

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT D'AERONAUTIQUE



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme
D'ingénieur D'état En Aéronautique
Option : propulsion

Etude cinétique de la détonation Hydrogène-Air

Présenté par : Mr. SAYAD Saad
Dirigé par : Mr. CHEGRANI Ahmed

Promotion : 2009

Résumé

Le présent travail a pour objectif d'élaborer un programme en langage fortran qui permet de calculer les paramètres cinétiques de la détonation du mélange hydrogène-air avec un modèle réduit à douze (12) équations de réaction.

D'une part, nous avons abordé l'aspect théorique de la détonation et la cinétique chimique appliquée à la combustion.

D'autre part, on a présenté l'évolution des concentration des espèces en fonction du temps dans une plage de température comprise entre 3000k° et 6000k°.

Abstract

This work aims to work out a program in language FORTRAN which makes it possible to calculate the kinetic parameters of the detonation of the hydrogen-air mixture with a model reduced to twelve (12) equations of reaction.

On the one hand, we approached the theoretical aspect of the detonation and the chemical kinetics applied to combustion.

In addition, we presented the evolution of the concentration of the chemical species according to time in a beach of temperature ranging between 3000k° and 6000k°.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir attribué la faveur de réussir mes études.

Puis à exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à mon promoteur Mr. CHEGRANI Ahmed qui m'a proposé ce sujet. Je le remercie très chaleureusement pour son constant suivie, son aide et ces précieux conseils, qui m'ont beaucoup aidé à réaliser ce modeste travail.

Je remercie également tous les enseignants de l'institut d'aéronautique qui ont contribué à ma formation, tous mes amis et camarades de la promotion ainsi à tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury qui me font l'honneur de bien juger ce travail.

Sur un registre plus personnel, je tiens à remercier ma mère, mon père, mes frères, et l'ensemble de ma famille.

Saôô.

Dédicaces

*Je tiens à dédier ce modeste travail à
toute ma famille et à tous mes
amis ...*

Saôô.

Table Des Matières

LISE DES FIGURES.....	IV
LISE DES TABLEAUX.....	V
NOMENCLATURE	VI
INTRODUCTION	I

Chapitre I : RAPPELS THERMODYNAMIQUES SUR LA COMBUSTION

GENERALITES	3
I.1 LES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'UN MELANGE DE GAZ PARFAITS	4
I.1.1 Expression des potentiels chimiques	4
I.1.2 Calcul de l'énergie libre	5
I.2 EQUATIONS USUELLES DES ECOULEMENTS REACTIFS	7
I.2.1 Équations de combustion	7
I.2.2 Équation de la température	9
I.2.3 Équation de l'enthalpie totale h	10
I.3 NOMBRES CARACTERISTIQUES.....	11
I.4 PRESENTATION THERMODYNAMIQUE DES FRONTS ADIABATIQUES MINCES.....	13
I.4.1 Cas des milieux inertes : Onde de Choc	14
I.4.2 Cas des milieux réactifs.....	14
I.4.2.1 Flamme laminaire.....	14
I.4.2.2 Onde de détonation.....	15
I.5 LE MODELE ZEL'DOVICH-NEUMAN-DÖRING (ZND) DE L'ONDE DE DETONATION.....	17
I.6 STRUCTURE DE L'ECOULEMENT DERRIERE LA DETONATION.....	19

Chapitre II : CINETIQUE CHIMIQUE APPLIQUEE A LA COMBUSTION

II.1 INTRODUCTION	21
II.2 ÉTAT FINAL D'UN SYSTÈME RÉACTIF	23
II.2.1 Rappel du calcul de l'équilibre chimique.....	23
II.2.2 Calcul de la température finale de combustion.....	26
II.2.3 Les réactions les plus énergétiques	29

II.3 TAUX D'UNE RÉACTION ÉLÉMENTAIRE.....	30
II.3.1 Définition.....	30
II.3.2 Lois cinétiques.....	31
II.3.3 Justification de l'énergie d'activation.....	32
II.4 MÉCANISMES RÉACTIONNELS ET RÉACTIONS EN CHAÎNE.....	34
II.4.1 Schémas réactionnels.....	34
II.4.2 Cinétique chimique des schémas réactionnels.....	37
II.4.3 Approximation de l'état quasi-stationnaire.....	37
II.4.4 Équilibre chimique et équilibre chimique partiel.....	40
II.5 LA COMBUSTION DES MÉLANGES HYDROGENE-OXYGENE ($H_2 - O_2$).....	42
II.5.1 Le mécanisme complet.....	42
II.5.2 Les schémas réduits.....	43

Chapitre III : COMBUSTION DES HYDROCARBURES

III.1 COMBUSTION DES HYDROCARBURES.....	46
III.1.1 Le mécanisme.....	46
III.1.2 Mécanismes réduits.....	52
III.1.3 Taux de réaction approchés 'globaux'.....	53
III.2 LES SOUS-ESPACES ATTRACTEURS.....	56
III.2.1 L'espace des phases.....	56
III.2.2 Les taux réduits.....	58
III.3 LIMITES D'INFLAMMABILITÉ.....	62
III.3.1 Principes.....	62
III.3.2 Domaines d'inflammabilités pratiques.....	63

Chapitre IV : ETUDE CINÉTIQUE MODÈLE A DOUZE (12) ÉQUATIONS

INTRODUCTION :	65
IV.1 ÉQUATIONS DU PROBLÈME.....	65
IV.1.1 La conservation de la masse :	65
IV.1.2 La conservation de la quantité de mouvement:	65
IV.1.3 La conservation de l'énergie:	65
IV.1.4 La conservation des espèces :	66
IV.1.5 La loi des gaz parfaits :	66
IV.2 CONDITIONS AUX LIMITES ET CONDITIONS INITIALES.....	66

IV.3 EQUATIONS SOUS FORME MATRICIELLE.....	67
IV.4 LOIS CINETIQUES.....	67
IV.4.I Loi d'Arrhenius.....	67
IV.5 ETUDE CINETIQUE :	68
IV.5.I Description du problème	68
IV.5.2 Modèle a huit (8) équations.....	68
IV.5.2.I Présentation des équations.....	68
IV.5.3 Modèle a douze (12) équations.....	69
IV.5.3.I Présentation des équations.....	69
IV.5.3.2 Mise en place du système différentiel.....	70
IV.5.3.3 Programmation fortran	72
IV.5.3.4 Validation du nouveau modèle.....	73
IV.5.3.5 Résultats et interprétations.....	74
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	81
ANNEXES	
Annexe A	82
Annexe B.....	84
REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87

Liste des figures

Figure 1.1 : Représentation de l'adiabatique de Crussard et la droite de Rayleigh-Michelson dans le plan ($P2/P1$, $\rho1/\rho2$).

Figure 1.2 : Représentation du modèle ZND dans le plan ($P2/P1$, $\rho1/\rho2$).

Figure 2.1 : Température adiabatique et composition de fin de combustion, à pression cst de 1atm et $T_0=300$ K, pour des mélanges CH_4 -air à différentes richesses.

Figure 2.2 : Schéma des « vallées » de potentiel, avec les lignes de niveau de potentiel, pour un système de trois atomes X, Y, Z.

Figure 2.3 : Calcul des répartitions des fractions molaires des espèces dans une flamme H_2 -air (9,3 % en mole de H_2).

Figure 3.1 : Schéma du mécanisme de combustion des hydrocarbures à haute température.

Figure 3.2 : Calculs des répartitions des espèces dans une flamme méthane-air, stabilisée.

Figure 3.3 : Distributions des fractions molaires de quelques espèces dans une flamme de prémélange pauvre propane-oxygène, stabilisée sur un brûleur à paroi poreuse.

Figure 3.4 : Délais d'inflammations (en milliseconde) pour des mélanges de n-heptane et d'air, obtenus derrière un choc, à 13,5 bars.

Figure 3.5 : Calculs de la vitesse normale de propagation (en cm/s) de flammes laminaires méthane-air à différentes richesses, obtenu avec une réaction globale fictive.

Figure 3.6 : Trajectoires des réactions chimiques pour l'oxydation du méthane, vers l'équilibre chimique (0) à partir de différentes compositions initiales.

Figure 3.7 : Sous-espace attracteur dans le cas de la combustion H_2 -air, adiabatique à richesse 0,9, à partir de $T_0=300$ K.

Figure 3.8 : Les taux de combustion des espèces en fonction d'une coordonnée, O_2 , w_{OH} fig a, et w_{H_2O} fig b.

Figure 3.9: Représentation d'un sous-espace attracteur à deux dimensions pour un mélange stœchiométrique méthane-air, en combustion isenthalpique.

Figure 3.10 : Schéma de principe de l'existence d'une température d'inflammation à une pression donnée.

Figure 3.11 Domaine d'inflammation, ou d'explosion, d'un mélange stœchiométrique hydrogène-oxygène.

Figure 4.1 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=3000^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.2 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=3500^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.3 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=3800^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.4 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=4000^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.5 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=4500^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.6 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=5000^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.7 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=5500^{\circ}\text{K}$.

Figure 4.8 : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=6000^{\circ}\text{K}$.

Liste des tableaux

Tableau 2.2 : Quelques couples d'ergols parmi les plus énergétiques, repérés par leur énergie de réaction.

Tableau 2.3 : Le schéma réactionnel « classique » pour des mélanges $\text{H}_2 - \text{O}_2$.

Tableau 3.1 Le schéma réactionnel de la combustion des mélanges pauvres d'hydrocarbures et d'air.

Tableau 3.2 : Lois globales pour la combustion de divers hydrocarbures avec l'air, d'après Dryer et Westbrook.

Nomenclature

B_j : la vitesse de la réaction j dans le sens droite gauche.

\bar{C}_p : Capacité calorifique massique à pression constante du mélange.

$C_{p,i}$: Capacité calorifique massique à pression constante de l'espèce i .

\bar{C}_v : Capacité calorifique massique à volume constante du mélange.

$C_{v,i}$: Capacité calorifique massique à volume constant de l'espèce i .

$\overline{C_{v,e}}$: Capacité calorifique du mélange à l'état initiale.

$\overline{C_{v,f}}$: Capacité calorifique du mélange à l'état finale.

C_i : concentration molaire de l'espèce i .

D : coefficient de diffusion.

E : énergie totale de mélange (par unité de volume).

E : l'énergie cinétique.

e : énergie interne.

F_j : la vitesse de la réaction j dans le sens gauche droite.

G : Energie libre.

H_i : L'enthalpie de l'espèce i .

H : Enthalpie totale.

$[i]$: concentration de l'espèce ; $[i] = \rho Y_i / M_i$.

K : Constante de vitesse.

K_p : Constante d'équilibre.

\mathcal{M} : La masse molaire.

M : Nombre de mach.

n : le nombre de moles totale.

n_i : le nombre de moles de l'espèce i .

p : pression du mélange en bars.

p_f : Pression finale.

p_i : Pression partielle de l'espèce i en bars.

$Q_{p,i}^0$: Chaleur de formation de l'espèce i .

R : constante des gaz parfait.

S_i : Entropie partielle de l'espèce i par unité de masse.

T : température du mélange.

T_s : température de seuil du mélange.

T_f : Température finale.

u : la composante de la vitesse selon l'abscisse.

v : la composante de la vitesse selon l'ordonnée.

W : Taux de la réaction en nombre de moles par unité de masse et de temps.

W_k : Taux de la réaction k .

X_i : la fraction molaire de l'espèce i .

Y_i : fraction massique de l'espèce i .

Les lettres grecques

ρ : masse volumique totale du mélange (kg/m^3).

ρ_i : masse volumique de l'espèce i .

σ : tenseur des contraintes.

ω_i : taux de production de l'espèce i .

μ_i : Potentiel chimique partielle de l'espèce i .

$\nu_{j,k}$: Coefficients stœchiométrique des réactifs.

$\nu'_{j,k}$: Coefficients stœchiométrique des produits.

ϕ : Richesse du mélange.

τ_{ij} : Tenseur des contraintes visqueuses.

μ : viscosité dynamique.

λ : conductivité thermique.

Les nombres adimensionnels

Re: Nombre de Reynolds.

Pe_i: Nombre de Peclet de l'espèce i .

Pe: Nombre de Peclet moyen.

Fr_r: Nombre de Froude.

Le: Nombre de Lewis.

Da: Nombre de Damköhler.

INTRODUCTION

Introduction

Les mélanges gazeux réactifs interviennent dans de nombreux secteurs industriels tels que les industries utilisant des fours, les industries automobiles, aérospatiales et nucléaires. Les mélanges sont définis réactifs si les gaz réagissent entre eux chimiquement et inertes lorsqu'aucune réaction chimique ne se produit. L'onde de choc produite lors du mélange sera appelé onde de déflagration si sa vitesse est inférieure à celle du son et onde de détonation dans le cas contraire.

Le but de cette étude consiste à modéliser et simuler la propagation d'une onde de choc dans des mélanges de gaz inertes ou réactifs. Les ondes de choc peuvent être créées à la suite par exemple d'une " fuite "(gradient de pression) d'un gaz (hydrogène dans l'air).

Mécaniquement, dans la conception des structures, il est important de prévoir les risques liés à la détonation et à la déflagration des gaz, et ce dans le but de dimensionner des structures résistantes à de telles ondes de choc. La difficulté d'étudier expérimentalement la détonation de l'hydrogène dans l'air a conduit à développer la modélisation et la simulation numérique. L'intérêt de ces simulations est de prévenir les accidents et les dangers dus à la détonation.

Ce travail consiste à faire une étude cinétique du mélange hydrogène-air en considérant l'azote réactif.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous ferons un rappel théorique sur les équations utilisées en combustion et une présentation thermodynamique des fronts adiabatique minces ainsi qu'un rappel sur le model ZND « *Z'eldovich-Neuman-Doring* » de l'onde de détonation.

Le second chapitre présente les notions fondamentales de la cinétique chimique appliquée à la combustion.

Dans le chapitre suivant, on traite la combustion des hydrocarbures (les différents mécanismes de cinétique chimique, notion de sous-espaces attracteurs et de limites d'inflammabilités).

Cependant, le quatrième chapitre sera consacré à l'étude cinétique de la détonation de l'hydrogène dans l'air avec présentation des résultats de calcul et interprétation, l'objectif étant de valider notre modèle de cinétique réduit.

Chapitre I

RAPPELS

THERMODYNAMIQUES DE LA
COMBUSTION

Généralités

En mécanique des fluides le mouvement des écoulements est soumis aux équations bien connues sous le nom de Navier-Stokes. L'équation de bilan de l'énergie interne, qui est la forme générale du premier principe de la thermodynamique est aussi nécessaire pour des écoulements où la masse volumique peut varier et à plus forte raison encore si des transferts de chaleur sont susceptibles de se produire. La chimie impose de tenir compte des bilans des masses des espèces présentes, qui peuvent non seulement être soumises à des réactions mais aussi à des phénomènes de diffusion. Nous exposons dans ce premier chapitre une méthode unifiée de ces équations qui doivent être considérées en même temps pour représenter des milieux en combustion. On montre que ces équations traduisent les bilans des différentes grandeurs caractéristiques du mélange de gaz réactifs considéré. Ce sont les équations de l'Aérothermochimie.

Avant d'écrire ces équations représentant l'évolution des grandeurs physiques d'un système thermodynamique, le premier pas à faire consiste à bien définir ce système et à effectuer le choix des variables qui vont permettre de le caractériser. Ce choix n'est pas anodin et contient implicitement les hypothèses de base qui vont permettre d'éliminer les situations trop rares ou sans intérêt.

Dans le cas d'un mélange gazeux multi-espèces, le système est un milieu continu, au moins par morceaux dont chaque volume élémentaire peut être considéré comme un sous-système thermodynamique ouvert qui est caractérisé par un certain nombre de variables additives (ou extensives). Ces variables sont les suivantes :

- La masse totale et les différentes masses des différentes espèces chimiques qui s'y trouvent ;
- La quantité de mouvement dans le volume élémentaire, c'est-à-dire la somme des quantités de mouvement de toutes les molécules se trouvant dans ce volume à cet instant. Chaque molécule a bien sûr une vitesse différente, donc une quantité de mouvement différente. Nous considérons ici la quantité de mouvement totale, sans distinguer celle associée à un type de molécule ou d'atome ou à un autre.
- L'énergie interne totale, ou bien l'entropie dans le volume élémentaire. On sait en effet qu'il existe une relation thermodynamique fondamentale qui relie l'entropie aux autres variables, y compris l'énergie interne et que cette relation est inversable ce qui permet aussi de relier l'énergie interne aux autres variables, y compris l'entropie.

Nous ne considérerons pas dans ce chapitre l'ionisation des gaz, qui nous obligerait à écrire en plus la conservation de la charge électrique.

Après un rappel de la thermodynamique des mélanges de gaz, où nous considérons que des mélanges de gaz parfaits, nous présentons de façon synthétique les équations de bilan pour les grandeurs extensives. Une récapitulation des équations simplifiées usuelles est faite, qui utilise diverses hypothèses classiques. Ces équations sont présentées sous une forme adimensionnelle, ce qui introduit les nombres sans dimension habituels qui comparent les différents phénomènes physiques. La dernière partie du chapitre est consacrée à une présentation thermodynamique simplifiée des fronts adiabatiques minces et du modèle « ZND » de l'onde de détonation.

I.I LES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES D'UN MELANGE DE GAZ PARFAITS

I.I.I Expression des potentiels chimiques

En tenant compte de la définition de l'énergie interne E donnée par (1.1), de la relation de Gibbs et de la définition de l'énergie libre $G(p, T, m_i)$, on écrit pour N espèces chimiques :

$$E = TS + pV + \sum_i \mu_i m_i \quad (1.1)$$

$$dE = TdS - p dV + \sum_i \mu_i dm_i \quad (1.2)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dm_i \quad (1.3)$$

La relation (1.3), permet d'exprimer les potentiels chimiques μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{p,T} \quad (1.4)$$

En écrivant $G = \sum_j G_j m_j$, où G est une grandeur extensive et g_j est l'énergie libre par unité de masse de l'espèce j , on a :

$$\mu_i = \left(\sum_j \frac{\partial g_j m_j}{\partial m_i} \right)_{p,T} \quad (1.5)$$

Or g_i est une variable intensive non fonction de m_i , ce qui implique l'identité suivante :

$$\mu_i = g_j \quad (1.6)$$

L'équation (1.2) se met sous la forme :

$$dE = TdS - p dV + \sum_i g_j dm_i \quad (1.7)$$

ou pour une masse totale du système considéré constante :

$$de = Tds - p d\left(\frac{1}{\rho}\right) + \sum_i g_i dY_i \quad (1.8)$$

I.I.2 Calcul de l'énergie libre (g_i)

Soit maintenant, le sous-système formé par une masse m_i de l'espèce i seule :

$$E_i = TS_i - p_i V_i + G_i \text{ et } H_i = E_i + p_i V_i \quad (1.9)$$

ou p_i est la pression partielle correspondant au sous-système.

De plus, si le gaz est parfait :

$$p_i V_i = n_i RT \quad (1.10)$$

où n_i est le nombre de moles de l'espèce i .

$$E_i = m_i \int_{T_0}^T (C_{v,i}(T) dT + Q_{v,i}^0) \quad (1.11)$$

$$H_i = m_i \int_{T_0}^T (C_{p,i}(T) dT + Q_{p,i}^0) \quad (1.12)$$

Pour l'espèce i seule, on peut écrire à partir de (1.2) :

$$dE_i = T dS_i - p_i dV_i \quad (1.13)$$

soit en utilisant l'expression (1.11) avec m_i constant :

$$dS_i = p_i \frac{dV_i}{T} + m_i C_{v,i} \frac{dT}{T} \quad (1.14)$$

$$\text{Soit :} \quad dS_i = n_i R \frac{dT}{T} - n_i R \frac{dp_i}{p_i} + m_i C_{v,i} \frac{dT}{T} \quad (1.15)$$

ce qui donne par intégration :

$$S_i = m_i \int_{T_0}^T C_{p,i} \frac{dT}{T} - n_i R \ln \frac{p_i}{p_0} + S_{i,0} \quad (1.16)$$

$$\text{Avec :} \quad R_i = \frac{R}{m_i} = C_{p,i} - C_{v,i} \quad (1.17)$$

où $C_{p,i}$ et $C_{v,i}$ sont les capacités calorifiques massiques à pression constante et volume constant de l'espèce i . L'entropie de i par unité de masse est :

$$s_i = \frac{S_i}{m_i} = s_{i,0} + \left(\int_{T_0}^T C_{p,i} \frac{dT}{T} - R_i \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (1.18)$$

sachant que : $m_i/n_i = M_i$ est la masse molaire.

On trouve les expressions suivantes pour s_i et g_i :

$$s_i = s_{i,0} + \int_{T_0}^T C_{p,i} \frac{dT}{T} - R_i \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (1.19)$$

$$g_i = \int_{T_0}^T C_{p,i} dT + Q_{p,i}^0 - T \left(s_{i,0} + \int_{T_0}^T C_{p,i} \frac{dT}{T} - R_i \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (1.20)$$

g_i peut être mis sous la forme :

$$g_i = g_i^0(T) + R_i T \ln \frac{p_i}{p_r} \quad (1.21)$$

où la fonction g_i^0 regroupe la dépendance en température :

$$g_i^0(T) = Q_{p,i}^0 - T s_{i,0} + \int_{T_0}^T \left(1 - \frac{1}{T} \right) C_{p,i} dT \quad (1.22)$$

Si tous les gaz occupent le même volume V à la température T :

$$p_i V = n_i RT \text{ ou bien } pV = nRT$$

où p est la pression totale définie par :

$$p = \sum_i p_i \quad (1.23)$$

Le rapport de ces deux expressions conduit à la loi de Dalton pour les gaz :

$$\frac{p}{p_i} = X_i \quad (1.24)$$

où X_i est la fraction molaire n_i/n de l'espèce i .

L'expression (1.21) de g_i devient alors :

$$g_i = g_i^0(T) + R_i T \left(\ln X_i + \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (1.25)$$

soit en tenant compte de :

$$\sum_j X_j = 1$$

Alors :

$$g_i = g_i^0 + R_i T \left(\ln \left(1 - \sum_{j \neq i} X_j \right) + \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (1.26)$$

ce qui conduit à :

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial X_i} \right)_{T, X_k, k \neq i} = - \frac{RT}{X_i} \quad (1.27)$$

I.2 EQUATIONS USUELLES DES ECOULEMENTS REACTIFS

I.2.1 Équations usuelles

Dans de nombreux problèmes de combustion, les effets Dufour, Soret, la baro-diffusion et la viscosité en volume peuvent être négligés en première approximation. Notons tout de même que l'effet Soret peut jouer un rôle non négligeable dans le cas d'un mélange d'une espèce « lourde » avec une espèce « légère » (mélange H_2 -air par exemple), mélange correspondant à un nombre de Lewis notablement différent de l'unité.

Les équations de conservation de la masse totale, de la quantité de mouvement, de bilan des espèces et de l'énergie s'écrivent en tenant compte de ces hypothèses et des résultats établis au cours des paragraphes précédents de la façon suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.28)$$

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij}) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \rho g_i \quad (1.29)$$

$$\rho \frac{DY_k}{Dt} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) = \rho w_k ; k = 1, N \quad (1.30)$$

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_k \rho D_k h_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) = \frac{DP}{Dt} - \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (1.31)$$

où τ_{ij} est le tenseur des contraintes visqueuses :

$$\tau_{ij} = -\mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (1.32)$$

Quand on suppose de plus que le gaz est un mélange parfait de gaz parfaits, les équations d'état s'écrivent :

$$p = \rho RT \sum_i \frac{Y_i}{M_i} \quad (1.33)$$

$$h = \sum h_i(T) Y_i \quad (1.34)$$

avec :

$$h_i = \int_{T_0}^T C_{p,i} dT + Q_{p,i}^0 \quad (1.35)$$

où $Q_{p,i}^0$ est la chaleur de formation de l'espèce i à pression constante et à la température de référence T_0 ($Q_{p,i}^0$ en $J.kg^{-1}$ et $C_{p,i}(T)$ en $J.K^{-1}.kg^{-1}$).

