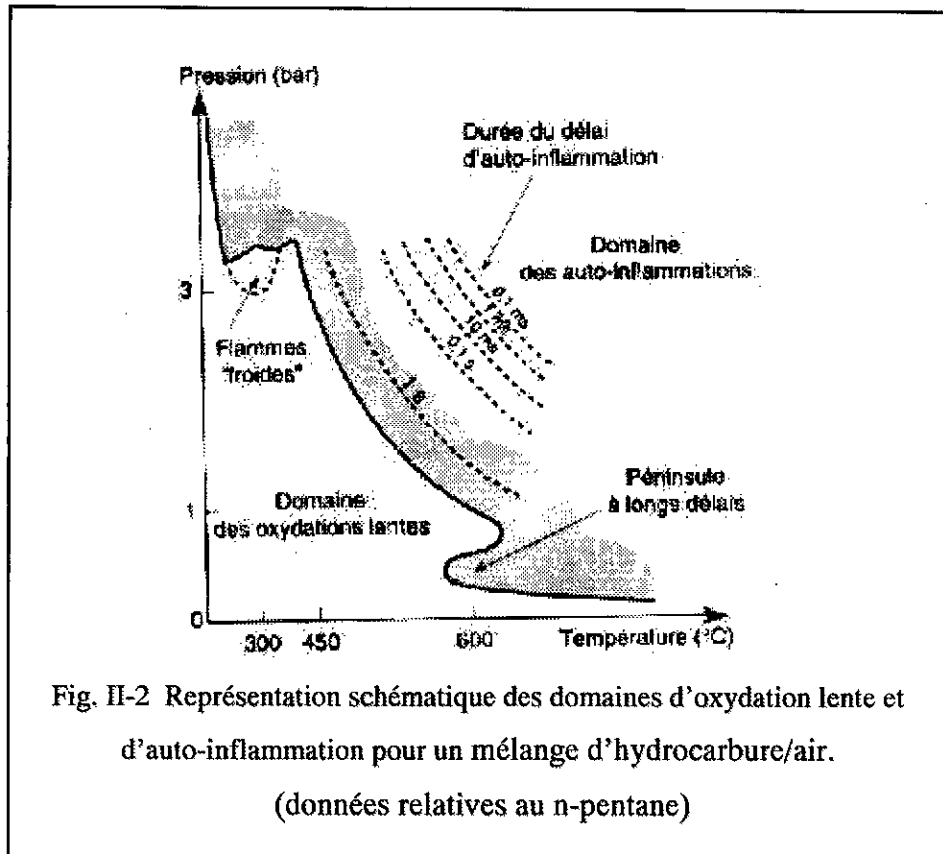
équilibre. Ces espèces émettent la lumière selon le processus de chimiluminescence et sont responsables, par conséquent, de l'apparition de la flamme. La vitesse réactionnelle est très élevée et peu maîtrisable par une action extérieure ; la transformation se poursuit jusqu'à son terme sans que l'on puisse isoler les espèces actives ou arrêter la réaction à un stade intermédiaire.

II.4.3 Auto-inflammation et propagation

En fonction des caractéristiques du milieu réactionnel, la combustion peut se dérouler suivant des modalités fort différentes. Très souvent, au stade initial, le phénomène ne se distingue pas de l'oxydation lente puis, subitement, on observe une accélération extrêmement rapide de la réaction : c'est l'auto-inflammation ou explosion. Ce processus d'auto-inflammation peut intéresser la totalité de la charge à brûler ou, au contraire, se produire dans une zone localisée où les conditions de température, de pression et de concentration sont (ou on été rendues artificiellement) plus favorables. Il s'agit dans ce dernier cas d'un allumage. Celui-ci implique le plus souvent un apport d'énergie extérieure sous forme d'allumette, d'étincelle électrique ou de corps incandescent.

Le phénomène d'auto-inflammation ne peut apparaître que dans un domaine limité de température et de pression. La figure (II.1) montre, pour un hydrocarbure classique, le forme de la courbe frontière entre l'oxydation lente et la combustion vive. De façon générale, la température minimale d'auto-inflammation diminue lorsque la pression s'élève.

A partir du point d'allumage et si la composition initiale du système le permet (on dit alors que le mélange est inflammable) la combustion peut se propager de proche en proche. C'est le processus de propagation. Le front de flamme de très faible épaisseur, de l'ordre de quelques dixième de millimètres, sépare à chaque instant le système en deux régions contenant respectivement les réactifs (ou gaz frais) et les produits de combustion (ou gaz brûlés).



II.4.4 Flamme de prémélange et de diffusion

Si le carburant et l'air forment, avant l'allumage, un mélange gazeux homogène, la flamme est dite flamme de prémélange. Cette situation se rencontre notamment dans les moteurs à essence pour lesquels l'homogénéisation du système air-carburant, amorcée dans le circuit d'admission (par injection d'essence liquide), se poursuit pendant la phase de compression dans le cylindre.

Dans d'autres applications de la combustion, le phénomène de propagation de la flamme dépend étroitement de la vitesse avec laquelle s'opère, par diffusion, le mélange d'air et de carburant. Il s'agit alors d'une flamme de diffusion. Un tel comportement est observé en particulier dans les moteurs Diesel et les foyers industriels. La turbulence exerce alors une importance considérable car elle favorise le contact des réactifs, carburant et air, avant leur combustion. La vitesse à laquelle les réactifs diffusent l'un vers l'autre peut alors exercer une action prépondérante.

La vitesse de propagation de la flamme dépend fortement de la nature du mélange et des conditions expérimentales. Une propagation à vitesse subsonique est appelée déflagration et se distingue de la détonation qui se produit au contraire à vitesse

supersonique. Dans les moteurs, seuls interviennent les phénomènes de déflagration, et le terme « détonation », très fréquemment utilisé pour désigner un type de combustion anormale, le cliquetis, est impropre.

II.5 ASPECT CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION

La réaction globale de combustion décrite précédemment ne donne en fait qu'un bilan de matière et d'énergie mais ne reflète aucunement le mécanisme réel de la combustion. En réalité la réaction globale se fait par une succession de réactions plus simples, appelées étapes élémentaires, qui ne mettent en jeu simultanément deux ou tout au plus trois partenaires. Dans le cas de la combustion, ces derniers peuvent être des molécules ou des radicaux libres. Le radical libre est un atome ou un groupement d'atomes possédant un ou plusieurs électrons de valence non appariés ; ainsi le groupement

II.5.1 Mécanismes cinétiques

La transformation des réactifs en produits de combustion s'effectue par des étapes élémentaires faisant intervenir des espèces réactives appelées radicaux libres. Ces étapes se succèdent à très grande vitesse selon des réactions en chaînes qui aboutissent à l'inflammation.

II.5.2 Description des réactions en chaînes

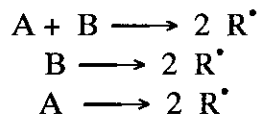
Il est tout d'abord nécessaire de rappeler qu'un radical libre est une partie de molécule possédant un électron de valence solitaire qui sera symbolisé par un point (·).

Toute étape élémentaire faisant intervenir des radicaux libres respecte la règle de *parité*. Qui stipule que la différence entre le nombre de radicaux libres formés et disparus est soit nulle, soit paire. Il faut distinguer quatre types de réactions : l'initiation, la propagation, la ramification et la rupture.

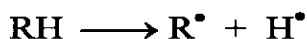
II.5.2.1 Initiation

Le mécanisme de réaction en chaîne nécessite la formation primaire de radicaux libres par ce qu'on appelle la réaction d'initiation ; celle-ci peut résulter d'un processus mettant en

œuvre les espèces initiales A et B dans une réaction bi moléculaire ou mono moléculaire suivant le cas :



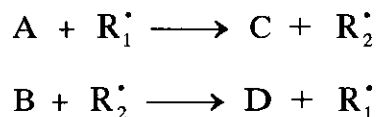
Ce type de réaction fournit les premiers radicaux libres R^\bullet , le plus souvent par décomposition thermique de l'hydrocarbure RH.



Il suffit d'un très petit nombre de réactions de ce type pour initier le processus de combustion.

II.5.2.2 Propagation

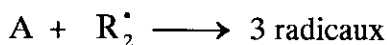
Si l'on désigne par A et B les réactifs, carburant et oxygène, par C et D les produits de combustion et par R_1^\bullet et R_2^\bullet deux radicaux libres, la propagation de la chaîne s'écrit :



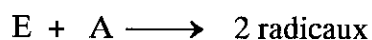
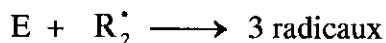
Ainsi, le radical propagateur se trouve régénéré à chaque maillon de la chaîne et la réaction peut théoriquement se poursuivre jusqu'à épuisement des réactifs. Le radical OH^\bullet exerce très fréquemment le rôle de propagateur de la chaîne.

II.5.2.3 Ramification

Cette étape essentielle contribue à accroître le nombre de radicaux libres dans le système. Elle peut résulter de la collision entre un des réactifs initiaux et un radical, ou bien faire intervenir un produit intermédiaire E formé dans une chaîne de propagation. Les schémas correspondants définissent alors une ramification directe :

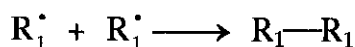


Ou une ramification indirecte :

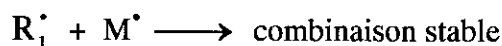


II.5.2.4 Rupture

Une chaîne peut être terminée ou rompue par la disparition d'un radical propagateur, transformé en espèce chimique stable. Cela peut se réaliser soit en phase homogène :



Soit au contact de la paroi, plus précisément des atomes métalliques M^\bullet qui la constituent.



La figure (II.3) fournit un exemple de schéma de l'ensemble des réactions en chaînes intervenant dans le processus de combustion.

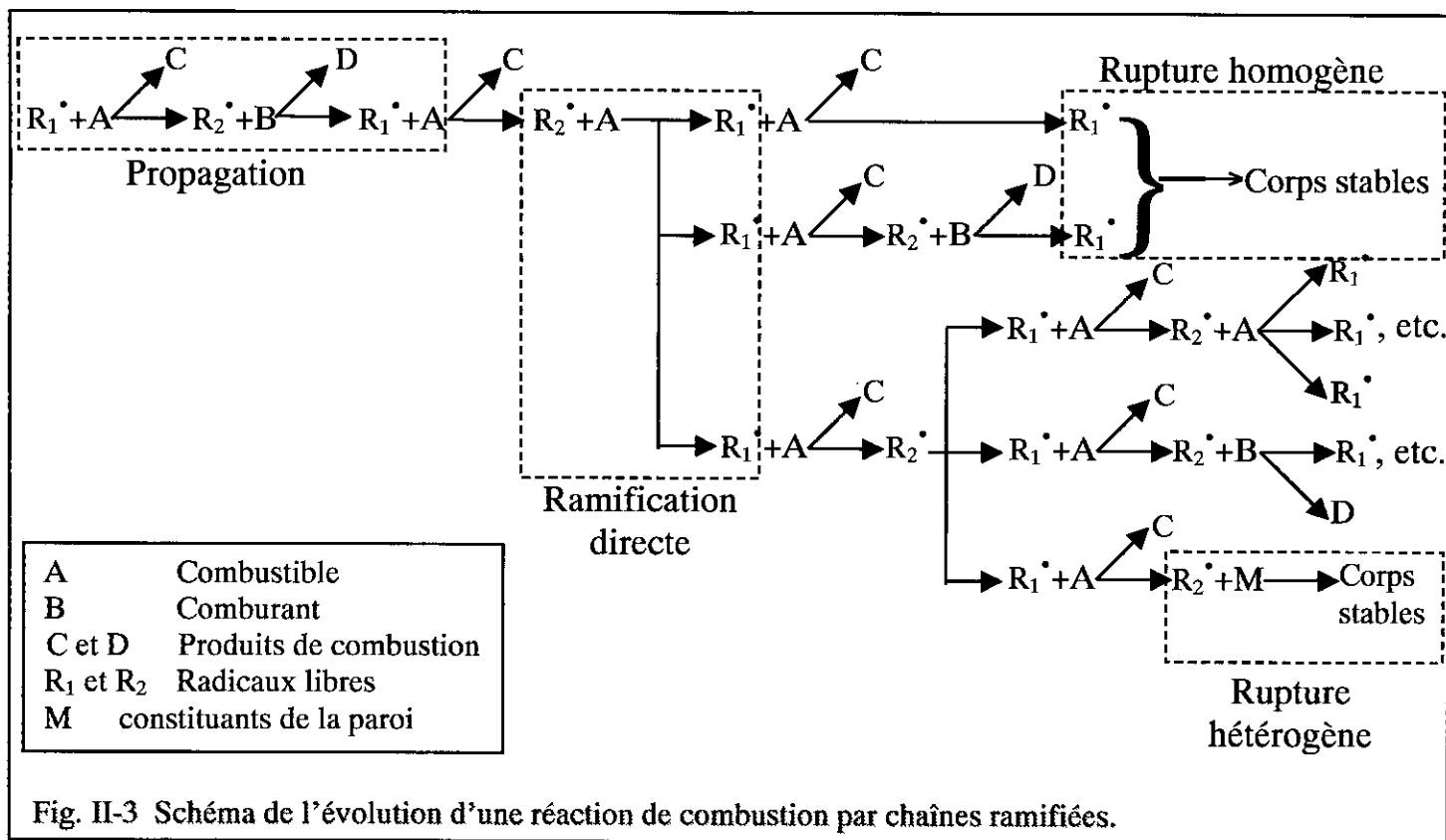


Fig. II-3 Schéma de l'évolution d'une réaction de combustion par chaînes ramifiées.

II.5.3 Réactions de combustion des hydrocarbures

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

A fin de mieux comprendre le mécanisme de ces réactions en chaînes, on présente dans ce paragraphe le cas le plus simple de ces combustions, à savoir celui du méthane CH₄, qui peut cependant déjà s'avérer d'une très grande complexité. Le schéma direct d'oxydation du méthane en CO, par l'intermédiaire de CH₃, HCHO et CHO (fig. II-4) est relativement simple et il est possible de le représenter à l'aide des réactions ci-dessous.

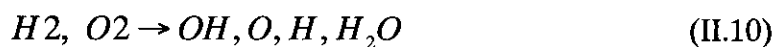
- Initiation :



- Propagation et production de H₂ :



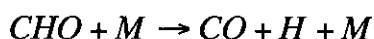
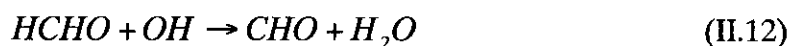
- chaîne ramifiée (H₂, O₂) :



- propagation et formation de formaldéhyde :



- chaîne de HCHO :



- combustion de CO :



- propagation :

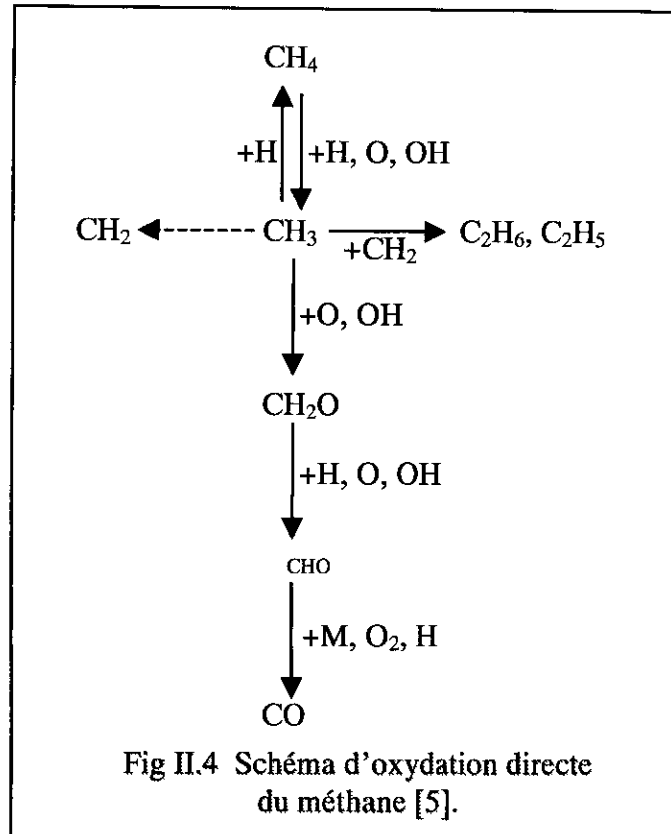


- ramification :

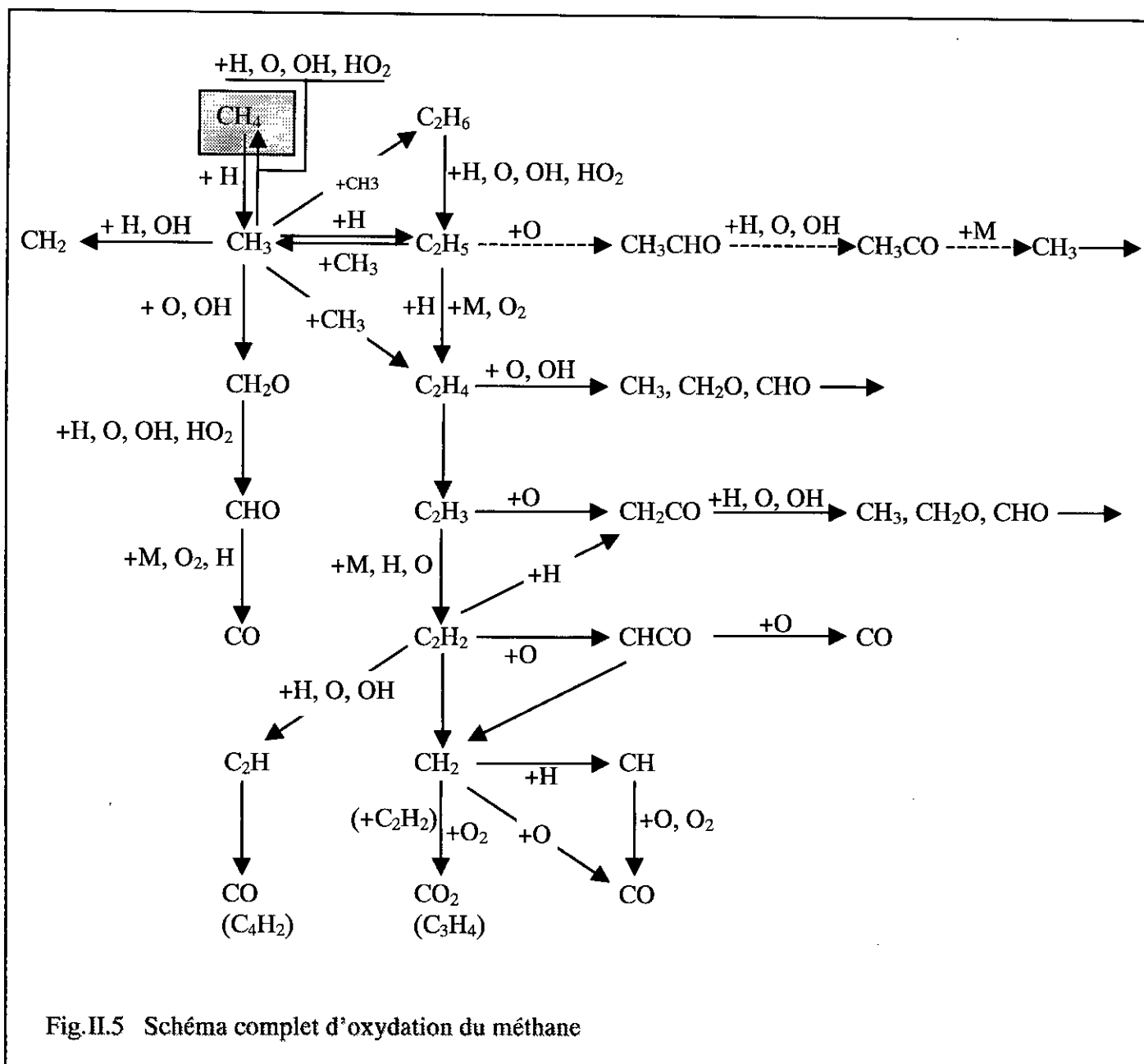


La chaîne principale de combustion du méthane est constituée des réactions (II.9, II.11, II.14 et II.17. La réaction II.12 résume la chaîne de décomposition de HCHO via le radical CHO.

Seul CO conduit à la production de l'anhydride carbonique CO_2 , principalement par la réaction 16. La production de CO_2 par la réaction directe : $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ est très lente et d'importance secondaire ; La combustion de CO en air sec, en absence d'atomes d'hydrogène susceptible de former OH, est pratiquement impossible.

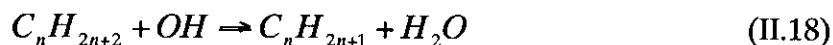


Le chemin direct qui vient d'être décrit n'est pas le seul possible. De très nombreuses autres réactions ont été recensées. Les différents chemins possibles sont présentés sur la figure (II.5), leur importance est très variable suivant les conditions initiales.

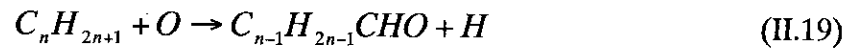


Ainsi, dans le cas d'une combustion pauvre en combustible ou stœchiométrique du méthane à pression constante, le chemin direct décrit sur la figure (II.6) est le principal. Mais dans le cas d'un mélange riche en combustible, le voie qui, à partir du radical CH₃, conduit à des hydrocarbures de rang 2 (C₂H₆, C₂H₅, C₂H₄) est primordiale. Elle aboutit à la formation d'acétylène C₂H₂, dont la combustion est extrêmement complexe (Fig.II.7).

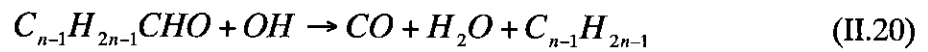
Les réactions (II.11, II.12 et II.14) peuvent se généraliser aux hydrocarbures saturés en chaîne droite. La réaction de propagation (II.14) devient :



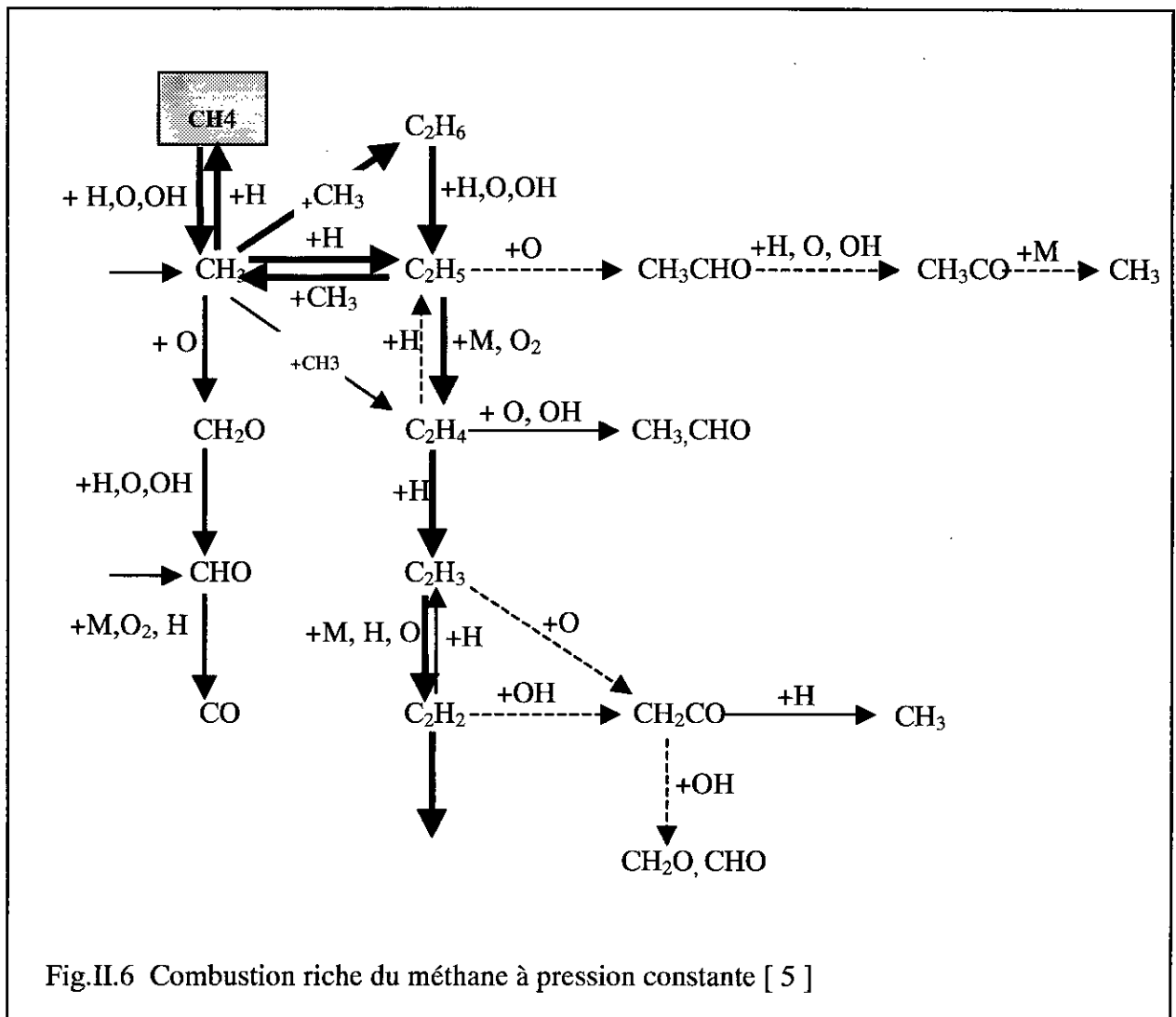
Le radical formé C_nH_{2n+1} assure la propagation avec formation d'un aldéhyde supérieur.



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



La séquence se produit jusqu'à la réaction 15 par la formation d'aldéhydes inférieurs à partir de $C_{n-1}H_{2n-1}$.



Les réactions de combustion des hydrocarbures sont souvent 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.

