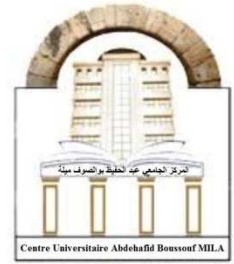




République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
**Centre Universitaire Abdel Hafid Boussouf**  
**Mila**



# **Support de Cours**

## **Matière : COMBUSTION**

### **Chapitre II : THERMOCHIMIE**

**Filière : Génie Mécanique**  
**Spécialité : Energétique**  
**Master1**

*Enseignante :*

*Dr : ZEGHBID Ilhem*



*Année universitaire 2019-202*

## CHAPITRE II THERMOCHIMIE

### II.1 Température adiabatique de la flamme

Nous définissons deux températures de flamme adiabatique : une pour la combustion à pression constante et une pour le volume constant.

#### II.1.1 Température adiabatique de la flamme à pression constante

Si un mélange air-combustible brûle de manière adiabatique à pression constante, l'enthalpie standard des réactifs à l'état initial (par exemple ;  $T=298\text{K}$ ,  $P=1\text{atm}$ ) égal l'enthalpie standard des produits à l'état final ( $T=T_{\text{ad}}$ ,  $P=1\text{atm}$ ).

$$H_{\text{réac}}(T_i, P) = H_{\text{prod}}(T_{\text{ad}}, P) \quad \text{II.1}$$

Ou, de manière équivalente, par masse de mélange,

$$h_{\text{réac}}(T_i, P) = h_{\text{prod}}(T_{\text{ad}}, P) \quad \text{II.2}$$

Cette définition est illustrée graphiquement à la Figure 1, pour évaluer la température adiabatique à pression constante, il faut connaître la composition des produits de la combustion, comme le montre le tableau 1 (chapitre I) et le tableau B1 de l'annexe B, les températures adiabatiques sont typiquement plusieurs milliers de Kelvins.

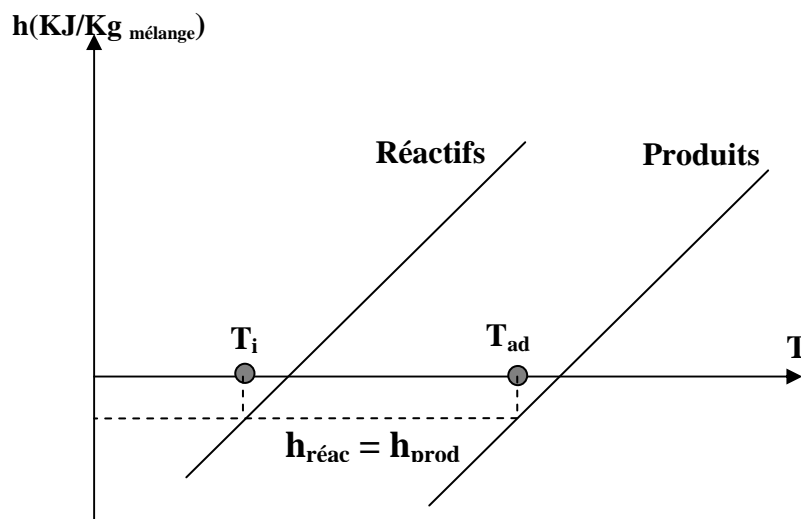


Figure 1 : Illustration de la température adiabatique de la flamme à pression constante dans  $(h, T)$

### II.1.1 Température adiabatique de la flamme à volume constant

Examinons maintenant la température adiabatique de la flamme à volume constant. La première loi de la thermodynamique donne :

$$U_{\text{réac}}(T_{\text{ini}}, P_{\text{ini}}) = U_{\text{prod}}(T_{\text{ad}}, P_f) \quad \text{II.3}$$

Où : U est l'énergie interne du mélange, sauf que l'énergie interne remplace l'enthalpie. Comme la plupart des calculs des propriétés thermodynamique fournissent des valeurs pour H(h) plutôt que U(u).

