



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF d'Oran
Faculté de Génie Mécanique
Département de Génie Maritime

1^{er} Année Master
Option : Gestion des Systèmes de Propulsion

Polycopie de cours

Thermodynamique de la Combustion



Préparé par :

Dr. DJERMOUNI Mohamed

Année Universitaire : 2018-2019



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF d'Oran
Faculté de Génie Mécanique
Département de Génie Maritime

1^{er} Année Master
Option : Gestion des Systèmes de Propulsion

Polycopie de cours

Thermodynamique de la Combustion



Préparé par :

Dr. DJERMOUNI Mohamed

Année Universitaire : 2018-2019

Avant-propos

L'homme préhistorique commençait à utiliser des outils très simples dans sa vie quotidienne. Les fémurs des grands animaux et branches d'arbres servaient comme armes pour lui défendre et de chasser pour survivre. Ensuite, il apprenait à exploiter les pierres en les transformant en outils tranchants capable d'être utilisés en guise d'armes.

Pris par la magie du feu quand il l'a vu pour la première fois (suite à un éclair par exemple), l'homme voulait la maîtriser. Petit à petit, il acquerrait la compétence d'allumer et de maintenir son feu dans sa grotte. Cette découverte transformait l'homme préhistorique en un premier chimiste qui inventait des méthodes pour combiner le bois et d'autres combustibles avec l'air pour produire de la chaleur et de lumière.

Plusieurs milléniums plus tard, les pratiques de l'homme préhistorique (relatives à l'énergie du feu) cristallisaient en donnant naissance à une science bien établie. Le développement de la thermodynamique représente un épisode très passionnant dans l'histoire des sciences. Cette branche, conjointement avec l'électromagnétique, marquent la fin du 19^{ème} siècle et le début du 20^{ème}. De plus, la thermodynamique est gardée une place prestigieuse dans les programmes d'enseignements dans l'ingénierie de différentes spécialités. Cependant, chaque groupe (spécialité) se servait uniquement de ce qu'il trouvait utile dans son domaine en négligeant le reste, c'est pourquoi la thermodynamique peut être qualifiée comme un esclave susceptible aux mutilations.

Dans 21^{ème} siècle, l'ingénierie thermodynamique joue un rôle central dans le développement des méthodes d'utilisation des énergies tout en mitigant ces conséquences relatives à pollutions de ses différentes formes ainsi que le réchauffement planétaire.

Le présent cours vise à familiariser les étudiants de la première année master génie maritime à la base théorique (thermodynamique) de la combustion après avoir eu une initiation lors de l'année précédent (L3). A cet effet, le cours offre une analyse de la

combustion en vue de la première, deuxième et troisième loi de la thermodynamique (système fermé et volume de contrôle). Le cours est renforcé par des exemples pratiques de différents degrés de difficulté, qui permettent aux étudiants de vérifier leur compréhension et de consolider leur connaissance dans la matière. De plus, afin de satisfaire la curiosité des étudiants, une liste exhaustive de références a été fournie à la fin du cours. Cette dernière offre l'occasion d'acquérir des connaissances encore plus approfondies sur certains aspects de l'ingénierie thermodynamique en général et de la combustion.

Sommaire

Avant-Propos Sommaire

I.	Historique	1
I.	Rappels sur les Concepts Fondamentaux de la Thermodynamique	2
II.1	Système.....	2
II.2	Équilibre thermodynamique	3
II.3	Transformations réversibles et transformation irréversible	5
II.	La Combustion	8
III.1	Définition.....	8
III.2	Classification des hydrocarbures	9
III.3	Stœchiométrie de la combustion	12
III.4	Analyse inverse de la combustion	14
III.	La Première Loi de la Thermodynamique et la Combustion.....	17
IV.1	Bilan énergétique d'un système réactif fermé.....	18
IV.2	Bilan énergétique d'un volume de contrôle	19
IV.3	Enthalpie de formation.....	20
IV.4	Enthalpie de réaction.....	21
IV.5	Pouvoir calorifique.....	22
IV.6	Combustion adiabatique.....	23
IV.7	Dissociation & équilibre chimique.....	27
IV.8	Concentration des réactifs & produits de la combustion.....	29
IV.	La Deuxième Loi de la Thermodynamique	31
V.1	L'Entropie et la combustion	31
V.2	Cycle de Carnot et définition de l'entropie	31
V.3	Entropie d'une substance.....	35
V.4	Changement d'entropie d'un gaz parfait	36
V.5	Évaluation de l'entropie d'un système réactif	37
V.6	Bilan entropique sur un système fermé	38
V.7	Bilan entropique sur un volume de contrôle.....	40

Nomenclature

Symbole	Désignation
C_v	Chaleur spécifique à volume constant, kJ/kg K
C_p	Chaleur spécifique à pression constante, kJ/kg K
H	Enthalpie absolue, kJ
h	Enthalpie spécifique, kJ/kg
M_{vp}	Nombre molaire, kg/s
P	Puissance, kW
p	Pression, bar
\dot{Q}	Quantité de chaleur par unité de temps, kW
R	Constante du gaz, kJ/kg K
s	Entropie spécifique, kJ/kg K
T	Température absolue, K
U	Energie interne, kJ
v	volume spécifique, m^3/kg
W	Travail, kJ
Symboles grecs	
η	Rendement, %
Φ	Taux d'équivalence

Liste des Figures

Figure 1. Equilibres thermodynamiques : a) Equilibre thermique, b) Equilibre mécanique, c) Equilibre de phase, d) Equilibre chimique.	4
Figure 2. Etats d'un gaz contenu dans un cylindre lors d'une détente	5
Figure 3. Processus Réversibles : a) Pendule sans friction (dans le vide) , b) Compression quasistatique.....	6
Figure 4. Exemple des processus quasistatiques (réversibles) : a) détente ; b) compression	7
Figure 5. Colonne de distillation du pétrole	9
Figure 6. Schéma descriptif d'un volume de contrôle (ici je dois mettre le signe	19
Figure 7. L'influence du taux d'équivalence sur la concentration des produits de la combustion de isooctane (C ₈ H ₁₈) à p=30atm et T= : a)1750 K ; b) 2250 K, c) 2750 K	29
Figure 8. Diagrammes du cycle de Carnot : a) Diagramme (pv), diagramme (Ts).....	33
Figure 9. Cycle divisé en n cycle de Carnot	34
Figure 10. Cycle irréversible.....	35

Liste des Tableaux

Tableau 1. Enthalpie de formation des substances chimiques usuelles.....	21
Tableau 2. Les données de calcul du cycle Diesel mixte (Douvertzides, 2016 & Heywood, 1988).	30

I. Historique

Le mot “thermodynamique” provient des mots grecs : *Therme* (chaleur) + *Dynamis* (puissance, force) où la combinaison désigne la force (ou puissance) de la chaleur. La thermodynamique est une science qui étudie les processus qui impliquent des transformations d'énergie. La thermodynamique classique (d'équilibre) est une extension naturelle de la mécanique newtonienne. Cette dernière s'intéresse à étudier le mouvement des systèmes idéaux représentés par des points matériels et des solides rigides. Par contre, la thermodynamique a ramené avec elle deux nouvelles propriétés : la chaleur et la température dont elles constituent son fondement.

Les premières étapes de cette nouvelle branche de science se sont apparues dans les travaux du français *Jean Baptiste Joseph Fourier* (1768-1830), notamment sa publication de 1822 intitulée « *Théorie analytique de la chaleur* ». Une autre grande étape a été franchie par un autre français du nom de *Sadi Carnot* (1796-1832). Pris par la magie de la merveille d'ingénierie qui a déclenché la révolution industrielle en Angleterre, il s'agit bien évidemment de la machine à vapeur, notre homme a publié son mémoire « *Réflexions sur la force motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* » deux ans plus tard que son concitoyen *Fourrier*. Par analogie à la chute d'eau d'une hauteur, *Sadi* a découvert que pour augmenter le rendement d'une machine thermique, il faut augmenter la différence entre la température de la source chaude et la température de la source froide. Une autre poussée, maintenant arrivée d'un pays antagoniste, l'Angleterre, par l'expérimentaliste *James Prescott Joule* (1818-1889). En fait, historiquement parlant, la découverte du premier principe de la thermodynamique a été faite par trois scientifiques ; l'allemand *Robbert Jullius Mayer* (1814-1878), *James Prescott Joule* (1818-1889) et l'autre allemand *Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz* (1821-1894) qui ont travaillé indépendamment sur le même sujet avec une priorité pour le premier. Contrairement à ce qui a été connu par la théorie qui stipule que la chaleur est une sorte d'une substance sans poids « *calorie* » proposée par le père de la chimie moderne *Antoine Lavoisier* (1743-1794) en 1789, et réfuté par la suite par *Bendjamin Thompson (Comte Rumford)*, 1753-1814), *Joule* a constaté que la chaleur et le travail sont deux formes de la même entité « *Énergie* » qui porte l'unité de

Joule. Cette découverte n'aurait pas pu voir la lumière sans le support et la soutenance du prodige écossais *William Thomson* (1824-1907) connu par le nom de « *Lord Kelvin* » qui a cru aux travaux de *Joule* et les a ramenés par la suite dans les cercles scientifiques du haut niveau. En outre, *Kelvin* a accompagné les développements de la thermodynamique environ un demi-siècle où il a été le premier ou parmi les premiers à interpréter et appliquer les nouveaux concepts de la thermodynamique. Il a aussi proposé l'échelle de la température absolue qui porte son nom. En outre, il a énoncé l'un des plus controversés principes de la science moderne : la deuxième loi de la thermodynamique. La place suivante est réservée à un académicien du premier rang. Il s'agit de l'allemand *Rudolf Emmanuel Clausius* (1822-1888). En bref, *Clausius* était le premier à introduire les mots « *Energie Interne* » et « *Entropie* » dans le jargon de la thermodynamique. De plus, il a reformulé l'énoncé de la deuxième loi de la thermodynamique de *Kelvin*.

La thermodynamique peut être divisée en trois grandes catégories :

1. *Générale (Thermodynamique Physique)* : elle traite les principes théoriques de la thermodynamique, ses lois et leur application particulièrement aux phénomènes physiques (électriques, magnétiques...).
2. *Technique* : elle traite les lois fondamentales appliquées aux processus de transformation mutuelle de la chaleur et du travail (moteurs thermiques, production du froid).
3. *Chimique* : elle étudie les différentes transformations chimiques et physicochimiques, c'est-à-dire les processus dans lesquels la structure où la composition chimique varie.

I. Rappels sur les Concepts Fondamentaux de la Thermodynamique

II.1 Système

Le système est le domaine (corps ou ensemble de corps) de masse déterminée occupant un espace et délimité par une *frontière* réelle ou fictive. La partie qui n'appartient pas au système est appelée *milieu extérieur*. On distingue trois types de systèmes :

- ***Système thermodynamique ouvert*** : la quantité de matière ainsi que l'énergie (chaleur, travail) changent au cours du processus étudié (peut-être je vais inclure le volume de contrôle comme un cas spécial des systèmes ouverts).
- ***Système thermodynamique fermé*** : Un système est dit fermé lorsque ces frontières bloquent tout transfert de matière avec le milieu extérieur, toutefois, elles sont perméable aux transferts d'énergie.
- ***Système thermodynamique isolé*** : Il n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur, c'est-à-dire il n'existe aucune relation entre les phénomènes qui se produisent au sein du système et ceux qui se produisent à l'extérieur.

Pour qu'un système soit décrit et son comportement soit anticipé il faut connaître ses propriétés (*variables d'état*) et comment ces propriétés sont reliées. ***Une propriété*** est une caractéristique macroscopique mesurable à un temps défini sans savoir l'historique du système.

Alors, quelles sont les *propriétés fondamentales* constituant l'état macroscopique ?

Elles sont : le volume occupé par le système, sa masse, sa position dans l'espace et dans le temps (et donc sa vitesse), et sa température.