Les expressions (1.35) et (1.36) conduisent à :

$$h = \int_{T_0}^T \bar{C}_p dT + \sum_i Q_{p,i}^0 Y_i \quad (1.36)$$

où $\bar{C}_p = \sum_i C_{p,i} Y_i$ est la capacité calorifique du mélange par unité de masse.

L'équation (1.32) pour enthalpie massique h se simplifie de façon conséquente lorsque l'on fait l'hypothèse que les nombres de Lewis de toutes les espèces sont égaux à un, ce qui est réaliste, pour les mélanges d'air et d'hydrocarbures légers. On fait apparaître les nombres de Lewis dans l'équation de l'enthalpie h , en écrivant :

$$\frac{\partial h}{\partial x_j} = \sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} + \sum_i Y_i C_{p,i} \frac{dT}{\partial x_j} = \bar{C}_p \frac{dT}{\partial x_j} + \sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \quad (1.37)$$

ce qui conduit à :

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{\bar{C}_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} + \sum_i \left(\rho D_i - \frac{\lambda}{\bar{C}_p} \right) h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) = \frac{DP}{Dt} - \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} \quad (1.38)$$

Si le nombre de Lewis qui est défini par :

$$Le_i = \lambda / \rho \bar{C}_p D_i$$

est égale à l'unité pour toutes les espèces i , l'équation de l'enthalpie se réduit à la forme suivante :

$$\rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{\bar{C}_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) = \frac{DP}{Dt} - \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} \quad (1.39)$$

I.2.2 Équation de la température

Utilisant les équations (1.31), (1.34) et (1.35), on obtient une équation pour la température, faisant apparaître explicitement la production de chaleur par transformation chimique. L'équation (1.31) pour l'enthalpie s'écrit alors :

$$\rho \bar{C}_p \frac{dT}{dt} + \rho v_j \bar{C}_p \frac{dT}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \sum_i \rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \frac{\partial h_i}{\partial x_j} = \frac{DP}{Dt} - \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} - \sum_i \rho h_i w_i \quad (1.40)$$

Une expression simplifiée mais suffisante dans de nombreux cas est celle obtenue en supposant que les chaleurs massiques des espèces $C_{p,i}(T)$ ne dépendent que de la température, soit :

$$C_{p,i}(T) \cong C_p(T), \forall i.$$

Tenant compte du fait que la somme des flux moléculaires est nulle,

$$\sum_i \rho D_i \partial Y_i / \partial x_j = 0$$

l'équation (1.40) prend la forme suivante :

$$\rho \bar{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v_j \bar{C}_p \frac{\partial T}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = \frac{DP}{Dt} - \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} - \sum_i \rho h_i w_i \quad (1.41)$$

le terme de production s'écrit dans ce cas :

$$\sum_i h_i w_i = \sum_i Q_{p,i}^0 w_i \quad (1.42)$$

I.2.3 Équation de l'enthalpie totale h_t

À partir de l'équation (1.31) et tenant compte de l'équation de quantité de mouvement, on peut établir une équation pour l'enthalpie totale :

$$h_t = h + 1/2 v_j v_j$$

sous la forme suivante :

$$\rho \frac{Dh_t}{Dt} - \frac{\partial}{\partial x_k} \left(v_j \tau_{jk} - \lambda \frac{\partial T}{\partial x_k} - \rho D_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial P}{\partial t} + \rho u_j g_j \quad (1.43)$$

On remarquera que lors d'une évolution monodimensionnelle stationnaire suivant une direction x le long de laquelle la composante de vitesse est u , en l'absence de forces extérieures, cette équation admet une intégrale première :

$$\rho u h_t + u \tau_{xx} - \lambda \frac{dT}{dx} - \rho D_i h_i \frac{dY_i}{dx} = Cte \quad (1.44)$$

ou ρu est le débit constant représenté par l'équation (1.28). Une évolution entre un état amont (1) et un état aval (2) pour lesquels les gradients de u , T , Y_i sont nuls se traduira par une conservation de l'enthalpie totale, soit :

$$h_{t1} = h_{t2}.$$

En revanche, l'enthalpie totale ne sera constante quelque soit x que dans le cas particulier où les phénomènes de transports moléculaires liées à la viscosité, la conduction de la chaleur et la diffusion sont négligeables.

I.3 NOMBRES CARACTERISTIQUES

Dans les équations de conservations (1.29), (1.30), (1.31), les coefficients μ , D_i et λ sont souvent très petits, de sorte que les nombres de Reynolds et de Peclet sont donnés par:

$$Re = \frac{\rho_r L_r v_r}{\mu}$$

$$Pe_i = \frac{L_r v_r}{D_i} \quad \text{et} \quad Pe = \frac{\rho_r L_r v_r}{\lambda \bar{C}_p}$$

sont très grands. ρ_r , L_r et v_r sont des valeurs de référence caractéristiques de l'écoulement réactif considéré. Dans ces conditions, on peut négliger les termes qui comportent μ , D_i et λ dans les équations (1.29), (1.30), (1.31), mais seulement si les gradients de vitesse u , de T et de Y_i (qui sont aussi dans ces termes) restent finis. Si ce cas se présente, on obtient la limite des écoulements non visqueux, non conductifs et non diffusifs. Cela ne sera pas possible en combustion : les flammes par exemple mettent en jeux des gradients de température et de fraction massique et souvent de vitesse qui sont très grands.

En revanche, dans les équations (1.29) et (1.31), il peut arriver que les termes en g_i soient petits devant les autres. Cela se produit lorsque le nombre de Froude :

$$Fr_i = v_r^2 / g_i L_r$$

est très grand. Comme il n'y a pas de gradients dans le terme en question, il est possible de le négliger, c'est très souvent ce qui est adopté pour les flammes de petite taille. Ce n'est que lorsque L_r est assez grand (plus de 2 ou 3 mètres) et que v_r est assez petite (de l'ordre de 1 m/s ou moins) qu'il est nécessaire de conserver les termes de pesanteur.

De même, lorsque le nombre de Mach de l'écoulement :

$$M = v_r / \sqrt{\gamma R T_r}$$

est très faible, on peut montrer que le gradient de pression l'est aussi. En effet, si on note :

$$X_i = x_i / L_r \text{ et } p^* = p / p_r$$

alors :

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = \rho_r \frac{v_r^2}{L_r} M^{-2} \frac{\partial P^*}{\partial X_i} \quad (1.45)$$

Comme les autres termes de l'équation de quantité de mouvements sont de l'ordre $\rho_r (v_r^2 / L_r)$ et ne peuvent pas compenser M^{-2} , il s'ensuit que le gradient de pression doit tendre vers zéro. Dans cette limite des vitesses faibles, on peut utiliser comme approximation la pression constante et éviter d'utiliser l'équation (1.29). On le fera dans certains cas seulement, car les équations (1.29) et (1.31) peuvent fournir quand même une meilleure solution; on préférera souvent utiliser (1.29) tel quel, et négliger les termes dus à l'énergie cinétique dans l'équation (1.31), ce qui donne :

$$\rho \frac{Dh}{Dt} + \rho v_j \frac{\partial h}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\lambda}{\bar{C}_p} \frac{\partial h}{\partial x_j} + \sum \left(\rho D_i - \frac{\lambda}{\bar{C}_p} \right) h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial P}{\partial t} \quad (1.46)$$

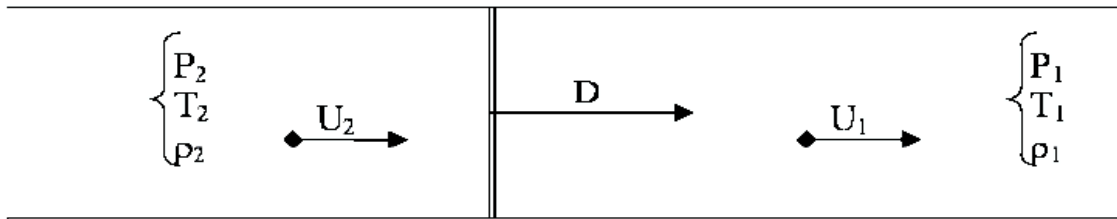
Enfin, il peut arriver aussi que les réactions chimiques soient infiniment rapides, ce qui est représenté dans l'écriture des bilans de masse des espèces par les équations (1.30). Dans ce cas, il est impossible que le terme de production chimique w_i soit infini, car aucun autre terme de l'équation (1.30) ne peut l'être pour le compenser. De fait, les réactions qui produisent Y_i correspondant à w_{i+} , et celles qui détruisent Y_i , correspondant à w_{i-} , se compensent. On peut alors remplacer les équations (1.30) par les équations algébriques suivantes :

$$i = 1 \dots N \quad w_{i+} = w_{i-} \quad (1.47)$$

qui représentent l'équilibre chimique du milieu, aux conditions de température et de pression qui règnent en chaque point de la flamme. Ces équations peuvent s'exprimer sous la forme de « Lois d'action des masses », ou d'un optimum du potentiel de Gibbs, ce qui permet finalement d'obtenir les Y_i en fonction de la température, de la pression et de la composition élémentaire du mélange. On peut remplacer les équations aux dérivées partielles (1.30) par les équations algébriques de l'équilibre chimique, en simplifiant le problème d'intégration.

En effet, lorsque les réactions chimiques sont infiniment rapides w_i et w_{i+} sont très grands (on peut dire que les nombres de Damköhler $Da^+ = L_r w_{i+} / v_r$ et $Da^- = L_r w_{i-} / v_r$ sont très grands), de sorte que les équations (1.30) sont des formes indéterminées du type $\infty - \infty$. Le fait que $w_{i+} = w_{i-}$ implique seulement que leur différence $w_{i+} - w_{i-}$ est d'ordre inférieur à l'ordre de chacun des termes et cette différence est du même ordre que les autres termes de (1.30) et non pas nulle par rapport à ceux-ci. L'utilisation de (1.47) est nécessaire pour résoudre l'indétermination de (1.30). Ce point sera développé dans le deuxième chapitre.

I.4 PRESENTATION THERMODYNAMIQUE DES FRONTS ADIABATIQUES MINCES



Considérons en géométrie monodimensionnelle plane un front réactif mince se propageant à la vitesse absolue D dans un milieu gazeux indicé 1. Ce front sépare le milieu (1) de vitesse absolue U_1 et de caractéristiques thermodynamiques P_1, T_1, ρ_1 (respectivement la pression, la température et la masse volumique) et d'enthalpie spécifique h_1 du milieu (2) de vitesse absolue U_2 et de caractéristiques thermodynamiques P_2, T_2, ρ_2 et d'enthalpie spécifique h_2 . Dans le repère lié à ce front (vitesse relative $W_i = D - U_i$), on peut exprimer les lois de conservation au travers le front en considérant les gaz en équilibre thermodynamique complet comme suit :

Conservation de la masse :

$$\rho_1 \cdot W_1 = \rho_2 \cdot W_2 \quad (1.48)$$

Conservation de la quantité de mouvement :

$$P_1 + \rho_1 \cdot W_1^2 = P_2 + \rho_2 \cdot W_2^2 \quad (1.49)$$

Conservation de l'énergie :

$$h_1 + \frac{W_1^2}{2} = h_2 + \frac{W_2^2}{2} \quad (1.50)$$

Si on suppose que les milieux gazeux (1) et (2) se comportent comme des gaz parfait alors la loi qui

relie l'évolution de pression, masse volumique et température s'exprime (a est la vitesse du son du milieu et γ le rapport des capacités calorifiques à pression et volume constante) :

$$\frac{P}{\rho} = rT \frac{a^2}{\gamma} \quad (1.51)$$

L'enthalpie du milieu gazeux peut être exprimée en fonction des constantes thermodynamiques et du degré d'avancement de la réaction Y_p (Q étant l'enthalpie de réaction totale par unité de masse) :

$$h = \frac{a^2}{\gamma - 1} - Y_p \cdot Q \quad (1.52)$$

I.4.1 Cas des milieux inertes : Onde de Choc

Dans ce cas, il n'y a pas de transformation du milieu ni d'énergie libérée par le passage au travers du front ($Q=0$). A partir des équations rappelées ci-dessus on peut exprimer les relations de saut qui existent à travers le front et qui relient les conditions dans le second milieu au premier milieu en fonction de la célérité de l'onde D . Le nombre de mach (M_1) du front par rapport à l'amont est défini par $M_1=W_1/a_1$. Les relations de sauts deviennent :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (1.53)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\gamma + 1}{(\gamma - 1) + 2/M_1^2} \quad (1.54)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{[2 \cdot \gamma \cdot M_1^2 - (\gamma - 1)] \cdot [(\gamma - 1)M_1^2 + 2]}{(\gamma + 1)^2 \cdot M_1^2} \quad (1.55)$$

$$U_2 = \frac{2 \cdot a_1}{\gamma + 1} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \quad (1.56)$$

I.4.2 Cas des milieux réactifs

I.4.2.1 Flamme laminaire

La flamme laminaire avance dans les gaz frais (indice f) à la célérité V_f subsonique, en consommant le mélange réactif et en produisant des gaz brûlés (indice b). Les équations de

conservation présentées ci-dessus peuvent être réécrites :

$$\rho_f \cdot (V_F - U_f) = \rho_b \cdot (V_F - U_b) \quad (1.57)$$

$$P_f + \rho_f \cdot (V_F - U_f)^2 = P_b + \rho_b \cdot (V_F - U_b)^2 \quad (1.58)$$

$$h_f + \frac{1}{2} (V_F - U_f)^2 = h_b + \frac{1}{2} (V_F - U_b)^2 \quad (1.59)$$

I.4.2.2 Cas de l'onde de détonation

Dans le cadre de la théorie de Chapman-Jouguet (CJ), l'onde de détonation est considérée comme une discontinuité mince réactive adiabatique avançant à une célérité D supersonique. La conservation de la masse au travers du front permet de définir la relation de Rayleigh-Michelson, exprimée en fonction de l'onde et des rapports entre saut de pression et de volume massique :

$$(p_2 - p_1) = -(\rho_1 \cdot W_1)^2 \cdot \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (1.60)$$

A partir de cette expression et en éliminant les vitesses relatives dans (1.50) on peut déterminer l'expression de « l'adiabatique de Crussard » qui représente les états possibles de déflagration et de détonation (figure 1). Elle est exprimée par le lien entre le saut d'enthalpie à travers la discontinuité et les sauts de pression et de masse volumique :

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} (p_2 - p_1) \cdot \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (1.61)$$

En représentant ces courbes dans le même plan, on peut déterminer géométriquement les solutions possibles du système d'équations de conservation au travers de la discontinuité. On fait l'hypothèse qu'il n'existe pas de dissociations (la conservation du nombre de mole et $C_p(T)=cste$ implique que $\gamma=cste$) et que la réaction est complète.

Si on pose : $k = (\gamma+1)/(\gamma-1)$ et $q = Q/a_1^2$

on peut exprimer (1.60) et (1.61) à l'aide de (1.52) sous la forme :

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 - \gamma \cdot M_1^2 \cdot \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} - 1 \right) \quad (1.62.a) \quad \text{et} \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{k - \frac{\rho_1}{\rho_2} + 2 \cdot \gamma \cdot q}{k \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1} \quad (1.62.b)$$

La Figure 1 représente ces deux courbes dans le plan $(P_2/P_1, \rho_1/\rho_2)$, si on s'intéresse à la branche dite des détonations, c'est-à-dire celle pour laquelle $P_2/P_1 > (1 + (\gamma - 1) \cdot \gamma \cdot q)$ (la solution de la combustion à volume constant), on remarque l'existence de trois cas possibles en fonction de la vitesse théorique de la discontinuité M_1 :

- Soit $M_1 < M_{\text{minimal}} = M_{\text{CJ}}$ et la droite de Rayleigh-Michelson ne coupe pas l'adiabatique de Crussard et la détonation ne peut pas exister dans ce cas là
- Soit il existe une intersection la droite de RM tangente la Crussard, solution double dite de Chapman-Jouguet (CJ) pour laquelle $M_1 = M_{\text{CJ}}$
- Soit il existe deux intersections définissant une détonation Forte et une faible. Pour $M_1 > M_{\text{CJ}}$ seule la solution Forte où la solution limite correspondant à la combustion isochore (supposée infiniment rapide $M_1 = \infty$) ont été observées expérimentalement.

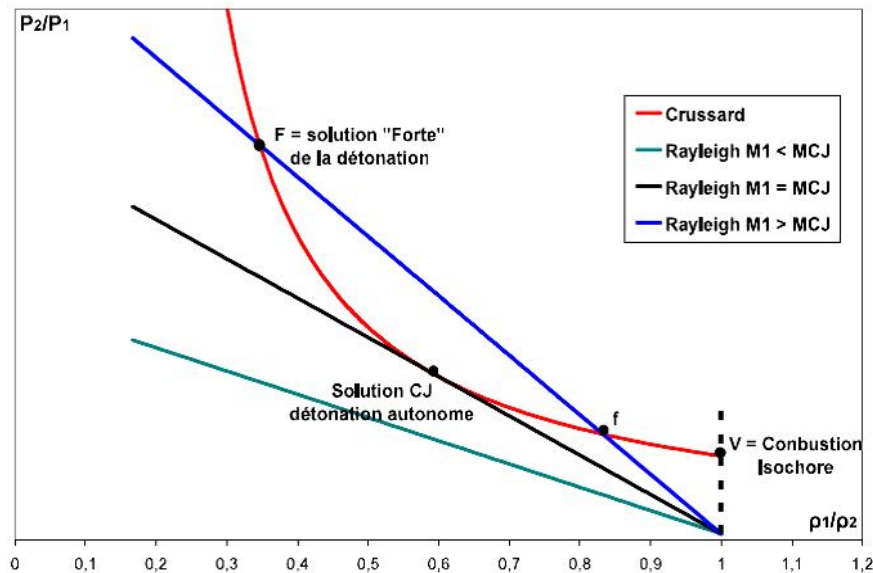


Figure 1 : Représentation de l'adiabatique de Crussard et la droite de Rayleigh-Michelson dans le plan $(P_2/P_1, \rho_1/\rho_2)$.

En éliminant P_2/P_1 entre I.62.a et I.62.b on retrouve une équation du second degré en p_1/p_2 qui ne permet une solution double que dans le cas où :

$$M_{\text{CJ}} = \sqrt{\frac{(\gamma^2 - 1) \cdot q}{2} + 1} + \sqrt{\frac{(\gamma^2 - 1) \cdot q}{2}} \approx \sqrt{2(\gamma^2 - 1) \cdot q} \quad (1.63)$$

On en déduit alors les relations entre l'état thermodynamique (1) et l'état (2) CJ (qui peuvent

être simplifiées en supposant $M_{CJ}^2 \gg 1$):

$$\frac{P_{CJ}}{P_1} = 1 + \frac{\gamma \cdot (M_{CJ}^2 - 1)}{\gamma + 1} \approx 1 + \frac{\gamma}{\gamma + 1} M_{CJ}^2 \quad (1.64)$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_{CJ}} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma \cdot M_{CJ}^2} \right) = \frac{W_{CJ}}{W_1} \approx \frac{\gamma}{\gamma + 1} \quad (1.65)$$

$$\frac{T_{CJ}}{T_1} = \frac{(\gamma \cdot M_{CJ}^2 - 1)^2}{(\gamma + 1)^2 \cdot M_{CJ}^2} \approx \left(\frac{\gamma}{\gamma + 1} \right)^2 M_{CJ}^2 \quad (1.66)$$

$$M_2^2 = M_{CJ}^2 \cdot \frac{T_1}{T_{CJ}} \cdot \left(\frac{\rho_1}{\rho_{CJ}} \right)^2 \equiv 1 \quad (1.67)$$

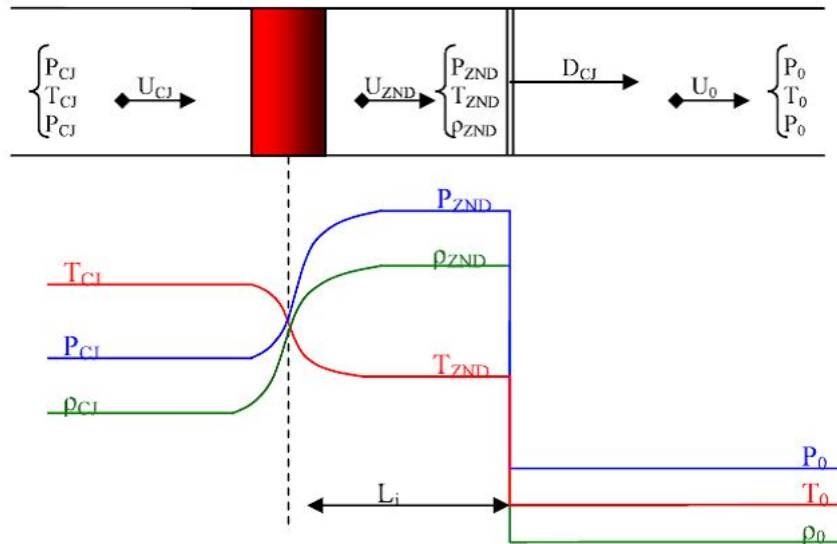
On remarque que le système conduit à une condition importante de la théorie CJ de l'onde de détonation : en fin de zone de réaction la détonation se déplace à la vitesse du son par rapport aux produits de détonation ($W_{CJ} = a_{CJ}$). Ceci crée une barrière sonique qui isole la zone de réaction de toute détente arrière et rend ainsi la propagation de la détonation autonome.

Dans le cas de la détonation forte cette zone sonique n'existe pas ($W_2 < a_2$). La vitesse et le saut de pression sont plus importants que dans le cas CJ, mais la moindre détente arrière sonique qui peut remonter jusqu'à la zone réactionnelle permettra l'affaiblissement du régime de détonation. De ce fait une détonation forte n'existe que si elle est soutenue par un « effet piston », sinon elle tendra naturellement vers l'état CJ.

I.5 LE MODELE (ZND) DE L'ONDE DE DETONATION

Le modèle Zel'dovich-Neuman-Döring (ZND) de l'onde de détonation a été suggéré pour la première fois par Paul Vieille en 1900 qui distingue dans la discontinuité réactive en deux zones : une compression adiabatique inerte des gaz frais suivie d'une réaction chimique exothermique retardée. L'énergie libérée sert à entretenir un niveau suffisant de compression pour déclencher la réaction chimique et pour créer la zone sonique en fin de réaction.

Le modèle de l'onde carrée consiste en un choc précurseur de célérité D_{CJ} qui met en mouvement brutalement les gaz frais et qui les comprime, suivie d'une zone de réaction décalée de telle sorte que le temps entre l'onde de choc et la zone réactionnelle corresponde au temps d'auto inflammation du mélange considéré dans les conditions de pression et de températures créées par le choc.



On peut décrire cette évolution en rajoutant dans le plan $(P_2/P_1, \rho_1/\rho_2)$ l'adiabatique de Hugoniot correspondant au choc de tête. Les relations (1.53) et (1.54) permettent d'obtenir ($k = (\gamma+1)/(\gamma-1)$):

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{k - \frac{\rho_1}{\rho_2}}{k \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} - 1} \quad (1.68)$$

L'évolution de l'état thermodynamique du mélange réactif s'effectue sur la droite de RM indiquée sur la Figure 2 par les points (0), (1) et (2). Le milieu (0) subit une compression adiabatique sous l'effet d'une onde de choc de célérité D_{CJ} qui met le milieu dans l'état ZND (1) de caractéristiques thermodynamiques calculables à l'aide des formules (1.53) à (1.56). Le mélange pré-comprimé va réagir après un temps d'induction (τ_i) et conduire à l'état (2) CJ pour la détonation autonome.

