

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Génie mécanique*

109

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Elaboration d'un programme de calcul de la composition (x_i) et la température (T_e) de fin de combustion.

Effets de la richesse, de la température et de la pression sur x_i et T_e .

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Mr B. Benkoussas Mr M. Hamache Mr B. Benkoussas

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *Génie mécanique*

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Elaboration d'un programme de calcul de la composition (x_i) et la température (T_e) de fin de combustion.

Effets de la richesse, de la température et de la pression sur x_i et T_e .

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Mr B. Benkoussas Mr M. Hamache Mr B. Benkoussas

PROMOTION : *Juin 90*

Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Mécanique

Etudiant : M. Hamache

Promoteur : B. Benkoussas

الموضوع : يهدف هذا المشروع إلى إعداد برمجية معلوماتية تسمح بوصف الظواهر الفيزيو-كيميائية للاحتراق وتحليل تأثيرات الضغط، درجة الحرارة والشراعية على درجة حرارة الاحتراق ونواتج احتراق وقود غازي.

Objet: Le but de ce projet est d'élaborer un logiciel qui décrit les processus physico-chimiques de combustion et l'analyse des effets de la température, de la pression et de la richesse sur la température et les produits de combustion d'un hydrocarbure gazeux.

Object: The aim of the project is to elaborate a computer program which describes the physico-chemical processes in combustion and the effects of temperature, pressure and equivalence-ratio on natural gas combustion products, and adiabatic combustion temperature.

Notations et symboles

Symbole	Définition
$[A], [B]$	concentrations molaires
C_p	capacité thermique molaire à pression constante
E	énergie d'activation
E_k	énergie cinétique
$G(T)$	enthalpie libre ou potentiel thermodynamique
$H(T)$	enthalpie
$H_i^\circ(T)$	enthalpie molaire de formation
$\Delta H(T)$	Variation d'enthalpie de la réaction
$\underline{\Delta} H_i(T)$	enthalpie sensible molaire de l'espèce i
$K_c(T)$	constante d'équilibre de la réaction
$K_p(T)$	constante d'équilibre de la réaction exprimée à partir des pressions partielles.
K_{p_k}	constante d'équilibre à pression constante de la réaction k
M	masse molaire
N_j	nombre d'atome de l'élément j
R	constante molaire des G.P $R = 8,31441 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$S^\circ(T)$	entropie molaire à p_0 et T
$S_i^\circ(T)$	entropie molaire de l'espèce i à p_0 et T .
T_c, T_s	température de combustion complète

T_f	température du combustible
T_0	température thermodynamique de référence
T_1	température initiale
T_2	température finale ou d'équilibre
U	énergie interne
W	vitesse de réaction molaire
h_a, h_f, h_g	respectivement enthalpies massiques de l'air, du combustible et des gaz brûlés
k	Constante de vitesse
l	nombre d'espèces
p_0	pression de référence
p_f	pression du combustible
q_a, q_f, q_g	respect, débits-masses de l'air, du combustible et des gaz brûlés
r_c	richesse du mélange
u	vitesse d'écoulement
x_i	fractions molaires
α	rapport du mélange
$\bar{\nu}$	rapport du nombre d'atomes d'hydrogène au nombre d'atomes de carbone d'un hydrocarbure
$\nu_{1,i}$	coefficient stoechiométrique de l'élément A_i dans la réaction 1
ν_k	coefficient d'avancement de la réaction k

Dédicaces

A mes parents

A mes frères et soeur

A tous mes amis

Je dédie ce modeste mémoire

Malék H

Remerciements

Je tiens à remercier pour son aide et son soutien, durant la préparation de ce mémoire, Monsieur B. Benkoussas.

Que tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, dans mon travail, trouvent ici le témoignage de ma gratitude et ma reconnaissance.

Malék.

I- Introduction

II- Définitions

II-1 Combustion des gaz	3
II-2 Phénomènes de combustion	
a/ Propagation	3
b/ Température	4
c/ Limite d'inflammabilité	5
II-3 Caractéristiques fondamentales de combustion des gaz	
II-3-1 Pouvoir calorifique	6
II-3-2 Densité par rapport à l'air	7
II-3-3 Dioxyde de carbone total	7
II-3-4 Vapeur d'eau totale	7
II-3-5 Air stoechiométrique de combustion	7
II-3-6 Pouvoir fumaigène	7
II-3-7 Teneur max en CO ₂ des produits de combustion	8

III- Notion de combustion - Théorie générale

III-1 Réactions chimiques de combustion	
III-1-1 Production et consommation des radicaux libres	9
III-1-2 Réactions en chaîne	10
III-1-3 Rapidité des réactions	11
a/ Réactions bimoléculaires	12
b/ Réactions trimoléculaires	14
c/ Réactions inverses	14

d/ Réactions équilibrées et constantes d'équilibre	15
e/ Calcul pratique de la constante $K_p(T)$	16
III-1-4 Réactions de combustion des hydrocarbures	16
III-1-5 Étapes de l'évolution chimique	22
III-1-6 Chimiluminescence et chimionisation	23
III-2 Température adiabatique de fin de combustion d'un hydrocarbure	
III-2-1 Définitions	24
III-2-2 Composition finale et dissociations	25
III-2-3 Combustion complète	
a/ Masse molaire des gaz brûlés	26
b/ Température finale adiabatique	27
III-2-4 Combustion parfaite	
a/ Équilibre chimique et équilibre thermodynamique	32
b/ Condition d'équilibre	
c/ Variables de composition et ordre chimique	
d/ Système des relations d'équilibre	
e/ Composition et systèmes chimiques de base	40
f/ Résolution pratique des équations d'équilibre	41
g/ Calcul de la température de combustion adiabatique parfaite	42
IV- Application au G.N de Hassi R'Mel	44
V- Organigramme	48
VI- Resultats	58
VII- Interprétation et conclusion	87

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Un combustible est un corps qui, mis en présence d'oxygène, possède une énergie chimique potentielle susceptible d'être libérée sous forme thermique par un mécanisme de réactions chimiques de combustion.

L'énergie libérée peut être utilisée pour le chauffage ou pour la production d'énergie mécanique dans des moteurs thermiques.

Les problèmes pratiques et théoriques que posent les techniques de combustion dépendent de l'application envisagée, mais dans tous les cas, il est important de connaître la température et la composition des gaz brûlés.

Il sera nécessaire de montrer, comment les réactions chimiques sont gouvernées par les lois thermodynamiques. Heureusement, il est possible de simplifier le problème, et ce, en adoptant des restrictions:

-Les réactions chimiques ont lieu entre des gaz qu'on assimilera à des gaz parfaits.

-Exception faite pour quelques processus rapides, on supposera que les processus chimiques se feront entre des états d'équilibre.

Après quelques notions élémentaires sur les réactions chimiques de combustion, on examinera l'état des réactifs et des produits dans le cas d'une combustion complète, puis dans le cas de la combustion dite parfaite. Cette dernière correspond à l'équilibre thermodynamique et à la prise en compte des réactions de dissociations.

Le problème qui se pose est:

Etant donné un mélange gazeux capable d'entrer en réaction chimique, et un état dans lequel se trouve ce mélange. Quel va être le résultat de cette réaction?

On se proposera de déterminer la composition et la température de fin de combustion dans le cas où le processus est adiabatique et isobare.

CHAPITRE II

DÉFINITIONS

II-Définitions:

II-1: Combustion des gaz.

La combustion est une réaction chimique d'oxydation d'une substance inflammable (combustible) avec un oxydant (comburant). Cette réaction est généralement exothermique.

Les combustibles gazeux rencontrés dans la pratique sont des mélanges de gaz élémentaires combustibles ou non. Il ne contiennent jamais de carbone libre, celui ci est toujours combiné, soit à l'hydrogène pour former des hydrocarbures saturés ou non, soit à l'oxygène.

II-2: Phénomènes de combustion.

La combustion peut être amorcée par une source d'énergie ponctuelle, et la chaleur dégagée par la réaction permet à la combustion de se propager dans la masse du mélange combustible-comburant.

a/-Propagation.

L'inflammation du mélange se propage avec une vitesse qui dépend de la composition du mélange, de sa température, de sa pression de son agitation et parfois de la forme et des dimensions de l'enceinte. Cette propagation peut s'effectuer suivant deux mécanismes différents:

- Détonation
- Déflagration

Dans la détonation, la transmission de chaleur s'effectue par l'intermédiaire d'une onde de choc qui provoque une brusque compression adiabatique des couches gazeuses, entraînant l'autoinflammation du mélange. La vitesse de propagation est constante et très grande (de 1 à 4 km/s).

Dans la déflagration, on admet que la transmission de la chaleur se fait par conduction, rayonnement et convection de la tranche en ignition à la tranche voisine. La vitesse de déflagration est relativement faible (de l'ordre de 30 cm à quelques mètres /s).

b/-Température.

Deux types de températures sont caractéristiques de la combustion : la température théorique de combustion et la température d'autoinflammation (température initiale).

La température théorique de combustion est la température maximale susceptible d'être obtenue avec un combustible et dépend de la nature du comburant.

La température d'autoinflammation d'un mélange est la température à laquelle il faut amener ce mélange pour qu'il s'enflamme spontanément, sans autre source d'ignition.

c/-Limites d'inflammabilité .

Un mélange gazeux ne peut s'enflammer que si la proportion de gaz combustible dans le mélange combustible-comburant est comprise entre deux limites d'inflammabilités : la limite inférieure, qui correspond à un mélange pauvre en combustible, la limite supérieure, qui correspond à un mélange riche en combustible.

Les limites d'inflammabilités dépendent de nombreux facteurs, notamment de l'énergie d'inflammation, de la direction et du sens de la propagation de la flamme, des dimensions de l'enceinte, de l'humidité

Les limites, pour des mélanges gazeux, peuvent se calculer par la loi de Lechatelier :

$$\frac{1}{L} = \sum \frac{n_k}{L_k}$$

avec : L - Limite d'inflammabilité du mélange .

L_k - Limite d'inflammabilité du gaz k .

n_k - Concentration relative du gaz k .

d/-Enthalpie et énergie interne de combustion .

L'enthalpie de combustion, h_{RP} , est définie comme la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs, lorsqu'une combustion complète se produit à une température et une pression données. Ainsi :

$$h_{RP} = h_P - h_R$$

L'énergie interne de combustion est définie de façon semblable :

$$U_{RP} = U_P - U_R$$

On utilise souvent les expressions " pouvoir calorifique " ou " chaleur de réaction " pour désigner la chaleur perdue par la chambre de combustion durant la combustion. Dans le cas d'une évolution à pression constante, le premier principe permet de conclure que cette chaleur est égale à la valeur négative de l'enthalpie de combustion.

Dans le cas d'une évolution à volume constant, la perte de chaleur est égale à la valeur négative de l'énergie interne de combustion, on l'appelle : pouvoir calorifique à volume constant de la combustion.

II-3: Caractéristiques fondamentales de combustion des gaz.

II-3-1: Pouvoir calorifique.

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète, sous pression atmosphérique normale de 1,013 bar, de l'unité de quantité de combustible, celui-ci et le comburant étant à 0 °C et les produits de la combustion étant ramenés à 0 °C.

Le pouvoir calorifique est dit supérieur quand l'eau qui résulte de la combustion des hydrocarbures est supposée ramenée à l'état liquide dans les produits de combustion.

Le pouvoir calorifique est dit inférieur quand cette eau de combustion est supposée à l'état vapeur dans les produits de combustion.

II-3-2: Densité par rapport à l'air.

C'est le rapport entre la masse volumique de ce gaz et celle de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

II-3-3: Dioxyde de carbone total.

Le dioxyde de carbone total (V_{CO_2}), également appelé carbone total, est le volume en mètres cubes, du dioxyde de carbone résultant de la combustion complète de un mètre cube de gaz.

II-3-4: Vapeur d'eau totale.

La vapeur d'eau totale (V_{H_2O}), également appelée hydrogène total est le volume, en mètres cubes, de la vapeur d'eau produite par la combustion complète de un mètre cube de gaz.

II-3-5: Air stoechiométrique de combustion.

On appelle air stoechiométrique de combustion (V_a) ou pouvoir comburivore d'un gaz combustible, la quantité d'air nécessaire et suffisante pour assurer la combustion complète de l'unité de volume de ce gaz.

II-3-6: Pouvoir fumigène.

C'est le volume, ramené aux conditions normales, des produits de combustion complète sans excès d'air, de un mètre cube de gaz, c'est à dire de la combustion de un mètre cube de gaz associé à l'air stoechiométrique.

On distingue le pouvoir fumigène humide (V'_{fo}): l'eau produite par la combustion étant à l'état vapeur, et le pouvoir fumigène sec (V_{fo}): l'eau est supposée à l'état condensée.

II-3-7: Teneur maximale en CO₂ des produits de combustion secs.

Souvent appelée CO₂ max et désignée par $(\gamma_{CO_2})_o$: la teneur max en CO₂ des produits de combustion secs est le rapport du dioxyde de carbone total au pouvoir fumigène sec:

$$(\gamma_{CO_2})_o = \frac{V_{CO_2}}{V_{fo}}$$

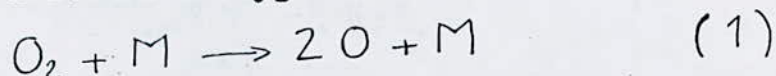
CHAPITRE III
NOTION DE COMBUSTION
THEORIE GÉNÉRALE

III-1 : Réactions chimiques de combustion.

III-1-1 : Production et consommation des radicaux libres.

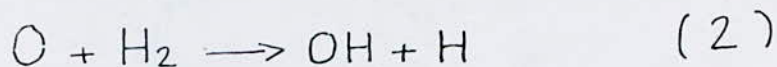
A température ambiante, un mélange de combustible et d'air ne donne en général lieu à aucune réaction chimique, on se trouve en état de faux équilibre dû à la stabilité des molécules.

Considérons le cas d'un mélange d'air et d'hydrogène, au delà d'une certaine température, se produisent des collisions efficaces de ruptures de la molécule d'oxygène:



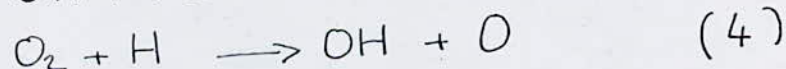
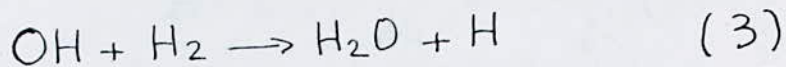
Cette réaction est fortement endothermique(+495 kJ/mol) et donne des produits à niveau énergétique faible.

L'atome O est très réactif et peut réagir avec H₂ :



Cette réaction est faiblement endothermique(+9,8 kJ/mol).

D'autres réactions sont alors rendues possibles, par exemple :



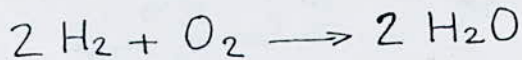
Cette dernière réaction est très exothermique et conduit à une redissociation immédiate. Pour qu'elle puisse se produire en donnant des corps stables, la présence d'un autre partenaire de choc qui absorbe une partie de l'énergie de réaction est nécessaire:



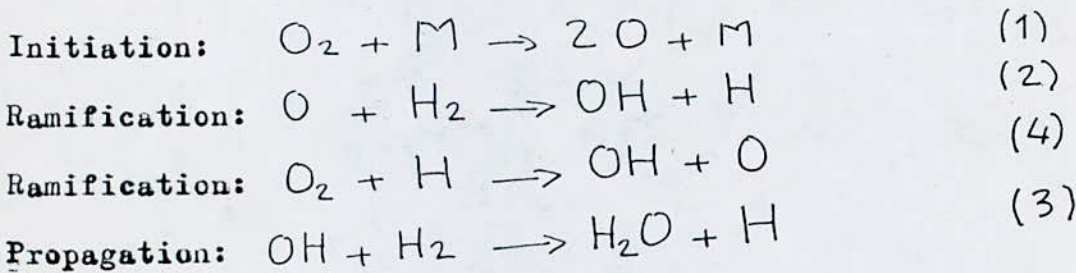
Et de même: $\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ avec $\Delta H = -499 \text{ kJ/mol}$ (6)

III-1-2: Réactions en chaîne .

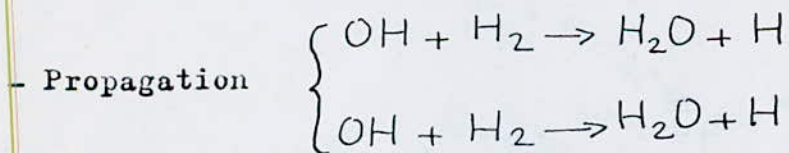
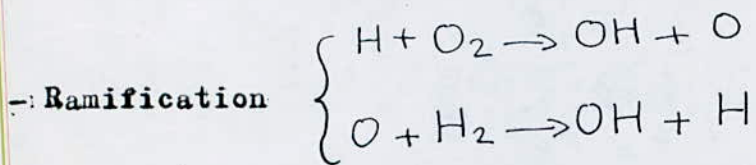
La réaction directe de combustion de H_2 est :



Elle a une probabilité d'existence négligeable. Le vrai processus s'effectue par un mécanisme complexe de réactions en chaîne. Les réactions (1) à (6) font partie de la chaîne:



Un maillon de la chaîne est constitué de l'ensemble des réactions (2) et (4) (ramification) et de deux réactions de propagation (3).



Au total: $\text{H} + \text{O}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}$ avec $\Delta H = -47,8 \text{ kJ/mol}$

La chaîne est faiblement exothermique en raison de la production endothermique de 2H . La combustion complète de deux molécules d'hydrogène libérerait 484 kJ , soit dix fois plus.

Parmi les radicaux actifs, H est le radical essentiel, c'est à dire, le centre propagateur. Sa concentration est un facteur déterminant de la croissance de la chaîne.

III-1-3: 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 subis par une molécule pendant un temps Δt est:

$$Z = \frac{u \Delta t}{l}$$

Avec: u- Vitesse d'agitation des molécules.

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Et, l- Libre parcours moyen.

$$l = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \cdot n \cdot d^2}$$

-d: Diamètre moyen de collision des molécules.

-n: Nombre de molécules par unité de volume.

-R: Constante des gaz parfaits, R= 8,31 J/mol.K.

Si on considère un mélange gazeux A+B, et A1, une molécule de A, le nombre Z_{A1} de chocs avec B pendant Δt sera:

$$Z_{A1} = (d_A + d_B)^2 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \cdot \frac{\pi R T}{2}} \cdot n_B \cdot \Delta t$$

Avec:

d_A, d_B - Respectivement, diamètre moyen de collision de A et de B.

M_A, M_B - Respectivement, masse molaire de la molécule A et de la molécule B.

n_B - Nombre de molécules de B par unité de volume.

Le nombre total de chocs entre A et B sera:

$$Z_{AB} = n_A \cdot Z_{A1}$$

Avec:

n_A - Nombre de molécules de A par unité de volume.

Z_{A1} - nombre de chocs d'une molécule de A avec les molécules de B.

a/- Réactions bimoléculaires:



Si tous les chocs étaient efficaces, la réaction serait instantanée, mais seuls les chocs d'énergie suffisante pour vaincre l'énergie de liaison des atomes sont efficaces. D'après la théorie des collisions, sont efficaces les chocs dont l'énergie cinétique relative E_k est supérieure à une énergie mini donnée E dite énergie d'activation:

$$E_k \geq E$$

$$E_k = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot \frac{u_n^2}{2}$$

Avec:

m_i - Masse de la molécule i

u_n - Composante normale de la vitesse relative des deux molécules.

Le nombre de chocs efficaces est:

$$Z_e = Z_{AB} \cdot \exp[-E/RT]$$

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

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

D'où :

$$W = C \cdot n_A \cdot n_B \cdot \sqrt{T} \cdot \exp[-E/RT] \quad (7)$$

En introduisant: $x_i = n_i/n$ avec $n = p/RT$ alors:

$$W = C \cdot T^{-3/2} \cdot p^2 \cdot x_A \cdot x_B \cdot \exp[-E/RT] \quad (8)$$

Quand on se trouve en présence d'un mélange de gaz parfaits:

$$W \sim n_A \cdot n_B$$

En pratique, on écrit:

$$W = k(T) \cdot [A] \cdot [B] \quad (9)$$

Avec:

$[A]$ mol/cm³ - Concentration molaire de A.

$[W]$ mol/cm³s - Vitesse de réaction.

La constante de vitesse $k(T)$ (cm³ mol⁻¹ s⁻¹) de la réaction est telle que:

$$k(T) = f(T) \cdot \exp[-E/RT] \quad (10)$$

où $f(T)$ appelé facteur de fréquence est donnée comme E par l'expérience.
 Pour le calcul de $f(T)$ il faudra appliquer la mécanique quantique.

b/- Réactions trimoléculaires:

Si on considère la réaction (6),

$$W = k(T) [H][OH][M]$$

La constante $k(T)$ s'exprime en $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Dans ce cas de réaction, $W \sim P^3$

c/- Réactions inverses:

Se sont les réactions inverses aux réactions directes,
 la vitesse molaire globale W d'une réaction s'écrira alors:

$$W = W_+ - W_-$$

Avec,

W_+ et W_- respectivement, taux de réaction directe et inverse.

Par exemple, pour la réaction (6):

$$W_+ = k_+ [H][OH][M]$$

$$W_- = k_- [H_2O][M]$$

$$W = W_{H_2O} = -W_H = -W_{OH} = W_+ = W_-$$

d/- Réactions équilibrées et constantes d'équilibre:

Les constantes de vitesses K_+ et K_- sont liées à la température T , la réaction serait équilibrée (c'est à dire $W_+ = W_-$) pour:

$$[H_2O]_e / [H]_e \cdot [OH]_e = K_c(T)$$

Avec, $[H_2O]_e$ - Concentration molaire en eau à l'équilibre.

$K_c(T)$ - Constante d'équilibre de la réaction.

A l'équilibre, on a par définition: $W = 0$, soit:

$$(W_+)_e = (W_-)_e$$

ou encore:

$$k_+ [H]_e [OH]_e [M]_e = k_- [H_2O]_e [M]_e$$

$$\frac{k_+}{k_-} = K_c(T) \quad (11)$$

La constante d'équilibre $K_c(T)$ est donnée par:

$$K_c(T) = K_p(T) \cdot \frac{R T}{P_0}$$

Avec, P_0 - Pression de référence.

$K_p(T)$ - Constante d'équilibre de la réaction exprimée à partir des pressions partielles.

$$K_p(T) = \exp\left[-\frac{\Delta G_0(T)}{R T}\right]$$

La variation du potentiel thermodynamique ou d'enthalpie libre de la réaction directe à la température T est:

$$\Delta G_0(T) = \Delta H(T) - T \Delta S^0(T)$$

Avec: $\Delta H(T)$ - Variation d'enthalpie de réaction directe à T.

$\Delta S^\circ(T)$ - Variation d'entropie de réaction directe à T
et à P_0 .

e/- Calcul pratique de la constante $K_p(T)$.

Ce calcul nécessite la connaissance de $\Delta H(T)$ et $\Delta S^\circ(T)$.

Soit une réaction quelconque de la forme:



ou encore, $\sum_i \nu_i A_i = 0$ avec $\nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$

On a alors:

$$\Delta H(T) = \sum_i \nu_i H_i(T)$$

$$\Delta S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T)$$

$$H_i(T) = H_i^\circ(T) + \int_{T_0}^T C_{p_i}(T) dT$$
$$= H_i^\circ(T) + \Delta H_i(T)$$

L'enthalpie molaire $H_i(T)$, l'entropie molaire $S_i(T)$ à T et P_0 , et l'enthalpie molaire sensible $\Delta H_i(T)$ sont données dans des tableaux.

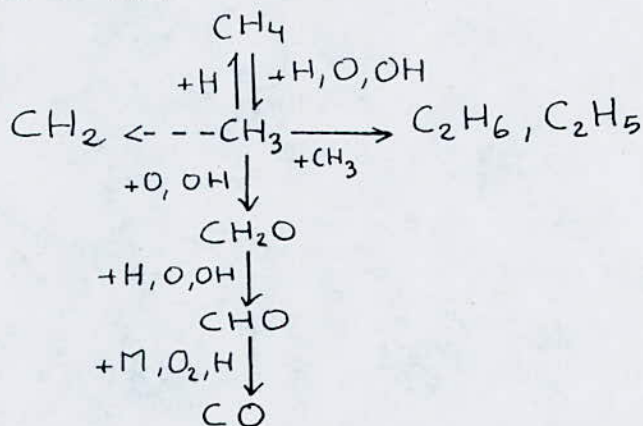
III-1-4: Réactions de combustion des hydrocarbures.

Les réactions (1) à (6) ne constituent qu'une partie du mécanisme de combustion de l'hydrogène. C'est ainsi qu'un schéma classique de combustion de l'hydrogène (incluant H_2O_2 et le radical HO_2) fait

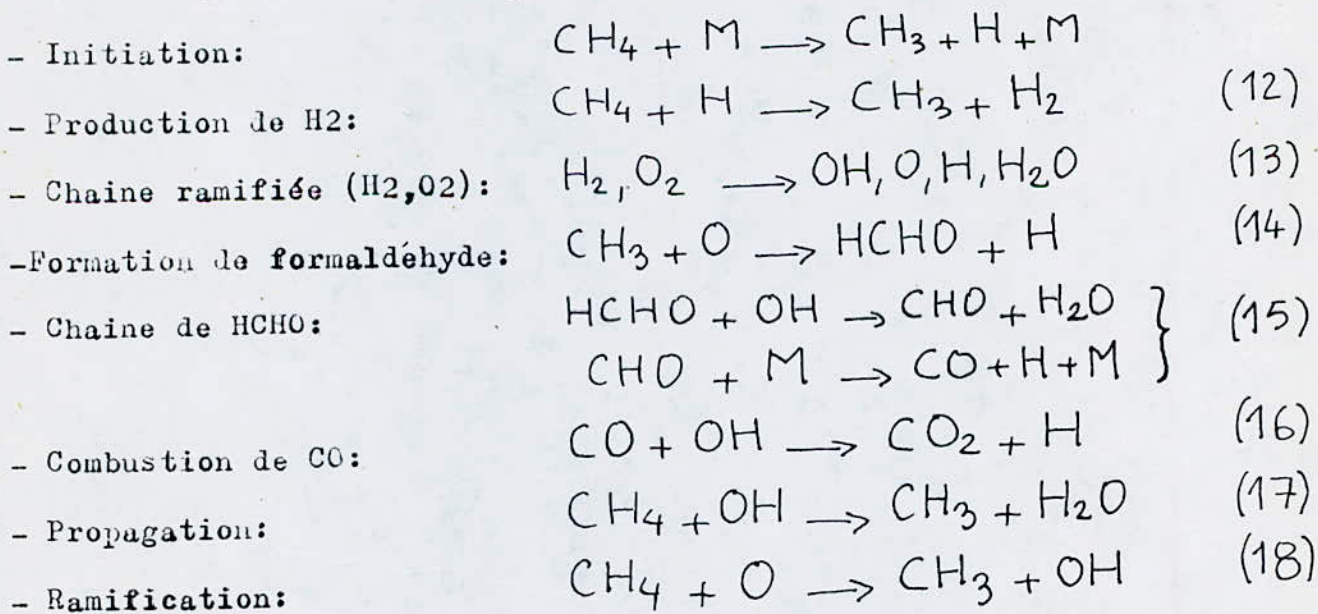
appel à 9 espèces et à 19 réactions différentes.

Les hydrocarbures, et la plupart des combustibles, brûlent également suivant des mécanismes complexes de chaînes ramifiées, les réactions font intervenir, outre les radicaux O, H, OH, des espèces intermédiaires (HCHO, par exemple) et des radicaux carbonés tels que CH₃, CH₂, CHO.

Voyons la combustion du méthane (CH₄). Le schéma direct d'oxydation de CH₄ en CO est:



Les réactions les plus importantes qui entrent en jeu sont:



La chaîne principale est constituée de: (12), (14), (17) et (18)

Seul CO peut conduire à CO₂ par la réaction (16). La formation de CO₂ par la réaction: $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$, est lente et d'importance secondaire.