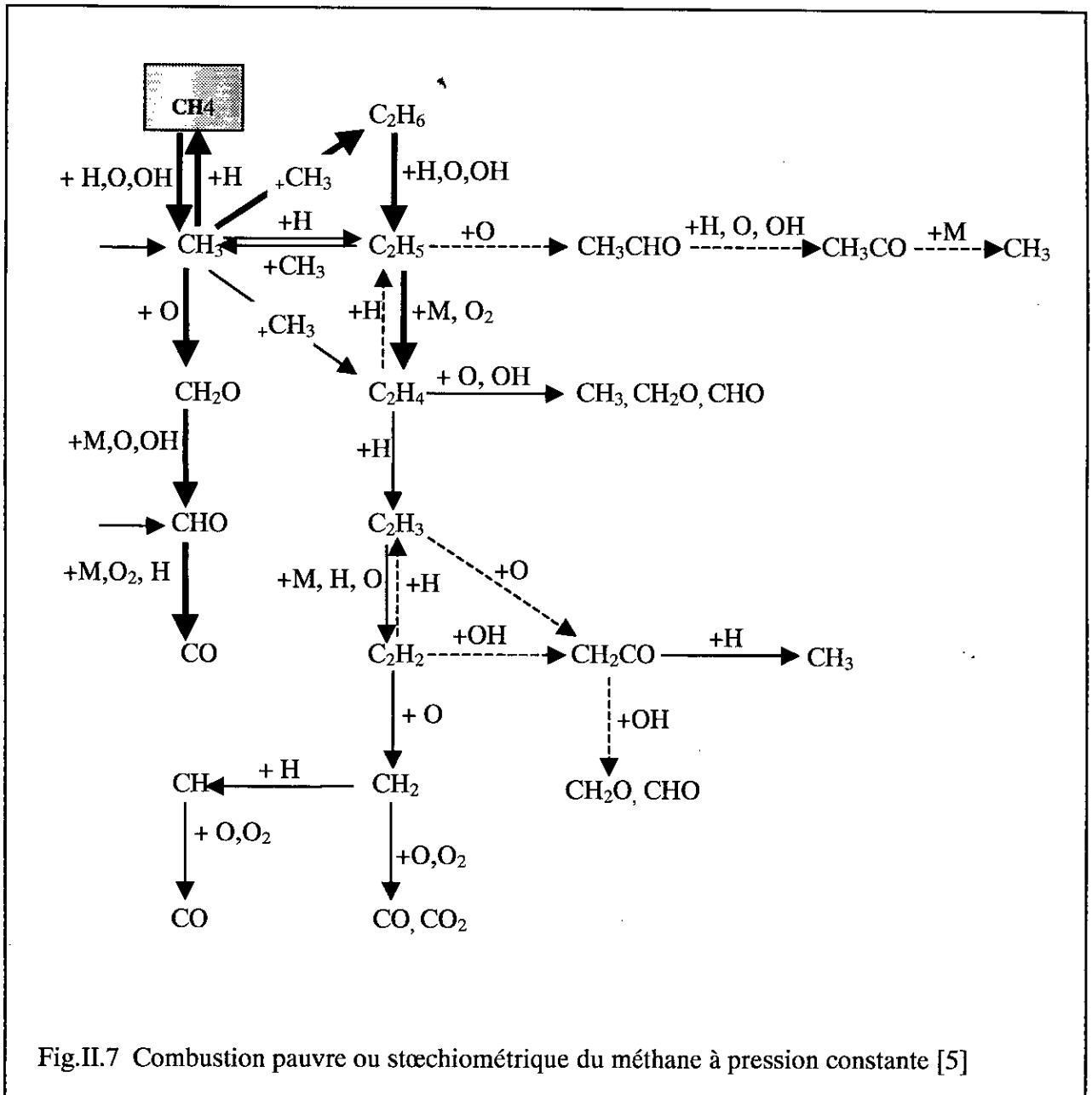
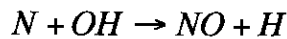
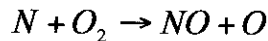


Fig.II.7 Combustion pauvre ou stœchiométrique du méthane à pression constante [5]

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 Zeldovich [6] présentées ci-dessous.



II.6 CHIMILUMINESCENCE ET CHIMIONISATION

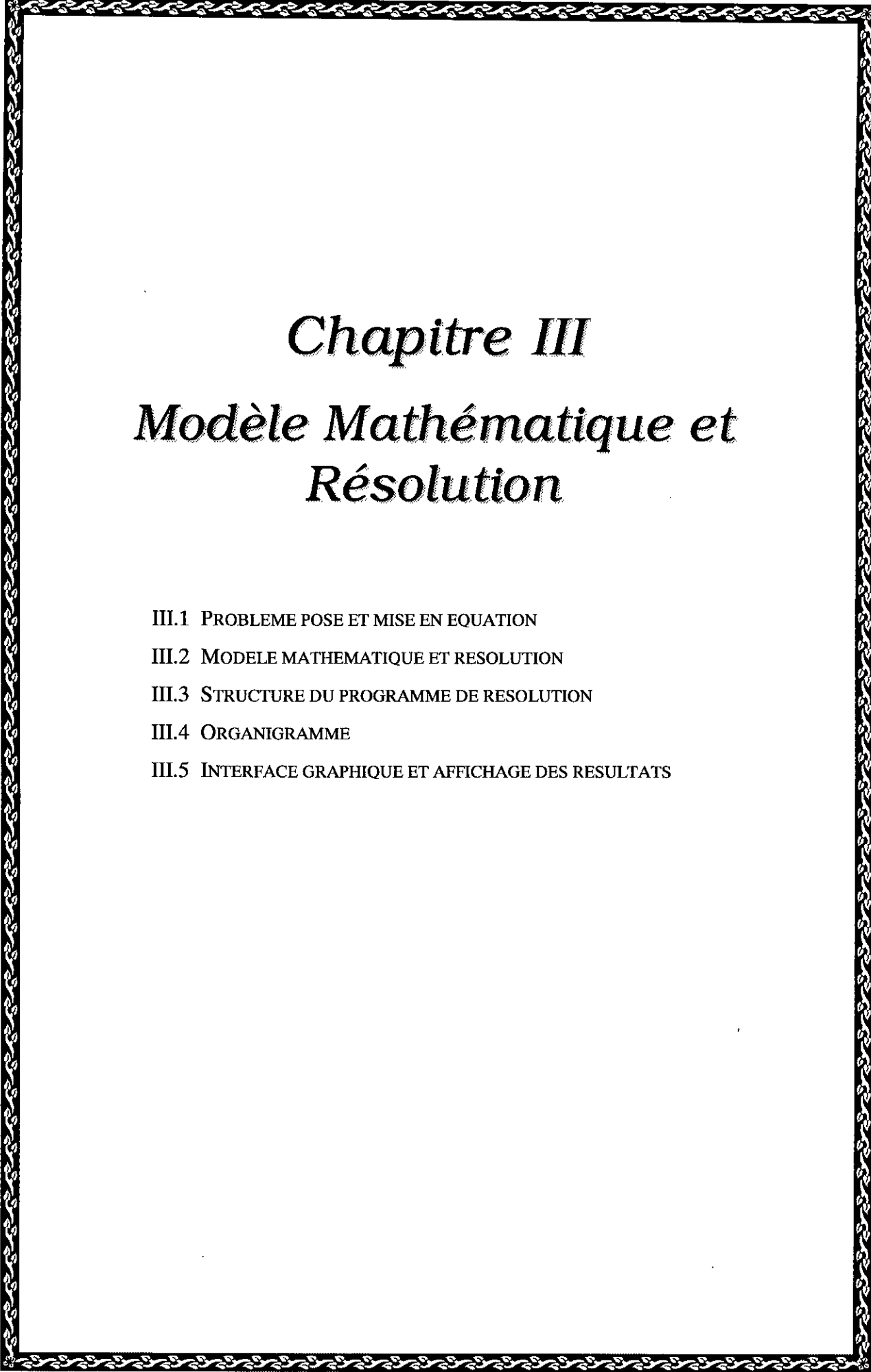
Dans la zone de réaction vive, une fraction des espèces formées est dans un état d'excitation hors équilibre suffisant pour émettre dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge ; ce phénomène est le rayonnement de chimiluminescence.

L'écart à l'équilibre thermique s'explique par le fait que l'énergie potentielle chimique est libérée au cours de collisions efficaces dont le nombre relatif est faible. Les molécules impliquées sont alors dans des niveaux d'énergie très supérieure au niveau moyen et le spectre visible émis visualise la flamme.

En dehors de la chimiluminescence, il existe dans l'infrarouge une importante émission de CO, CO₂ et H₂O conforme à ce que prévoit l'équilibre thermique des molécules à la température de la flamme. Ce rayonnement qui est énergétiquement très supérieur à la chimiluminescence peut ne pas être négligeable.

Lorsqu'il existe des particules de carbone libérées (par exemple dans des poches où la concentration en combustible est supérieure à 1,5 fois la valeur stœchiométrique), on observe une émission thermique continue dans le jaune. Ces particules, si le mélange est hétérogène, peuvent ensuite brûler dans la postflamme. Le déséquilibre thermique détermine également une chimionisation non négligeable. Le retour à l'équilibre des ions est lent et ces derniers persistent dans les gaz brûlés.

Les phénomènes de chimiluminescence et de chimionisation sont énergétiquement secondaires, mais ils peuvent être utilisés pour la détection et la surveillance des flammes.



Chapitre III

Modèle Mathématique et Résolution

III.1 PROBLEME POSE ET MISE EN EQUATION

III.2 MODELE MATHEMATIQUE ET RESOLUTION

III.3 STRUCTURE DU PROGRAMME DE RESOLUTION

III.4 ORGANIGRAMME

III.5 INTERFACE GRAPHIQUE ET AFFICHAGE DES RESULTATS

III MODELE MATHEMATIQUE ET RESOLUTION

Ayant introduit les notions théoriques de base qui régissent le phénomène de combustion, on va à présent mettre au point un modèle mathématique, dont les équations seront faites sur la base des lois de thermochimie relatives à la combustion, et qui permettra de déterminer la température la pression et la composition des produits de combustion à l'équilibre. Ce modèle mathématique sera résolu numériquement par un programme de calcul qui donne les propriétés des produits à l'équilibre en fonction des conditions initiales.

III.1 Problème posé et mise en équations

La température, la pression et la composition des produits de combustion à l'équilibre résultant d'une combustion à volume constant peuvent être déterminés en appliquant un certain nombre de lois de la cinétique chimique et de la thermodynamique, à savoir :

- Lois de conservation de la masse et de l'énergie.
- Lois d'équilibre chimique et condition de concentration (combinaison des lois d'Avogadro et de Dalton et l'équation d'état en phase gazeuse)

Hypothèses :

On supposera une combustion d'un hydrocarbure composé de C,H,O et N avec l'air, à l'état initial on pose : T_i , P_i et n_i à température, pression et les nombres de mole de chaque réactant [7].

Afin de pouvoir appliquer les lois de conservation de l'énergie, on considère que la réaction de combustion est adiabatique et à volume constant.

On supposera aussi :

A l'équilibre, les produits de combustion sont les suivants:



Afin de connaître l'état d'équilibre des produits de la combustion on doit connaître la température d'équilibre T_e , la pression d'équilibre P_e et le nombre de mole de chaque

produit (n_j). On aura donc 14 quantités à déterminer. Pour ce faire, il faut donc disposer d'un système de 14 équations à résoudre.

Ces équations sont obtenues à partir des lois citées au début de ce paragraphe et qu'on va détailler à présent.

➤ **Loi exprimant la condition de concentration (une équation) :**

A partir de l'équation d'état des gaz, on a :

$$\sum n_i = \frac{P_i V}{R T_i} \quad \text{et} \quad \sum n_j = \frac{P_e V}{R T_e}$$

Avec n_i : Nombre de mole du $i^{\text{ème}}$ réactif et n_j : Nombre de mole du $j^{\text{ème}}$ produit.

A partir de ces deux équations on obtient :

$$\frac{P_e}{\sum n_j} = \frac{T_e}{T_i} \frac{P_i}{\sum n_i} \quad (\text{III.1})$$

➤ **Loi de conservation de la masse (quatre équations)**

La conservation de la masse totale lors du passage de l'état de réactifs à celui des produits peut s'exprimer comme suit :

$$\sum n_i c_i = \sum n_j c_j$$

c_i, c_j masses molaires des réactifs et des produits, respectivement

➤ **Conservation du nombre d'atomes**

En explicitant les différents éléments de la réaction de combustion, on obtient alors l'équation suivante :

$$\begin{aligned} W + X + Y + Z = 3n_{CO_2} + 2n_{CO} + n_C + 3n_{H_2O} + 2n_{H_2} \\ + 2n_{OH} + n_H + 2n_{O_2} + n_O + 2n_{N_2} + 2n_{NO} + n_N \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

W, X, Y et Z nombre d'atomes de C, H, O et N respectivement.

n_i : nombre de mole de l'élément i.

- **La conservation du nombre de moles de chaque élément** en passant des réactants aux produits peut être exprimée en fonction des fractions atomiques.

On définit α : fraction atomique du carbone (C) sur l'oxygène (O) (n_C/n_O)

β : fraction atomique du carbone (C) sur l'hydrogène (H) (n_C/n_H)

γ : fraction atomique de l'azote (N) sur l'oxygène (O) (n_N/n_O)

Ainsi, la loi de conservation peut s'appliquer pour chaque élément, ceci en l'exprimant en fonction des rapports atomiques α , β et γ définis précédemment, on obtient alors les trois équations ci-dessous :

$$\alpha [2n_{CO_2} + 2n_{O_2} + n_{CO} + n_{OH} + n_{NO} + n_{H_2O} + n_O] = n_{CO_2} + n_{CO} + n_C \quad (III.3)$$

$$\beta [2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_{OH} + n_H] = n_{CO_2} + n_{CO} + n_C \quad (III.4)$$

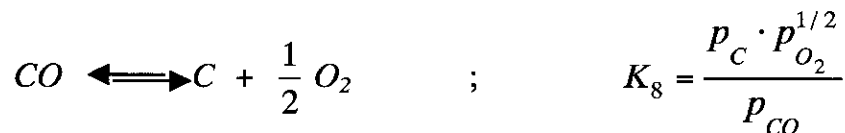
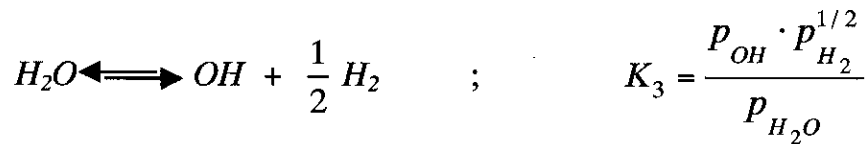
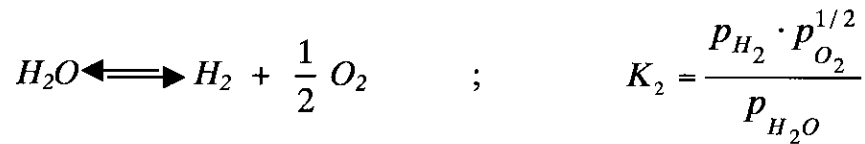
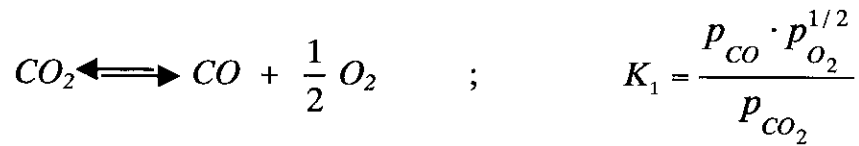
$$\gamma [2n_{CO_2} + 2n_{O_2} + n_{CO} + n_{OH} + n_{NO} + n_{H_2O} + n_O] = n_{N_2} + n_{NO} + n_N \quad (III.5)$$

- **Loi d'équilibre chimique (Exprimée par huit équations)**

Le nombre de ces équations est égal au nombre des espèces chimiques des produits de combustion à l'équilibre moins (-) le nombre d'éléments en réaction. Dans notre cas on a : 12 produits – 4 éléments (C,H,O et N) $\rightarrow 12 - 4 = 8$ équations. L'équilibre chimique de ces 8 réactions s'exprime par le coefficient d'équilibre K .

A partir des huit équations on obtient alors huit expressions du coefficient d'équilibre, c'est à dire huit coefficients d'équilibre K_1, K_2, \dots, K_8 .

Considérons les réactions de dissociation suivantes pour lesquelles on écrira les coefficients d'équilibre associés.



Les pressions p_i étant des pressions partielles. A partir de la relation définissant une pression partielle, à savoir :

$$P_j = \frac{n_j}{\sum n_j} P_e$$

Les expressions précédentes des constantes d'équilibre deviennent :

$$K_1 = \frac{n_{CO} \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{CO_2}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad \text{(III.6)}$$

$$K_2 = \frac{n_{H_2} \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{H_2O}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

$$K_3 = \frac{n_{OH} \cdot n_{H_2}^{1/2}}{n_{H_2O}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

$$K_4 = \frac{n_O}{n_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

$$K_5 = \frac{n_H}{n_{H_2}^{1/2}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

$$K_6 = \frac{n_N}{n_{N_2}^{1/2}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

$$K_7 = \frac{n_{NO}}{(n_{N_2} \cdot n_{O_2})^{1/2}} \quad (\text{III.12})$$

$$K_8 = \frac{n_C \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{CO}} \left(\frac{P_e}{\sum n_j} \right)^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

➤ **Loi de conservation de l'énergie : (1 équation)**

Pour une combustion adiabatique à volume constant, l'énergie interne totale sera conservée de l'état de réactifs à celui de produits. On écrit alors que:

$$E_i = E_j \quad (\text{III.14})$$

Avec E_i, E_j : énergie interne des réactifs et des produits, respectivement.

$$E_i = n_f (h_{T_i}^0)_f + n_{O_2} (h_{T_i}^0)_{O_2} + n_{N_2} (h_{T_i}^0)_{N_2} - \sum n_i RT_i$$

et

$$E_j = [n_{CO_2} (h_T^0)_{CO_2} + n_{CO} (h_T^0)_{CO} + \dots] - \sum n_j RT = \sum n_j (h_T^0)_j - \sum n_j RT$$

$(h_{T_i}^0)$: enthalpie de formation de l'élément i à la température T_i .

$$h_{T_i}^0 = h_{298.16}^0 + \int_{298.16}^{T_i} C_v \cdot dT$$

C_v : chaleur spécifique à volume constant.

N.B.

Le calcul des chaleurs spécifiques à volume constant et des enthalpies se fait à l'aide des tableaux [1] présentés dans l'annexe [A]

La température d'équilibre de combustion correspond à celle qui donne l'égalité entre l'énergie interne des réactifs et celle des produits.

Donc lorsque $E_i = E_j$, $T = T_e$.

Les 14 équations explicitées ci-dessus peuvent être résolues pour déterminer la température, la pression et la composition des produits de combustion à l'équilibre.

III.2 Méthode mathématique de résolution

La résolution de ces 14 équations se fera bien entendu numériquement par un processus itératif. On va à présent expliciter ce processus et en déduire un algorithme de programmation.

1^{ère} étape :

Afin d'initialiser le calcul, on pose une valeur arbitraire initiale de la température d'équilibre T_e qu'on cherche à calculer, par la suite on calcule la quantité $(P_e/\sum n_j)$ à partir de l'équation (1). On calcule aussi les valeurs des constantes d'équilibre K_1, K_2, \dots, K_8 à la température T_e posé précédemment.

Le calcul des coefficients d'équilibre K_i se fait à l'aide de la formule empirique ci-dessous, dont les coefficients sont donnés dans le tableau [3] Annexe [A].

$$\begin{aligned} \text{Log}_{10}[K] = & -C_1 + C_2(T - 1200) - C_3(T - 1200)(T - 1600) \\ & - C_4(T - 1200)(T - 1600)(T - 2000) - C_5(T - 1200)(T - 1600) \\ & (T - 2000)(T - 2400) + C_6(T - 1200)(T - 1600)(T - 2000)(T - 2400)(T - 2800) \end{aligned} \quad [4]$$

2^{ème} étape :

L'expérience montre que les produits de combustion majoritaires sont : (H_2 , CO_2 , H_2O et N_2). Pour cette raison, mais aussi pour simplifier la résolution, on exprimera le reste des produits en fonction de ($A = n_{H_2}$, $B = n_{H_2O}$, $C = n_{CO_2}$ et $D = (n_{N_2})^{1/2}$).

A partir des équations (III.6 à III.13) et des valeurs calculées précédemment de ($P_e/\Sigma n_i$) et des constantes K_i , $i=1,8$ on pourra écrire les quantités des différents produits de combustions en fonction des espèces majoritaires (A , B , C et D) comme suit :

$$e = n_O = \frac{K_2 \cdot K_4 \cdot B}{A \cdot P n_j} \quad (III.15)$$

$$f = n_{O_2} = \frac{K_2^2 \cdot B^2}{A^2 \cdot P n_j} \quad (III.16)$$

$$g = n_H = \frac{K_5 \cdot \sqrt{A}}{\sqrt{P n_j}} \quad (III.17)$$

$$h = n_{OH} = \frac{K_3 \cdot B}{\sqrt{A} \cdot \sqrt{P n_j}} \quad (III.18)$$

$$p = n_{CO} = \frac{K_1 \cdot C \cdot A}{K_2 \cdot B} \quad (III.19)$$

$$q = n_C = \frac{K_1 \cdot K_8 \cdot C \cdot A^2}{K_2^2 \cdot B^2} \quad (III.20)$$

$$r = n_N = \frac{K_6 \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{P n_j}} \quad (III.21)$$

$$s = n_{NO} = \frac{K_2 \cdot K_7 \cdot B \cdot \sqrt{D}}{A \cdot \sqrt{P n_j}} \quad (III.22)$$

3^{ème} étape :

Les équations (III.2),(III.3),(III.4) et (III.5) sont réécrites en fonctions des espèces majoritaires (A , B , C et D). On obtient alors un système de quatre équations en fonction de A , B , C et D sous la forme suivante :

$$\begin{cases} F(A, B, C, D) = 0 \\ G(A, B, C, D) = 0 \\ H(A, B, C, D) = 0 \\ J(A, B, C, D) = 0 \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

4^{ème} étape :

Le système d'équation précédent étant non linéaire, on fait un développement en série de Taylor au voisinage des racines en négligeant les termes de grande puissance [7].

$$\begin{cases} F = F_0 + F_A \delta A + F_B \delta B + F_C \delta C + F_D \delta D \\ G = G_0 + G_A \delta A + G_B \delta B + G_C \delta C + G_D \delta D \\ H = H_0 + H_A \delta A + H_B \delta B + H_C \delta C + H_D \delta D \\ J = J_0 + J_A \delta A + J_B \delta B + J_C \delta C + J_D \delta D \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

Avec :

$$F_A = \frac{\partial F}{\partial A} ; F_B = \frac{\partial F}{\partial B} ; F_C = \frac{\partial F}{\partial C} ; F_D = \frac{\partial F}{\partial D}$$

et

$$F_0 = F(A_0, B_0, C_0, D_0)$$

De même pour G, H et J

On aura alors le système d'équations équivalent comme suit :

$$\begin{cases} F_0 + F_A \delta A + F_B \delta B + F_C \delta C + F_D \delta D = 0 \\ G_0 + G_A \delta A + G_B \delta B + G_C \delta C + G_D \delta D = 0 \\ H_0 + H_A \delta A + H_B \delta B + H_C \delta C + H_D \delta D = 0 \\ J_0 + J_A \delta A + J_B \delta B + J_C \delta C + J_D \delta D = 0 \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

La résolution du système d'équations précédent se fait pour les variables δA , δB , δC et δD . Cette résolution se fera par le biais d'une méthode numérique. Pour ce genre de système celle qui convient le mieux est sans doute la méthode d'élimination de Gauss Jordan qui permet de trouver les corrections δA , δB , δC et δD .

5^{ème} étape :

Pour résoudre le problème posé, on a dit précédemment qu'il fallait utiliser un processus itératif. Pour initialiser ce processus, on démarre le calcul à partir de valeurs arbitraires des nombres de moles des espèces majoritaires (A_0 , B_0 , C_0 et D_0). Afin d'obtenir une convergence rapide du processus de calcul, il est préférable de donner des valeurs initiales plus ou moins proches des valeurs réelles. A partir d'anciennes données expérimentales les plages de valeurs de A_0 , B_0 , C_0 et D_0 sont les suivantes.

Pour une réaction stœchiométrique avec une mole de combustible

$$A_0 = n_{H_2} : 0.005 - 0.008$$

$$B_0 = n_{H_2O} : 0.10 - 0.18$$

$$C_0 = n_{CO_2} : 0.07 - 0.10$$

$$D_0 = n_{N_2} : 0.70 - 0.79$$

En utilisant ces valeurs initiales, on résout le système d'équations par la méthode de Gauss Jordan pour trouver les corrections δA , δB , δC et δD à effectuer aux valeurs de départ. On calcule par la suite les nouvelles valeurs de départ comme suit :

$$A = A_0 + \delta A$$

$$B = B_0 + \delta B$$

$$C = C_0 + \delta C$$

$$D = D_0 + \delta D$$

Ce processus est répété jusqu'à ce que les rapports ($\delta A/A$, $\delta B/B$, $\delta C/C$ et $\delta D/D$) soient inférieurs à la valeur de la limite de convergence qui sera fixée selon la précision souhaitée pour le processus.

Il est à noter qu'algébriquement la résolution des équations (III.25) peut donner des valeurs positives ou négatives, cependant, les valeurs corrigées de A, B, C, et D n'ont de signification physique que si elles sont positives dans le cas contraire on divise par deux les valeurs des corrections δA , δB , δC et δD jusqu'à obtention de valeurs positives de A, B, C et D.

Une fois les valeurs de A, B, C et D obtenues, la composition des produits à l'équilibre est facilement calculée par le biais des paramètres intermédiaires e, f, g, h, p, q, r et s, définis précédemment.

6^{ème} étape :

Connaissant la composition des produits d'équilibre, on calcule leur énergie interne et on la compare à celle des réactifs. Si les deux énergies ne sont pas égales la valeur arbitraire de T_e est incrémentée de ΔT (si $E_i > E_j$) ou diminuée de ΔT (si $E_i < E_j$). L'incrément ΔT est choisie de façon à assurer une convergence rapide du programme, pour notre cas elle est de 25 K. Ce processus est répété jusqu'à obtention de la température d'équilibre, mais vue la difficulté d'obtenir une égalité parfaite entre les deux énergies E_i et E_j mais aussi pour diminuer le temps de calcul, une différence de 100 kcal par kmol de combustible entre ces deux énergies est considérée comme acceptable car cette différence a une influence négligeable sur la température et la pression d'équilibre T_e et P_e [7].

III.3 Structure du programme

Pour mettre en application la méthode de résolution citée ci-dessus on a mis au point le programme qu'on va à présent expliciter.