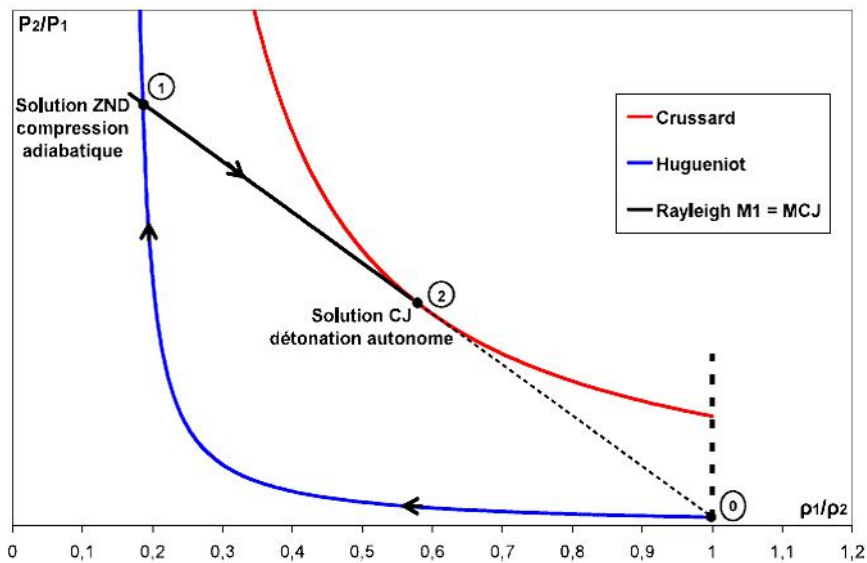


Figure 2 : Représentation du modèle ZND dans le plan $(P_2/P_1, \rho_1/\rho_2)$

La distance entre le choc et la zone réactionnelle (au point où le gradient de température est le plus important) est appelé longueur d'induction (L_i) et peut être calculée en déterminant le temps d'induction par une loi d'Arrhenius, schématisant le processus global de combustion, ou par un code de calcul utilisant une chimie détaillée (CHEMKIN...). Si on considère X_k comme la fraction molaire de l'espèce k : combustible, oxydante ou inerte (respectivement indice C, OX ou I), n l'ordre de la réaction, les coefficients α , β et x l'ordre partiel de la réaction relatif à chaque composant et E_a l'énergie d'activation de la réaction globale $C + OX + I \rightarrow P$ (P pour produit), on peut écrire :

$$L_i = W_{ZND} \cdot \tau_i \propto D_{CJ} \cdot \rho_0^{-n} \cdot X_C^\alpha \cdot X_{OX}^\beta \cdot X_I^x \cdot e^{\frac{E_a}{RT_{ZND}}}$$

I.6 STRUCTURE DE L'ÉCOULEMENT DERRIÈRE LA DÉTONATION :

Détente de Taylor-Zel'dovich

Dans le cas d'une onde de détonation dans un tube de fond fermé, la valeur de ρ_{CJ} des produits étant plus élevée que ρ_0 (eq. 1.65), la conservation de la masse impose une répartition non uniforme de masse volumique au cours de l'abscisse et par conséquent de pression, température et de célérité de son. On en déduit que l'onde de détonation admet derrière la discontinuité de réaction une détente dite de « Taylor-Zel'dovich » dont on peut calculer les caractéristiques.

Prenons pour exemple une détonation monodimensionnelle initiée à l'abscisse nulle et un instant initial zéro dans un tube à fond fermé. Cette détonation atteint l'abscisse R au temps t . Supposons cette détonation CJ (discontinuité adiabatique réactive supersonique) de vitesse D_{CJ} , elle admet un blocage sonique soit :

$$U_{CJ} + a_{CJ} = D_{CJ} \quad (1.69)$$

pour les produits de réaction derrière la zone réactionnelle. On peut déterminer la distance parcourue par l'onde par :

$$R = D_{CJ} \cdot t. \quad (1.70)$$

Soit un point de conditions U_b et a_b derrière la détonation à l'instant t . Ce point a parcouru la distance :

$$r = (U_b + a_b) \cdot t \quad (1.71)$$

depuis le départ de la détonation. On détermine alors l'abscisse adimensionnée Z par :

$$Z = \frac{r}{R} = \frac{U_b + a_b}{D_{CJ}} \quad (1.72)$$

Derrière l'onde de détonation l'écoulement est homentropique (c'est-à-dire que l'entropie est constante dans tout le milieu) donc si on considère la méthode des caractéristiques alors on peut

utiliser les invariants de Riemann pour avoir une relation entre la vitesse locale du son et la vitesse matérielle. Alors on obtient entre le point situé à Z (condition indicé b) et le point CJ à $Z=1$:

$$U_b - \frac{2}{\gamma - 1} a_b = U_{CJ} - \frac{2}{\gamma - 1} a_{CJ} = \frac{D_{CJ}}{\gamma - 1} \quad (1.73)$$

En utilisant les relations (1.72) et (1.73) on peut calculer les vitesses locales matérielles et du son en fonction de Z :

$$U_b = (2 \cdot Z - 1) \cdot U_{CJ} \quad (1.74)$$

$$a_b = \left[\frac{(\gamma - 1)}{\gamma} \cdot Z + \frac{1}{\gamma} \right] \cdot a_{CJ} \quad (1.75)$$

Par cette formule (1.74) on obtient que la vitesse matérielle derrière l'onde de détonation est :

$$\begin{cases} U_b = 0, Z = 1/2 \\ U_b < 0, Z < 1/2 \end{cases}$$

Le fond fermé du tube impose la condition $U_b = 0, Z = 0$, de plus cette condition se déplace à la vitesse :

$$a_b = D_{CJ}/2 \text{ (eq. 1.73)}$$

et donc aura atteint l'abscisse $r = R/2$ à l'instant t . Ceci montre que, dans le cas du fond fermé, il existe un noyau toujours présent sur la moitié de la distance parcourue par la détonation où les conditions de pression, température, masse volumique et célérité du son n'évoluent plus. Donc dans ce cas les formules (1.74) à (1.78) ne sont valables que pour $1/2 < Z < 1$.

En utilisant la loi des gaz parfait (1.51) et la loi de l'isentropique ($P/\rho^\gamma = \text{cte}$) on obtient :

$$P_b = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot Z + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{2\gamma}{\gamma - 1}} \cdot P_{CJ} \quad (1.76)$$

$$\rho_b = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot Z + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{2}{\gamma - 1}} \cdot \rho_{CJ} \quad (1.77)$$

$$T_b = \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot Z + \frac{1}{\gamma} \right)^2 \cdot T_{CJ} \quad (1.78)$$

On peut alors estimer les conditions de noyau (indicés N) pour un gaz brûlé ($\gamma_{CJ} \sim 1,25$). On trouve alors que :

$$P_N = 0,35 \cdot P_{CJ}, \quad \rho_N = 0,43 \cdot \rho_{CJ} \quad \text{et} \quad T_N = 0,81 \cdot T_{CJ}$$

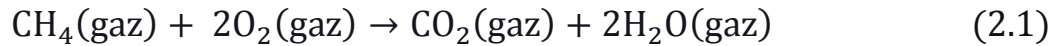
Ces résultats de répartition des conditions thermodynamiques des produits derrière l'onde de détonation peuvent être généralisés dans le cas des symétries axiales : détonations cylindriques et sphériques.

Chapitre II

LA CINETIQUE CHIMIQUE
APPLIQUEE A LA COMBUSTION

Introduction

Un processus chimique de combustion est souvent écrit sous la forme d'une réaction globale. Soit pour un mélange méthane-oxygène par exemple :



Cette réaction ne traduit que l'évolution globale et donne approximativement les produits indiqués à partir des réactifs choisis, mais le déroulement des événements ne suit pas du tout l'écriture de cette réaction. Celle-ci n'est rien de plus qu'une réaction de bilan qui donne l'état initial et l'état final des événements, mais de façon approchée seulement.

En effet, au niveau moléculaire, le processus ci-dessus suppose de nombreuses coupures de liaisons des molécules CH_4 et O_2 et l'établissement d'autres. Il est assez naturel de penser qu'elles ne peuvent se produire simultanément ou presque. Il faut envisager plusieurs étapes, chacune étant une réaction élémentaire, leur ensemble constituant le mécanisme cinétique du processus réactionnel.

Par ailleurs, l'état final du processus n'est pas en toute rigueur, celui indiqué par l'écriture de la réaction (2.1). L'état final correspond à l'équilibre chimique, qui implique que la composition des gaz satisfait certaines relations en fonction des conditions de température et de pression. Dire que la composition finale après combustion du mélange indiqué dans le membre de gauche de (2.1) est précisément celle montrée dans le membre de droite n'est qu'une approximation : il existe aussi dans le mélange final des espèces comme OH , O , H_2 , CO , H , en proportions plus faibles, certes, mais qui ont leur importance; de plus, ces proportions dépendent des conditions : par exemple, si la réaction ci-dessus se produit en conduisant à une température finale aussi élevée que 4000 K, on trouve des quantités notables de ces corps minoritaires et comme ils sont moins oxydés que le gaz carbonique et l'eau, on peut alors considérer que la combustion est moins « complète ».

Néanmoins, une réaction de bilan du type de celle donnée plus haut, où le carbone et l'hydrogène sont oxydés au maximum pour donner les produits CO_2 et H_2O sert de référence. On dit que, dans le mélange initial, les combustible et comburant CH_4 et O_2 sont en proportion stœchiométrique s'il y a une mole de CH_4 pour deux moles de O_2 , comme dans le membre de gauche de la réaction. On définit la « richesse » d'un mélange comme le rapport de mélange (masse de combustible divisé par masse de comburant) divisé par le rapport de mélange dans la proportion stœchiométrique, de sorte qu'un mélange riche comporte un excès de combustible et un mélange pauvre un excès de comburant (cette convention sur la notion de richesse ou pauvreté n'est pas générale et les anglo-saxons considèrent plutôt la situation opposée en mettant le comburant au

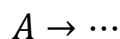
numérateur...). Ceci se transpose évidemment pour tout autre couple de réactifs, avec toujours un certain sens arbitraire : par exemple, si les réactifs contiennent de l'azote, on considère conventionnellement qu'il va se retrouver sous forme de N_2 , plutôt que sous la forme oxydée NO_2 , dans les produits du second membre de la réaction de bilan correspondante.

Pour étudier l'aspect purement thermodynamique de la réaction chimique et calculer la composition et la température finales atteintes, la connaissance du mécanisme chimique réel de la combustion est inutile. En revanche, elle est nécessaire pour savoir si la réaction peut effectivement avoir lieu dans certaines conditions données et si elle peut conduire à l'équilibre chimique complet dans un temps fini donné. La réponse à ces deux questions importantes requièrent absolument la connaissance des réactions élémentaires mis en jeu.

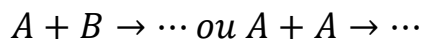
La première partie de ce chapitre est consacrée au calcul de la composition et de la température finales, dans des conditions qui peuvent être adiabatiques, à pression ou à volume constant, ou autres... La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la définition et l'étude des réactions élémentaires, de la rapidité avec laquelle elles ont lieu et des lois qui permettent de les calculer. Elle introduit la notion de réactions en chaîne qui est essentiellement le mécanisme de base des processus de combustion. Dans la troisième partie, les mécanismes détaillés de la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène ou avec l'air et de certains hydrocarbures assez simples, sont décrits et discutés. Ils sont maintenant assez bien connus, de sorte qu'il est possible de faire des calculs concordant assez bien avec l'expérience dans de nombreux cas. Le chapitre se termine par une présentation de la notion de schémas réduits, du calcul approché des taux de réaction.

Les réactions élémentaires peuvent avoir lieu sous les formes suivantes :

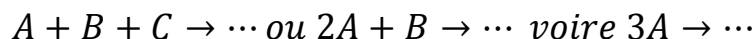
les réactions, dites mono-moléculaires, du type



Les réactions bi-moléculaires, du type :



Les réactions tri-moléculaires, du type :



Le premier cas suppose que A est instable dans les conditions considérées; cela peut arriver pour une espèce qui se modifie ou se décompose spontanément une fois produite. Le deuxième suppose la rencontre de deux espèces chimiques et qui est la plus courante. En réalité, la majorité des réactions de décomposition sont biomoléculaires, par rencontre avec n'importe quelle autre molécule, qui peut d'ailleurs être identique à celle qui se décompose... On écrit alors :



Où M indique « n'importe quel corps ». Le troisième type, de molécularité trois, est beaucoup plus rare ; il faut en effet que pendant la durée brève de l'interaction de deux espèces, donc avant leur séparation, il en arrive une troisième; cela se produit néanmoins lorsque la pression, et le nombre de moles par unité de volume, sont assez élevés. La probabilité de rencontre quadruple est tellement faible qu'elle n'est jamais envisagée.

II.2 ÉTAT FINAL D'UN SYSTÈME RÉACTIF

II.2.1 Calcul de l'équilibre chimique

Le calcul de l'équilibre chimique d'un mélange est une affaire de thermodynamique seulement qui résulte directement de la minimisation du potentiel chimique du mélange. Pour des gaz parfaits en mélange parfait, on peut aussi écrire les équations à satisfaire à l'équilibre chimique sous forme de lois d'action des masses, pour un certain nombre de réactions de bilan; puisque les mécanismes chimiques mis en jeu ne sont pas importants, ces réactions sont fictives et non réelles.

En effet, nous considérons une masse unité d'un mélange quelconque pour un certain nombre de corps en proportions bien définies, dont on veut connaître l'équilibre chimique à des valeurs données de la température et de la pression. La nature exacte de ces corps n'est pas importante, puisque d'autres corps peuvent apparaître par réaction chimique et se trouver ainsi présents à l'équilibre; par contre, ce qui est primordial est la composition du mélange en éléments de base (ceux du tableau de Mendeleïev, H, O, C, N, etc.). Nous noterons n'_e : le nombre de moles équivalent de l'élément e dans le mélange, par unité de masse, sous quelque forme qu'il puisse être.

À l'état d'équilibre, en principe, tous les corps possibles peuvent exister, mais certains corps sont en proportion tellement infimes qu'il n'est pas nécessaire d'envisager leur présence. Nous devons choisir en premier lieu, avant tout calcul, quels sont les corps à considérer; bien sûr, cela demande d'essayer plusieurs possibilités, en augmentant le nombre de corps considérés, et obtenir plusieurs approximations de la réalité : par exemple, pour un mélange comprenant les éléments H, O, on peut considérer d'abord H_2 , O_2 , H_2O , pour une première approximation, puis ajouter O, H, OH, pour une seconde, puis HO_2 et H_2O_2 , puis O_3 ... (On peut même considérer des ions et des électrons...).

Supposons qu'on ait sélectionné N corps; N étant supérieur au nombre N_e d'éléments

impliqués. Les nombres de moles par unité de masse cherchés, à l'équilibre, de ces corps, seront notés n_j , $j = 1 \dots N$. Si $a_{i,e}$ est le nombre d'éléments e dans la formule chimique du corps j , les n_j vérifient de toute façon les bilans de masse de chaque élément :

$$\sum a_{j,e} n_j = n'_e, \quad \forall e$$

Il reste à écrire $N - N_e$ équations pour pouvoir calculer les N compositions à l'équilibre. Donc $N - N_e$ lois d'action des masses suffisent, pourvu qu'elles soient indépendantes et peu importe lesquelles.

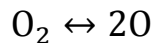
Des programmes de calcul numérique existent maintenant pour résoudre les N équations non linéaires qui vont donner les N valeurs des n_j , même dans le cas de gaz et de mélange non parfaits. On peut montrer qu'il y a une solution unique au système, si l'on inclut la condition qu'aucun des n_j ne doit être négatif. Un tel calcul permet de trouver tous les n_j , en fonction de T , p , et des n'_e , cela dans le cadre d'une certaine approximation qui ne considère que la présence de certains corps.

Par exemple, si nous considérons simplement un mélange d'oxygène sous forme moléculaire et d'oxygène atomique, le nombre d'atomes de O, sous quelque forme que ce soit, est une constante pendant tout processus réactionnel. Si on l'appelle n'_O , on a pendant ce processus :

$$n'_O = 2n_{O_2} + n_O \quad (2.2a)$$

Où n_{O_2} , et n_O sont les nombres de moles d'oxygène moléculaire et d'oxygène atomique dans le mélange par unité de masse. Pour calculer la composition à l'équilibre, n'_O doit être connu.

Puisque l'équilibre se fait entre deux espèces mettant en jeu un seul type d'élément chimique, il suffit alors d'écrire une seule loi d'action des masses. On peut choisir celle qui correspond à la réaction fictive suivante :



qui permet d'écrire :

$$K_p(T) = \frac{(P_O)^2}{P_{O_2}} \quad (2.3)$$

ou P_i , est la pression partielle de l'espèce i dans le mélange. Supposé parfait et en équilibre thermique. Comme on a :

$$P_O = P \frac{n_O}{n_O + n_{O_2}} \quad \text{et} \quad P_{O_2} = P \frac{n_{O_2}}{n_O + n_{O_2}} \quad (2.4)$$

et que, d'après (2.2), $n_{O_2} = (n'_O - n_O)/2$, on aboutit à :

$$n_O^2 \left(1 + \frac{4P}{K_p(T)} \right) - n_O'^2 = 0$$

Soit :

$$n_O = n_O' \sqrt{\left(1 + \frac{4P}{K_p(T)} \right)} \quad (2.5)$$

On aurait pu choisir la réaction : $O \leftrightarrow 1/2 O_2(2)$, avec :

$$K_p'(T) = \frac{(P_{O_2})^{1/2}}{P_O}$$

Le résultat aurait été le même, puisque $(K_p')^2 = K_p$. Bien sûr, une fois n_O connu, on peut calculer n_{O_2} , par (2.2).

Si on avait envisagé la présence de suffisamment d'ozone dans le mélange, il aurait fallu écrire à la place de (2.2)

$$n_O' = 2n_{O_2} + 3n_{O_3} + n_O \quad (2.2b)$$

et il aurait fallu rajouter une loi d'action des masses pour calculer l'inconnue supplémentaire n_{O_3} .

Par exemple, $O_3 \leftrightarrow 3O$ conduit à :

$$K_{P,O_3}(T) = \frac{(P_O)^3}{P_{O_3}} \quad (2.6)$$

Il faut maintenant exprimer les pressions partielles de O, O₂, O₃ en fonction des nombres de moles de ces espèces et de la pression totale, en remplacement dans (2.4) et en tenant compte de O₃ dans le nombre total de moles. Si l'on élimine encore n_{O_2} , à partir de (2.2'), on obtient deux équations pour les deux inconnues n_{O_3} et n_O .

L'équation (2.3) donne :

$$K_p(T) = P \frac{n_O^2}{(n_O' - n_O - 3n_{O_3}) \left(\frac{n_{O_3} + n_O + (n_O' - n_O - 3n_{O_3})}{2} \right)} \quad (2.7a)$$

et (2.6) donne :

$$K_{P,O_3}(T) = P \frac{n_O^3}{n_{O_3} \left(\frac{n_{O_3} + n_O + (n_O' - n_O - 3n_{O_3})}{2} \right)^2} \quad (2.7b)$$

le rapport de ces deux relations peut s'écrire :

$$\frac{K_{P,O_3}}{K_p} = \frac{n_O(n'_O - n_O - 3n_{O_3})}{2n_{O_3} \left(\frac{n_{O_3} + n_O + (n'_O - n_O - 3n_{O_3})}{2} \right)} \quad (2.7c)$$

qui peut s'interpréter comme la loi d'action des masses associée à : $O_3 \leftrightarrow O + O_2$. Cette relation peut remplacer l'une ou l'autre des relations (2.7a) ou (2.7b).

La résolution du système d'équation (2.7a)-(2.7b) n'est pas facile analytiquement, car il n'est pas linéaire. Par exemple, si on tire n_{O_3} en fonction de n_O de (2.7a), il y a deux racines possibles. Lorsqu'on reporte l'une de ces racines dans (2.7c), on a encore deux racines possibles pour n_O . L'une de ces quatre racines est telle que tous les nombres de moles sont positifs, c'est la bonne, mais il est difficile de savoir *a priori* laquelle... On peut résoudre par approximations successives le système, en se basant sur la physique : en effet, si K_{P,O_3} est assez grand pour les conditions de températures qui nous intéressent, on va avoir une valeur n_{O_3} assez petite. On peut avoir une première approximation de n_O et n_{O_2} par l'utilisation de (2.4) et (2.1), et s'en servir pour calculer n_{O_3} par (2.7c), en résolvant une simple équation du second degré, dont l'une des racines seulement est positive. Cette valeur de n_{O_3} peut alors être utilisée pour calculer une meilleure approximation de n_O par (2.7a), et de n_{O_2} par (2.5), et ainsi de suite...

Au lieu d'utiliser les lois d'action des masses, on peut, de façon plus directe, écrire que le potentiel chimique du mélange, pour n'_O , T et p connus, est maximum par rapport aux variations des variables qui restent, les nombres de moles des différentes espèces. Il existe des méthodes numériques d'optimisation qui permettent de trouver par approximations, dans l'espace des variables non contraintes, les valeurs de celles-ci donnant ce maximum et c'est de cette façon que fonctionnent les programmes généraux de calcul d'équilibre chimique.

II.2.2 Calcul de la température finale de combustion

Le calcul de la température finale de combustion demande alors simplement de faire un bilan énergétique, qui peut s'écrire différemment suivant les cas.

Si l'on s'intéresse, par exemple, à la température finale atteinte après une combustion à volume constant sans échange de chaleur avec l'extérieur, il suffit d'écrire que l'énergie interne du mélange est identique avant et après la combustion, sans oublier, bien sûr, de tenir compte des énergies de formation des différents corps du mélange. Ceci s'écrit :

$$\sum_{j=1}^N n_{j,e} M_j \left(\int_0^{T_e} C_{v,j}(T) dT + Q_{v,j}^0 \right) = \sum_{j=1}^N n_{j,eq} M_j \left(\int_0^{T_f} C_{v,j}(T) dT + Q_{v,j}^0 \right) \quad (2.8)$$

Où T_f est la température finale cherchée et T_e , la température initiale, connue. Les n_j sont les nombres de mole par unité de masse des différentes espèces et $n_j M_j = Y_j$ est la fraction massique de l'espèce j . Les n_j sont différentes à l'état initial (indice e) et à l'état final, qui est l'état d'équilibre (indice eq). La composition du mélange initial est connue, mais celle du mélange final doit être calculée en fonction de T_f et P_f par les équations de l'équilibre chimique, discuté au paragraphe précédent, qui donnent, quelque soit j :

$$n_{j,eq} = n_{j,eq}(T_f, P_f) \quad (2.9a)$$

La pression finale doit être calculée en fonction du volume disponible et de T_f par l'équation d'état, par exemple, dans le cas d'un mélange parfait de gaz parfaits :

$$p_f = \rho_f T_f \sum_{j=1}^N n_{j,eq} R_0 \quad (2.9b)$$

Le système (2.8)-(2.9b) ne peut être résolu de façon explicite, mais peut l'être par un calcul numérique approché sans difficultés notables; il existe aussi des programmes de calcul pour cet objectif.