Le chemin décrit plus haut n'est pas le seul possible. On peut représenter tous les chemins possibles par la figure suivante:

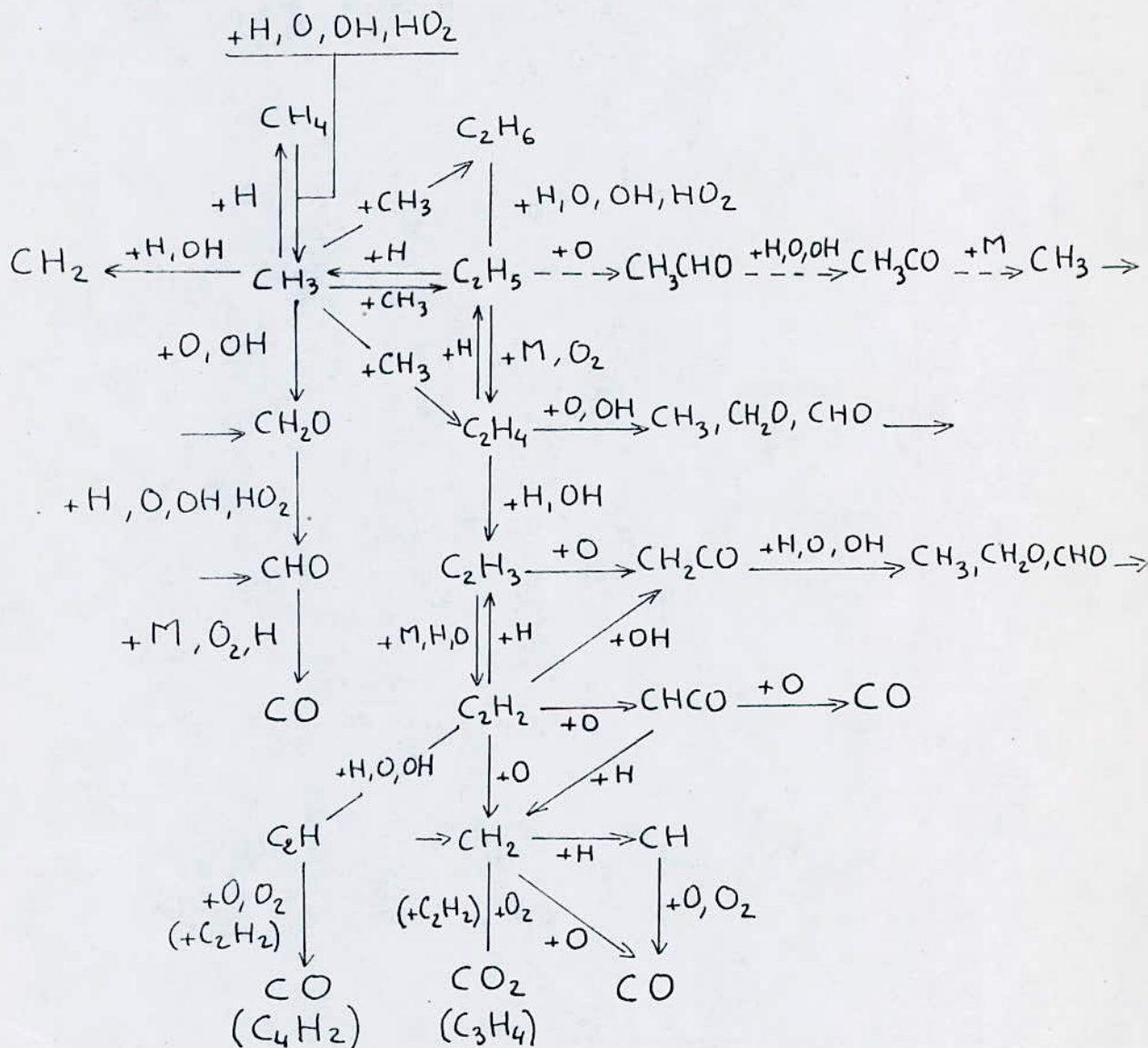


Fig - Schéma complet d'oxydation du CH₄. [1]

Dans le cas d'une combustion pauvre en combustible CH_4 , à pression atmosphérique, le chemin suivant est le principal:

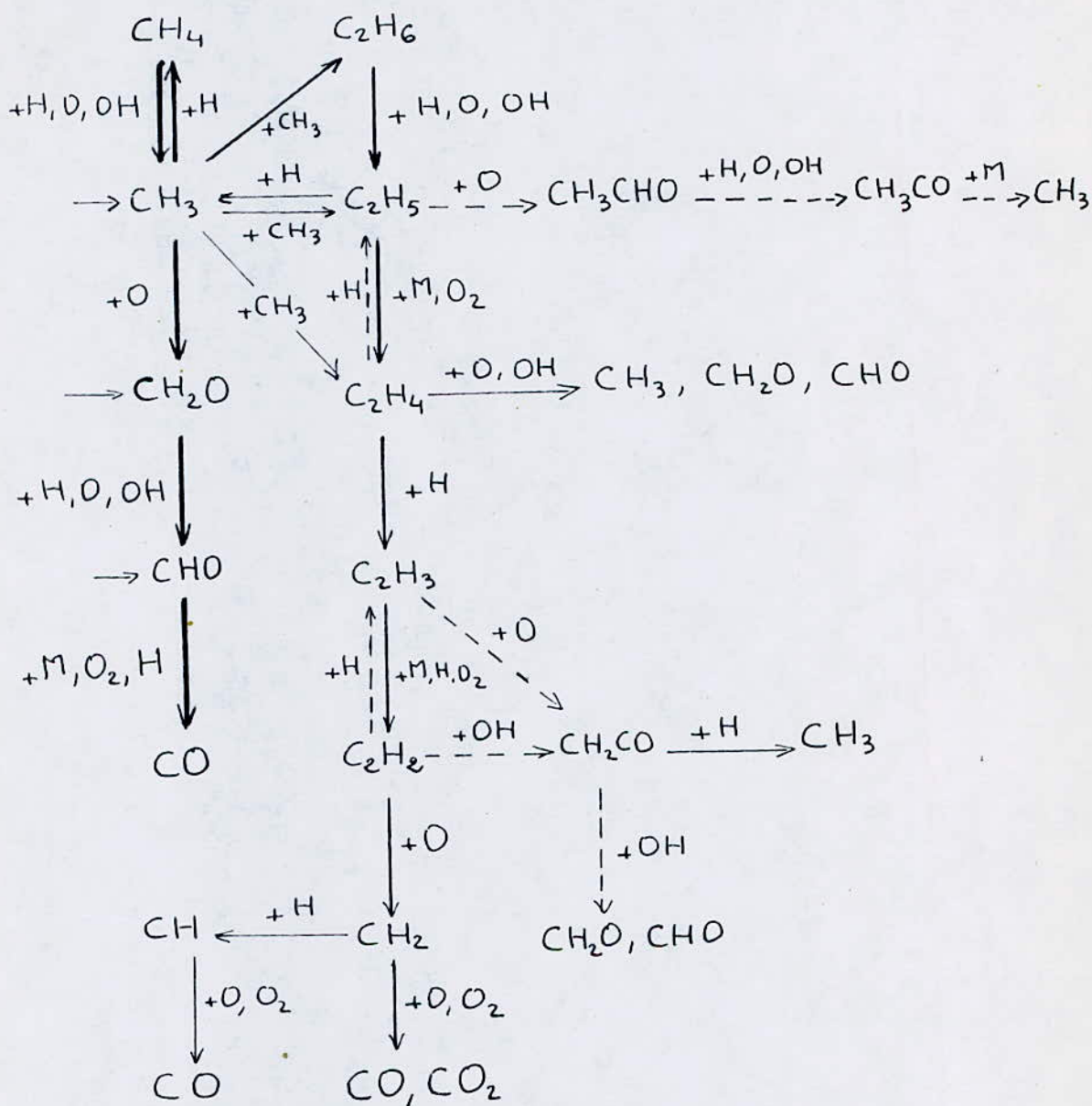


Fig - Combustion pauvre ou stoechiométrique du méthane à pression atmosphérique. [1]

Dans le cas d'un mélange riche en combustible, il y'a la formation d'acétylène C_2H_2 , de C_2H_5 et de C_2H_4 qui est favorisée. Voir la figure ci-après:

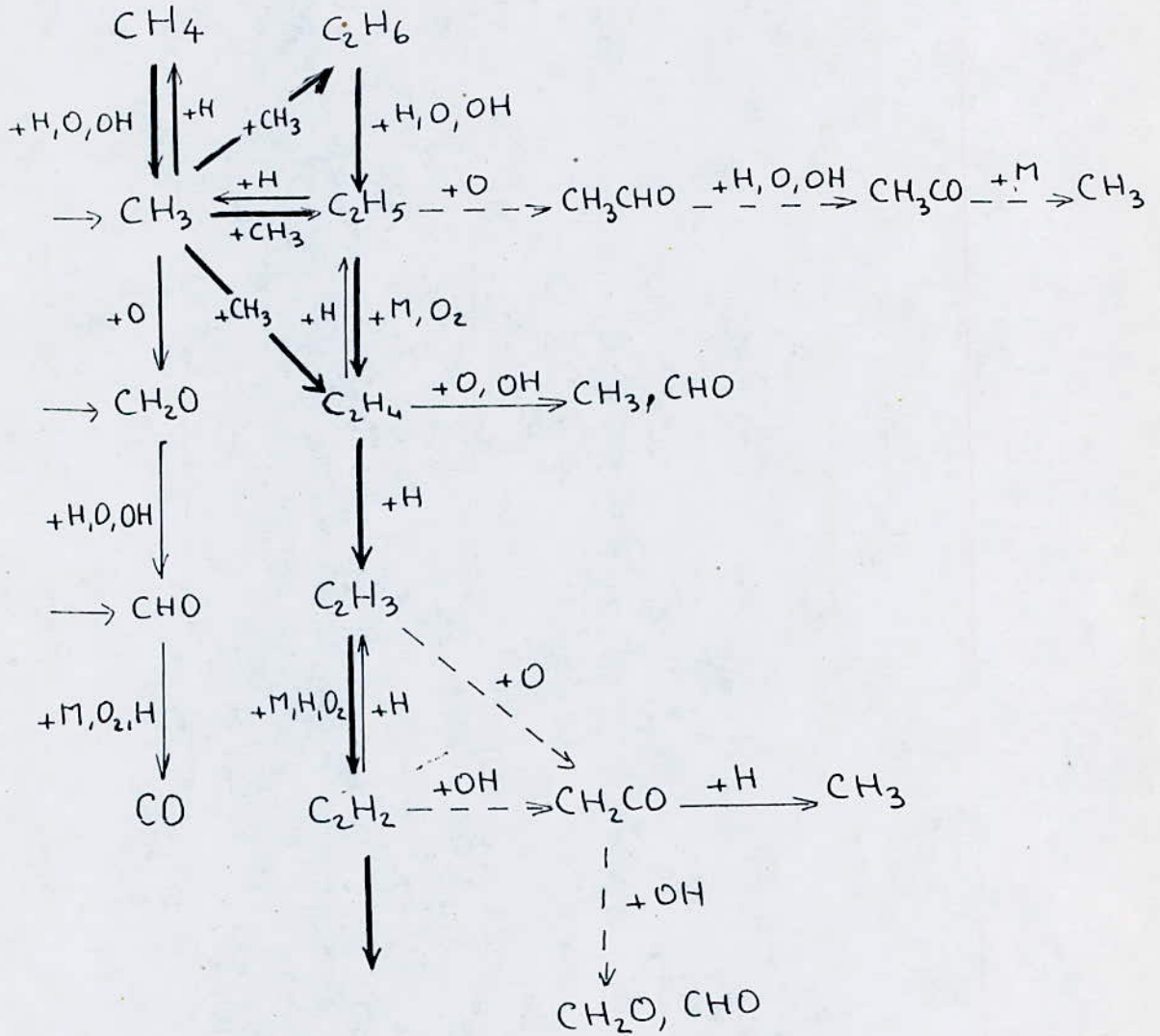
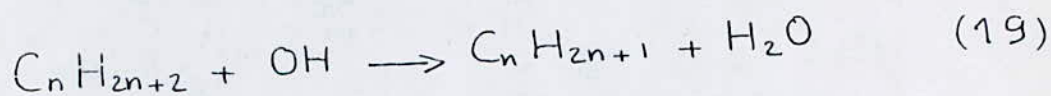


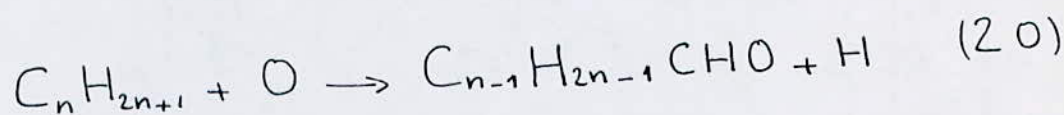
Fig - Combustion riche du méthane à pression atmosphérique. [1]

Les réactions (14), (15) et (17) peuvent se généraliser aux hydrocarbures saturés:

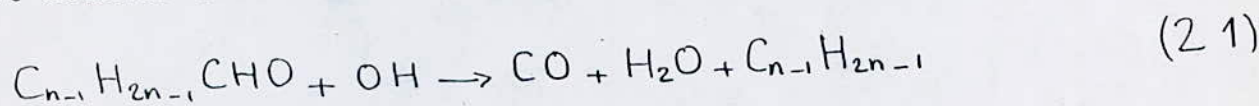
- La réaction de propagation (17) devient:



- Le radical $C_n H_{2n+1}$ assurera la propagation avec formation d'aldéhyde supérieur:



- Ce dernier assure la formation d'une chaîne dérivée:



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

Les réactions de combustion des hydrocarbures peuvent être précédées de réactions de craquage thermique qui conduit à des hydrocarbures plus légers. Les hydrocarbures aromatiques et tous ceux dont le rapport C/H est élevé y sont très sensibles.

Les réactions de combustion sont accompagnées et suivies de la formation d'oxyde d'azote, principalement NO selon les réactions [2]:



III-1-5: Etapes de l'évolution chimique.

Quand la température initiale est faible (inférieure à la température d'inflammation spontanée), la concentration en radicaux reste très basse et la combustion s'accomplit à une vitesse très lente, quasi-nulle, la température reste stationnaire.

La combustion lente est une étape transitoire suivie d'un régime quasi-stationnaire de faux équilibre (avec consommation et production de radicaux).

Si l'on apporte de l'énergie de l'extérieur, la température augmente ainsi que la vitesse de combustion lente. Au delà d'un certain seuil, l'énergie dégagée par les réactions entraîne une élévation de plus en plus rapide de la température. Comme les vitesses de production des radicaux libres dépendent exponentiellement de la température T , alors, ceci va déclencher des réactions vives de combustion.

L'évolution chimique devient très rapide et insensible au milieu ambiant. Les concentrations en radicaux libres atteignent alors, des valeurs très supérieures à celles de l'équilibre, puis, le mélange tend vers cette équilibre par épuisement des réactifs et sous l'effet des réactions de consommation des radicaux libres (réactions de rupture, réactions inverses des réactions de ramification et de propagation). L'évolution globale est nulle.

III-1-6: Chimiluminescence et chimionisation.

Dans la zone de réaction vive (cas de flamme permanente), une fraction des espèces formées est dans un état d'excitation hors d'équilibre suffisant pour émettre dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge: c'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 supérieurs au niveau moyen et le spectre visible émis visualise la flamme.

Lorsqu'il existe des particules de carbone libérées, on observe une émission thermique continue dans le jaune. Ces particules, si le mélange est hétérogène, peuvent ensuite brûler dans le postflamme (3^{ème} étape de l'évolution chimique dans le cas de flamme permanente). 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 chimionisation sont énergétiquement secondaires, mais ils peuvent être utilisés pour la détection et la surveillance des flammes.

III-2: Température adiabatique de fin de combustion d'un hydrocarbure.

III-2-1: Définitions.

Considérons un mélange initial à la pression p_1 , la température du mélange air-combustible est T_1 .

On appelle α , rapport du mélange, tel que: $\alpha = m_f/m_a = q_f/q_a$.
où m_f , m_a : masse du combustible et masse d'air.

q_f , q_a : débit masse du combustible et débit masse d'air.

La composition de l'air est donnée par: $O_2 + \beta_1 N_2 + \beta_2 Ar$
avec, $\beta_1 \approx 3,72$, $\beta_2 \approx 0,05$ et $\beta_1 + \beta_2 \approx 3,76$

où β_1 et β_2 - Respectivement, rapport molaire de l'azote contenu dans l'air à l'oxygène contenu dans ce même air et rapport molaire de l'argon contenu dans l'air à l'oxygène contenu dans ce même air.

Un mélange stoechiométrique contient suffisamment d'oxygène pour oxyder tout le carbone en CO_2 et tout l'hydrogène en H_2O , sans excès d'air. Cette composition correspond donc à:

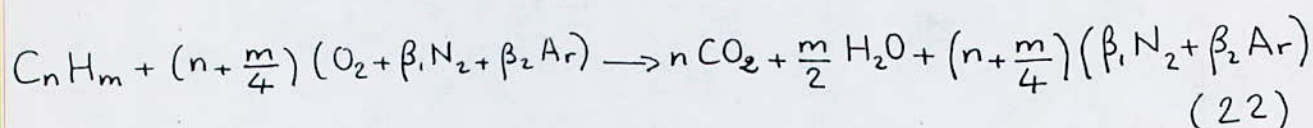
$(n+m/4)$ moles d'oxygène par mole de C_nH_m .

Le rapport du mélange stoechiométrique est:

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

avec, C, H, O, N et Ar respectivement, masse atomique de C, H, O, N et Ar.

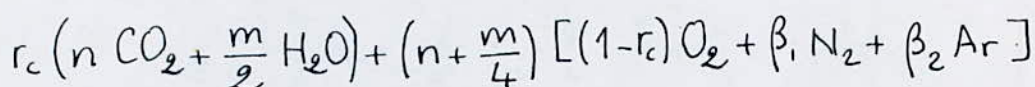
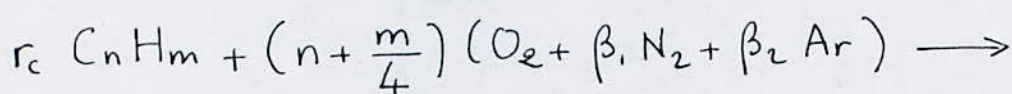
La combustion stoechiométrique complète conduit aux seuls produits finals CO_2 , H_2O , N_2 et Ar.



La richesse du mélange est définie par le rapport:

$$r_c \text{ ou } \phi = \frac{\alpha}{\alpha_s}$$

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

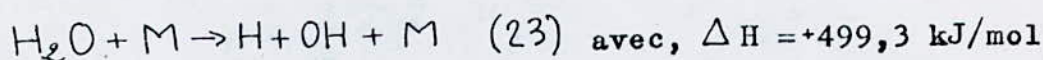


Si $\alpha > \alpha_s$, $r_c > 1$, le mélange est riche:

La combustion la plus complète est celle qui produit tout le CO_2 possible, le reste du carbone étant oxydé en CO .

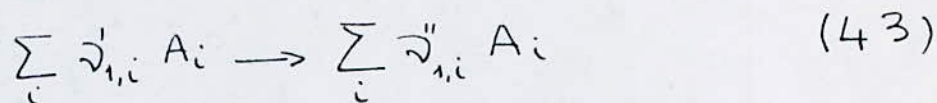
III-2-2: Composition finale et dissociations.

A température élevée, les molécules de CO_2 et H_2O peuvent se briser dans des collisions avec d'autres particules du mélange, ainsi:



De même, en fin de réaction, certaines réactions de rupture produisent néanmoins des radicaux:

Considérons maintenant, une évolution se ramenant à une seule réaction virtuelle entre les espèces. Cette réaction virtuelle indiquée 1, est donnée par:



où
$$\sum_i \nu_{1,i} A_i = 0 \quad \text{et} \quad \nu_{1,i} = \nu''_{1,i} - \nu'_{1,i}$$

avec $\nu_{1,i}$ coefficient stoechiométrique de l'élément A_i dans la réaction (43) ci-dessus, indiquée 1.

Dans cette transformation virtuelle, à un instant quelconque, Δn_i représente, la variation du nombre de moles de A_i .

$$\Delta n_i = \nu_{1,i} \xi_1$$

Où ξ_1 , facteur extensif caractérisant l'importance de l'évolution, indique le degrés d'avancement de la réaction.

Quand on différentie:

$$dn_i = \nu_{1,i} d\xi_1 \quad \text{ou} \quad \nu_{1,i} = \frac{dn_i}{d\xi_1}$$

La condition d'équilibre s'écrit:

$$d\xi_1 \sum_i \nu_{1,i} \frac{\partial G}{\partial n_i} = d\xi_1 \sum_i \nu_{1,i} G_i = d\xi_1 \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_1} \right)_{P,T} = 0 \quad (44)$$

$$\sum_i \nu_{1,i} G_i = 0 \quad (45)$$

Soit,

L'affinité de la réaction⁽⁴³⁾ est représentée par la fonction:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A}_1(p, T, x_1, \dots, x_n) &= - \sum_i \nu_{1,i} \frac{\partial G}{\partial n_i} \\
 &= - \sum_i \nu_{1,i} G_i \\
 &= - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \mathcal{A}_1(p, T, x_1, \dots, x_n) &= - \sum_i \nu_{1,i} \frac{\partial G}{\partial n_i} \\ &= - \sum_i \nu_{1,i} G_i \\ &= - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} } \right\} \quad (46)$$

A l'équilibre, on doit avoir: $\mathcal{A}_1 = 0$ (47)

On essaiera de définir une méthode générale de détermination des équations d'équilibre. Pour cela, on précisera certaines propriétés des systèmes chimiques.

c/- Variables de composition et ordre chimique.

Les espèces présentes à l'équilibre sont très nombreuses.

Pour un hydrocarbure brûlant dans l'air, on peut retenir 12 espèces:

CO₂, H₂O, O₂, N₂, Ar, CO, H₂, OH, H, O, N et NO.

La composition à l'équilibre est définie par:

$$\begin{aligned}
 & n_1, n_2, \dots, n_l \\
 \text{ou par } & x_1, x_2, \dots, x_{l-1} \quad \text{avec} \quad x_i = \frac{n_i}{n}
 \end{aligned}$$

Dans le premier cas, on a 1 variables extensives, dans le deuxième cas, on a l-1 variables intensives, associées à une relation:

$$\sum_i n_i = n$$

Les 12 variables n_i sont liées par 5 relations ($r = 5$) de conservation des atomes C, H, O, N, Ar.

Les 1 n_i sont reliés par r relations linéaires:

$$\sum_{i=1}^l a_{ji} n_i = N_j \quad (48)$$

Si r est le nombre des atomes A_i , N_j le nombre d'atomes de A_j , a_{ji} les coefficients de la matrice de composition du système, on peut écrire:

$$\|a_{ji}\| |n_i| = |N_j|$$

Où la matrice $\|a_{ji}\|$ a r lignes et l colonnes.

Dans le système fermé, il y'a q variables de composition chimique indépendantes, tellesque:

$$q = l - r$$

Le système est dit d'ordre chimique q .

d/- Système des relations d'équilibre.

La variation d' ξ_i du coefficient d'avancement ξ_i d'une réaction chimique entre les espèces du système, permet d'établir la relation d'équilibre du type:

$$\sum_{i=1}^l \nu_{i,i} G_i(p, T, x_1, \dots, x_e) = 0$$

La méthode des réactions chimiques consiste à définir q variables de composition indépendantes $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_q$ comme étant les coefficients d'avancement d'un système de q ($q=l-r$) réactions chimiques fictives indépendantes.

Les réactions chimiques sont de la forme:



avec, $\nu_{k,i} = \nu''_{k,i} - \nu'_{k,i}$ $k = 1 \div q$

et où k prend les valeurs de 1 à q .

La variation du nombre de moles de A_i entre l'état de référence et l'état d'équilibre est:

$$\Delta n_i = n_i - n_{i0}$$

On peut aussi l'écrire en fonction de ξ_k :

$$n_i - n_{i0} = \sum_{k=1}^q \nu_{k,i} \xi_k$$

$$n_i = n_{i0} + \sum_{k=1}^q \nu_{ki} \xi_k \quad (49)$$

Les variables n_i sont donc fonction des q variables extensives ξ_k .

On peut écrire:

$$G = G(p, T, n_1, \dots, n_e) = G(p, T, \xi_1, \dots, \xi_q).$$

Pour une transformation virtuelle à l'équilibre, on doit

avoir:

$$\sum_{k=1}^q \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k} \right)_{p,T} \delta \xi_k = 0 \quad (50)$$

Pour que cette équation soit satisfaite quelque soit la transformation, c'est à dire, pour toute valeur de $\partial \xi_k$, il faut et il suffit que les q dérivées partielles soient telles que:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_k} (p, T, \xi_1, \dots, \xi_q) = 0 \quad k=1 \text{ à } q \quad (51)$$

C'est le système des relations d'équilibre cherché.

Il reste maintenant à expliciter $\frac{\partial G}{\partial \xi_k}$:

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_k} = \sum_{i=1}^l \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial \xi_k} = \sum_{i=1}^l \nu_{ki} G_i (p, T, x_1, \dots, x_e) \quad (52)$$

Considérons les gaz à l'équilibre comme gaz parfaits. Alors:

$$G_i = G_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \cdot x_i \right)$$

$$G_i^\circ(T) = H_i(T) - T \cdot S_i(T)$$

$$H_i(T) = H_i^\circ(T) + \int_{T_0}^T c_{p_i}(T) \cdot dT$$

avec,

avec, p_0 - pression de référence.

T_0 - température thermodynamique de référence.

$H_i(T)$ - enthalpie molaire de formation.

Les valeurs de l'enthalpie sensible molaire:

$$\Delta H_i(T) = \int_{T_0}^T c_{p_i}(T) dT$$

et de l'entropie molaire $S_i(T)$ à T et p_0 sont donnés dans les tables thermodynamiques.

Ainsi, pour calculer la composition d'équilibre à p et T

données, on peut résoudre les q équations (51) en tenant compte de (52) et de:

$$x_i = \frac{n_{i0} + \sum_{k=1}^q v_{ki} \cdot \xi_k}{\sum_{i=1}^l \left(n_{i0} + \sum_{k=1}^q v_{ki} \xi_k \right)} \quad (53)$$

On peut aussi résoudre un système de $l+1$ équations à

$l+1$ inconnues:

$$x_1, x_2, \dots, x_l \text{ et } n$$

- q relations du type (47):

$$\sum v_{ki} G_i(p, T, x_1, \dots, x_l) = 0$$

- r relations du type ():

$$\sum_{i=1}^l a_{ji} \cdot x_i = N_j/n$$

- une relation:

$$\sum_{i=1}^l x_i = 1$$

Les q relations d'équilibre sont obtenues à partir d'une composition particulière: atomique ou de base.

En pratique, on choisit la composition de référence pour faciliter: - la formulation des équations.
- leur résolution numérique.

Pour un hydrocarbure, C n'est pas présent à l'équilibre, sauf pour $rc > 2$. On choisit donc, comme composition de référence une composition de base.

e/- Composition et systèmes chimiques de base.

Parmi toutes les compositions de référence, on appelle composition de base, une composition dont le nombre de composants est égale au nombre r d'atomes du système considéré, dont les composants sont présents à l'équilibre et à partir de laquelle, il est possible d'obtenir une composition quelconque, par application d'une transformation chimique à q réactions virtuelles fictives constituant le système de base associé à la composition de base.

En règle générale, un sous ensemble de r espèces parmi les l espèces A_i , peut constituer un système chimique de base, si le système des r équations linéaires, définissant la composition de base n_{10}, \dots, n_{r0} en fonction des r nombres d'atomes N_j , admet une solution unique, c'est à dire, si le déterminant de la matrice carrée associée:

$$\det \| a_{ji} \| \neq 0$$

Une fois déterminée une telle composition, un système de q réactions chimiques de base associé s'obtient en écrivant les réactions de formation des q espèces, autres que les r espèces de base, en fonction de celles-ci. Ces réactions sont linéairement indépendantes. Elles pourront comprendre des coefficients stoechiométriques fractionnaires ou négatifs, car elles n'ont aucune réalité physique.

f/- Résolution pratique des équations d'équilibre.

Le problème à résoudre est la détermination de la composition d'équilibre n^1, \dots, n_l pour p et T données.

Pour la réaction k , l'équation d'équilibre s'écrit:

$$\sum_{i=1}^l \nu_{ki} \left[G_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right) \right] = 0 \quad (k=1 \div q) \quad (54)$$

avec, $p_i = x_i \cdot p$ pression partielle de A_i .

G_i° - potentiel chimique.

On posera:
$$\Delta_k G^\circ = \sum_{i=1}^l \nu_{k,i} G_i^\circ$$

L'équation devient:

$$\sum_{i=1}^l \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_{ki}} = - \frac{\Delta_k G^\circ}{RT}$$

On obtient:

$$\prod_{i=1}^l \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_{ki}} = K_{P_k}(T)$$

La relation d'équilibre devient:

$$\prod_{i=1}^l x_i^{\nu_{ki}} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\sum_i \nu_{ki}} K_{P_k}(T) \quad (55)$$

Soit, q équations d'équilibre, en plus des r équations de conservation des atomes:

$$\sum_{i=1}^l a_{ji} x_i = \frac{N_j}{n}$$

Et en fin:

$$\sum_{i=1}^l x_i = 1$$

Soit, au total, un système de $l+1$ équations à $l+1$ inconnues (x_1, x_2, \dots, x_n).

Pour faciliter la convergence du processus de résolution, il faut bien choisir les espèces de base. On a intérêt à choisir les espèces que l'on espère devoir être majoritaires à l'équilibre, ce qui rend les termes non linéaires du système, faibles devant les termes linéaires.

g/- Calcul de la température de combustion adiabatique parfaite.

Si, à p fixée, on se donne seulement l'état initial, T devient une inconnue. Si la combustion est adiabatique, T est donnée par conservation de l'enthalpie du système.

Dans le cas où on peut calculer une température de combustion complète T_c , et où les espèces de base sont ceux de la combustion complète, on écrit:

$$H(T, n_1, n_2, \dots, n_e) = H(T_c, n_{1,0}, n_{2,0}, \dots, n_{e,0})$$

$$\sum_i n_i H_i(T) = \sum_i n_{i,0} H_i(T_c)$$

$$\sum_i (n_i - n_{i,0}) H_i(T_c) = \sum_i n_i [H_i(T_c) - H_i(T)]$$

On obtient donc, l'équation supplémentaire cherchée:

$$\sum_i x_i H_i(T_c) - \frac{1}{n} \sum_i n_{i,0} H_i(T_c) = \sum_i x_i [H_i(T_c) - H_i(T)] \quad (56)$$

On peut alors linéariser l'enthalpie entre T et T_c:

$$H_i(T_c) - H_i(T) \approx C_{p,i}(T_c) (T_c - T)$$

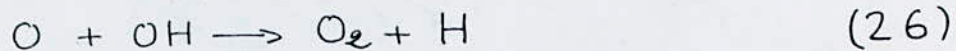
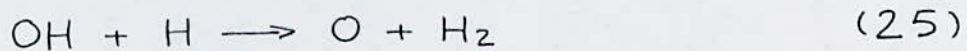
d'où l'on tire :

$$(T_c - T) \sum_i x_i C_{p,i}(T_c) = \sum_i x_i H_i(T_c) - \frac{1}{n} \sum_i n_{i,0} H_i(T_c) \quad (57)$$

Dans la pratique, on peut procéder comme suit :

- Calculer la composition à l'équilibre pour deux températures T₂' = T_c et T₂" = T_c - 0,1(T_c - T₁) et les enthalpies correspondantes.
- Déduire T par interpolation (conservation de l'enthalpie entre la température initiale T₁ et T).
- Recalculer la composition à T.

CHAPITRE IV
APPLICATION AU G.N
DE HASSI R'MEL



La composition du mélange tend donc, au bout d'un certain temps, vers un état d'équilibre où les vitesses des réactions directes et inverses s'équilibrent deux à deux. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, on dit que l'on a une combustion parfaite.

Quand la température finale est inférieure à une température comprise entre 1700 K et 1800 K, les dissociations sont négligeables et la combustion parfaite est assimilable à une combustion complète.

Les développements qui vont suivre sont relatifs au cas d'une combustion adiabatique et isobare.

III-2-3: Combustion complète.

a/- Masse molaire des gaz brûlés.

La masse molaire des gaz brûlés est donnée par:

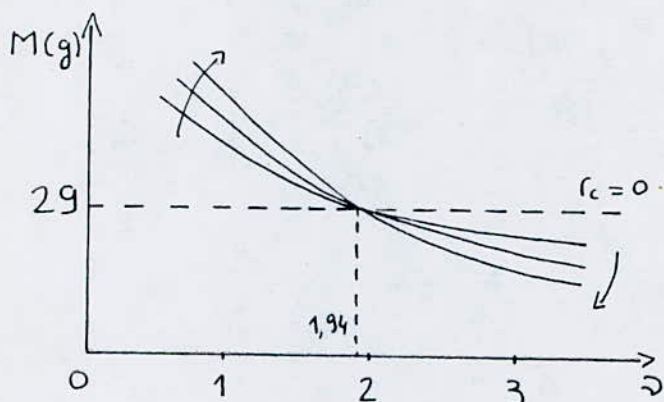
$$M = \frac{r_c \left(n \text{CO}_2 + \frac{m}{2} \text{H}_2\text{O} \right) + \left(n + \frac{m}{4} \right) \left[(1-r_c) \text{O}_2 + \beta_1 \text{N}_2 + \beta_2 \text{Ar} \right]}{r_c \left(n + \frac{m}{2} \right) + \left(n + \frac{m}{4} \right) \left[(1-r_c) + \beta_1 + \beta_2 \right]}$$

avec, CO₂, H₂O, O₂, N₂, Ar masses molaires des différents corps.