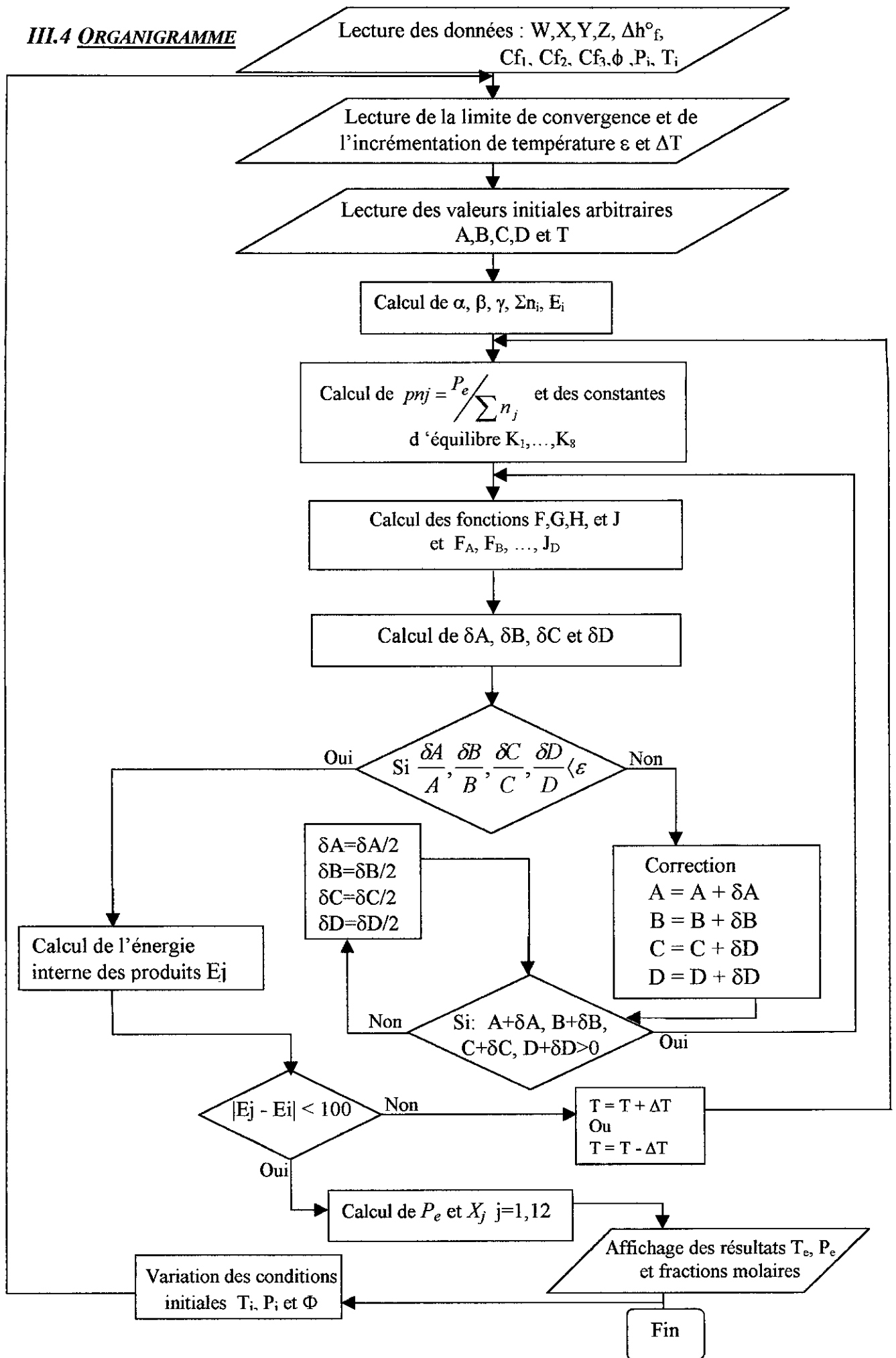
Le programme utilisé permet de résoudre le système d'équations posé par itération en utilisant simultanément deux boucles imbriquées ayant chacune son propre test de convergence.

Le programme principal permet de calculer les différents paramètres cités ci-dessus à partir des données initiales et des valeurs initiales arbitraires (T, A, B, C et D). En utilisant ces paramètres, le programme va constituer le système d'équations (III.25) qui sera mis sous forme matricielle dans le sous programme **fct_Comp** et sera résolu dans le sous programme **GAUSS** par la méthode d'élimination Gauss-Jordan pour obtenir les corrections $\delta A, \delta B, \delta C$ et δD . En utilisant ces résultats, le programme procède au premier test de convergence au niveau du sous programme **TEST1** pour vérifier si $\frac{\delta A}{A}, \frac{\delta B}{B}, \frac{\delta C}{C}, \frac{\delta D}{D} < \epsilon$; Si tel est le cas l'énergie interne des produits est calculée par le sous programme **prod_nrj** puis comparée à celle des réactifs par le second test de convergence **TEST2**. Dans le cas contraire le programme procédera à la correction des

valeurs de A, B, C et D jusqu'à ce que le test1 soit positif. Si le test2 est positif l'état d'équilibre est alors atteint, le programme calculera les paramètres d'équilibre (température, pression et fractions molaires), dans le cas contraire la température posée initialement est incrémentée d'une valeur ΔT jusqu'à obtention de la convergence du test2.

L'organigramme présenté sur la page suivante permettra d'explicitier plus clairement la procédure de calcul utilisée dans le programme.

III.4 ORGANIGRAMME



III.5 Interface graphique et affichage des résultats

Afin de pouvoir exploiter au mieux les résultats fournis par le programme, mais aussi dans le but de suivre l'évolution des ces résultats sous l'influence des paramètres et des conditions initiales et d'équilibre, on a utilisé parallèlement au calcul numérique une interface graphique qui permet dans un premier temps de choisir les paramètres initiaux, à savoir le type de combustible, la teneur en azote dans l'air, la richesse du mélange et de choisir aussi les conditions initiales de pression et de température. Dans un second temps, cette interface permet de visualiser, directement après exécution du programme, les résultats obtenus sur des graphes qui explicitent l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la température et la composition finale des produits de combustion.

Pour ce faire, on a mis au point un programme via un langage de programmation orienté objet, qui a pour but d'introduire les paramètres initiaux de calcul et de récupérer les résultats des calculs numériques, qui seront par la suite traités puis affichés sous forme de graphes qui présente l'évolution des fractions molaires des produits de combustion en fonction de la richesse et aussi l'évolution de la température d'équilibre.

On présente ci-dessous un exemple exécuté par le programme.

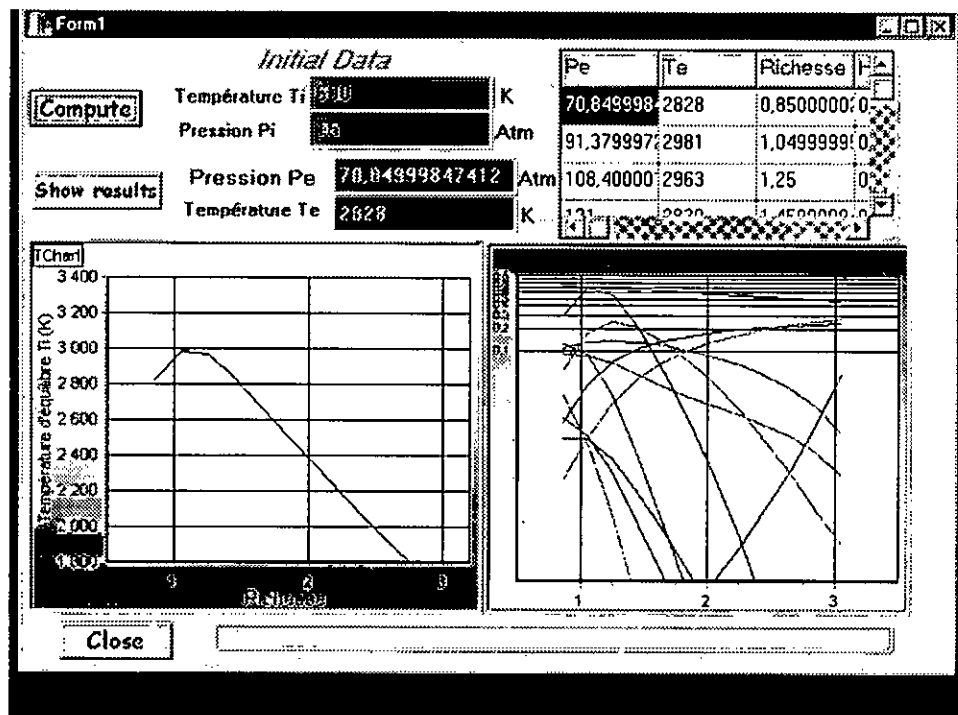


Fig. III.1 Exemple de résultats obtenus après exécution du programme

Chapitre IV

Description du banc d'essai

IV.1 DESCRIPTIONS GENERALE DU BANC D'ESSAI

IV.2 DESCRIPTION DU MOTEUR THERMIQUE UTILISE

IV.3 ANALYSEUR DES GAZ D'ECHAPPEMENT

IV.3-1 Présentation de l'analyseur de gaz

IV.3-2 Description des fonctions de l'appareil

IV.3-3 Représentation de l'appareil et des éléments de commande

IV.4 MODE DE FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR DE GAZ

IV.5 PROCEDURE D'ANALYSE DES GAZ D'ECHAPPEMENT

IV.6 DESCRIPTION DE L'OSCILLOSCOPE

Le but de la partie expérimentale est d'essayer de récolter le maximum de mesure concernant les paramètres qui caractérisent les produits de combustion et qui ont été déterminés dans la partie théorique, à savoir la température de fin de combustion et les fractions molaires des espèces constituant les produits de cette combustion. Et ce dans le but de les comparer aux résultats fournis par le programme afin de valider la justesse de ce dernier et d'estimer par ailleurs le risque d'erreur qu'il présente.

Pour ce faire, on dispose d'un matériel de laboratoire prévu à cet effet qui permet l'analyse des gaz d'échappement d'un moteur thermique et de faire varier et mesurer, en même temps, un certain nombre de paramètres de fonctionnement afin d'évaluer leur influence sur le mécanisme de combustion.

Le banc d'essai est constitué des éléments énumérés ci-dessous (voir Fig.1, Fig.2 Annexe [C]) :

- Un moteur essence (Type FORD 1100 CC).
- Une génératrice permettant de réaliser les tests de performance du moteur.
- Une console de commande du banc d'essai.
- Un réservoir de carburant avec jauge de mesure du débit.
- Un réservoir d'air pour la filtration et la mesure du débit.
- Un réservoir d'eau pour le circuit de refroidissement.
- Une pompe d'alimentation reliant le réservoir d'eau au moteur avec débitmètre.
- Un oscilloscope pour la visualisation du diagramme P-V et P- θ et la mesure de la pression de compression au PMH.
- Un analyseur de gaz d'échappement pour la mesure des fractions molaires qui constituent les produits de combustion.

On va à présent décrire chaque élément du banc d'essai. (voir fig. C-1, C-2, Annexe C)

IV.1 Description générale du banc d'essai

Le dynamomètre, qui est conçu pour fonctionner dans les deux sens de rotation, comporte un régulateur à thyristor qui contrôle séparément l'excitation du moteur électrique

à courant continu. Lorsque le dynamomètre est utilisé pour l'entraînement du moteur, la puissance disponible est alors égale à 0.85 fois celle de la puissance de freinage.

Par l'intermédiaire du tacho-générateur monté sur le dynamomètre et en liaison avec le régulateur à thyristor la précision de la vitesse est réalisée à $\pm 0.1\%$ de la pleine échelle. Le régulateur est une unité de récupération à quatre secteurs qui retourne l'énergie générée sous forme de courant alternatif au réseau. Avec cet arrangement, il est possible d'avoir une infinité de charges variables appliquées au moteur en essais, ou appliquées à un couple constant sur le régulateur et de faire varier la vitesse. Le dynamomètre peut aussi être utilisé comme moteur d'entraînement pour le démarrage le moteur à combustion interne.

Le dynamomètre à régénération est à même de passer extrêmement rapidement du régime lancement au régime absorption, en général en l'espace de 15 à 20 millisecondes, selon l'inertie de la charge et le couple maximum du dynamomètre. Il est accordé électriquement par des câbles souples aboutissant sur une prise femelle qu'il comporte sur sa partie arrière. Il est monté sur un support en poutre d'acier extrêmement rigide qui peut être directement fixé au sol ou monté sur un support surélevé.

Le contacteur d'allumage pour les moteurs à essence et les jauges d'huile et de température sont disposés à proximité du moteur thermique.

Le banc d'essai peut être adapté de façon à pouvoir être utilisé avec l'interface Plint TE-102 qui permet la commande à distance du moteur et de la génératrice. Cette interface reçoit également des données en provenance du capteur de couple et de la génératrice permettant ainsi d'afficher les valeurs de ces derniers.

Le débitmètre à combustible, monté sur un support en acier comprend un réservoir de combustible de 25 litres avec une jauge de niveau, un filtre et un débit mètre volumétrique de capacité 50, 100 et 200 CC. Le débit mètre peut être relié soit au réservoir d'essence soit au réservoir de gasoil, qui sont disposés sur la même colonne en acier. Le banc d'essai, étant prévu tout aussi bien pour des moteurs essence que diesel.

IV.2 Description du moteur thermique utilisé

Le moteur qu'on a utilisé lors des essais est un moteur essence modèle FORD d'une cylindrée de 1100 CC, Refroidi par eau. Il est fixé directement sur le bâti métallique du banc d'essai par des boulons et aussi par des supports en caoutchouc pour absorber les vibrations générées lors du fonctionnement. L'accouplement avec la génératrice se fait par un arbre intermédiaire muni d'une partie élastique, prévue aussi, pour l'absorption des vibrations mais aussi pour permettre une flexibilité de la liaison entre la génératrice et le moteur et pour limiter de ce fait les risques de cisaillement ou de torsion, vu l'importance de la puissance transmise.

Sur le moteur sont connectés un thermocouple et un capteur de pression qui permettent la lecture sur un cadran de la température et de la pression de l'huile moteur. Il est également possible de lire les températures d'entrée et de sortie de l'eau du circuit de refroidissement grâce à deux thermomètres disposés sur les durites d'admission et de refoulement de l'eau.

Le refroidissement du moteur est assuré par un réservoir d'eau muni d'une pompe électrique qui débite en permanence de l'eau au circuit de refroidissement. Le débit de la pompe peut être modifié en jouant sur l'ouverture d'un robinet relié à un débit mètre qui permet la lecture du débit.

Caractéristiques techniques du moteur

Moteur FORD 2271-E Industrial Engine -1.098 l - Essence			
Type	4 cylindres en ligne	Ouverture des soupapes	
Alésage	80.98 mm	Admission	0.20 mm
Course	53.29 mm	Echappement	0.56 mm
Cylindrée	1098 CC.	Système électrique	
Taux de compression	8.0 : 1	Ouverture contacteur	0.6 mm
Ordre d'allumage	1 2 4 3	Avance à l'allumage	6° Avant PMH
Essence recommandée	91 Octane	Puissance	22 kW à 3600 tr/mn

Tableau IV.1 Caractéristiques techniques du moteur

IV.3 ANALYSEUR DES GAZ D'ECHAPPEMENT

IV.3.1 présentation de l'analyseur de gaz

L'analyseurs de gaz d'échappement ETT 8.55 sert à l'analyse des gaz d'échappement de voitures, au contrôle ou au diagnostic du moteur. L'appareil peut être utilisé sur les moteurs à essence à 4 temps et moteur Wankel à 4 temps. En outre l'appareils ETT permettent la mesure de la vitesse de rotation et de la température du moteur. Les composants des gaz d'échappement analysés sont CO, HC, CO₂ et O₂. Cet appareil peut être utilisé individuellement ou en liaison avec des systèmes de test, des interfaces correspondantes sont prévues à cet effet.

IV.3.2 Description des fonctions de l'appareil

Les composants des gaz d'échappement : CO, HC, CO₂ et O₂ sont analysées avec l'ETT. Le coefficient air/carburant *Lambda* est calculé à partir des valeurs mesurées de ces gaz d'échappement. En outre, avec l'ETT on peut mesurer la vitesse de rotation et la température de l'huile du moteur.

Les plages de mesurage ou d'analyse suivantes sont présentées par le constructeur [15]:

CO	Monoxyde de carbone	0 à 10.00 % en volume.
HC	Hydrocarbure (par rapport à L'hexane).	0 à 9999 ppm.
CO ₂	Dioxyde de carbone	0 à 18 % en volume.
O ₂	Oxygène	0 à 21 % en volume.
N	vitesse de rotation du moteur	0 à 9990 tr/mn.
T	température d'huile du moteur	0 à +150°C.
λ	Coefficient air/carburant	0,500 à 1,800.
CO _{corrigé}		0 à 10%.

La méthode aux infrarouges sans dispersion (spectroscopie des infrarouges non dispersés)[15] est utilisée pour mesurer les proportions de CO, de CO₂ et des HC. La teneur en oxygène est déterminée avec une sonde à action électrochimique.

Pour mesurer la vitesse de rotation, on utilise une pince de déclenchement à induction (Trigger) fixée sur le câble d'allumage et pour mesurer la température de l'huile on introduit une sonde thermique à la place de la jauge du niveau d'huile du moteur.

L'indice Lambda se calcule au moyen de la formule de Brett-schneider [15].

$$\lambda = \frac{[CO_2] + \frac{[CO]}{2} + [O_2] + \left(\frac{Hcv}{4} \times \frac{3.5}{3.5 + \frac{[CO]}{[CO_2]}} - \frac{Ocv}{2} \right) \times ([CO_2] + [CO])}{\left(1 + \frac{Hcv}{4} - \frac{Ocv}{2} \right) \times ([CO_2] + [CO] + K_1 \times [HC])}$$

avec :

[] Concentration en % en volume, aussi pour les hydrocarbures (HC).

K1 Facteur de conversion pour HC de NDIR à FID

Hcv Rapport hydrogène carbone dans le carburant (typique 1,7261).

Ocv Rapport oxygène/carbone dans le carburant (typique 0,0175).

IV.3.3 Représentation de l'appareil et des éléments de commande

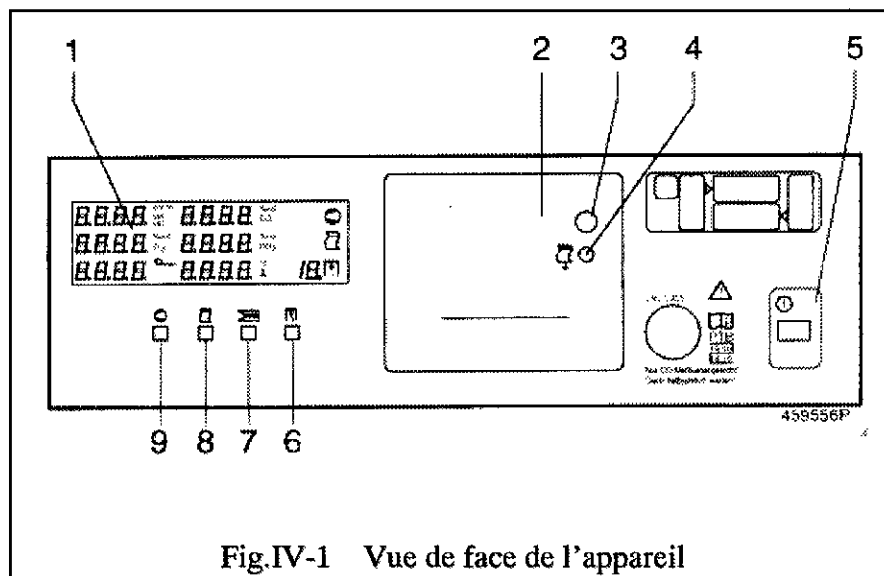
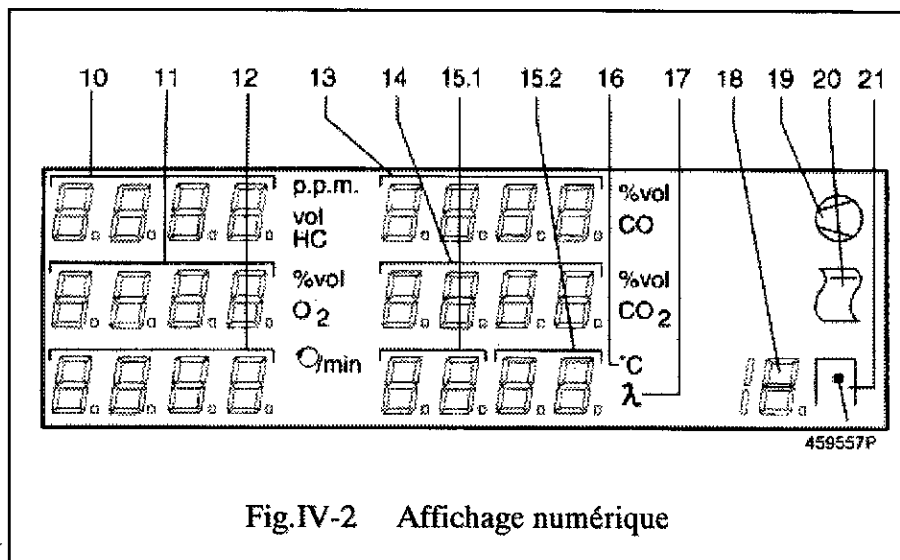


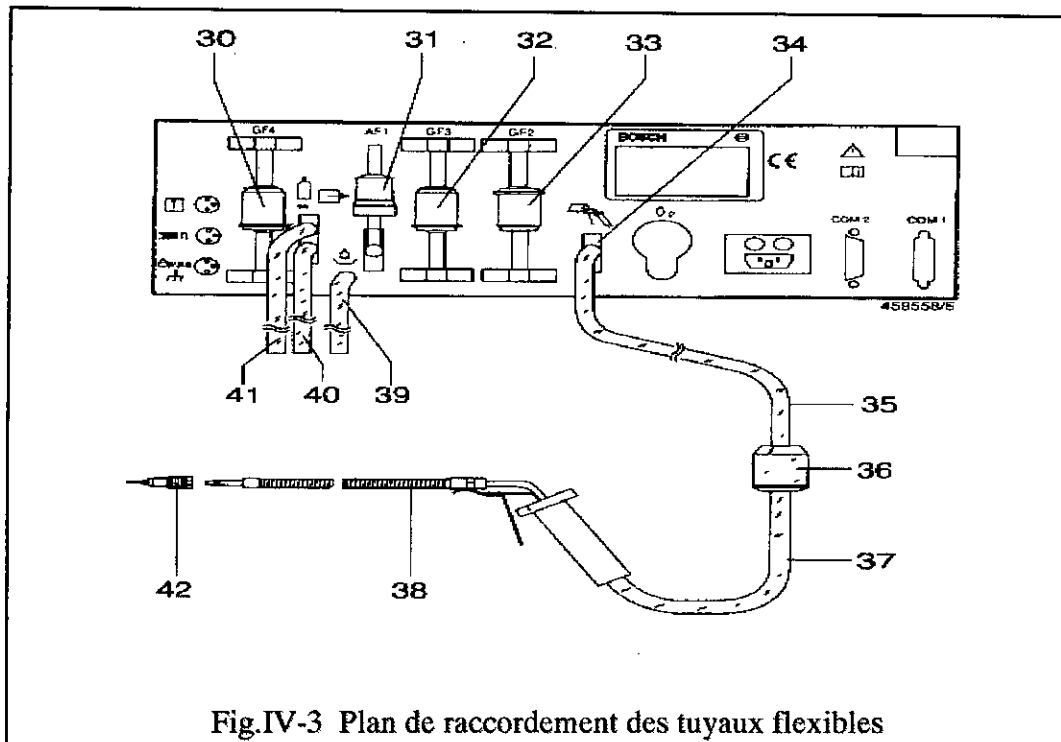
Fig.IV-1 Vue de face de l'appareil

1. Affichage numérique
2. Imprimante de protocole (accessoire spéciale).
3. Bouton rotatif de déblocage du couvercle de l'imprimante.
4. Bouton d'avance du papier de l'imprimante de protocole.

5. Interrupteur de mise sous tension réseau I/O.
6. Sélecteur du nombre d'impulsions par rotation de 720° (2 tours de vilebrequin / mesure de la vitesse de rotation).
7. Sélecteur du capteur de vitesse de rotation utilisé et du point de mesure de la vitesse de rotation.
8. Touche de commande de l'imprimante pour déclencher une impression.
9. Touche de commande de la pompe pour commencer ou interrompre une analyse.



10. Affichage du taux volumétrique des HC.
11. Affichage du taux volumétrique de l'O₂.
12. Affichage de la vitesse de rotation.
13. Affichage du taux volumétrique de CO.
14. Affichage du taux volumétrique de CO₂.
15. Affichage numérique du symbole de la fonction entrée et des deux derniers chiffres de la température d'huile (15.1) et du coefficient Lambda (15.2).
16. Signalisation de l'affichage de la température de l'huile.
17. Signalisation de l'affichage du coefficient Lambda.
18. Affichage du nombre d'impulsions par deux tours de vilebrequin et du numéro de la fonction entrée.
19. Symbole de la pompe.
20. Symbole de l'imprimante.
21. Symbole du cylindre.



- 30. Filtre de protection de la pompe GF4
- 31. Filtre aux charbons actifs
- 32. Filtre de protection de la pompe GF3
- 33. Filtre d'entrée GF2
- 34. Entrée du gaz mesuré
- 35. 8 mètres de tuyau flexible en Viton (noir) pour la conduite des gaz mesurés
- 36. Filtre pour les gaz mesurés GF1
- 37. 30 cm de tuyau flexible en Viton (noir)
- 38. Sonde de prélèvement des gaz d'échappement
- 39. Sortie des gaz mesurés et du condensat (tuyau flexible transparent en PVC de 30 cm)
- 40. Sortie des gaz et du condensat (tuyau flexible transparent en PVC de 30 cm)
- 41. Entrée du gaz de contrôle, sortie des gaz (tuyau flexible transparent en PVC de 30 cm)
- 42. Douille d'étanchéité

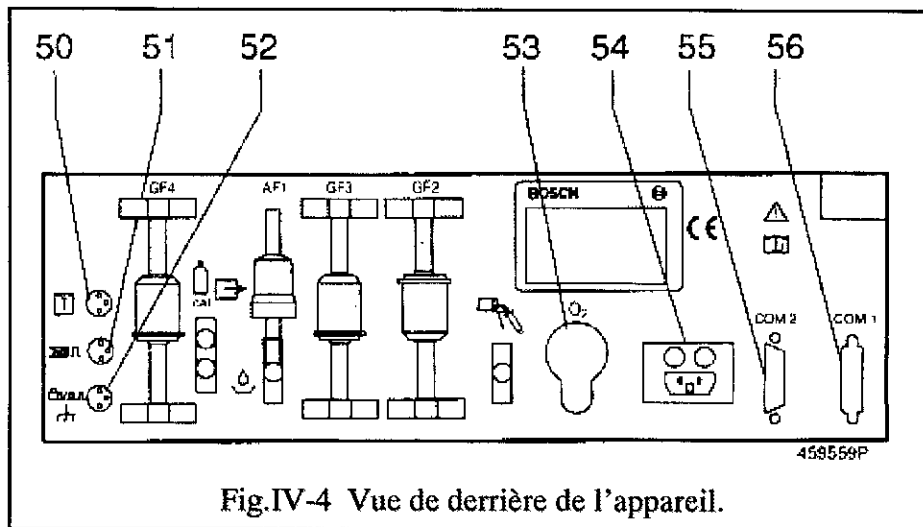


Fig.IV-4 Vue de derrière de l'appareil.