Ce calcul devient très simple dans le cas, idéalisé, où l'on suppose que le calcul d'équilibre chimique se réduit au résultat d'une réaction unique et irréversible. Dans ce cas, en effet, la composition finale est simplement celle indiquée dans le membre de droite de la réaction. De plus, cette composition finale devient indépendante de la température et la pression finales et il suffit de l'équation de bilan d'énergie pour trouver T_f . Cette dernière fournirait de façon explicite T_f si les C_v des différents corps étaient indépendants de la température, mais c'est une approximation plutôt grossière; si l'on fait cette approximation, on déduit alors de (2.8) :

$$T_f = \frac{\overline{C_{v,e}}}{\overline{C_{v,f}}} T_e + \frac{1}{\overline{C_{v,f}}} \left(\sum_j n_{j,e} M_j Q_{v,j}^0 - \sum_j n_{j,f} M_j Q_{v,j}^0 \right) \quad (2.10)$$

Dans cette expression :

$$\overline{C_{v,e}} = \sum_j n_{j,e} M_j Q_{v,j} = \sum_j Y_j Q_{v,j} \quad (2.11)$$

est la capacité calorifique du mélange à l'état initial. De la même façon :

$$\overline{C}_{v,f} = \sum_j n_{j,f} M_j Q_{v,j} \quad (2.12)$$

est la capacité calorifique du mélange à l'état final.

C'est essentiellement grâce aux différences entre les énergies de formation des divers corps que T_f peut être supérieure à T_e . Le facteur entre parenthèse est l'énergie libérée par unité de masse de mélange.

Les C_v et énergies de formation $Q_{v,j}^0$ des corps se trouve dans des tables comme les celles JANAF. Elles ont été obtenues à la suite d'expériences, et sont remises à jour périodiquement, tant à cause de l'existence de nouveaux résultats plus précis qu'à l'obtention de résultats nouveaux pour des corps plus rares.

Le cas d'une combustion à pression constante se traite de façon semblable, sauf qu'il faut écrire la conservation de l'enthalpie au lieu de celle de l'énergie interne du mélange et qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser l'équation d'état pour calculer la pression... On verra plus tard que le bilan d'énergie dans un écoulement permanent se résume souvent aussi à écrire que l'enthalpie est constante, même si la pression ne l'est pas.

La figure 2.1 montre un exemple d'un tel calcul pour la combustion de méthane dans l'air, pour une pression de un atmosphère, à partir de la température de 300 K, pour différentes richesses.

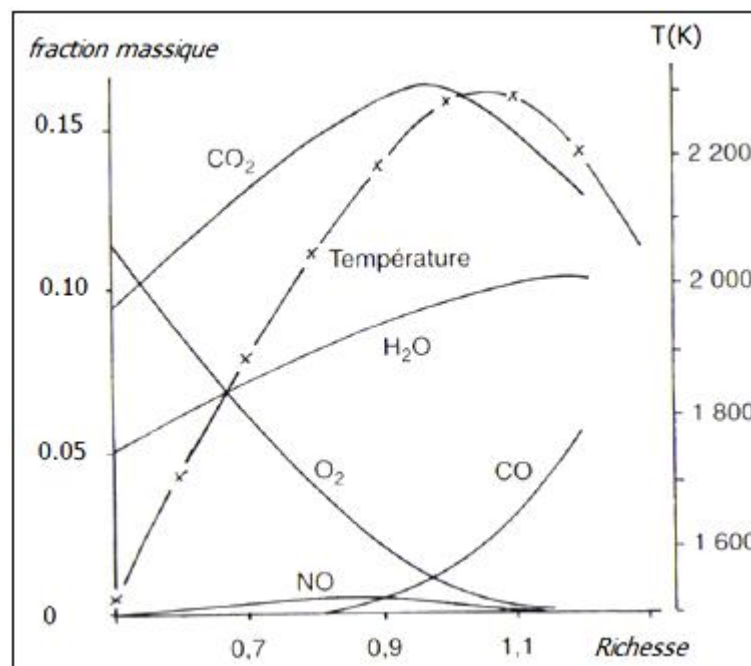


Figure 2.1 : Température adiabatique et composition de fin de combustion, à pression constante ($p_0=1\text{atm}$ $T_0=300\text{ K}$) pour des mélanges CH₄-air à différentes richesses.

Le calcul a été effectué avec une sélection des corps possibles qui est réaliste, compte tenu

des conditions : $C_{(\text{gaz})}$, CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H , H_2O , O , O_2 , OH , HO_2 , H_2O_2 , N_2 , NO , NO_2 , NH_3 , N . Certains de ces corps sont en quantités extrêmement faibles et n'ont pas été portés sur la figure.

On s'aperçoit que le maximum de la température finale est obtenu lorsque la richesse est égale approximativement à l'unité. En fait, la proportion stœchiométrique des réactifs ne joue aucun rôle explicite dans le calcul; il se trouve que la composition des gaz à l'équilibre est à peu près celle indiquée dans le membre de droite de la réaction stœchiométrique, si celle des gaz avant combustion était celle du membre de gauche. Si la composition initiale des gaz est « pauvre », c'est-à-dire à richesse inférieure à un, la composition des produits à l'équilibre est la composition finale de la réaction stœchiométrique, mais diluée par de l'oxydant (O_2) imbrûlé. Si le mélange initial est « riche », on remarque au contraire que le combustible en excès ne reste pas simplement imbrûlé à l'équilibre : il est partiellement oxydé en CO .

Si des pertes de chaleur se produisent pendant la combustion et que l'on connaît leur valeur, dans le calcul il suffit de les retrancher à l'énergie (ou l'enthalpie) initiale pour trouver l'énergie ou l'enthalpie des gaz à l'équilibre et de refaire le même processus.

II.2.3 Les réactions les plus énergétiques

On note d'après les considérations précédentes, en particulier l'équation (2.8), que la température atteinte dans des conditions adiabatiques, ou dans n'importe quelles conditions, l'énergie libérée, sont d'autant plus fortes que les énergies de formation des réactifs (les ergols) sont plus fortes et que celles des produits sont plus faibles et même négatives. On peut classer des ergols par leur possibilité à libérer plus d'énergie, mais à condition de donner la composition des produits de combustion.

Par exemple, si l'on considère la réaction :



on obtient une énergie libérée par unité de masse du mélange de 680 kcal/kg comptée à partir des enthalpies de formation à 25°C. Cette réaction représente approximativement la combustion du kérosène dans l'air, lorsque la température est maintenue assez basse (en soutirant de la chaleur) pour que l'eau reste liquide. Par unité de masse du combustible (ici le kérosène), on obtient 11 150 kcal/kg; c'est le pouvoir calorifique supérieur.

Le tableau 2.2 donne des exemples des énergies dégagées, avec la même définition de celle

pour le kérosène ci-dessus, par différents couples d'ergols parmi les plus énergétiques. On remarque que l'hydrogène-air est meilleur que kérosène-air, mais loin derrière le couple béryllium-oxygène... Ce dernier n'a jamais été utilisé de façon opérationnelle, mais le couple hydrazine-tetroxyde d'azote l'est dans les propulseurs du premier étage d'Ariane IV.

Il ne faut pas oublier, cependant, que les chiffres ci-dessus ne sont valables que si les produits de la combustion sont vraiment ceux indiqués. En réalité, pour des combustions adiabatiques, la température atteinte est telle que les produits brûlés sont fortement dissociés, et l'énergie dégagée est plus faible. Par exemple, si la température atteinte est 3 000 K pour le couple hydrogène-air, on n'obtient plus que 530 kcal/kg au lieu de 923. Mais l'ordre de classement des ergols est le même, en première approximation.

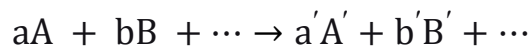
Tableau 2.2 Quelques couples d'ergols parmi les plus énergétiques, repérés par leur énergie de réaction dans les conditions les plus favorables.

Association d'ergols ou propergol	(kcal/kg)
$O_2 + 2Be_{(s)} \rightarrow BeO_{(s)}$	5720
$(O_2 + 4N_2)_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 4N_2$	923
$F_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2HF$	3220
$F_{2(g)} + HLi_{(s)} \rightarrow FH + LiF_{(s)}$	4590
$H_2O_{2(l)} + 2H_2Be_{(s)} \rightarrow 2BeO_{(s)} + 3H_{2(g)}$	4268
$6ClO_4NO_{2(s)} + 13CH_{2(l)} \rightarrow 13CO_2 + 10H_2O_{(l)} + 6Cl + 3N_2$	1910
$N_2O_{4(l)} + 2N_2H_{4(l)} \rightarrow 3N_2 + 4H_2O_{(l)}$	1880

II.3 TAUX D'UNE RÉACTION ÉLÉMENTAIRE

II.3.1 Définition

Soit la réaction élémentaire écrite symboliquement :



qui se ferait dans un milieu fermé, sans échange de masse avec l'extérieur.

On peut définir le taux de la réaction en nombre de moles par unité de masse et unité de temps par :

$$W = -\left(\frac{1}{a}\right) \frac{dn_A}{dt} = -\left(\frac{1}{b}\right) \frac{dn_B}{dt} = +\left(\frac{1}{a'}\right) \frac{dn_{A'}}{dt} \quad (2.13a)$$

qui ne dépend pas de l'espèce considérée A, B, A', ...

Lorsque la réaction ne se fait pas en milieu fermé, elle n'est pas la seule cause pour que les nombres de mole des différentes espèces varient, mais il est clair qu'il y a encore la même proportionnalité pour les contributions de cette réaction aux variations de toutes les espèces impliquées. La définition d'un taux de réaction, noté W , est encore pertinente pour calculer l'effet de la réaction sur la variation de chaque espèce n_j qui s'écrit :

$$w_j = M_j v_j W, \quad \forall j \quad (2.13b)$$

où v_j est le coefficient de l'espèce j dans la réaction considérée, compté négatif à gauche et positif à droite, par rapport au sens de la flèche.

La vitesse de réaction est très souvent employée au lieu de « taux de réaction », bien qu'il ne s'agisse pas d'une grandeur en mètres par secondes. Tel qu'il est défini ici, le taux de réaction w_j est en kilogramme d'espèce j par kilogramme de mélange et par seconde, si n est le nombre de mole par kilogramme. On définit souvent aussi des taux par unité de volume et de temps et il est clair qu'on retrouve les taux par unité de masse en les divisant par la masse volumique... On précisera toujours, par la suite, de quel taux il s'agit.

II.3.2 Lois cinétiques

On constate expérimentalement que les taux des réactions élémentaires varient comme le produit des concentrations des espèces figurant dans le premier membre, élevées chacune à une puissance qui correspond à leur coefficient stœchiométrique dans la réaction. Ceci n'est pas très surprenant : la probabilité de rencontre des espèces qui vont réagir est en effet égale au produit de leurs probabilités de présence à cet endroit (si celles-ci sont indépendantes...) et à celui de leurs concentrations. On peut écrire, par exemple pour la réaction :



Le taux W , à une température donnée, égal à $k [A][B]$, où k est une constante, appelée « constante spécifique de réaction » ou « constante de vitesse », qui représente la probabilité que la rencontre soit effectivement réactive. Les crochets indiquent les concentrations, soit les nombres de moles par unité de volume.

C'est le taux en moles par unité de volume et de temps qui est habituellement considéré, il est clair que l'on peut en tirer les autres. Les unités traditionnelles pour la cinétique chimique sont les centimètres cubes, les secondes, les degrés Kelvin et la pression qui est souvent donnée en atmosphères. La dimension de k dépend bien évidemment du nombre de corps impliqués, usuellement deux ou trois.

Il est clair que la constante k dépend, en général, de la température, puisque le résultat de la rencontre des molécules est différent suivant l'agitation de celles-ci. Cette dépendance peut être étudiée expérimentalement et les lois trouvées sont diverses. Les plus fréquentes sont, au moins dans un domaine limité, soit en T^α , avec α positif ou négatif, entier ou pas, soit plus souvent en $\exp(-E/RT)$, où E désigne « l'énergie d'activation » soit aussi en $T^\alpha \exp(-E/RT)$.

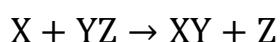
La loi $\exp(-E/RT)$ se traduit pour la constante de vitesse k qui est donnée par : $K = A \exp(-E/RT)$; on écrit souvent $E/R = T_a$, en appelant T_a température d'activation. Cette écriture est appelée la loi d'Arrhenius, où A est une constante, appelée « facteur pré-exponentiel » ou « facteur de fréquence ».

II.3.3 Justification de l'énergie d'activation

Comme nous l'avons dit, c'est la probabilité d'une collision entre molécules qui explique la proportionnalité au produit des concentrations. Si l'on se réfère à la théorie cinétique des gaz, on s'aperçoit aussi que la probabilité de collision est aussi proportionnelle à la racine carrée de la température. Pour expliquer la présence d'une « température d'activation », il faut invoquer la théorie dite « du complexe activé ».

Une collision de molécules est en fait un événement au cours duquel des molécules se rapprochent en interagissant et en modifiant mutuellement leur structure. Elles passent ainsi transitoirement par un état intermédiaire, qui n'est plus l'état initial et pas encore l'état final.

Considérons la réaction, dite « d'échange »:



Si on suppose que pendant le processus réactionnel les trois atomes X, Y et Z sont alignés; l'énergie potentielle du système des trois atomes est alors fonction, tout au long du processus, seulement des distances entre Y et Z et entre X et Y. Les systèmes initial et final, stables, correspondent chacun à une « vallée » dans la surface qui représente l'énergie potentielle en fonction de ces deux distances (voir fig. 2.2).

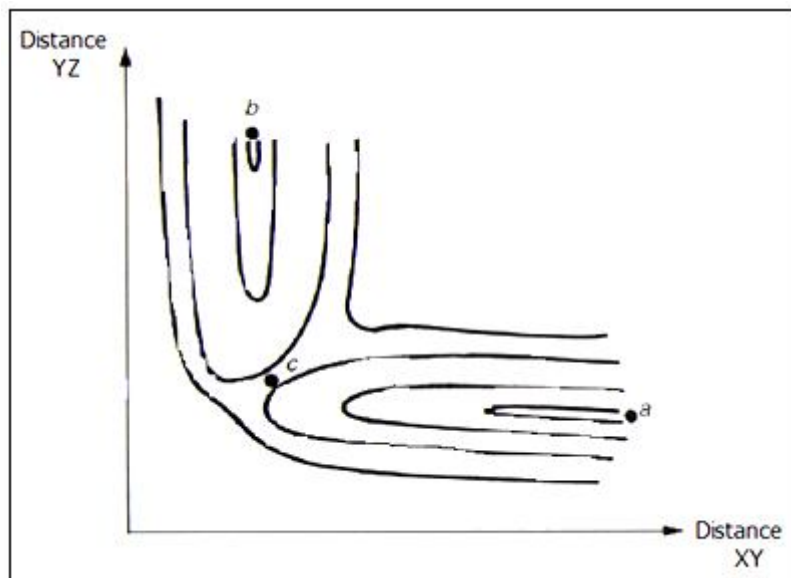


Figure 2.2 Schéma des «vallées» de potentiel, avec les lignes de niveau de potentiel, pour un système de trois atomes X, Y, Z.

Le système initial correspond à un point tel que a dans la première vallée, où d_{YZ} est petit et d_{XY} grand, le système final à un point tel que b , où d_{YZ} est grand et d_{XY} petit. Le passage du système initial au système final suppose le passage de la première vallée dans la seconde et le chemin qui demande le moins d'énergie passe par le « col » c . Le franchissement du col ne peut avoir lieu que si le système reçoit une énergie au moins égale à la différence $(E_c - E_a)$, ou $(E_c - E_b)$ dans le sens contraire. Cette énergie peut être fournie par l'énergie d'agitation thermique. Si l'on suppose que la distribution de cette énergie pour les différentes particules dans le mélange suit une loi de Boltzmann, où la probabilité pour une particule d'avoir l'énergie cinétique E est proportionnelle à $\exp(-E/RT)$ alors la probabilité que l'énergie cinétique apportée par les particules en interaction soit $(E_c - E_a)$ est proportionnelle à $\exp(-(E_c - E_a)/RT)$ et c'est aussi la probabilité que la réaction se fasse si l'interaction a lieu.

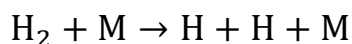
On retrouve ainsi la loi d'Arrhenius, tout en précisant la notion de collision efficace. Au col, on passe par un état qui n'est pas simplement un des états intermédiaires entre les deux états extrêmes : il est dit de transition et appelé « complexe activé ».

Cette théorie est la plus simple pour expliquer la dépendance de k par rapport à la température. L'expérience montre nettement dans des cas assez nombreux qu'elle est insuffisante : les expériences montrent que k , tracé fonction de $1/T$ en coordonnées semi-logarithmiques, ne suit pas une loi linéaire dans une gamme assez large. C'est en particulier le cas pour la réaction d'oxydation de CO par OH.

Le cas de la dissociation des molécules diatomiques est plus simple. La molécule pour se dissocier doit quitter le puits de potentiel : l'augmentation de la distance interatomique depuis sa valeur dans la molécule jusqu'à l'infini suppose encore le franchissement de la barrière de potentiel. En revanche, au moins en première approximation, la recombinaison des atomes séparés se fait spontanément, s'est-à-dire avec une énergie d'activation nulle. En conséquence, les vitesses des réactions de recombinaison ne doivent pas (ou peu) être fonction de la température, contrairement à celles des réactions de dissociation.

Cependant, cette recombinaison ne peut être effective que si les atomes perdent de leur énergie et ne peuvent plus franchir la barrière de nouveau et elle n'a lieu que dans la mesure où un troisième corps se trouve aussi présent pour récupérer cette énergie. Par exemple, considérons la réaction de dissociation de la molécule H_2 en deux atomes H.

Les deux H libérés possèdent une énergie au minimum égale à celle de la barrière de potentiel. Cette énergie minimale nécessaire à son franchissement peut être produite par collision avec une autre molécule du milieu, H_2 ou autre, M. On écrit donc pour la dissociation :



Dans le sens contraire, la recombinaison est tri-moléculaire :



la molécule H_2 , produite avec une énergie au moins égale à celle du système H + H, l'énergie de dissociation ne peut être stabilisée que par diminution de son énergie par collision avec M.

Néanmoins la recombinaison d'assez gros radicaux en molécules peut avoir lieu aussi sans troisième corps, les nombreux degrés de liberté internes (vibrations et rotations), de la grosse molécule produite pouvant absorber l'énergie suffisamment.

II.4 MÉCANISMES RÉACTIONNELS ET RÉACTIONS EN CHAÎNE

II.4.I Schémas réactionnels

Les schémas réactionnels, mettant en jeu plusieurs réactions élémentaires, peuvent être de différents types. Le schéma :

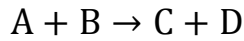


a des réactions successives, C étant un produit intermédiaire.

Le schéma : $A + B \rightarrow C$

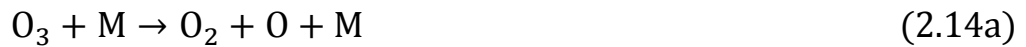


possède des réactions en parallèle, donc concurrentes. Le schéma :



possède les deux caractéristiques.

Un exemple simple de mécanisme de réaction de combustion, qui a souvent été pris comme exemple bien qu'il utilise un « monergol », c'est-à-dire un réactif qui sert à la fois de combustible et de comburant en se décomposant, est celui de l'ozone :



Ici M est surtout O_2 , le corps en général le plus abondant dans le mélange. C'est aussi le produit principal de la décomposition. Les réactions (2.14a) et (2.14b) sont à la fois successives et concurrentes. Les réactions (2.14b) et (2.14c) sont concurrentes pour consommer O. En réalité, les réactions inverses peuvent aussi se produire, mais ne sont pas très importantes dans les conditions habituelles de pression et de température.

La plupart des mécanismes de combustion mettent en jeu des réactions en chaîne: celles-ci jouent un rôle essentiel. Un exemple est donné par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène. En effet, on peut en faire une représentation très schématisée suivant le mécanisme ci-dessous :

D'abord :



produit des radicaux OH, qui vont amorcer la chaîne, en réagissant de nouveau avec les réactifs initiaux, par :



qui propage la chaîne, un radical à gauche en donnant un à droite; ensuite, H lui-même peut réagir :

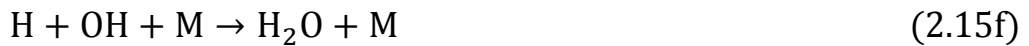


et la chaîne se « ramifie » car cette réaction produit un radical de plus qu'elle n'en consomme et on peut encore avoir une autre réaction de ramification :



On note bien que l'ensemble des trois réactions précédentes permet de consommer H_2 et O_2 dès qu'une toute petite quantité de radicaux OH a été produite, en utilisant les radicaux O et H qu'elles produisent et détruisent elles-mêmes.

Des réactions de recombinaison des radicaux sont nécessaires pour permettre finalement la terminaison des chaînes. Les plus simples sont les réactions tri-moléculaires suivantes :



Mais un des processus de recombinaison de H les plus efficaces passe par un nouveau radical, HO_2 , formé essentiellement par :



Puis détruit par :



et



Le rôle des réactions en chaîne dans les processus de combustion fut découvert par Semenov vers 1930.

En réalité, le schéma indiqué ci-dessus n'est qu'une approximation assez simpliste, valable seulement dans certaines conditions; nous reviendrons plus tard sur le mécanisme de la combustion $H_2 - O_2$. Dans un mécanisme réactionnel, toutes les réactions possibles avec tous les corps possibles formés avec les éléments du mélange initial peuvent en principe se produire (y compris les réactions inverses), donnant lieu à des réactions en chaînes dès qu'il y a plus d'un élément en jeu! Mais l'expérience montre que certaines de ces réactions ont des taux nettement plus forts que les autres, dans des conditions de température et de pression données, de sorte qu'on peut bâtir des schémas réactionnels relativement simples, comme celui pour le mélange $H_2 - O_2$ évoqué ci-dessus. Cette simplicité n'est que relative, cependant, car les réactions élémentaires les plus rapides (à taux les plus forts) ne sont pas les mêmes dans des conditions de température et de pression différentes, ou pour différents mélanges initiaux; il faut appliquer un schéma simple dans des conditions trop éloignées de son domaine d'établissement.

Il résulte de tout cela que la connaissance des valeurs des constantes des lois cinétiques des réactions élémentaires, facteurs de fréquence, température d'activation, etc., est d'une extrême importance. De nombreux cinéticiens se sont attachés et s'attachent encore à leur détermination expérimentale. C'est un travail important, demandant d'abord de déterminer si une réaction est

vraiment élémentaire, puis de l'isoler autant que possible et enfin de mesurer son taux dans différentes conditions... Heureusement, les connaissances acquises à ce sujet se trouvent recueillies dans des compilations critiques, qui sont constamment améliorées et remises à jour.

II.4.2 Cinétique chimique des schémas réactionnels

Dans un mécanisme réactionnel, même arbitrairement complexe, le calcul du taux de réaction d'une espèce chimique qui y joue est assez simple. Il suffit de tenir compte, de façon simultanée et additive, des effets de chacune des réactions élémentaires qui se produisent, une fois bien sûr que celles-ci sont connues de façon suffisamment sûre, ce qui est la première difficulté.

Supposons que dans le milieu se produisent K réactions mettant en jeu les différentes espèces B_j ; on peut écrire la réaction numéro k de la façon suivante :



Où les $v_{j,k}$ et $v'_{j,k}$ sont les coefficients stoechiométriques à gauche et à droite de la réaction.

La réaction peut se produire dans les deux sens, mais avec un taux différent, bien entendu.