On voit que pour un hydrocarbure:

$$M = M(r_c, \gamma = m/n)$$

Sur la figure ci-dessous, on constate que l'on obtient une masse molaire des gaz brûlés ($M = 29g$) constante et indépendante de la richesse r_c pour $\gamma = 1,94$. C'est une propriété intéressante dans la pratique, car pour les hydrocarbures liquides courants, $\gamma \approx 2$. Une hypothèse simplificatrice peut être faite:

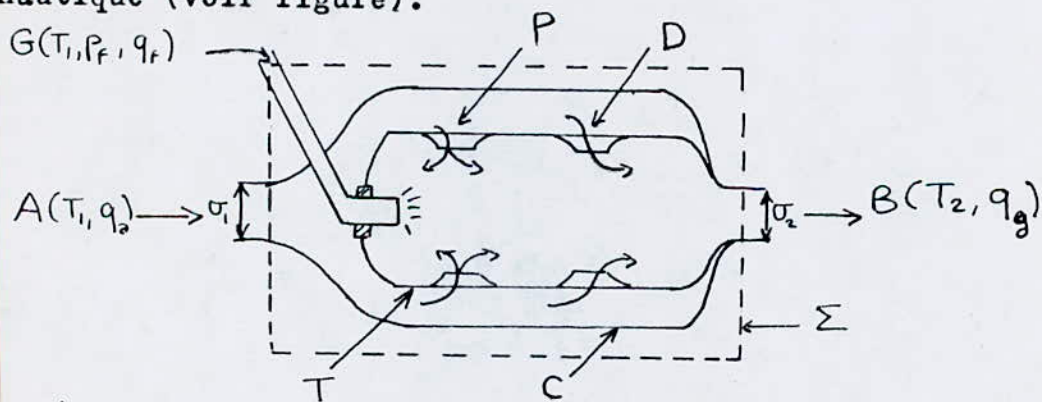


r_c augmente dans le sens des flèches.

Fig - Relation entre richesse et masse molaire des gaz brûlés.

b/- Température finale adiabatique.

On étudiera le cas d'une chambre de turbine à gaz aéronautique (voir figure).



A - air

B - gaz brûlés

C - Carter

D - Zone de dilution

G - combustible

P - zone primaire

T - tube à flamme

Σ - surface de référence

σ_1 - section d'entrée air.

σ_2 - section de sortie des gaz brûlés.

Fig - Chambre de turbine à gaz.

Dans une telle chambre, qui peut être tubulaire ou, plus généralement, annulaire, les niveaux de pression et de température à l'entrée du foyer évoluent fortement avec les conditions de fonctionnement: Elles peuvent aller de 30 bars et 850 K au décollage, à 0,2 bars et 225 K pour un réallumage en haute altitude.

Les impératifs de poids, d'encombrement, de rendement du cycle thermodynamique conduisent à réaliser des chambres de très grande efficacité de combustion, sous un volume réduit. La perte de charge à l'intérieur de la chambre est faible (de l'ordre de 4 %) et la combustion peut être considérée comme isobare.

La turbine placée en aval de la chambre peut supporter des températures de gaz chauds qui, suivant les cas, vont de 1300 K à 1800 K, la richesse globale dans la chambre est proche de 1/3.

Comme la combustion ne peut avoir lieu efficacement qu'au voisinage de $rc=1$, la zone primaire est dimensionnée de façon à recevoir approximativement le tiers du débit d'air pour obtenir une richesse primaire $rc \approx 1$. Le reste de l'air se partage entre la zone de dilution et le refroidissement des parois de la chambre.

En négligeant les pertes, il est possible d'appliquer le premier principe de la thermodynamique pour calculer T_2 :

$$q_a h_a(T_1) + q_f h_f(T_f, p_f) = q_g h_g(T_2) \quad (27)$$

Avec, h_a, h_f, h_g respectivement, enthalpies massiques de l'air, du combustible et des gaz brûlés.

p_f - pression du combustible.

T_1, T_f, T_2 respectivement, températures de l'air, du combustible et des gaz brûlés.

q_a, q_f, q_g respectivement, débits masse de l'air, du combustible et des gaz brûlés.

Pour l'air et les gaz brûlés, il est nécessaire parfois de déterminer l'enthalpie massique d'un mélange:

$$h = h(T, \gamma_1, \dots, \gamma_n) = \sum \gamma_i h_i(T) \quad (28)$$

où γ_i - fraction massique du constituant A_i telle que:

$$\gamma_i = \frac{n_i M_i}{n M} = x_i \frac{M_i}{M}$$

où x_i - fraction molaire du constituant A_i .

L'enthalpie massique partielle de A_i est:

$$h_i(T) = h_{i0}(T_0) + \int_{T_0}^T c_{p_i}(T) dT$$

avec, c_{p_i} - Capacité thermique massique à $p = \text{cste}$ du constituant A_i .

$h_{i0}(T_0)$ - enthalpie massique standard de A_i à $T_0 = 298 \text{ K}$.

Le débit masse q_g des gaz brûlés s'écrit:

$$q_g = q_a + q_f \quad (29)$$

avec, $\alpha = q_f / q_a$

$$q_g = (1 + \alpha) q_a$$

-T1 et T2 etant les temperatures d'arret isentropiques:

$$h_g(T_2) = \frac{1}{\rho_g} \int_{\sigma_2} \rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) d\sigma \quad (30)$$

$$h_f(T_f, p_f) = h_{f_0} + c_f(T_f - T_0) + \frac{p_f - p_0}{\rho_f} \quad (31)$$

avec, c_f - Capacité thermique massique du combustible à pression constante.

h_{f_0} - Enthalpie massique standard.

p_0 - Pression de référence.

T_0 - Température de référence.

u - Vitesse de l'écoulement.

ρ et ρ_f - Masse volumique des gaz et du combustible.

σ_2 - Section de sortie des gaz brûlés.

Pour l'air et les gaz brûlés, on peut écrire:

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_p dT = h_0 + \Delta h(T) \quad (32)$$

$$c_p = \sum_i \gamma_i c_{p_i}(T) \quad (33)$$

$$h_0 = \sum_i \gamma_i h_{i0} \quad (34)$$

$$\Delta h(T) = \int_{T_0}^T c_p dT = \sum_i \gamma_i \int_{T_0}^T c_{p_i}(T) dT \quad (35)$$

Les enthalpies standards de A_i , h_{i0} se calculent à l'aide des valeurs que l'on trouve dans les tableaux thermodynamiques. Aussi, les $c_{p_i}(T)$ peuvent se calculer d'après une formule approchée [2]:

$$c_{p_i}(T) = \sum_{n=0}^5 a_{i,n} \left(\frac{T}{1000} \right)^n$$

Les coefficients a_{ij} pour chaque espèce sont rassemblés dans le tableau (1).

Le premier principe devient:

$$(1+\alpha) \Delta h_g(T_2) = \Delta h_a(T_1) + \alpha \left[c_f (T_f - T_o) + \frac{P_f - P_o}{\rho_f} \right] + h_{a0} + \alpha h_{f0} - (1+\alpha) h_{g0} \quad (36)$$

On posera:

$$\Delta h_o = \frac{(1+\alpha) h_{g0} - (h_{a0} + \alpha h_{f0})}{\alpha} \quad (37)$$

On obtient:

$$q_f \Delta h_o = q_g h_{g0} - (q_f h_{f0} + q_a h_{a0}) \quad (38)$$

Où le deuxième membre représente l'enthalpie de formation du débit masse q_g des gaz brûlés à partir de q_f et q_a .

$q_f \cdot h_o$ représente l'énergie thermique échangée avec le milieu extérieur après refroidissement des gaz brûlés supposés ramenés à T_o dans l'état gazeux parfait, donc:

$$\Delta h_o = - p_{ci}$$

Où p_{ci} est l'énergie thermique cédée au milieu extérieur pour $q_f = 1$, c'est à dire, le pouvoir calorifique massique inférieur à pression constante du combustible.

La deuxième expression du premier principe comme sus-indiqué, peut s'écrire:

$$(1 + \alpha) \Delta h_g(T_2) = \Delta h_a(T_1) + \alpha \left[p_{ci}(T_0, p_0) + c_f(T_f - T_0) + \frac{p_f - p_0}{\rho_f} \right] \quad (39)$$

On peut calculer T_2 en connaissant pour un combustible donné, d'où l'on tire y_i , c_p , c_f , T_f , p_f , h_i et p_{ci} .

Pour l'utilisation pratique, on peut simplifier le terme $(p_f - p_0)/\rho_f$ qui est négligeable. Comme,

$$h_f(T_0, p_0) = U(T_0) + \frac{p_0}{\rho_f}$$

On peut écrire:

$$h_f(T_0, p_0) \approx U(T_0)$$

On obtient alors:

$$(1 + \alpha) \Delta h_g(T_2) = \Delta h_a(T_1) + \alpha [p_{ci}(T_0) + c_f(T_f - T_0)] \quad (40)$$

III-2-4: Combustion parfaite.

a/- Equilibre chimique et équilibre thermodynamique.

En supposant que les contraintes extérieures n'imposent pas une évolution rapide de la pression p et de la température T , les gaz brûlés tendent vers un équilibre chimique. Cet équilibre est le siège de réactions chimiques intenses qui sont la source de radicaux à un niveau énergétique élevé. Il s'ensuit un déséquilibre moléculaire,

et l'équilibre chimique n'est pas, en toute rigueur, un équilibre thermodynamique complet. Dans l'air en particulier, l'écart est faible et négligeable.

b/- Condition d'équilibre.

Soit un système gazeux à 1 espèce A_1, \dots, A_l . Il dépend de 1-2 variables: p, T, n_1, \dots, n_l . Où les n_i sont les nombres de moles de produits A_i .

L'enthalpie H , l'entropie S et l'enthalpie libre G ($G=H-TS$) sont fonction de $p, T, n_i (i=1, l)$.

A l'équilibre, les n_i sont stables. Pour une transformation quelconque du système, on peut écrire:

$$dG(p, T, n_1, \dots, n_l) = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i \quad (41)$$

On pose: $x_i = \frac{n_i}{n}$, $n = \sum_i n_i$ et $G_i(p, T, x_1, \dots, x_l) = \frac{\partial G}{\partial n_i}$

A partir de l'état d'équilibre, considérons une évolution chimique virtuelle quelconque du système fermé. Pour p et T donnés, au point initial, l'équilibre chimique se traduit par:

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i}(p, T, n_1, \dots, n_l) dn_i = \sum_i G_i dn_i = 0 \quad (42)$$

IV-1: Formule brute du gaz naturel.

Les pourcentages en volume (donc molaires) sont:

$$\text{CH}_4 : 83,5 \%$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 : 6,9 \%$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 : 2,1 \%$$

$$\text{N}_2 : 7,5 \%$$

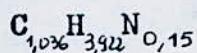
et de là, le nombre de moles d'atomes de C, H et N est:

$$\text{C} = 0,835 \cdot 2 + 0,069 \cdot 3 + 0,021 \cdot 3 = 1,036$$

$$\text{H} = 4 \cdot 0,835 + 6 \cdot 0,069 + 8 \cdot 0,021 = 3,922$$

$$\text{N} = 2 \cdot 0,075 = 0,15$$

d'où la formule brute :



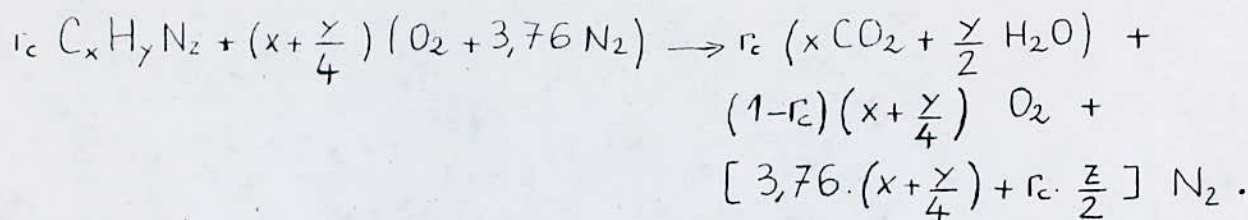
La masse molaire équivalente sera :

$$M_{\text{GN}} = 1,036 \cdot 12 + 3,922 \cdot 1 + 0,15 \cdot 14$$

$$M_{\text{GN}} = 18,4969 \text{ g}$$

La combustion complète sans dissociations, en mélange pauvre

donne :



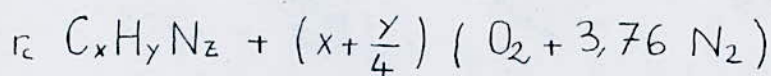
Le nombre total de moles des gaz brûlés formés est :

$$\mathcal{N} = r_c \left(x + \frac{y}{2}\right) + (1-r_c) \left(x + \frac{y}{4}\right) + 3,76 \cdot \left(x + \frac{y}{4}\right) + r_c \cdot \frac{z}{2}$$

En considérant la combustion avec dissociations, et en supposant que l'on a dix espèces à l'équilibre :

CO ₂	CO	O ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	O	H	OH	NO
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

En considérant ces dix espèces, on peut écrire quatre équations de conservation d'atomes pour le système initial suivant :



$$O : 2 n_1 + n_2 + 2 n_3 + n_4 + n_7 + n_9 + n_{10} = 2 \left(x + \frac{y}{4}\right)$$

$$C : n_1 + n_2 = r_c x$$

$$H : 2 n_4 + 2 n_5 + n_8 + n_9 = r_c y$$

$$N : 2 n_6 + n_{10} = r_c \cdot z + 2 \cdot 3,76 \cdot \left(x + \frac{y}{4}\right)$$

$$\text{L'ordre chimique du système est : } q = 10 - 4 = 6$$

En prenant comme composition de base du système à l'équilibre :

on peut écrire :

$$NC = n_1$$

$$NH = 2 n_4$$

$$NO = 2 n_1 + n_4 + 2 n_3$$

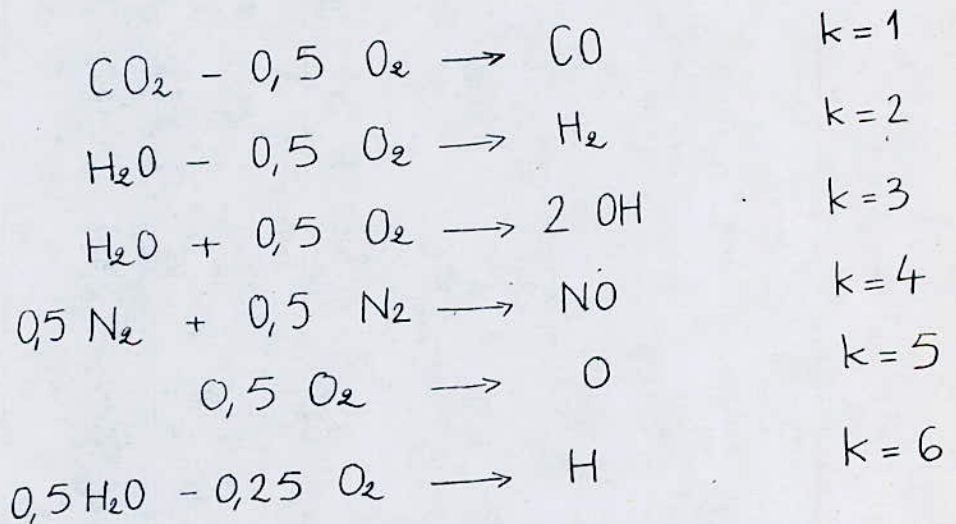
$$NN = 2 n_6$$

Ainsi, le déterminant sera :

$$\text{Det} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} \neq 0$$

Det $\neq 0$, on peut donc prendre ces éléments comme produits de base.

Il nous faudra alors écrire six équations fictives permettant d'obtenir, à partir des espèces de base, les autres espèces :



Les relations d'équilibre donnent :

$$K_{P_1} = x_2 / x_1 \cdot x_3^{-0,5} \cdot p^{-0,5} \quad 1$$

$$K_{P_2} = x_5 / x_4 \cdot x_3^{-0,5} \cdot p^{-0,5} \quad 2$$

$$K_{P_3} = x_3^2 \cdot p^{0,5} / x_4 \cdot x_3^{0,5} \quad 3$$

$$K_{P_4} = x_{10} / x_6^{0,5} \cdot x_3^{0,5} \quad 4$$

$$K_{P_5} = x_7 \cdot p^{0,5} / x_3^{0,5} \quad 5$$

$$K_{P_6} = x_8 \cdot p / x_4^{0,5} \cdot x_3^{-0,25} \quad 6$$

On peut réécrire les relations de conservation des atomes :

$$2x_1 + x_2 + 2x_3 + x_4 + x_7 + x_9 + x_{10} = \frac{2}{n} \left(x + \frac{y}{4} \right) \quad 7$$

$$x_1 + x_2 = r_c \cdot \frac{x}{n} \quad 8$$

$$2x_4 + 2x_6 + x_8 + x_9 = r_c \cdot \frac{y}{n} \quad 9$$

$$2x_6 + x_{10} = [r_c z + 2.376(x + \frac{y}{4})] / n \quad 10$$

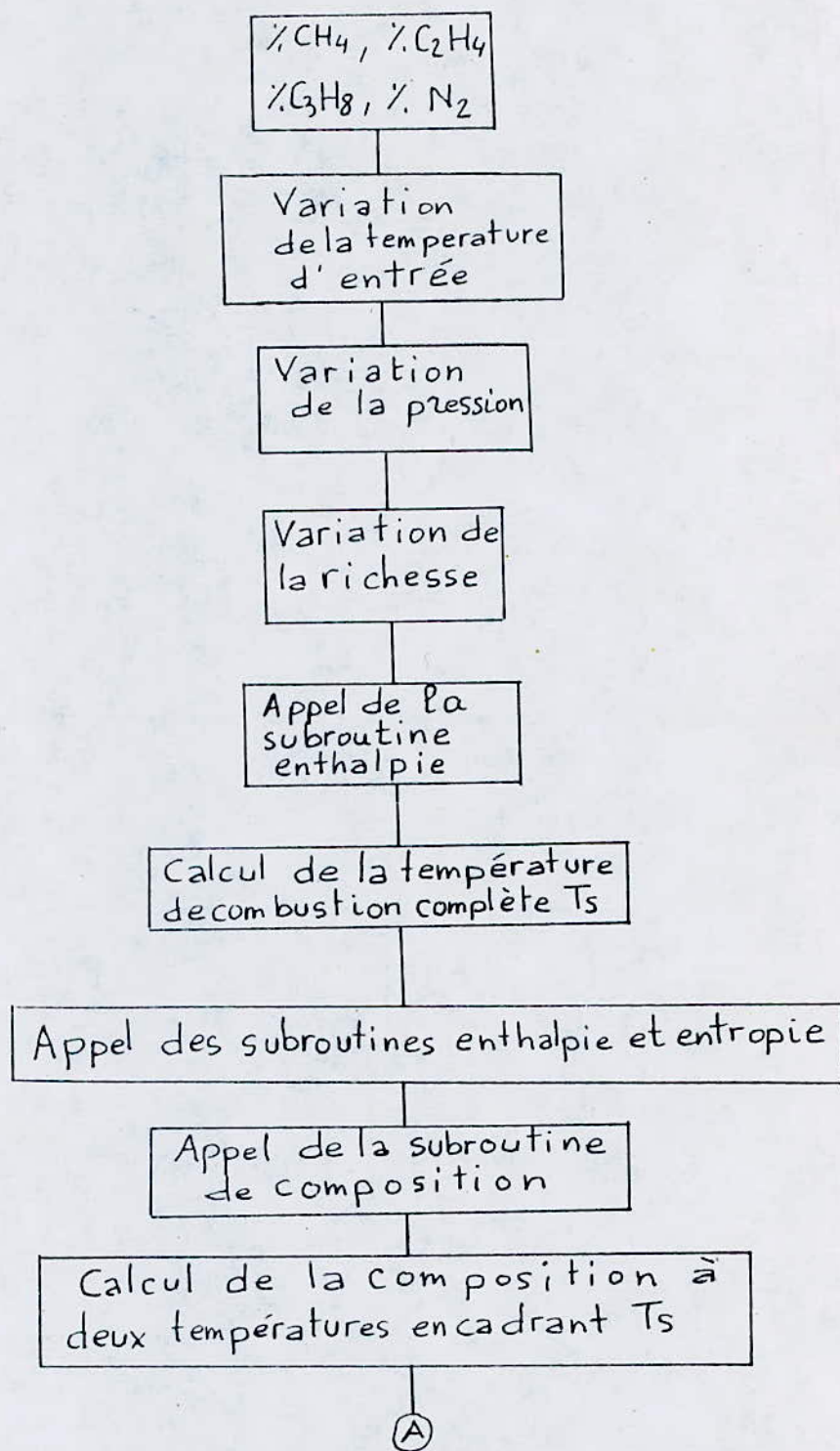
$$\sum_i x_i = 1 \quad 11$$

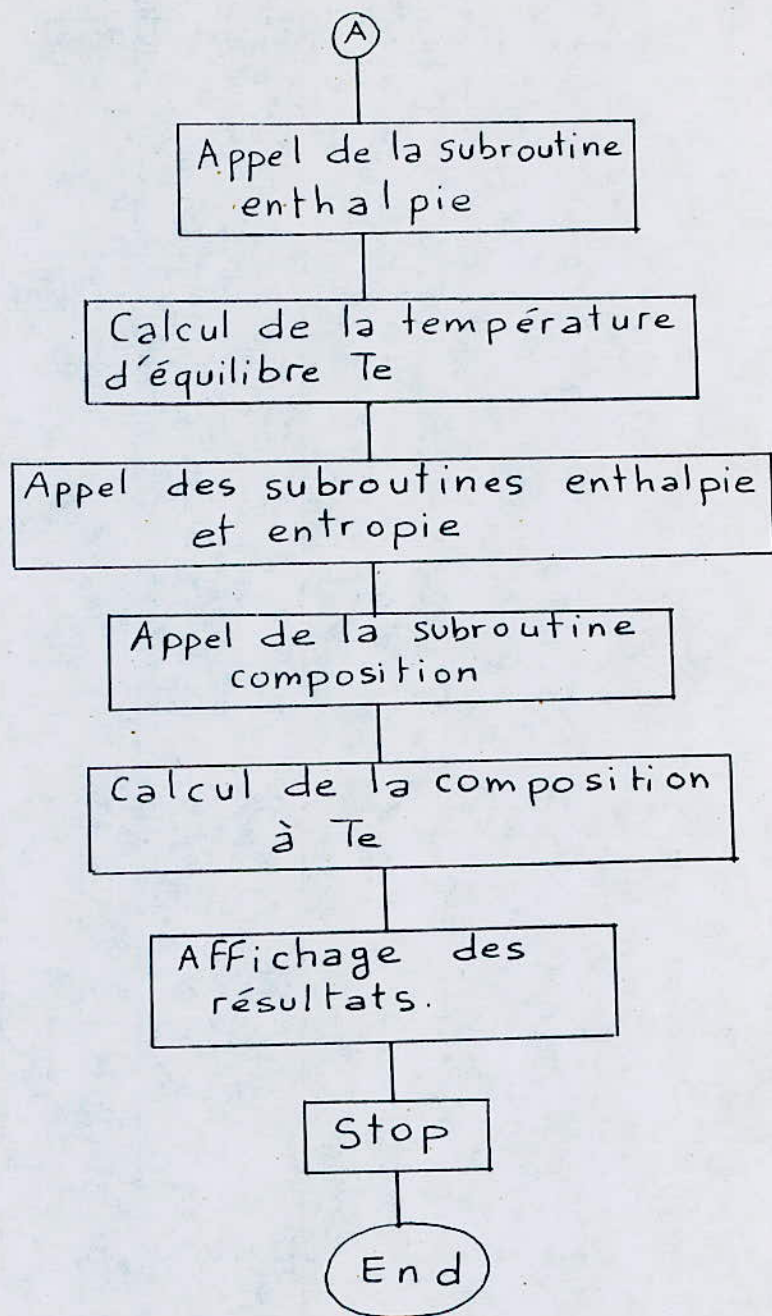
Ainsi, on aura à résoudre un système d'équations à onze inconnues et onze équations.

CHAPITRE V
ORGANIGRAMME

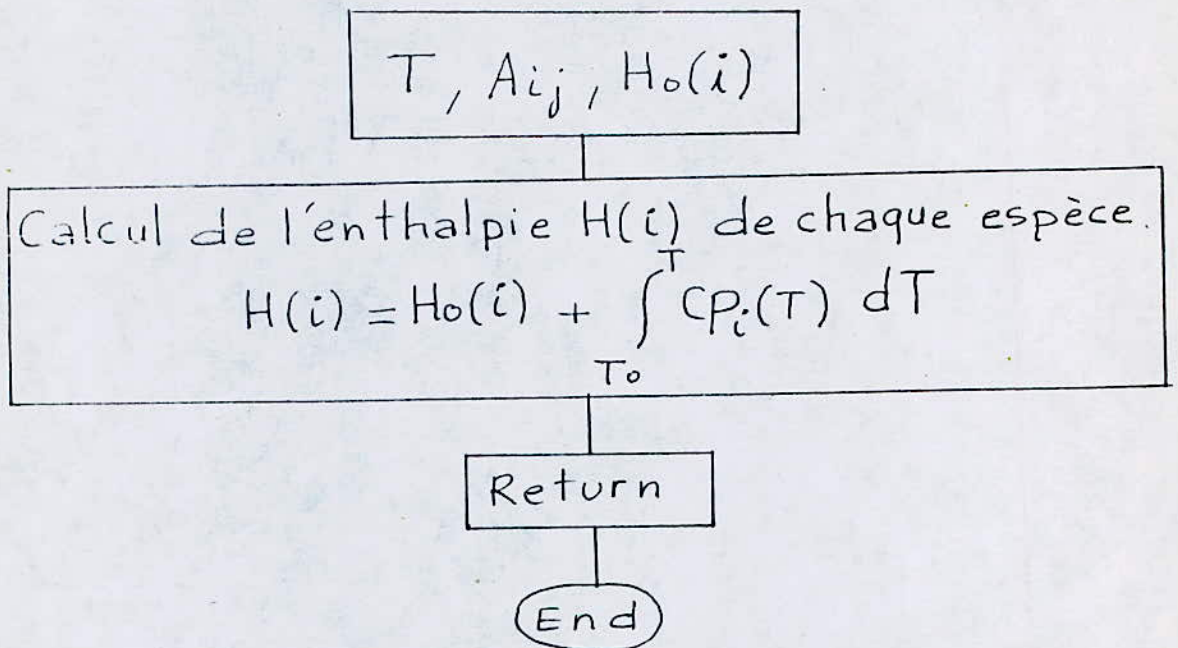
Organigramme du logiciel de calcul

Programme principal

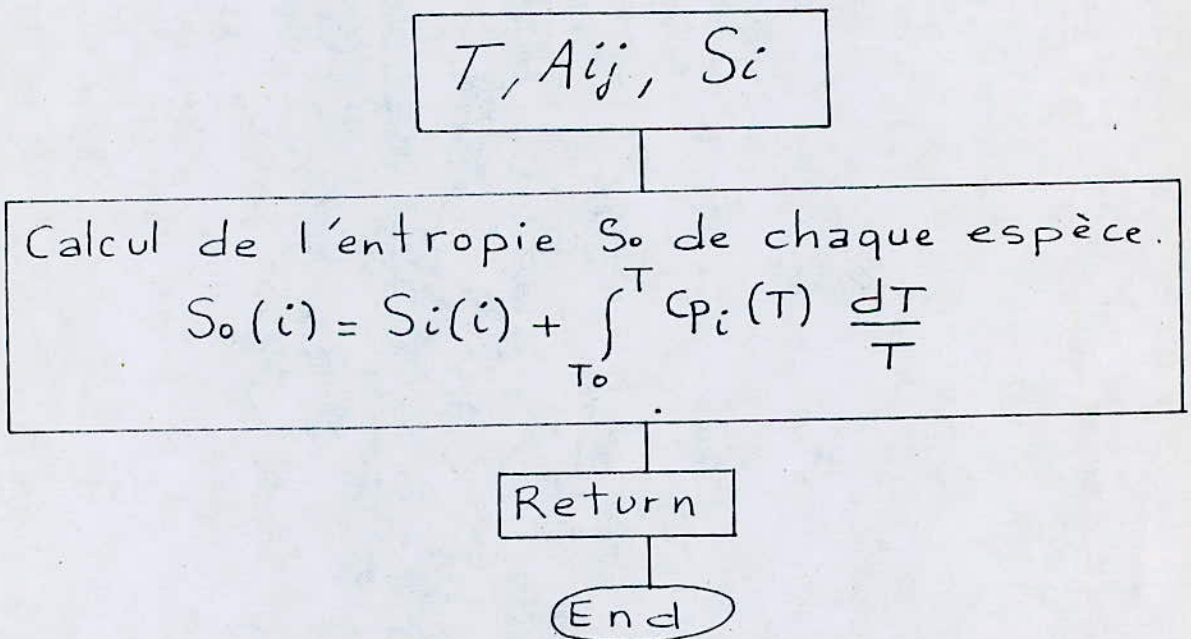




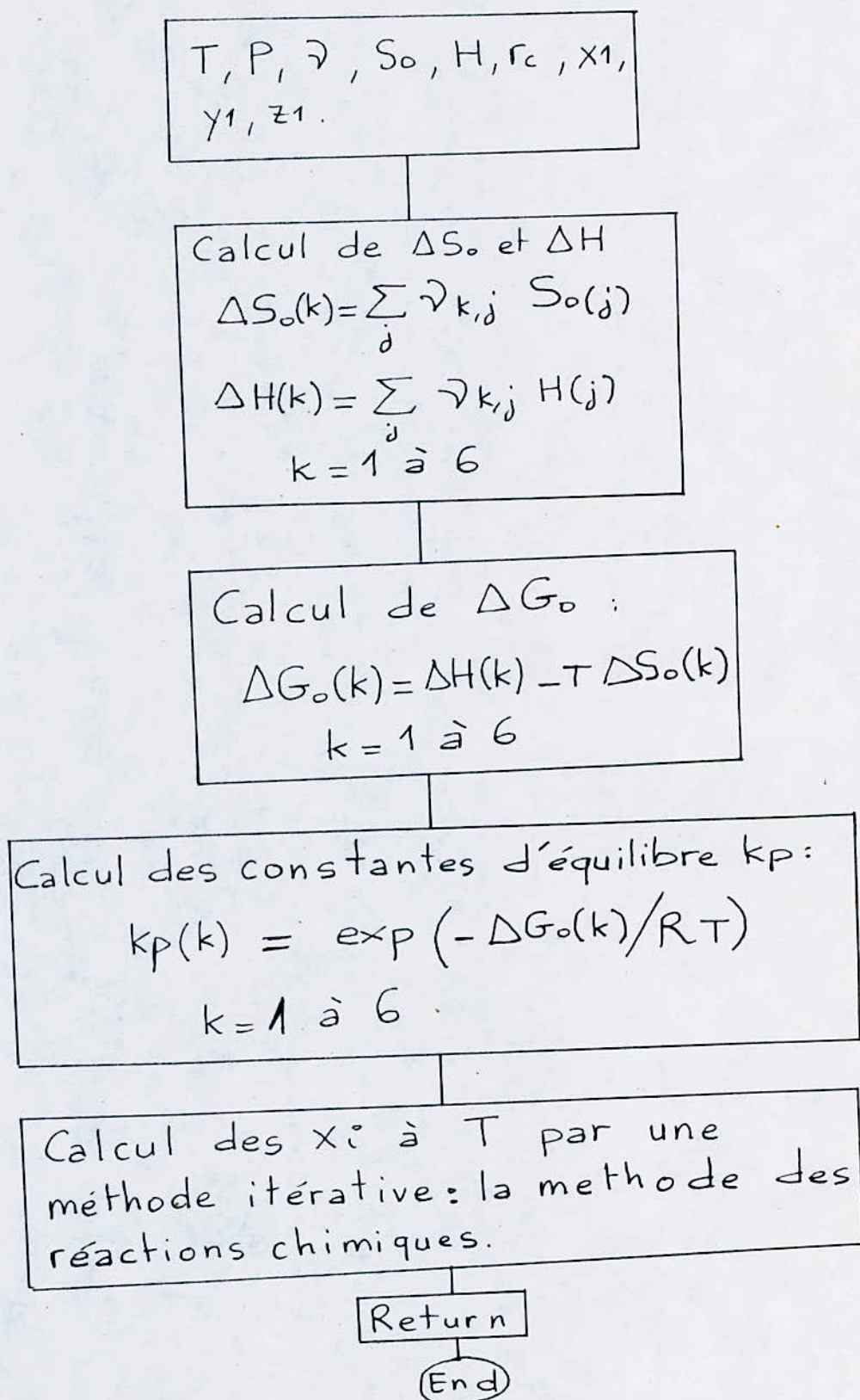
Sous programme ENT calculant les enthalpies.