50. Douille de branchement de la sonde de température d'huile.
51. Douille de branchement de la pince de déclenchement à induction (trigger).
52. Douille de branchement du câble de connexion la borne 1,TD/TN,B- ou à la masse du banc d'essai.
53. Capuchon du capteur de mesure de l'O₂.
54. Connexion de branchement des fusibles au réseau.
55. Deuxième interface en série.
56. Interface en série.

IV.4 MODE DE FONCTIONNEMENT

IV.4.1 Phase de réchauffage

La phase de réchauffage de l'appareil est de 3 minutes. Pendant ce temps, aucune analyse n'est possible.

IV.4.2 Correction de la déviation (Drift)

15 minutes après qu'une analyse a été déclenchée, l'appareil de mesure exécute automatiquement un contrôle du système avec l'air ambiant. Si une analyse est entrain d'être exécutée, le contrôle du système est retardé jusqu'à la fin de l'analyse.

IV.4.3 Contrôle du système (CAL)

Pour le contrôle du système, l'appareil de mesure commute une électrovalve sur l'air ambiant. Pendant 30 secondes, on rince avec du gaz zéro. L'air ambiant est débarrassé des hydrocarbures par un filtre aux charbons actifs. La dérivation (Drift) du mesurage de la teneur en oxygène et les points zéro des mesurages des HC, du CO et du CO₂ sont surveillés et réajustés.

IV.4.4 Mesurage du coefficient air/carburant

A partir des concentrations mesurées des HC, du CO, du CO₂ et de l'oxygène, l'appareil de mesure calcule le coefficient d'air/carburant Lambda (λ) à l'aide de la formule présentée précédemment. Le mesurage exact de la teneur en oxygène est important pour le calcul du coefficient Lambda. Si le circuit de calcul est activé, l'affichage de la température d'huile moteur est commuté sur Lambda dès qu'une concentration de CO₂ dépasse 2%.

IV.4.5 Concentration corrigée du CO (CO_{corrigé})

L'appareil de mesure calcule, en cas de besoin, la concentration de CO_{corrigé} à partir des concentrations de CO et de CO₂. Ce faisant, les fuites du système d'échappement sont prises en considération. La concentration corrigée du CO est imprimée sur le protocole de mesurage ou d'analyse. Un affichage est effectué dans le champ d'affichage de la vitesse de rotation si celle-ci n'est pas mesurée.

IV.4.6 Analyse de la teneur en oxygène

L'analyseur de gaz d'échappement est équipé d'un capteur de valeur mesurée de l'O₂. Le capteur est vissé au dos de l'appareil à l'endroit prévu à cet effet(53). L'analyse de la teneur en oxygène est automatiquement comparée à l'oxygène de l'air d'un volume de 20,9%.

IV.5 PROCEDURE D'ANALYSE DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT

IV.5.1 Préparatifs pour une analyse des gaz d'échappement

L'analyseur de gaz est fourni avec un certain nombre d'accessoires connexes, on va à présent expliquer la procédure de raccordement de ces éléments :

- Relier la sonde de prélèvement des gaz d'échappement (38) au préfiltre (36) en utilisant le tuyau flexible en Viton (37).
- Raccorder le tuyau flexible de prélèvement (35) au préfiltre.
- Raccorder le tuyau flexible de prélèvement au raccord d'entrée des gaz (34) de l'appareil de mesure.
- Raccorder les trois tuyaux flexibles en PVC (39,40,41) aux raccords de sortie des gaz.
- Brancher l'analyseur de gaz sur une prise de courant munie d'un contact de mise à terre
- Vérifier que le moteur est à l'arrêt et l'allumage coupé.
- Réaliser une connexion à la masse entre l'analyseur de gaz et le moteur.
- Fixer la pince de déclenchement à induction (trigger) sur un câble d'allumage du moteur, de telle manière qu'elle soit le plus loin possible d'un autre câble d'allumage.
- Régler le nombre des impulsions d'allumage avec la touche de sélection des impulsions (6).
- Sélectionner le capteur et le point de mesure avec la touche (7).
- Introduire la sonde de température d'huile dans le carter du moteur à l'emplacement prévu pour la jauge.
- Démarrer le moteur.

IV.5.2 Mise en service

La mise en marche se fait par l'interrupteur de mise sous tension réseau (5). Avant de débiter l'analyse des gaz d'échappement un certain nombre de contrôles doivent être effectués :

- Vérifier l'état de la sonde de prélèvement (détérioration, bouchée).
- Vérifier la présence des filtres GF1, GF2, GF3 et GF4 t leur état de détérioration.
- Vérifier si le l'étanchéité du tuyau flexible.

IV.5.3 Conditions préalables pour l'analyse des gaz d'échappement

Afin d'assurer la qualité des mesures à effectuer, le constructeur préconise quelques conditions de fonctionnement favorables :

- Le moteur doit être chaud (température de l'huile supérieure à 60°C).
- La tubulure d'échappement entre le point de sortie des gaz et le point de prélèvement doit être étanche.

- Le moteur doit être réglé suivant les prescriptions de réglage de l'allumage du constructeur (angle de came ou de fermeture, point d'allumage et vitesse de rotation au ralenti)

IV.5.4 Procédure de mesurage des gaz d'échappement

- La prise des mesures est initialisée en actionnant la touche de commande de la pompe (9). A ce moment, on voit s'afficher sur l'écran cristaux liquide le type de carburant pré-sélectionné et le symbole du piston (21) clignote pour signaler que le type de carburant peut être resélectionné de nouveau. Pour ce faire, il suffit d'appuyer sur la touche (6). On a le choix entre trois type de carburant : Essence, GPL ou GNC.

On voit également sur l'écran l'affichage des valeurs mesurées de l'air ambiant et aussi la vitesse de rotation et la température d'huile du moteur, vu que la sonde de prélèvement n'a pas encore été introduite dans la tubulure d'échappement.

- Une fois qu'on a sélectionné tous les paramètres de mesure, l'analyseur exécute alors un test du système interne de calcul, ce test dure 30 secondes pendant lesquelles aucune mesure n'est possible. L'écran affiche l'instruction C.A.L.
- Introduire la sonde de prélèvement (38) le plus profondément possible dans le tuyau d'échappement et le fixer à l'extrémité du tuyau avec le dispositif de fixation prévu à cet effet.

Les valeurs mesurées des gaz d'échappement s'afficheront sur l'écran d'affichage de l'appareil.

- En appuyant sur la touche de la pompe (9) à nouveau, le mesurage est terminé et la chambre de mesure est nettoyée par balayage. On verra alors s'afficher l'inscription (S.P.) sur l'écran de l'appareil.

N.B

Pour des raisons de conformité aux normes en vigueur dans le domaine d'analyse des gaz d'échappement, l'analyseur des gaz ETT 8.55 est préprogrammé pour un étalonnage annuel avec du gaz zéro (gaz étalon certifié par le constructeur). Dans le cas où cette

Chapitre V

Résultats, Interprétation et comparaison

V.1 RESULTATS NUMERIQUES ET INTERPRETATION

V.1-1 Influence des paramètres initiaux sur la température d'équilibre.

V.1-1.a Effet de la richesse

V.1-1.b Effet de la pression d'équilibre

V.1-1.c Effet de la température initiale

V.1-1.d Effet de la concentration en azote (N_2)

V.1-2 Influence des différents paramètres sur la composition d'équilibre des produits de combustion

V.1-2.a Effet de la température initiale

V.1-2.b Effet de la pression d'équilibre

V.1-2.c Effet de la richesse

V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

V.3 COMPARAISON

Au cours de ce chapitre, nous exposerons les résultats obtenus par le programme et ceux obtenus expérimentalement lors des essais. On essaiera par la suite de présenter une interprétation à l'évolution de ces résultats théoriques et expérimentaux. Finalement, on confrontera les deux séries de résultats pour établir une comparaison et essayer de donner une explication aux éventuels écarts entre les deux types de résultats (théoriques et expérimentaux).

V.1 RESULTATS NUMERIQUES ET INTERPRETATION

Il convient tout d'abord de rappeler que même si la température adiabatique revêt un caractère théorique, il n'en demeure pas moins, que l'étude de son évolution en fonction des différents paramètres (pression, richesse, préchauffage, etc.) présente un grand intérêt pratique du fait que les températures réelles de combustion suivront le même sens de variation, ce qui permettra ainsi de présager les répercussions sur le comportement de ces paramètres sur des applications industrielles (foyer de chaudière, turbine à gaz, moteur thermique, etc.)

V.1 Influence des paramètres initiaux sur la température d'équilibre

V.1.1.a Effet de la richesse

A partir des figures (V-1.1, V-1.2 et V-1.3) représentant la variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse, on remarque que les courbes présentent un maximum au voisinage du mélange stœchiométrique. Ceci était prévisible, car le mélange stœchiométrique est celui de la réaction complète conduisant au maximum d'énergie libérée. Cette valeur maximale de T_e au voisinage du mélange stœchiométrique justifie, sur le plan des transferts thermiques, le fonctionnement à faible excès d'air des générateurs de chaleur.

En milieu pauvre ($\varphi < 1$), la décroissance de la température d'équilibre (T_e) s'explique par l'augmentation de la masse des produits gazeux au sein desquels va se dissiper l'énergie initiale ($U_{\text{réactif}}$).

De même, la décroissance de la température d'équilibre en milieu riche ($\varphi > 1$) est due à l'importance accrue des réactions de dissociation, dont le caractère endothermique arrive à l'emporter sur l'échauffement des produits formés.

On constate également (fig.V-1.4), que pour des conditions initiales similaires, la variation de la température d'équilibre (T_e) considérée d'un hydrocarbure à un autre n'est pas très importante, et que cette différence est beaucoup plus accentuée en milieu riche qu'en milieu pauvre.

De même que la température d'équilibre (T_e), la pression d'équilibre (P_e) présente la même évolution, c'est à dire un maximum au voisinage de la stœchiométrie avec une décroissance rapide de part et d'autre de ce maxima. Il est à noter aussi que la diminution de la pression d'équilibre en milieu riche est moins importante que celle constatée pour un mélange pauvre.

V.1.1.b Effet de la pression d'équilibre

A partir des figures (V-2.1, V-2.2 et V-2.3), il apparaît clairement que la température finale de combustion est fonction croissante de la pression. Cette variation s'explique par l'effet de la pression sur le déplacement des équilibres physico-chimiques qui régissent la composition des produits de combustion. La fraction dissociée augmente et par conséquent l'énergie spécifique des produits augmente lorsque la pression diminue. L'influence de la pression est d'autant plus marquée que le domaine de température considérée est plus élevé.

V.1.1.c Effet de la température initiale

Sur le plan thermodynamique, le préchauffage des réactifs a pour conséquences d'accroître l'énergie interne totale des réactifs ($U_{\text{réactifs}}$) tout au moins jusqu'à une certaine limite. En effet, à partir d'un certain point de préchauffage la température initiale du milieu réactif devient si importante que les chaleurs de dissociation l'emporte sur la chaleur de combustion, d'où une diminution de l'énergie libérée lors de la combustion, accompagnée d'une chute de température adiabatique.

On notera qu'un préchauffage important des réactifs est néfaste car il augmente le pourcentage de molécules dissociées. On s'aperçoit (fig. V-1.1, V-1.2 et V-1.3) qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la température initiale, les courbes de la température d'équilibre (T_e) en fonction de la richesse ont des formes de plus en plus plates, les maxima se déplacent vers les mélanges riches ($\varphi > 1$), les températures de fin de combustion

n'augmentent pas aussi vite que la température d'entrée de l'air, car de nombreuses réactions endothermiques de dissociation absorbent une bonne partie de l'énergie apportée par le préchauffage des réactifs. Le rapport (T_e/T_i) des températures d'équilibre à la température initiale tend rapidement vers l'unité (fig. V.4.1, V.4.2 et V.4.3).

On remarquera également que le gain sur la température d'équilibre (T_e) est plus important pour des préchauffages modestes, comme le montrent les figures (V.4.1, V.4.2 et V.4.3).

Le préchauffage des réactifs se fait généralement sur l'air uniquement, le préchauffage du combustible ne présente qu'un intérêt limité, car la fraction massique de combustible mise en jeu dans le mélange réactif air/carburant est très faible comparée à celle de l'air (rapport de l'ordre de 1/15). Dans la pratique le préchauffage est le plus souvent obtenu par les échanges thermiques avec les fumées chaudes (gaz d'échappement).

V.1.1.d Effet de la concentration en azote (N_2) dans le comburant

A partir des figures (V.3.1 et V.3.2) représentant la variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse pour différentes concentrations en azote (N_2) dans le comburant, on constate que la diminution en teneur d'azote se traduit par une augmentation notable de la température d'équilibre de combustion (T_e); ceci est dû d'une part à l'accroissement de l'énergie interne spécifique des réactifs et d'autre part à la diminution de la masse d'azote qui se trouve dans les produits de combustion. L'énergie dégagée pendant la combustion se fixe donc sur une moindre masse de produits issus de la combustion, et le niveau thermique de ces produits se trouve ainsi considérablement élevé car les réactions de dissociation relatives aux à l'azote sont diminuées. L'effet maximal est observé dans les combustions à oxygène pur.

On remarque également que l'écart du maximum par rapport à la richesse unitaire est d'autant moins prononcé que la teneur en azote (N_2) est réduite.

V.1.2 Influence des différents paramètres sur la composition d'équilibre des produits de combustion

V.1.2.a Effet de la température d'équilibre

Avant de faire l'analyse des résultats obtenus, il est tout d'abord nécessaire de rappeler le principe de *LE CHATELIER* [4] qui permettra par la suite de mieux comprendre l'évolution et les variations de la composition des produits de combustion en fonction des facteurs d'équilibre (pression, température, fractions molaires). Ce principe s'énonce comme suit :

« Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification. »

A partir des figures (V.6.1, V.6.2, V.6.3) représentant la variation des fractions molaires des produits de combustion à l'équilibre en fonction de la température d'équilibre (T_e), on constate que les fractions molaires des espèces majoritaires à l'équilibre (H_2O , CO_2 et N_2) diminuent lorsque la température augmente. Pour justifier ce comportement on considère les réactions de dissociation (V.1 à V.4) présentées ci-dessous.

En calculant les constantes d'équilibres de ces réactions pour différentes valeurs de températures, on constate (voir tableau V.1) qu'une augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation progressive des constantes d'équilibre, ce qui signifie un déplacement d'équilibre vers la droite (\rightarrow) dans les réactions (V.1 à V.4) précédentes, c'est à dire qu'il y a consommation de molécules H_2O , CO_2 et N_2 ce qui explique la variation de ces espèces majoritaires en fonction de la température d'équilibre.

Contrairement aux espèces majoritaires, les fractions molaires du reste des espèces existantes dans les produits de combustion à l'équilibre (H_2 , CO , N , H , O , O_2 , NO) ne font qu'augmenter au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Afin d'expliquer ce comportement, considérons les réactions de dissociation suivantes :





Calculons les constantes d'équilibres correspondantes à ces réactions :

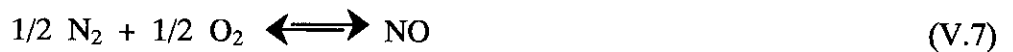
T (K)	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200
K ₁	6.302 10 ⁻²	1.009 10 ⁻¹	1.559 10 ⁻¹	2.331 10 ⁻¹	3.387 10 ⁻¹	4.803 10 ⁻¹	6.686 10 ⁻¹
K ₂	9.944 10 ⁻³	1.537 10 ⁻²	2.999 10 ⁻²	3.339 10 ⁻²	4.728 10 ⁻²	6.588 10 ⁻²	8.971 10 ⁻²
K ₃	8.818 10 ⁻³	1.348 10 ⁻²	2.138 10 ⁻²	3.281 10 ⁻²	4.899 10 ⁻²	7.169 10 ⁻²	1.038 10 ⁻¹
K ₄	2.508 10 ⁻²	3.873 10 ⁻²	5.785 10 ⁻²	8.390 10 ⁻²	1.178 10 ⁻¹	1.651 10 ⁻¹	2.272 10 ⁻¹
K ₅	3.845 10 ⁻²	5.689 10 ⁻²	8.176 10 ⁻²	1.145 10 ⁻¹	1.568 10 ⁻¹	2.112 10 ⁻¹	2.815 10 ⁻¹
K ₆	7.102 10 ⁻⁷	1.615 10 ⁻⁶	3.441 10 ⁻⁶	6.910 10 ⁻⁶	1.313 10 ⁻⁵	2.378 10 ⁻⁵	4.135 10 ⁻⁵
K ₇	6.979 10 ⁻²	8.148 10 ⁻²	9.401 10 ⁻²	1.073 10 ⁻¹	1.215 10 ⁻¹	1.367 10 ⁻¹	1.531 10 ⁻¹
K ₈	1.755 10 ⁻⁷	2.170 10 ⁻⁷	2.645 10 ⁻⁷	3.186 10 ⁻⁷	3.801 10 ⁻⁷	4.505 10 ⁻⁷	5.328 10 ⁻⁷

Tableau. V.1 Variation des constantes d'équilibre des réactions de dissociation en fonction de la température

L'examen de ces constantes montre clairement une augmentation continue avec la température, donc un déplacement des équilibres précédents vers la droite (\longrightarrow), ce qui signifie qu'il y a production de H₂, CO, NO, N, C, OH, H, O et O₂ au détriment de CO₂, H₂O et N₂ ; Ceci explique parfaitement l'allure des courbes (V.6.1, V.6.2 et V.6.3).

V.1.2.b Effet de la pression d'équilibre

L'effet de la pression est tout à fait le contraire que celui de la température, c'est à dire qu'une augmentation de la pression s'accompagne d'une augmentation des fractions molaires des espèces majoritaires (H_2O , CO_2 et N_2) et une diminution des fractions molaires des espèces restantes. Afin de comprendre cette évolution des espèces, nous reconsidérons les réactions de dissociation présentées précédemment.



Calculons la différence entre le nombre de moles des produits et celui des réactifs.

$$\Delta n = \sum n_j - \sum n_i$$

Réactions	1	2	3	4	5	6	7	8
Δn	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	0	1/2

Le tableau ci-dessus montre que mis à part la réaction (V.7) de production de NO à partir de N_2 et O_2 , toutes les autres réactions s'accompagnent d'une augmentation du nombre de moles des produits par rapport au nombre de moles des réactifs.

Sachant que l'augmentation de la pression d'équilibre (P_e) se traduit par un déplacement de l'équilibre vers le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles (Voir Chapitre II), on conçoit ainsi que l'équilibre sera déplacé vers la gauche (\leftarrow) dans les réactions de dissociation (V.1 à V.6 et V.8), c'est à dire dans le sens inverse de la dissociation. Ce qui implique que l'élévation de la pression d'équilibre a tendance à provoquer la recombinaison des espèces minoritaires dans les produits de combustion pour reformer les espèces majoritaires (CO_2 , H_2O et N_2).

On constate ainsi sur les figures (V.5.1, V.5.2 et V.5.3) qu'une augmentation de la pression d'équilibre (T_e) se traduit par une augmentation des fractions molaires des espèces majoritaires et une diminution des fractions des espèces restantes et vis versa.

V.1.2.c Effet de la richesse

En mélange riche ($\varphi > 1$) le défaut de comburant conduit à une oxydation partielle du combustible menant à la formation de CO et H_2 au détriment de CO_2 et H_2O . c'est ainsi qu'on constate qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la richesse (fig. V.7.1, V.7.2, V.7.3), les fractions molaires de CO_2 et H_2O diminuent considérablement tandis que celles de CO et H_2 croient rapidement jusqu'à atteindre des valeurs supérieures à celle de CO_2 et H_2O et ceci à partir de ($\varphi = 1,5$).

En mélange pauvre ($\varphi < 1$), les quantités de CO_2 et H_2O produites au cours des combustions neutres ($\varphi = 1$) et oxydantes ($\varphi < 1$) sont tout à fait les mêmes. Néanmoins, on constate que leurs concentrations augmentent en fonction de la richesse, ceci s'explique par le fait que leurs concentrations augmentent non pas parce que les quantités de CO_2 et H_2O augmentent, mais uniquement à cause de l'accroissement de la fraction du combustible dans le mélange avec la richesse. Pour ce qui est des espèces (NO , OH , O , N et H) leurs concentrations augmentent considérablement en mélange pauvre pour atteindre leur maximum au voisinage de la stœchiométrie et diminuer ensuite rapidement en mélange riche.

En ce qui concerne O_2 et N_2 la diminution de leurs concentrations avec la richesse s'explique par le fait que O_2 et N_2 proviennent de l'air et que la diminution de la fraction de

l'air dans le mélange réactif en fonction de la richesse entraîne obligatoirement la diminution de celles de O_2 et N_2 .

Sur les pages qui suivent sont illustrées les figures de variation de la température et de la composition d'équilibre sous l'influence des paramètres cités précédemment.

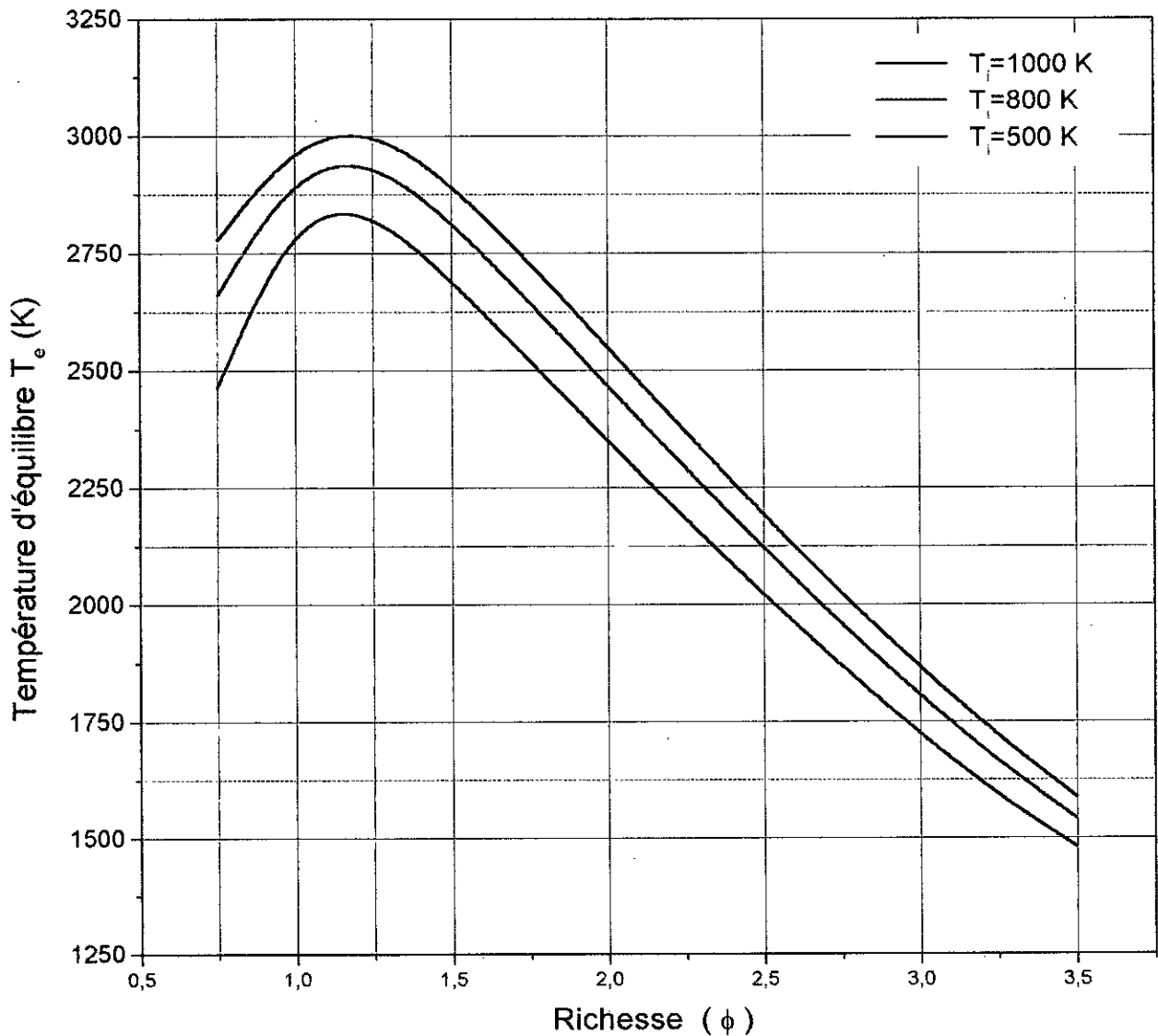


Fig. V-1.1 VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_E) EN FONCTION DE LA RICHESSE ϕ .
COMBUSTION DU METHANE (CH_4) ; $P_1 = 15$ atm