Le taux de production de l'espèce B_j pour toutes les k réactions, exprimé en masse de cette espèce j par unité de temps et de volume, s'écrit :

$$\rho w_j = M_j \sum_k (v_{j,k} - v'_{j,k}) W_k \quad (2.17)$$

Où W_k est le taux de la réaction k , soit :

$$W_k = A_{k+} T^{\alpha_+} \exp\left(\frac{-T_{a+}}{T}\right) \prod [B_j]^{v_{j,k}} - A_{k-} T^{\alpha_-} \exp\left(\frac{-T_{a-}}{T}\right) \prod [B_j]^{v'_{j,k}} \quad (2.18)$$

Les exposants + et - se réfèrent aux réactions directes et inverses, respectivement, et le symbole Π signifie « produit » (suivant l'indice répété j).

II.4.3 Approximation de l'état quasi-stationnaire

Certains corps, des radicaux, sont produits par certaines réactions et détruits par d'autres, s'ils sont très réactifs, leur taux de destruction est très rapide de sorte qu'il compense pratiquement

toute production dès que celle-ci a lieu. On peut alors écrire, pour ces radicaux, que leurs taux de production globaux, donnés par (2.17) en incluant les réactions de production avec le signe plus et celles de destruction avec le signe moins, est nul. Ceci ne peut, bien sûr, être vérifié constamment : au début du processus, en l'absence de radicaux, leur taux de production ne peut être équilibré par leur taux de destruction; mais cela arrive après un certain temps et d'autant plus vite que le radical est réactif, c'est-à-dire que ses réactions de destruction sont rapides. On dit alors que le radical est dans un état quasi-stationnaire (car en milieu fermé on aurait alors la dérivée de sa concentration nulle); on conçoit aussi que la valeur de cette concentration doit être très petite, si les réactions de production sont si rapidement compensées par celles de destruction.

Dans ces conditions, l'annulation du taux de réaction du radical considéré permet de calculer directement la concentration de celui-ci en fonction de celles des autres corps et de la température. On le remarque facilement en considérant (2.17) et en se souvenant que la concentration du radical en question est forcément en facteur dans le taux de destruction.

On peut se servir d'une approximation de ce type, supposée valable tout le long du processus réactionnel (alors qu'elle n'est vraie qu'après un certain temps...) pour simplifier les formules de taux de réaction. Par exemple, si l'on considère que les réactions (2.15g) et (2.15i) sont les seules à contrôler HO_2 , et qu'on suppose l'état quasi-stationnaire pour ce radical, on obtient :

$$K_g[H][O_2][M] = K_i[HO_2][H] \quad (2.19)$$

La concentration de HO_2 peut être calculée par cette relation et HO_2 peut disparaître des calculs. Le résultat est que ce processus ne fait que consommer H, comme la réaction (e), mais avec un taux très différent : deux fois le taux de la réaction (g).

Un exemple très intéressant de l'utilité des hypothèses d'état quasi-stationnaire est celui de la combustion $H_2 - O_2$, en supposant qu'elle se fait suivant le schéma des réactions (2.15a, b, c, d, e).

Les taux de réaction des radicaux, exprimés maintenant en nombre de moles, par unité de temps et par unité de masse, sont :

$$w_O = K_c[H][O_2] - K_d[H_2][O] \quad (2.20)$$

$$w_H = K_b[OH][H_2] - K_d[O][H_2] - K_c[H][O_2] - 2K_e[H][H][M] \quad (2.21)$$

$$w_{OH} = 2K_a[H_2][O_2] + K_c[H][O_2] + K_d[O][H_2] - K_b[OH][H_2] \quad (2.22)$$

L'approximation quasi-stationnaire de ces trois radicaux permet à l'évidence d'avoir trois relations pour calculer leurs concentrations, en fonction de celles de H_2 , O_2 et M et de la température puisqu'elle conduit à écrire que les trois taux de production ci-dessus sont nuls. Ces équations ont une solution unique à concentrations positives.

De plus, les taux de réaction de H_2 et O_2 peuvent s'exprimer en fonction de concentration de H_2 , O_2 , M et de la température, puisqu'il suffit de remplacer dans les expressions de type (2.17) les concentrations des radicaux O , H , OH . En fait, un peu d'algèbre suffit pour voir que :

$$w_{O_2} = -\left(\frac{K_b}{2}\right)[OH][H_2] = -K_e[H][H][M] = \frac{w_{H_2}}{2} = -\frac{w_{H_2O}}{2} \quad (2.23)$$

de sorte que, avec cette approximation tout se passe comme si la réaction $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ se produisait, mais avec une loi de taux de réaction complexe; on trouve :

$$w_{H_2O} = \frac{k_c[O_2] + (k_{c^2}[O_2]^2 + k_a k_e [M][H_2][O_2])^2}{2k_e[M]} \quad (2.24)$$

On pourrait utiliser (2.15g à i) et supposer HO_2 à l'état quasi-stationnaire. On aurait :

$$w_{H_2O} = \frac{4k_g k_a [M][O_2][H_2]}{2k_g[M] - k_c} \quad (2.25)$$

Nécessairement, la validité de cette formule est limitée au domaine de température et de pression (qui intervient par $[M]$) ou $2k_g[M] > k_c$. Si l'on admet que notre schéma réactionnel et les hypothèses d'états quasi-stationnaires sont corrects, cela entraîne que la combustion $H_2 - O_2$ n'est possible que dans le domaine du plan (pression, température) où cette relation est vérifiée.

Il faut noter que l'annulation du taux de réaction global d'un radical lorsqu'il est supposé en état quasi-stationnaire n'implique pas que la concentration de ce radical soit constante dans le temps! En fait, le seul résultat qu'on puisse en déduire est que cette concentration est reliée aux autres et à la température comme le montrent les exemples ci-dessus. En effet, le taux de réaction global n'est pas exactement nul; il est une forme indéterminée du type : l'infini moins l'infini, puisque les réactions sont très rapides et est seulement petit devant l'une de ses parties. La

concentration du radical peut rester variable, mais lentement variable par rapport au temps caractéristique du radical considéré.

II.4.4 Équilibre chimique et équilibre chimique partiel

L'équilibre chimique d'un mélange multi-réactif, on le sait, est l'état stationnaire obtenu pour un mélange isolé, à pression et température données. Il est calculable uniquement par des considérations thermodynamiques et ne dépend pas de la cinétique chimique ni du mécanisme réactionnel suivi. Il implique cependant que toute réaction peut se faire dans les deux sens et que les taux des réactions directe et inverse sont égaux à l'équilibre. On sait comment calculer la composition d'un mélange à l'équilibre chimique, soit simplement en appliquant les lois d'action des masses, soit pour des mélanges plus complexes avec des programmes de calcul numériques. Si l'on considère un schéma réactionnel censé représenter les réactions se produisant dans ce mélange, le calcul des évolutions des différentes espèces en fonction du temps se fait par l'intégration des équations différentielles (1.30) (pour toutes les espèces j simultanément). Dans le cas d'un mélange homogène où on peut négliger les phénomènes de diffusion et convection, ces équations s'écrivent simplement :

$$\frac{dY_j}{dt} = w_j, j = 1, \dots, N \quad (2.26)$$

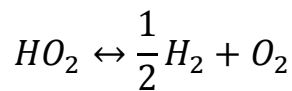
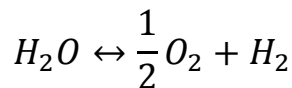
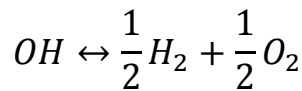
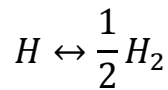
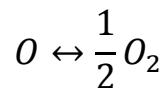
avec T et p fixés à la valeur voulue, qui doit donner la composition à l'équilibre chimique pour t tendant vers l'infini, c'est-à-dire pour tous les w_j nuls dans les équations (2.26).

Ceci n'est réalisé, d'abord, que si le schéma réactionnel n'est pas simplifié : par exemple, si on reprend le schéma des réactions (2.15a, h, c, d, e) pour la combustion $H_2 - O_2$, l'équilibre se traduira par la nullité de tous les taux de réaction (globaux) de toutes les espèces. D'après (2.24), cela donnera à l'équilibre forcément $[O_2]=0$, et $[O]=0$, $[H]=0$, $[OH]=0$, puisqu'aucune réaction inverse n'y figure, le mécanisme ne peut être valable que pour des mélanges $H_2 - O_2$ riches en H_2 qui sont maintenus à des températures et pressions suffisamment basses (car très peu de radicaux sont présents à l'équilibre).

Si on choisit les réactions (2.15g et i) à la place de (2.15e), ce qui semble un très léger changement, la conséquence est cependant grande : la formule (2.25), qui remplace (2.24), permet à l'équilibre d'être réalisé soit pour $[O_2]=0$, soit pour $[H_2]=0$ (soit pour les deux concentrations nulles simultanément); le mécanisme n'est pas incompatible avec les mélanges pauvres en H_2 . Par ailleurs, on peut vérifier que les radicaux O , H , OH ne sont plus en concentration nulle à l'équilibre

pour les mélanges riches et que pour les mélanges pauvres H et OH ont disparu complètement à l'équilibre mais pas O.

Ce comportement du mécanisme est intéressant, mais insuffisant pour donner l'équilibre chimique exact. Cela ne sera le cas que si l'on permet aux réactions de se produire aussi dans le sens inverse. En effet, on sait que le calcul de l'équilibre chimique du mélange des espèces considérées nécessite l'écriture d'un nombre bien défini de lois d'actions des masses. On peut les trouver en écrivant directement les lois d'action des masses relatives aux réactions de formation des autres espèces à partir des espèces de base O_2 et H_2 . Ici nous en avons cinq :



Or, il est possible à partir des réactions du mécanisme (2.15a, b, c, d, g, i) considérées comme réversibles, de retrouver ces cinq réactions fictives par des combinaisons linéaires, mais seulement si toutes sont considérées comme réversibles. Hélas, cela complique sérieusement l'application des hypothèses quasi-stationnaires et les formules (2.19), (2.24), (2.25) ne sont plus valables...

Une autre implication de l'équilibre chimique concerne les constantes cinétiques : pour toute réaction élémentaire, le rapport des constantes directe et inverse doit être égal à la constante d'équilibre. Cela permet de ne mesurer que l'une ou l'autre des constantes cinétiques, puisque la constante d'équilibre est connue déjà par des considérations purement thermodynamiques.

Lors d'une évolution chimique, on peut aussi supposer que seulement certaines des réactions élémentaires puissent être en équilibre, dit alors « partiel ». L'existence d'un tel équilibre partiel permet aussi d'exprimer les concentrations de certaines espèces en fonction de celles d'autres et souvent été invoqué pour simplifier des schémas cinétiques. Ce ne peut être, bien sûr, qu'une approximation justifiée dans certaines conditions, d'ailleurs difficiles à vérifier a priori.

II.5 LA COMBUSTION DES MÉLANGES $H_2 - O_2$

II.5.1 Le mécanisme complet

Le processus réactionnel se fait essentiellement suivant les réactions (2.15) du mécanisme en chaînes cité précédemment, mais pour être plus complet on y ajoute généralement des réactions parallèles, ainsi que celles faisant intervenir H_2O_2 , qui sont importantes à des pressions supérieures à quelques atmosphères. Un schéma où les réactions sont réversibles ; considéré comme satisfaisant sur bien des aspects est récapitulé dans le **tableau 2.3**. Les réactions de (2.15) y figurent et les réactions sont réversibles (le taux de la réaction inverse peut être déduit du taux direct grâce à la constante d'équilibre chimique).

Tableau 2.3 Le schéma réactionnel « classique » pour des mélanges $H_2 - O_2$.

	Réaction	A	β	E
1	$H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH$	1,70E+13	0,000	47 780
2	$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	1,17E+09	1,300	3 626
3	$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	5,13E+16	— 0,816	16 507
4	$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	1,80E+10	1,000	8 826
5	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	2,10E+18	— 1,000	0
6	$H + O_2 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + O_2$	6,70E+19	— 1,420	0
7	$H + O_2 + N_2 \rightleftharpoons HO_2 + N_2$	6,70E+19	— 1,420	0
8	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	5,00E+13	0,000	1 000
9	$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	2,50E+14	0,000	1 900
10	$O + HO_2 \rightleftharpoons O_2 + OH$	4,80E+13	0,000	1 000
11	$2OH \rightleftharpoons O + H_2O$	6,00E+08	1,300	0
12	$H_2 + M \rightleftharpoons H + H + M$	2,23E+12	0,500	92 600
13	$O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$	1,85E+11	0,500	95 560
14	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	7,50E+23	-2,600	0
15	$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	2,50E+13	0,000	700
16	$HO_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	2,00E+12	0,000	0
17	$H_2O_2 + M \rightleftharpoons OH + OH + M$	1,30E+17	0,000	45 500
18	$H_2O_2 + H \rightleftharpoons HO_2 + H_2$	1,60E+12	(1,000	3 800
19	$H_2O_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	1,00E+13	0,000	1 800

Les caractéristiques des réactions citées sont données sous formes de « lois d'Arrhenius généralisées » : $K^+ = AT^b \exp(-E/R_0T)$, avec des unités en mol, cm^3 , s, K et cal/mol.

Dans un réacteur chimique fermé et supposé homogène, il est possible de calculer numériquement l'évolution d'un mélange donné H_2-O_2 , à partir d'une certaine température, en intégrant le système différentiel (2.26), où les taux de réaction sont déduits du tableau 2.3. Un tel calcul n'est pas sans difficultés numériques, dues à la « raideur » et la non-linéarité du système

d'équations; mais des programmes de calcul spécifiques existent. De même, l'intégration numérique des équations aux dérivées partielles décrites au chapitre précédent permet de calculer la structure spatiale de flammes de différents types. Un exemple de résultat d'un tel calcul est montré sur les figures 2.3 a et b, pour le cas d'une flamme de prémélange laminaire plane stabilisée sur un brûleur à contre-courant. La figure montre la distribution spatiale des différentes espèces à la traversée de la zone de flamme, de la droite (gaz frais) vers la gauche (gaz brûlés).

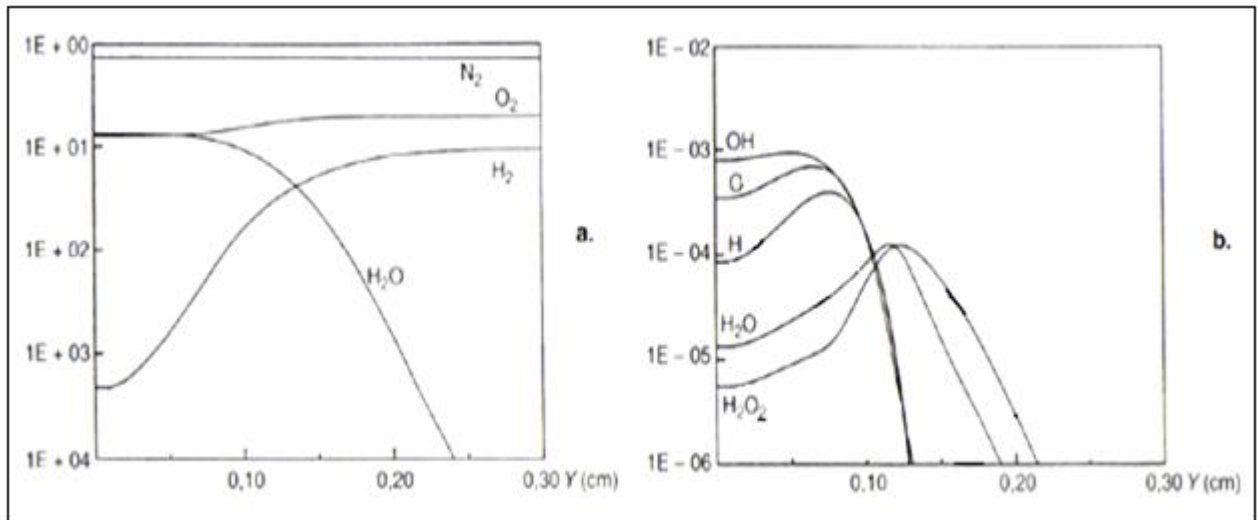


Figure 2.3 Calcul des répartitions des fractions molaires des espèces dans une flamme H₂-air (9,3 % en mole de H₂).

II.5.2 Les schémas réduits

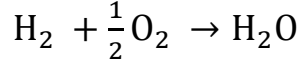
Lorsqu'on s'intéresse essentiellement à la production de H₂O et de chaleur, mais pas aux valeurs précises de toutes les espèces minoritaires, il est commode de pouvoir disposer de formules approchées pour les taux de réaction représentant globalement le mécanisme chimique. On peut obtenir de telles formules en utilisant des hypothèses d'états quasi-stationnaires pour certains radicaux, comme indiqué au paragraphe 2.4.3, ou celles de réactions en équilibre partiel.

Une expression simple a été proposée par Williams et Gutheil :

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{8+} [M] (k_1 k_2)^{1/2} k_3 [\text{O}_2]^{3/2} [\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.27)$$

Les K sont les constantes d'équilibre des réactions correspondantes du **tableau 2.1**, qui sont supposées en équilibre partiel. L'espèce HO₂ est supposée à l'état quasi-stationnaire, produite par la réaction huit supposée principalement dans le sens direct, et détruite par la réaction dix, encore supposée réduite à son sens direct K_{8+} qui dépend de T , ainsi que des constantes d'équilibre (K). À

partir des réactions considérées comme essentielles : une, deux, trois, huit et dix dans le sens direct, les relations d'équilibres partiels et d'état quasi-stationnaire permettent d'exprimer les radicaux O, H, OH, HO, en fonction des molécules O₂, H₂, H₂O, et on aboutit à (2.27). Si l'on combine les réactions pour en obtenir une qui élimine les mêmes radicaux, on obtient une seule réaction « équivalente », qui est évidemment :



Le schéma a été réduit à une réaction unique globale et on peut écrire :

$$W_{\text{O}_2}/2 = W_{\text{H}_2} = -W_{\text{H}_2\text{O}}$$

En revanche, comme le montre (2.27), le taux de cette réaction globale ne suit pas une loi d'Arrhenius.

D'autres expressions approchées correspondant à une réaction unique globale peuvent aussi être trouvées avec d'autres hypothèses simplificatrices.

Une autre a été proposée par Chen et Kollmann. Ici seules les réactions deux et trois sont supposées en équilibre partiel, mais pas la première réaction; H est supposé en état quasi-stationnaire. On obtient :

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{8+}[\text{M}](k')^{1/2} \left(1 - \frac{k_{8+}[\text{M}]}{k_{1+}}\right)^{1/2} [\text{O}_2]^{3/2} [\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.28)$$

$$\text{Où : } k' = 1.48 \exp(6133/T)$$

On distingue la différence avec (2.27); en particulier, il est remarquable que ce taux n'est positif que si ;

$$K_{1+}(T) > K_{8+}(T)[\text{M}]$$

ce qui donne, en fait, une « limite d'inflammation » alors que (2.27) n'en présentait pas. Cette limite se traduit directement par le fait que la température doit être supérieure à une certaine valeur dépendant de la pression. Bien sûr, cette limite n'est qu'approchée, car directement sensible aux approximations utilisées pour obtenir (2.28); en particulier, le fait qu'elle soit indépendante du mélange utilisé n'est pas valable pour des mélanges très pauvres ou très riches.

Une autre formule de ce type est établie par l'utilisation de l'hypothèse d'état quasi-stationnaire, au paragraphe 2.3; on y a supposé tous les radicaux H, OH, O, HO₂ dans cet état, à partir seulement des réactions une, deux, trois, huit et dix dans le sens direct et on obtient l'équation (2.25). On remarque que les concentrations ne varient pas avec les mêmes puissances, ce qui est dû au fait de négliger les réactions : un, deux et trois inverses. Une généralisation de cette formule est

aussi possible; on peut même y inclure la réaction neuf dans le sens direct (9^+). On obtient :

$$w_{H_2O} = [O_2][H_2] F \left(T, [M], \frac{[H_2O]}{[O_2]}, \frac{[H_2]}{[O_2]} \right) \quad (2.29)$$

$$F = \frac{k_{8^+}k_{3^+}[M]}{k_{2^-} \left(k_{3^-} \frac{[H_2O]}{[O_2]} + 2k_{8^+}[M] \right)} \left[\left(\frac{k_{8^+}k_{10^+}[M]}{k_{9^+} + k_{10^+}} \right)^2 + 4 \frac{k_{2^-}k_{2^+}}{k_{1^-}} \left(k_{1^+} - \frac{k_{10^+}k_{8^+}[M]}{k_{9^+} + k_{10^+}} \right) \frac{[H_2]}{[O_2]} \right]^{1/2} - \frac{k_{8^+}k_{10^+}[M]}{k_{9^+} + k_{10^+}} \quad (2.30)$$

Cette formule est la plus générale de celles qui sont proposées, car elle peut inclure les équilibres partiels s'ils existent. Elle est cependant toujours limitée car elle n'utilise que certaines des réactions du tableau 2.3; ce sont les plus importantes, au moins si la pression ne dépasse pas une ou deux atmosphères, mais les autres ne sont jamais complètement négligeables.

Il existe aussi la possibilité de réduire le schéma en conservant deux réactions équivalentes, au lieu d'une seulement. Cela augmente le domaine de validité du schéma, en permettant à un radical de ne pas être en état quasi-stationnaire. Mais il est difficile d'inclure dans le schéma plus de réactions du tableau 2.3, car cela ne conduit plus à des formules explicites.

De plus, il faut remarquer que les réactions qui ont été considérées pour établir ces schémas réduits ne comprennent aucune réaction d'initiation de chaîne, la raison en est que ces schémas ont été utilisés pour des calculs de propagation de flammes de prémélange, et dans ce cas la diffusion depuis la zone de réaction voisine est plus efficace pour fournir des radicaux dans les gaz frais que les réactions à cet endroit où la température est basse. La conséquence en est que les formules précédentes sont incapables de permettre le calcul de phénomènes où l'auto-inflammation joue un grand rôle. En particulier, les limites d'inflammation trouvées plus haut ne peuvent pas être des limites d'auto-inflammation mais de propagation de flamme.

Dans le cadre de ces réductions, même si les radicaux ont disparu des formules, ce n'est pas pour autant qu'ils sont négligés. Ils peuvent être exprimés par des relations algébriques en fonction des autres espèces grâce aux hypothèses d'équilibre partiels ou d'état quasi-stationnaire. Il s'ensuit qu'ils peuvent encore prendre en compte le dégagement de chaleur. En effet, on peut calculer l'élévation de température pendant le déroulement des réactions, par exemple à volume constant et sans pertes de chaleurs, en utilisant encore la formule exacte (2.8), où les n_j seront donnés, à chaque instant, par l'évolution des espèces déduite du schéma réduit choisi.

Chapitre III

LA COMBUSTION DES HYDROCARBURES

III.I COMBUSTION DES HYDROCARBURES

III.I.I Le mécanisme

Le mécanisme réactionnel des hydrocarbures avec l'air a été beaucoup étudié au cours des dernières années. Le méthane est le premier, et le plus simple qui a été étudié; les schémas réactionnels des autres alcanes, jusqu'à l'heptane ou l'octane, sont maintenant relativement bien connus.

Le mécanisme de combustion du méthane à forte température est présenté, sur la figure 3.1. Il est attaqué exclusivement par les radicaux H, O, OH, pour donner le radical méthyl CH_3 . Celui-ci réagit principalement avec O, produisant du formaldéhyde, qui donne le radical formyl lorsque O, OH, ou H lui enlèvent un atome H. À son tour CHO peut être décomposé, ou attaqué par H ou O_2 pour donner du monoxyde de carbone CO. On sait alors que ce dernier est principalement oxydé par OH, dans ce milieu où il est disponible, plutôt que par O.