L'équation II.3 peut être réorganisée comme suit :

$$H_{\text{réac}} - H_{\text{prod}} - V(P_{\text{ini}} - P_f) = 0 \quad \text{II.4}$$

Nous pouvons appliquer la loi des gaz parfait pour éliminer les termes PV :

$$P_{\text{ini}} \cdot V = \sum_{\text{réac}} N_i \cdot R_u \cdot T_{\text{ini}} = N_{\text{réac}} \cdot R_u \cdot T_{\text{ini}}$$

$$P_f \cdot V = \sum_{\text{prod}} N_i \cdot R_u \cdot T_{\text{ad}} = N_{\text{prod}} \cdot R_u \cdot T_{\text{ad}}$$

$$\text{Où: } H_{\text{réac}} - H_{\text{prod}} - R_u(N_{\text{réac}} T_{\text{ini}} - N_{\text{prod}} T_{\text{ad}}) = 0 \quad \text{II.5}$$

Une forme alternative de l'équation (II.5), sur une base de la masse de mélange, peut être obtenue en divisant l'équation (II.5) par la masse du mélange  $m_{\text{mélange}}$  :

$$\frac{m_{\text{mélange}}}{N_{\text{réac}}} = M m_{\text{mélange}}, \quad \frac{m_{\text{mélange}}}{N_{\text{prod}}} = M m_{\text{prod}}$$

On obtient aussi :

$$h_{\text{réac}} - h_{\text{prod}} - R_u \left( \frac{T_{\text{ini}}}{M m_{\text{réac}}} - \frac{T_{\text{ad}}}{M m_{\text{prod}}} \right) = 0 \quad \text{II.6}$$

### II.2 Equilibre chimique et constante d'équilibre (Kp)

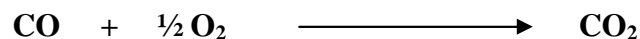
Dans les processus de combustion à haute température, les produits de combustion ne constituent pas un simple mélange de produits idéaux, comme il a été utilisé pour déterminer la stœchiométrie (voir Eq. I.11). les espèces principales produisent des espèces mineurs est effectivement présent dans assez grande quantités, par exemple ; les produits de combustion pour brûler un hydrocarbure avec de l'air sont CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. La réaction de ces espèces avant la dissociation, on trouve les espèces suivantes : H<sub>2</sub>, OH, CO, H, O, N, NO. Donc le problème c'est comment calculer les fractions molaires de toutes les espèces du produit à une

température et pression donnée, sous réserve de la nécessité de conserver le nombre de mol de chacun des éléments présent dans le mélange initial. Il existe plusieurs façons d'approcher le calcul de la composition à l'équilibre. Parmi ces approches, nous concentrons sur la constante d'équilibre. Dans l'application des gaz parfaits.

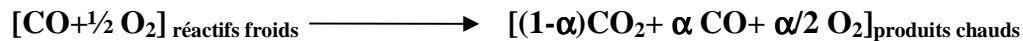
### II.2.1 Considération de la 2<sup>ème</sup> loi de la thermodynamique

Le concept d'équilibre chimique trouve ces racines dans le 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique. Prenons un réacteur adiabatique à volume constant dans lequel une masse fixe de réactifs forme des produits. Au fur et à mesure que les réactions se déroulent, la température et la pression augmentent tout que l'état d'équilibre final n'est pas atteint (température, pression et composition) n'est pas régie uniquement par la 1<sup>ère</sup> loi de la thermodynamique, mais nécessite d'invoquer la deuxième loi.

Considérons la réaction de combustion suivante :



Si la température finale est suffisamment élevée, le CO<sub>2</sub> se dissociera. En supposant que les produits ne contiennent que du CO<sub>2</sub>, du CO et d'O<sub>2</sub>.



Où  $\alpha$  est la fraction du CO<sub>2</sub> dissocié, nous pouvons calculer la température de la flamme adiabatique en fonction de la fraction de dissociation  $\alpha$ , en utilisant l'Eq.(II.4).

Par exemple  $\alpha=1$ , aucune chaleur n'est dégagée et la température, la pression et la composition du mélange restent inchangées ; tandis que avec  $\alpha=0$ , la quantité maximale de chaleur dégagée se produit et la température et la pression serait les plus élevées possibles permises par la 1<sup>ère</sup> loi de la thermodynamique.

L'entropie du mélange de produits peut être calculée en additionnant les entropies des espèces du produit ;

$$S_{\text{mélange}}(T_f, P) = \sum_{i=1}^3 N_i \bar{S}_i(T_f, P_i) = (1 - \alpha) \cdot \bar{S}_{\text{CO}_2} + \alpha \cdot \bar{S}_{\text{CO}} + \frac{\alpha}{2} \bar{S}_{\text{O}_2} \quad \text{II.7}$$

Où  $N_i$  : est le nombre de moles de l'espèce  $i$  dans le mélange.