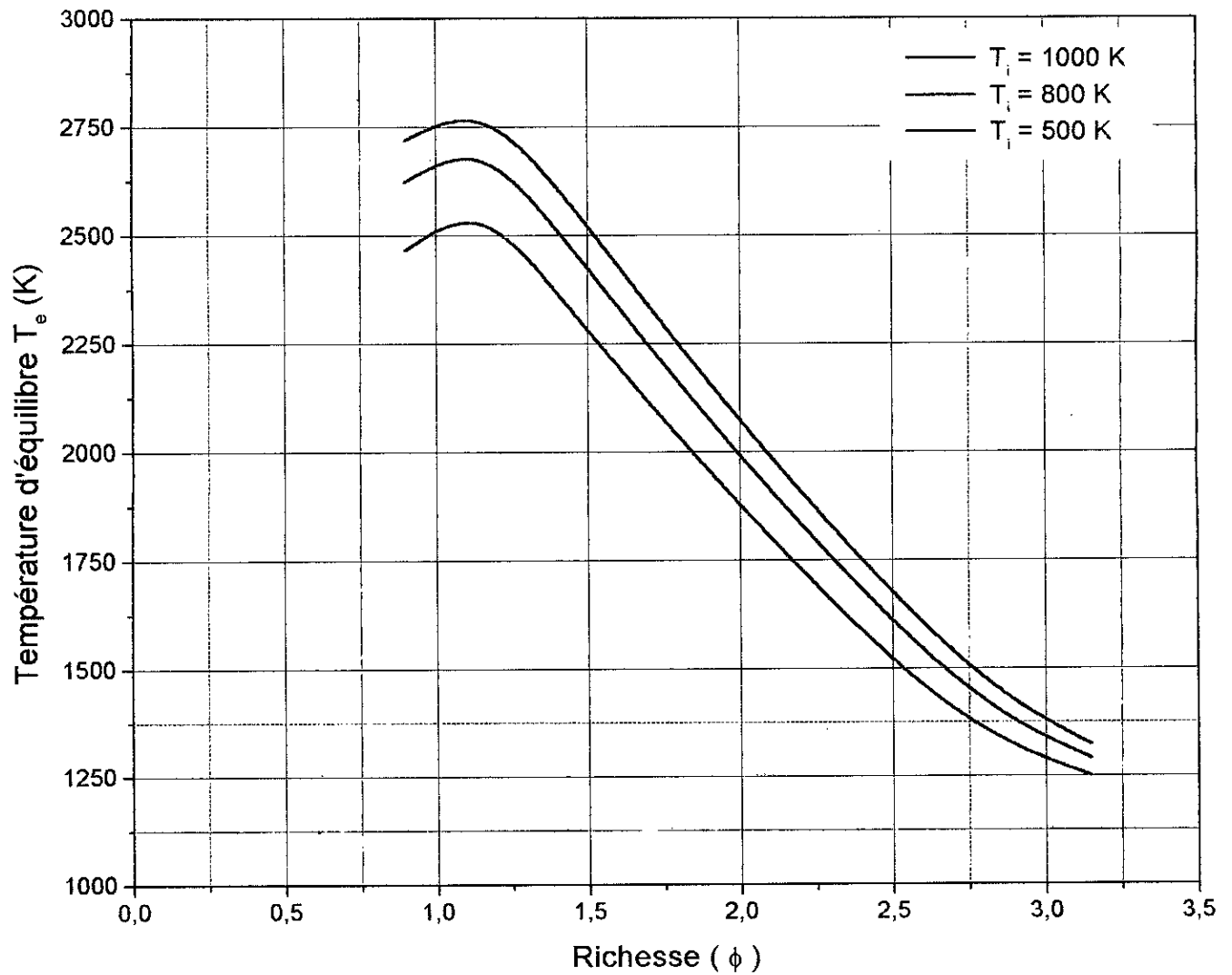


Fig. V-1.2 VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_e) EN FONCTION DE LA RICHESSE ϕ .
COMBUSTION DU PROPANE (C_3H_8) ; $P_1 = 15$ atm

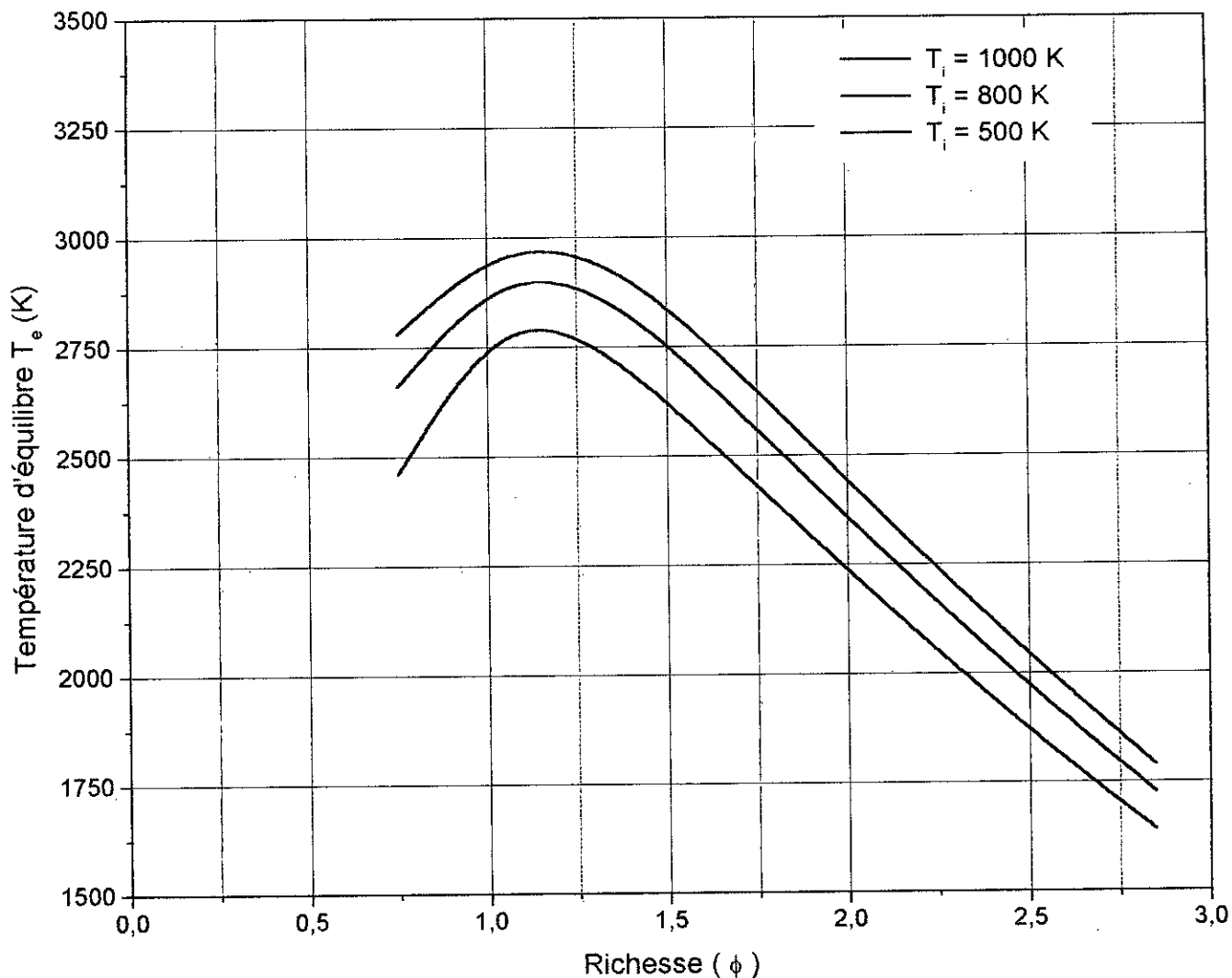


Fig. V-1.3 VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_E) EN FONCTION DE LA RICHESSE ϕ .
 COMBUSTION DE L'OCTANE (C_8H_{18}) ; $P_i = 15$ atm

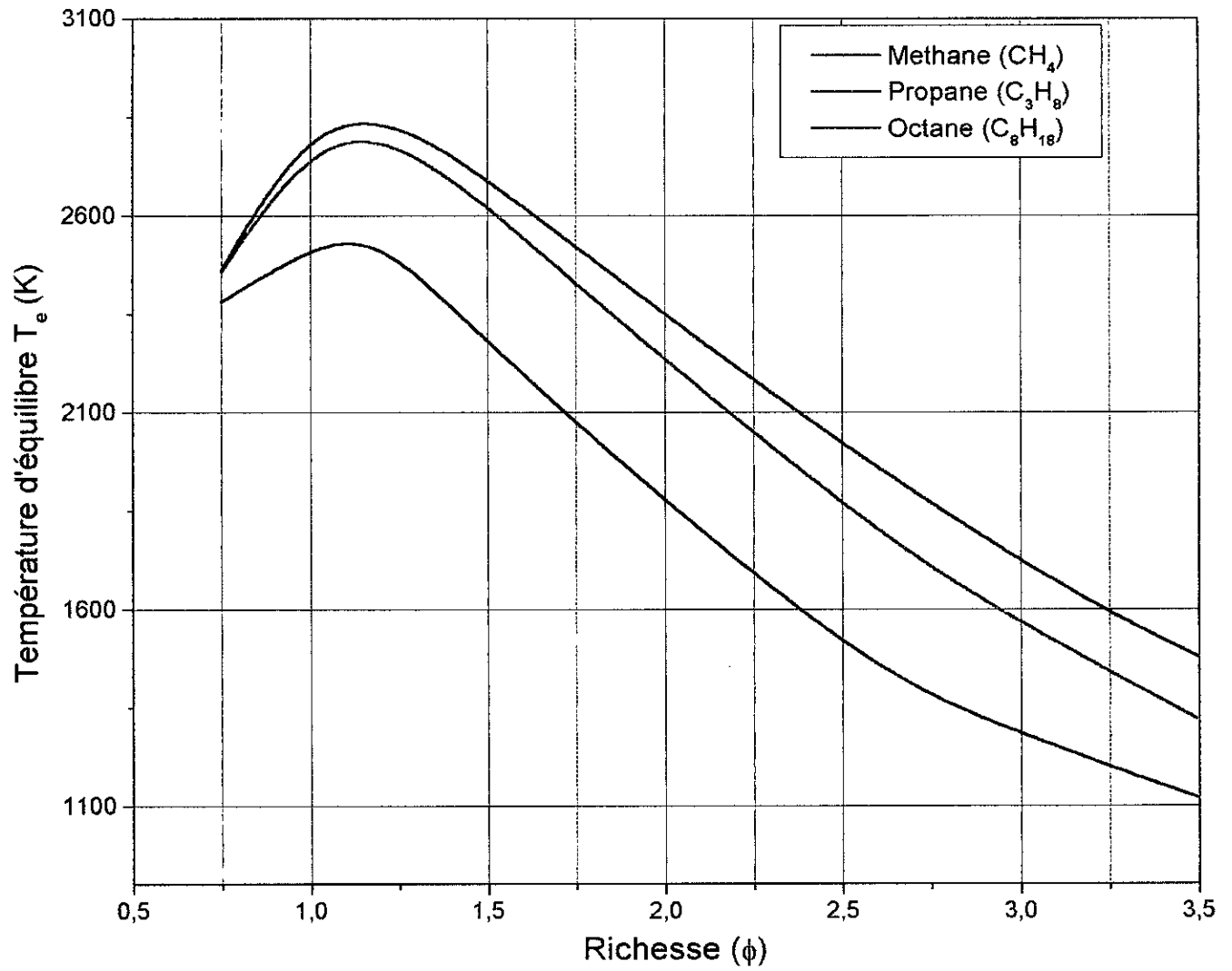
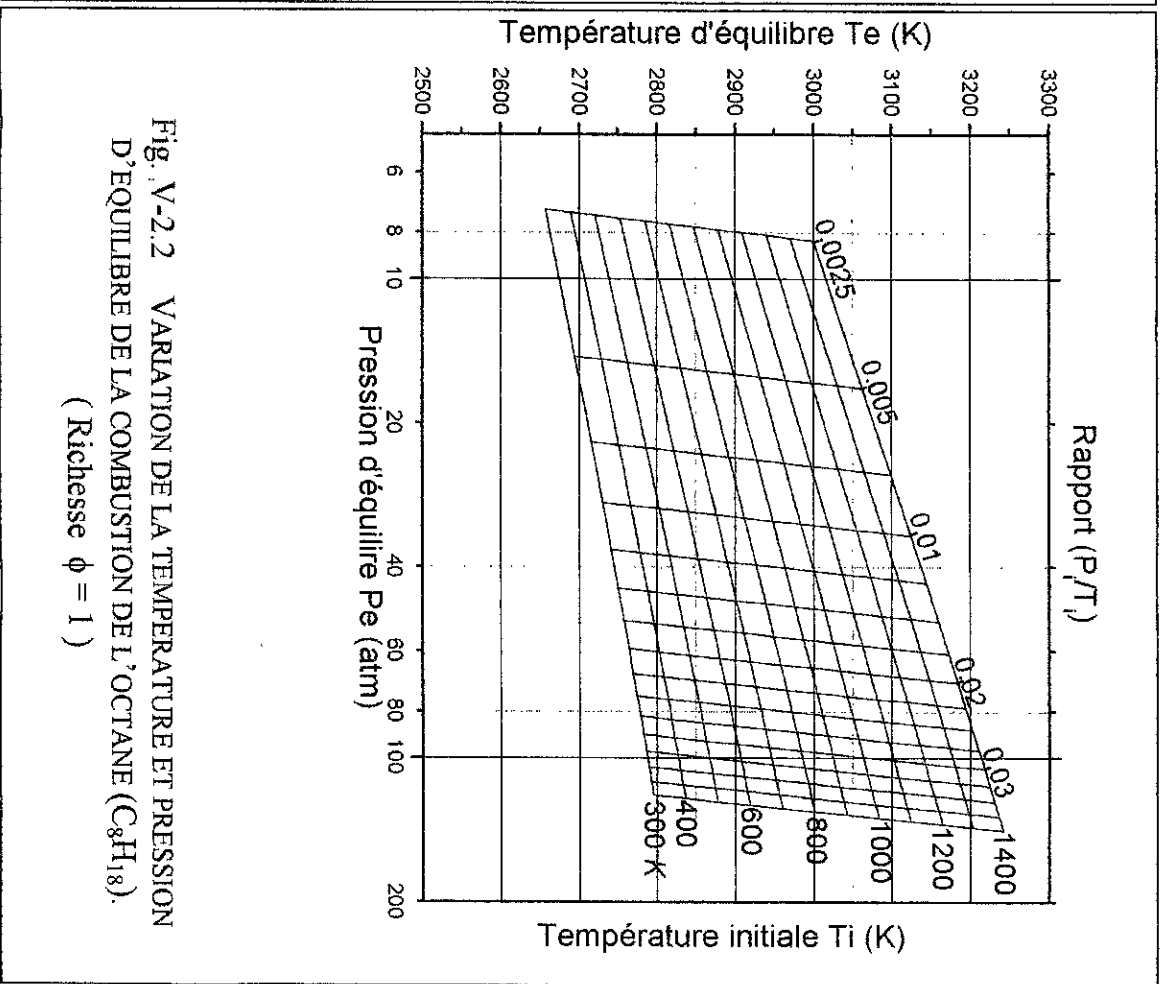
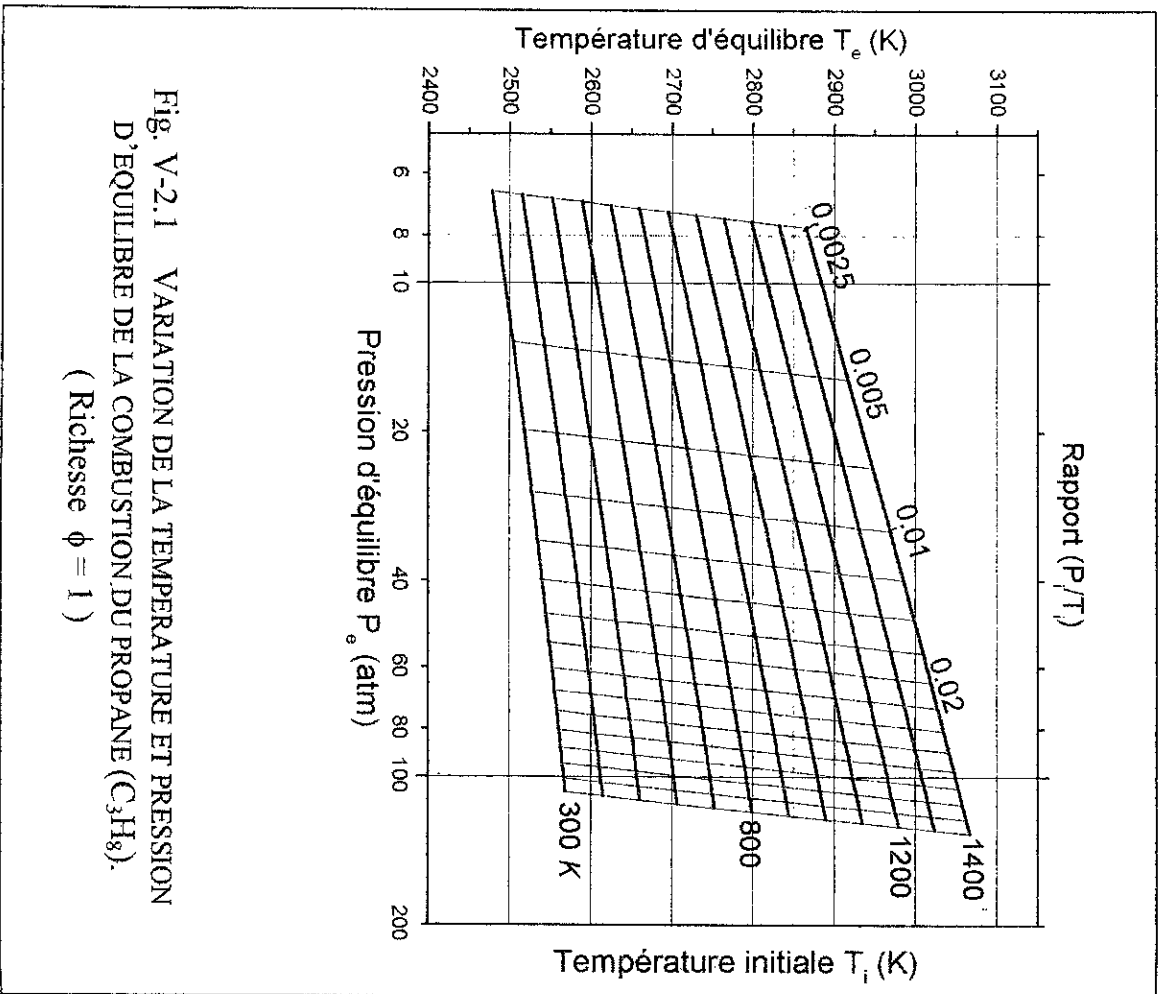


Fig. V-1.4 VARIATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_E) EN FONCTION DE LA RICHESSE ϕ .
 $T_1 = 500 \text{ K}$; $P_1 = 15 \text{ atm}$



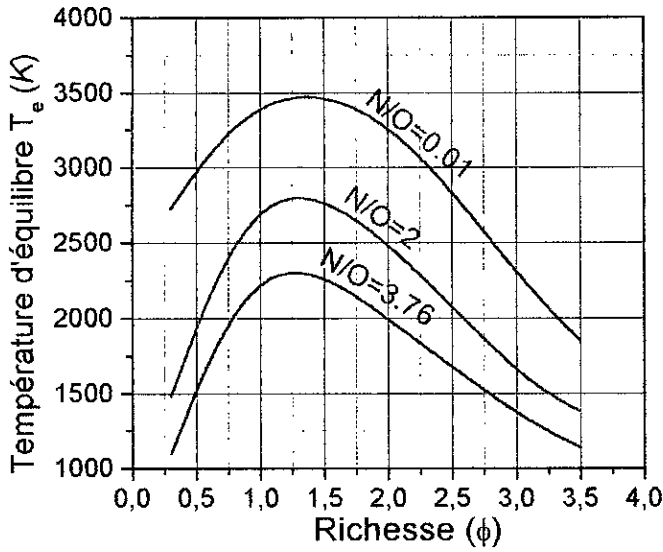


Fig. V.3.1 Variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse pour différentes teneurs en azote.
Méthane (CH_4) ; $T_i = 600 \text{ K}$; $P_i = 15 \text{ atm}$

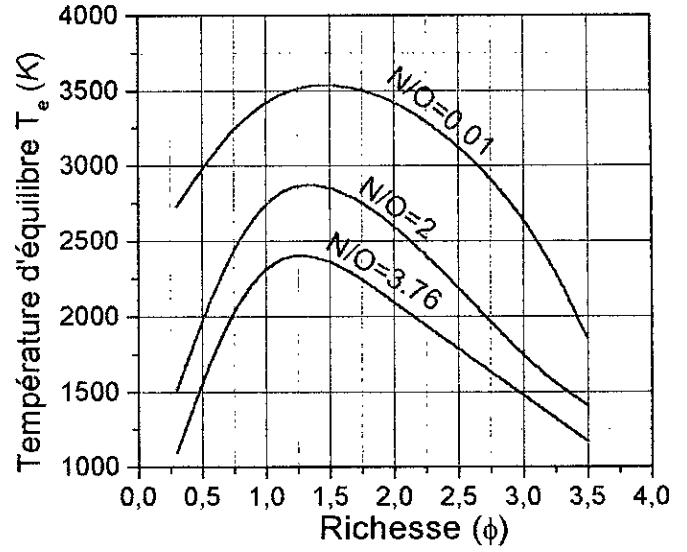


Fig. V.3.2 Variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse pour différentes teneurs en azote.
Propane (C_3H_8) ; $T_i = 600 \text{ K}$; $P_i = 15 \text{ atm}$

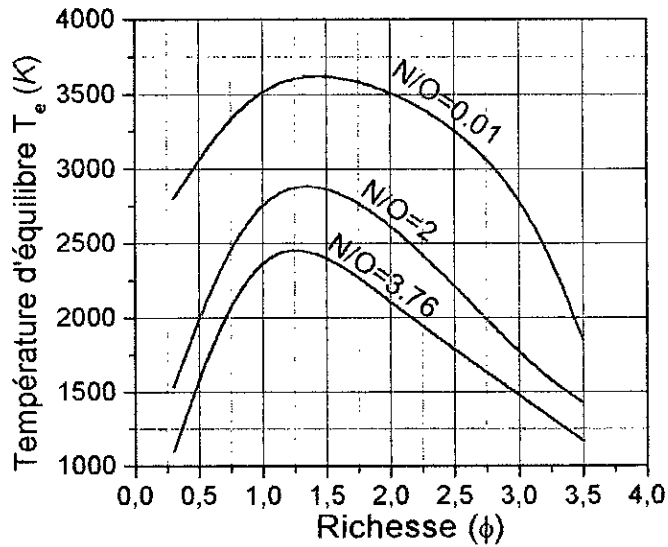


Fig. V.3.3 Variation de la température d'équilibre en fonction de la richesse pour différentes teneurs en azote.
Octane (C_8H_{18}) ; $T_i = 600 \text{ K}$; $P_i = 15 \text{ atm}$

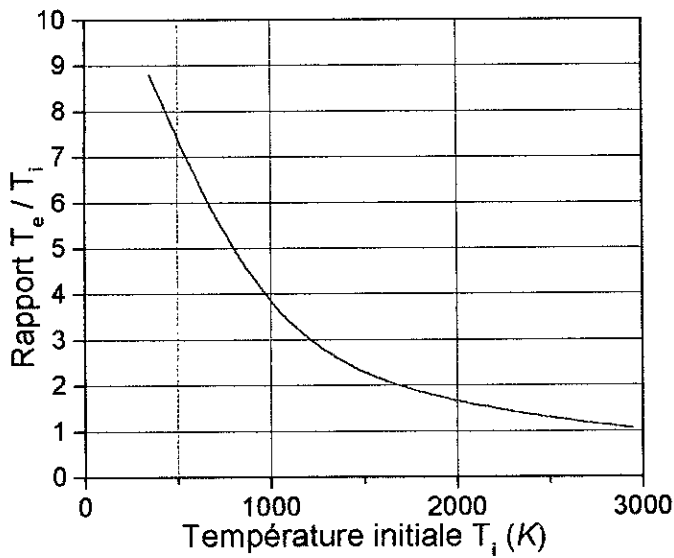


Fig. V.4.1 Variation de la température d'équilibre en fonction de température initiale.
Méthane (CH₄)

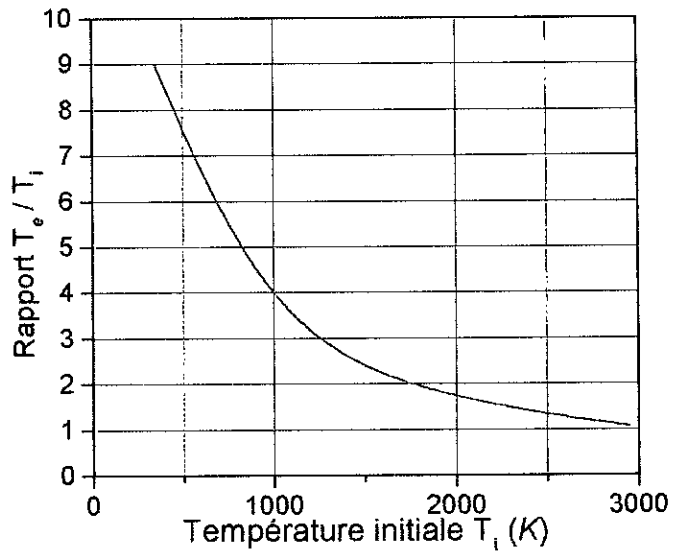


Fig. V.4.2 Variation de la température d'équilibre en fonction de température initiale.
Propane (C₃H₈)

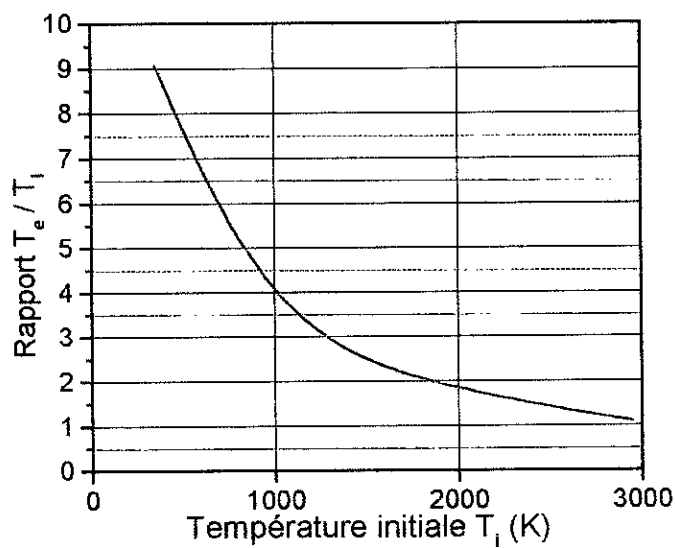


Fig. V.4.3 Variation de la température d'équilibre en fonction de la température initiale.
Octane (C₈H₁₈)