Cependant, ce mécanisme direct est compliqué par la recombinaison des radicaux méthyl, qui, même en milieu stœchiométrique, consomme environ 30% du radical méthyl et peut aller jusqu'à 80 % en milieu riche. De ce fait, on obtient de l'éthane et de son radical, qui, eux-mêmes, sont oxydés. On voit sur la **figure 3.1** que l'oxydation de ces corps est nettement différente et plus compliquée, que celle du méthane. Seulement une petite partie des radicaux éthyl réagit comme dans le cas du radical méthyl, par oxydation par O; la plus grande partie donne de l'éthylène et une petite partie redonne le radical méthyl. L'éthylène à son tour est oxydé, pour donner des radicaux méthyl, du formaldéhyde et des radicaux formyl. Mais son attaque par H peut donner des radicaux vinyl, qui sont ensuite susceptibles de donner de l'acétylène...

L'acétylène brûle par suite essentiellement de l'attaque par O et OH, donnant le radical méthylène CH_2 et CH_2CO , eux-mêmes ensuite oxydés pour donner finalement CO et CO_2 . Par ailleurs, en milieu riche, l'acétylène est connu pour être un ingrédient majeur dans le mécanisme de production des suies, qui n'est pas encore complètement élucidé.

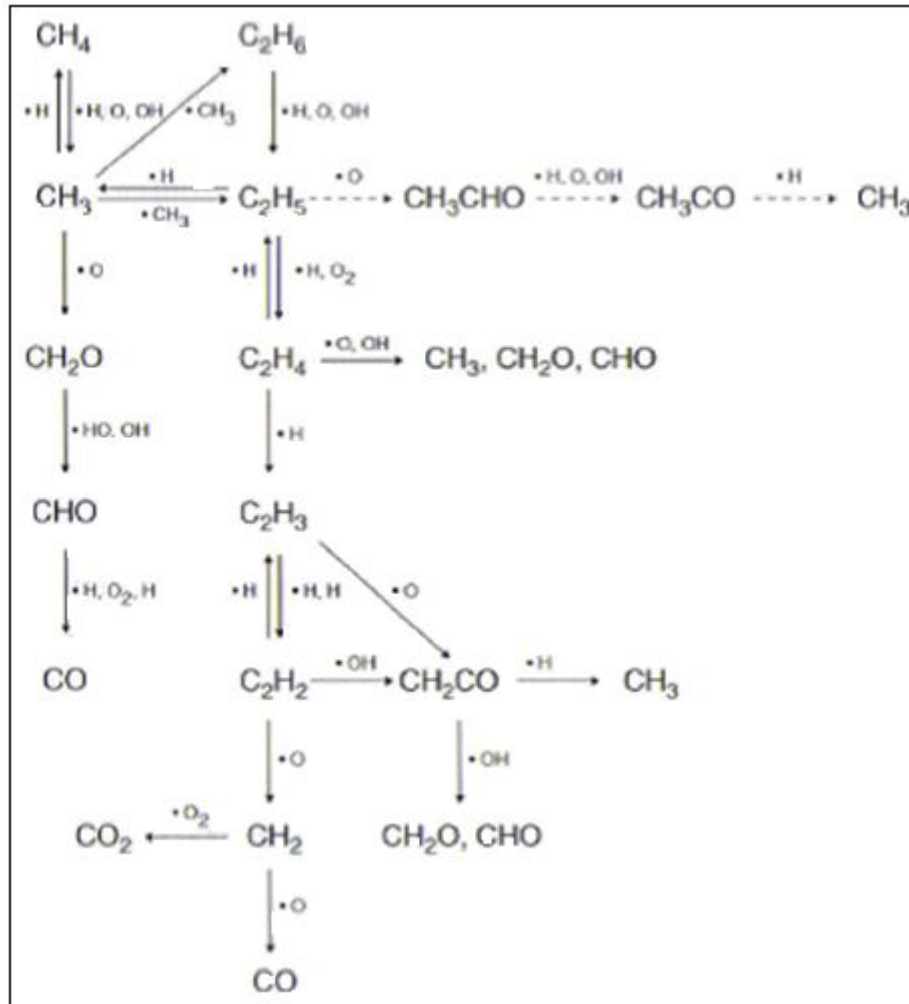


Figure 3.1 Schéma du mécanisme de combustion des hydrocarbures à haute température.

Un tel mécanisme est déjà capable d'expliquer une grande partie des évolutions des espèces majoritaires dans les flammes de méthane et d'éthane, dans les cas pauvre et riche pour le premier et seulement dans le cas pauvre pour le second. Les figures 3.2 montrent les résultats d'un calcul numérique utilisant un tel schéma réactionnel, pour une flamme stabilisée sur un brûleur à contre-courant.

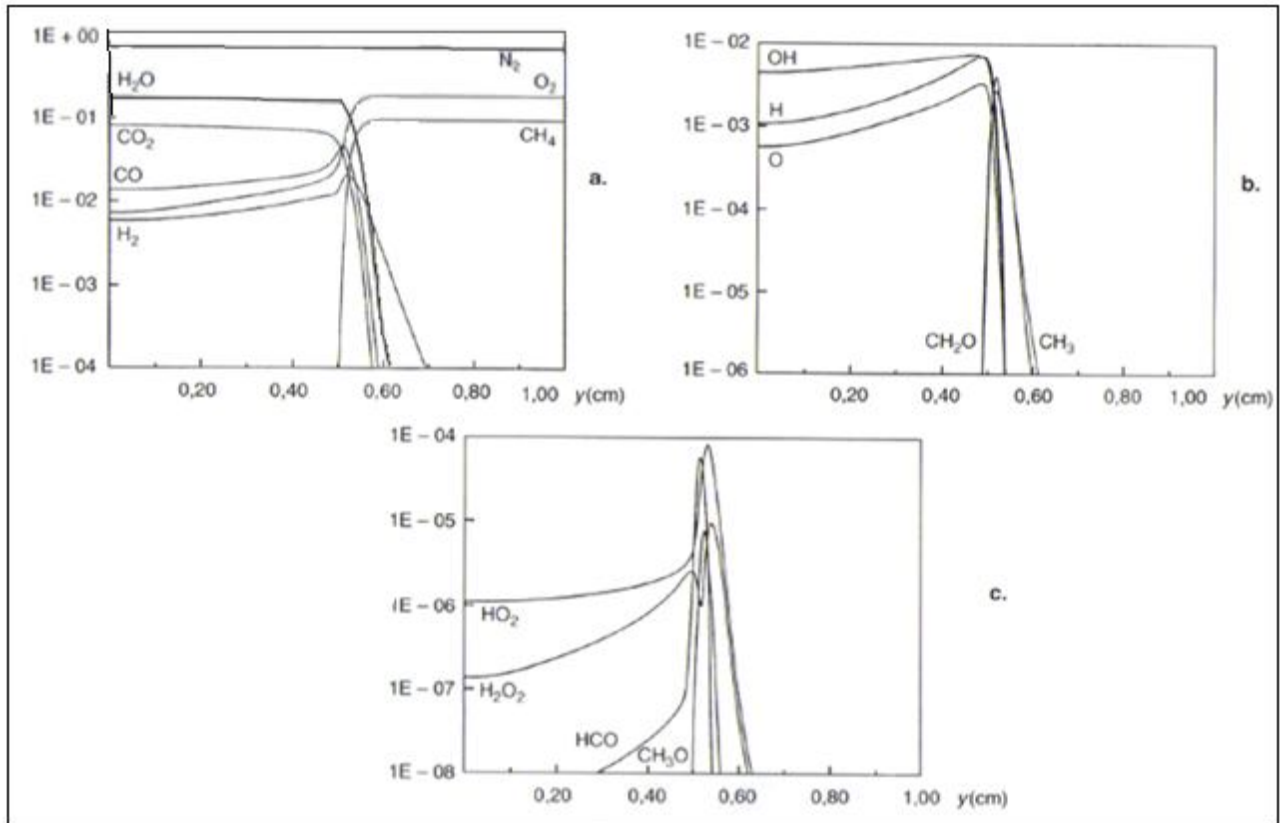


Figure 3.2 Calculs des répartitions des espèces dans une flamme méthane-air, stabilisée [19].

En revanche, pour le cas de mélanges riches d'éthane, on s'aperçoit que la recombinaison des radicaux méthyl et éthyl pour former du propane et du butane ne peut plus être négligée, tout comme la formation d'éthane dans la combustion de méthane. Cela complique le schéma, mais permet en même temps de s'intéresser à la combustion des alcanes plus lourds. De plus, il est apparu que la combustion de ces alcanes était finalement un peu plus simple que les précédents : après la production d'un radical correspondant à l'attaque de l'alcane par O, H, ou OH, ce radical se décompose pour donner des alcènes et d'autres radicaux plus légers, comme le méthyl « CH₃ » et l'éthyl « C₂H₅ », qui réagissent ce qui est illustré par le **figure 3.1**. Cette schématisation représente correctement la combustion des alcanes et alcènes; la **figure 3.3** montre, par exemple, une comparaison des profils de concentration mesurés et calculés dans le cas d'une flamme de prémélange pauvre propane-oxygène, stabilisée sur un brûleur à paroi poreuse (z est la hauteur au-dessus de la paroi poreuse) [19].

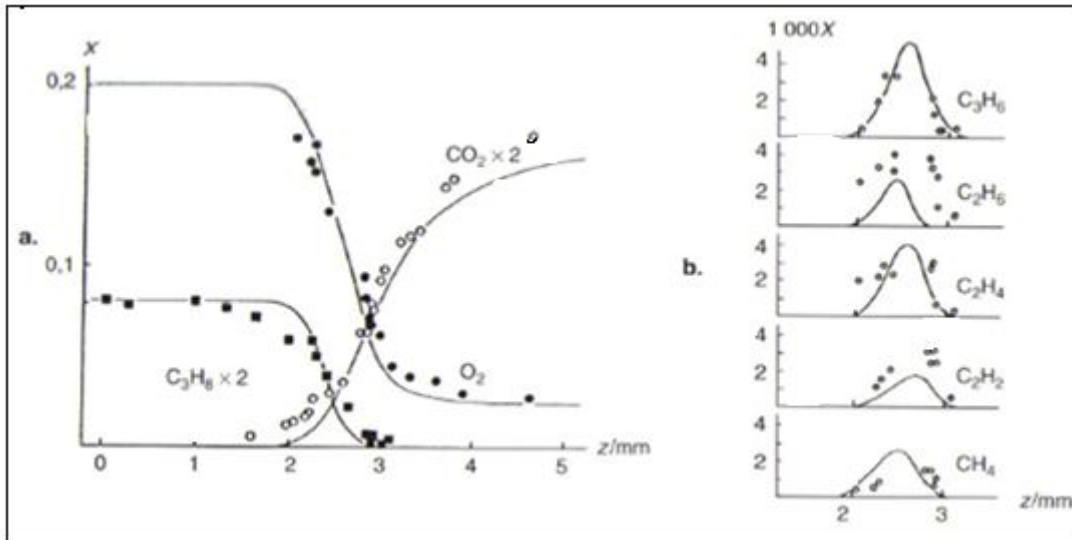


Figure 3.3 Distributions des fractions molaires de quelques espèces.

Les discussions précédentes sont essentiellement reliées au cas des flammes, où le milieu réactif est rapidement porté à une température supérieure à 1300 K. Elles permettent d'écrire un mécanisme « squelette », limité aux réactions principales; le **tableau 3.1** montre le cas d'un mécanisme avec 25 espèces et 38 réactions, pour les hydrocarbures jusqu'au propane, pour seulement des mélanges pauvres. Lorsqu'on s'intéresse à des mélanges riches, il faut utiliser un mécanisme impliquant beaucoup plus d'espèces. Bien sûr, l'utilisation de tels mécanismes demande la connaissance quantitative du schéma réactionnel, avec des valeurs pour les constantes de vitesse et les énergies d'activation des réactions élémentaires. La connaissance de toutes ces données représente le travail de plusieurs dizaines d'équipes de recherche à travers le monde, depuis plusieurs dizaines d'années...

Tableau 3.1 Le schéma réactionnel de la combustion des mélanges pauvres d'hydrocarbures (jusqu'au propane) et d'air.

$K_{fi} = A_i T^{\beta_i} / \exp(-E_i/RT)$, A_i en unités (cm, mol, s), E_i en (cal/mol)				
Réaction		A_i	β_i	E_i
1	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	7,310E+17	- 1,00	0,0
2	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	6,200E+16	-0,60	0,0
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	3,870E+04	2,700	6260,0
4	$\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	1,900E+14	0,000	16 812,0
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	8,000E+17	-0,80	0,0
6	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	8,615E+21	-2,00	0,0
7	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2,161E+08	- 1,51	3430,0

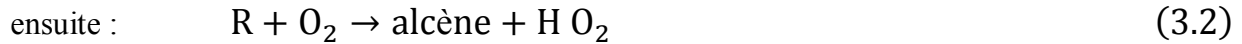
8	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	1,500E+10	1.140	17260,0
9	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,890E+13	0,000	-497,0
10	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	1,810E+13	0,000	- 400,0
11	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	6,620E+13	0,000	2 130,0
12	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	4,951E+13	0,000	143,0
13	$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	5,230E+06	1,400	-980,0
14	$\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	1,850E+17	- 1,00	17000,0
15	$\text{HCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	7,224E+13	0,00	0,0
16	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$	4,723E+12	0,00	250,0
17	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	8,583E+03	3,050	7941,6
18	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8,430E+13	0,000	0,0
19	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	2,393E+38	-7,581	11 359,0
20	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2,500E+13	0,000	0,0
21	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	2,190E+08	1,770	3000,0
22	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,807E+13	0,000	5941,0
23	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{HCO} + \text{H}$	2,073E+08	1,440	530,0
24	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1,000E+14	0,000	15009,0
25	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5$	1,051E+14	-0.50	655,0
26	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	4,000E+12	0,000	-250,0
27	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	2,896E+06	2,090	1 560,0
28	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	4,344E+06	2,090	1560,0
29	$\text{HCCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	1,500E+14	0,000	0,0
30	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	6,033E+94	-22,70	130 427,0
31	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	3,160E+07	1,80	934,0
32	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	7,060E+06	1,90	- 159,0
33	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{OH}$	3,715E+06	2,40	5505,0
34	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	1,336E+06	2,54	6756,0
35	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	1,014E+04	2,88	2931,0
36	$\text{NC}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	1,260E+13	0,000	30404,0
37	$\text{NC}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	1,200E+13	0,000	30 300,0
38	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{IC}_3\text{H}_7$	5,704E+09	1,160	874,0

Seules les réactions jouant pour plus de 4 % du taux global, pour un cas d'auto-inflammation à partir de 1 bar et 1500 K, ont été conservées.

Pour le cas où le mélange initial n'est pas très chaud, où on attend forcément une « auto-inflammation » après un délai d'induction qui peut être assez long, d'autres mécanismes sont possibles, qui à haute température ne sont pas aussi efficaces que celui décrit, mais qui le sont à basse température.

Ces mécanismes mettent en jeu d'autres corps intermédiaires stables (par exemple HO_2 , RCHO , ROOH , etc.), qui peuvent soit provoquer une ramification soit donner des composés

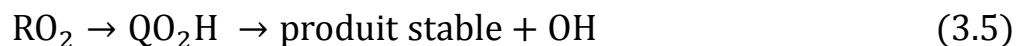
stables. Par exemple pour un alcane RH :



Les radicaux RO_2 peuvent eux-mêmes soit se décomposer suivant la réaction contraire de la réaction (3.3), ou par :



Soit s'isomériser :



ou le radical Q contient un hydrogène de moins que le radical R; soit réagir avec une molécule hydrocarbonée :



Les peroxydes moléculaires ROOH, ou plus généralement ROOH', peuvent se décomposer suivant :



etc.

Ces trajets réactionnels sont responsables de l'effet « négatif » de la température, dont l'élévation peut retarder l'auto-inflammation, dans une certaine gamme de température et de pression. Si l'on calcule, par exemple, le « délai d'auto-inflammation » d'un mélange donné, à une pression donnée, porté très rapidement et de façon uniforme à une température donnée (cas parfait), on peut obtenir des courbes en fonction de la température. Pour le cas de l'heptane, par exemple, on obtient la **figure 3.4**, où on remarque cet effet négatif, le délai diminue si la température avant combustion augmente, excepté pour une température entre 800 et 1000 K environ.

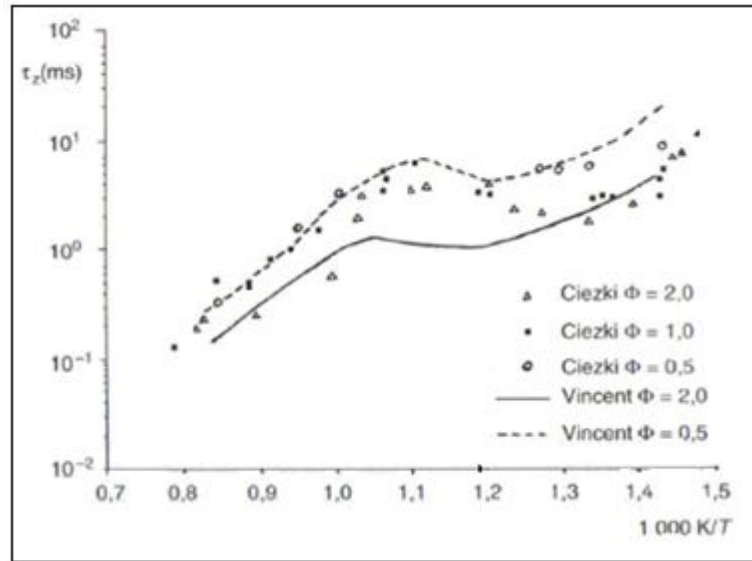
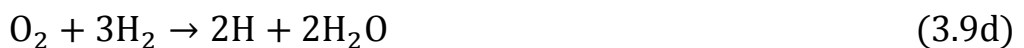


Figure 3.4 Délais d'inflammations (en milliseconde) pour des mélanges de *n*-heptane et d'air, obtenus derrière un choc, à 13,5 bars.

III.I.2 Mécanismes réduits

Comme pour la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène ou l'air, il est intéressant d'avoir des mécanismes et des taux de réaction réduits, où n'interviennent qu'un petit nombre d'espèces. C'est encore en utilisant des hypothèses d'état quasi-stationnaire pour certains radicaux, ou d'équilibre partiels, qu'on peut déduire des schémas réduits à partir du schéma simplifié donné au **tableau 2.3**. Les travaux dans ce sens n'ont pas eu pour but d'obtenir un schéma réduit à une seule étape, mais se sont essentiellement intéressés à bien décrire la production et la consommation du monoxyde de carbone « CO ». Pour cela, il est nécessaire de conserver au moins deux réactions ou plusieurs en tenant compte du fait que la production de vapeur d'eau n'est pas très rapide devant celle de monoxyde de carbone.

En effet, pour le méthane Peters a proposé un schéma à quatre étapes :



Seul le radical H, et aussi CO, ont été conservés, car HO₂, CH₃, CH₂O, CHO ont été supposés en état quasi-stationnaire, O et OH sont déduits de l'équilibre partiel des réactions (2.15b et d), déjà discuté et les corps à plus d'un atome de carbone n'ont pas été considérés, ainsi que H₂O₂. Les taux de ces quatre réactions peuvent être calculés en fonction des taux de certaines des réactions élémentaires, en tenant compte des hypothèses.

Ce mécanisme a été utilisé pour calculer des vitesses de propagation de flammes laminaires qui donne des résultats tout à fait réalistes, avec des erreurs de l'ordre de 10 %, pour des mélanges pauvres seulement; ceci provient du fait que les hydrocarbures en C₂ n'ont pas été pris en compte. Bilger et ses collègues, ont amélioré un peu cette approche en considérant aussi O et CH₃ en état quasi-stationnaire, en incluant H₂O₂ dans un schéma de départ à 58 réactions. Ils ont montré aussi qu'il pouvait être utilisé pour obtenir la structure de flammes de diffusion avec une précision meilleure que 20 %, malgré l'absence des C₂.

Il est possible de déduire de ce schéma une version simplifiée à trois étapes seulement, en supposant le radical H à l'état quasi-stationnaire; puis, en supposant la seconde réaction à l'équilibre partiel, un schéma à deux étapes peut être obtenu. Il permet d'étudier la structure des flammes d'une façon un peu plus réaliste que celle d'une réaction unique.

Des études analogues ont été faites pour le propane, et aussi pour d'autres hydrocarbures. L'expérience a montré cependant que l'utilisation de ces schémas réduits présente des difficultés d'ordre numérique plus fortes que celle des schémas complets, bien que le nombre de variables et d'équations en soit moindre. Par ailleurs, les approximations employées ne sont pas valables dans tous les cas, ou le sont plus ou moins et de façon peu prédictible. Aussi ces schémas réduits doivent être employés avec précaution.

III.I.3 Taux de réaction approchés 'globaux'

La représentation de la combustion par une seule réaction globale a été pendant longtemps la seule utilisée pour des calculs un peu complexes, qui incluaient les aspects de transports moléculaires et convection des flammes. Dans ces conditions, la représentation globale de la combustion des hydrocarbures proposée par Westbrook et Dryer est très utile. La réaction s'écrit :



en cherchant une forme empirique du taux de réaction sous la forme :

$$W = AT^{(a+b)} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{fuel}]^a [\text{O}_2]^b \quad (3.11)$$

Le **tableau 3.2** donne les valeurs de A , E_a , a , b , qui sont conseillées par Westbrook et Dryer pour différents hydrocarbures; leur choix est basé sur l'obtention de vitesses de propagation de flammes de prémélange réalistes, en particulier si l'on considère leur dépendance avec la richesse du mélange. On remarque que le choix de ces constantes n'est pas unique et que des valeurs négatives de b sont nécessaires.

La **figure 3.5** montre ce que donne l'utilisation d'une telle réaction unique, avec différents coefficients, pour une combustion prémélange de méthane dans l'air; on y voit bien les erreurs qu'une telle formule simplifiée entraînent.

Tableau 3.2 Lois globales pour la combustion de divers hydrocarbures avec l'air, d'après Dryer et Westbrook, [19].

Fuel	A	E_a	a	b	$\Phi_{L'}$	Φ_L	$\Phi_{R'}$	Φ_R
CH ₄	1,3 x 10 ⁸	48,4	-0,3	1,3	0,5	0,5	1,6	1,6
CH ₄	8,3 x 10 ⁵	30,0	-0,3	1,3	0,5	0,5	1,6	1,6
C ₂ H ₆	1,1 x 10 ¹²	30,0	0,1	1,65	0,5	0,5	2,7	3,1
C ₃ H ₈	8,6 x 10 ¹¹	30,0	0,1	1,65	0,5	0,5	2,8	3,2
C ₄ H ₁₀	7,4 x 10 ¹¹	30,0	0,1	1,6	0,5	0,5	3,3	3,4
C ₅ H ₁₂	6,4 x 10 ¹¹	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	3,6	3,7
C ₆ H ₁₄	5,7 x 10 ¹¹	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,0	4,1
C ₇ H ₁₆	5,1 x 10 ¹¹	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,5	4,5
C ₈ H ₁₈	4,6 x 10 ¹¹	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,3	4,5
C ₈ H ₁₈	4,2 x 10 ¹¹	40,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,3	4,5
C ₉ H ₂₀	7,2 x 10 ¹²	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,3	4,5
C ₁₀ H ₂₂	3,8 x 10 ¹¹	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,2	4,5
CH ₃ OH	3,2 x 10 ¹²	30,0	0,2	1,5	0,5	0,5	4,1	4,0
C ₂ H ₅ OH	1,5 x 10 ¹²	30,0	0,1	1,6	0,5	0,5	3,4	3,6
C ₆ H ₆	2,0 x 10 ¹¹	30,0	-0,1	1,85	0,5	0,5	3,4	3,6
C ₇ H ₈	1,6 x 10 ¹¹	30,0	-0,1	1,85	0,5	0,5	3,2	3,5
C ₂ H ₄	2,0 x 10 ¹²	30,0	0,1	1,65	0,4	0,4	6,7	6,5
C ₃ H ₆	4,2 x 10 ¹¹	30,0	-0,1	1,85	0,5	0,5	2,8	3,0
C ₂ H ₂	6,5 x 10 ¹²	30,0	0,5	1,25	0,3	0,3	>10,0	>10,0

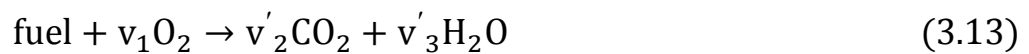
Les lois sont sous la forme :

$$W = AT^{(a+b)} \exp(-E/R_0T) [\text{combust.}]^a [\text{oxygène}]^b \quad (3.12)$$

Les unités sont : cm, s, mol, K, kcal.