Sous programme ENTR calculant les entropies.



Sous programme COMP calculant la composition à T.



CHAPITRE VI
RESULTATS

Tableau 1

ESPECES	A1	A2	A3	A4	A5	A6
CO2	5.275	15.61	-11.87	4.942	-1.074	0.0952
CO	6.07	2.155	0.1937	-0.729	0.2733	-0.03227
O2	5.126	6.942	-5.861	2.684	-0.61	0.05467
H2O	8.049	-1.62	6.414	-3.895	0.9993	-0.09627
H2	7.136	-1.444	2.395	-1.066	0.2148	-0.01695
N2	6.455	0.5954	1.98	-1.672	0.512	-0.05573
O	5.568	-1.507	1.549	-0.7883	0.1962	-0.01888
H	4.968	.0	.0	.0	.0	.0
OH	8.076	-4.488	6.405	-3.43	0.9507	-0.08133
NO	5.839	3.642	-1.617	0.2387	0.02933	-0.008533
CH4	1.801	21.89	-6.591	-0.4877	0.6353	-0.09147
C2H6	2.776	38.43	-14.73	2.667	-0.0221	0.0072
C3H8	2.248	61.35	-30.38	9.425	-1.844	0.166

Rem: Les A_i sont en $\text{kcal.mol}^{-1} \text{K}^{-i+1}$

Tableau 2

A LA PRESSION P(ATM) = 1.0						
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
TS(k)	1483.750	1579.250	1671.750	1761.750	1849.250	1934.250
TE(k)	1432.000	1576.000	1611.000	1697.000	1761.000	1829.000
NM	10.12638	10.17941	10.23231	10.28556	10.33896	10.39281
XCO2	0.5115E-01	0.5597E-01	0.6074E-01	0.6545E-01	0.7010E-01	0.7467E-01
XCO	0.2733E-06	0.2722E-05	0.4999E-05	0.1667E-04	0.3979E-04	0.9481E-04
XO2	0.9925E-01	0.8853E-01	0.7815E-01	0.6771E-01	0.5745E-01	0.4729E-01
XH2O	0.9681E-01	0.1059E+00	0.1149E+00	0.1238E+00	0.1325E+00	0.1411E+00
XH2	0.2141E-06	0.1692E-05	0.2959E-05	0.8840E-05	0.1961E-04	0.4355E-04
XN2	0.7521E+00	0.7483E+00	0.7447E+00	0.7411E+00	0.7375E+00	0.7339E+00
XO	0.4926E-06	0.3274E-05	0.4691E-05	0.1144E-04	0.2032E-04	0.3522E-04
XH	0.3479E-08	0.5495E-07	0.1056E-06	0.4285E-06	0.1142E-05	0.3023E-05
XOH	0.3357E-04	0.1195E-03	0.1582E-03	0.2939E-03	0.4446E-03	0.6615E-03
XNO	0.6242E-03	0.1178E-02	0.1283E-02	0.1677E-02	0.1946E-02	0.2216E-02

Suite Tab2

RC	0.80	0.85	0.90	0.95	0.98
TS(k)	2017.000	2097.500	2176.250	2253.000	2298.000
TE(k)	1924.000	2026.000	2089.000	2146.000	2204.000
NM	10.44832	10.50724	10.56818	10.63635	10.69305
XCO2	0.7904E-01	0.8299E-01	0.8651E-01	0.8890E-01	0.8891E-01
XCO	0.2795E-03	0.8203E-03	0.1722E-02	0.3637E-02	0.6753E-02
XO2	0.3718E-01	0.2737E-01	0.1823E-01	0.1008E-01	0.6510E-02
XH2O	0.1495E+00	0.1574E+00	0.1652E+00	0.1725E+00	0.1757E+00
XH2	0.1176E-03	0.3186E-03	0.6429E-03	0.1327E-02	0.2438E-02
XN2	0.7301E+00	0.7262E+00	0.7224E+00	0.7183E+00	0.7148E+00
XO	0.7150E-04	0.1370E-03	0.1767E-03	0.1942E-03	0.2276E-03
XH	0.1036E-04	0.3483E-04	0.7433E-04	0.1512E-03	0.2867E-03
XOH	0.1090E-02	0.1732E-02	0.2147E-02	0.2428E-02	0.2795E-02
XNO	0.2629E-02	0.2991E-02	0.2862E-02	0.2437E-02	0.2233E-02

Tableau 3

A LA PRESSION P(ATM) = 10.0						
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
TS (K)	1483.750	1579.250	1671.750	1761.750	1849.250	1934.250
TE (K)	1432.000	1521.000	1611.000	1756.000	1787.000	1845.000
NM	10.12634	10.17918	10.23209	10.28535	10.33832	10.39156
XCO2	0.5115E-01	0.5598E-01	0.6075E-01	0.6546E-01	0.7013E-01	0.7474E-01
XCO	0.8641E-07	0.3970E-06	0.1581E-05	0.1026E-04	0.1661E-04	0.3518E-04
XO2	0.9925E-01	0.8868E-01	0.7817E-01	0.6752E-01	0.5739E-01	0.4726E-01
XH2O	0.9682E-01	0.1059E+00	0.1149E+00	0.1238E+00	0.1326E+00	0.1413E+00
XH2	0.6772E-07	0.2679E-06	0.9360E-06	0.5089E-05	0.7968E-05	0.1592E-04
XN2	0.7521E+00	0.7485E+00	0.7448E+00	0.7409E+00	0.7374E+00	0.7339E+00
XO	0.1558E-06	0.5135E-06	0.1484E-05	0.6629E-05	0.9273E-05	0.1288E-04
XH	0.3479E-09	0.2089E-08	0.1056E-07	0.9901E-07	0.1621E-06	0.3697E-06
XOH	0.1888E-04	0.4284E-04	0.8898E-04	0.2437E-03	0.2940E-03	0.4085E-03
XNO	0.6242E-03	0.9182E-03	0.1283E-02	0.2077E-02	0.2128E-02	0.2333E-02

Tableau 4

A LA PRESSION P(ATM) = 50.0						
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
TS (K)	1483.750	1579.250	1671.750	1761.750	1849.250	1934.250
TE (K)	1432.000	1576.000	1612.000	1701.000	1842.000	1845.000
NM	10.12632	10.17918	10.23200	10.28493	10.33823	10.39102
XCO2	0.5115E-01	0.5598E-01	0.6075E-01	0.6547E-01	0.7013E-01	0.7476E-01
XCO	0.3864E-07	0.3848E-06	0.7162E-06	0.2469E-05	0.1303E-04	0.1574E-04
XO2	0.9925E-01	0.8855E-01	0.7817E-01	0.6774E-01	0.5718E-01	0.4729E-01
XH2O	0.9682E-01	0.1059E+00	0.1150E+00	0.1239E+00	0.1326E+00	0.1414E+00
XH2	0.3029E-07	0.2393E-06	0.4235E-06	0.1304E-05	0.5914E-05	0.7120E-05
XN2	0.7521E+00	0.7483E+00	0.7448E+00	0.7411E+00	0.7372E+00	0.7339E+00
XO	0.6966E-07	0.4630E-06	0.6713E-06	0.1689E-05	0.6165E-05	0.5760E-05
XH	0.6958E-10	0.1099E-08	0.2147E-08	0.9089E-08	0.6580E-07	0.7395E-07
XOH	0.1263E-04	0.4495E-04	0.5996E-04	0.1136E-03	0.2728E-03	0.2733E-03
XNO	0.6242E-03	0.1178E-02	0.1288E-02	0.1703E-02	0.2547E-02	0.2333E-02

Suite Tab 4

RC	0.80	0.85	0.90	0.95	0.98
TS(K)	2017.000	2097.500	2176.250	2253.000	2298.000
TE(K)	1926.000	2085.000	2160.000	2232.000	2243.000
NM	10.44438	10.49948	10.55466	10.61233	10.64843
XCO2	0.7931E-01	0.8368E-01	0.8791E-01	0.9169E-01	0.9361E-01
XCO	0.4037E-04	0.1878E-03	0.4275E-03	0.1050E-02	0.1738E-02
XO2	0.3721E-01	0.2698E-01	0.1744E-01	0.8508E-02	0.3743E-02
XH2O	0.1500E+00	0.1583E+00	0.1665E+00	0.1746E+00	0.1793E+00
XH2	0.1695E-04	0.6961E-04	0.1508E-03	0.3559E-03	0.5892E-03
XN2	0.7304E+00	0.7265E+00	0.7231E+00	0.7198E+00	0.7180E+00
XO	0.1029E-04	0.2955E-04	0.3965E-04	0.4383E-04	0.3111E-04
XH	0.2124E-06	0.1268E-05	0.2944E-05	0.6808E-05	0.9303E-05
XOH	0.4149E-03	0.8559E-03	0.1092E-02	0.1252E-02	0.1079E-02
XNO	0.2646E-02	0.3458E-02	0.3324E-02	0.2725E-02	0.1849E-02

Tableau 5

A LA PRESSION P(ATM) = 100						
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
TS(k)	1483.750	1579.250	1671.750	1761.750	1849.250	1934.250
TE(k)	1432.000	1523.000	1611.000	1677.000	1780.000	1845.000
NM	10.12632	10.17913	10.23197	10.28484	10.33785	10.39087
XCO2	0.5115E-01	0.5598E-01	0.6075E-01	0.6547E-01	0.7015E-01	0.7477E-01
XCO	0.2733E-07	0.1292E-06	0.4999E-06	0.1316E-05	0.4878E-05	0.1113E-04
XO2	0.9925E-01	0.8868E-01	0.7818E-01	0.6783E-01	0.5744E-01	0.4730E-01
XH2O	0.9682E-01	0.1059E+00	0.1150E+00	0.1239E+00	0.1327E+00	0.1414E+00
XH2	0.2142E-07	0.8697E-07	0.2960E-06	0.7154E-06	0.2358E-05	0.5035E-05
XN2	0.7521E+00	0.7485E+00	0.7448E+00	0.7412E+00	0.7375E+00	0.7339E+00
XO	0.4927E-07	0.1667E-06	0.4692E-06	0.9236E-06	0.2447E-05	0.4074E-05
XH	0.3480E-10	0.2166E-09	0.1056E-08	0.3196E-08	0.1477E-07	0.3698E-07
XOH	0.1062E-04	0.2451E-04	0.5004E-04	0.8103E-04	0.1584E-03	0.2299E-03
XNO	0.6242E-03	0.9269E-03	0.1283E-02	0.1555E-02	0.2078E-02	0.2334E-02

Suite Tab 5

RC	0.80	0.85	0.90	0.95	0.98
TS(k)	2017.000	2097.500	2176.250	2253.000	2298.000
TE(k)	1940.000	2005.000	2162.000	2186.000	2211.000
NM	10.44420	10.49759	10.55329	10.60764	10.64258
XCO2	0.7932E-01	0.8382E-01	0.8804E-01	0.9223E-01	0.9436E-01
XCO	0.3238E-04	0.6977E-04	0.3074E-03	0.5483E-03	0.1040E-02
XO2	0.3716E-01	0.2732E-01	0.1740E-01	0.8421E-02	0.3456E-02
XH2O	0.1500E+00	0.1585E+00	0.1667E+00	0.1750E+00	0.1798E+00
XH2	0.1344E-04	0.2745E-04	0.1083E-03	0.1906E-03	0.3576E-03
XN2	0.7303E+00	0.7269E+00	0.7232E+00	0.7203E+00	0.7185E+00
XO	0.8154E-05	0.1168E-04	0.2837E-04	0.2307E-04	0.1733E-04
XH	0.1245E-06	0.2808E-06	0.1501E-05	0.2288E-05	0.3611E-05
XOH	0.3754E-03	0.4962E-03	0.9257E-03	0.8740E-03	0.7849E-03
XNO	0.2755E-02	0.2826E-02	0.3336E-02	0.2448E-02	0.1657E-02

Tableau 6

TEMPERATURE DU MELANGE GAZ-AIR : 300.15						
A LA PRESSION P(ATM) = 1.0						
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
TS(K)	1483.000	1578.500	1671.000	1761.000	1848.250	1933.250
TE(K)	1431.000	1576.000	1667.000	1700.000	1839.000	1860.000
H(kcal/mol)	-8.29	-9.14	-9.98	-10.82	-11.66	-12.51
NM	10.12638	10.17941	10.23258	10.28559	10.34015	10.39346
XCO2	0.5115E-01	0.5597E-01	0.6074E-01	0.6545E-01	0.7005E-01	0.7463E-01
XCO	0.2688E-06	0.2722E-05	0.1009E-04	0.1726E-04	0.8940E-04	0.1288E-03
XO2	0.9925E-01	0.8853E-01	0.7797E-01	0.6770E-01	0.5711E-01	0.4716E-01
XH2O	0.9681E-01	0.1059E+00	0.1149E+00	0.1238E+00	0.1324E+00	0.1411E+00
XH2	0.2110E-06	0.1692E-05	0.5553E-05	0.9122E-05	0.4065E-04	0.5739E-04
XN2	0.7521E+00	0.7483E+00	0.7446E+00	0.7410E+00	0.7371E+00	0.7337E+00
XO	0.4853E-06	0.3274E-05	0.3873E-05	0.1181E-04	0.4240E-04	0.4651E-04
XH	0.3408E-08	0.5495E-07	0.2546E-06	0.4477E-06	0.3166E-05	0.4447E-05
XOH	0.3325E-04	0.1195E-03	0.2381E-03	0.2999E-03	0.7120E-03	0.7904E-03
XNO	0.6209E-03	0.1178E-02	0.1607E-02	0.1696E-02	0.2521E-02	0.2443E-02

Suite Tab 6

RC	0.80	0.85	0.90	0.95	0.98
TS(K)	2016.000	2096.500	2175.250	2251.750	2296.750
TE(K)	1939.000	2015.000	2089.000	2165.000	2204.000
H($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	-13.35	-14.19	-15.03	-15.88	-16.38
NM	10.44890	10.50642	10.56818	10.64065	10.69305
XCO2	0.7900E-01	0.8307E-01	0.8651E-01	0.8839E-01	0.8819E-01
XCO	0.3199E-03	0.7501E-03	0.1722E-02	0.4106E-02	0.6753E-02
XO2	0.3712E-01	0.2739E-01	0.1823E-01	0.1026E-01	0.6510E-02
XH2O	0.1494E+00	0.1575E+00	0.1652E+00	0.1722E+00	0.1757E+00
XH2	0.1329E-03	0.2936E-03	0.6429E-03	0.1485E-02	0.2438E-02
XN2	0.7300E+00	0.7263E+00	0.7224E+00	0.7180E+00	0.7148E+00
XO	0.8084E-04	0.1262E-03	0.1767E-03	0.2222E-03	0.2276E-03
XH	0.1229E-04	0.3107E-04	0.7433E-04	0.1789E-03	0.2867E-03
XOH	0.1178E-02	0.1643E-02	0.2147E-02	0.2640E-02	0.2795E-02
XNO	0.2745E-02	0.2906E-02	0.2862E-02	0.2570E-02	0.2233E-02

Tableau 7.

TEMPERATURE DU MELANGE GAZ-AIR : 500.15						
A LA PRESSION P(ATM) = 1.0						
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
TS(K)	1640.000	1733.750	1824.750	1913.500	1999.500	2083.250
TE(K)	1637.000	1677.000	1765.000	1829.000	1935.000	2056.000
H($\frac{kCal}{mol}$)	6.06	5.32	4.58	3.84	3.09	2.35
NM	10.12684	10.17984	10.23338	10.28711	10.34270	10.40233
XCO2	0.5115E-01	0.5596E-01	0.6071E-01	0.6539E-01	0.6990E-01	0.7398E-01
XCO	0.5218E-05	0.9860E-05	0.3096E-04	0.6968E-04	0.2211E-03	0.7158E-03
XO2	0.9871E-01	0.8819E-01	0.7757E-01	0.6714E-01	0.5662E-01	0.4621E-01
XH2O	0.9673E-01	0.1058E+00	0.1147E+00	0.1235E+00	0.1320E+00	0.1400E+00
XH2	0.2983E-05	0.5358E-05	0.1519E-04	0.3199E-04	0.9204E-04	0.2711E-03
XN2	0.7516E+00	0.7480E+00	0.7442E+00	0.7405E+00	0.7365E+00	0.7322E+00
XO	0.7129E-05	0.1053E-04	0.2456E-04	0.4197E-04	0.9662E-04	0.2221E-03
XH	0.1385E-06	0.2756E-06	0.1041E-05	0.2590E-05	0.9939E-05	0.3913E-04
XOH	0.1868E-03	0.2528E-03	0.4573E-03	0.6756E-03	0.1205E-02	0.2144E-02
XNO	0.1612E-02	0.1781E-02	0.2303E-02	0.2652E-02	0.3365E-02	0.4221E-02

Suite Tab 7

RC	0.80	0.85	0.90	0.95
TS(K)	2165.000	2244.750	2322.250	2397.750
TE(K)	2091.000	2188.000	2242.000	2281.000
H($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	1.61	0.87	0.12	-0.62
NM	10.45912	10.52778	10.59861	10.67640
XCO2	0.7813E-01	0.8094E-01	0.8316E-01	0.8422E-01
XCO	0.1115E-02	0.2710E-02	0.4815E-02	0.7962E-02
XO2	0.3656E-01	0.2729E-01	0.1899E-01	0.1183E-01
XH2O	0.1483E+00	0.1555E+00	0.1627E+00	0.1693E+00
XH2	0.4132E-03	0.9529E-03	0.1668E-02	0.2772E-02
XN2	0.7286E+00	0.7240E+00	0.7197E+00	0.7151E+00
XO	0.2537E-03	0.4208E-03	0.4925E-03	0.4914E-03
XH	0.6034E-04	0.1637E-03	0.2927E-03	0.4651E-03
XOH	0.2442E-02	0.3525E-02	0.4087E-02	0.4302E-02
XNO	0.4092E-02	0.4438E-02	0.4161E-02	0.3556E-02

Tableau 8

TEMPERATURE DU MELANGE GAZ-AIR : 823.15					
A LA PRESSION P(ATM) = 1.0					
RC	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70
TS (K)	1906.000	1997.250	2086.250	2172.750	2257.250
TE (K)	1748.000	1984.000	2025.000	2139.000	2208.000
H ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	31.32	30.30	30.28	29.76	29.24
NM	10.12757	10.18554	10.24054	10.30263	10.36569
XCO ₂	0.5113E-01	0.5572E-01	0.6034E-01	0.6438E-01	0.6812E-01
XCO	0.1925E-04	0.2187E-03	0.3552E-03	0.9849E-03	0.1845E-02
XO ₂	0.9823E-01	0.9637E-01	0.7592E-01	0.6508E-01	0.5494E-01
XH ₂ O	0.9661E-01	0.1050E+00	0.1138E+00	0.1218E+00	0.1296E+00
XH ₂	0.9624E-05	0.8721E-04	0.1372E-03	0.3518E-03	0.6346E-03
XN ₂	0.7511E+00	0.7460E+00	0.7423E+00	0.7376E+00	0.7332E+00
XO	0.2334E-04	0.1766E-03	0.2265E-03	0.4709E-03	0.6781E-03
XH	0.7133E-06	0.1370E-04	0.2271E-04	0.7466E-04	0.1496E-03
XOH	0.3994E-03	0.1535E-02	0.1891E-02	0.3156E-02	0.4158E-02
XNO	0.2452E-02	0.4807E-02	0.5023E-02	0.6173E-02	0.6629E-02

Suite Tab 8

RC	0.80	0.85	0.90	0.93
TS(K)	2419.500	2497.500	2573.750	2618.500
TE(K)	2324.000	2370.000	2380.000	2446.000
H	28.21	27.69	27.17	26.86
NM	10.50490	10.58245	10.65164	10.73191
XCO2	0.7370E-01	0.7527E-01	0.7741E-01	0.7451E-01
XCO	0.5197E-02	0.7939E-02	0.1012E-01	0.1527E-01
XO2	0.3644E-01	0.2837E-01	0.2075E-01	0.1792E-01
XH2O	0.1443E+00	0.1510E+00	0.1584E+00	0.1599E+00
XH2	0.1721E-02	0.2630E-02	0.3404E-02	0.5213E-02
XN2	0.7240E+00	0.7192E+00	0.7153E+00	0.7100E+00
XO	0.1107E-02	0.1263E-02	0.1141E-02	0.1504E-02
XH	0.4573E-03	0.7116E-03	0.9500E-03	0.1436E-02
XOH	0.5170E-02	0.5984E-02	0.6850E-02	0.8285E-02
XNO	0.6859E-02	0.6604E-02	0.5743E-02	0.6014E-02

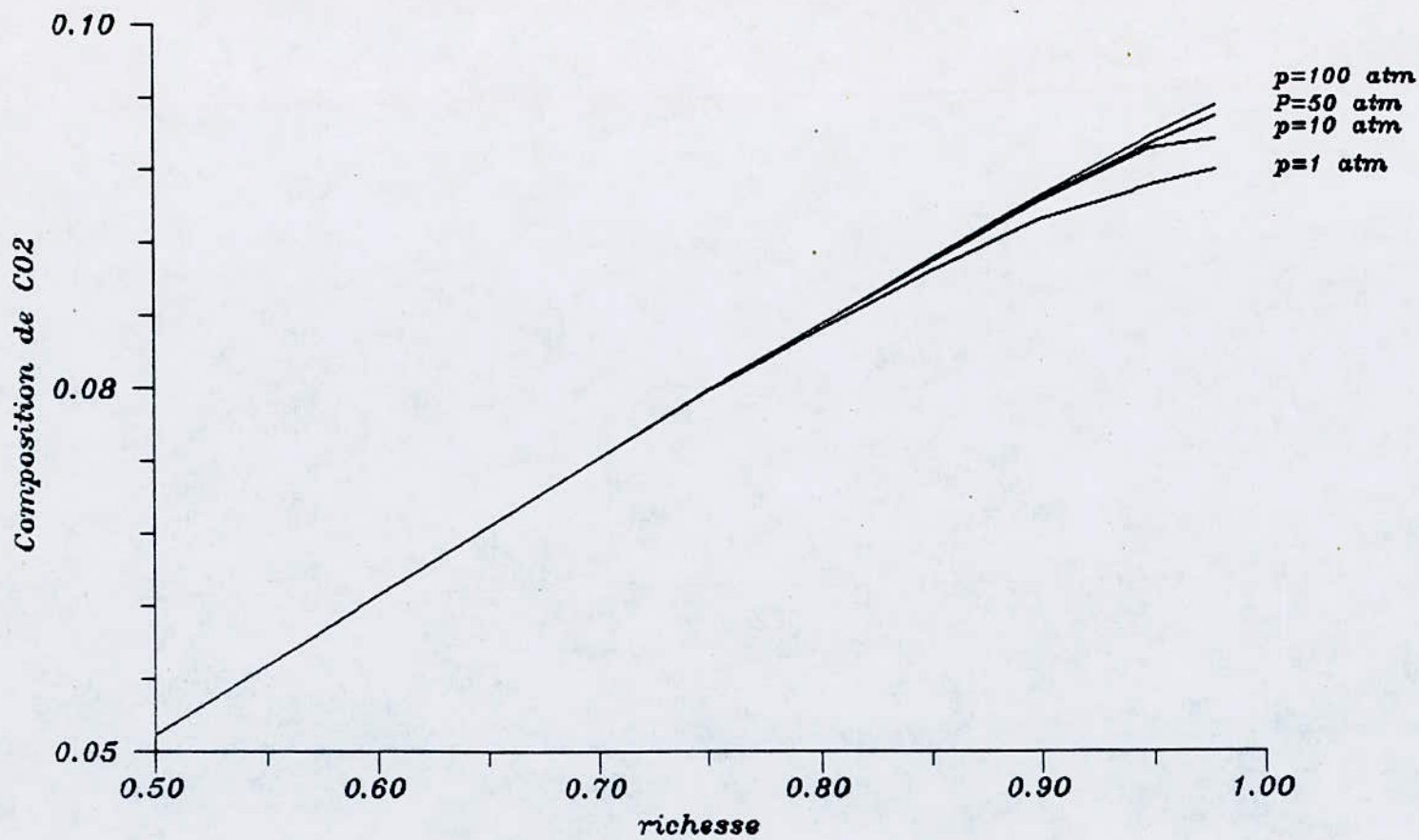


Fig-1: Variations de la concentration de CO2 en fonction de la richesse à des pressions de 1,10,50 et 100 atmosphères.

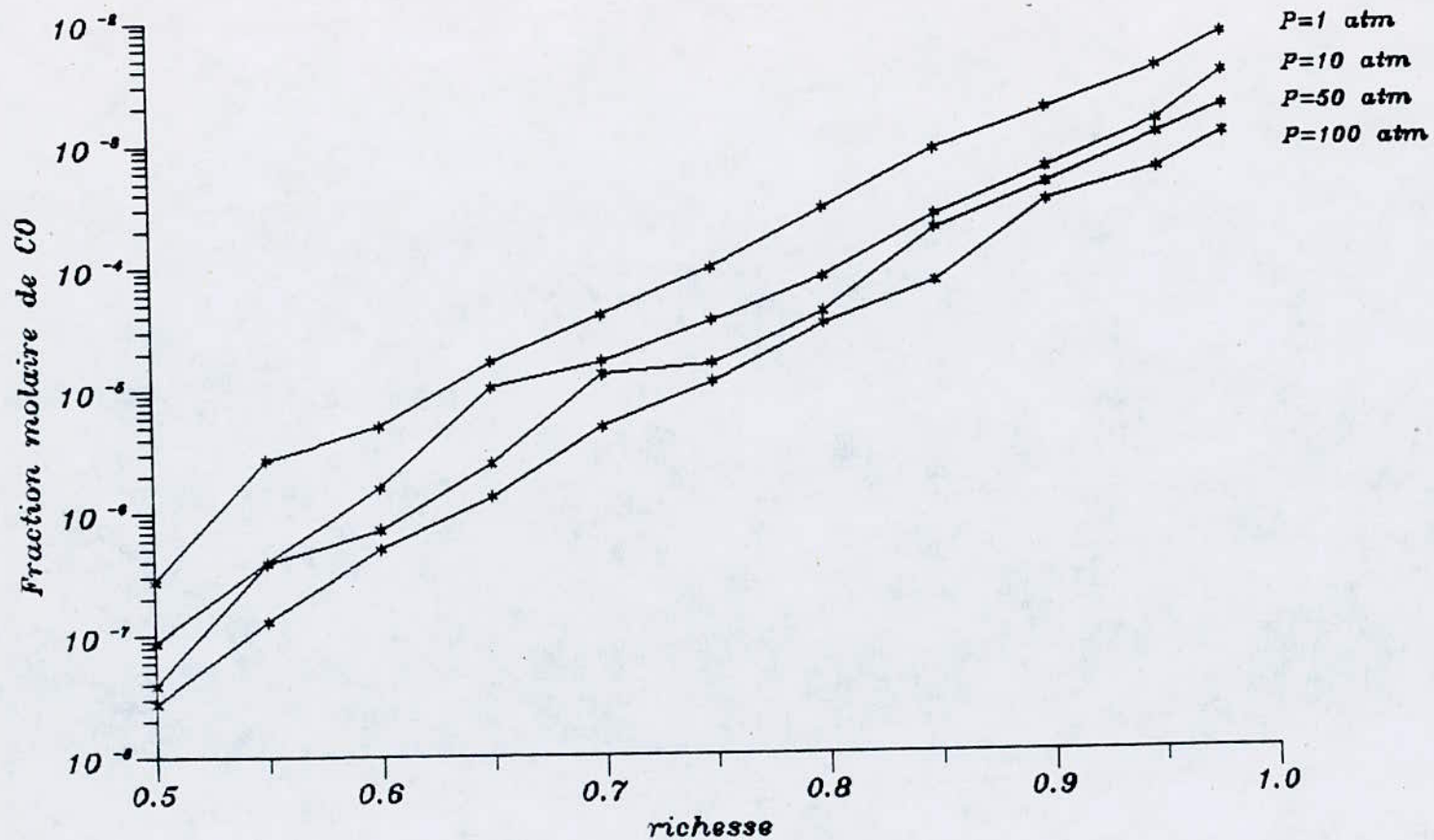


Fig-2: Variations de la concentration de CO en fonction de la richesse à des pressions de 1, 10, 50 et 100 atmosphères.