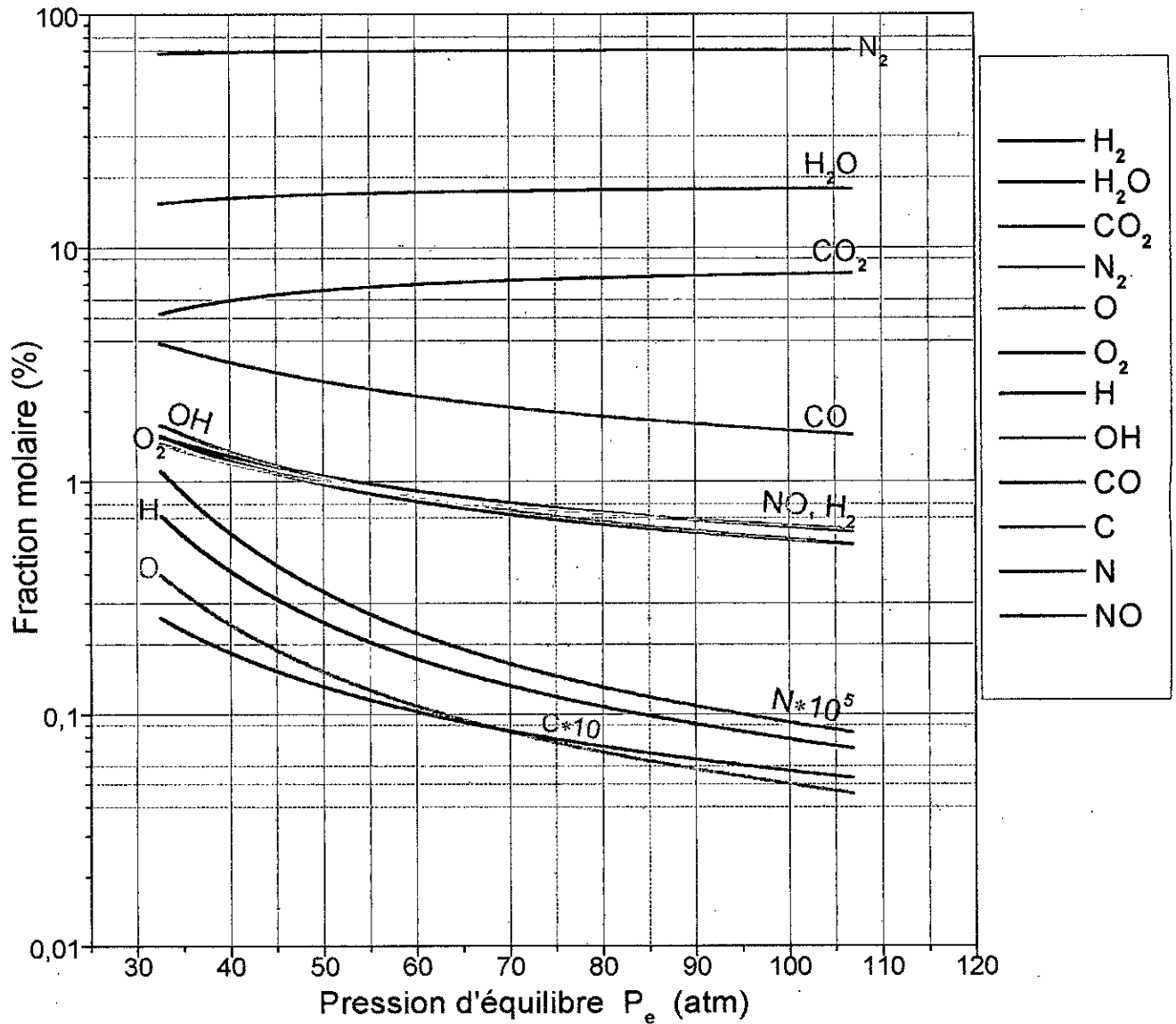


Fig. V-5.1 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA PRESSION D'EQUILIBRE (P_e). METHANE (CH_4) $T_1 = 300 \rightarrow 1400$ K

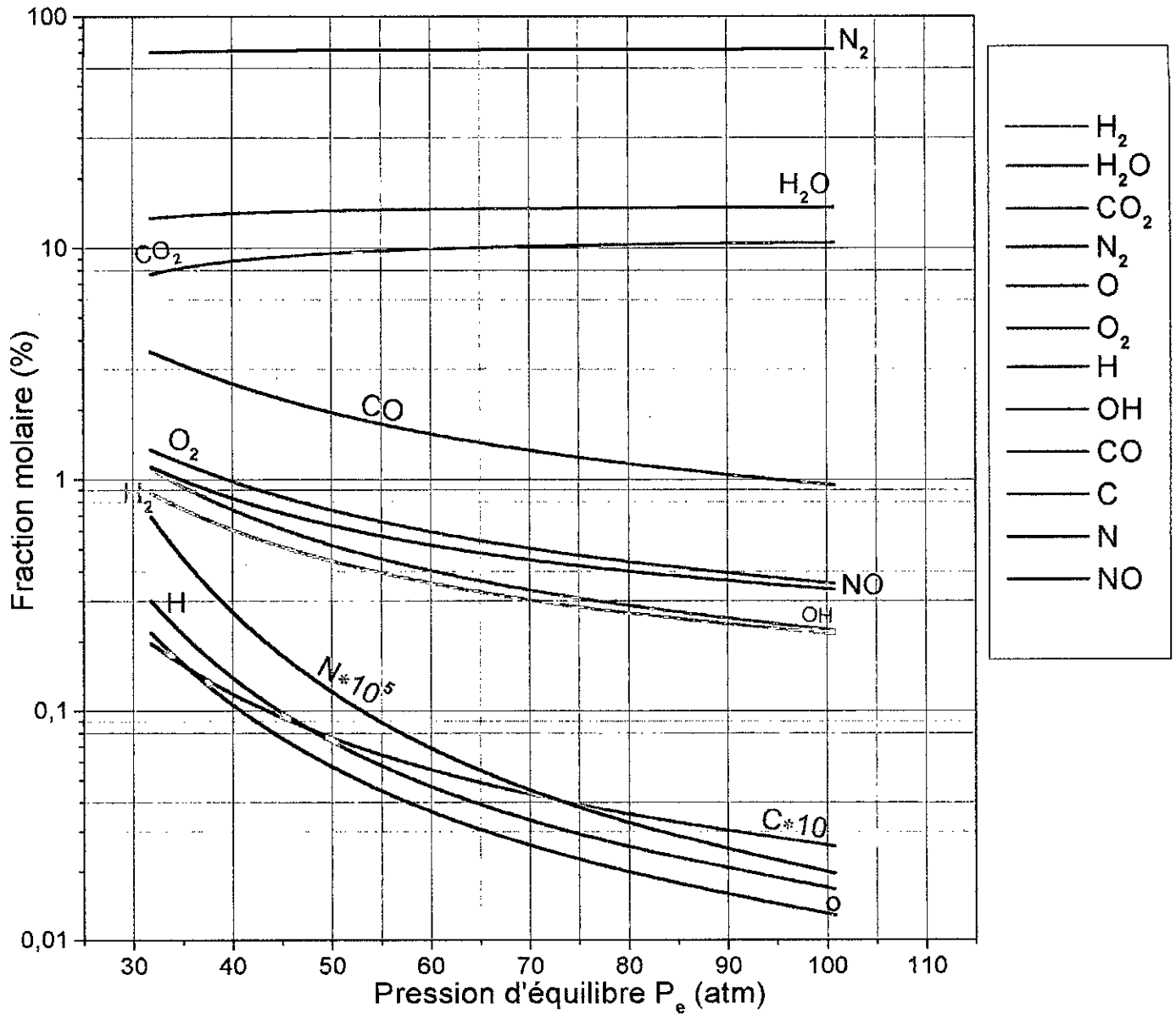


Fig. V-5.2 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA PRESSION D'EQUILIBRE (P_e).
 PROPANE (C_3H_8) ; $T_1 = 300 \rightarrow 1400$ K

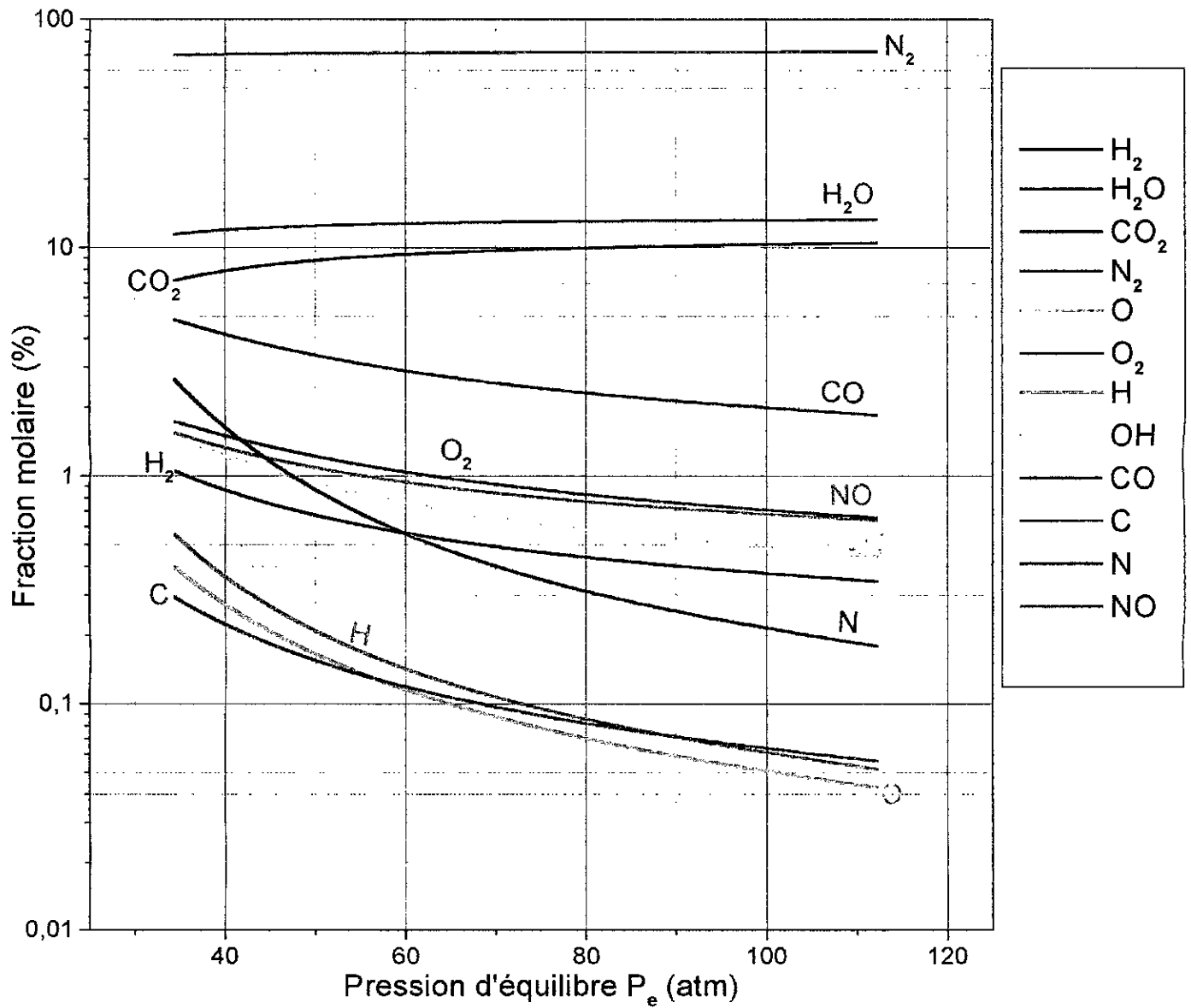


Fig. V-5.3 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA PRESSION D'EQUILIBRE (P_e).
OCTANE (C_8H_{18}) ; $T_1 = 300 \rightarrow 1400$ K.

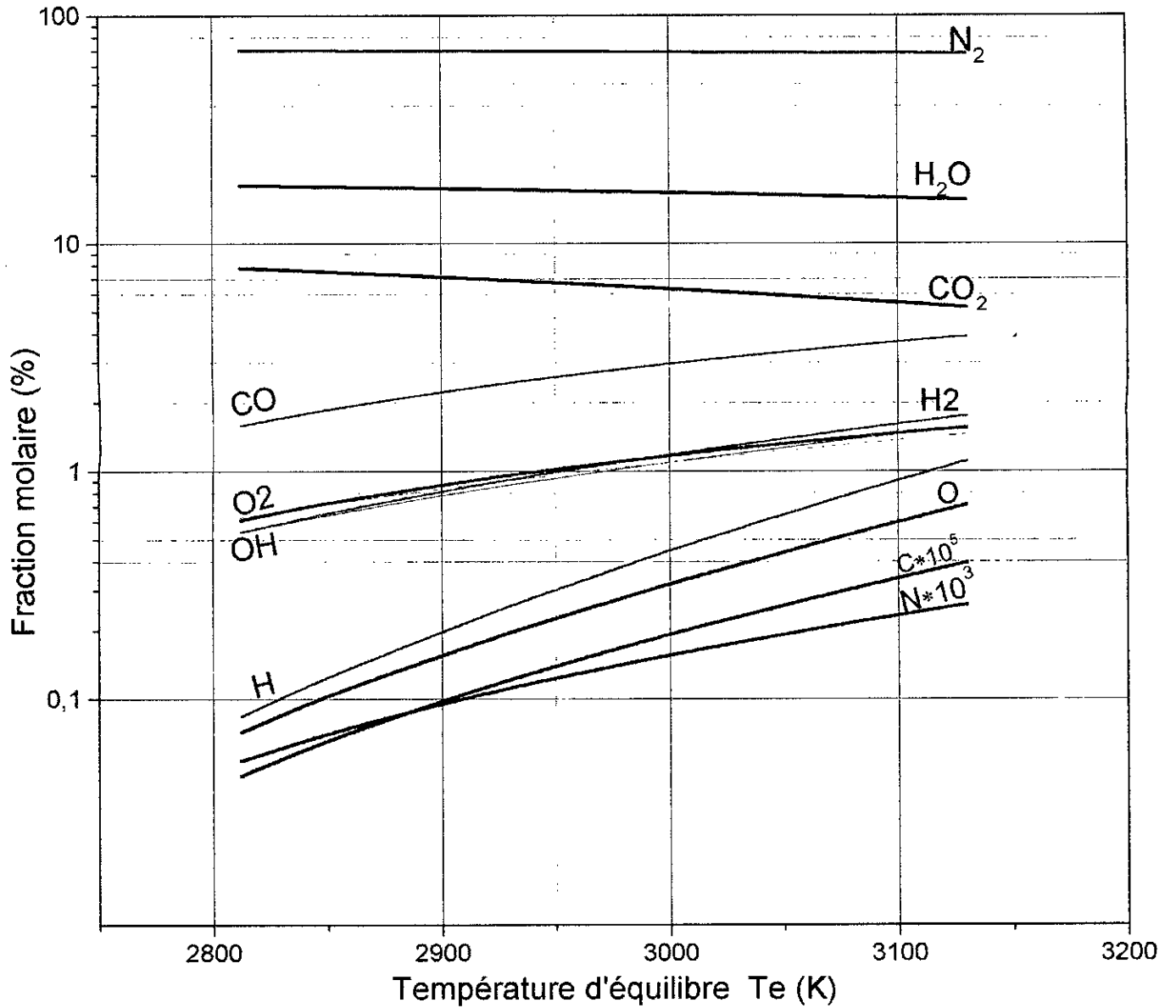


Fig. V-6.1 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_e). METHANE (CH_4) ; $T_1 = 300 \rightarrow 1400$ K

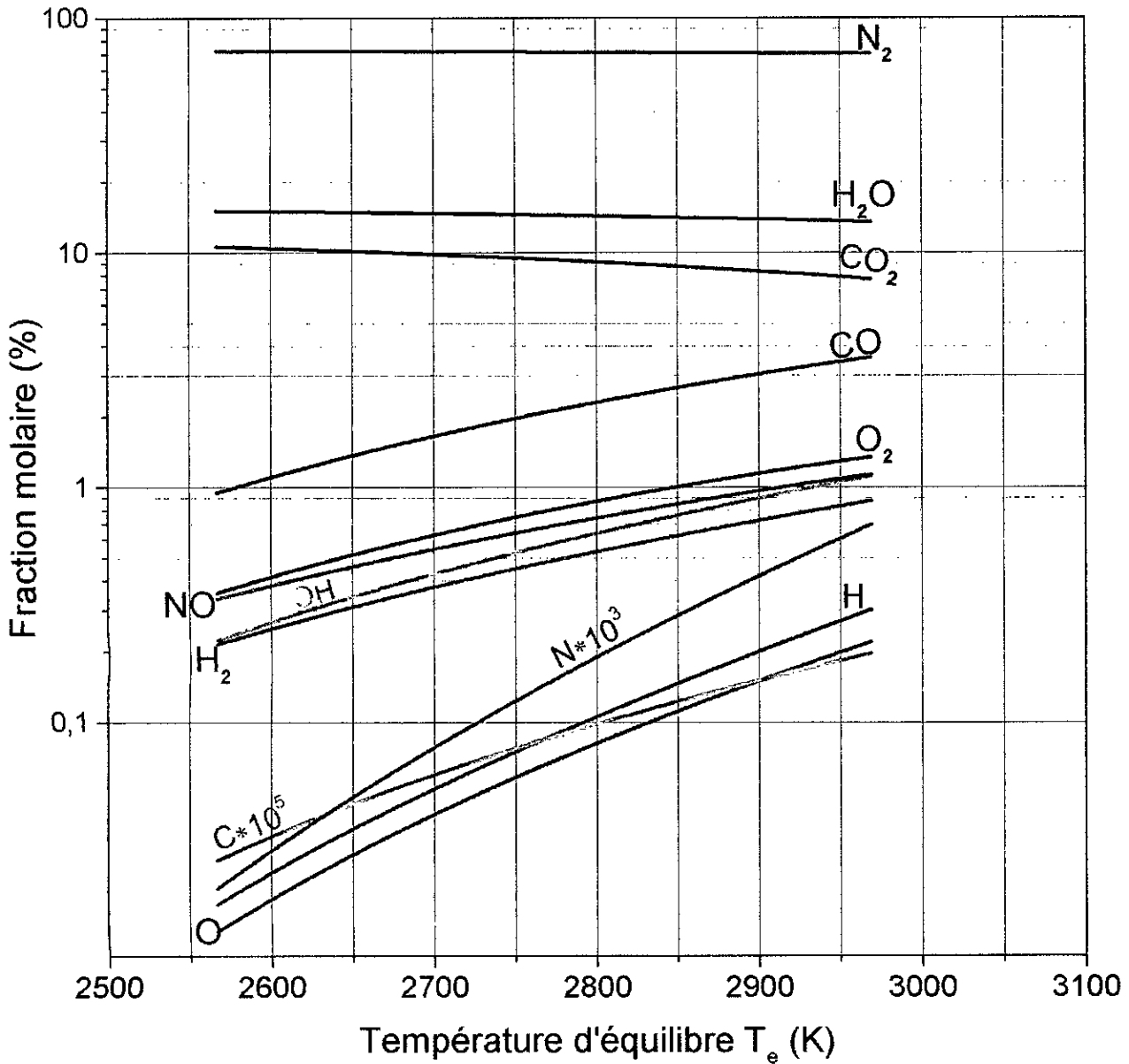


Fig. V-6.2 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_e). PROPANE (C_3H_8) ; $T_1 = 300 \rightarrow 1400$ K

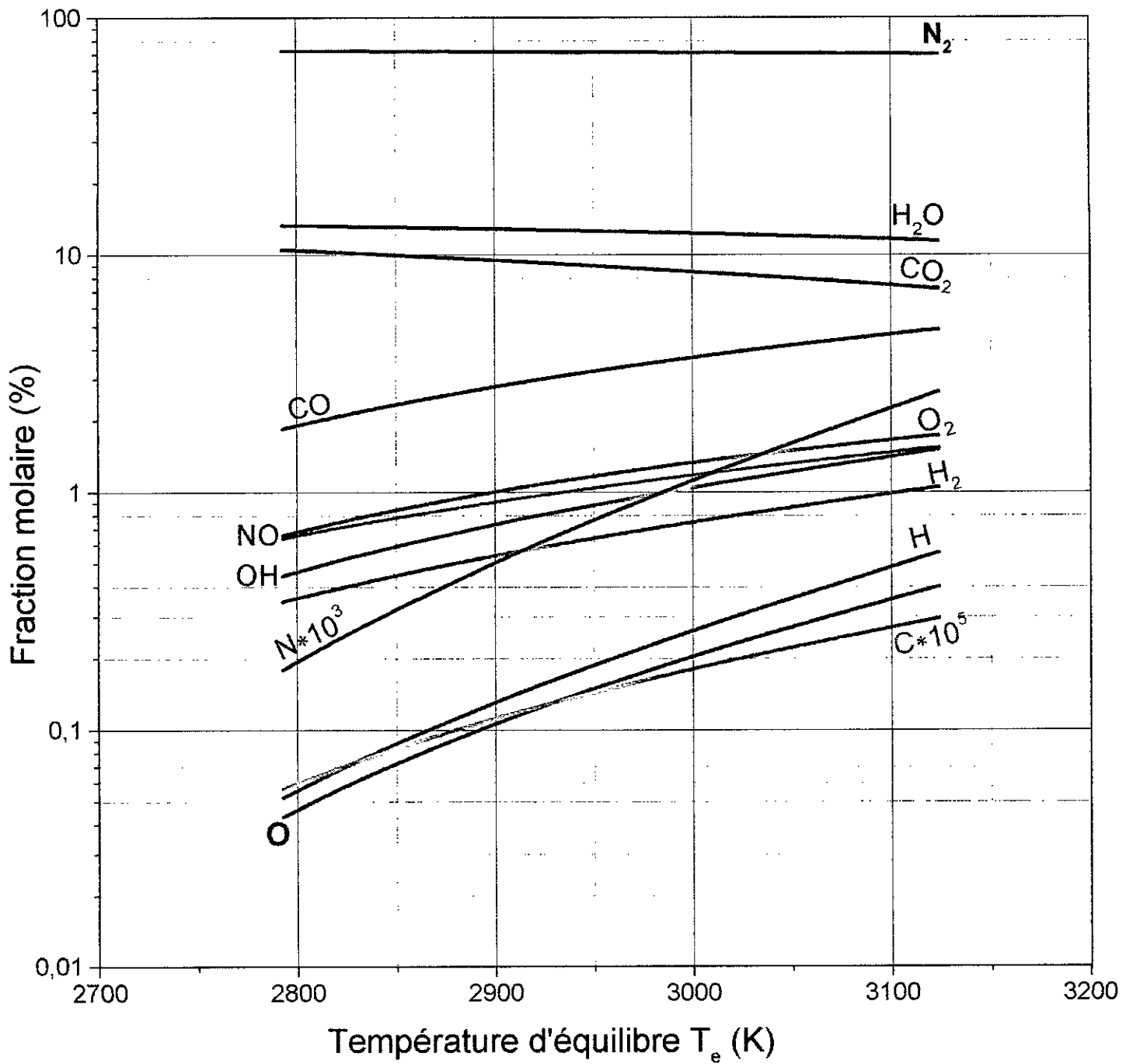


Fig. V-6.3 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE (T_e).
OCTANE (C_8H_{18}) ; $T_1 = 300 \rightarrow 1400$ K

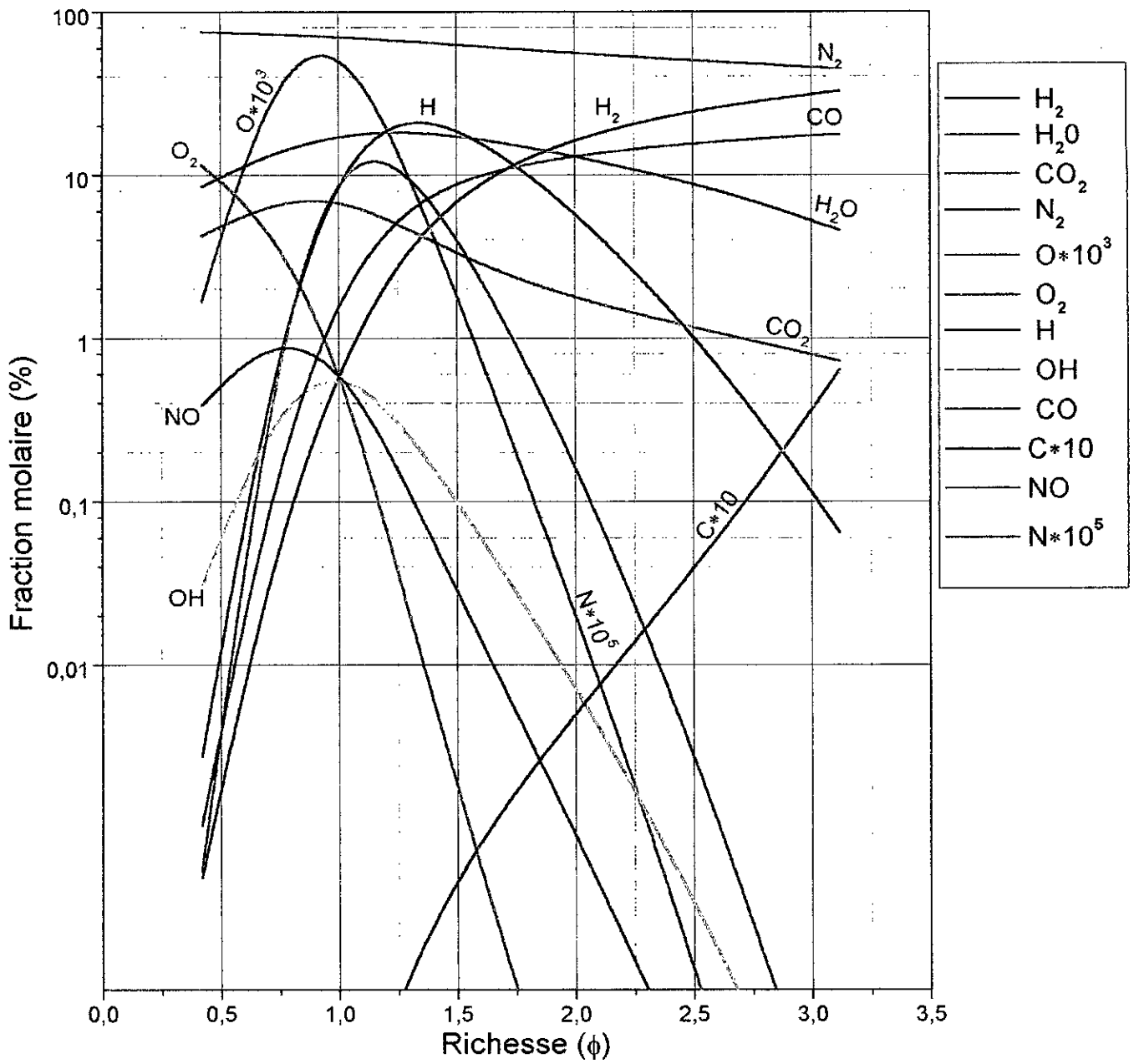


Fig. V-7.1 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA RICHESSE (ϕ).
METHANE (CH_4) ; $T_1 = 600$; $P_1 = 15$ atm