Les entropies des espèces individuelles sont obtenues à partir de :

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_f} \bar{c}_{p_i} \frac{dT}{T} - R_u \ln \frac{P_i}{P_0} \quad \text{II.8}$$

Où  $P_i$  : c'est la pression partielle de chaque espèce.

D'après la 2<sup>ème</sup> loi de la thermodynamique, le changement d'entropie interne au système :

$$dS \geq 0 \quad \text{II.9}$$

Une fois l'entropie maximale atteinte, aucun autre changement de composition n'est autorisé.

La condition d'équilibre peut être écrite :

$$(dS)_{U,V,m} = 0 \quad \text{II.10}$$

En résumé, si l'on fixe l'énergie interne, le volume et la masse d'un système isolé, l'application de l'équation (II.9) (2<sup>ème</sup> loi), l'équation (II.3) (1<sup>ère</sup> loi), et l'équation d'état ( $PV=nRT$ , ou  $P=\rho RT$ ) (équation d'état) définit la température, la pression et la composition chimique à l'équilibre.

### II.2.2 Fonction de Gibbs

L'application de la 2<sup>ème</sup> loi de la thermodynamique dans l'utilisation d'un système isolé de masse et de volume fixe, ne sont pas particulièrement utiles pour la plupart des problèmes impliquant un équilibre chimique. Par exemple, il est souvent nécessaire de calculer la composition d'un mélange à une température, une pression et une stœchiométrie données.

Pour ce problème, l'énergie libre de Gibbs  $G$ , remplace l'entropie en tant que propriété thermodynamique importante.

$$G \equiv H - TS \quad \text{II.11}$$

La 2<sup>ème</sup> loi peut alors être exprimée comme :

$$(dG)_{T,P,m} \leq 0 \quad \text{II.12}$$

La fonction de Gibbs atteint un minimum en équilibre, contrairement au maximum de l'entropie observé dans le cas de l'énergie fixée et du volume déterminé.

Donc, A l'équilibre :

$$(dG)_{T,P,m} = 0$$

Pour un mélange de gaz parfait ; la fonction de Gibbs pour cette espèce est donnée par :

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_i}{P_0} \right) \quad \text{II.13}$$

Où  $\bar{g}_{i,T}^\circ$  est la fonction de Gibbs de l'espèce pure à la pression à l'état de référence. ( $P_i = P^\circ$ ).

$P_i$  la pression partielle. La pression à l'état standard (de référence), par convention  $P^\circ = 1\text{atm}$ .

Une fonction de Gibbs de formation,  $\bar{g}_{f,i}^\circ$  est fréquemment employée :

$$\bar{g}_{f,i}^\circ(T) \equiv \bar{g}_i^\circ(T) - \sum_j \text{élément } \nu_j' \bar{g}_j^\circ(T) \quad \text{II.14}$$

Où  $\nu_j'$  est le coefficient stœchiométrique des éléments requis pour former une mole. Par exemple, les coefficients sont  $\nu_{O_2}' = \frac{1}{2}$  et  $\nu_C' = 1$  pour former 1 mole de CO à partir d'O<sub>2</sub> et C, respectivement.

Comme pour les enthalpies, les fonctions de Gibbs de formation des éléments naturels sont nulles à l'état de référence. L'annexe A présente de la fonction de Gibbs de formation  $\bar{g}_{f,i}^\circ(T)$  sur une plage de température pour des espèces sélectionnées.

La fonction de Gibbs pour un mélange de gaz parfait peut être exprimée :

$$G_{\text{mélange}} = \sum N_i \bar{g}_{i,T} = \sum N_i \left[ \bar{g}_{i,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right) \right] \quad \text{II.15}$$

Où  $N_i$  est le nombre de moles des espèces pour une température et une pression fixe, la condition d'équilibre devient :

$$dG_{\text{mélange}} = 0 \quad \text{II.16}$$

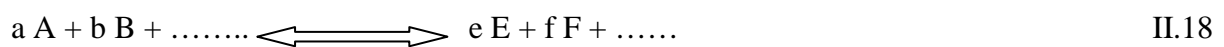
Où :

$$\sum dN_i \left[ \bar{g}_{i,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right) \right] = \sum N_i d \left[ \bar{g}_{i,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right) \right] = 0 \quad \text{II.17}$$