II.2 Équilibre thermodynamique

Un système est dit en *état d'équilibre* lorsqu'aucune modification ne se produit à son intérieur s'il est isolé de son milieu extérieur. En d'autres mots, un système est en équilibre thermodynamique s'il satisfait les quatre types d'équilibres suivants :

- Équilibre thermique*** : si la température est la même dans tout le système, c'est-à-dire le gradient de température est nul (Figure 1.a).
- Équilibre mécanique*** : relatif à la pression, il implique que la pression reste inchangée avec le temps dans tout le système (qui reste isolé) en négligeant la variation de la pression sous l'effet de la gravité (élévation) (Figure 1.b).

c) **Équilibre de phase** : dans le cas, ils existent deux phases dans le système considéré. On dit que le système est en état d'équilibre de phase, si la masse de la substance de chaque phase reste inchangée avec le temps (Figure 1.c).

d) **Équilibre chimique** : celui-là impose que la composition chimique ne change pas avec le temps, ou bien aucune réaction chimique ne pourra avoir lieu (Figure 1.d).

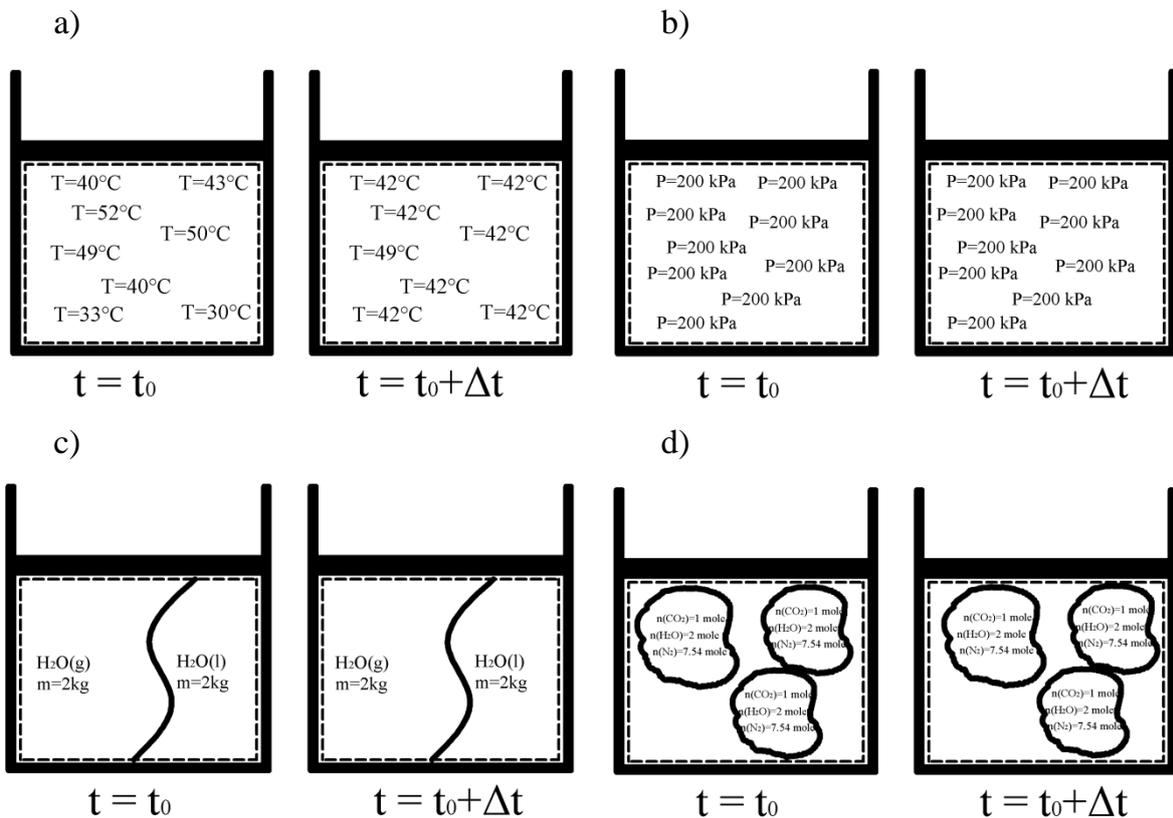


Figure 1. Équilibres thermodynamiques : a) Équilibre thermique, b) Équilibre mécanique, c) Équilibre de phase, d) Équilibre chimique.

Pour un **état thermodynamique** donné, toutes les propriétés du système ont une valeur fixe, tout changement de ses propriétés implique un changement d'état (transformation d'un état 1 à un état 2) en réalisant un **processus** (Figure 2). Un processus est dit stationnaire si ses propriétés ne changent pas avec le temps. Dans le cas d'une succession de processus qui commencent et se terminent par le même état, cette évolution décrit un cycle.

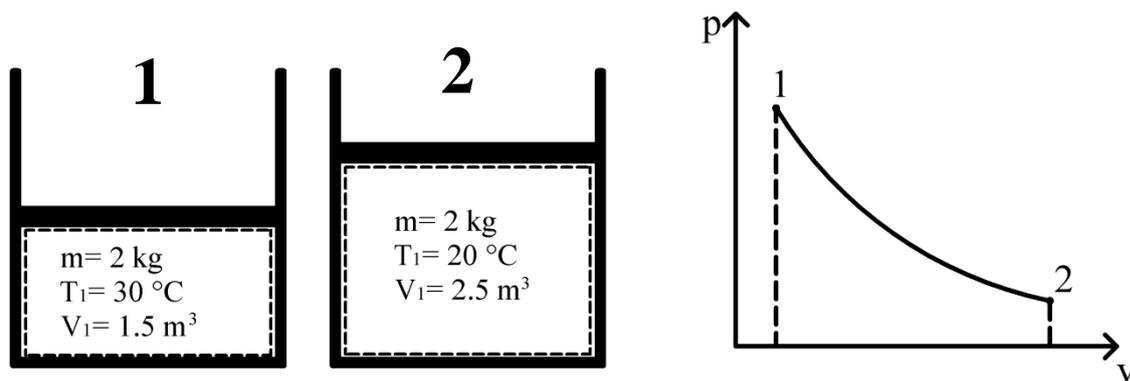


Figure 2. États d'un gaz contenu dans un cylindre lors d'une détente

II.3 Transformations réversibles et transformation irréversible

Quand un système évolue en fonction du temps, nous disons que la transformation est réversible lorsque, à chaque instant de son évolution, l'état momentané du système peut être défini par des valeurs bien déterminées, des variables macroscopiques possédant des valeurs sensiblement uniformes en tous les points d'une phase homogène et lorsque ces valeurs restent infiniment voisines des valeurs qui correspondent à un état d'équilibre.

Une transformation est dite réversible, si en inversant le processus, l'état initial du système et le milieu extérieur peut être restauré sans altérations du système et du milieu extérieur (Figure 3). Cela n'est plus possible sauf si le changement net de la chaleur et du travail entre le système et son milieu extérieur est nul.

En d'autres mots, une transformation réversible est définie comme une suite continue d'états d'équilibre très voisins (l'écart entre deux états d'équilibre est négligeable). C'est dans ces conditions que les variables d'état ont à tout instant des valeurs bien déterminées.

Une suite d'états d'équilibre ne peut constituer une transformation et il faut supposer que des actions extérieures très faibles, théoriquement aussi petites que l'on veut, provoquent le déplacement dans le sens désiré. Si l'on change le sens de ces actions, le système évolue en sens inverse et on peut ainsi revenir à l'état initial en repassant

successivement, mais dans l'ordre inverse, par tous les états antérieurs. Les quantités de chaleur et de travail échangées avec le milieu extérieur sont dans les deux sens, égales et de signes contraires, en l'absence de forces de frottement. Une telle transformation serait infiniment lente (quasi-statique). Les processus qui ne sont pas réversibles sont appelés processus *irréversibles*.

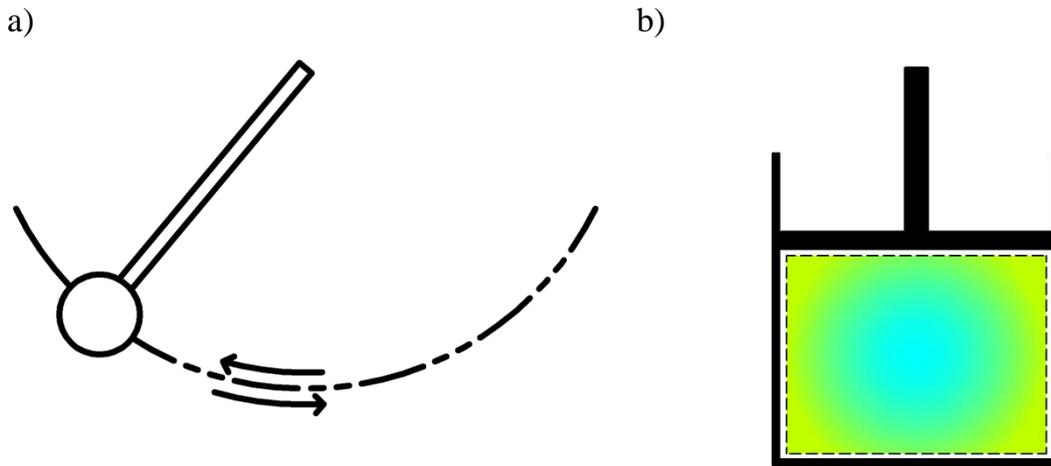


Figure 3. Processus Réversibles : a) Pendule sans friction (dans le vide) , b) Compression quasi-statique.

II.3 Transformation quasi-statique (Ex. : processus de compression et de détente)

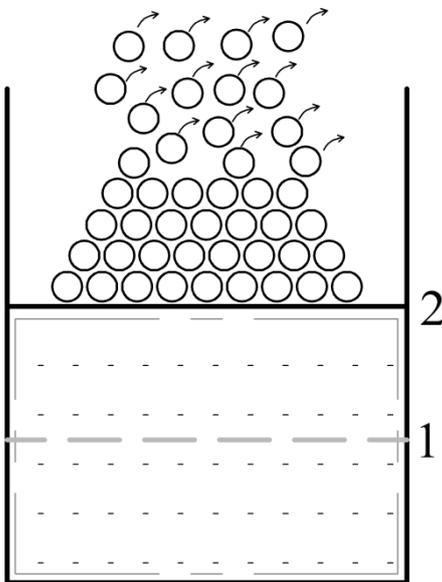
Quelques processus sont quelquefois modélisés comme des processus idéaux qui portent le nom : quasi-statiques ou bien quasi-équilibrés. Dans un tel processus, le départ d'un état d'équilibre à un autre se fait d'une manière infinitésimale. Tous les états que le système traverse sont considérés comme des états d'équilibres.

Considérons maintenant un gaz contenu dans un système cylindre-piston. Comme le montre la Figure 4, le système thermodynamique (gaz) est en état d'équilibre maintenu par la pression du gaz à l'intérieur du cylindre contre la pression engendrée par la somme des poids du piston libre de masse m_p et les petits grains de masse m_g de chaque grain. Si on tente d'enlever un grain, le volume du gaz augmente de dv tandis que la pression s'abaisse et le système encourt un changement d'état. Du fait que la masse enlevée est

négligeable, le changement d'état est considéré comme infinitésimal de telle façon que si on dépense un travail infinitésimal $\delta W = pdV$, le gaz revient à son état initial. On enlève maintenant les grains un par un d'une manière très lente. Le résultat obtenu sera une série d'états d'équilibres de l'état initial jusqu'à l'état final en réalisant une détente réversible dont le travail produit peut être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$W_{dét} = \sum \delta W_{dét} = \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (1)$$

a)



b)