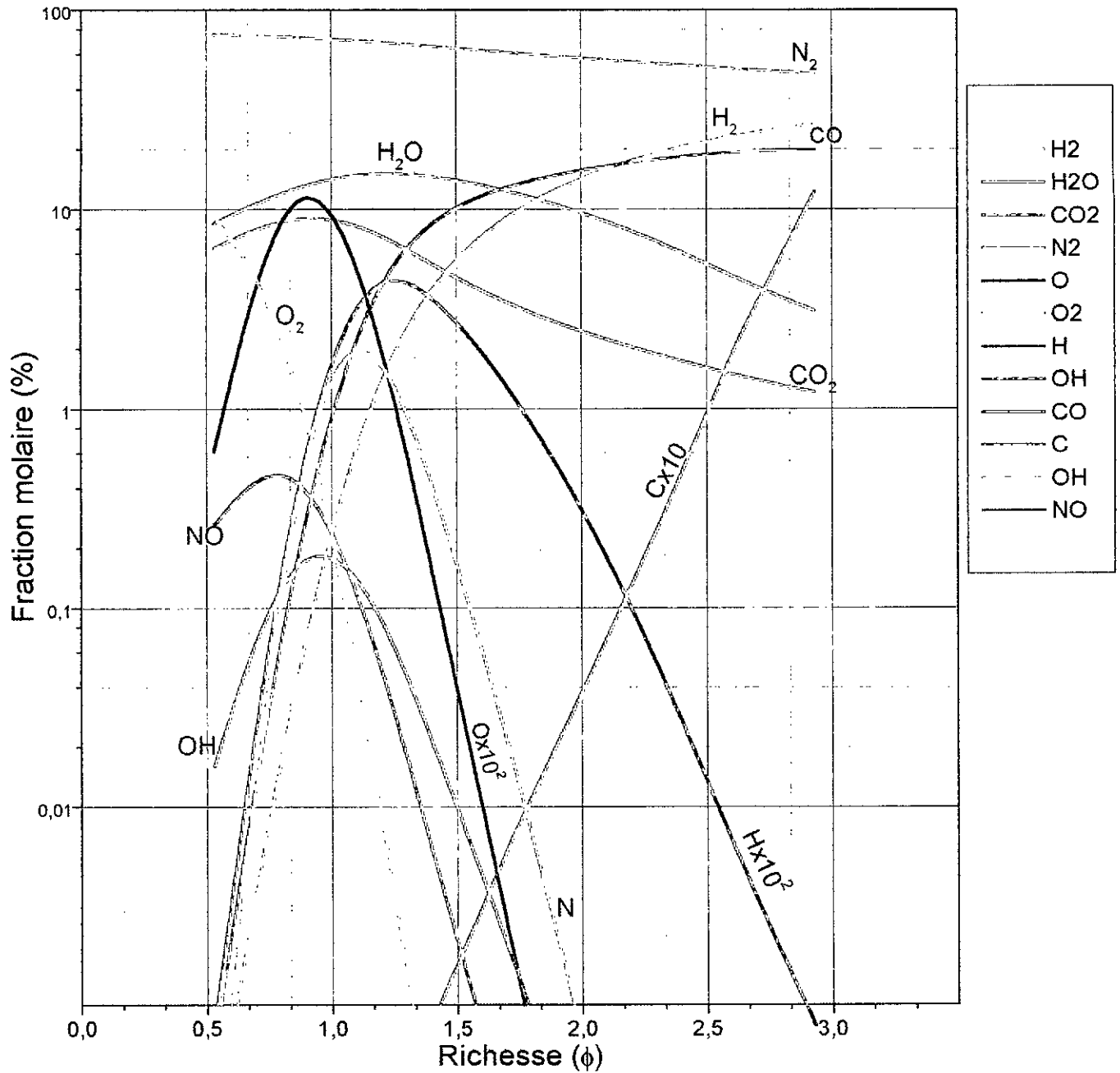


Fig. V-7.2 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA RICHESSE (ϕ).
 PROPANE (C₃H₈) ; T₁ = 600 ; P₁ = 15 atm

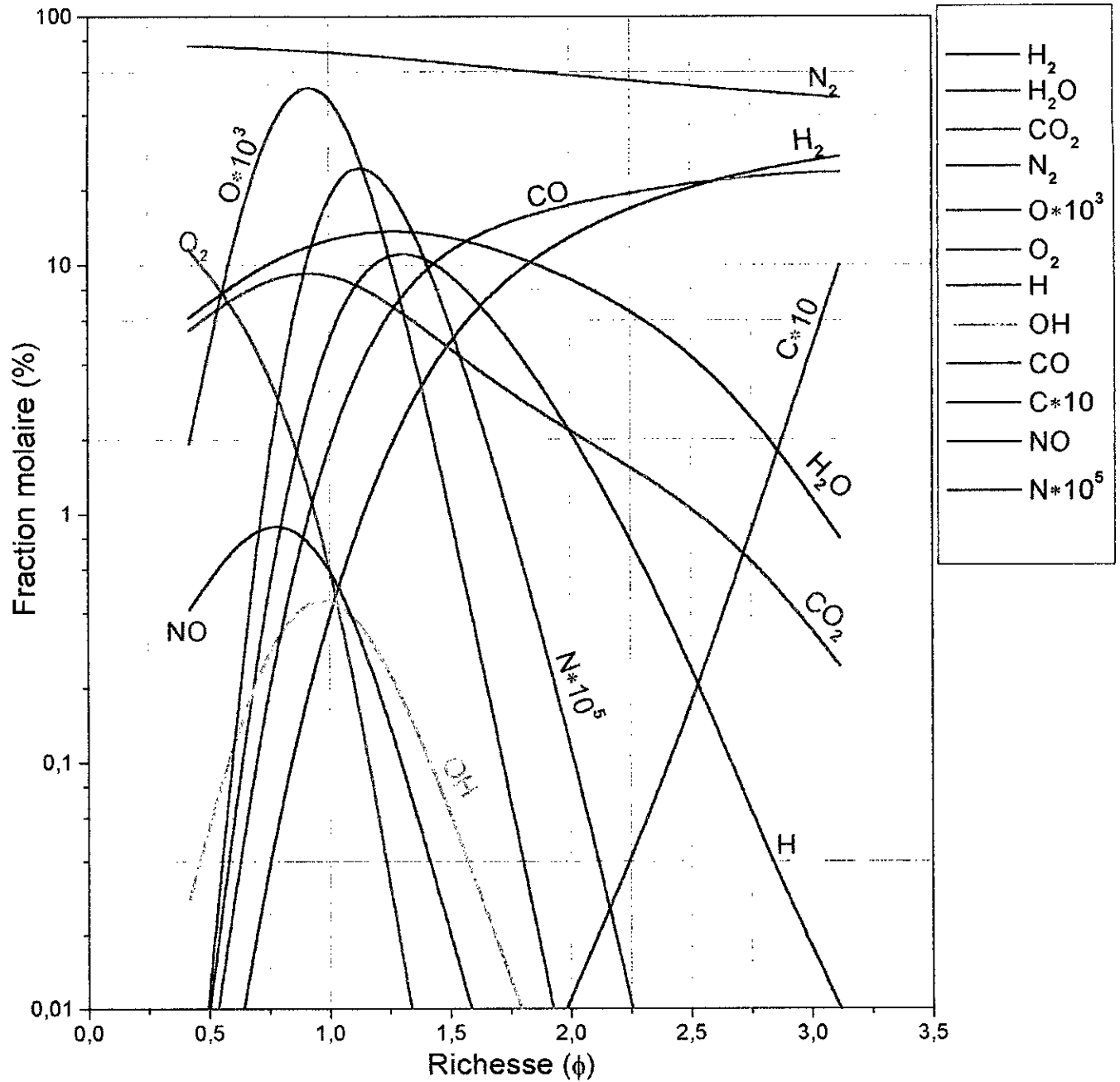


Fig. V-7.3 VARIATION DE LA COMPOSITION DES PRODUITS DE COMBUSTION EN FONCTION DE LA RICHESSE (ϕ).
OCTANE (C_8H_{18}) ; $T_1 = 600$; $P_1 = 15$ atm

V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

V.2.1 But des essais à réaliser

Au cours de la partie expérimentale deux types d'essais seront réalisés. Une première série d'essai pour tester les performances du moteur, et ceux dans le but de s'assurer du bon fonctionnement de ce dernier afin de limiter les risques d'erreur pour la suite des test ; le moteur ayant subit une rénovation, on a donc jugé indispensable de vérifier ces performances et son bon fonctionnement. Puis la deuxième série de test, qui est la plus importante, c'est les essais d'analyse des gaz d'échappement issus de la combustion dans le moteur. Les résultats de ces essais seront présentés sous forme de graphes et comparés aux résultats obtenus numériquement dans la partie théorique et ceux dans le but de valider le programme de calcul mis au point et d'évaluer par la même occasion le taux d'erreur qu'il présente relativement aux cas de combustion réelle.

V.2.2 Test de performance du moteur

Le test de performance du moteur consiste à effectuer des mesures d'un certain nombre de paramètres pour différents modes de fonctionnement du moteur. Ces paramètres sont : le couple développé, la vitesse de rotation, la consommation par unité de temps de combustible, le débit d'air. Ils seront ensuite utilisés pour déterminent les performances du moteur, la puissance et la consommation spécifique.

A fin d'effectuer les tests de performance, nous disposons d'une génératrice couplée à l'arbre du moteur. Lors des essais cette génératrice servira de frein électrique qui permet en même temps la mesure du couple développé par le moteur. De cette façon, on réalisera des mesures du couple et aussi de la vitesse de rotation pour différentes charges et différentes positions de l'accélérateur. on effectuera par la même occasion des mesures de débit d'air et de combustible. Ces paramètres permettront de tracer les courbes explicitant l'évolution de la puissance et de la consommation spécifique en fonction de la vitesse et pour différentes charges.

Les tableaux C-I et C-II (Annexe C) présentent les résultats des mesures et les figures (Fig.V-8.1, V-8.2 et V-8.3) illustrent l'évolution de la puissance, du couple moteur et de la consommation spécifique en fonction de la vitesse de rotation.

Le graphe présenté sur la fig. 8-7.1 montre que pour un fonctionnement à plein régime et à pleine charge, c'est à dire l'accélérateur en position maximale (position 10) et à 3600 tr/mn le moteur développe une puissance de 22,15 kW. La fiche technique du constructeur (cf. Tableau IV-1; Chapitre IV) indique que la puissance donnée par le constructeur concorde avec celle obtenue par le test de performance avec une erreur de 0.68 %. On en conclue donc que le moteur ne présente aucune anomalie de fonctionnement et peut être utilisé pour la suite des essais en prenant en compte un risque d'erreur de mesure de moins de 1%.

V.2.3 Analyse des gaz d'échappement

L'analyse des gaz d'échappement nous permet de connaître la composition des produits de combustion, c'est à dire de connaître les fractions molaires des espèces existantes à la fin de la combustion qui se produit dans la chambre de combustion du moteur. Comme il a été déjà dit précédemment, le but de l'analyse des gaz est d'estimer les écarts de résultats obtenus en considérant une combustion théorique par rapport à un cas réel de combustion. Pour cela, on essayera lors des essais de reproduire l'évolution des paramètres d'équilibre de la même façon que l'on a réalisé numériquement, et ce dans le but d'établir une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Dans le cas du banc d'essai utilisé, le seul paramètre variable est la pression initiale P_i , c'est à dire la pression atteinte dans la chambre de combustion lorsque le piston se trouve au P.M.H à la fin de la course de compression. La richesse dépend de la géométrie du venturi, elle est de ce fait fixe. Il nous a donc été impossible d'observer l'influence de ce paramètre sur la température et la composition des gaz d'échappement. Il en est de même pour la température initiale.

Notre étude comparative consistera donc à confronter l'évolution des produits de combustion en fonction de la pression initiale P_i pour le cas théorique et le cas expérimental. Cette comparaison se fera par rapport aux principales espèces constituant les produits de combustion à savoir : CO_2 , CO , O_2 et les HC (les hydrocarbures imbrûlés).

La variation de la pression initiale P_i dépend du régime de rotation du moteur. Afin de pouvoir obtenir l'évolution des fractions molaires des produits de combustion en fonction de la pression P_i , on doit donc balayer la plage des vitesses de rotation de

fonctionnement du moteur et réaliser les mesures sur les gaz d'échappement, les débits d'air et de carburant et la pression dans la chambre de combustion.

Les résultats obtenus sont présentés les tableaux (V.3.1, V.3.2) et les figures (Fig. V-9.1 et V-9.2).

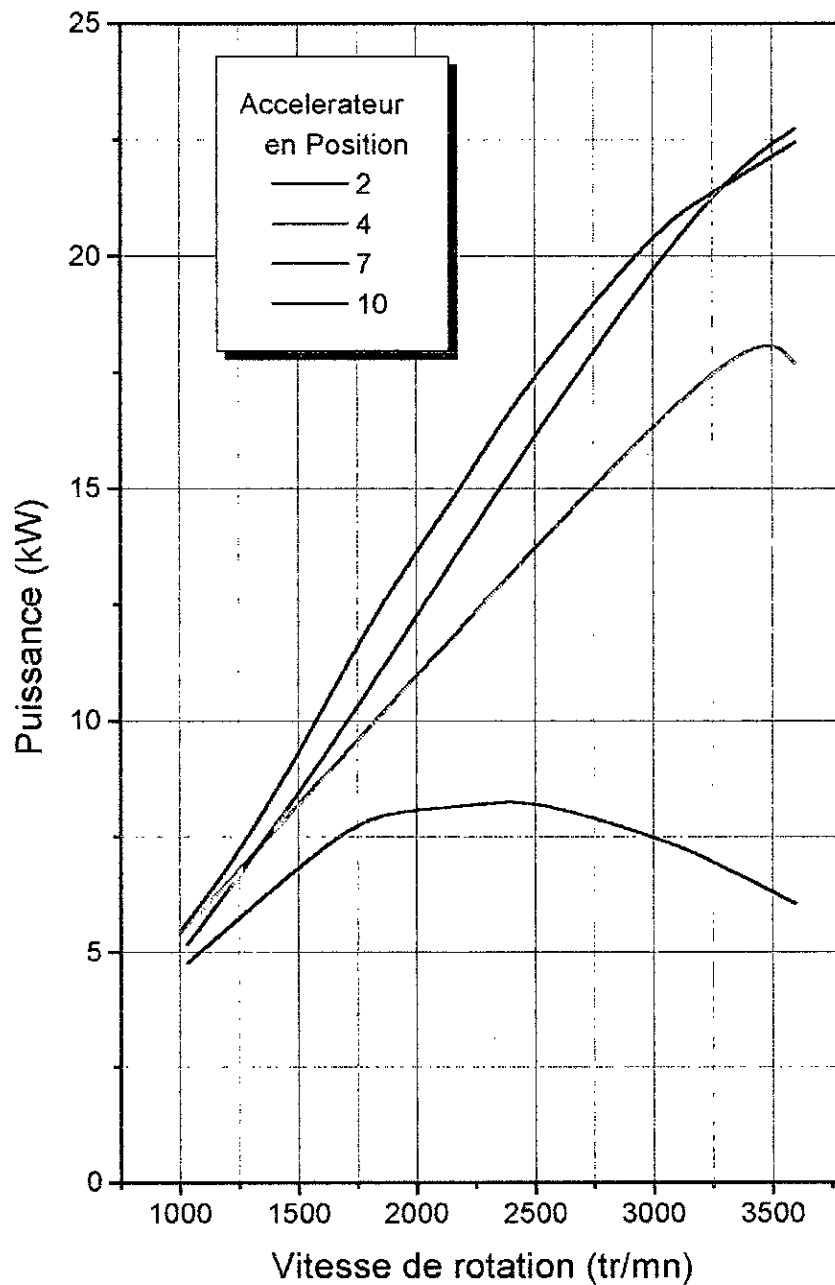


Fig. V-8.1 Courbes de puissance en fonction de la vitesse de rotation pour différentes positions de l'accélérateur

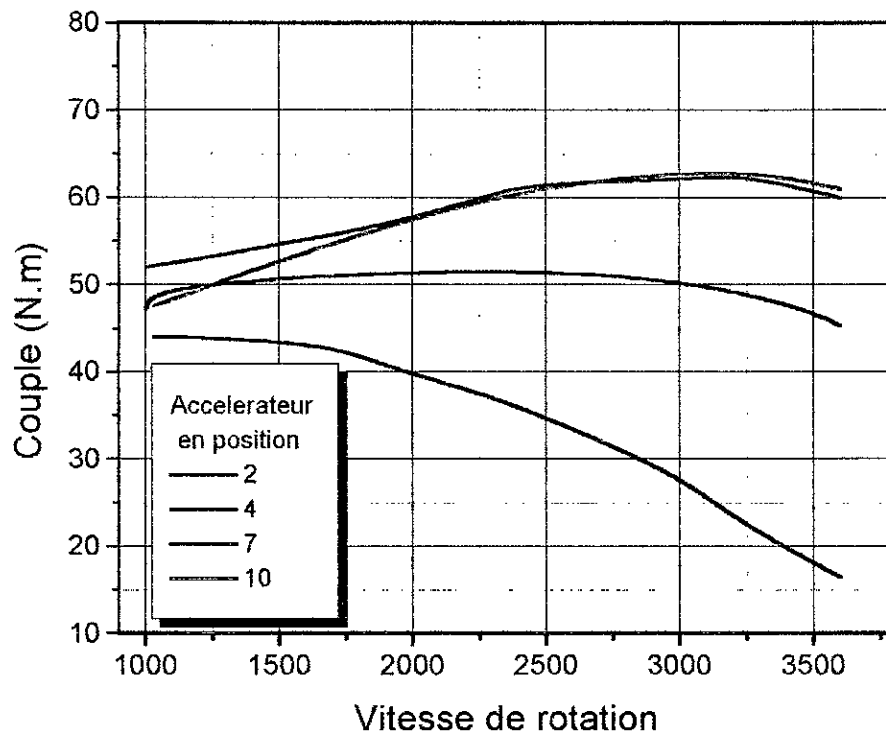


Fig. V-8.2 Courbes de variation du couple moteur en fonction de la vitesse de rotation pour différentes positions de l'accélérateur

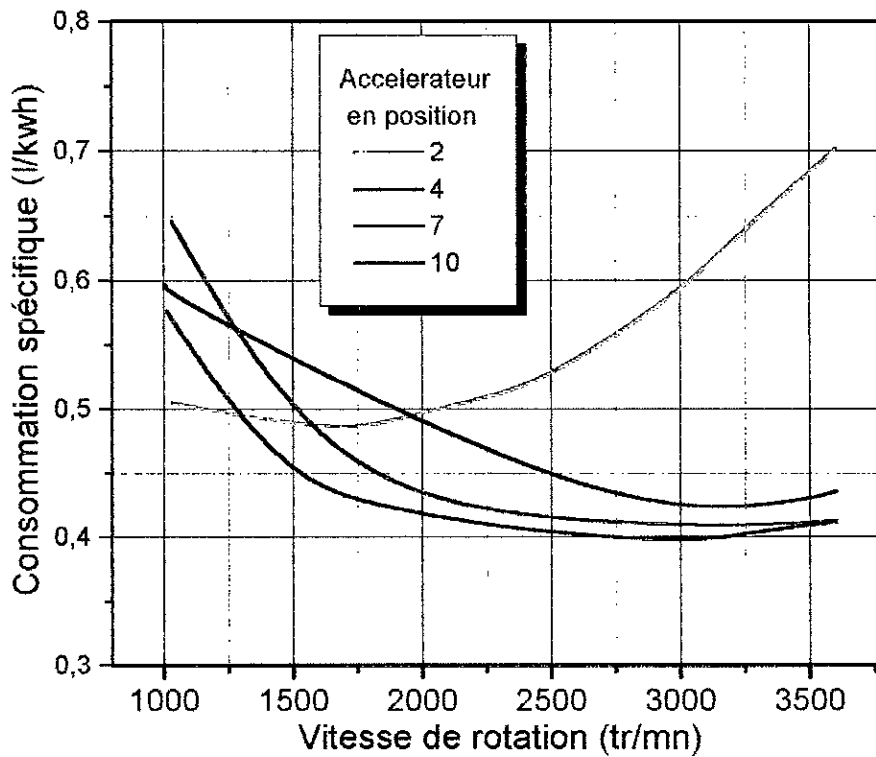


Fig. V-8.3 Courbes de variation de la consommation spécifique en fonction de la vitesse de rotation pour différentes positions de l'accélérateur

Date: 12 Mai 2002		Baromètre : 759,7 mmHG			Température air : 22°C		Volts : 380 / 3 / 50 Hz		Analyseur de gaz ETT 8.55				
Moteur : Ford 2271-E		Alesage / Course: 80,9 / 53,3 mm			Cylindrée: 1098 CC.		Nb.Cylin. 4	Carburant. t. Essence	Ind. Octane 91.	$f_{cal} = 1 / \text{Lambda}$			
Débit. air [L/s] = $6,7991(T \cdot h_{air} / P)^{1/2}$		Diamètre Orifice : 43,85 mm			Débit. carb.[L/h]:180 / t_{50CC}					$f_{mes} = Q_f / Q_a$			
Tachy [tr/mn]	Fraction volumétrique (% vol.)			HC ppm. vol.	Lambda (λ)	tps. moy 50 CC [sec]	Débit Carb. [L/h]	Débit d'air		Richesse		Pression Pi (atm)	
	CO ₂	CO	O ₂					mm H ₂ O	L / sec	f_{mes}	f_{cal}		
1100	10,00	3,59	1,25	4913	0,9434	1' 23"	2,169	1	3,67	1,11	1,06	17,40	
1300	10,3	3,25	1,11	2270	0,916	2' 08"	1,406	1,5	4,494	0,741	1,092	16,22	
2000	9,15	3,30	1,16	3350	0,874	1' 10"	2,571	2,25	5,50	1,11	1,144	15,10	
2300	8,60	3,15	1,05	3400	0,954	1' 10"	2,571	3	6,355	0,958	1,048	13,11	
2500	6,71	2,795	0,85	3070	0,8448	1' 04"	2,813	2,5	5,8	1,15	1,184	11,06	
2ème Série de tests.													
1100	9,75	3,28	1,48	1600	0,8495	2' 35"85	1,155	0,6	2,857	0,957	1,177	17,35	
1300	9,51	2,85	1,45	2900	0,9336	2' 18"56	1,299	0,65	2,973	1,034	1,071	16,36	
1580	9,50	2,30	1,35	3150	1,0087	2' 03"96	1,452	0,7	3,085	1,114	0,991	15,68	
2000	9,48	2,31	1,22	3500	1,0265	1' 32"94	1,937	1	3,688	1,241	0,974	14,35	
2300	8,65	2,54	0,95	3950	0,9942	1' 13"97	2,433	1,1	3,868	1,006	1,006	12,29	
2500	8,56	2,76	0,85	3650	0,9531	1' 10"38	2,558	1,3	4,878	1,049	1,049	11,22	

Fig. V-2,1 Résultats de mesure pour l'analyse des gaz d'échappement.
Essais réalisés sans charge (Génératrice à l'arrêt)

Date: 12 Mai 2002		Baromètre : 759,7 mmHG		Température air: 25°C		Volts : 380 / 3 / 50 Hz		ETT 8.55				
Moteur : Ford 2271-E		Alesage / Course: 80,9 / 53,3 mm		Cylindrée: 1098 CC.		Nb.Cylin.	Carburant Essence	Ind. Octane 91.	f _{cal} = 1 / Lambda			
Débit. air [L/s] = 6,7991(T·h _{air} / P) ^{1/2}			Diamètre Orifice : 43,85 mm		Débit. carb.[L/h]:180 / t _{50cc}			f _{mes} = Q _f / Q _a				
Tachy [tr/mn]	Fraction volumétrique (% vol.)			HC ppm. vol.	Lambda (λ)	tps. moy 50 CC [sec]	Débit Carb. [L/h]	Débit d'air		Richesse		Pression Pi (atm)
	CO ₂	CO	O ₂					mm H ₂ O	L / sec	φ _{mes}	f _{cal}	
1080	11,25	2,85	0,57	830	0,8558	3' 06"69	0,964	0,50	2,608	0,875	1,168	17,35
1150	10,58	2,59	0,68	980	0,8365	2' 47"84	1,072	0,65	2,973	0,853	1,195	16,36
1300	10,28	2,35	1,21	2800	0,9792	2' 24"25	1,248	1,00	3,688	0,801	1,021	15,68
1580	10,25	1,68	1,4	3200	1,0269	1' 58"69	1,517	1,10	3,868	0,928	0,973	14,35
2000	9,60	1,75	1,28	3400	1,0083	1' 27"22	2,064	1,25	4,123	1,185	0,992	12,29
2300	9,01	2,48	0,98	4100	0,9873	1' 10"97	2,536	1,75	4,878	1,231	1,013	11,22
2500	8,98	2,12	0,65	3500	0,9559	1' 05"66	2,741	2,00	5,215	1,244	1,046	10,56
2ème Série de tests.												
1100	9,45	3,58	1,44	1600	0,8495	2' 35"85	1,155	0,6	2,857	0,957	1,177	17,44
1300	9,19	3,25	1,35	2900	0,9336	2' 18"56	1,299	0,65	2,973	1,034	1,071	16,91
1580	9,00	2,28	1,15	3150	1,0087	2' 03"96	1,452	0,7	3,085	1,114	0,991	15,33
2000	9,58	2,21	1,31	3500	1,0265	1' 32"94	1,937	1	3,688	1,241	0,974	15,02
2300	8,75	1,78	1,51	3950	0,9942	1' 13"97	2,433	1,1	3,868	1,006	1,006	14,86
2500	8,59	2,01	0,72	3650	0,9531	1' 10"38	2,558	1,3	4,878	1,049	1,049	12,22

Fig. V-2,2 Résultats de mesure pour l'analyse des gaz d'échappement.
Essais réalisés sans charge (Génératrice à l'arrêt)

V.3 COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS THEORIQUES ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