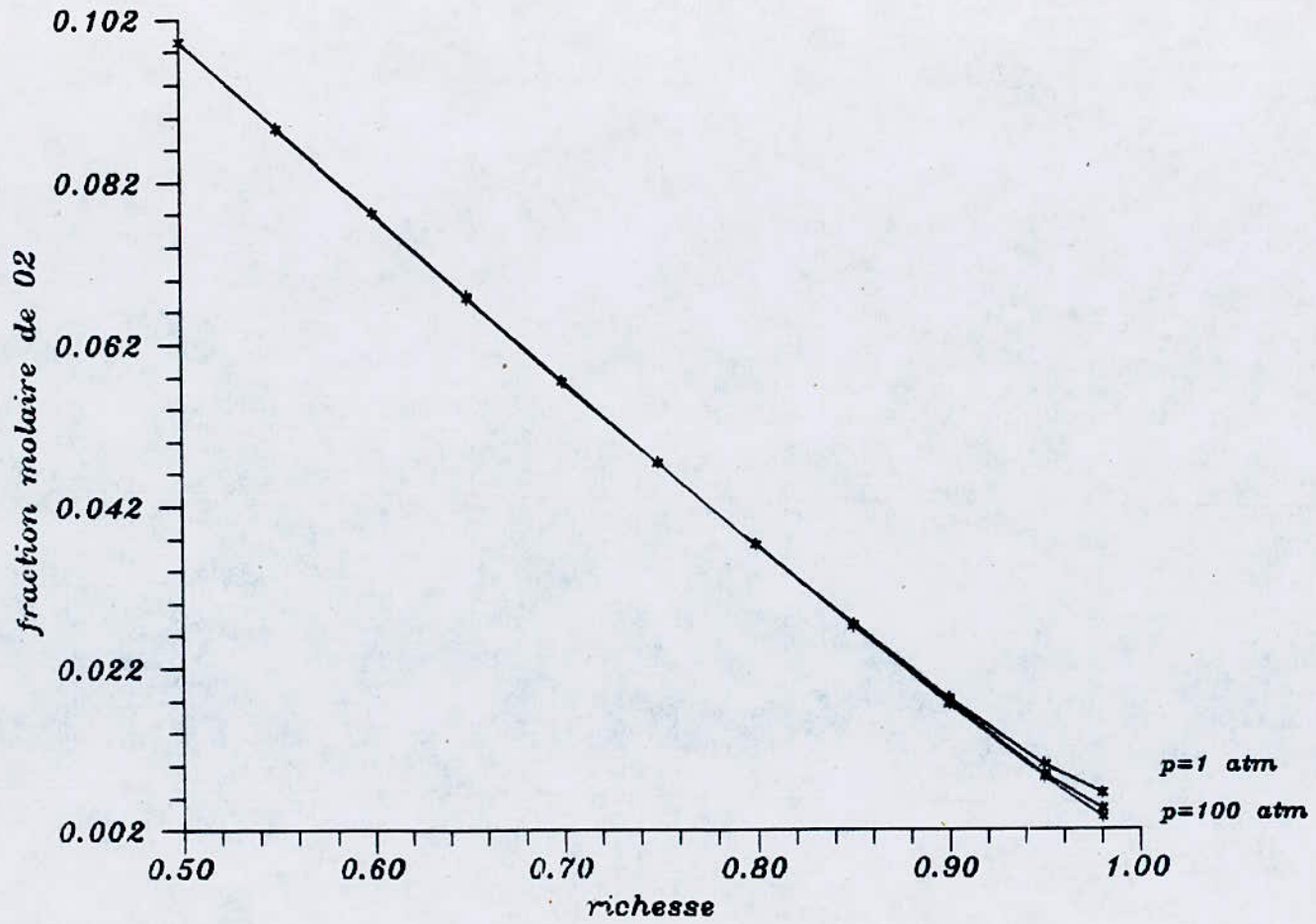


Fig-3: Variations de la concentration de O₂ en fonction de la richesse et de la pression.

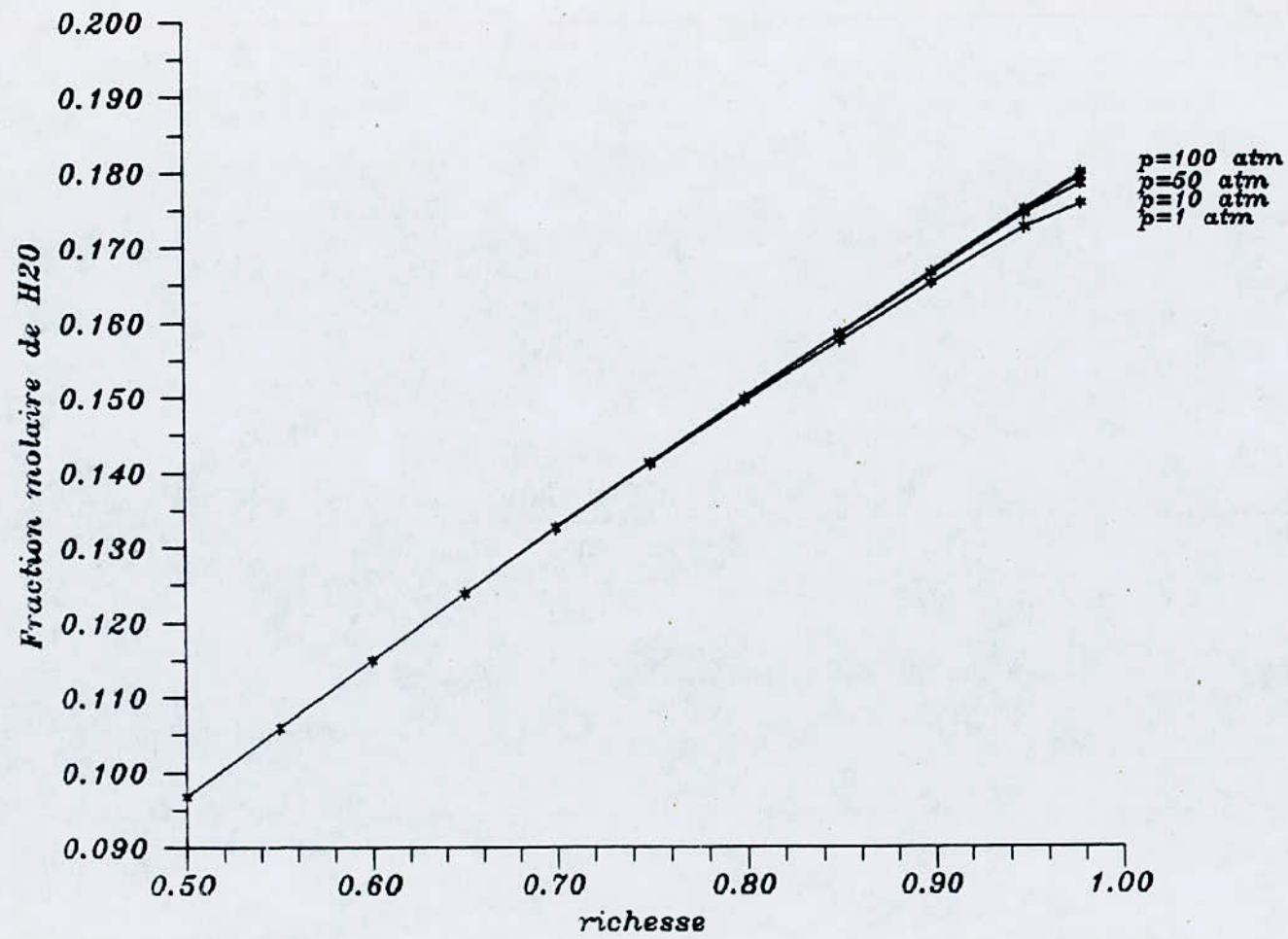


Fig-4: Variations de la concentration de H₂O en fonction de la richesse à différentes pressions

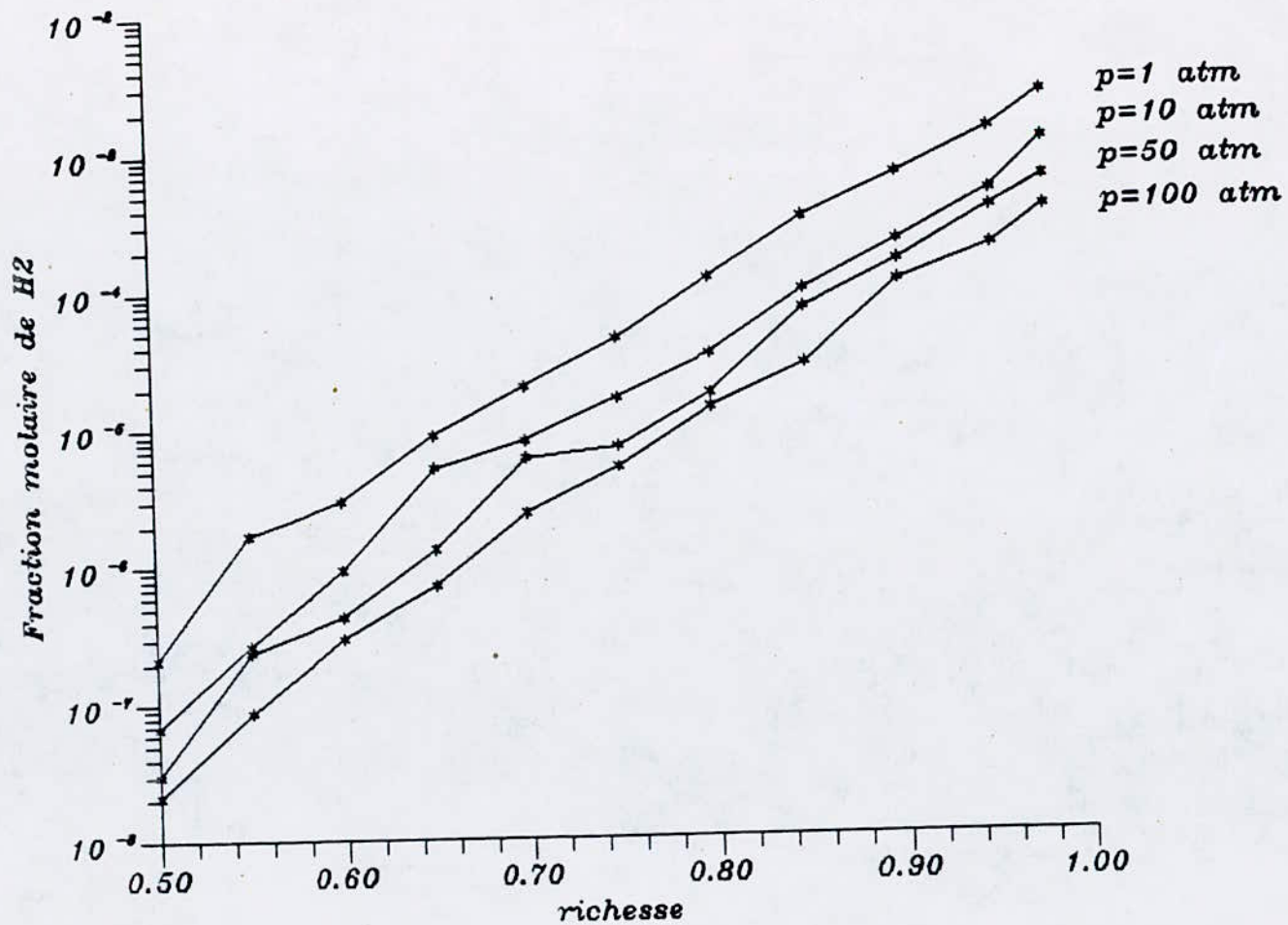


Fig-5: Variations de la concentration de H₂ en fonction de la richesse à différentes pressions

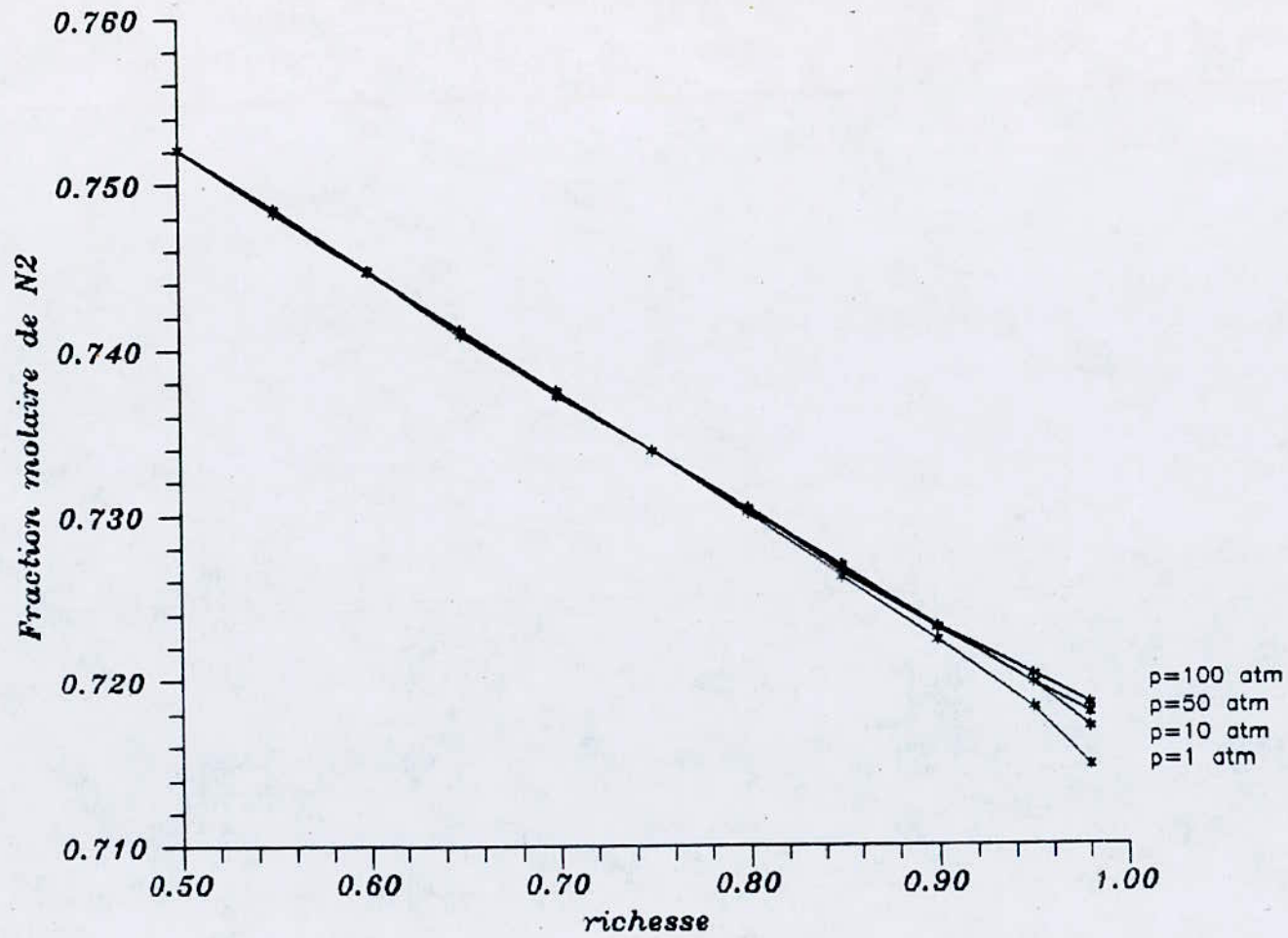


Fig-6: Variations de la concentration de N₂ en fonction de la richesse à différentes pressions

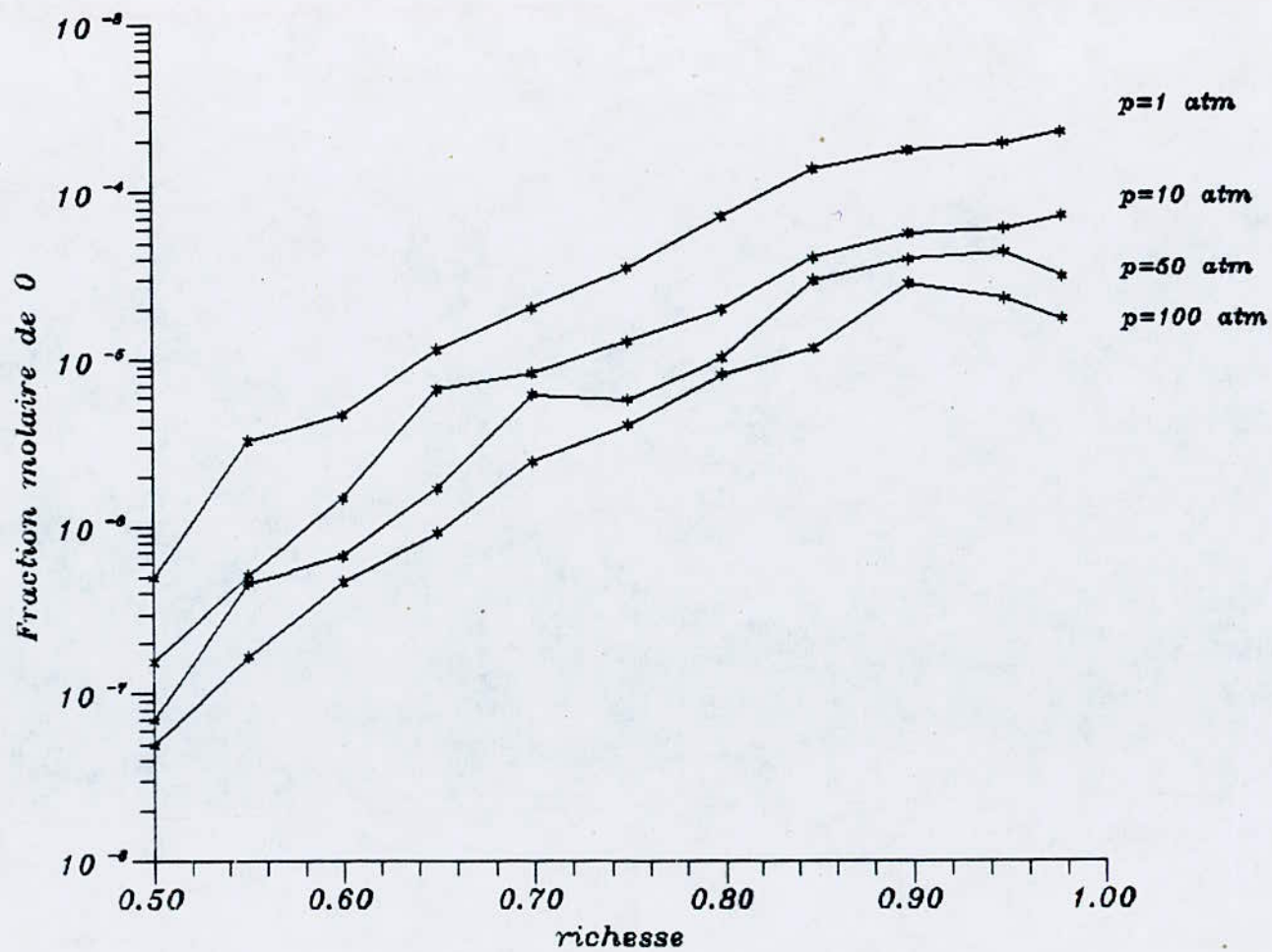


Fig-7: Variations de la concentration de O en fonction de la richesse à différentes pressions

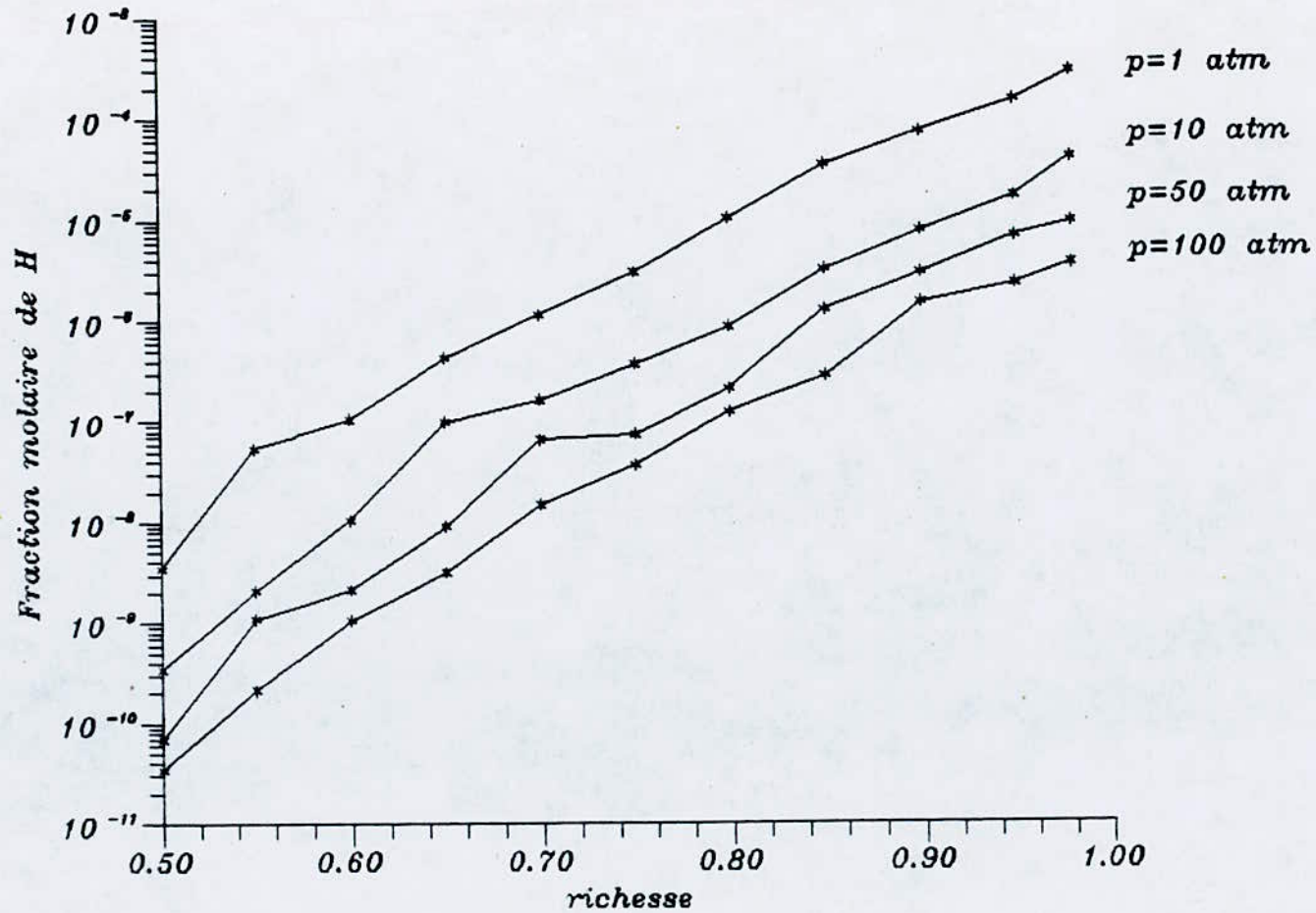


Fig-8: Variation de la concentration de H en fonction de la richesse à différentes pressions.

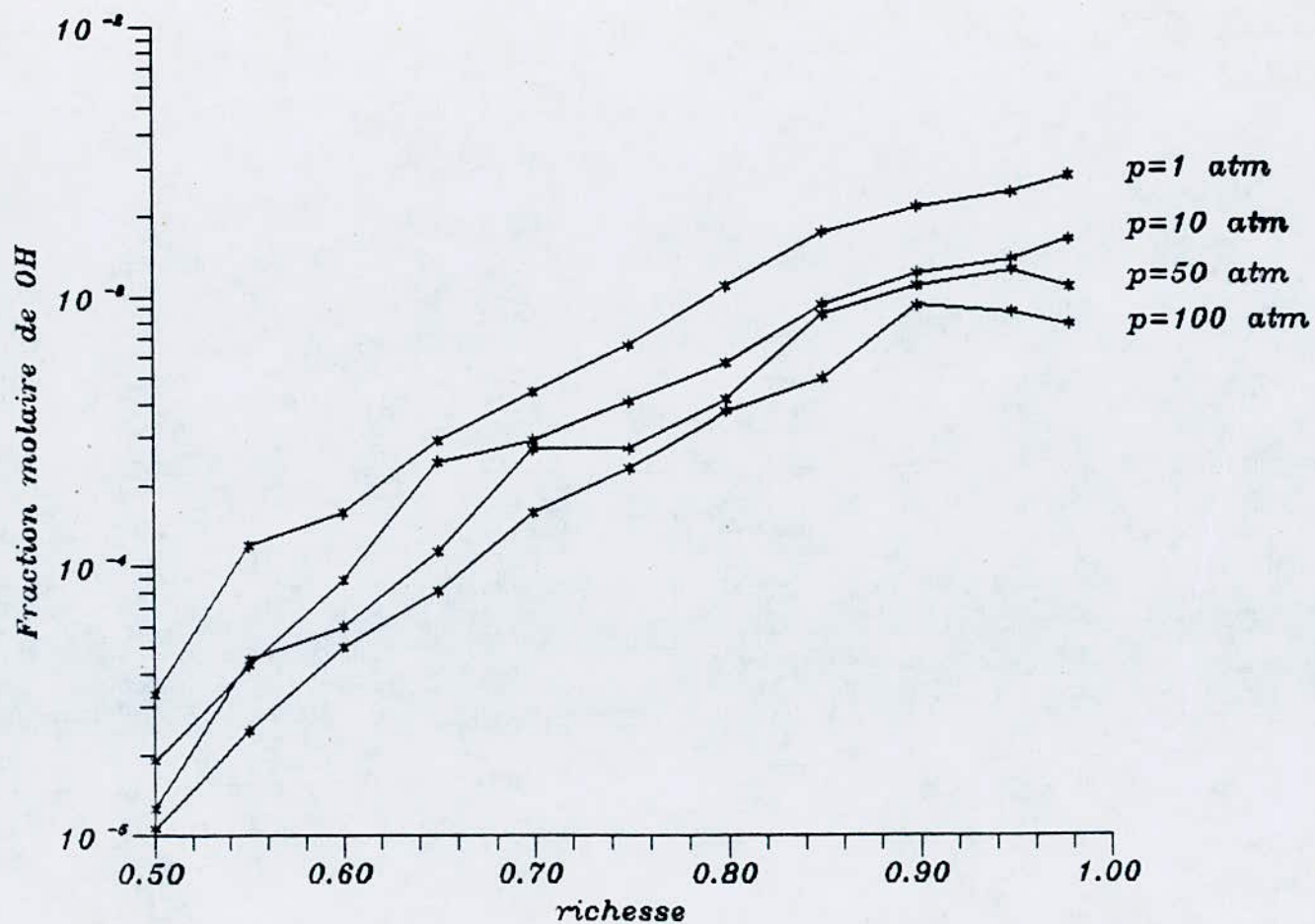


Fig-9: Variations de la concentration de OH en fonction de la richesse, à différentes pressions.

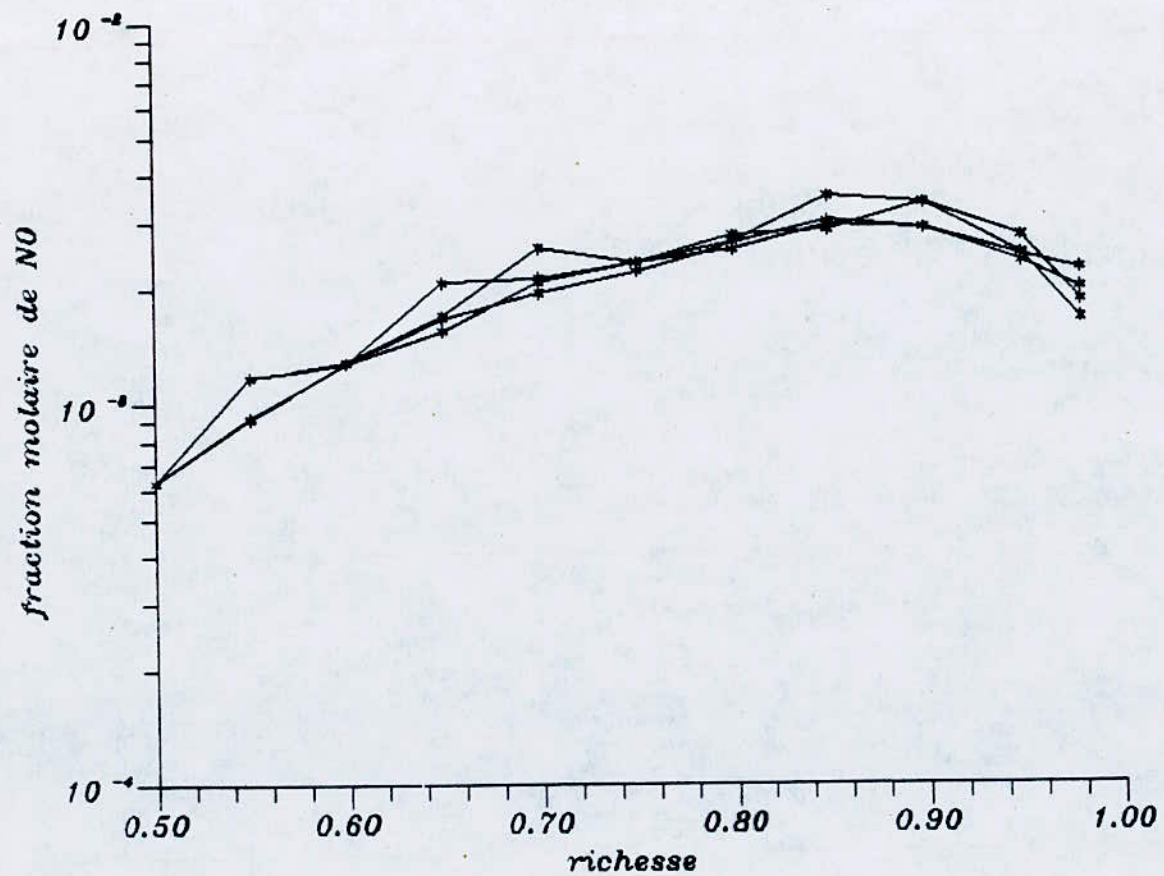


Fig-10: Variations de la concentration de NO en fonction de la richesse à des pressions de 1,10,50,et 100 atmosphères.