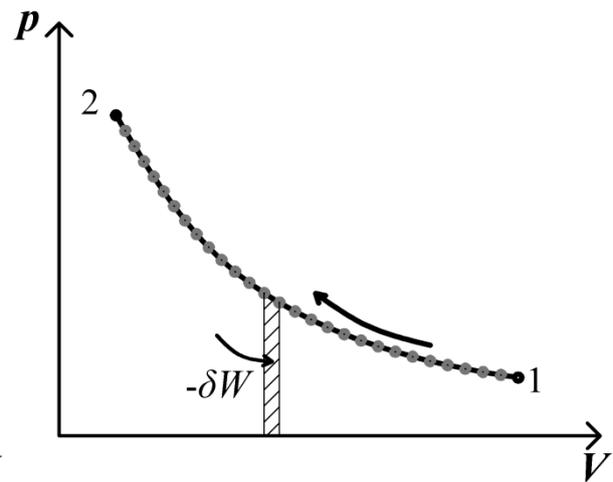
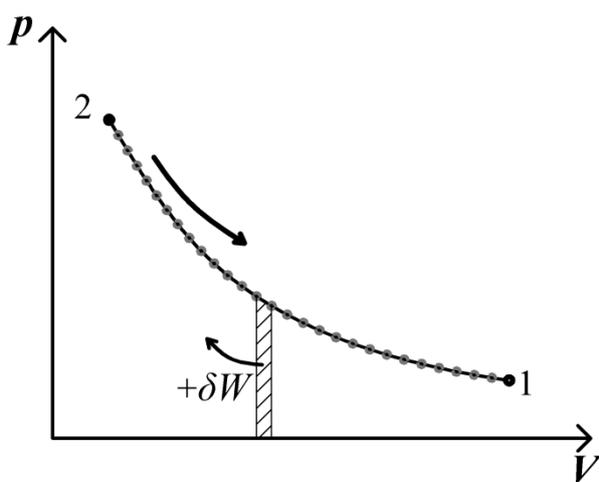
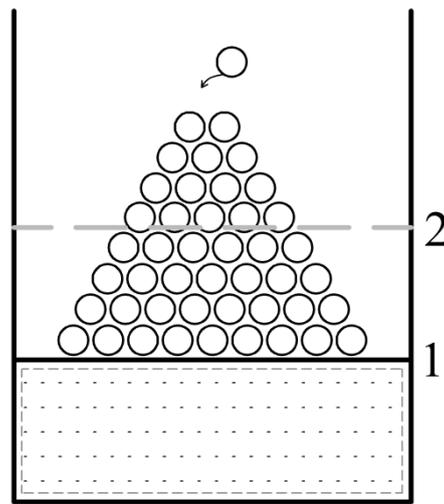


Figure 4. Exemple de processus quasi-statiques (réversibles) : a) détente ; b) compression

Inversons maintenant le processus en ajoutant lentement les grains un par un. Le gaz se comprime graduellement en suivant la même trajectoire que celui de la détente mais dans le sens inverse et retrouve son état initial avant la détente. Le travail consommé par cette compression n'est que la somme des travaux infinitésimaux de chaque départ d'état d'équilibre à un autre, soit :

$$W_{comp} = \sum \delta W_{comp} = \int_{V_2}^{V_1} p dV = W_{dét} \quad (2)$$

II. La Combustion

III.1 Définition

La combustion est une réaction chimique exothermique, accompagnée d'émissions de rayonnement. Elle ne peut se produire que lorsque l'on réunit les trois éléments du triangle de feu :

- a) Carburant (ou combustible).
- b) Comburant
- c) Énergie d'activation.

Un carburant est une substance capable de dégager une énergie thermique (chaleur) lors de sa combustion. Il se compose généralement de l'hydrogène et du carbone, d'où vient l'appellation « *Hydrocarbures* ». Un carburant peut être solide (ex : charbon), liquide (ex : Diesel, essence..) ou gazeux (Hydrogène, Gaz naturel..).

La quasi-totalité des carburants utilisés dans les moteurs thermiques sont généralement des mélanges de différents hydrocarbures. Ils sont obtenus par le processus de raffinage du pétrole brut (Figure 5).

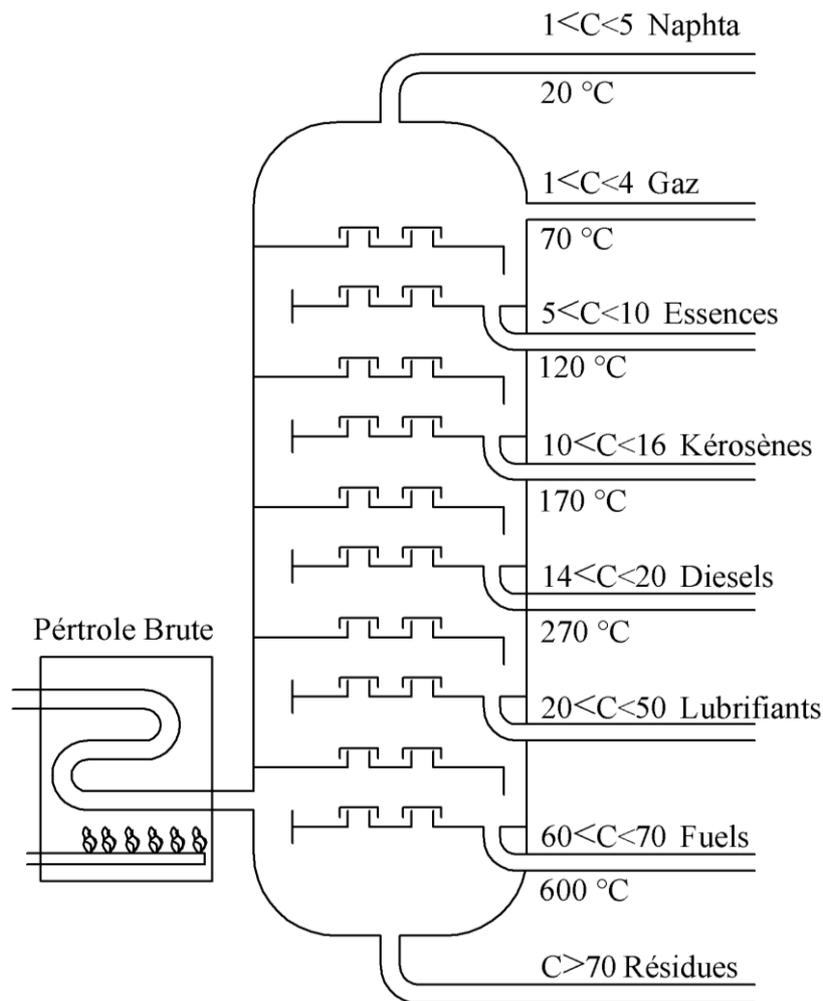


Figure 5. Colonne de distillation du pétrole

III.2 Classification des hydrocarbures

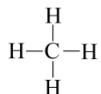
Les hydrocarbures peuvent être classés selon plusieurs critères, tels que la structure chimique, les propriétés des carburants issus du pétrole, les propriétés des carburants issus d'autres sources fossiles, les propriétés des carburants alternatifs. Pour ne pas s'attarder sur cet aspect, on va se limiter sur le premier critère. On compte jusqu'à présent plus de 25 000 hydrocarbures restitués en sept familles :

a) Les Alcanes (Paraffines) C_nH_{2n+2}

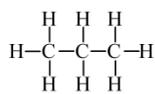
Saturés (ils ne contiennent pas des liaisons doubles), très exothermiques dont les atomes du carbone sont unis entre eux par de simples liaisons de covalence. Ils forment un squelette carboné saturé linéaire :

Ex :

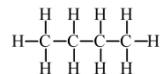
Méthane (CH₄)



Propane (C₃H₈)



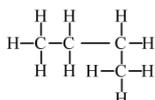
n-Butane (C₄H₁₀) (normal butane)



Ou ramifiée (avec branches):

Ex :

Iso-Butane (C₄H₁₀) (isomère de n-butane)

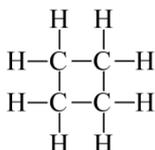


b) Cyclanes (cyclo-paraffines) C_nH_{2n}

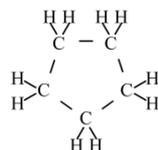
Insaturés, structurés dans une boucles fermée (*closed ring*), et constituée de simples liaisons.

Ex :

Cyclobutane (C₄H₈)



Cyclopentane (C₅H₁₀)

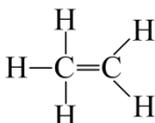


Le nombre d'octane peut être amélioré par une réduction de la longueur de la chaîne droite.

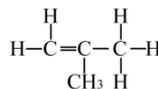
c) Les alcènes (oléfines) C_nH_{2n}

Insaturés (ils contiennent des liaisons doubles). Le squelette peut être linéaire ou ramifié :

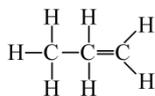
Ethène (C₂H₄)



Iso-buthène (C₄H₈)

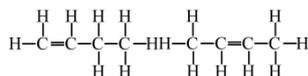


Propène (C₃H₆)



Butène-1 (C₄H₈)

Butène-2 (C₄H₈)



Remarque : Les oléfines avec plus qu'une seule liaison double sont indésirables faute de leur problème de stockage.

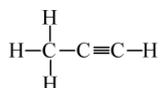
d) Les alcynes C_nH_{2n-2}

Insaturés, le squelette est une liaison triple. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés :

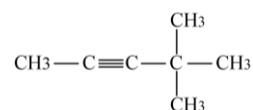
Acétylène C₂H₂



Propyne C₃H₄



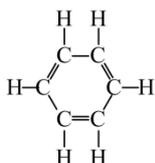
Hyptyne C₇H₁₂



e) Les hydrocarbures aromatiques (arènes) C_nH_{2n-6}

Insaturés, structurés d'une chaîne fermée. Le plus simple des hydrocarbures aromatiques est le benzène (C₆H₆) qui contient trois liaisons doubles et trois liaisons simples comme montré ci-dessous :

Benzène (C₆H₆)



Cette famille d'hydrocarbures est caractérisée par une bonne stabilité et une bonne résistance aux cliquetis. Par contre, elle peut causer des conséquences nocives sur la

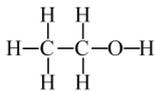
santé humaines (substance cancérogène). D'autre part, les liaisons doubles entre les atomes du carbone changent beaucoup de position ce qui fait du benzène difficile à se décomposer.

f) Les alcools mono-hydriques $C_nH_{2n-1}OH$

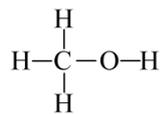
Ils sont essentiellement des alcanes avec la seule différence d'un atome d'hydrogène remplacé par le radical « OH », c'est pourquoi ils sont appelés des carburants oxygénés. Les alcools ne sont pas considérés comme carburants fossiles, mais on peut les dériver à partir d'eux par le processus de fermentation.

Ex :

EthylAlcohol (Ethanol) C_2H_5OH



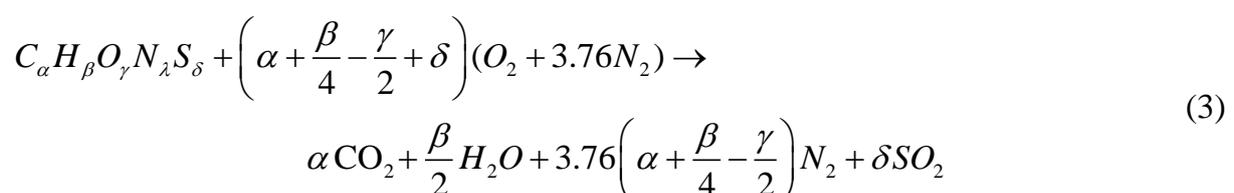
MethylAlcohol (Méthanol) CH_3OH



III.3 Stœchiométrie de la combustion

Soit une combustion d'un carburant $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\lambda S_\delta$ avec l'air. Le rapport du deuxième sur le premier est appelé rapport air-carburant. Ce dernier devient un rapport stœchiométrique dans le cas où la quantité d'air consommée représente la quantité minimale requise pour une combustion complète. Cette dernière résulte idéalement en dioxyde de carbone, eau, et le nitrogène. Tout excès ou déficit du comburant amène la combustion de changer de nature. Elle devient par conséquent pauvre pour le premier cas, et riche dans l'autre.

L'équation de combustion stœchiométrique sur la base 1 *kmol* d'hydrocarbure s'écrit de la manière suivante :



Les rapports air-carburant massique et molaire (volumétrique) de La réaction (3) sont définis, respectivement, par les formules suivantes :

$$AFR = \frac{\left(\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} + \delta\right)(M_{O_2} + 3.76 * M_{N_2})}{M_{C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\lambda S_\delta}} \quad (4)$$

$$\overline{AFR} = \frac{\left(\alpha + \frac{\beta}{4} - \frac{\gamma}{2} + \delta\right)(n_{O_2} + 3.76 * n_{N_2})}{n_{C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\lambda S_\delta}} \quad (5)$$

où M est la masse molaire en $kg/kmol$ et n est nombre de moles en $kmol$.