Le second terme de l'équation (II.17) égal à zéro, car  $[d(\ln P_i) = \frac{dP_i}{P}]$  et  $[\sum dP_i = 0]$ , par ce que la pression totale est constante.

$$dG_{\text{mélange}} = 0 = \sum dN_i \left[ \bar{g}_{i,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_i}{P^\circ} \right) \right]$$

Pour le système général :



L'évolution du nombre de mole de chaque espèce est directement proportionnelle à sont coefficient stœchiométrique :

$$\begin{aligned} d N_A &= - K_a \\ d N_B &= - K_b \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ d N_E &= + K_e \\ d N_F &= + K_f \\ &\cdot \end{aligned} \quad \text{II.19}$$

En substituant l'équation (II.19) dans l'équation (II.17) et en annulant la constante de proportionnalité K, on obtient :

$$-a \left[ \bar{g}_{A,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_A}{P^\circ} \right) \right] - b \left[ \bar{g}_{B,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_B}{P^\circ} \right) \right] - \dots + e \left[ \bar{g}_{E,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_E}{P^\circ} \right) \right] + f \left[ \bar{g}_{F,T}^\circ + R_u T \ln \left( \frac{P_F}{P^\circ} \right) \right] + \dots = 0 \quad \text{II.20}$$

$$-\left( e \bar{g}_{E,T}^\circ + f \bar{g}_{F,T}^\circ + \dots - a \bar{g}_{A,T}^\circ - b \bar{g}_{B,T}^\circ - \dots \right) = R_u T \ln \frac{\left( \frac{P_E}{P^\circ} \right)^e \cdot \left( \frac{P_F}{P^\circ} \right)^f \dots}{\left( \frac{P_A}{P^\circ} \right)^a \cdot \left( \frac{P_B}{P^\circ} \right)^b \dots} \quad \text{II.21}$$

Le terme entre les parenthèses à gauche de l'équation (II.21) est appelé l'état standard du changement de la fonction de Gibbs.

$$\Delta G_T^\circ = \left( e \bar{g}_{E,T}^\circ + f \bar{g}_{F,T}^\circ + \dots - a \bar{g}_{A,T}^\circ - b \bar{g}_{B,T}^\circ - \dots \right) \quad \text{II.22.a}$$

$$\Delta G_T^\circ \equiv \left( e \bar{g}_{f,E}^\circ + f \bar{g}_{f,F}^\circ + \dots - a \bar{g}_{f,A}^\circ - b \bar{g}_{f,B}^\circ - \dots \right)_T \quad \text{II.22.b}$$

L'argument de l'algorithme nature lest défini comme la constante d'équilibre  $K_p$  pour la réaction exprimée dans l'équation (II.18).

$$K_p = \frac{\left( \frac{P_E}{P^\circ} \right)^e \cdot \left( \frac{P_F}{P^\circ} \right)^f \dots}{\left( \frac{P_A}{P^\circ} \right)^a \cdot \left( \frac{P_B}{P^\circ} \right)^b \dots} \quad \text{II.23}$$

Donc l'équilibre chimique à température et pression constantes est :

$$\Delta G_T^\circ = - R_u T \ln K_p \quad \text{II.24.a}$$

$$K_p = \exp\left( - \Delta G_T^\circ / R_u T \right) \quad \text{II.24.b}$$

A partir de la définition de l'énergie libre de Gibbs G :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{II.25}$$

Donc :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{R_u T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\circ}{R_u}} \quad \text{II.26}$$

Pour que  $K_p > 1$ , ce qui favorise les produits, le changement d'enthalpie pour la réaction  $\Delta H^\circ$ , doit être négative, c'est-à-dire que la réaction est exothermique et que l'énergie du système est réduite. En outre, des changements positifs dans l'entropie, qui indique un plus grand désordre moléculaire, conduisent à des valeurs de  $K_p > 1$ .

### II.3 Cinétique de la combustion et vitesse de réaction (taux de réaction)

La thermodynamique donne des informations sur l'état stationnaire de la combustion, la cinétique chimique décrit l'état transitoire du système durant le procédé de combustion.

Particulièrement, l'information la plus importante est :

- Le taux avec lequel les espèces sont produites ou consommées.
- Le taux auquel la chaleur de la réaction est dégagée.