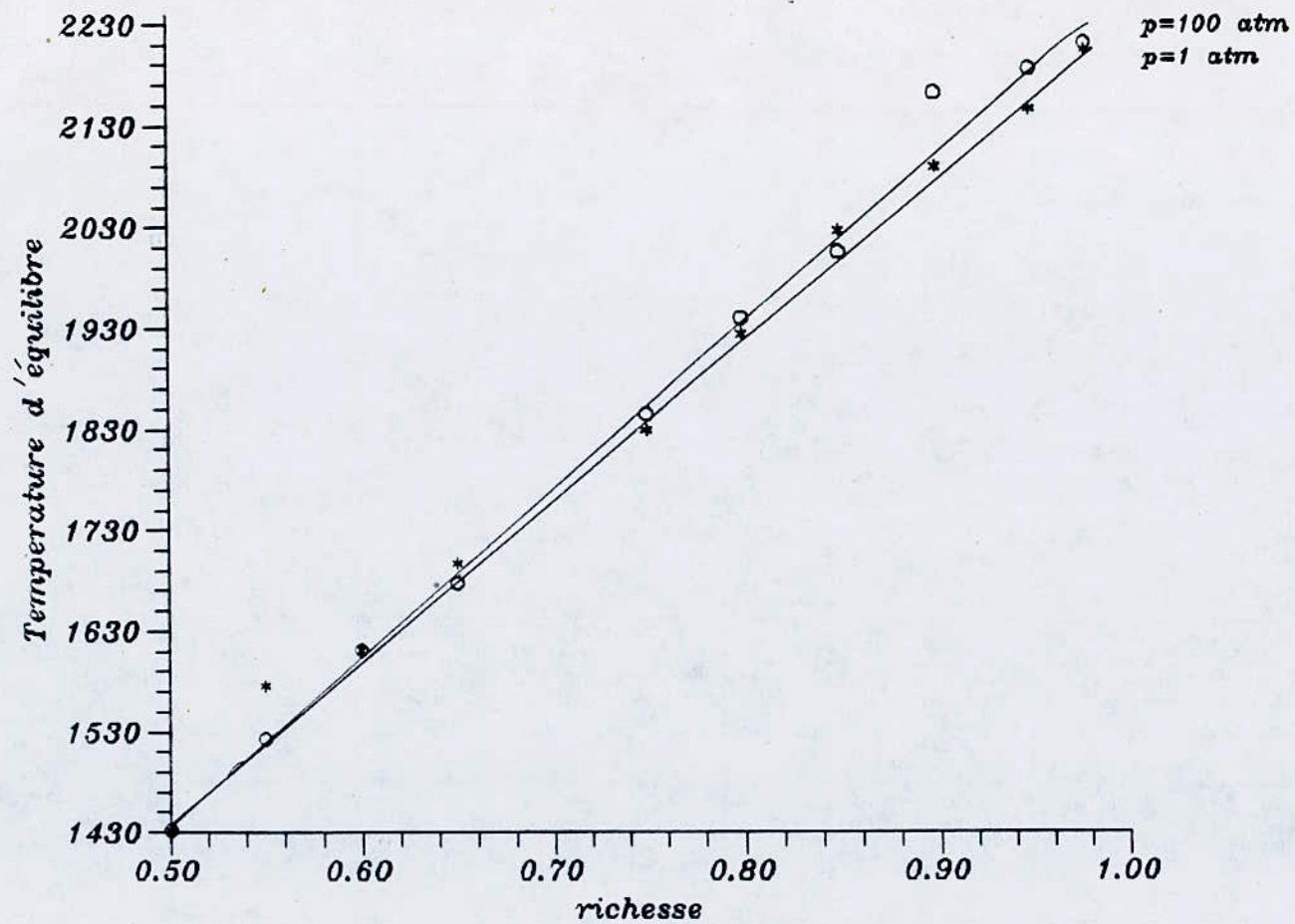


Fig-11 Variations de la température d'équilibre en fonction de la richesse à différentes pressions

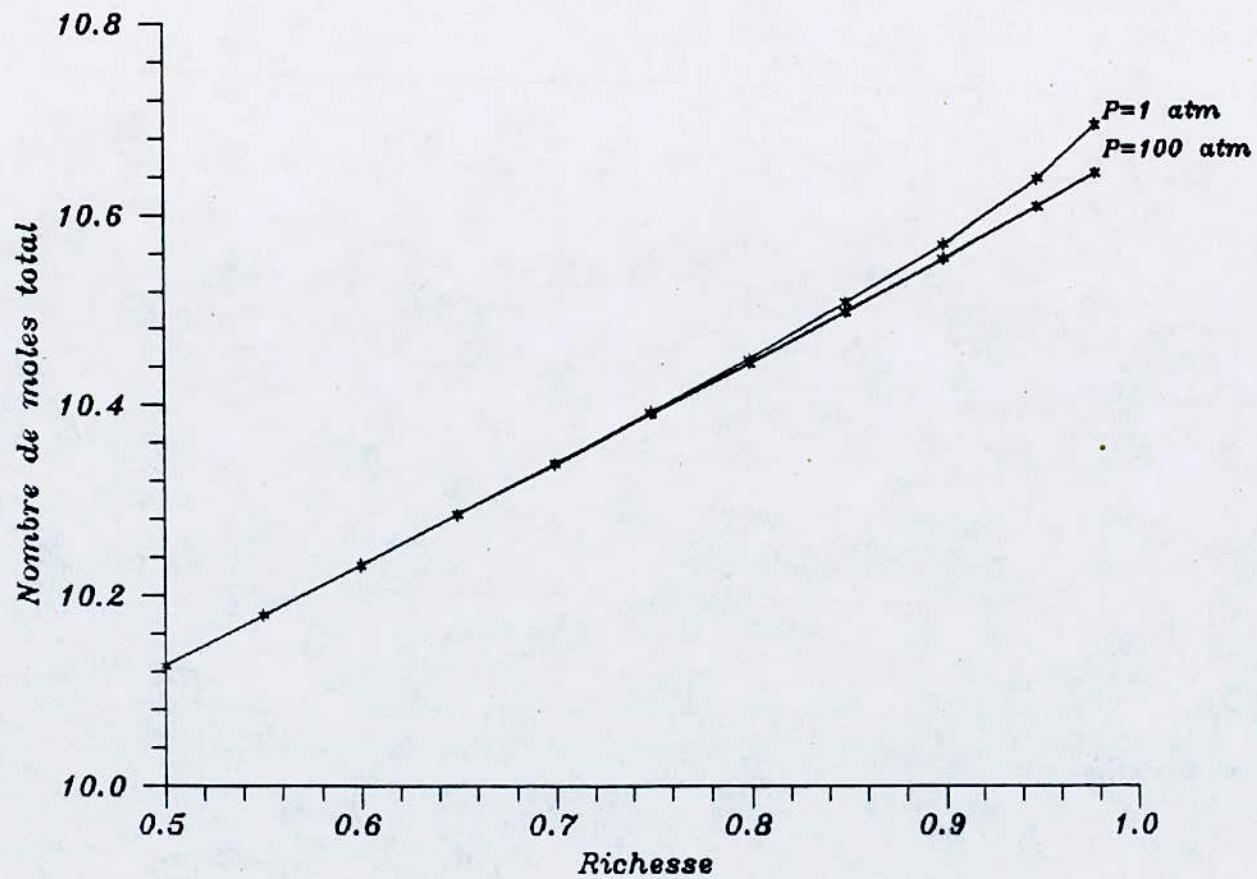


Fig-17: Evolution du nombre de moles des produits de combustion en fonction de la richesse a des pressions de 1 & 100 atm

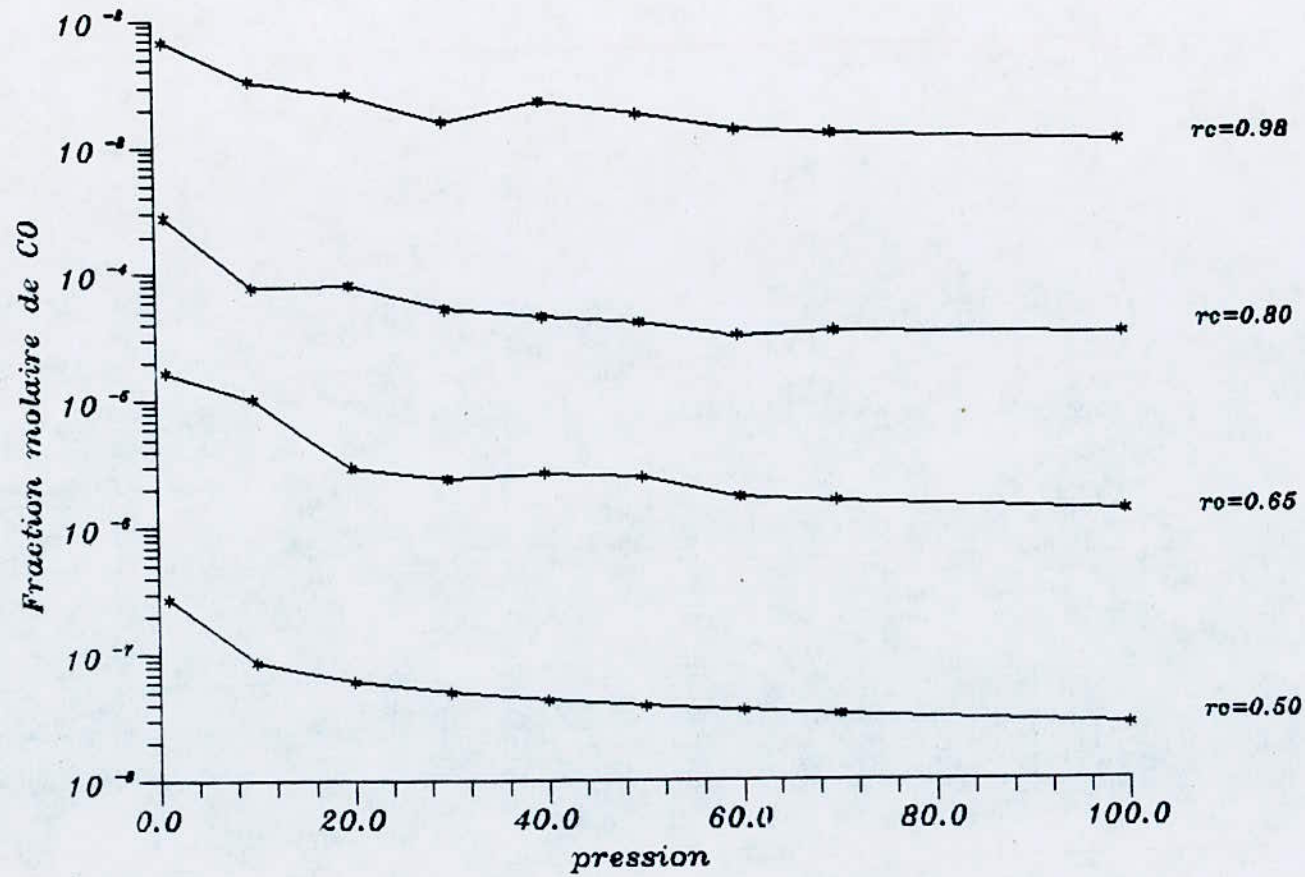


Fig-12: Variations de la concentration de CO en fonction de la pression, à différentes richesses.

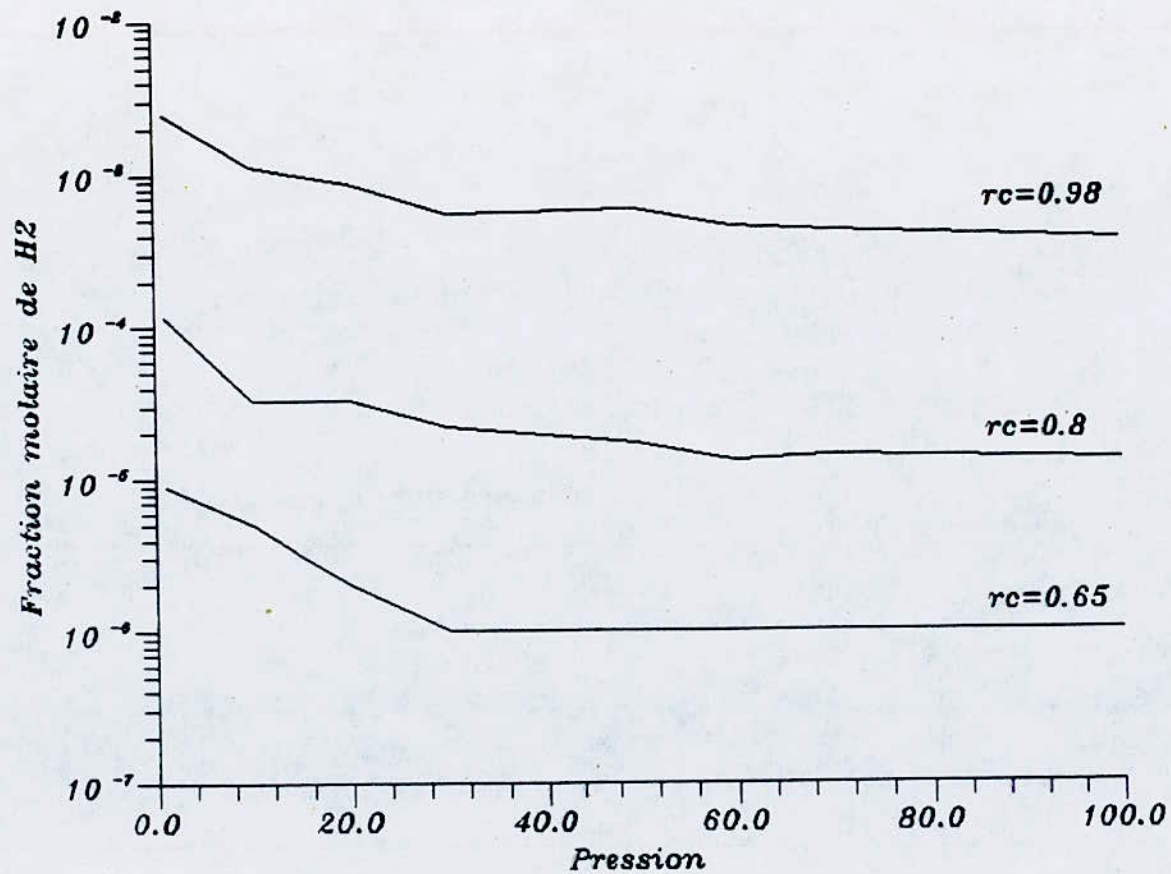


Fig-13: Variations de la concentration de H₂ en fonction de la pression, à différentes richesses.

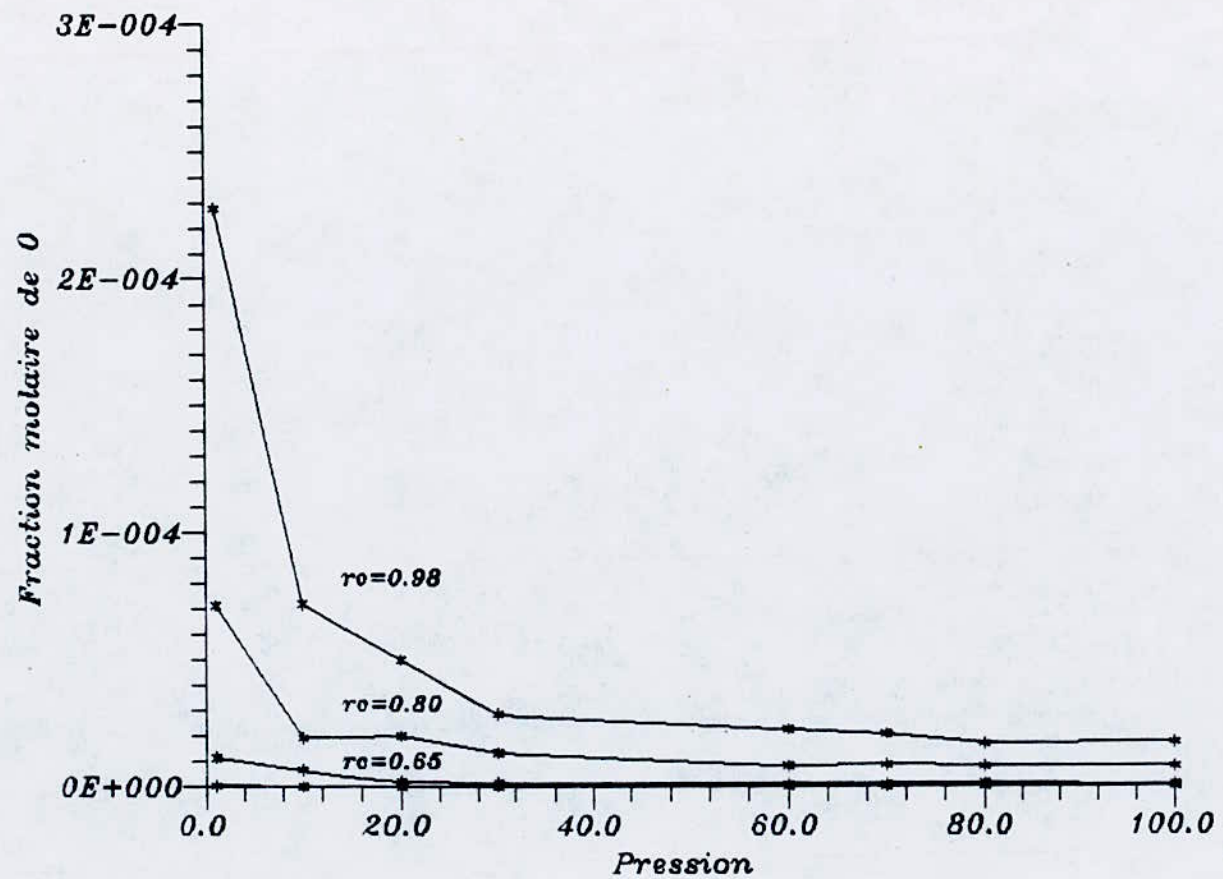


Fig-14: Variations de la concentration de O en fonction de la pression, à différentes richesses.

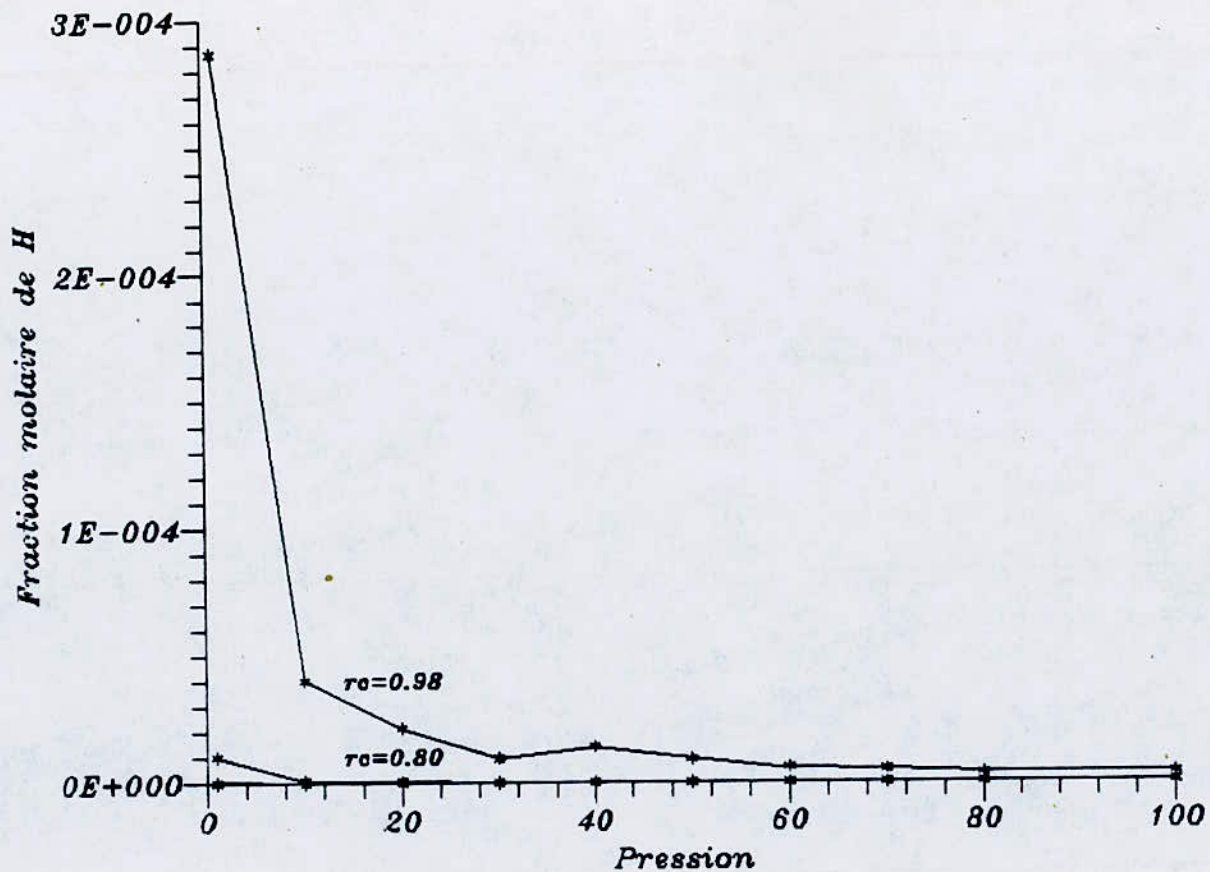


Fig-15: Variations de la concentration de H en fonction de la pression, à différentes richesses.

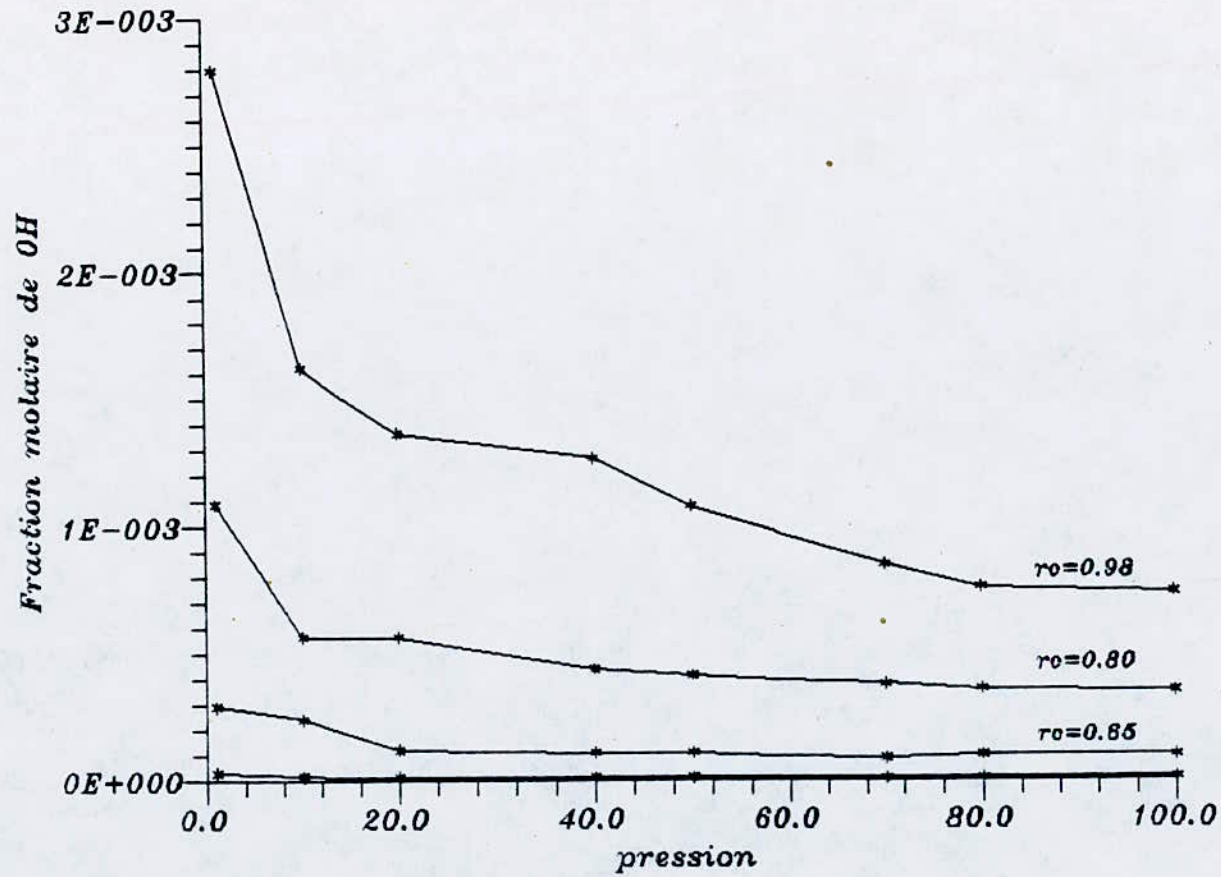
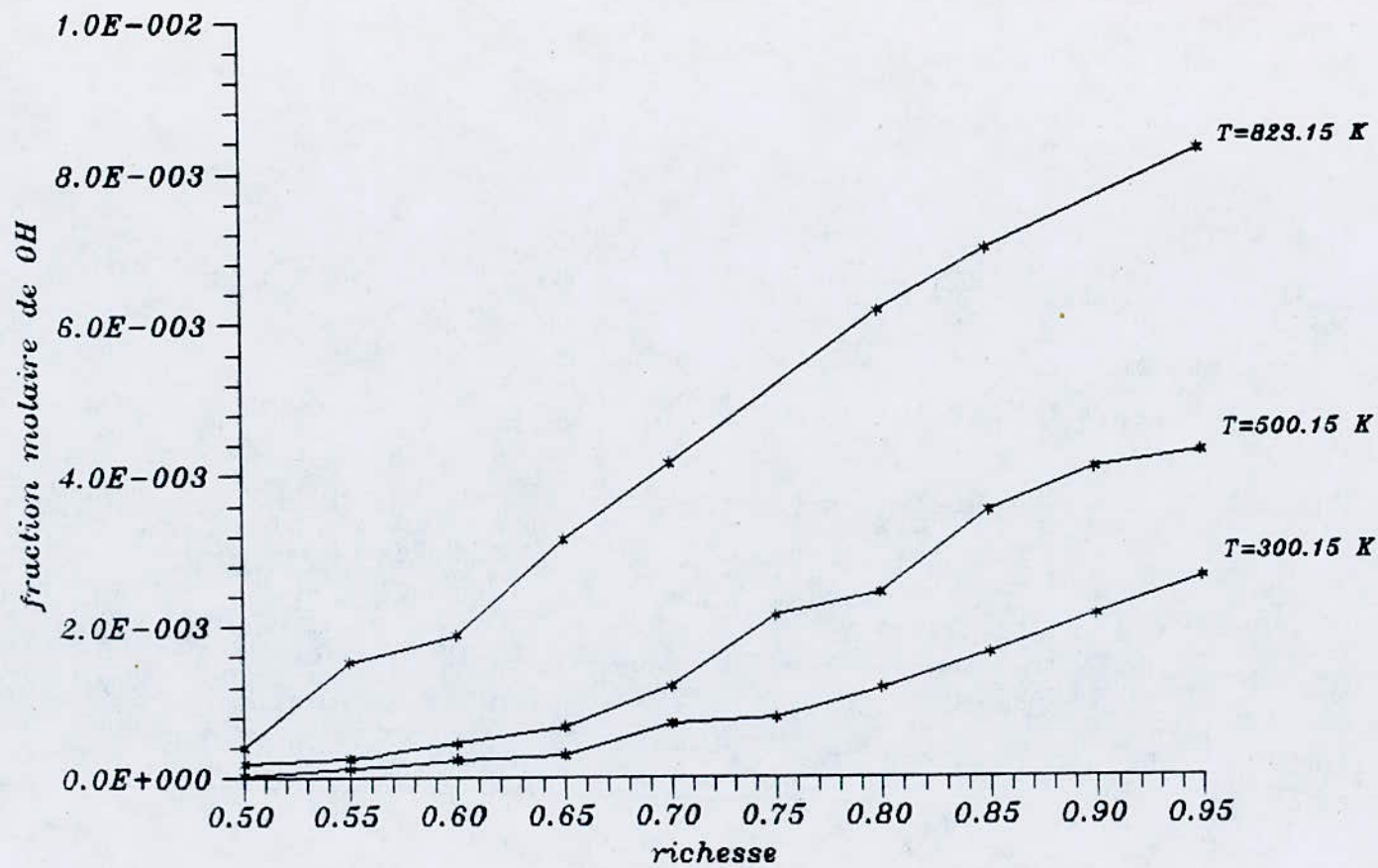
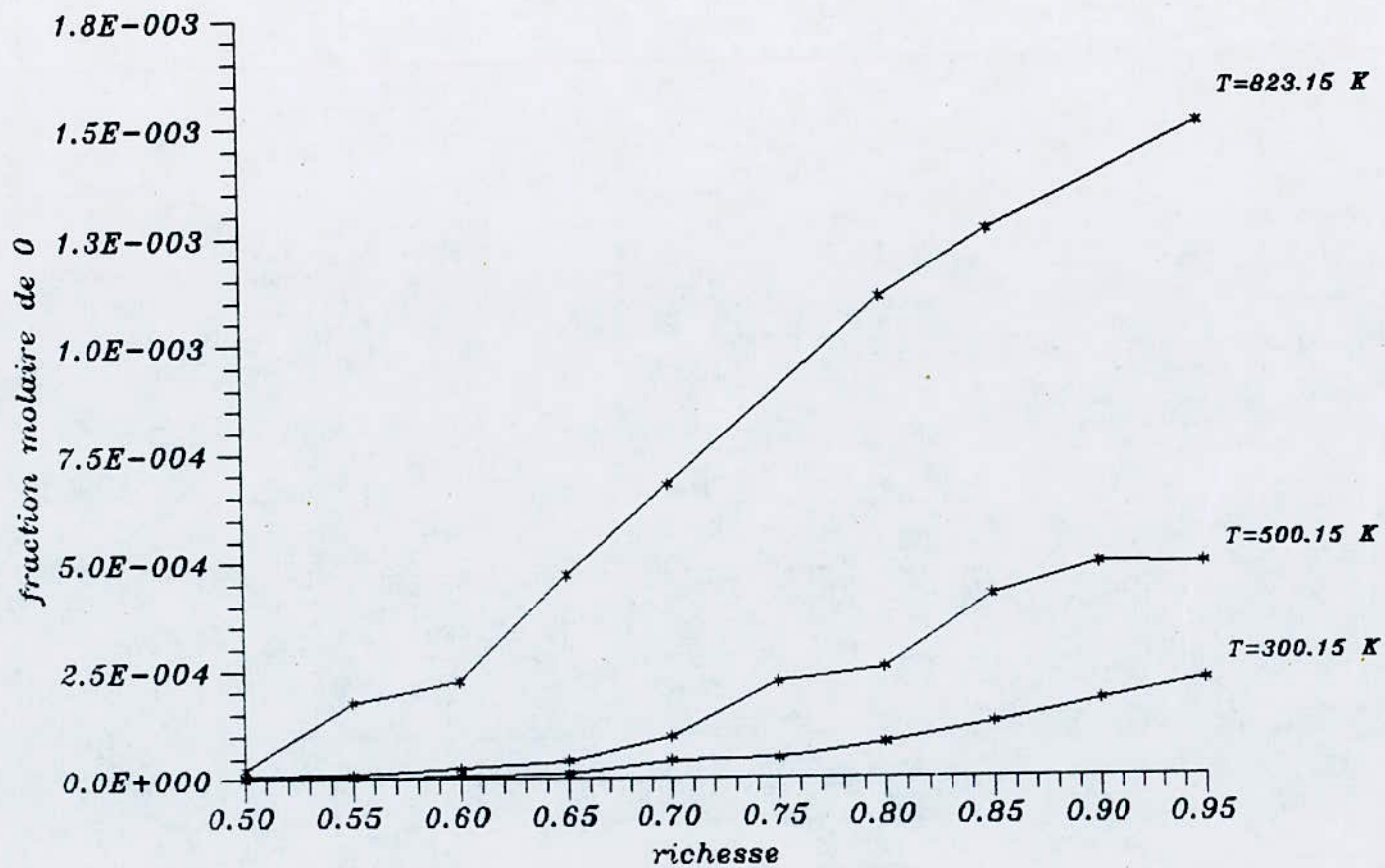


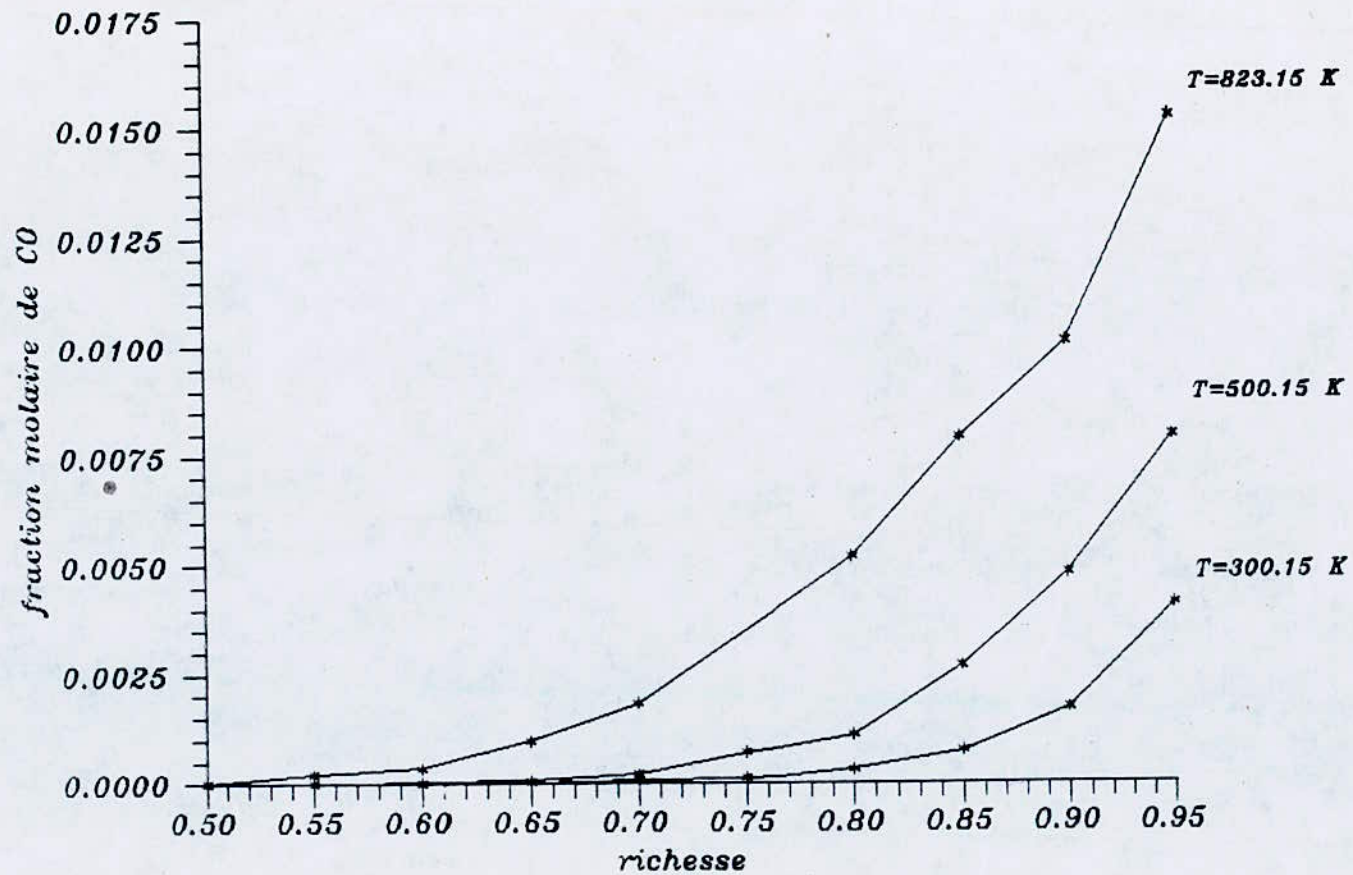
Fig-16: Variations de la concentration de OH en fonction de la pression, à différentes richesses.