Un autre paramètre plus informatif pour la définition de la nature de la combustion et la composition du mélange des produits, portant le nom de rapport d'équivalence (ϕ), est défini par le ratio du rapport air-carburant stœchiométrique sur le rapport air-carburant de la réaction considérée, soit :

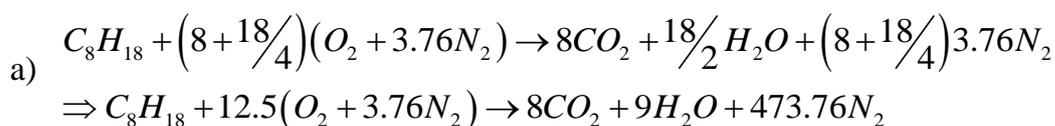
$$\phi = \frac{AFR_{St}}{AFR} = \frac{\overline{AFR}_{St}}{\overline{AFR}} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \phi < 1 & \text{Combustion pauvre} \\ \phi = 1 & \text{Combustion stœchiométrique} \\ \phi > 1 & \text{Combustion riche} \end{cases} \quad (7)$$

Exercice 1

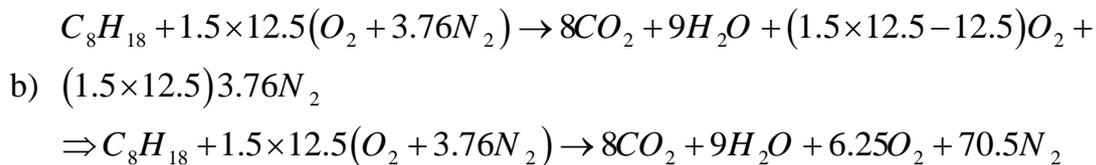
Déterminer le rapport air-carburant massique et molaire de la combustion de l'octane liquide (C_8H_{18}), avec a) 100% de la quantité théorique de l'air (0% excès d'air) et b) 150% de la quantité d'air théorique (50% excès d'air).

Solution



$$\text{Rapport massique air-carburant : } AFR = \frac{12.5 * 32 + 12.5 * 3.76 * 28.01}{114.22} = 15.02$$

$$\text{Rapport molaire air-carburant : } \overline{AFR} = \frac{12.5 + 12.5 * 3.76}{1} = 59.5$$



$$\text{Rapport massique air-carburant : } AFR = \frac{1.5(12.5 * 32 + 12.5 * 3.76 * 28.01)}{114.22} = 22.53$$

$$\text{Rapport molaire air-carburant : } \overline{AFR} = \frac{1.5(12.5 + 12.5 * 3.76)}{1} = 89.25$$

III.4 Analyse inverse de la combustion

En pratique, les réactions de combustion sont d'une nature très complexe et la détermination de la composition de ces produits est d'une extrême difficulté. Pour cela, une solution alternative a été adoptée. Cette approche consiste à mesurer directement la concentration des produits de la combustion via un instrument de mesure, « Orsat » le plus souvent. Par la suite, sachons le type du carburant brûlé, les résultats d'analyse obtenus mène à déterminer la composition du mélange réactif, et par la suite, la nature de la combustion. Il est à noter que l'analyse des produits est dite sur la base sèche si l'eau formée dans les produits n'est pas pris en compte.

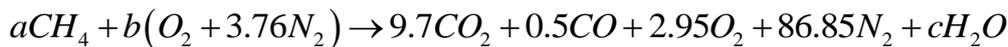
Exercice 2

Soit la combustion du méthane avec l'air sec. L'analyse molaire des produits de la combustion sur la base sèche donne les résultats suivantes : CO_2 : 9.7%, CO : 0.5%, O_2 : 2.95%, N_2 : 86.85%.

Déterminer : a) le rapport air-carburant. b) le pourcentage (%) de la quantité d'air théorique.

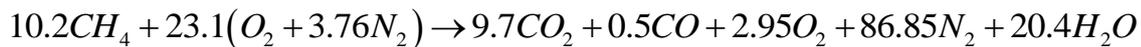
Solution

a) Pour un mélange des produits secs de 100 kmol, la réaction de combustion peut être écrite comme suit :



Appliquons maintenant le bilan massique :

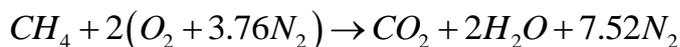
$$\begin{cases} C : 9.7 + 0.5 = a \\ H : 2c = 4a \\ O : (9.7)(2) + 0.5 + 2(2.95) + c = 2b \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = 10.2 \\ b = 23.1 \\ c = 20.4 \end{cases}$$



Sur la base molaire : $\overline{AFR} = \frac{23.1(4.76)}{10.2} = 10.78$

Sur la base massique : $AFR = \frac{23.1(4.76)(28.97)}{10.2(16.04)} = 19.47$

b) La réaction de combustion stœchiométrique :



Donc le rapport air-carburant stœchiométrique (sur la base molaire) est :

$$\overline{AFR}_{st} = \frac{2(4.76)}{1} = 9.52$$

Le pourcentage de la quantité d'air théorique est :

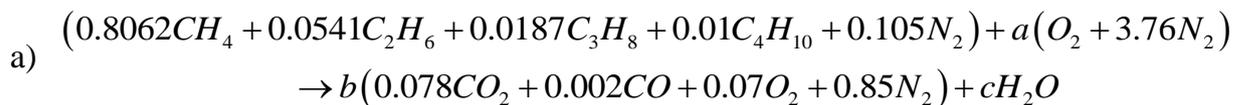
$$\% \text{ air théorique} = \frac{10.78}{9.52} = 113\%$$

Exercice 3

On considère la combustion du gaz naturel avec l'air sec. La composition du gaz naturel est : CH_4 : 80.62%, C_2H_6 : 5.41%, C_3H_8 : 1.87%, C_4H_{10} : 1.6%, N_2 : 10.5%. La réaction chimique donne naissance aux produits secs de la concentration suivante : CO_2 : 7.8%, CO : 0.2%, O_2 : 7%, N_2 : 85%.

Déterminer : a) le rapport air-carburant, b) la quantité des produits en « kmol » qui peut être formée par 100 m³ du carburant à 300 K et 1 bar, c) le pourcentage de la quantité d'air théorique.

Solution

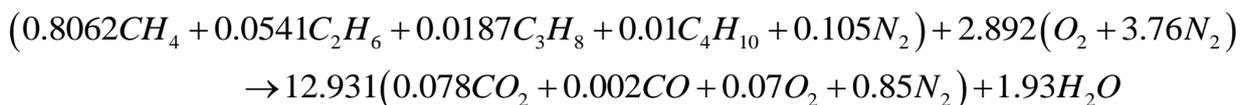


Les produits de la combustion consistent en une partie sèche (b kmol) et de la vapeur d'eau (c kmol), tous les deux par rapport à un 1 kmol carburant.

Appliquons le bilan massique :

$$\begin{cases} C : b(0.078 + 0.002) = 0.8062 + 2(0.0541) + 3(0.0187) + 4(0.016) \\ H : 2c = 4(0.8062) + 6(0.0541) + 8(0.0187) + 10(0.016) \\ O : 2a = 12.931[2(0.078) + 0.002 + 2(0.07)] + 1.93 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} b = 12.931 \\ c = 1.93 \\ a = 2.892 \end{cases}$$

L'équation de la combustion prendra donc la forme suivante :



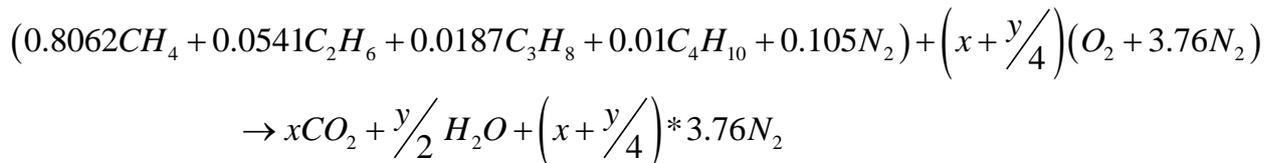
Le rapport air-carburant sur la base molaire : $\overline{AFR} = \frac{2.892 + 2.892 * 376}{1} = 13.7659$

b) Le nombre de moles (quantité molaire) total des produits de la combustion : $b+c=$ 14.861 kmol/kmol fuel. Le nombre de moles du carburant, n_F , présent dans les 100 m³ du carburant à 300 K et 1bar peut être déterminé comme suit :

$$pV = n_F \bar{R}T \Rightarrow n_F = \frac{pV}{\bar{R}T} = \frac{100 \cdot 100}{8.314 \cdot 300} = 4 \text{ kmol}$$

Donc, la quantité molaire totale des produits de la combustion pour 100 m³ de carburant s'élève à : $4 \cdot 14.861 = 59.44 \text{ kmol}$

c) L'équation de combustion du carburant avec la quantité théorique de l'air (combustion stœchiométrique) s'écrit comme suit :

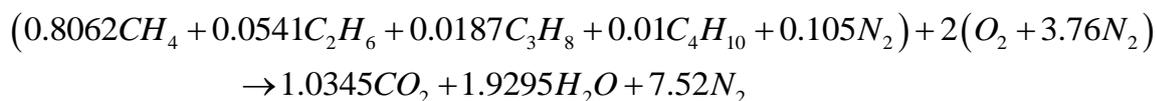


avec,

$$x = 0.8062 + 2 \times 0.0541 + 3 \times 0.0187 + 4 \times 0.016 = 1.0345$$

$$y = 4 \times 0.8062 + 6 \times 0.0541 + 8 \times 0.0187 + 10 \times 0.016 = 3.859$$

L'équation de la combustion devient :



Le rapport stœchiométrique air-carburant sur la base molaire : $\overline{AFR} = \frac{2 + 2 \cdot 3.76}{1} = 9.52$

$$\% \text{ quantité d'air théorique} : \frac{2.892}{2} = \frac{13.766}{9.52} = 144.6\%$$

III. La Première Loi de la Thermodynamique et la Combustion

Dans le processus de la combustion, le carburant s'oxyde avec l'oxygène contenu dans l'air pour donner des produits de combustion. Le mécanisme de cette transformation est uniquement maîtrisé pour les carburants simples à l'image de l'hydrogène et du méthane. Plus le carburant est complexe, plus il est difficile de comprendre son mécanisme de combustion. Cependant, la première loi de la thermodynamique peut offrir la possibilité de relier les deux bornes de la combustion (réactifs et produits) sans savoir les détails de cette dernière.

La première loi de la thermodynamique n'est que le principe de la conservation d'énergie appliqué aux phénomènes qui impliquent la production ou l'absorption de chaleur et ou de travail. Quand cette loi est appliquée sur un système réactif, un état de référence arbitraire qui désigne la valeur zéro de l'énergie interne (ou de l'enthalpie) doit être employé pour toutes les espèces chimiques.

IV.1 Bilan énergétique d'un système réactif fermé

Le cas type d'un système réactif fermé est la phase de combustion des moteurs à combustion interne. On distingue trois types de combustion :

- a) **Combustion isochore** : l'une des caractéristiques du cycle Otto, où la combustion est supposée avoir lieu à volume constant. Dans ce cas, le travail s'annule et le changement de l'énergie interne représente l'apport de chaleur seulement, soit :

$$\Delta E_{R-P} = Q_{R-P} - W_{R-P} \quad (8)$$

avec,

$$W_{R-P} = p \int_R^P dV = p(V_P - V_R) \quad (9)$$

$$\Delta E_{Cin} + \Delta E_{Pot} + \Delta U = Q_{R-P} \quad (10)$$

En négligeant l'énergie cinétique ΔE_{Cin} et l'énergie potentielle ΔE_{Pot} , l'équation (10) se résume à :

$$U_P - U_R = m(u_P - u_R) = Q_{R-P} \quad (11)$$

où m est la masse des réactifs qui est égale à la masse des produits en vertu de la loi de la conservation de masse, U est l'énergie interne en kJ , u est l'énergie interne spécifique en kJ/kg , Q est la chaleur transférée en kJ et W est le travail transféré en kJ .

- b) **Combustion isobare** : adoptée pour représenter la combustion dans le cycle Diesel classique. Cette fois, les interactions de chaleur et du travail sont

quantifiées par le changement d'une autre grandeur qui s'appelle « *Enthalpie* ».

Suivant la même logique :

$$U_P - U_R = m(u_P - u_R) = Q_{R-P} - W_{R-P} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} Q_{R-P} &= U_P - U_R + W_{R-P} = U_P - U_R + p(V_P - V_R) \\ &= (U_P + pV_P) - (U_R + pV_R) \\ &= H_P - H_R = m(h_P - h_R) \end{aligned} \quad (13)$$

où H est l'enthalpie en kJ et h est l'enthalpie spécifique en kJ/kg .