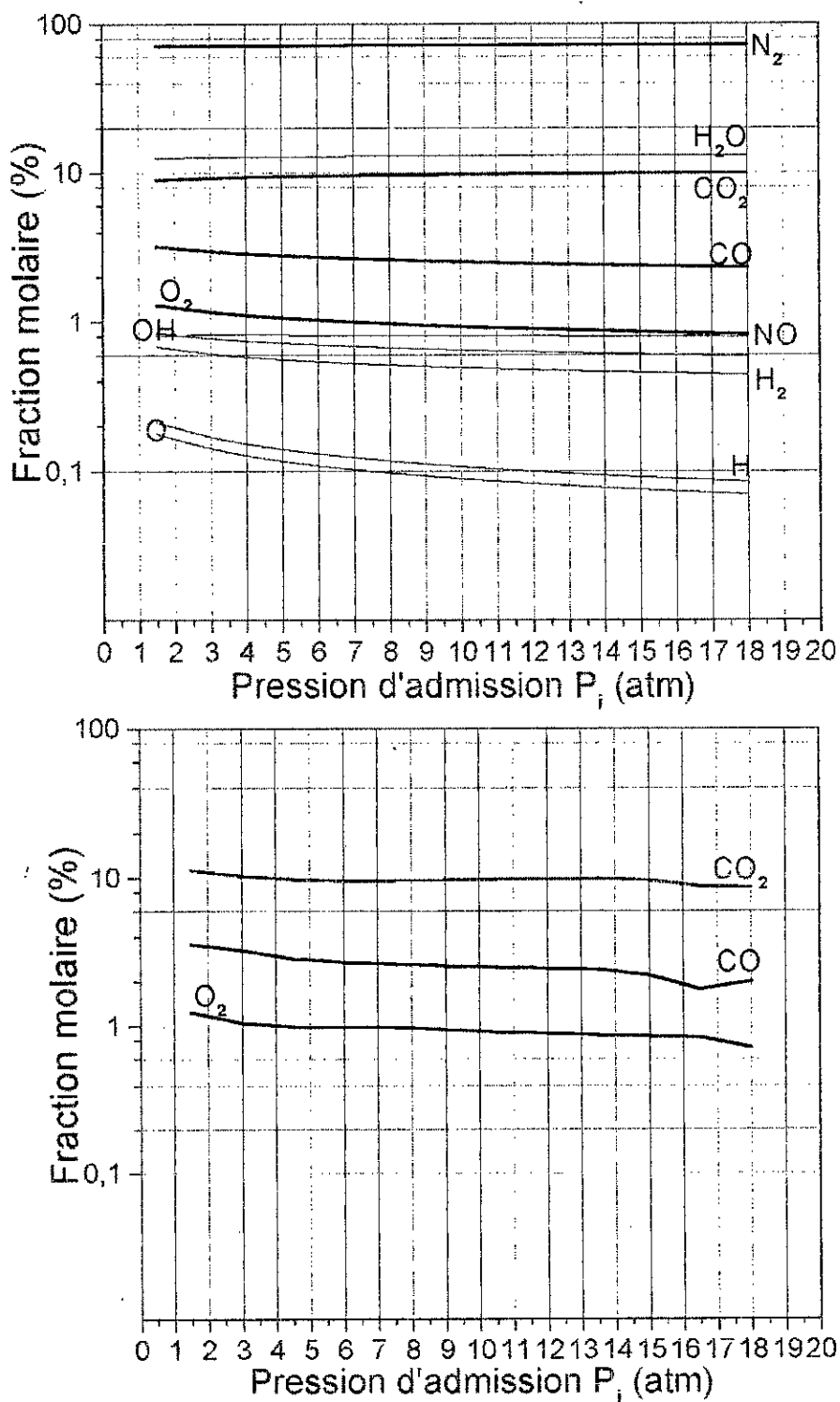


Fig. V-9.1 Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux

La figure (Fig.V-9.1 illustrée ci-dessus, nous permet de comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux. Pour les résultats théoriques, on a pris comme combustible l'Octane C₈H₁₈ car il représente la plus importante proportion d'hydrocarbures

dans la composition de l'essence commerciale (qui est souvent assimilé à l'octane). On constate que les courbes du dioxyde de carbone CO_2 suivent pratiquement la même évolution avec un écart de 1 à 6% . Cet écart est d'une part dû aux erreurs de mesure, pour ce qui est des résultats expérimentaux, et d'une autre part aux éventuelles erreurs de la méthode numérique. Sans oublier aussi l'utilisation de l'octane comme approximation à l'essence, ce qui engendre une proportion d'erreur non négligeable. Il en est de même pour O_2 et CO avec des écarts de 4 à 6% pour l'oxygène et de 7 à 8 % pour le monoxyde de carbone.

Pour ce qui est des hydrocarbures imbrûlés HC la comparaison avec les résultats du programme est plus complexe car l'évolution de la courbe expérimentale ($\text{HC} = f(P_i)$) doit être comparée aux évolutions des espèces qui peuvent éventuellement former des molécules d'hydrocarbures imbrûlés (H, C, O, OH et H_2). Même en réalisant cette comparaison on aura des résultats erronés car il est impossible de déterminer les proportions des espèces susceptibles de former des HC

Une autre comparaison pourrait être établie. C'est celle des fractions molaires des produits de combustion à la richesse de fonctionnement du moteur ($\phi_{\text{moy}} = 1,035$). A partir du graphe (fig.V-7.3) représentant l'évolution des fractions molaires des produits de combustion en fonction de la richesse, on lie les fractions molaires des espèces CO_2 , CO et O_2 pour une richesse de 1,03 et on les compare aux résultats expérimentaux. Le tableau ci dessous illustre les deux séries de résultats.

Espèces	Résultats		Ecart (%)
	Expérimentaux	Théoriques	
CO_2	9,36	9,2	1,7
CO	2,11	1,95	8
O_2	0,72	0,65	10,8
HC	3050	-	-

Conclusion

La moyenne des erreurs de la méthode numérique est de 6 %, et ce y compris les erreurs dues aux mesures. On en conclue que la méthode numérique utilisée peut être partiellement validée vue qu'une partie seulement des résultats théoriques a pue faire l'objet d'une comparaison à défaut d'existence de matériel de mesure permettant de réaliser le reste des essais.



Conclusion

CONCLUSION

La combustion est un phénomène dont l'étude complète requiert l'intervention de trois disciplines fondamentales :

- La chimie, pour l'étude des phénomènes cinétiques qui régissent la réaction de combustion
- La thermodynamique, pour la connaissance des différents types d'énergies mises en jeu lors des réactions et l'assimilation des mécanismes de transferts d'énergie au sein du milieu réactionnel.
- L'aérodynamique, pour l'étude des écoulements des éléments réactifs (air et carburant) intervenant avant et pendant la combustion.

Elle nécessite également une étude expérimentale afin d'évaluer l'écart de la théorie qui découle de ces trois disciplines par rapport au mécanisme réel de la combustion.

L'étude réalisée nous a permis d'avoir une approche plus ou moins approfondie sur la thermodynamique et la chimie des réactions de combustion, et ce dans le but d'avoir une idée sur les propriétés physico-chimiques des espèces existantes à la fin d'une combustion. Les tests effectués relatent la justesse, à quelques écarts près, des résultats obtenus théoriquement et nous permettent de valider ces derniers.

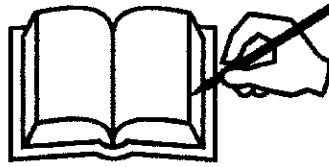
Ceci démontre finalement, que les hypothèses considérées initialement et les bilans de matière et d'énergie, ainsi que les modèles cinétiques du mécanisme réactionnel de la combustion présentés qui sont à la base de la théorie de la combustion présente des similarités étroites avec les phénomènes qui se déroulent réellement lors d'une réaction de combustion.

Du point de vue pratique, la maîtrise et la connaissance des propriétés des gaz brûlés connaît ces dernières années des applications techniques et industrielles notamment dans le domaine des moteurs à allumage commandé récents, utilisant la technologie de l'injection électronique. Ainsi l'utilisation d'une sonde pour l'analyse des gaz brûlés permet de réguler le débit et le préchauffage du mélange réactif avant sa combustion pour obtenir une combustion la plus proche possible du cas théorique (stœchiométrique) afin d'optimiser le fonctionnement et de limiter la pollution.

Il est essentiel de noter que le but de notre étude était de valider tous les résultats théoriques obtenus. Or lors des essais réalisés, seule une partie des résultats a été validée, du fait que le matériel utilisé ne permet pas la variation de tous les paramètres initiaux.

A cet effet, nous laissons le soin aux futures promotions de compléter la série de test de validation afin de combler la partie du travail que nous n'avons pas pu réaliser.

Bibliographie



- [1] G. DE SOETE , “Aspects fondamentaux de la combustion en phase gazeuse”.
Publications de l’Institut Français du Pétrole.
Editions Technip, PARIS 1976.

- [2] A.VAN TIGGLEN, J.C BALACEANU, J.BURGER, G. DE SOETE, L. SAJUS, B. SALÉ, P.J VAN TIGGLEN, “Oxydation et combustion”.
Publications de l’Institut Français du Pétrole.
Editions Technip, PARIS 1968.

- [3] GORDAN J.VAN WYLEN, RICHARD E.SONNTAC, PIERRE DESROCHES, “Thermodynamique appliquée”.
Montréal, Québec, CANADA E.R.P. 1981.

- [4] J.M. SMITH, “Introduction to chemical engineering of thermodynamics”.
McGraw Hill, NEW YORK 4° Edition 1987.

- [5] J. WARNATZ , “The mecanism of high temperature combustion of propaneand butane.
Combustion Science and Tecnology”.
McGraw Hill, NEW YORK 1972.

- [6] EMILE ESPOSITO “Combustion- Température et composition des gaz brûlés”.
TECHNIQUES DE L’INGÉNIEUR, A 1 610. 11-1987.

- [7] D. AGRAWAL, S.P. SHARMA, C.P. GUPTA “The calculation of temperature and pressure
of flame gases following constant volume combustion ”.
JOURNAL INSTITUT OF FUEL, NEW YORK Juin 1987.

- [8] M.L SMITH, K.W. STINSON, “Fuels and combustion ”.
McGraw Hill, NEW YORK 1952.

- [9] J. WEISSMANN, “Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne”.
Institut Français du Pétrole.
Editions Technip, PARIS 1970.

- [10] A. MURTY KANNURY, “Introduction to Combustion Phenomena”.
Gordon & Breach Science Publishers, NEW YORK 3° Edition 1982.

- [11] J.C. GUIBET, E FAURE, “Carburants et Moteurs ”.
Editions Technip, PARIS 1997.

- [12] J. SERRUGE, H. BARRERE "Combustion".
Librairie Polytechnique, ch Béranger 1963..
- [13] E. PERTHUIS, "La combustion industrielle".
Editions Technip, PARIS 1983.
- [14] J.C GUIBET, " Cabrurants et combustion".
TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, BL1 - BM 2520, 07-2000.
- [15] BOSCH, " Caatalogue, Instruction d'emploi de l'analyseur de gaz ETT 8.55"
RORERT BOSCH GmBH, ALLEMAGNE.
- [16] J.C GUIBET, " Combustibles liquides ".
TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, BE4 - BM 8545, 04-1998.



Annexes

Espèces chimiques	Formules chimiques	Etat	Δh_{298}° [Joules / mol.]
Alcanes :			
Méthane	CH ₄	gaz	-17828
Ethane	C ₂ H ₆	gaz	-83828
Propane	C ₃ H ₈	gaz	-104640
n-Butene	C ₄ H ₁₀	gaz	-125790
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	gaz	-146760
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	gaz	-166920
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	gaz	-187780
n-Octane	C ₈ H ₁₈	gaz	-49940
Alcènes :			
Ethylène	C ₂ H ₄	gaz	-52510
Propylène	C ₃ H ₆	gaz	-19710
1-Butène	C ₄ H ₈	gaz	-540
1-Pentène	C ₅ H ₁₀	gaz	-21280
1-Hexène	C ₆ H ₁₂	gaz	-41950
1-Heptène	C ₇ H ₁₄	gaz	-62760

Table A-1 Enthalpie standard de formation des hydrocarbures (Joules/mol). [4]

Espèces chimiques	Formules chimiques	T _{max} [K]	A	B. 10 ³	C. 10 ⁶
Paraffines:					
Méthane	CH ₄	2000	1.702	9.081	-2.164
Ethane	C ₂ H ₆	2000	1.131	19.225	-5.561
Propane	C ₃ H ₈	2000	1.213	28.785	-0.824
n-Butene	C ₄ H ₁₀	2000	1.935	36.915	-11.402
iso-Butane	C ₄ H ₁₀	2000	1.677	37.853	-11.945
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	2000	2.464	45.351	-14.111
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	2000	3.025	53.722	-16.791
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	2000	3.570	62.127	-19.486
n-Octane	C ₈ H ₁₈	2000	8.163	70.567	-22.208
Alcènes :					
Ethylène	C ₂ H ₄	2000	1.424	14.394	-4.392
Propylène	C ₃ H ₆	2000	1.637	22.706	-6.915
1-Butène	C ₄ H ₈	2000	1.967	31.630	-9.873
1-Pentène	C ₅ H ₁₀	2000	2.691	39.753	-12.447
1-Hexène	C ₆ H ₁₂	2000	3.220	48.189	-15.157
1-Heptène	C ₇ H ₁₄	2000	3.768	56.588	-17.847
1-Octène	C ₈ H ₁₆	2000	4.324	64.960	-20.521

Table A-2 Valeurs des constantes de calcul de la chaleur spécifique C_p. [4]

$$C_p/R = A + B.T + C.T^2 \quad T [K]$$

Constantes d'équilibre	C_1	$C_2 \cdot 10^{-3}$	$C_3 \cdot 10^{-6}$	$C_4 \cdot 10^{-9}$	$C_5 \cdot 10^{-12}$	$C_6 \cdot 10^{-15}$
K_1	7.742	7.645	3.866	1.607	0.558	0.156
K_2	7.896	6.803	3.366	1.393	0.495	0.151
K_3	8.922	7.910	3.931	1.630	0.586	0.194
K_4	7.531	6.859	3.408	1.418	0.514	0.170
K_5	6.705	6.100	3.014	1.249	0.446	0.141
K_6	17.310	12.833	2.660	2.526	0.871	0.234
K_7	3.279	2.463	1.231	0.513	0.184	0.059
K_8	9.498	3.110	1.488	0.607	0.213	0.073

Table A-3 valeurs des paramètres C_1 à C_6 pour le calcul des constantes d'équilibre. [4]

Date: 07 Mai 2002		Baromètre : 759,7 mmHG		Température air : 22°C		Volts : 380 / 3 / 50 Hz		S 2741		
Moteur : Ford 2271-E		Alesage / Course: 80,9 / 53,3 mm		Cylindrée: 1098 CC.		Nb.Cylin. 4	Carburant. Essence	Ind. Octane 91.	Huile: SAE50	
Débit. air [L/s] = 6,7991(T·h _{air} / P) ^{1/2}		Diamètre Orifice : 43,85 mm		Débit. carb.[L/h]:180 / t _{50CC}						
Tachy [tr/mn]	Compteur		Couple	Puissance	tps. moy	Débit Carb.	Débit d'air		Huile	
	Tours	Temps[sec]	tr/mn	N.m	kW	50 CC [sec]	[L/h]	mm H2O	L / sec	°C / bar
Accélérateur Position 2 Charge constante										
1030	584	34,1	1028	44,1	4,75	75"07	2,4	3,00	6,38	64 / 2,8
1685	995	35,3	1691	43,4	7,69	48"52	3,71	6,00	9,02	65 / 2,9
1890	541	17,2	1887	40,7	8,04	45"03	4	6,50	9,39	66 / 2,9
2260	823	21,9	2255	34,6	8,17	41"73	4,31	7,75	10,26	68 / 3,0
2485	620	15,6	2485	32	8,33	43"	4,19	8,00	10,42	68 / 3,0
3000	758	15,1	3012	22,4	7,04	43"23	4,16	8,50	10,75	69 / 3,1
3200	797	14,9	3209	19,9	6,66	42"71	4,21	9,00	11,05	78 / 3,1
3500	998	17,3	3461	16,5	6,05	42"35	4,25	9,00	11,05	84 / 3,2
Accélérateur Position 4 Charge constante										
1000	122	7,3	1007	51,2	5,4	55"71	3,23	3,25	6,61	96 / 2,8
1030	209	12,2	1032	51,4	5,55	55"15	3,26	3,5	6,86	94 / 3,0
2720	243	5,3	2730	50,5	14,45	30"01	6,00	23,0	17,59	97 / 3,0
3450	441	7,6	3448	47,7	17,22	24"5	7,35	32,75	21,7	101 / 3,2
3600	314	5,1	3730	45,3	17,69	23"39	7,70	36,25	22,09	107 / 3,2

Tableau. C-I Résultats des mesures pour le test de performance,
Essais réalisés à charge constante

Date: 08 Mai 2002		Baromètre : 759,7 mmHG		Température air : 22°C		Volts : 380 / 3 / 50 Hz		S 2741		
Moteur : Ford 2271-E		Alesage / Course: 80,9 / 53,3 mm		Cylindrée: 1098 CC.		Nb.Cylin. 4	Carburant. Essence	Ind. Octane 91.	Huile: SAE50	
Débit. air [L/s] = 6,7991(T·h _{air} / P) ^{1/2}			Diamètre Orifice : 43,85 mm			Débit. carb.[L/h]:180 / t _{50CC}				
Tachy [tr/mn]	Compteur			Couple	Puissance	tps. moy	Débit Carb. [L/h]	Débit d'air		Huile
	Tours	Temps[sec]	tr/mn	N.m	kW	50 CC [sec]		mm H2O	L / sec	°C / bar
Accélérateur Position 7 Charge constante										
1010	990	58,8	1010	52,1	5,51	56"58	3,18	3,25	6,61	64 / 2,8
1210	673	33,4	1209	54,0	6,84	48"23	3,73	5,00	8,2	65 / 2,9
1515	1249	46,4	1617	54,0	9,14	44"29	4,06	9,00	11,0	66 / 2,9
1815	930	30,8	1812	54,3	10,3	40"83	4,41	11,00	12,17	68 / 3,0
2220	1226	33,2	2216	59,5	13,81	30"96	5,81	17,00	15,13	68 / 3,0
2410	1960	48,7	2415	61,7	15,6	27"77	6,48	20,50	16,61	69 / 3,1
3025	2010	39,9	3023	62,0	19,69	22"56	7,78	35,00	21,7	78 / 3,1
3230	3185	59,1	3234	62,8	21,27	20"72	8,69	40,00	23,2	84 / 3,2
3600	2189	36,6	3589	60,0	22,74	19"24	9,36	50,00	25,94	88 / 3,3
Accélérateur Position 10 Charge constante										
1030	591	34,2	1037	47,6	5,17	53"92	3,34	3,5	6,86	96 / 2,8
1615	897	33,4	1611	54,1	9,13	44"27	4,07	9	11	94 / 3,0
2425	2382	58,8	2430	61,5	15,65	27"83	6,47	21,0	16,81	97 / 3,0
3240	2502	46,4	2235	63,5	21,51	20"49	8,78	41	21,49	101 / 3,2
3600	2941	49,1	3524	61,0	22,51	19"36	9,30	50,5	26,07	117 / 3,2

Tableau. C-II. Résultats des mesures pour le test de performance,
Essais réalisés à charge constante

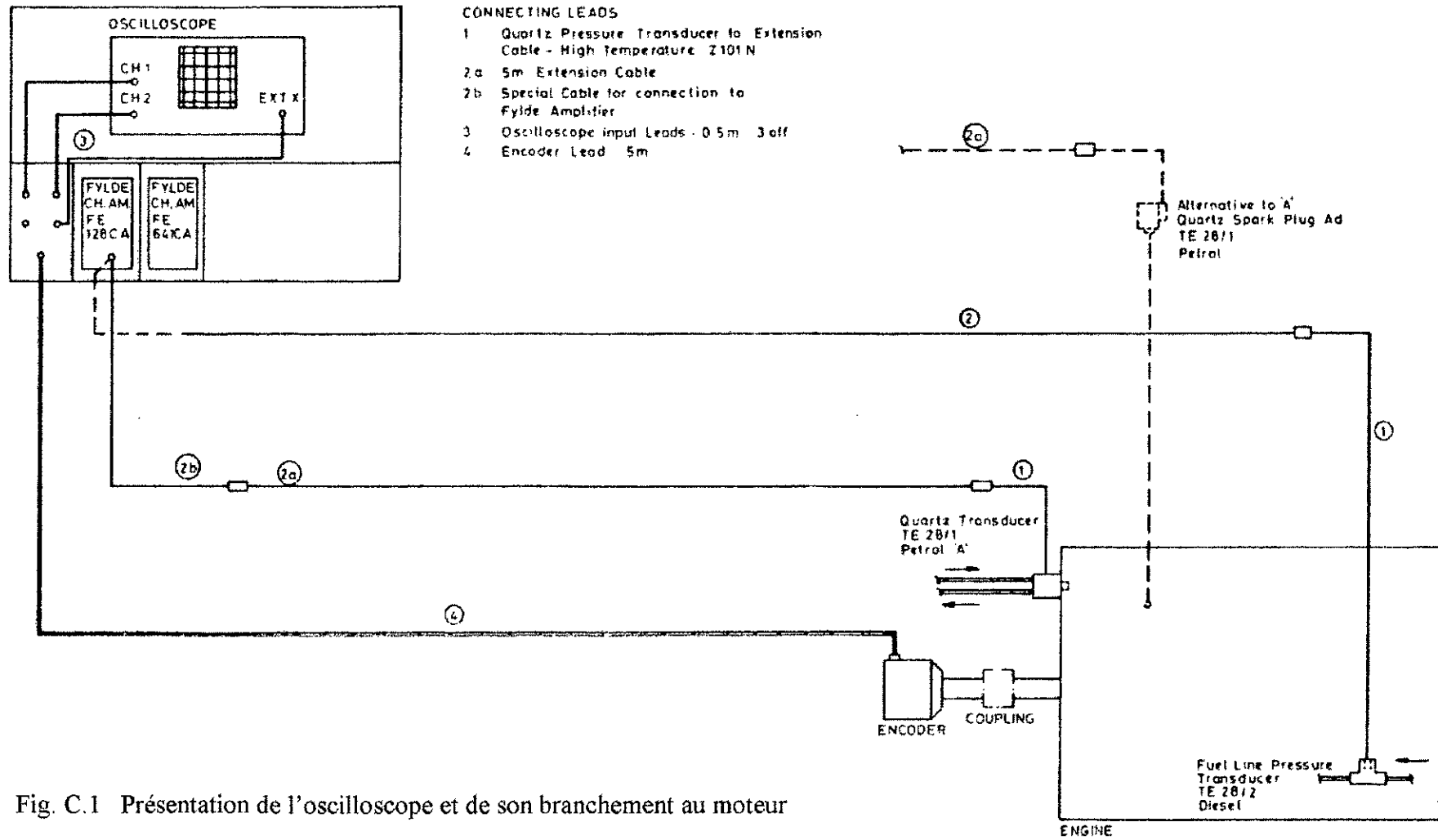
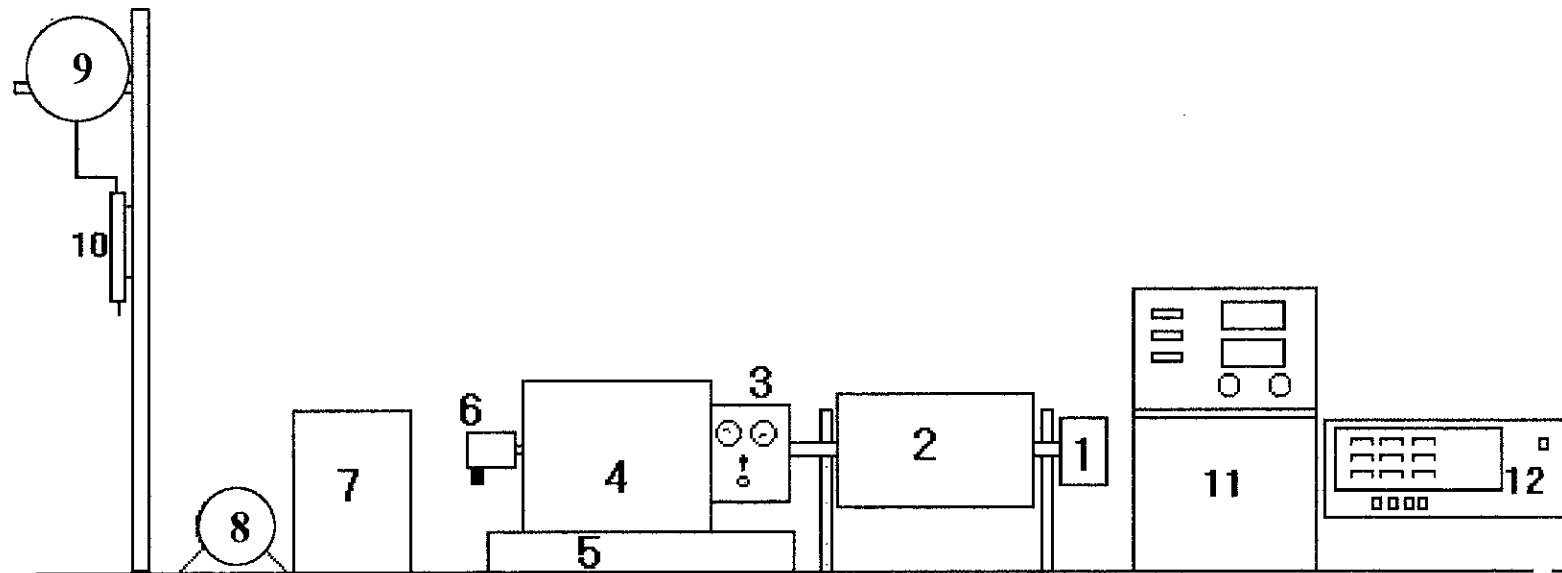


Fig. C.1 Présentation de l'oscilloscope et de son branchement au moteur



- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. Tachymètre de mesure de la vitesse | 7. Réservoir d'eau de refroidissement moteur |
| 2. Génératrice dynamométrique | 8. Pompe de circulation du circuit de refroidissement |
| 3. Accouplement moteur génératrice | 9. Réservoir d'essence |
| 4. Moteur thermique | 10. Eprouvette de mesure du débit d'essence |
| 5. Bâti de fixation du moteur | 11. Console de commande |
| 6. Encodeur de vitesse | 12. Analyseur de gaz d'échappement |

Fig. C-III Vue générale du banc d'essai



Fig. C-II photos du banc d'essai