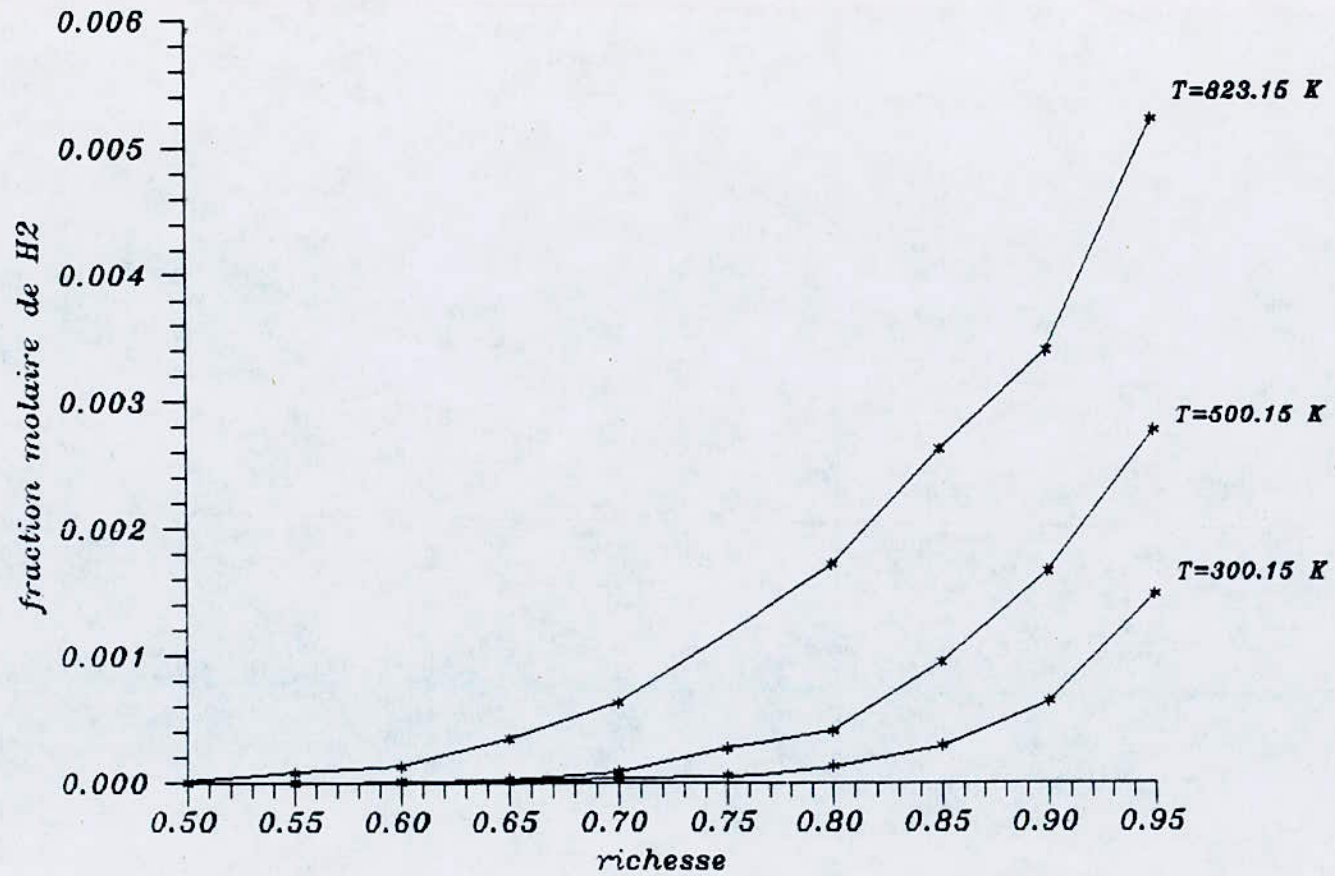
Fig(18): Variations de la concentration molaire de OH en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



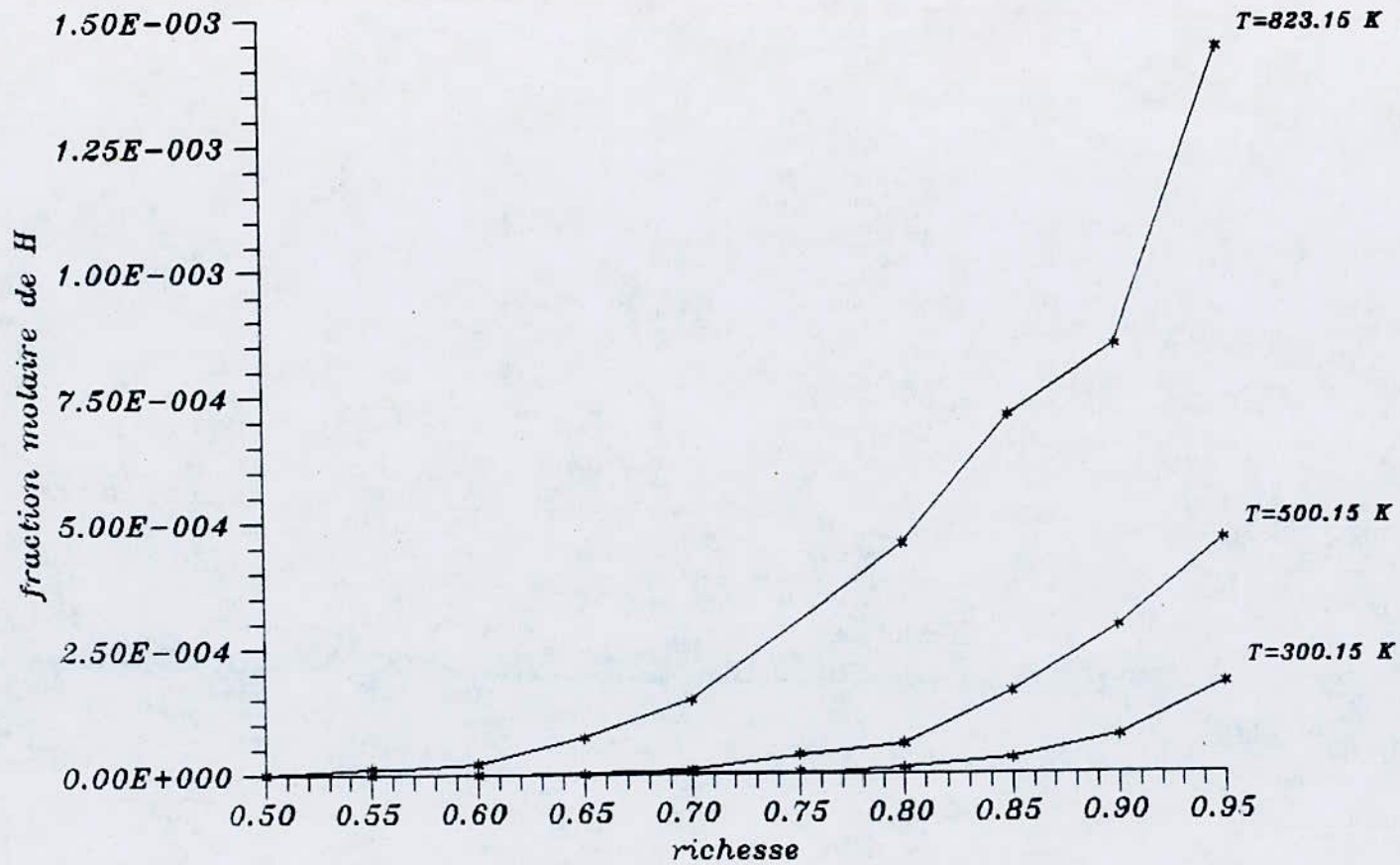
Fig(19): Variations de la concentration molaire de O en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



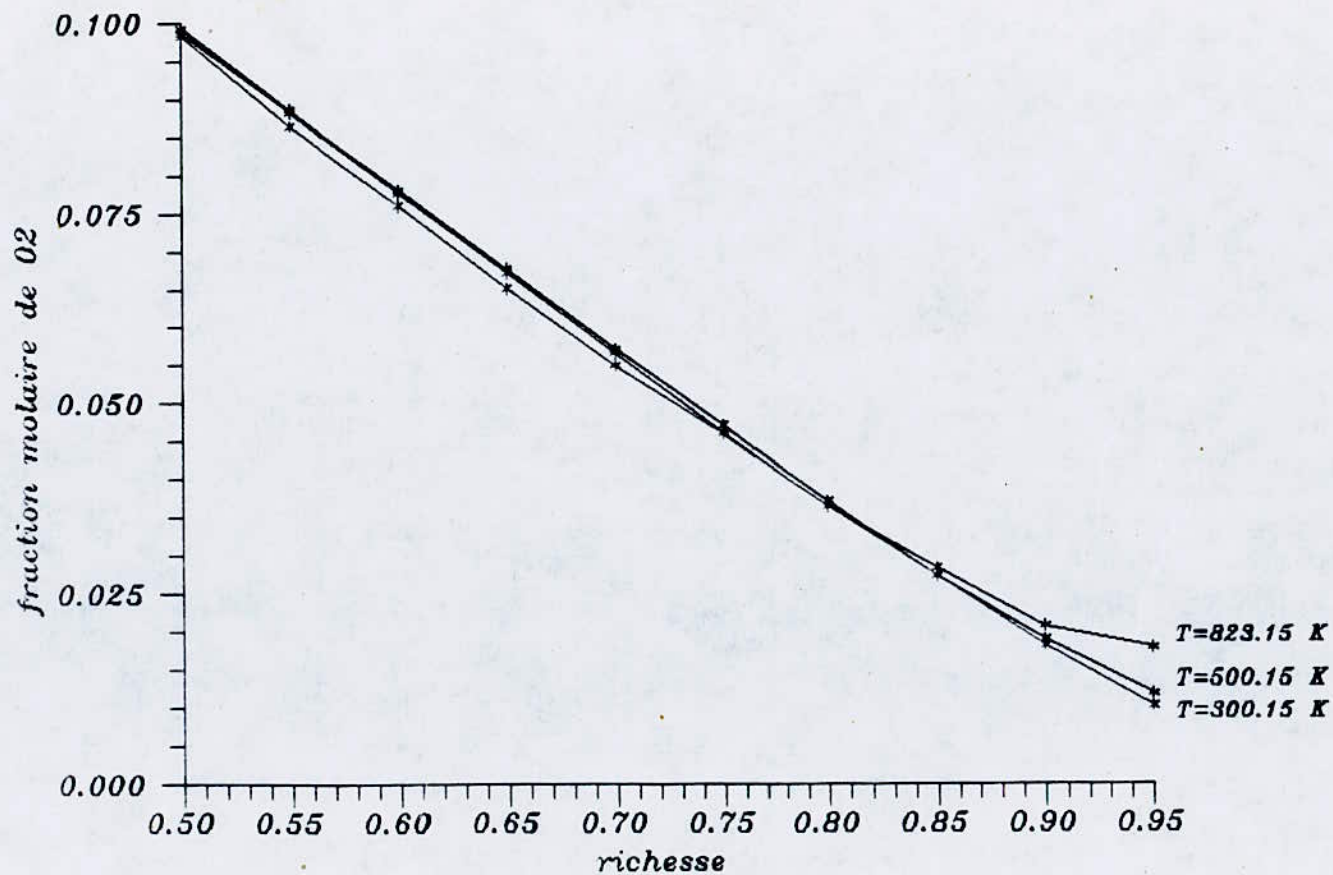
Fig(20): Variations de la concentration molaire du CO en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



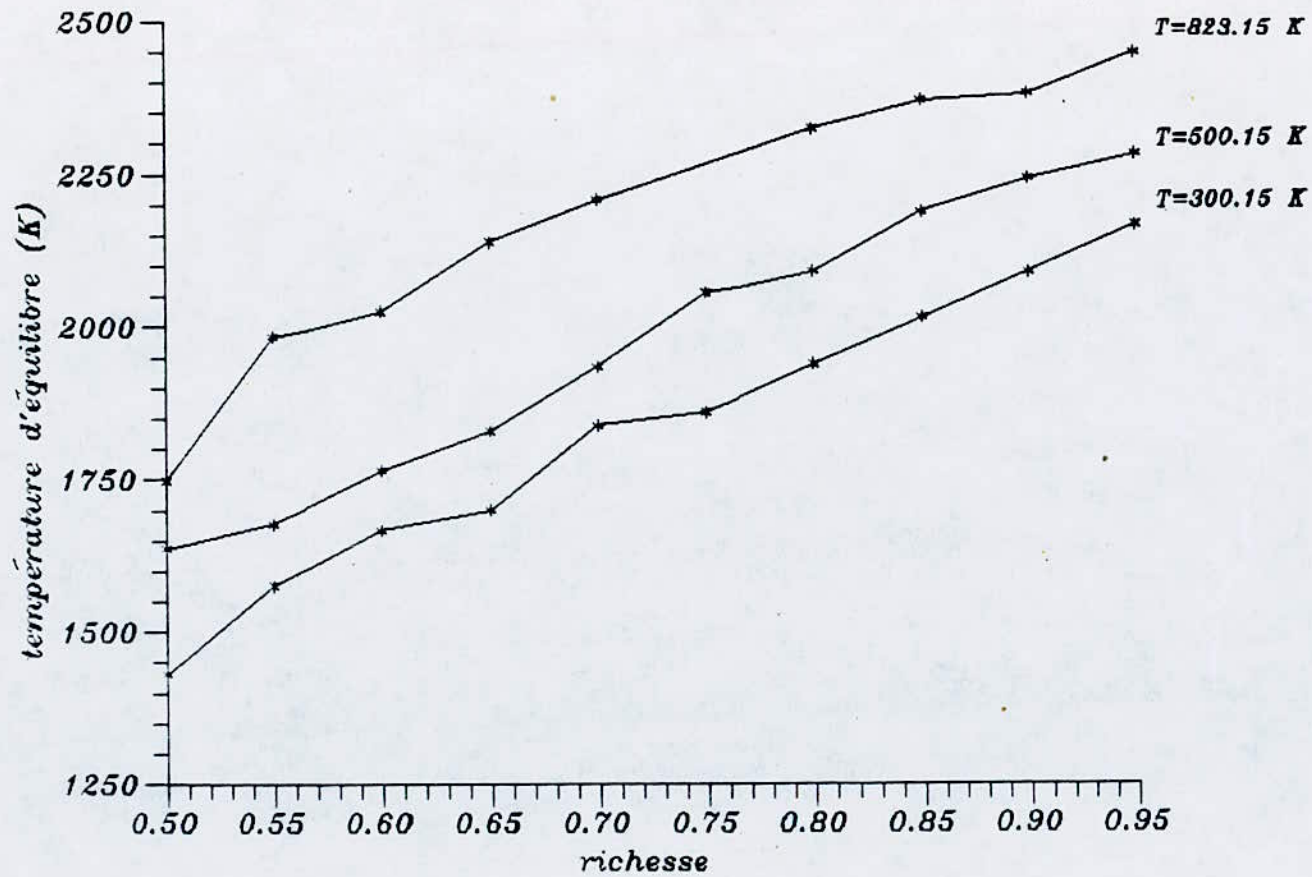
Fig(21): Variations de la concentration molaire de H₂ en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



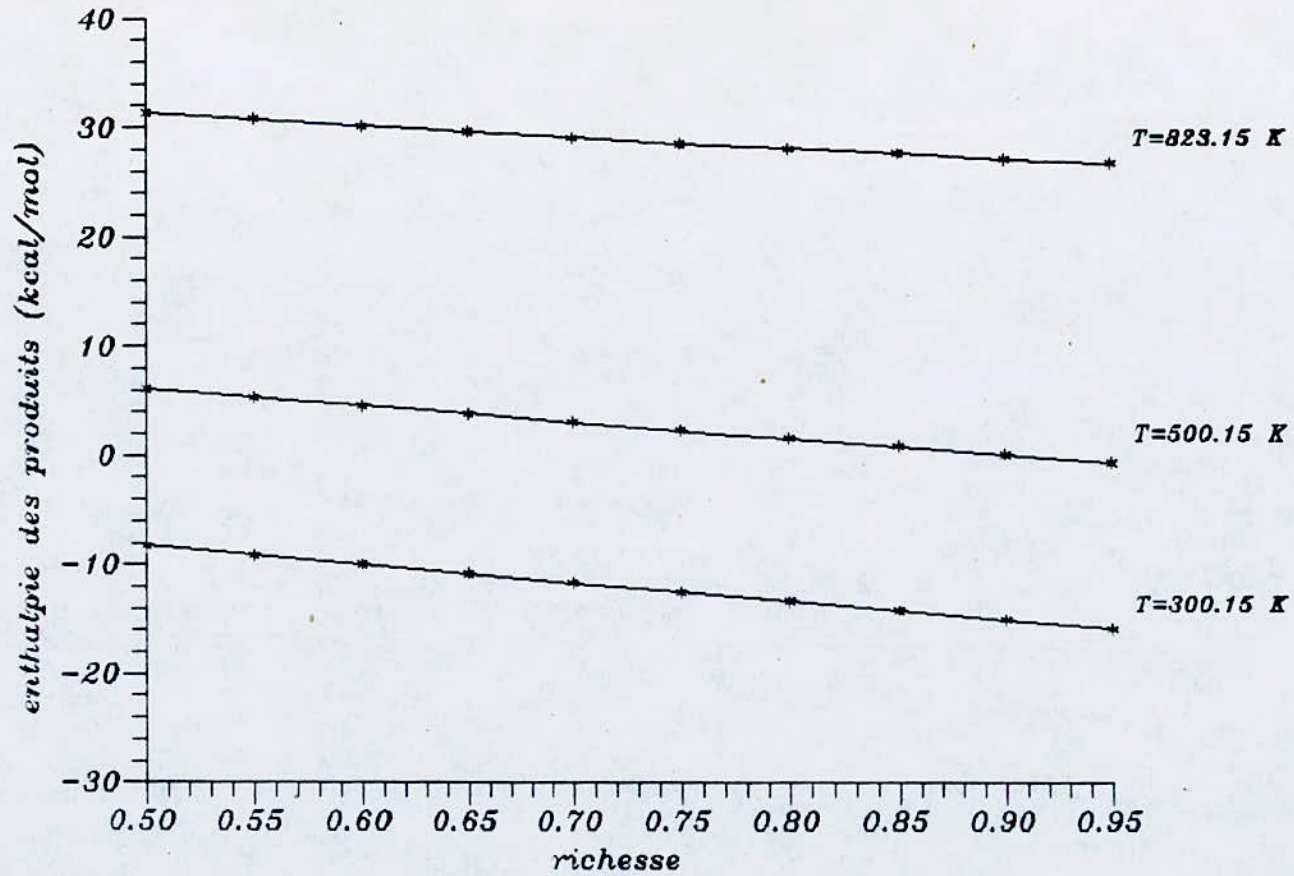
Fig(22): Variations de la concentration molaire de H en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



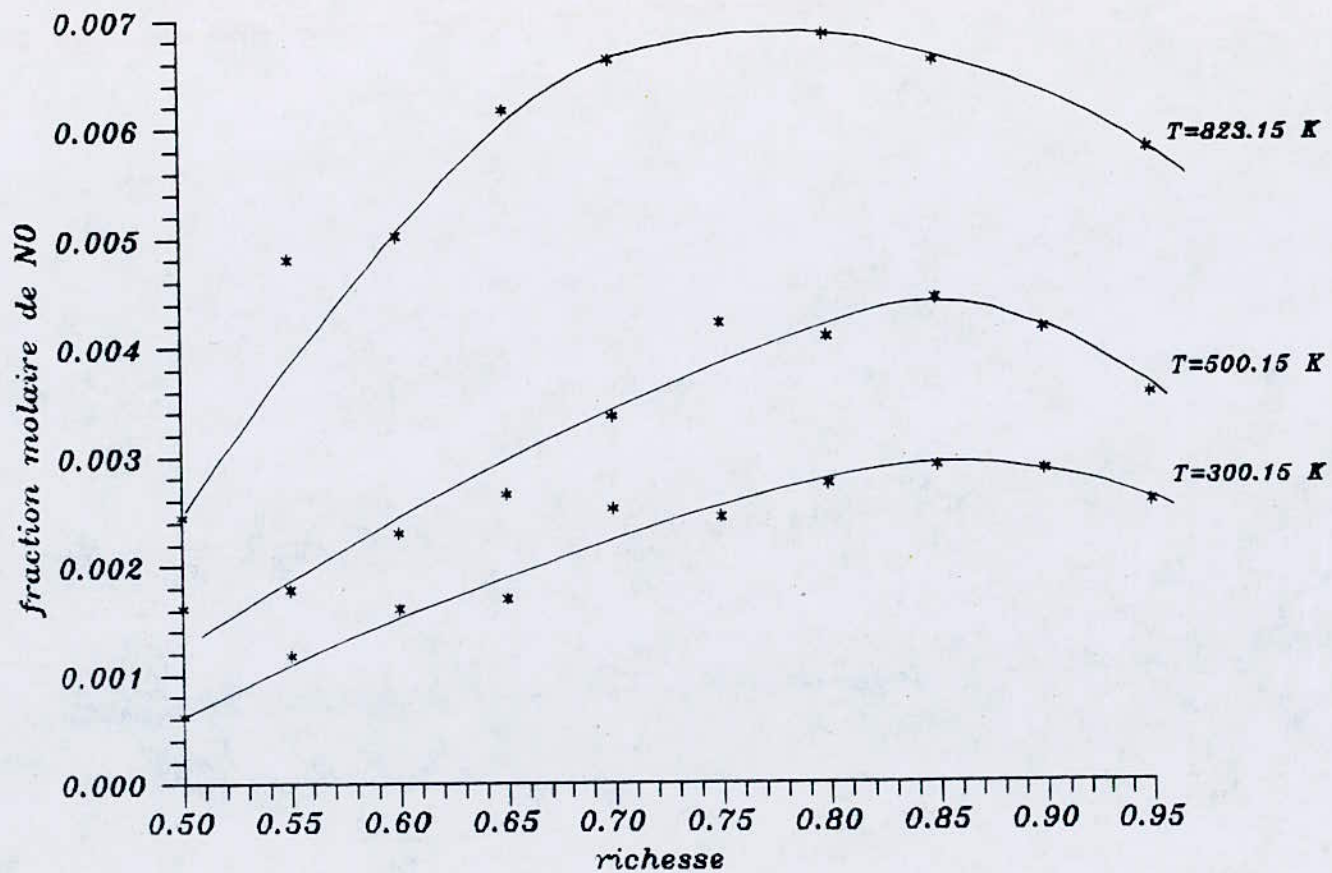
Fig(23): Variations de la concentration molaire de O₂ en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



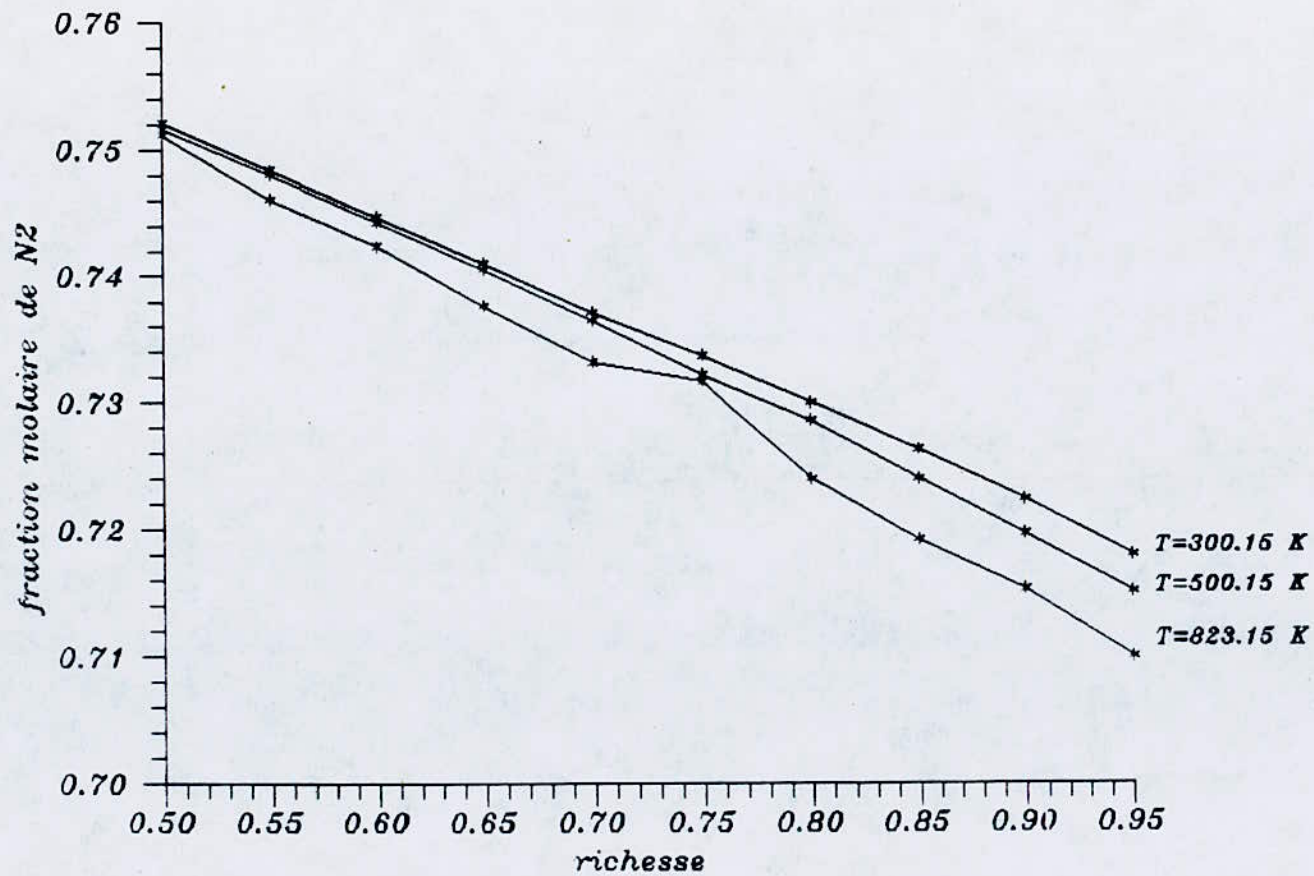
Fig(24): Variations de la température d'équilibre en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