IV.2 Bilan énergétique d'un volume de contrôle

Un système thermodynamique représente en pratique un équipement, ou un ensemble d'équipements. Quand ce système encourt un transfert de matière (écoulement de fluides par exemple), il devient non plus un système fermé. Cependant, pour mieux définir le système, un volume de contrôle (Figure 6) est employé. Le mélange des réactifs est donc entré dans une (ou plusieurs) entrée et sort à travers une (ou plusieurs) sortie.

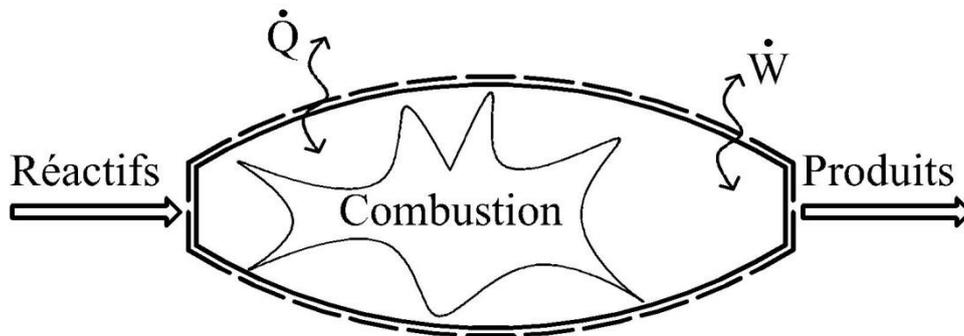


Figure 6. Schéma descriptif d'un volume de contrôle

Proposée pour la première fois par le physicien allemand *G. Zeuner* en 1859, l'expression de la première loi de la thermodynamique appliquée sur un volume de contrôle s'écrit comme suite :

$$\left[\begin{array}{l} \text{Taux de variation} \\ \text{de l'énergie contenue} \\ \text{dans le volume de control} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Taux transfert de} \\ \text{l'énergie sous} \\ \text{forme de chaleur} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Taux transfert de} \\ \text{l'énergie sous} \\ \text{forme de travail} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Taux transfert de} \\ \text{l'énergie accompagnant} \\ \text{l'écoulement de matière} \end{array} \right] \quad (14)$$

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \frac{dE_{cin}}{dt} + \frac{dE_{pot}}{dt} + \frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} \quad (15)$$

En négligeant les énergies cinétique et potentielle :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} = \dot{Q} - [\dot{W}_{cv} + p_e A_e V_e - p_i A_i V_i] \quad (16)$$

Sachons que :

$$\dot{m} = \rho A V = \frac{A V [m^2][m/s]}{v [m^3/kg]} \rightarrow A V = \dot{m} v \quad (17)$$

L'équation (10) devient :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_{cv} + \dot{m}_i (u_i + p_i v_i) - \dot{m}_e (u_e + p_e v_e) \quad (18)$$

Dans un régime stationnaire $\frac{dE}{dt} = 0$, l'équation (18) peut être écrite comme suite:

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_{cv} &= \dot{m}_e (u_e + p_e v_e) - \dot{m}_i (u_i + p_i v_i) \\ &= \dot{m}_e h_e - \dot{m}_i h_i \end{aligned} \quad (19)$$

IV.3 Enthalpie de formation

L'enthalpie de formation d'un corps composé est par définition l'enthalpie de réaction associée à la formation d'une mole d'une espèce chimique à partir de ces éléments constituants. De plus, l'espèce chimique et ces constituants sont à la température et à la pression de référence.

Tableau 1. Enthalpie de formation des substances chimiques usuelles

Substance Chimique	Formule chimique	$\Delta\bar{h}_f^\circ, [kJ/kmol]$
Oxygène	$O_2(g)$	0
Nitrogène	$N_2(g)$	0
Hydrogène	$H_2(g)$	0
Carbone	$C(g)$	0
Dioxyde de carbone	$CO_2(g)$	-393 250
Eau	$H_2O(g)$	-241 830
Eau	$H_2O(l)$	-285 840
Monoxyde de carbone	$CO(g)$	-110 540
Méthane	$CH_4(g)$	-74 870
Propane	$C_3H_8(g)$	-103 850
Alcool méthylique	$CH_3OH(g)$	-201 170
Alcool méthylique	$CH_3OH(l)$	-238 580
Octane	$C_8H_{18}(g)$	-208 450
Octane	$C_8H_{18}(l)$	-249 350

IV.4 Enthalpie de réaction

La combustion implique naturellement un mélange des réactifs qui se transforme en mélange de produits en dégageant de la chaleur. Comme constaté ci-dessus, la détermination de la chaleur produite passe par l'application de la première loi de la thermodynamique. Cette dernière requiert la connaissance, selon le cas, l'une des deux propriétés : énergie interne ou enthalpie.

L'hypothèse de gaz parfait suppose que l'enthalpie ainsi que l'énergie interne sont uniquement fonction de la température comme le montre les formules suivantes :

$$\bar{h}(T) = [\Delta\bar{h}(T)] + \bar{h}_f^\circ = [\bar{h}(T) - \bar{h}(T_{ref})] + \bar{h}_f^\circ \quad (20)$$

$$\bar{u}(T) = \bar{h}(T) - p(\bar{v} - \bar{v}_{ref}) = \bar{h}(T) - \bar{R}(T - T_{ref}) \quad (21)$$

où p est la pression en kPa , v est le volume spécifique en m^3/kg , \bar{R} est la constante des gaz parfaits en $kJ/kmol K$, \bar{h} est l'enthalpie spécifique en $kJ/kmol$ et \bar{u} est l'énergie interne spécifique en $kJ/kmol$.

La barre au-dessus de l'enthalpie et de l'énergie interne signifie qu'elles sont spécifiques au nombre de mole. Tandis que les deux propriétés sans barre au-dessus désignent des grandeurs spécifiques à la masse.

Pour un mélange gazeux, la première loi de la thermodynamique s'applique comme décrit ci-après :

$$Q - W = H_p - H_R \quad (22)$$

avec,

$$H_p = \sum n_e \bar{h}_e = \sum n_e \left\{ \left[\bar{h}_e(T) - \bar{h}_e(T_{ref}) \right] - \bar{h}_f^\circ \right\} \quad (23)$$

$$H_R = \sum n_i \bar{h}_i = \sum n_i \left\{ \left[\bar{h}_i(T) - \bar{h}_i(T_{ref}) \right] - \bar{h}_f^\circ \right\} \quad (24)$$

Dans le cas où seulement le processus de la combustion est considéré, l'équation $Q - W = H_p - H_R$ (22) sera réduite à :

$$Q = H_p - H_R \quad (25)$$

IV.5 Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un carburant est la quantité de chaleur produite (enthalpie de réaction) d'une réaction de combustion complète avec la quantité d'air théorique à pression ou à volume constantes, à une température de référence :

$$(q_{HV})_p = (h_p - h_R)_{p, T_0} \quad (26)$$

$$(q_{HV})_v = (h_p - h_R)_{v, T_0} \quad (27)$$

Pour les carburants avec une composition chimique indéterminée, le pouvoir calorifique ne peut pas être déterminé à partir de l'enthalpie de réaction de la combustion. Dans ce cas, le pouvoir calorifique est mesuré directement par des méthodes expérimentales.

Selon l'état de l'eau formée dans les produits, on distingue deux types de pouvoir calorifique :

- **Pouvoir calorifique inférieur** : le plus souvent utilisé dans les moteurs à combustion interne et les machines thermiques en général. Il est employé dans le cas où la vapeur d'eau est formée dans les produits à des températures au-dessus de la température d'évaporation pour une pression donnée. Parfois, même si les conditions d'avoir de la vapeur d'eau dans les produits ne sont pas réunies, on tend toujours à privilégier le pouvoir calorifique inférieur au détriment du pouvoir calorifique supérieur.
- **Pouvoir calorifique supérieur** : employé si l'eau se condense dans les produits. Donc, la chaleur d'évaporation de l'eau s'ajoute au pouvoir calorifique inférieur pour obtenir le pouvoir calorifique supérieur :

$$q_{HHV} = q_{LHV} + q_{\text{év}(T_{\text{ref}}, p_{\text{ref}}), H_2O} \quad (28)$$

où est q_{HHV} et q_{LHV} désignent respectivement les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur.

IV.6 Combustion adiabatique

Considérons une combustion qui se déroule sans perte de chaleur à travers les parois de la chambre de combustion. Une telle combustion est appelée « combustion adiabatique » et la température résultante de cette combustion prend le même nom « température adiabatique ». En fixant notre système thermodynamique sur le processus de la combustion (le travail est nul), la température adiabatique devient la plus haute température qu'une réaction de combustion d'un carburant peut atteindre. On peut dire dans ce cas que toute la chaleur produite par la combustion est utilisée pour augmenter la température des produits. Autrement dit :

$$Q_{R-P} - W_{R-P} = \sum n_e \bar{h}_e(T_P) - \sum n_i \bar{h}_i(T_R) \quad (29)$$

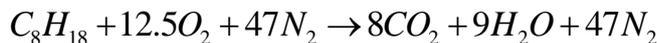
$$Q_{R-P} + \sum n_i \bar{h}_i(T_R) = \sum n_e \bar{h}_e(T_P) \quad (30)$$

$$\sum n_i \bar{h}_i(T_R) = \sum n_e \bar{h}_e(T_{P,Adia}) \quad (31)$$

Exercice 4

Au cours d'un processus de combustion dans un moteur à combustion interne, un débit massique d'octane liquide égal à 1.8×10^{-3} kg/s est brûlé avec 100% de la quantité d'air théorique. Le mélange des réactifs est à $T = 25^\circ\text{C}$ et $p = 1$ atm. Les produits de la combustion s'échappent du moteur à $T = 617^\circ\text{C}$. En admettant que le moteur est un volume de contrôle fonctionnant en régime permanent et développant une puissance de 37 kW, déterminer la quantité de chaleur perdue dans les gaz d'échappement du moteur en kW.

Solution



La quantité de chaleur perdue dans les gaz d'échappement du moteur s'obtient en appliquant le bilan énergétique sur le moteur :

$$\frac{\dot{Q}_{cv}}{\dot{n}_F} = \frac{\dot{W}_{cv}}{\dot{n}_F} + \bar{h}_P - \bar{h}_R = \frac{\dot{W}_{cv}}{\dot{n}_F} + \left[8(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{\text{CO}_2} + 9(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{\text{H}_2\text{O}} + 47(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{\text{N}_2} \right] - \left[(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{\text{C}_8\text{H}_{18}} + 12.5(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{\text{O}_2} + 47(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{\text{N}_2} \right]$$

$$\bar{h}_R = \bar{h}_{f,\text{C}_8\text{H}_{18}(l)}^0 = -249910 \text{ kJ} / \text{kmol}(\text{fuel})$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_P &= 8[-393520 + (36876 - 9364)] + 9[-241820 + (31429 - 9904)] + 47[26568 - 8669] \\ &= -4069466 \text{ kJ} / \text{kmol} \end{aligned}$$

The débit molaire du carburant :

$$\dot{n}_F = \frac{1.8 \times 10^{-3}}{114.22} = 1.58 \times 10^{-5} \text{ kmol}(\text{fuel}) / \text{s}$$

Donc,

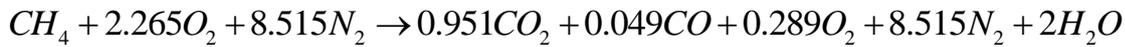
$$\begin{aligned} \dot{Q}_{cv} &= \dot{W}_{cv} + \dot{n}_F (\bar{h}_P - \bar{h}_R) = 37 + 1.58[-4069466 - (-249910)] \\ &= -23.3 \text{ kW} \end{aligned}$$

Exercice 5

Du méthane à $T = 400 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ atm}$ entre dans une chambre de combustion d'une turbine à gaz pour se brûler avec de l'air entrant à $T = 500 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ atm}$. Les produits de combustion sortent à $T = 1800 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ atm}$. Le mélange des produits se compose de : $CO_2 : 9.7\%$, $CO : 0.5\%$, $O_2 : 2.95\%$, $N_2 : 86.85\%$.

Si combustion s'est effectuée au régime permanent, calculer la quantité de chaleur produite par cette combustion.