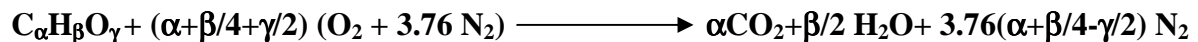
La chimie de la combustion a deux caractéristiques importantes par rapport aux autres systèmes chimiques :

- Le taux de réaction de la combustion, sont fortement sensible à la température.
- Une grande quantité de chaleur est dégagée au cours de la réaction chimique.

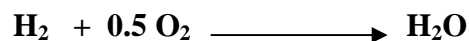
La cinétique chimique est la science des taux de réaction chimiques.

#### II.3.1 Nature de la chimie de combustion

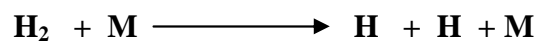
La réaction chimique de la combustion d'un hydrocarbure  $C_\alpha H_\beta O_\gamma$  peut être décrite une relation globale stœchiométrique :



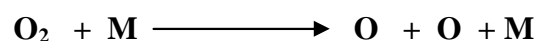
Réellement, il est très rare que la cinétique chimique se déroule par une telle réaction. Un des simples systèmes de combustion, l'hydrogène avec l'oxygène, la réaction stœchiométrique est :



La réaction chimique ne commence par  $H_2$  et  $O_2$ , en réalité  $H_2$  et  $O_2$  ne réagissent jamais ensemble. L'initiation de cette réaction se fait par :



Où :



Ces réactions élémentaires permettent de générer des molécules instables et fortement réactives (ici H et O) dites « radicaux » qui réagissent avec  $H_2$  et  $O_2$ .



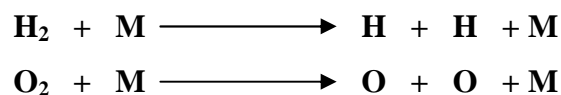
La notation « M » désigne toutes les molécules qui entrent en collision avec H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, on les nomme les molécules « troisième corps » ces dernières servent de porteur d'énergie. La combustion de l'hydrogène nécessite plusieurs « réactions élémentaires ».

En générale, il y a quatre types de réactions élémentaires qui sont importantes dans la combustion :

- Chaîne d'initiation,
- Chaîne de branchement,
- Chaîne terminaison ou recombinaison,
- Chaîne de propagation,

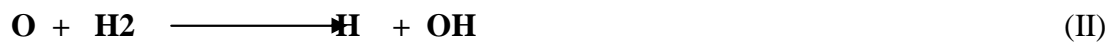
### II.3.2 Réactions élémentaires

**a. Chaîne d'initiation :** l'initiation de la combustion se fait à travers des réactions telles que :



Ici "M" est le troisième corps avec suffisamment d'énergie pour rompre la liaison H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

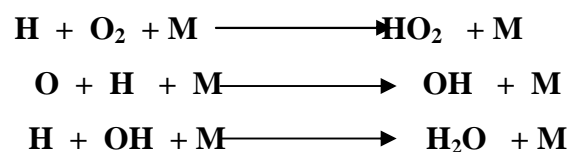
**b. Chaîne de branchement :** par exemple, les réactions



Produisent deux radicaux du côté des produits (OH et O dans (I) et dans (II)) et consomment un radical sur le côté réactifs (H dans (I) et O dans (II)). Le gain d'un radical significatif car il augmente le nombre des radicaux et mène à la nature explosive de la combustion.

**c. Chaîne de terminaison ou recombinaison**

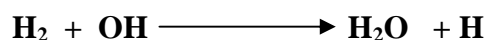
Lorsqu'il y a suffisamment de radicaux ou de troisième corps, les réactions peuvent réagir entre eux pour se recombiner et former des espèces stables, les étapes de recombinaison sont dites aussi de terminaison, soient par exemple :



Elles diminuent le nombre des radicaux en moitié.

#### d. Chaîne de propagation

Ce sont les chaînes où le nombre de radicaux reste inchangé, différents radicaux peuvent apparaître dans les réactifs et produits, mais le nombre total des radicaux dans les réactifs et produits reste inchangé, par exemple, la réaction a une étape suivante :



Cette réaction consomme 1 mole du radical OH et produit 1 mole du radical H.