Ces lois donnent le meilleur accord entre les limites d'inflammabilité expérimentales pauvres et riches (Φ_L et Φ_R) et les limites calculées (Φ_L et Φ_R).

Ces mêmes auteurs ont aussi proposé un schéma à deux étapes, du type :



Contrairement aux schémas dits « réduits », cette décomposition n'est pas justifiée par des considérations d'états quasi-stationnaires et les taux des réactions ne sont pas déduits de ceux des réactions élémentaires. La comparaison avec des expériences permet de donner le taux de réaction de la première des réactions (3.14), sous la forme (2.11). La réaction exprimant la consommation W_2 de CO, qui peut être réversible, caractérisée par deux taux tels que :

$$W_2^+ = 10^{14.6} \exp\left(\frac{-40}{R_0T}\right) [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]^{0.5} [\text{O}_2]^{0.25} \quad (3.15a)$$

$$W_2^- = 5,10^8 \exp\left(\frac{-40}{R_0T}\right) [\text{CO}_2] \quad (3.15b)$$

Pour le cas du méthane, par exemple, le meilleur choix pour les caractéristiques de la première réaction donne, $A = 2,8 \cdot 10^9$, $E_a = 8,4$, $a = -0,3$ et $b = 1,3$.

Avec le même esprit, c'est-à-dire celui d'un ajustement empirique, une schématisation à quatre étapes de la combustion du méthane ou du propane a été proposée par Jones et Lindstedt [19]. Cette schématisation ne fait intervenir que les espèces O_2 , CO , CO_2 , H_2O et H_2 et peut représenter ces différentes espèces dans une flamme de diffusion à dix ou vingt pour cent près.

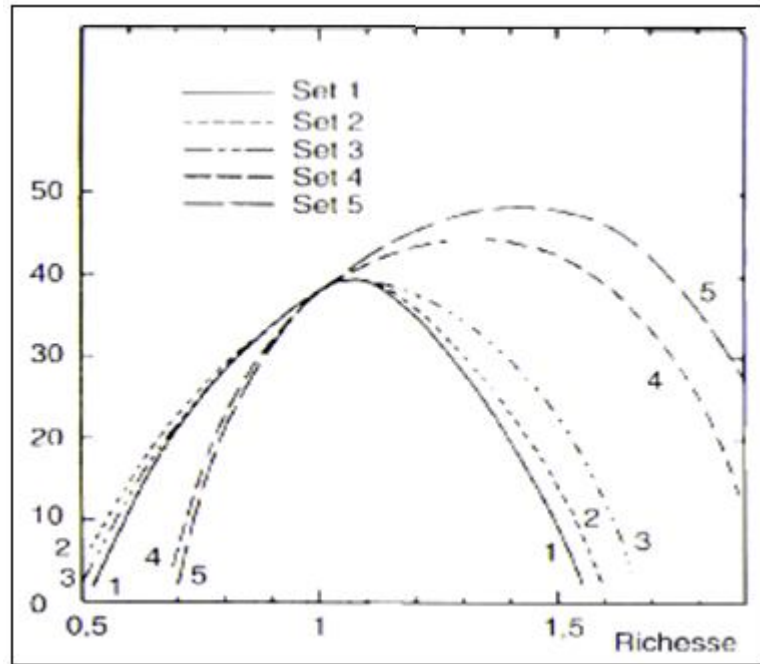


Figure 3.5 Calculs de la vitesse normale de propagation (en cm/s) de flammes laminaires méthane-air à différentes richesses, obtenu avec une réaction globale fictive.

La courbe (1) correspond à un calcul fait avec un mécanisme détaillé, et les courbes (2), (3), (4), (5), correspondent à différentes constantes cinétiques [19].

$$\text{Cas 2 : } A = 1,3 \cdot 10^8; E_a = 48,4 \text{ kcal}; a = -0,3; b = 1,3$$

$$\text{Cas 3 : } A = 6,7 \cdot 10^{12}; E_a = 48,4 \text{ kcal}; a = 0,2; b = 1,3$$

$$\text{Cas 4 : } A = 1,0 \cdot 10^{13}; E_a = 48,4 \text{ kcal}; a = 0,7; b = 0,8$$

$$\text{Cas 5 : } A = 2,4 \cdot 10^{16}; E_a = 48,4 \text{ kcal}; a = 1,0; b = 1,0$$

III.2 LES SOUS-ESPACES ATTRACTEURS

III.2.1 L'espace des phases

En général, l'état d'un mélange de gaz en combustion peut être considéré comme un point dans un espace à un certain nombre de dimensions.

Par exemple, si l'on considère une masse fixée d'un mélange H_2-O_2 en combustion adiabatique à pression constante et qu'on prend compte les huit espèces H_2 , O_2 , OH , O , H , H_2O ,

HO_2 , H_2O_2 , il y a huit dimensions à l'espace des phases, car les huit concentrations de ces espèces sont liées par la conservation de la masse totale et la température est une variable thermodynamique supplémentaire (ou l'enthalpie). La combustion d'un mélange donné est représentée dans cet espace par une certaine trajectoire, allant d'un point initial à un point final qui n'est autre que l'équilibre chimique. Les divers états possibles d'équilibre chimique sont dans un sous espace de dimension deux (la composition et l'enthalpie initiales sont deux variables indépendantes), inclus dans l'espace de dimension huit qui contient tous les états initiaux possibles. On peut aussi raisonner avec un mélange d'hydrocarbure et d'air, avec d'autant plus de dimensions qu'il y a d'espèces chimiques impliquées dans le schéma réactionnel considéré.

Si l'on sélectionne un point d'équilibre, de nombreux points initiaux (pas uniquement d'états comprenant seulement O_2 et H_2) donnent des trajectoires qui vont converger vers ce point : tous ceux qui correspondent au bon rapport des éléments hydrogène et oxygène et à la bonne enthalpie. Or, à cause du fait que les temps caractéristiques des réactions chimiques sont très différents, ces trajectoires sont « attirées » assez rapidement après leurs points de départ respectifs vers un sous-espace de l'espace à huit dimensions.

Ceci est schématisé sur la **figure 3.6**, pour la combustion des mélanges de méthane et d'air, où l'on voit les trajectoires (mais dans un sous-espace à deux dimensions seulement) à partir de plusieurs points de départ. Plus précisément, les trajectoires ont tendance à se regrouper dans un sous espace de dimension sept puis six, cinq, etc., jusqu'à se retrouver toutes sur une « trajectoire finale » qui arrive au point unique d'équilibre. Le point très intéressant est que, en terme de temps passé sur la trajectoire, le sous-espace de dimension un est en général très rapidement atteint : dans l'exemple de la **figure 3.6**, il suffit de cinquante '50' microsecondes après le départ pour que l'évolution se trouve sur la ligne attractrice, alors qu'il est nécessaire d'attendre au moins vingt '20' millisecondes pour arriver dans le voisinage très proche du point final. Sur la ligne, bien sûr, une seule variable, est nécessaire et suffisante pour représenter les évolutions chimiques, au lieu des huit de l'espace de départ : en particulier les taux de réactions des différentes espèces impliquées peuvent y être exprimés en fonction d'une seule variable capable de varier de façon monotone le long de celle-ci.

Cet état de fait est aisément compréhensible : ce sont les réactions chimiques de combustion et leurs lois fortement non linéaires qui contraignent les évolutions à se faire de cette façon. Les **figures 3.7** montrent, dans divers plans coupant l'espace à huit dimensions des états, une telle trajectoire finale pour un cas donné de combustion adiabatique H_2-O_2 . On peut y voir aussi (approximativement) la vitesse avec laquelle la trajectoire est parcourue puisque les points y sont séparés d'un même intervalle de temps.

Si l'on perturbe l'état d'un mélange en train d'évoluer sur la trajectoire finale, il revient très rapidement sur celle-ci, avec le temps caractéristique (que l'expérience montre petit, mais bien sûr, dépendant des cas considérés) des réactions impliquées. De ce fait, si la fréquence des perturbations est plus faible que l'inverse de ce temps caractéristique, tout se passe comme si ces perturbations n'existaient pas.

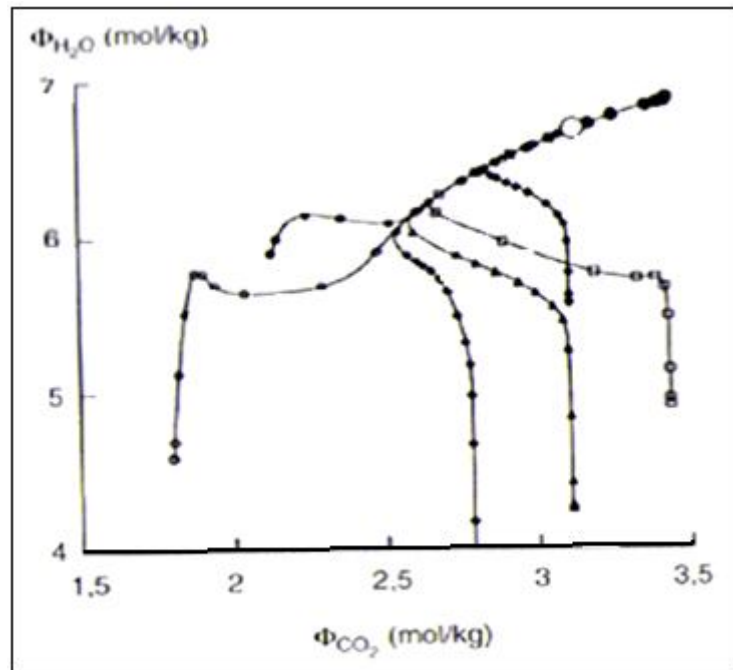


Figure 3.6 Trajectoires des réactions chimiques pour l'oxydation du méthane, vers l'équilibre chimique (0) à partir de différentes compositions initiales.

On donne seulement la projection des trajectoires dans le plan CO_2-H_2O .

III.2.2 Les taux réduits

Lorsqu'on s'intéresse seulement à des évolutions sur l'attracteur final à une dimension, c'est-à-dire à des états pas trop proches des états initiaux et qui évoluent sur des échelles de temps pas trop rapides, la connaissance de la trajectoire finale suffit. On peut alors en déduire des taux de

réaction en fonction d'une seule variable d'état : les **figures 3.8**, par exemple, montrent des taux en fonction de la fraction massique de O_2 , pour le même cas que celui des **figures 3.7**.

Si l'on s'intéresse à des évolutions un peu plus rapides, il faut bien sûr ne pas se limiter à la trajectoire finale, mais inclure tout l'attracteur de dimension deux, considérer des taux de réaction en fonction de deux variables et ainsi de suite... Les **figures 3.9** donnent par exemple les taux de production de CO_2 et H_2O lors de la combustion du méthane avec de l'air (richesse unité, pression atmosphérique et adiabatique à partir de $T= 300$ K), en fonction de deux variables choisies comme étant les concentrations de ces deux espèces.

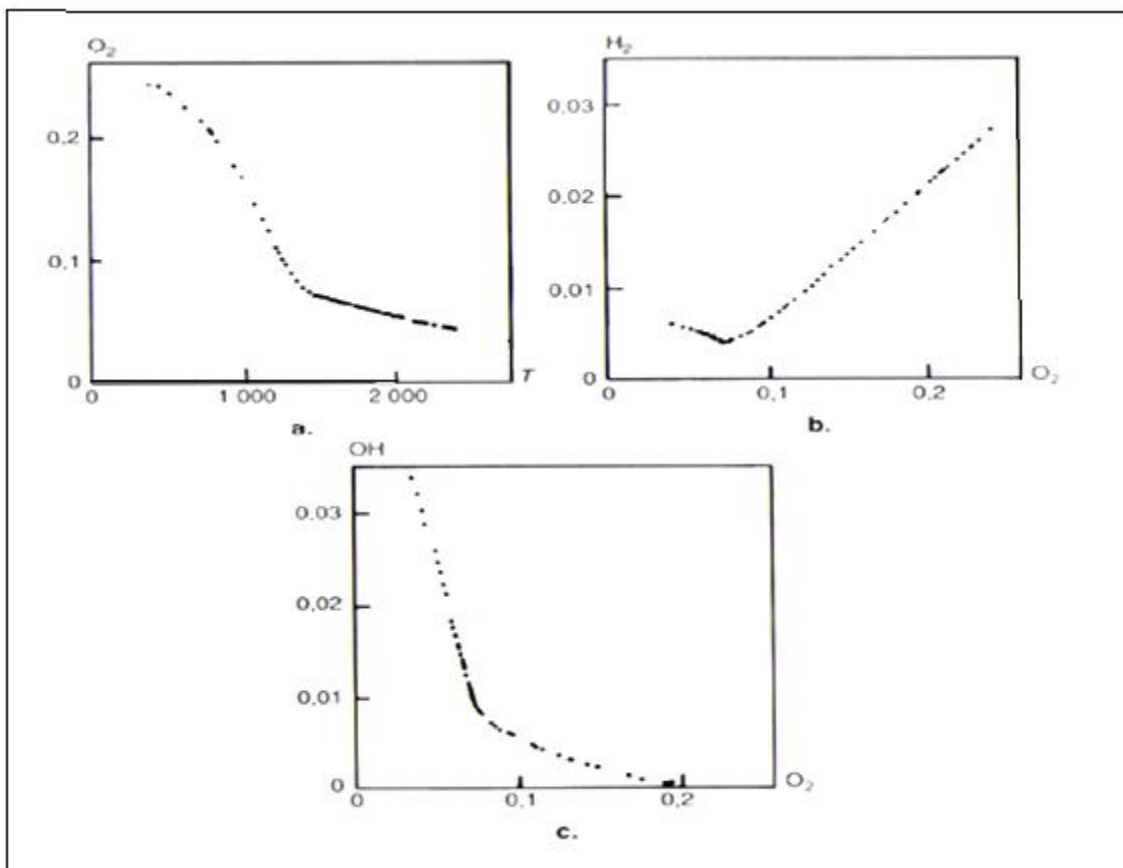


Figure 3.7 Sous-espace attracteur dans le cas de la combustion H_2 -air, adiabatique à richesse 0,9, à partir de $T_0 = 300$ K.

C'est simplement ici une ligne, suggérée par les différents points de calcul. On en voit les projections sur les plans O_2-T (a), H_2-O_2 (b), $OH-O_2$ (c).

On a ainsi obtenu la formulation de taux de réaction réduits, soit en fonction d'une seule variable ou de deux qui évitent l'utilisation d'un trop grand nombre de variables. Ces taux de

réaction réduits peuvent être interprétés aussi en termes de schémas réduits : en effet, un schéma réduit à une étape, tel que ceux discutés précédemment, correspond à une trajectoire réactionnelle dans l'espace des états à huit dimensions; de plus, cette trajectoire est une droite dans les sous-espaces des espèces majoritaires, puisqu'elle correspond à une réaction unique fixant des proportionnalités entre les taux de consommations de ces espèces. La trajectoire finale correspond à l'utilisation d'une suite de plusieurs schémas réduits, tous tangents à celle-ci. Celle d'un attracteur à deux dimensions correspondrait à plusieurs schémas réduits à deux étapes, etc.

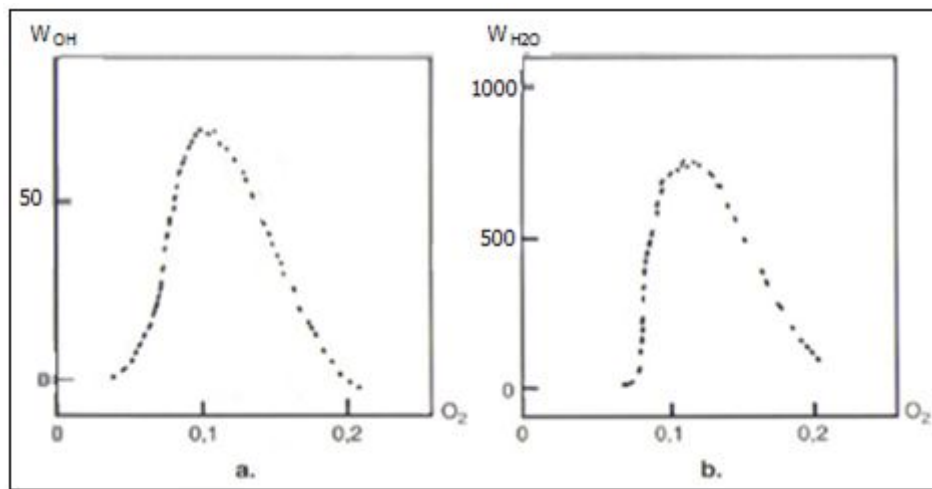


Figure 3.8 Les taux de combustion des espèces en fonction de O_2 . w_{OH} (fig a), et w_{H_2O} (fig b).

Les attracteurs permettent de généraliser l'utilisation des schémas réduits de façon mathématiquement justifiée. Cette généralisation a une contrepartie, cependant : on n'obtient pas de formule algébrique explicite des taux de réaction, mais seulement une courbe, ou une surface, qu'on doit mémoriser par tabulation numérique et non par une formule explicite.

Il importe de souligner que la limitation à une ou deux espèces dans les formules n'implique pas du tout que les autres sont négligées ou liées linéairement aux premières. Elles peuvent être calculées en fonction des premières pendant le calcul de l'attracteur. C'est ce que montre la **figure 3.7 c**, où OH est calculé en fonction de O_2 sur la trajectoire finale.

La méthode des « sous-espaces attracteurs » est très généralement utilisable pour simplifier les taux de réactions lors de la combustion de tous types d'hydrocarbure, à partir d'un schéma cinétique qu'on considère comme le plus complet et on peut en obtenir des taux réduits plutôt que

des schémas réduits. Maas et Pope ont employé cette méthode pour la combustion du méthane. C'est très probablement la façon la plus satisfaisante pour limiter le nombre de variables à employer dans des calculs de cinétique chimique de la combustion.

Il faut souligner cependant que l'hypothèse de base de cette méthode est qu'on n'aura pas besoin de considérer des évolutions sur des temps plus petits qu'une certaine valeur. Si on peut, a priori, avoir une estimation de la valeur de ce temps minimum (sur la base des perturbations physiques que l'écoulement, turbulent en particulier, va pouvoir faire subir aux particules fluides en combustion), alors l'étude des attracteurs va nous fournir la dimension maximale nécessaire pour le calcul des taux réduits, compte tenu des conditions de richesse, de température et de pressions qui nous intéressent. On peut décider a priori de ne considérer qu'un attracteur à deux ou trois dimensions pour des raisons de temps de calcul ou de mémoire utilisée: mais alors il n'est pas sûr que le problème physique auquel on est confronté puisse effectivement se suffire de cette représentation, si des temps caractéristiques plus courts que ceux permis par les deux ou trois dimensions sont impliqués.

Pour un mélange stœchiométrique méthane-air, en combustion isenthalpique, la représentation d'un sous-espace attracteur à deux dimensions est utile. On peut alors tracer les taux de combustion des différentes espèces comme des surfaces en fonction de deux variables, ici CO_2 (a) et H_2O (b).

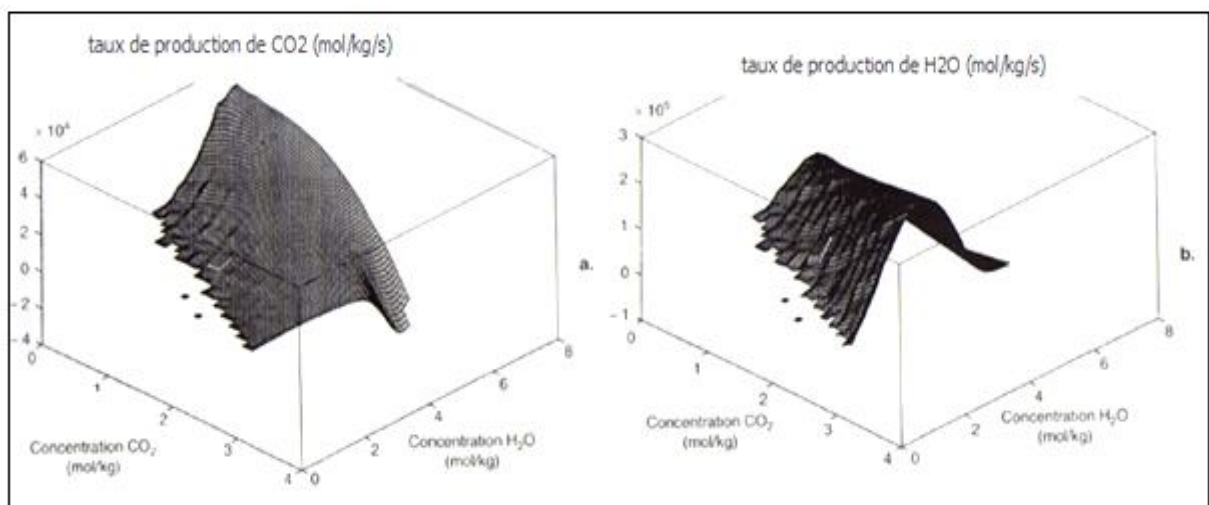


Figure 3.9 Représentation d'un sous-espace attracteur à deux dimensions.

III.3 LIMITES D'INFLAMMABILITÉ

III.3.I Principes

Comme on l'a vu, l'emballement des réactions en chaîne est dû à la propagation des radicaux O, OH, H, etc. via les réactions de branchement-propagation. L'ensemble de ces réactions peut être schématisé par une réaction auto-catalytique :



où A et B sont les espèces principales, présentes de façon non négligeable dans l'état initial et l'état final.