Solution



Du fait qu'aucun travail n'est produit, la première loi de la thermodynamique se réduit à :

$$\frac{\dot{Q}_{cv}}{\dot{n}_F} = \bar{h}_p - \bar{h}_R = \left[\begin{array}{l} 0.951(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{CO_2} + 0.049(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{CO} + 0.289(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{O_2} \\ + 8.515(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{N_2} + 2(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{H_2O} \end{array} \right] - \left[(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{CH_4} + 2.265(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{O_2} + 8.515(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_{N_2} \right]$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_R &= (\bar{h}_f^0 + \bar{c}_p \Delta T)_{CH_4} + 2.265(\Delta\bar{h})_{O_2} + 8.515(\Delta\bar{h})_{N_2} \\ &= [-74850 + 38(400 - 298)] + 2.265[14770 - 8682] + 8.515[14581 - 8669] \\ &= -6844 \text{ kJ / kmol}(CH_4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_p &= 0.951[-393520 + (88806 - 9364)] + 0.049[-110530 + (58191 - 8669)] \\ &\quad + 0.289(60371 - 8682) + 8.515(57651 - 8669) + 2(-241820 + (72513 - 9904)) \\ &= -228079 \text{ kJ / kmol}(CH_4) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\dot{Q}_{cv}}{\dot{n}_F} \right) = \bar{h}_p - \bar{h}_R = -228079 - (-6844) = -221235 \text{ kJ / kmol}(CH_4)$$

Exercice 6

Soit la combustion de l'octane liquide avec l'air. Le mélange des réactifs entre à $T = 25^\circ\text{C}$ et $p = 1 \text{ atm}$. En supposant que la combustion se déroule à un régime permanent, calculer la température adiabatique de cette réaction avec : a) 100% quantité d'air théorique. b) 400% quantité d'air théorique.

Solution

Au régime stationnaire et en absence de toute interaction de travail, le bilan énergétique appliqué sur un volume de contrôle résulte s'écrit :

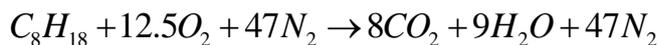
$$\sum n_i \bar{h}_i(T_R) = \sum n_e \bar{h}_e(T_{P,Adia}) \quad (31)$$

$$\sum n_i \bar{h}_i(T_R) = \sum n_e \bar{h}_e(T_P) \Leftrightarrow \sum n_i (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_i = \sum n_e (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_e$$

Après quelques réarrangements :

$$\sum n_e (\Delta\bar{h})_e = \sum n_i (\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h})_i - \sum (\bar{h}_f^0)_e$$

Pour la combustion de l'octane liquide avec la quantité théorique d'air, l'équation de combustion peut être écrite comme suite :



Avec les réactifs qui entrent dans la chambre de combustion à $T = 25^\circ\text{C}$, le terme $\Delta\bar{h}$ s'annule et l'équation du bilan devient :

$$(8\Delta\bar{h}_{CO_2} + 9\Delta\bar{h}_{H_2O} + 47\Delta\bar{h}_{N_2}) = (h_{f,C_8H_{18}}^0 + 12.5h_{f,O_2}^0 + 47h_{f,N_2}^0) - (h_{f,CO_2}^0 + 9h_{f,H_2O}^0 + 47h_{f,N_2}^0)$$

Le calcul du membre de droite de l'équation nous donne une valeur de : 5074630 kJ/kmol (fuel)

Sachons que le membre gauche de l'équation dépend uniquement de la température des produits (gaz parfait), la température qui justifie le résultat précédents (membre gauche) peut être évaluée en utilisant une méthode itérative en disposant les corrélations de

l'enthalpie de chaque espèce chimique présente dans le mélange des produits. Ici, des trois températures proposées dans le tableau suivant, $T_p = 2400$ K est la bonne température.

	2500 K	2400 K	2350 K
$8\Delta\bar{h}_{CO_2}$	975 408	926 304	901 816
$9\Delta\bar{h}_{H_2O}$	890 676	842436	818 478
$47\Delta\bar{h}_{N_2}$	3 492 664	3320597	3 234 869
$\sum n_e (\Delta\bar{h})_e$	5 358 748	5 089 337	4 955 163

Remarque

Les formules précédentes ne tiennent pas en compte les changements de phases. Cependant, si certaines espèces chimiques changent d'état pendant la réaction, il sera donc nécessaire d'ajouter la contribution des chaleurs latentes.

IV.7 Dissociation & équilibre chimique

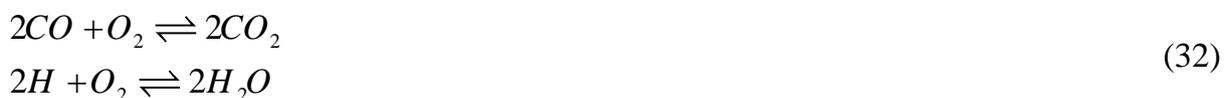
En pratique, les combustions adiabatiques résultent toujours à des températures maximales inférieures à celles calculées. Ce décalage peut être attribué au phénomène de dissociation. Bien qu'elle soit considérée comme une réaction exothermique, la combustion peut s'inverser en réaction endothermique si la température et la pression sont suffisamment hautes. Pour la combustion des carburants (hydrocarbures) à des températures relativement basses (< 1700 K), les espèces chimiques majeurs formés dans les produits sont : N_2 , H_2O , CO_2 et O_2 (combustion pauvre) ou CO et H_2

(combustion riche). Pour des températures élevées ($> 2200\text{ K}$), ces produits commencent à se dissocier en absorbant de la chaleur, et entrent dans des réactions qui forment par la suite des nouveaux produits avec des proportions importantes. A titre d'exemple, la combustion stœchiométrique d'un hydrocarbure typique avec l'air, résulte au un mélange des produits suivants : $N_2, H_2O, CO_2, CO, OH, O_2, NO, H_2, H, O$.

Dans les moteurs à combustion interne, le mélange des gaz brûlés (produits) durant le processus de la combustion, et une partie importante du processus de la détente, est proche de l'équilibre chimique. Lorsque les gaz brûlés, dont la composition typique est décrite ci-dessus, commencent à se refroidir, des recombinaisons prennent lieu comme l'indiqué la Figure 6. Vers la fin de la détente, le mélange des gaz brûlés sort de l'équilibre chimique. Du fait que durant le processus d'échappement, les réactions sont suffisamment lentes, la composition du mélange des gaz brûlés demeure inchangée, donc le mélange est considéré comme gelé.

De plus, la réaction de la combustion et le phénomène de dissociation décrit ci-dessus se procèdent simultanément jusqu'à qu'à l'état d'équilibre chimique. Ce dernier signifie que le taux de formation des produits est égal au taux de leur dissociation.

Exemples des réactions de dissociations :



La Figure 6 démontre l'influence du rapport d'équivalence sur la composition d'un mélange de produits (en l'équilibre chimique) issu de la combustion de l'iso-octane à trois température $T = 1750\text{ K}, 2250\text{ K}$ et 2750 K à une pression de 30 atm . Il est constaté qu'à des températures relativement basses, pour les combustions pauvres ($\phi < 1$), les produits se composent de : N_2, CO_2, H_2O et O_2 . Le mélange des produits change de

composition à des rapports d'équivalence supérieur à 1 (riche) et prend la composition suivante : N_2 , CO_2 , H_2O , CO et H_2 . Avec l'augmentation de la température, la composition des gaz brûlés devient plus complexe avec la dissociation des produits en d'autres substances tels que : OH , O et H dont la concentration augmente de plus en plus.

IV.8 Concentration des réactifs & produits de la combustion

Sur la base de la combustion 1 kmol d'air, les espèces suivantes ont été considérées comme produits de la combustion : CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 et H_2 :

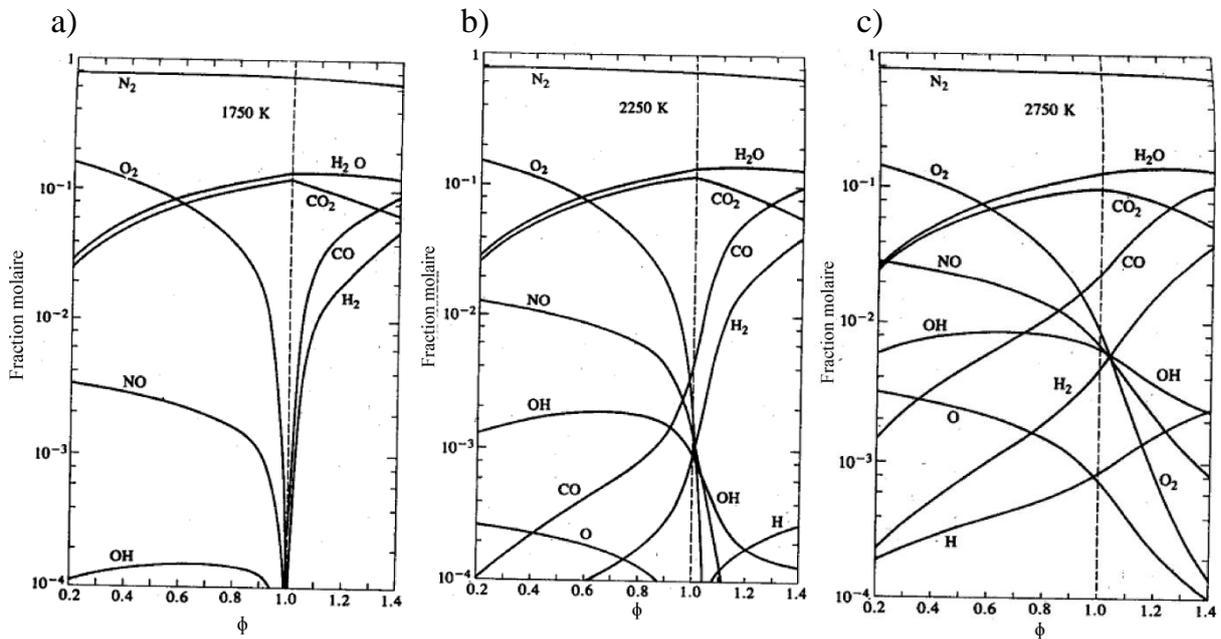
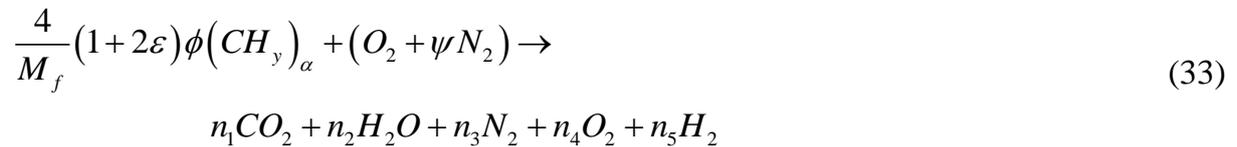
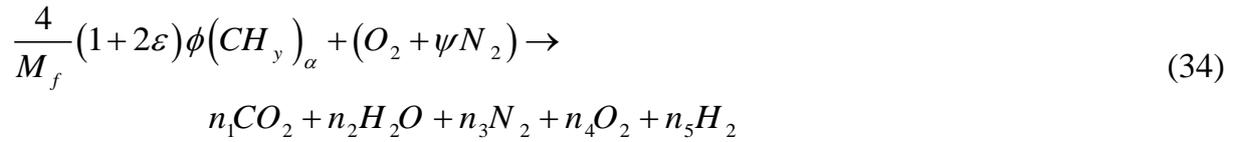


Figure 7. Influence du taux d'équivalence sur la concentration des produits de la combustion de isoctane (C_8H_{18}) à $p = 30$ atm et $T =$: a) 1750 K ; b) 2250 K, c) 2750 K

Avec les gaz résiduels :



où M_f dénote la masse molaire du carburant. α , ψ , y et ε sont donnés par :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{M_f}{12+y} \\ \psi = 3.773 \\ y = \frac{n_H}{n_C} \\ \varepsilon = \frac{4}{4+y} \end{cases} \quad (35)$$

et n_i est le nombre de moles par mole d'oxygène du constituant i .

La composition du mélange des réactifs et le mélange des produits peuvent être calculée à l'aide du Tableau 2.

Tableau 2. Les données de calcul du cycle Diesel mixte (Douvertzides, 2016 & Heywood, 1988).