### II.3.3 Taux de réactions élémentaires

#### II.3.3.1 Taux de réaction direct et constante du taux de réaction

L'expression chimique d'une réaction élémentaire peut être décrite par la forme générale :



Avec a, b et c sont les coefficients stœchiométriques. Le taux de l'avancement de la réaction élémentaire est exprimée par la relation empirique dite loi d'action de la masse :

$$\dot{Q} = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \quad \text{II.27}$$

[A]: la concentration molaire de l'espèce A (nombre de moles/volume).

La relation (II.27) veut dire que ce taux d'avancement est proportionnel à la concentration des réactifs.

k : constante de proportionnalité, elle est de la forme :

$$k = A_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R_u T}\right) = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right) \quad \text{II.28}$$

$A_0$ : Facteur de pré-exponentiel (qui peut être fonction de la température  $A_0 = B T^a$ ),

$E_a$ : L'énergie d'activation

$R_u$ : Constant universelle des gaz

- Le rapport  $\left(\frac{E_a}{R_u T}\right)$  à l'unité de la température, il est noté par la température d'activation  $T_a$ .
- Le facteur pré-exponentiel ( $A_0$ ) exprime la fréquence de collision des molécules des réactifs.
- L'énergie d'activation, ( $E_a$ ) peut être comme la barrière d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons chimiques.
- Le terme exponentiel  $\exp\left(\frac{-T_a}{T}\right)$  peut être interprété comme la probabilité d'une collision qui donne des produits.

- La réaction est dite d'ordre a par rapport au réactif A est d'ordre b par rapport à B, sous ordre global est  $m = a + b$ .
- Si on choisit le  $\text{cm}^3$  pour unité de volume, les unités de la constante k sont :

$$\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}\right)^m} = \text{mole}^{1-m} \cdot \text{cm}^{3m-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans la cinétique de la combustion, on a toujours des réactions avec des énergies d'activation élevées de telle façon que les taux de réactions sont très sensibles aux températures. Les réactions de recombinaison ont des énergies d'activation très petites ou nulles, ces réaction est exprimé par :

$$\dot{Q} = A_0 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T}\right) \quad \text{II.29}$$

Le taux de consommation du réactif A est exprimé par :

$$\frac{d[A]}{dt} = \bar{r}_A = -a \cdot \dot{Q} \quad \text{II.30}$$

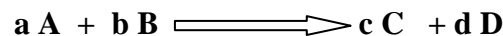
Ceux de B, C et D par :

$$\frac{d[B]}{dt} = \bar{r}_B = -b \cdot \dot{Q}, \quad \frac{d[C]}{dt} = \bar{r}_C = c \cdot \dot{Q} \quad \text{et} \quad \frac{d[D]}{dt} = \bar{r}_D = d \cdot \dot{Q}$$

Le signe positif dans C et D signifie une production.

### II.3.3.2 Constante d'équilibre

La procédure peut être généralisée pour les réactions réversibles :



Si on note par  $K_f$  la constante du taux de réaction direct et  $K_b$  celui indirect, le taux net d'avancement s'écrit :

$$\dot{Q} = K_f \cdot [A]^a \cdot [B]^b - K_b \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad \text{II.31}$$

A l'équilibre chimique, les taux de réaction direct et indirect sont égaux :

$$\dot{Q} = K_f \cdot [A]_{\text{eq}}^a \cdot [B]_{\text{eq}}^b - K_b \cdot [C]_{\text{eq}}^c \cdot [D]_{\text{eq}}^d = 0 \quad \text{II.32}$$

On note le rapport  $K_C = \frac{K_f}{K_b}$ , la constante d'équilibre basée sur les concentrations.

$K_C$  peut être déterminée par les propriétés thermodynamiques de la réaction :

$$K_C = \frac{K_f}{K_b} = \frac{[C]_{\text{eq}}^c \cdot [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a \cdot [B]_{\text{eq}}^b} = K_P(T) \cdot \left( \frac{R_u T}{101.3 \text{ kPa}} \right)^{a+b-c-d} \quad \text{II.33}$$

Avec :

$$K_P(T) = \exp \left\{ \frac{a \bar{g}_A^\circ + b \bar{g}_B^\circ - c \bar{g}_C^\circ - d \bar{g}_D^\circ}{R_u T} \right\}$$

Avec  $\bar{g}_i^\circ$  est l'énergie libre de Gibbs du constituant  $i$ .