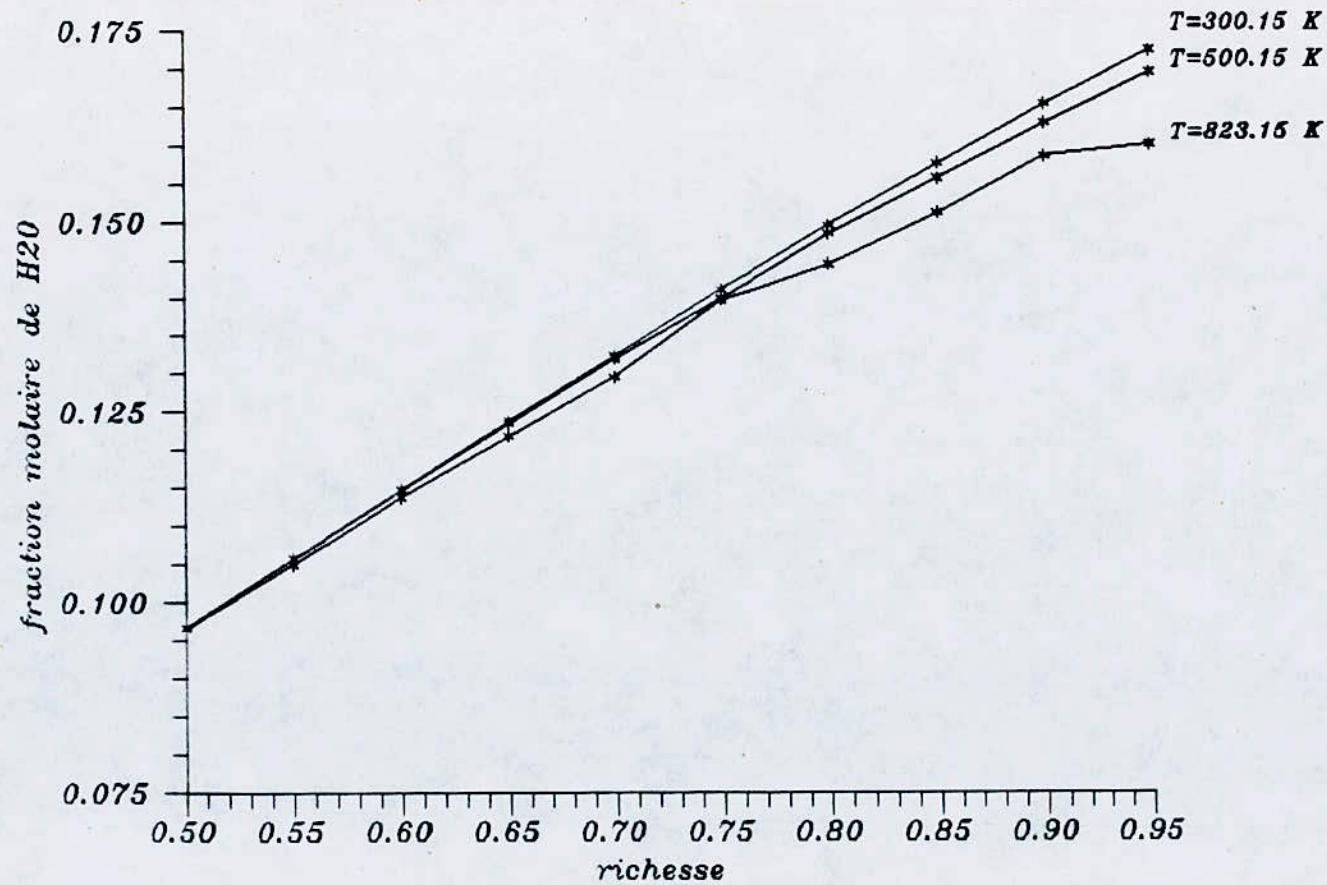
Fig(25): Variations de l'enthalpie des produits de combustion, en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



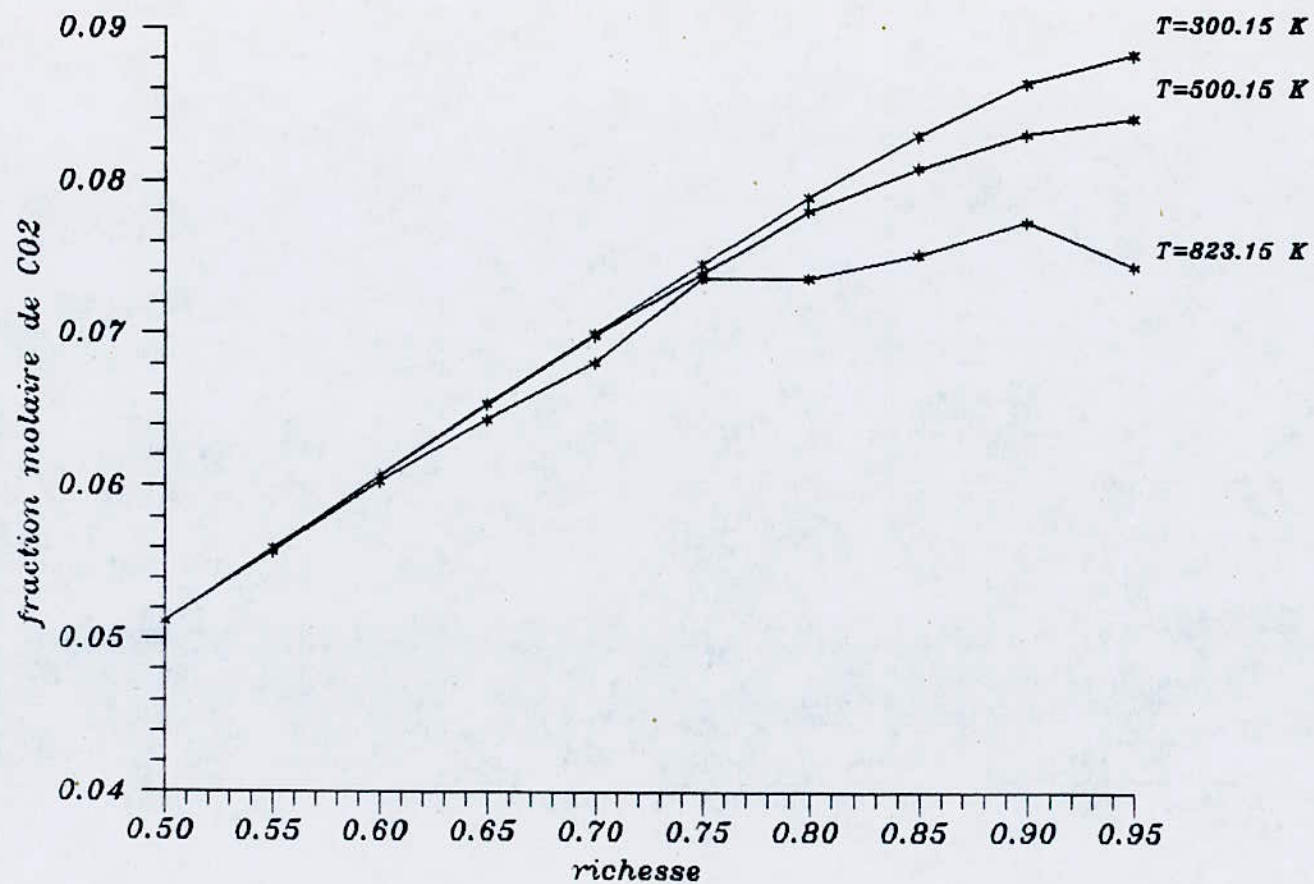
Fig(26): Variations de la concentration molaire de NO en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



Fig(27): Variations de la concentration molaire de N₂ en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



Fig(28): Variations de la concentration molaire de H₂O en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.



Fig(29): Variations de la concentration molaire du CO₂ en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée.

CHAPITRE VII
INTERPRÉTATION ET
CONCLUSION

- Interprétation des résultats.

Pour les figures 1, 3, 4 et 6, représentant les courbes des éléments majoritaires à l'équilibre, on remarquera que l'effet de la pression est négligeable. Il n'y a presque aucune évolution notable pour $rc \leq 0,8$. A partir de cette valeur, il y'a une très légère augmentation pour le CO_2 , le H_2O et le N_2 , et une légère diminution pour l' O_2 . A l'inverse de cela, les fractions molaires du CO_2 et de H_2O augmentent presque linéairement (pour $rc \leq 0,8$) avec la richesse, tandis que, l' O_2 et le N_2 tendent à diminuer de la même façon sauf que la diminution de O_2 est beaucoup plus marquée.

Pour les figures 2, 5, 7, 8 et 9 respectivement les courbes de CO , H_2 , O , H et OH . On remarquera que pour tous ces éléments, leur concentration diminue avec la pression, cela s'explique par le fait que les dissociations tendent à diminuer avec la pression vu qu'elles s'accompagnent d'une augmentation du nombre de moles. Par contre, en ce qui concerne leur variation en fonction de la richesse, on remarquera qu'il y'a une augmentation très légère pour $rc < 0,75$, mais assez importante après, cette trop grande augmentation même qui nous a fait tracer ces courbes en coordonnées logarithmiques.

Pour la figure 10, représentant l'évolution de NO , on notera qu'il n'y a pas de variation avec la pression, ceci s'explique par le fait que dans la réaction produisant NO , il n'y a pas de variation du nombre de moles total des réactifs et des produits, d'où indépendance vis à vis de la pression. D'un autre côté, avec l'augmentation de la

richesse, il y'a augmentation jusqu'a $rc \approx 0,85$, puis les courbes observent un pic pour diminuer par la suite.

Pour la courbe 11, donnant la température d'équilibre en fonction de la richesse. On notera qu'il y'a une très légère variation, qui est d'ailleurs négligeable, avec la pression. Néanmoins, la température tend à augmenter d'une façon presque linéaire avec la richesse.

Pour la figure 17, représentant le nombre de moles total à l'équilibre, celui ci augmente avec la richesse et diminue légèrement pour des richesses proches de 1.

Les figures 12, 13, 14, 15 et 16 représentent la manière avec laquelle les dissociations décroissent avec la pression. On remarquera que pour des pressions allant de 1 a 20 atm, plus la richesse est grande et plus la diminution est brutale. A partir de cette pression, la diminution est relativement légère.

Les figures 18, 19, 20, 21, 22 et 26 représentent l'évolution des dissociations en fonction de la richesse, à différentes températures d'entrée. On remarquera que ces dissociations augmentent avec la température.

Pour la figure 23 représentant l'oxygène, on notera qu'il n'y a pas de variation notable en fonction de la température initiale.

Pour les figures 27, 28 et 29 représentant les courbes de N_2 , H_2O

et CO₂, on notera que l'augmentation de température initiale entraîne la diminution des concentrations molaires de ces espèces (majoritaires).

Les figures 24 et 25 représentent l'évolution de l'enthalpie des produits de combustion et de la température d'équilibre. On notera que pour l'enthalpie, elle diminue d'une façon linéaire avec la richesse et elle croît avec la température initiale.

Pour la température d'équilibre, elle augmente avec la température initiale, ceci s'explique par le fait que la température d'équilibre a été calculée à partir de la conservation de l'enthalpie, donc l'augmentation de l'une entraîne l'augmentation de l'autre.

- Conclusion.

Cette étude nous a permis de comprendre un peu l'importance des dissociations dans une réaction de combustion, d'évaluer les effets de la température initiale, de la pression de combustion et de la richesse du mélange sur la composition finale et la température à l'équilibre et d'en tirer les conclusions qui s'imposaient.

Néanmoins, notre étude gagnerait à être complétée pour un mélange riche, partie que l'on a pas faite par manque de temps.

On espère tout de même par la suite, que notre contribution à l'étude et à l'analyse de la combustion du G.N soit utile et bénéfique aux recherches qui seront faites dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Warnatz (J) . The mechanisms of high temperature combustion of propane and butane. Combustion science and technologie, 34, p 177-300, 1983
- [2] - Prof.C.K.Westbrook
- [3] - Technique de l'ingénieur A 1610 11-1987
- [4] - Surugue (J) et Barrère (M) - Combustion. Librairie Polytechnique Beranger, 1963
- [5] - Hill - Mechanics and thermodynamics of propulsion, Addison- Wesley. P.C.London 1965

ANNEXE

LOGICIEL DE CALCUL

```
C-----
C== PROGRAMME DE CALCUL DE LA COMPOSITION FINALE DES PRODUITS ==
C== DE COMBUSTION DU G.N.(COMBUSTION ISOBARE & ADIABATIQUE) ==
C-----
```

```
REAL NM,NM2,NM1,NMC,A1,B1,C1,D1,NMC1
INTEGER N,M,M2,K5
DIMENSION A(20,20),PNU(20,20),HO(13),H(13),DLTSO(6),SO(13)
DIMENSION DELTAH(6),DELTGO(6),X(13,1000),XC1(13,110),SI(11)
1,PK(10),NM(1000),XC2(13,110),NM1(110),NM2(110),NMC(110)
1,XC(13,110),XE(10,100),RCC1(11),TSS1(11),TEE1(11)
1,TEE(100),TSS(100),RCC(100),NMC1(11),TEST(3)
DATA PCMET,PCET,PCPRO,PCAZOT,T1,P/83.5,6.9,2.1,7.5,
*300.,1./
OPEN(UNIT=1,FILE='DON.DAT',STATUS='OLD')
OPEN(UNIT=5,FILE='RES.DAT',STATUS='NEW')
READ(1,*)((A(I,J),J=1,6),I=1,13)
OPEN(UNIT=2,FILE='DON1.DAT',STATUS='OLD')
READ(2,*)((PNU(I,J),J=1,10),I=1,6)
OPEN(UNIT=3,FILE='DON2.DAT',STATUS='OLD')
READ(3,*)(HO(I),I=1,13)
OPEN(UNIT=4,FILE='DONS.DAT',STATUS='OLD')
READ(4,*)(SI(I),I=1,11)
DO 10 I=1,13
HO(I)=HO(I)/1000
CONTINUE
CALL CALCUL
```

```
C-----
C DEBUT DES BOUCLES FAISANT VARIER LA TEMPERATURE INITIALE T1, LA
C PRESSION P ET LA RICHESSE RC
C-----
```

```
DO 320 T1=273.15,373.15,25.
WRITE(5,116) T1
116 FORMAT(80(H-),/,H|,20X,'TEMPERATURE DU MELANGE GAZ-AIR :',
1F6.2,20X,H|,/,80(H-),/)
DO 320 P=10,100,10
KO=0
DO 310 K5=50,100,5
IF(K5.EQ.100) GOTO 20
GOTO 30
20 RC1=98
GOTO 40
30 RC1=K5
40 RC=RC1/100.
RCC(K5)=RC
X1=(PCMET+2*PCET+3*PCPRO)/100.
Y1=(4*PCMET+6*PCET+8*PCPRO)/100.
Z1=2*PCAZOT/100.
C MASSE TOTALE:PM
PM=12.01*X1+1.008*Y1+14.008*Z1
C MASSE D" AIR:PMAIR
PMAIR=137.28
C RAPPORT STOECHEIOMETRIQUE:PMS
PMS=PM/((X1+Y1/4)*PMAIR)
```

C PMMET, PMET, PMPRO, PMAZOT, REPRESENTENT RESPECTIVEMENT
C LES POURCENTAGES DU METHANE, DE L'ETHANE, DU PROPANE ET DE L'AZOTE
C CONTENUS DANS LE G.N
C-----

PMMET=16*PCMET/100.
PMET=30*PCET/100.
PMPRO=44*PCPRO/100.
PMAZOT=28*PCAZOT/100.
PMO2=32.
PMN2=28.

=====

C CALCUL DE LA TEMPERATURE DE COMBUSTION COMPLETE TS
C-----

CALL ENT(T1,A,HO,H)
HGN=(PCMET*H(11)+PCET*H(12)+PCPRO*H(13)+PCAZOT*
1H(6))/100
HT1=RC*HGN+(X1+Y1/4)*H(3)+3.76*(X1+Y1/4)*H(6)
DO 50 J=4000,16000
R3=J
TS=R3/4
CALL ENT(TS,A,HO,H)
HTC=RC*X1*H(1)+RC*(Y1/2)*H(4)+(1-RC)*(X1+Y1/4)
1*H(3)+H(6)*(3.76*(X1+Y1/4)+RC*Z1/2)
IF(ABS((HTC-HT1)/HTC).LE..002) GOTO 60
50 CONTINUE
60 TSS(K5)=TS

C CALCUL DE LA COMPOSITION A TS1 ET TS2 :
C-----

TS1=TS
TS2=TS-0.1*(TS-T1)
IF((TS1-IFIX(TS1)).LE.0.5) GOTO 70
TS1=IFIX(TS1)+1.
GOTO 80
70 TS1=IFIX(TS1)
80 IF((TS2-IFIX(TS2)).LE.0.5) GOTO 90
TS2=IFIX(TS2)+1.
GOTO 100
90 TS2=IFIX(TS2)
C A LA TEMPERATURE TS1, ON A:
100 TS3=TS1
110 CALL ENTR(TS1,A,SI,SO)
CALL ENT(TS1,A,HO,H)
CALL COMP(TS1,P,PNU,SO,H,RC,X1,Y1,Z1,M,M2,NM,X)
IF(M.GE.100) GOTO 120
GOTO 130
120 TS1=TS1+0.01
IF((TS1-TS3).GE.1.) GOTO 140
GOTO 110
140 PRINT*, 'PAS DE CONVERGENCE APRES 100 ITERATIONS'
GOTO 33
130 DO 150 I=1,10
XC1(I,M2)=X(I,M2)
150 CONTINUE

```

NM1(M2)=NM(M2)
TS4=TS2
160 CALL ENTR(TS2,A,SI,SO)
CALL ENT(TS2,A,HO,H)
CALL COMP(TS2,P,PNU,SO,H,RC,X1,Y1,Z1,M,M2,NM,X)
IF(M.GE.100) GOTO 170
GOTO 180
170 TS2=TS2+0.01
IF((TS2-TS4).GE.1.) GOTO 190
GOTO 160
190 PRINT*, 'PAS DE CONVERGENCE APRES 100 ITERATIONS'
GOTO 33
180 DO 200 I=1,10
XC2(I,M2)=X(I,M2)
200 CONTINUE
NM2(M2)=NM(M2)

```

```

=====
C   CALCUL DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE TE.
C   =====

```

```

CALL ENT(TS1,A,HO,H)
STS1=0.
DO 210 I=1,10
STS1=STS1+(XC1(I,M2)*H(I))
210 CONTINUE
HTS1=NM1(M2)*STS1
CALL ENT(TS2,A,HO,H)
STS2=0.
DO 220 I=1,10
STS2=STS2+(XC2(I,M2)*H(I))
220 CONTINUE
HTS2=NM2(M2)*STS2

```

```

=====
C   TE EST LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE,ELLE SERA CALCULEE PAR
C   INTERPOLATION LINEAIRE ENTRE TS1 ET TS2.
C   =====

```

```

TE=TS2+(TS1-TS2)*((HT1-HTS2)/(HTS1-HTS2))
IF((TE-IFIX(TE)).LE.0.5) GOTO 230
TE=IFIX(TE)+1.
GOTO 240
230 TE=IFIX(TE)
240 TEE(K5)=TE

```

```

=====
C   COMPOSITION DES GAZ BRULES A LA TEMPERATURE TE .
C   =====

```

```

TS5=TE
250 CALL ENTR(TE,A,SI,SO)
CALL ENT(TE,A,HO,H)
CALL COMP(TE,P,PNU,SO,H,RC,X1,Y1,Z1,M,M2,NM,X)
IF(M.GE.100) GOTO 260
GOTO 270
260 TE=TE+0.01
IF((TE-TS5).GE.1.) GOTO 280
GOTO 250
280 PRINT*, 'PAS DE CONVERGENCE APRES 100 ITERATIONS'
GOTO 33

```

```

270 DO 290 I=1,10
XC(I,M2)=X(I,M2)
290 CONTINUE
NMC(M2)=NM(M2)
KO=KO+1
K51=KO
RCC1(K51)=RCC(K5)
TEE1(K51)=TEE(K5)
TSS1(K51)=TSS(K5)
NMC1(K51)=NMC(M2)
DO 300 I=1,10
XE(I,K51)=X(I,M2)
300 CONTINUE
310 CONTINUE
WRITE(5,112) P
112 FORMAT(80(H-),/,H|,25X,'A LA PRESSION P(ATM) = ',F4.1,
126X,H|,/,80(H-))
WRITE(5,113) (RCC1(I),I=1,6)
113 FORMAT(H|,' RC ',H|,1X,6(4X,F4.2,4X),
1/,80(H-))
WRITE(5,114) (TSS1(I),I=1,6)
114 FORMAT(H|,' TS ',H|,6(2X,F8.3,2X),
1/,80(H-))
WRITE(5,115) (TEE1(I),I=1,6)
115 FORMAT(H|,' TE ',H|,6(2X,F8.3,2X),
1/,80(H-))
WRITE(5,117) (NMC1(I),I=1,6)
117 FORMAT(H|,' NM ',H|,6(2X,F8.5,2X),
1/,80(H-))
WRITE(5,111) (XE(1,J),J=1,6),(XE(2,J),J=1,6)
1,(XE(3,J),J=1,6),(XE(4,J),J=1,6)
1,(XE(5,J),J=1,6),(XE(6,J),J=1,6)
1,(XE(7,J),J=1,6),(XE(8,J),J=1,6)
1,(XE(9,J),J=1,6),(XE(10,J),J=1,6)
111 FORMAT(H|,' XCO2 ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
180(1H-),/,H|,' XCO ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
280(1H-),/,H|,' XO2 ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
380(1H-),/,H|,' XH2O ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
480(1H-),/,H|,' XH2 ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
580(1H-),/,H|,' XN2 ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
680(1H-),/,H|,' XO ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
780(1H-),/,H|,' XH ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
880(1H-),/,H|,' XOH ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,
980(1H-),/,H|,' XNO ',H|,6(1X,E10.4,1X),/,80(1H-),/)
WRITE(5,1013) (RCC1(I),I=7,11)
1013 FORMAT(69(H-),/,H|,' RC ',H|,1X,5(4X,F4.2,4X),H|,
1/,69(H-))
WRITE(5,1014) (TSS1(I),I=7,11)
1014 FORMAT(H|,' TS ',H|,5(2X,F8.3,2X),H|,
1/,69(H-))
WRITE(5,1015) (TEE1(I),I=7,11)
1015 FORMAT(H|,' TE ',H|,5(2X,F8.3,2X),H|,
1/,69(H-))
WRITE(5,1017) (NMC1(I),I=7,11)
1017 FORMAT(H|,' NM ',H|,5(2X,F8.5,2X),H|,
1/,69(H-))

```



```

WRITE(5,1011) (XE(1,J),J=7,11),(XE(2,J),J=7,11)
1,(XE(3,J),J=7,11),(XE(4,J),J=7,11)
1,(XE(5,J),J=7,11),(XE(6,J),J=7,11)
1,(XE(7,J),J=7,11),(XE(8,J),J=7,11)
1,(XE(9,J),J=7,11),(XE(10,J),J=7,11)
1011 FORMAT(H|,' XCO2 ',H|,5(1X,E10.4,1X),/,H|,
169(1H-),/,H|,' XCO ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
269(1H-),/,H|,' XO2 ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
369(1H-),/,H|,' XH2O ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
469(1H-),/,H|,' XH2 ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
569(1H-),/,H|,' XN2 ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
669(1H-),/,H|,' XO ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
769(1H-),/,H|,' XH ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
869(1H-),/,H|,' XOH ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,
969(1H-),/,H|,' XNO ',H|,5(1X,E10.4,1X),H|,/,69(1H-),/)
B20 CONTINUE
CALL FIN
B3 STOP
END
C*****
C SOUS PROGRAMME ENT CALCULANT LES ENTHALPIES DE CHAQUE PRODUIT OU
C REACTANT.
C*****
SUBROUTINE ENT(T,A,HO,H)
DIMENSION HO(13),A(20,20),H(13)
P1=1000.
TO=298.15
DO 20 I=1,13
H(I)=HO(I)
DO 20 N=1,6
H(I)=H(I)+(A(I,N)/N)*(((T/P1)**N)-((TO/P1)**N))
20 CONTINUE
RETURN
END
C*****
C SOUS PROGRAMME ENTR CALCULANT LES ENTROPIES DE CHAQUE PRODUIT
C OU REACTANT.
C*****
SUBROUTINE ENTR(T,A,SI,SO)
DIMENSION A(20,20),SO(13),SI(11)
P1=1000.
TO=298.15
DO 20 I=1,10
SI(I)=SI(I)/4.1855
SO(I)=SI(I)+A(I,1)*LOG(T/TO)+A(I,2)*(T-TO)/P1+
1(A(I,3)/2)*((T/P1)**2-(TO/P1)**2)+A(I,4)*(T**3-TO**3)/(3*P1**3)+
2A(I,5)*(T**4-TO**4)/(4*P1**4)+A(I,6)*(T**5-TO**5)/(5*P1**5)
SO(I)=SO(I)/1000.
20 CONTINUE
DO 21 I=1,10
SI(I)=SI(I)*4.1855
21 CONTINUE
RETURN
END

```

SOUS PROGRAMME PERMETTANT LE CALCUL DE LA COMPOSITION DES PRODUITS
DE FIN DE COMBUSTION .

```

SUBROUTINE COMP(T,P,PNU,SO,H,RC,X1,Y1,Z1,M,M2,NM,X)
REAL NM,NM2,NM1,A1,B1,C1,D1
INTEGER N,M,M2
DIMENSION PNU(20,20),H(13),DLTSO(6),SO(13)
DIMENSION DELTAH(6),DELTGO(6),X(13,1000),PK(10),NM(1000)
DLTSO(1)=PNU(1,2)*SO(2)+PNU(1,3)*SO(3)+PNU(1,1)*SO(1)
DLTSO(2)=PNU(2,5)*SO(5)+PNU(2,3)*SO(3)+PNU(2,4)*SO(4)
DLTSO(3)=PNU(3,9)*SO(9)+PNU(3,3)*SO(3)+PNU(3,4)*SO(4)
DLTSO(4)=PNU(4,10)*SO(10)+PNU(4,3)*SO(3)+PNU(4,6)*SO(6)
DLTSO(5)=PNU(5,7)*SO(7)+PNU(5,3)*SO(3)
DLTSO(6)=PNU(6,8)*SO(8)+PNU(6,3)*SO(3)+PNU(6,4)*SO(4)
DELTAH(1)=PNU(1,2)*H(2)+PNU(1,3)*H(3)+PNU(1,1)*H(1)
DELTAH(2)=PNU(2,5)*H(5)+PNU(2,3)*H(3)+PNU(2,4)*H(4)
DELTAH(3)=PNU(3,9)*H(9)+PNU(3,3)*H(3)+PNU(3,4)*H(4)
DELTAH(4)=PNU(4,10)*H(10)+PNU(4,3)*H(3)+PNU(4,6)*H(6)
DELTAH(5)=PNU(5,7)*H(7)+PNU(5,3)*H(3)
DELTAH(6)=PNU(6,8)*H(8)+PNU(6,3)*H(3)+PNU(6,4)*H(4)
CONSTANTE DES GP EN KCAL/MOL.K
R=1.987E-03
DO 10 K=1,6
DELTGO(K)=DELTAH(K)-T*DLTSO(K)
PK(K)=EXP((-DELTGO(K))/(R*T))
CONTINUE
CALCUL DES X(I) A LA TEMPERATURE T :
METHODE ITERATIVE
NM(1)=RC*(X1+Y1/2)+(1-RC)*(X1+Y1/4)+3.76*(X1+Y1/4)+RC*Z1/2
X(1,1)=RC*X1/NM(1)
X(3,1)=(1-RC)*(X1+Y1/4)/NM(1)
X(4,1)=RC*Y1/2/NM(1)
X(6,1)=((X1+Y1/4)*3.76+RC*Z1/2)/NM(1)
A1=2*X(1,1)+2*X(3,1)+2*X(4,1)
B1=X(1,1)
C1=2*X(4,1)
D1=2*X(6,1)
IF(RC.EQ.1.) GOTO 20
GOTO 30
M2=1
GOTO 40
DO 50 M=1,100
M2=M+1
X(2,M2)=PK(1)*X(1,M)*(X(3,M)**(-0.5))*(P**(-0.5))
X(5,M2)=PK(2)*X(4,M)*(X(3,M)**(-0.5))*(P**(-0.5))
X(9,M2)=(PK(3)*X(4,M)*(X(3,M)**(0.5))/(P**0.5))**0.5
X(10,M2)=PK(4)*(X(6,M)**0.5)*(X(3,M)**0.5)
X(7,M2)=PK(5)*(X(3,M)**0.5)/(P**0.5)
X(8,M2)=PK(6)*(X(4,M)**0.5)*(X(3,M)**(-0.25))/P
A1=2*(X1+Y1/4)/NM(M)-X(2,M2)-X(7,M2)-X(9,M2)-X(10,M2)
B1=RC*X1/NM(M)-X(2,M2)
C1=RC*Y1/NM(M)-2*X(5,M2)-X(8,M2)-X(9,M2)
X(1,M2)=B1
X(4,M2)=C1/2
X(3,M2)=A1/2-B1-C1/4

```

```

X(6,M2)=1.-X(1,M2)-X(2,M2)-X(3,M2)-
1X(4,M2)-X(5,M2)-X(7,M2)-X(8,M2)-X(9,M2)-X(10,M2)
D1=2*X(6,M2)
NM(M2)=(RC*Z1+2*3.76*(X1+Y1/4))/(D1+X(10,M2))
DO 60 I=1,10
IF (ABS(X(I,M2)-X(I,M)).LE.1E-06) GOTO 60
GOTO 50
CONTINUE
IF (ABS(NM(M2)-NM(M)).LE.1E-06) GOTO 40
CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROUTINE CALCUL

```

PRINT*, '1'
PRINT*, CHAR(27), '[2J'
PRINT*, char(27), '[5m'
PRINT*, CHAR(27), '#3*****'
PRINT*, CHAR(27), '#4*****'
PRINT*, char(27), '#3*          ESSENAW RANI NAHSEB          *'
PRINT*, char(27), '#4*          ESSENAW RANI NAHSEB          *'
PRINT*, char(27), '#3*          PATIENTEZ!          *'
PRINT*, char(27), '#4*          PATIENTEZ!          *'
PRINT*, CHAR(27), '#3*****'
PRINT*, CHAR(27), '#4*****'
WRITE(*,1)
FORMAT(///)
PRINT*, char(27), '[0m'
RETURN
END

```

SUBROUTINE FIN

```

PRINT*, '1'
PRINT*, CHAR(27), '[2J'
PRINT*, char(27), '[5m'
PRINT*, CHAR(27), '#3*****'
PRINT*, CHAR(27), '#4*****'
PRINT*, char(27), '#3*          RANI KEMMELT. MOUQEL          *'
PRINT*, char(27), '#4*          RANI KEMMELT. MOUQEL          *'
PRINT*, CHAR(27), '#3*****'
PRINT*, CHAR(27), '#4*****'
PRINT*, CHAR(27), '[0m'
RETURN
END

```