Espèce Chimique	n_i , mole/mole O_2
<u>Réactifs</u>	
Carburant	$\frac{4(1-x_r)(1+2\varepsilon)\phi}{M_f}$
O_2	$1-x_b\phi$
N_2	ψ
CO_2	$x_b\varepsilon\phi$
H_2O	$2x_b(1-\varepsilon)\phi$
H_2	0
Total (n_u)	$(1-x_b)\left(\frac{4(1+2\varepsilon)\phi}{M_f}\right) + x_b n_b$
<u>Produits</u> ($T_{max} < 1700K$)	
CO_2	$\varepsilon\phi$
H_2O	$2(1-\varepsilon)\phi$

H_2	0
O_2	0
N_2	ψ
Total (n_b)	$(1-\varepsilon)\phi+1+\psi$

IV. La Deuxième Loi de la Thermodynamique

V.1 L'Entropie et la combustion

Le mot « *entropie* » s'est inventé pour la première fois en 1865 par *Rudolf Emanuel Clausius* (1822-1888). L'origine du mot vient de la langue grecque qui signifie : « *Transformation* ». Pour un système réactif, l'application du bilan entropique est similaire à celle du bilan énergétique. Par contre, dans un tel système, on fait recours à la troisième loi de la thermodynamique plutôt que la deuxième.

V.2 Cycle de Carnot et définition de l'entropie

On considère, comme premier pas, un cycle thermodynamique d'une machine thermique diatherme réversible, fonctionnant entre deux températures données : température de la source chaude « T_1 » et température de la source froide « T_2 ». Ce cycle porte le nom de son inventeur, le français *Nicolas Léonard Sadi Carnot*.

Le cycle de Carnot est représenté par la Figure 8. Il est constitué de quatre processus réversibles :

V. (A-B) : Détente isotherme réversible. D'après la première loi de la thermodynamique :

$$\Delta U = Q_1 - W_1 = 0 \quad (36)$$

$$\begin{aligned} Q_1 = W_1 &= \int_A^B p dv \\ &= RT_1 \int_A^B \frac{dv}{v} = RT_1 \log \frac{v_B}{v_A} \end{aligned} \quad (37)$$

VI. **(B-C)** : Détente isentropique. Durant ce processus, le fluide moteur continue sa détente, mais cette fois sans échange de chaleur. Le bilan énergétique pour des quantités infinitésimales s'écrit de la manière suivante :

$$dU = -dW = -pdV \quad (38)$$

Sachons que :

$$dU = C_v dT \quad (39)$$

$$C_v dT + pdV = 0 \quad (40)$$

$$\Rightarrow C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad (41)$$

Intégrons maintenant l'équation (35) le long de la courbe (BC) :

$$C_v \log \frac{T_2}{T_1} + R \frac{V_C}{V_B} = 0 \quad (42)$$

VII. **(CD)** : Compression isotherme réversible. D'une manière similaire du processus (AB), l'expression de la chaleur dégagée peut être déduite comme suite :

$$\begin{aligned} Q_2 = W_2 &= \int_C^D pdV \\ &= RT_2 \int_C^D \frac{dV}{V} = RT_2 \log \frac{V_D}{V_C} \end{aligned} \quad (43)$$

VIII. **(DA)** : Compression isentropique. En suivant l'exemple de la détente isentropique (BC), on aura :

$$C_v \log \frac{T_1}{T_2} + R \frac{V_A}{V_D} = 0 \quad (44)$$

La comparaison des équations (42) et (44) conduit à :

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (45)$$

$$\text{Les équations } \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \quad (41) \quad \text{et} \quad \left(\begin{aligned} Q_2 = W_2 &= \int_c^D p dV \\ &= RT_2 \int_c^D \frac{dV}{V} = RT_2 \log \frac{V_D}{V_c} \end{aligned} \right.$$

(43) conduisent à :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (46)$$

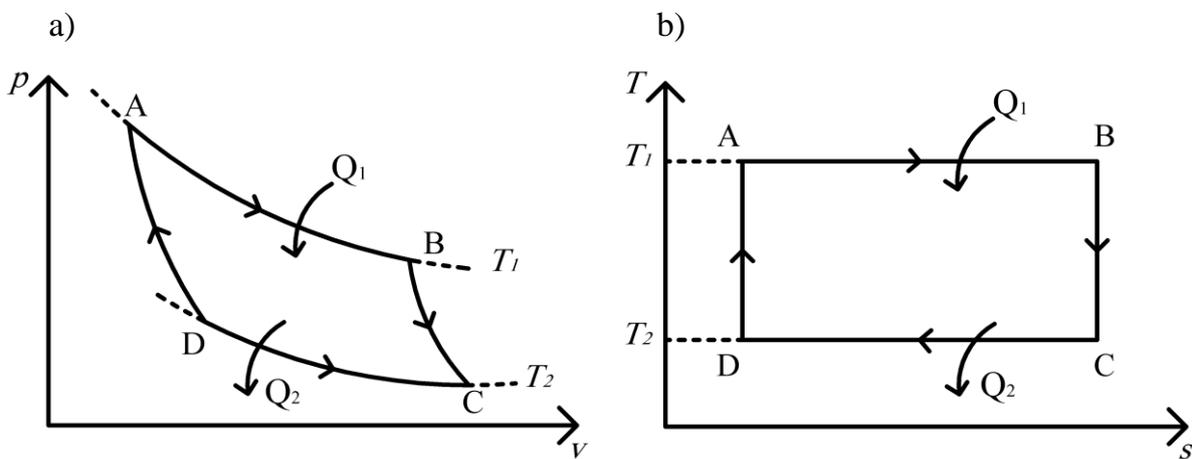


Figure 8. Diagrammes du cycle de Carnot : a) Diagramme (p-v), diagramme (T-s).

Dans le but d'extrapoler l'équation $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (46) pour un cycle arbitraire, Clausius a subdivisé un tel cycle en n cycles de Carnot élémentaires (Figure 8) avec des pas isothermes dans lesquels se font des échanges de chaleurs δQ qui passent du côté chaud au côté froid.

On a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (47)$$

En intégrant l'Eq. (37) sur tout le cycle :

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (48)$$

Par conséquent, le changement d'entropie d'un processus d'un système ouvert (pas un cycle) entre un état initial A et état final B, prend la forme suivante :

$$\Delta S_{1-2} = S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (49)$$

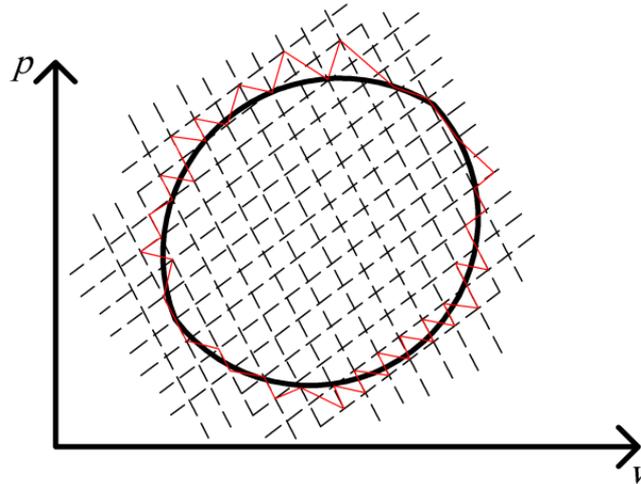


Figure 9. Cycle divisé en n cycles de Carnot

Dans les systèmes non-réactifs, on s'intéresse à la variation de l'entropie plutôt que la sa valeur à un état donné. De plus, l'entropie est une fonction d'état, donc elle est indépendante du chemin suivi par le processus. C'est pourquoi l'intégrale $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ qui permet de calculer la variation de l'entropie entre deux états est effectué le long d'un chemin réversible, soit :

$$S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{Int rév}} \quad (50)$$

Pour un cycle réversible (réversibilité totale), la fonction « S » reste inchangée :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (51)$$

Considérons maintenant deux processus (Figure 10) : le premier est irréversible qui mène un système d'un état initial 1 à un état final 2. Par contre, le deuxième est réversible qui assure la transformation inverse : de 2 à 1. Les deux transformations constituent alors un cycle irréversible. Par conséquent, l'Eq. (41) se transforme en inégalité de Clausius :

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b + \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} < 0 \quad (52)$$

où l'indice « *b* » désigne que l'intégration du premier terme se fait le long de la frontière du système. Par contre, du fait que la température est uniforme dans le système (processus réversible), il n'est pas nécessaire d'intégrer le long de la frontière.

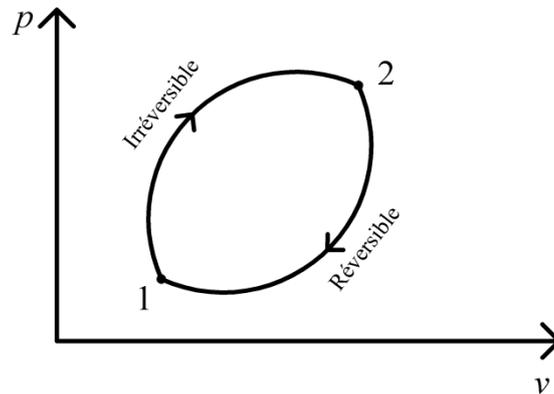


Figure 10. Cycle irréversible

Sachons que :

$$\int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} = - \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = - \int_1^2 dS = S_1 - S_2 \quad (53)$$

De l'équation (52) et (53), on peut déduire :

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} < S_2 - S_1 \quad (54)$$

V.3 Entropie d'une substance

Bien que le changement de l'entropie entre deux états peut être évalué en utilisant l'équation (44), les équations « *TdS* » développées dans cette section sont généralement préférées.

En négligeant l'énergie cinétique et potentielle, le bilan énergétique appliqué à un système qui parcourt une transformation élémentaire réversible (réversibilité interne) prend la forme suivante :

$$(\delta Q)_{\text{int rév}} = dU + (\delta W)_{\text{int rév}} \quad (55)$$

Pour un système compressible, le travail élémentaire est exprimé par :

$$(\delta W)_{\text{int rév}} = p dV \quad (56)$$

On a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T dS \quad (57)$$

La première équation TdS est obtenue en remplaçant l'équation (57) dans l'équation (51) :

$$TdS = dU + p dV \quad (58)$$

Tandis que la deuxième équation fait appel à la définition de l'enthalpie :

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp \quad (59)$$

$$\Rightarrow dH - V dp = dU + p dV \quad (60)$$

Remplaçons l'équation (60) dans l'équation (58) :

$$TdS = dH - V dp \quad (61)$$

V.4 Changement d'entropie d'un gaz parfait

Les équations TdS développées dans la section précédente sont exploitées pour dériver l'expression du changement de l'entropie d'un gaz parfait :

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv \quad (62)$$

$$ds = \frac{dh}{T} + \frac{v}{T} dp \quad (63)$$

Notons que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait sont fonction uniquement de la température:

$$du = c_v(T) dT \quad (64)$$

$$dh = c_p(T) dT \quad (65)$$

donc, on peut écrire :

$$\begin{cases} ds = \frac{c_v(T)}{T} dT + R \frac{dv}{v} \\ ds = \frac{c_p(T)}{T} dT + R \frac{dp}{p} \end{cases} \quad (66)$$

La variation de l'entropie est donc obtenue par l'intégration de l'équation (66) :

$$\begin{cases} s(T_2, v_2) - s(T_1, v_1) = \int_1^2 \left(\frac{c_v(T)}{T} dT + R \frac{dv}{v} \right) = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \\ s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = \int_1^2 \left(\frac{c_p(T)}{T} dT - R \frac{dp}{p} \right) = s^\circ(T_2) - s^\circ(T_1) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \end{cases} \quad (67)$$

avec $s^\circ(T)$ est l'entropie standard (souvent calculé à $T=25^\circ\text{C}$ et $p = 1\text{atm}$). Elle est donnée dans les tables thermodynamiques.

V.5 Évaluation de l'entropie d'un système réactif

La troisième loi de la thermodynamique s'est formulée dans le début du vingtième siècle, essentiellement par *Hermann Walter Nernst* (1864-1941) et *Max Planck* (1858-1947). Cette loi traite les entropies des substances en relation avec la température au zéro absolu où l'entropie d'une substance à l'état cristallin est nulle. La variation de l'entropie entre le zéro absolu et n'importe quel état peut être déterminée sans ambiguïtés à partir des mesures des transferts d'énergie et les données des chaleurs spécifiques en utilisant des procédures basées sur la thermodynamique statistique.

A ce titre, l'entropie d'une substance à un état donné s'évalue par :

$$S(T, p) = S^\circ(T) - R \ln \left(\frac{p}{p_{\text{réf}}} \right) \quad (68)$$

L'entropie d'une espèce chimique faisant partie d'un mélange gazeux est donnée par la relation suivante :

$$S(T, p) = S^\circ(T) - R \ln \left(\frac{y_i P}{P_{réf}} \right) \quad (69)$$

où y_i est la fraction molaire de l'espèce chimique dans le mélange.

V.6 Bilan entropique sur un système fermé

Dans cette section, l'inégalité de Clausius représentée par l'équation (

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b + \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} < 0 \quad (52)$$

et la définition de l'entropie sont utilisées pour développer ce qu'on appelle un bilan entropique d'un système fermé.

Pour le même cycle représenté par la Figure 10, l'équation $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b + \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} < 0$ (52), peut être écrite comme suite :

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b + \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} = -\sigma \quad (70)$$

En appliquant la définition du changement de l'entropie, la deuxième intégrale de l'équation (70) prend la forme suivante :

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q_r}{T} \quad (71)$$

L'expression du bilan entropique d'un système fermé est obtenue en remplaçant l'équation (64) dans l'équation (65) :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b + \sigma \quad (72)$$

où $S_2 - S_1$ tient pour le changement de l'entropie, $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b$ est le transfert de l'entropie accompagnant le transfert de chaleur et σ est la production de l'entropie (génération de l'entropie).

Ayant fixé l'état initial et l'état final du processus, le changement de l'entropie peut être aisément déterminé (l'entropie est une fonction d'état). Par contre, les deux termes du

deuxième membre (transfert de l'entropie + production de l'entropie) de l'équation (72) dépendent explicitement de la nature du processus. Donc ils ne peuvent pas être déterminés connaissant uniquement l'état initial et l'état final.

La convention de la direction du transfert de chaleur s'applique aussi pour le transfert de l'entropie. Un signe négatif est attribué à un transfert de l'entropie du système au milieu extérieur, tandis que le signe positif désigne un transfert de l'entropie du milieu extérieur au système.

En outre, le terme σ (production de l'entropie) met en évidence toute irréversibilité interne présente dans le système :

$$\begin{cases} \sigma > 0 : \text{Irréversibilités internes présentes dans le système} \\ \sigma = 0 : \text{Absence des irréversibilités internes dans le système} \\ \sigma < 0 : \text{Impossible} \end{cases} \quad (73)$$

De plus, le changement de l'entropie peut être positif, négatif ou nul :

$$\begin{cases} (S_2 - S_1) > 0 \\ (S_2 - S_1) = 0 \\ (S_2 - S_1) < 0 \end{cases} \quad (74)$$

Selon le signe et la grandeur de $\int_1^2 \left(\frac{\delta Q_{irr}}{T} \right)_b$ et σ , on distingue trois cas :

- 1) $\delta Q_{irr} = 0$ et $\sigma = 0$: Il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur ni des irréversibilités internes, le processus est dit : Isentropique. Le bilan entropique donne :

$$S_2 - S_1 = 0 + 0 \Rightarrow S_2 = S_1 \quad (75)$$

- 2) $\delta Q_{irr} = 0$ et $\sigma \neq 0$: Il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur, mais les irréversibilités internes sont présentes. Donc le processus est adiabatique irréversible. Dans ce cas, l'entropie du système ne peut qu'augmenter :

$$S_2 - S_1 = \sigma \quad (76)$$

3) $\delta Q_{irr} \neq 0$ et $\sigma \neq 0$ avec $\delta Q_{irr} = -\sigma$: Un processus adiabatique réversible est un processus isentropique, cependant, l'inverse n'est pas vrai : si l'entropie d'un processus reste constante, cela ne veut pas dire que le processus est isentropique. Prenons le cas d'un compresseur refroidi par l'eau : la quantité de chaleur cédée à l'extérieur (absorbée entièrement par l'eau de refroidissement) est compensée exactement par l'accroissement des irréversibilités dû aux frictions du processus de la compression, soit : $\delta Q_{irr} = -\sigma$. Dans ce cas, le bilan entropique mène à : $S_1 = S_2$, et la transformation sera donc isentropique mais pas adiabatique.

V.7 Bilan entropique sur un volume de contrôle

Tout comme l'énergie, l'entropie est une propriété extensive, donc elle peut être transférée avec les écoulements de la matière qui passe par un volume de contrôle.

Or, le bilan entropique appliqué à un volume de contrôle est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dS_{cv}}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_i \dot{m}_i s_i - \sum_e \dot{m}_e s_e + \dot{\sigma}_{cv} \quad (77)$$

Taux de changement de l'entropie *Taux de transfert de l'entropie* *Taux de production l'entropie*

Pour un régime stationnaire, l'Éq. (72) peut être simplifiée à :

$$0 = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_i \dot{m}_i s_i - \sum_e \dot{m}_e s_e + \dot{\sigma}_{cv} \quad (78)$$

Exercice 7

Soit une turbine à vapeur dans laquelle la vapeur d'eau entre à $p = 30 \times 10^2 \text{ kPa}$ et $T = 673 \text{ K}$ avec une vitesse de 160 m/s . Après avoir produit un travail égal 540 kJ/kg , la vapeur saturée quitte la turbine à $T = 373 \text{ K}$ avec une chute de vitesse de l'ordre de 60 m/s . Le transfert de chaleur entre la turbine et le milieu extérieur à une température de

surface moyenne de 350 K. En négligeant l'effet de l'énergie potentielle, déterminer le taux de production de l'entropie dans la turbine en kJ/kg K (par kg vapeur d'eau).

Solution

On commence par établir les bilans massique et entropique du système en main :

$$0 = \dot{m}_1 - \dot{m}_1$$

$$0 = \sum_b \frac{\dot{Q}_b}{T_b} + \dot{m}_1 s_1 - \dot{m}_2 s_2 + \dot{\sigma}_{cv}$$

Le transfert de chaleur de la turbine vers le milieu extérieur se fait à $T_b=350$ K, donc :

$$\frac{\dot{\sigma}_{cv}}{\dot{m}} = -\frac{\dot{Q}_b/\dot{m}}{T_b} + (s_2 - s_1)$$

De plus, la quantité de chaleur perdue à travers les parois du système peut être calculée via le bilan énergétique, soit :

$$\frac{\dot{Q}_b}{\dot{m}} = \frac{\dot{W}_{cv}}{\dot{m}} + (h_2 - h_1) + \left(\frac{V_2^2 - V_1^2}{2} \right)$$

A partir des tables thermodynamiques, on a : $h_1(T_1, p_1) = 3239.9$ kJ/kg (vapeur surchauffée), et $h_2(T_2) = 2676.1$ kJ/kg (vapeur saturée).

$$\frac{\dot{Q}_b}{\dot{m}} = 540 + (2676.1 - 3230.9) + \left(\frac{100^2 - 160^2}{2 \times 10^3} \right) = 540 - 554.8 - 7.8 = -22.6 \text{ kJ / kg}$$

avec $s_2 = 7.3547$ kJ/kg K, et $s_1 = 6.9212$ kJ/kg K :

$$\frac{\dot{\sigma}}{\dot{m}} = \frac{-22.6}{350} + (7.3549 - 6.9212) = 0.4983 \text{ kJ / kg.K}$$

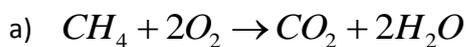
Exercice 8

Soit une combustion complète d'un (1) *kmol* de méthane avec 2 *kmol* d'oxygène. La combustion prend lieu dans un récipient rigide et fermé où les réactifs entrent à la température et à la pression ambiantes. Sous l'effet du transfert de chaleur à travers les parois du récipient, les produits de la combustion se refroidissent jusqu'à la température de 900 K. Déterminer :

- La quantité de chaleur perdue par transfert de chaleur.
- La pression des produits.
- Changement (variation) de l'entropie du système.

	\bar{h}_f^0	$\bar{h}(T_0)$	$\bar{h}(T_p)$
CH_4	-74850	/	/
O_2	0	/	/
CO_2	-393520	9364	37405
H_2O	-241820	9904	31828

Solution



Le bilan énergétique d'un système fermé :

$$U_P - U_R = Q - W$$

$$\begin{aligned}
Q = U_P - U_R &= \left(1\bar{u}_{CO_2} + 2\bar{u}_{H_2O(g)}\right) - \left(\bar{u}_{CH_4(g)} + 2\bar{u}_{O_2}\right) \\
&= \left[1\left(\bar{h}_{CO_2} - \bar{R}T_P\right) + 2\left(\bar{h}_{H_2O} - \bar{R}T_P\right)\right] - \left[1\left(\bar{h}_{CH_4} - \bar{R}T_R\right) + 2\left(\bar{h}_{O_2} - \bar{R}T_R\right)\right] \\
&= \left(\bar{h}_{CO_2} + 2\bar{h}_{H_2O} - \bar{h}_{CH_4} - 2\bar{h}_{O_2}\right) + 3\bar{R}(T_R - T_P) \\
&= \left[\left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{CO_2} + \left(\bar{h}_f^0 + \Delta\bar{h}\right)_{H_2O} - \bar{h}_{f,CH_4}^0\right] + 3\bar{R}(T_R - T_P) \\
&= -745436kJ
\end{aligned}$$

b) En considérant le mélange des réactifs comme un mélange des gaz parfaits, on peut écrire :

$$p_R V = n_R \bar{R} T_R$$

où n_R est le nombre de mole total des réactifs et p_R est la pression initiale des réactifs.

De la même façon, l'équation d'état pour les produits peut être écrite comme suite :

$$p_P V = n_P \bar{R} T_P$$

où n_P et p_P sont respectivement le nombre de mole total et la pression finale du mélange des produits.

Si $n_R = n_P = 3$, la pression finale peut être déterminée pour une réaction isochore par :

$$\frac{T_P}{p_P} = \frac{T_R}{p_R} \Rightarrow p_P = \frac{T_P}{T_R} p_R = \left(\frac{900}{298}\right) 1 = 3.02 atm$$

Références Bibliographiques

- Assael M. J., Goodwin A. R. H., Stamatoudis M., Wakeham W. A., Will S., 2011, Commonly Asked Questions in Thermodynamics. CRC Press.
- Bejan A., 1997, Advanced Engineering Thermodynamics, *Second edition*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Borgnakke C., Sonntag B., 2013, Fundamentals of Thermodynamics, *Eighth edition*. John Wiley & Sons, Inc.
- Cengel Y. A., Boles M. A., 2015, Thermodynamics An Engineering Approach. *Eighth edition*. New York: McGraw-Hill Education.
- Corriou J.-P., Thermodynamique Chimique, *Techniques de l'ingénieur*, **J 1 025**.
- Douvartzides S., Karmalis I., 2016, Thermal design of a natural gas - diesel dual fuel turbocharged V18 engine for ship propulsion and power plant applications, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 161-1.
- El Mahallawy F., El Din Habik S., 2002, Fundamentals and Technology of Combustion. Elsevier Science Ltd.
- Glassman, Yetter R. A., 2008, Combustion, *Fourth Edition*. London: Elsevier Inc.
- Guibet J.-C., Carburant Liquides, *Techniques de l'ingénieur*, **BE 8 545**.
- Heywood J.B., 1988, Internal Combustion Engines Fundamentals. McGraw-Hill, Inc.
- Maloney J. O., 2008, Perry's Chemical Engineer's Handbook, *Eighth edition*. McGraw Hill Companies, Inc.
- Milton B. E., 2005, Thermodynamics, Combustion and Engines. School of Mechanical and Manufacturing Engineering UNSW.
- Moran M.J., Shapiro H.N., 2006, Fundamentals of Engineering Thermodynamics. *Sixth edition*. New York: John Wiley & Sons.
- Müller I., 2007, A History of Thermodynamics -The Doctrine of Energy and Entropy. Berlin: Springer.

Ouahès R., Dévallez B., 2005, Chimie Générale, Alger : Offices des Publications Universitaires.

Riollet G., Thermodynamique Appliquée : L'énergie et le Premier Principe, *Techniques de l'ingénieur*, **B 1 210**.

Riollet G., Thermodynamique Appliquée : L'entropie et le Deuxième Principe, *Techniques de l'ingénieur*, **B 1 211**.

Sekkal Z., 2005, Introduction à la Thermodynamique et à la Cinétique Chimique. Alger : Office des Publications Universitaires.