Cette réaction, dont la constante de vitesse $k_1(T)$ est une fonction forte et croissante de la température, est en compétition avec les réactions de recombinaison des radicaux X, pour donner le produit final X_2 , soit :



où M est un troisième corps et où la constante de vitesse k_2 peut être considérée en première approximation comme indépendante de la température. Le bilan de X s'écrit donc comme :

$$\frac{d[X]}{dt} = [X][A]k_1(T) - [X]^2[M]k_2 \quad (3.18)$$

Si on suppose une température donnée T , $[A]$ et $[M]$ pratiquement constants, on peut l'intégrer simplement pour obtenir :

$$[X] = \frac{1}{\frac{k_2[M]}{k_1[A]} + \left(\frac{1}{[X]_0} - \frac{k_2[M]}{k_1[A]} \right) \exp(-[A]k_1 t)} \quad (3.19)$$

Où $[X]_0$ est la quantité initiale du radical X. La croissance de X en fonction du temps, donc l'inflammation du mélange, se fera lorsque la condition suivante sera vérifiée, comme c'est illustré dans la **figure 3.10** :

$$\frac{1}{[X]_0} - \frac{k_2[M]}{k_1(T)[A]} > 0 \quad (3.20)$$

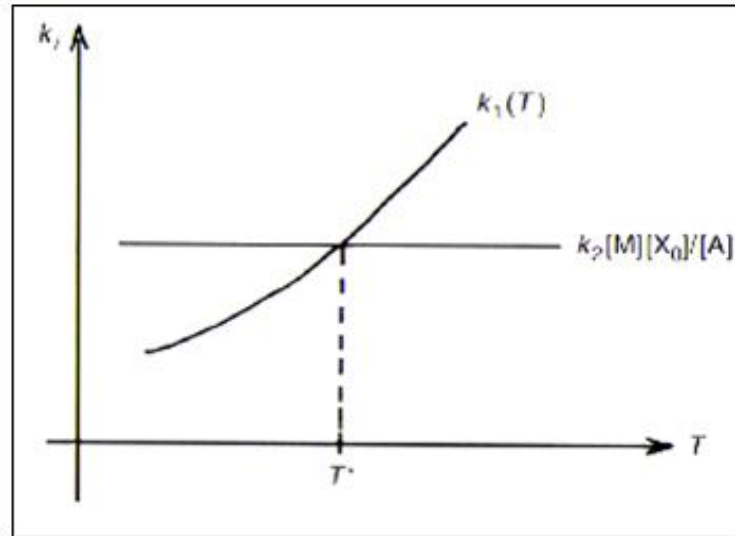


Figure 3.10 Schéma de principe de l'existence d'une température d'inflammation à une pression donnée.

Pour une valeur de $[X]_0$, $[M]$, $[A]$, cela se produit lorsque la température dépasse une certaine valeur, dite température de croisement, pour laquelle $k_1(T)$ est assez élevée. Puisque $[M]$, le nombre de mole total par unité de volume, est directement proportionnel à la pression, cette condition se traduit dans le plan (p, T) , lorsque T et p sont variables ($[A]$ et $[X]_0$ étant fixés), par la nécessité de se trouver d'un certain côté de la courbe $p / k_1(T) = \text{Cte}$. Ceci définit le domaine d'inflammabilité du mélange.

III.3.2 Domaines d'inflammabilité pratiques

Les domaines d'inflammabilité de divers mélanges, dans diverses proportions ont pu être établis expérimentalement. La connaissance du mécanisme détaillé réactionnel permet d'effectuer le calcul.

La **figure 3.11** montre celui de mélanges H_2 -air. La courbe qui limite le domaine a une forme caractéristique en forme de S, ce qui traduit le fait que des mécanismes différents sont prédominants à différentes pressions; en particulier, la branche qui correspond à des pressions plus élevées que quelques bars ne peut être expliquée que par l'intervention de H_2O_2 et des réactions associées.

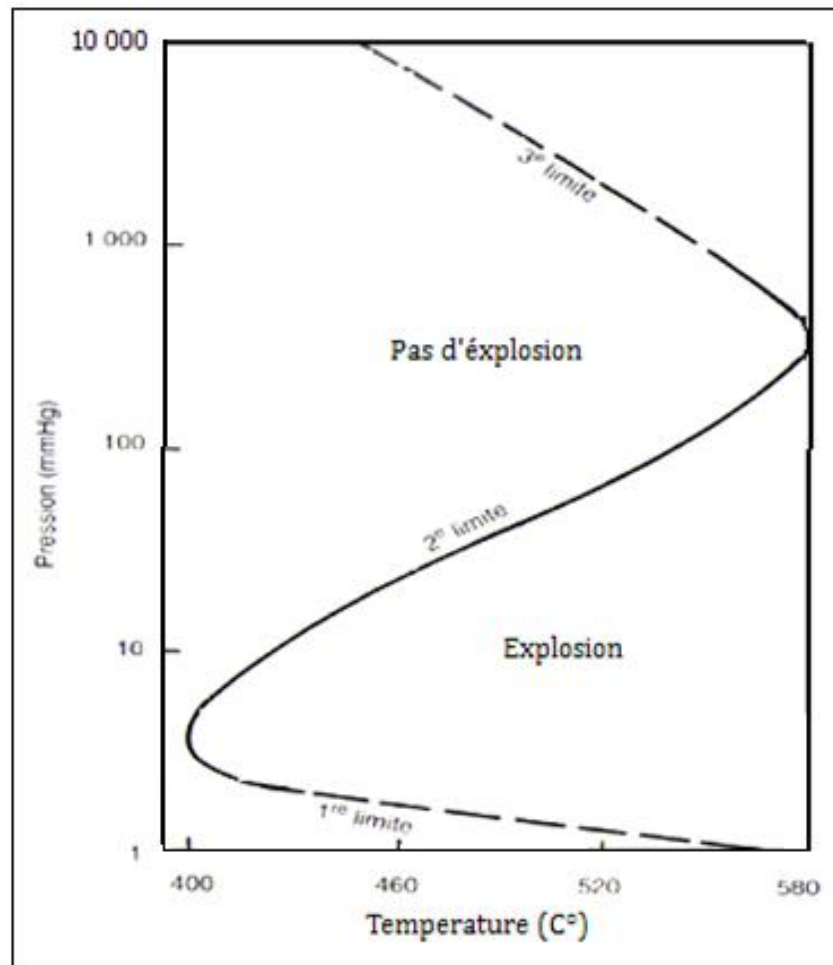


Figure 3.11 Domaine d'inflammation, ou d'explosion, d'un mélange stœchiométrique hydrogène-oxygène.

On voit dans le plan pression-température les limites appelées « première, seconde et troisième », qui forment une courbe « en S ».

Chapitre IV

ETUDE CINETIQUE DU
MODELE A DEUZE « 12 »
EQUATIONS

Introduction :

Pour résoudre un problème de mécanique des fluides, on a besoin d'utiliser la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie ; les lois rhéologiques traduisant le comportement mécanique du fluide; la loi d'état du fluide ; les conditions aux limites et initiales.

IV.I EQUATIONS DU PROBLEME

Nous rappelons brièvement les équations déterminantes du système étudié en énonçant les équations locales bidimensionnelles d'Euler.

Conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} = 0 \quad (\text{IV. 1})$$

Conservation de la quantité de mouvement:

On considère le tenseur des contraintes $\sigma = -pE$ (E tenseur unité), la viscosité étant négligée.

$$(\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -p)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 + p)}{\rho \partial x} + \frac{\partial(\rho uv)}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho uv)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v^2 + p)}{\rho \partial y} = 0 \end{cases} \quad (\text{IV. 2})$$

Conservation de l'énergie:

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial(u(\rho E + p))}{\partial x} + \frac{\partial(v(\rho E + p))}{\partial y} = 0 \quad (\text{IV. 3})$$

Conservation des espèces :

$$\frac{\partial(\rho E_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u C_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v C_i)}{\partial y} = \omega_i \quad (\text{IV. 4})$$

ω_i : désignant le taux de production massique de l'espèce i

La loi des gaz parfaits :

$$p = \frac{\rho RT}{M} \quad (\text{IV. 5})$$

Avec : $Cv = \frac{R}{M(\gamma-1)}$

M : masse molaire du mélange

Fermeture du système :

$$p = (\gamma - 1)\rho Cv T$$

et

$$\rho E = \rho Cv T + \frac{1}{2}\rho u^2 + \frac{1}{2}\rho v^2$$

$$U = (\rho u, \rho u C_1, \rho u C_2, \dots, \rho u C_{n-1}, \rho u^2 + p, \rho uv, u(\rho E + p))$$

d'où

$$P = \rho(\gamma - 1) \left(E - \frac{1}{2}(u^2 + v^2) \right) \quad (\text{IV. 6})$$

IV.2 CONDITIONS AUX LIMITES ET CONDITIONS INITIALES

Dans notre cas on considère que les conditions aux limites sont que la composante de la vitesse normale à la paroi du fluide doit être nulle, (dépend du type de fluide).

De plus les conditions initiales sont la pression, la masse volumique, les débits selon chaque direction, le rapport des capacités calorifiques (γ). (Dans le cas réactif il faut noter le mélange et les températures de seuil).

IV.3 EQUATIONS SOUS FORME MATRICIELLE

L'ensemble des équations s'écrit par le système suivant :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F(U)}{\partial x} + \frac{\partial G(U)}{\partial y} = \Omega \quad (IV. 7)$$

Avec :

$$U = (\rho, \rho C_1, \rho C_2, \dots, \rho C_{n-1}, \rho u, \rho v, \rho E)^t \quad (IV. 7. a)$$

$$F(U) = (\rho u, \rho u C_1, \rho u C_2, \dots, \rho u C_{n-1}, \rho u^2 + p, \rho uv, u(\rho E + p))^t \quad (IV. 7. b)$$

$$G(U) = (\rho v, \rho v C_1, \rho v C_2, \dots, \rho v C_{n-1}, \rho v u, \rho v^2 + p, \rho uv, v(\rho E + p))^t \quad (IV. 7. c)$$

$$\Omega = (0, \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{n-1}, 0, 0, 0)^t \quad (IV. 7. d)$$

Les ω_i , taux de production de l'espèce i sont explicités dans la partie cinétique de cette étude, ils s'expriment en fonction des concentrations et des vitesses spécifiques des réactions chimiques.

IV.4 LOIS CINÉTIQUES

Les termes sources ω_i se calculent en utilisant la loi d'Arrhenius. ρ étant la masse volumique globale du mélange, les ω_i peuvent être calculés uniquement en utilisant les concentrations (dans la partie cinétique on considère alors ω_i vitesse molaire de réaction noté par la suite $\dot{\omega}_i$).

IV.4.I Loi d'Arrhenius

Soient n équations chimiques de la forme :



X, Y, U, V corps. F_j la vitesse de la réaction j dans le sens gauche droite et B_j la vitesse dans le sens inverse. La loi d'Arrhenius exprime le taux de production de l'espèce i lors la réaction j par :

$$\dot{C}_{ij} = F_j \prod_k C_{kj}^{gauche} - B_j \prod_k C_{kj}^{droite} \quad (IV. 9)$$

dans le cas où l'espèce i est à droite, et l'opposé si l'espèce i est à gauche.

Pour calculer l'évolution totale de l'espèce i , il faut tenir compte de toutes les réactions, c'est-à-dire :

$$\dot{C}_i = \frac{dC_i}{dt} = \sum_j \dot{C}_{ij} \quad (\text{IV. 10})$$

IV.5 ETUDE CINÉTIQUE :

IV.5.1 Description du problème

Nous présentons ici un exemple permettant de comprendre simplement la physique du problème.

Il s'agit d'un tube de 20 mètres sur 0,1 mètre, maillé par des éléments carrés de 0,01 mètre de côté. Les conditions aux limites sont la vitesse normale du fluide nulle aux parois considérées adiabatiques et non catalytiques.

Ce tube est partagé en 2 zones contenant chacune le mélange de gaz suivant : hydrogène 28%, oxygène : 13 .1%, azote : 49 .4%, vapeur d'eau : 9 .5%.

La zone de gauche a pour pression 10 bars et pour température 362,5°K, cependant la zone de droite a pour pression 1 bar et pour température 362,5°K.

IV.5.2 Modèle à huit (8) équations

IV.5.2.1 Présentation des équations

Les équations sont numérotées de 1 à 8 :





IV.5.3 Modèle à douze (12) équations

Les modèles précédents considèrent l'azote inerte lors de la réaction. Or ce gaz se dissocie au dessus de 3500°K et réagit. Il est intéressant de modéliser la cinétique chimique en tenant compte de la dissociation de l'azote. Nous proposons un nouveau modèle à douze (12) équations.

Cependant, à partir des recherches bibliographiques nous calculerons les valeurs récentes des vitesses des réactions chimiques.

Le but est de résoudre tout d'abord en temporel (sans les termes de transport) le système différentiel, afin d'étudier la dissociation de l'azote.

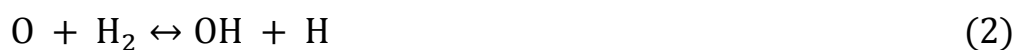
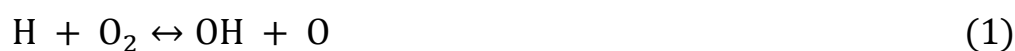
Le système initial matriciel écrit auparavant se réduit à la résolution de :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \Omega \quad (\text{IV. 11})$$

c'est à dire essentiellement, étudier l'évolution des concentrations en fonction du temps.

IV.5.3.I Présentation des équations

Les équations sont numérotées de 1 à 12. Les équations 9 à 12 sont les nouvelles équations rajoutées.





X désigne le diluant.

Dans la suite, chaque espèce est affectée d'un numéro (H=1 ; O=2; H₂O=3 ; OH=4; O₂=5; H₂=6; N₂=7; N=8; NO=9; X=10). On écrit par la suite les concentrations de chaque espèce en affectant le numéro correspondant.

F_i et B_i (i variant de 1 à 12) désignent respectivement les vitesses de réaction dans le sens gauche → droite et droite → gauche. Leur expression analytique est donnée dans l'annexe « 2 ».

IV.5.3.2 Mise en place du système différentiel

On calcule les taux de production de chaque réaction à l'aide de la loi d'Arrhenius de la façon suivante :

$$\dot{\omega}_1 = F_1 C_1 C_5 - B_1 C_2 C_4 = \dot{C}_{21} \quad (\text{IV. 12})$$

$$\dot{\omega}_2 = F_2 C_2 C_6 - B_2 C_1 C_4 = \dot{C}_{12} \quad (\text{IV. 13})$$

$$\dot{\omega}_3 = F_3 C_4 C_6 - B_3 C_1 C_3 = \dot{C}_{13} \quad (\text{IV. 14})$$

$$\dot{\omega}_4 = F_4 C_2 C_3 - B_4 C_4 C_4 = \dot{C}_{24} \quad (\text{IV. 15})$$

$$\dot{\omega}_5 = F_5 C_6 C_{10} - B_5 C_1 C_1 C_{10} = \dot{C}_{15} \quad (\text{IV. 16})$$

$$\dot{\omega}_6 = F_6 C_3 C_{10} - B_6 C_1 C_4 C_{10} = \dot{C}_{16} \quad (\text{IV. 17})$$

$$\dot{\omega}_7 = F_7 C_4 C_{10} - B_7 C_2 C_1 C_{10} = \dot{C}_{17} \quad (\text{IV. 18})$$

$$\dot{\omega}_8 = F_8 C_5 C_{10} - B_8 C_2 C_2 C_{10} = \dot{C}_{28} \quad (\text{IV. 19})$$

$$\dot{\omega}_9 = F_9 C_6 C_5 - B_9 C_4 C_4 = \dot{C}_{49} \quad (\text{IV. 20})$$

$$\dot{\omega}_{10} = F_{10} C_7 C_{10} - B_{10} C_8 C_8 C_{10} = \dot{C}_{8,10} \quad (\text{IV. 21})$$

$$\dot{\omega}_{11} = F_{11} C_7 C_2 - B_{11} C_9 C_8 = \dot{C}_{8,11} \quad (\text{IV. 22})$$

$$\dot{\omega}_{12} = F_{12} C_7 C_5 - B_{12} C_9 C_9 = \dot{C}_{9,12} \quad (\text{IV. 23})$$

La conservation permet d'écrire :

$$\dot{\omega}_1 = \dot{C}_{21} = \dot{C}_{41} = -\dot{C}_{11} = -\dot{C}_{51} \quad (\text{IV. 24})$$

$$\dot{\omega}_2 = \dot{C}_{12} = \dot{C}_{42} = -\dot{C}_{22} = -\dot{C}_{62} \quad (\text{IV. 25})$$

$$\dot{\omega}_3 = \dot{C}_{13} = \dot{C}_{33} = -\dot{C}_{43} = -\dot{C}_{63} \quad (\text{IV. 26})$$

Etc.

On calcule donc les vitesses de formation de chaque espèce en sommant sur les douze (12) équations les taux de production de chaque réaction chimique où l'espèce intervient. Le taux de production est compté positivement si l'espèce est à droite de la réaction, négativement sinon.

$$\dot{C}_1 = -\dot{\omega}_1 + \dot{\omega}_2 + \dot{\omega}_3 + 2\dot{\omega}_5 + \dot{\omega}_6 + \dot{\omega}_7 \quad (\text{IV. 27})$$

$$\dot{C}_2 = \dot{\omega}_1 - \dot{\omega}_2 - \dot{\omega}_4 + \dot{\omega}_7 + 2\dot{\omega}_8 - \dot{\omega}_{11} \quad (\text{IV. 28})$$

$$\dot{C}_3 = \dot{\omega}_3 - \dot{\omega}_4 - \dot{\omega}_6 \quad (\text{IV. 29})$$

$$\dot{C}_4 = \dot{\omega}_1 + \dot{\omega}_2 - \dot{\omega}_3 + 2\dot{\omega}_4 + \dot{\omega}_6 - \dot{\omega}_7 + 2\dot{\omega}_9 \quad (\text{IV. 30})$$

$$\dot{C}_5 = -\dot{\omega}_1 - \dot{\omega}_8 - \dot{\omega}_9 - \dot{\omega}_{12} \quad (\text{IV. 31})$$

$$\dot{C}_6 = -\dot{\omega}_2 - \dot{\omega}_3 - \dot{\omega}_5 - \dot{\omega}_9 \quad (\text{IV. 32})$$

$$\dot{C}_7 = -\dot{\omega}_{10} - \dot{\omega}_{11} - \dot{\omega}_{12} \quad (\text{IV. 33})$$

$$\dot{C}_8 = 2\dot{\omega}_{10} + \dot{\omega}_{11} \quad (\text{IV. 34})$$

$$\dot{C}_9 = \dot{\omega}_{11} + 2\dot{\omega}_{12} \quad (\text{IV. 35})$$

$$\dot{C}_{10} = 0 \quad (\text{IV. 36})$$

En remplaçant les ω_i par leur expression en fonction des concentrations, on trouve le système différentiel à résoudre. Le système différentiel obtenu donne la dérivée temporelle des concentrations en fonction de sommes et produits de concentrations.

IV.5.3.3 Programmation Fortran

Pour résoudre ce système différentiel temporel, nous l'avons programmé en fortran avec trois méthodes différentes, il s'agit notamment de la méthode d'Euler, de prédiction-correction et de Runge-Kutta « 4 » [annexe B]. Soit à résoudre le système suivant :

$$\frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = \dot{\omega}_i^k \quad (\text{IV. 37})$$

d'où :

$$U_i^{k+1} = \dot{\omega}_i^k \Delta t + U_i^k \quad (\text{IV. 38})$$

Nous avons intégré à ce programme le calcul des nouvelles valeurs des vitesses de réaction (F_j, B_j).

Il est nécessaire d'utiliser les tables de JANAF dans le calcul des vitesses de réaction, pour intégrer les nouvelles valeurs de ces tables au programme, pour cela nous avons interpolé les tables sous forme de fonctions; ce qui permet un traitement informatique rapide. Notons que les coefficients de corrélation des fonctions interpolées sont relativement satisfaisants et garantissent un résultat correct.

(Le mélange étudié est normalisé à 1 kg)

Les entrées du programme sont :

1. La température (variant de 0 à 6000°K)
2. La pression
3. Les concentrations initiales (en pourcentage)
4. Le nombre de pas de temps à itérer
5. La durée du pas de temps en seconde

Les sorties du programme sont:

1. L'évolution des concentrations (mol/l) en fonction du temps
2. Les constantes des vitesses de réaction en fonction de la température

IV.5.3.4 Validation du nouveau modèle

L'évolution de notre modèle numérique conduit à l'équilibre. Par conséquent, le modèle numérique converge bien vers l'équilibre chimique même dans des cas extrêmes. Le modèle correspond bien aux évolutions chimiques naturelles. Il traduit bien la réalité des phénomènes mis en jeu et les courbes obtenues satisfont parfaitement les modèles de la cinétique chimique.

IV.5.3.5 Résultats et interprétations

Nous avons étudié les réponses du modèle à différentes températures, nous présentons l'intervalle de température entre 3000K° et 6000K° avec une incrémentation de 500K° et a une pression de 9 bars.

Les courbes correspondent au mélange de base suivant : hydrogène : 28%, oxygène : 13.1%, azote : 49.4%, vapeur d'eau : 9.5%.

Les figures (4.1) et (4.2) montrent l'évolution des concentrations des espèces en fonction du temps pour les températures $T= 3000\text{k}^\circ$ et $T= 3500\text{K}^\circ$, à une pression de 9bars, on remarque que :

- La concentration de H_2 et de O_2 évoluent de façon décroissante dans le temps ce qui est logique car ils sont consommé pendant la réaction pour produire de nouvelle espèces.
- La concentration de H_2O , OH , H et O évoluent de façon croissante.
- La concentration de l'azote (N_2), NO et N restent quasiment constantes.

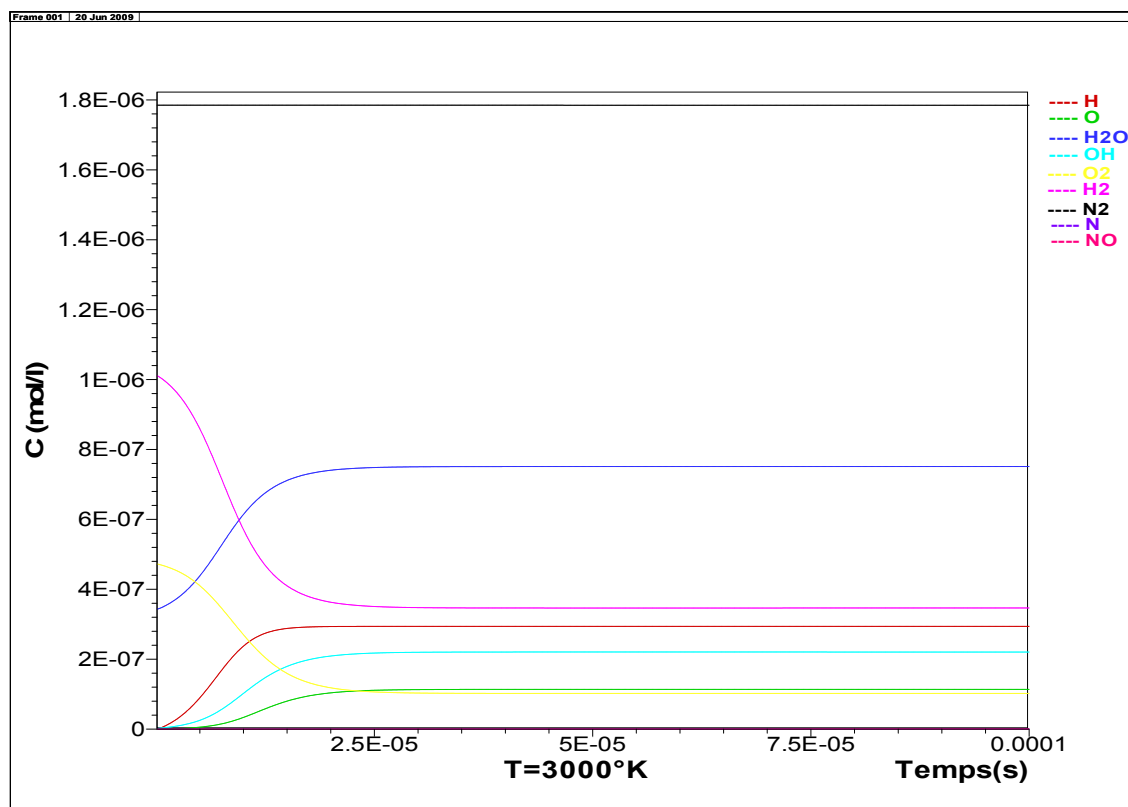


Figure (4.1) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T= 3000\text{K}^\circ$.

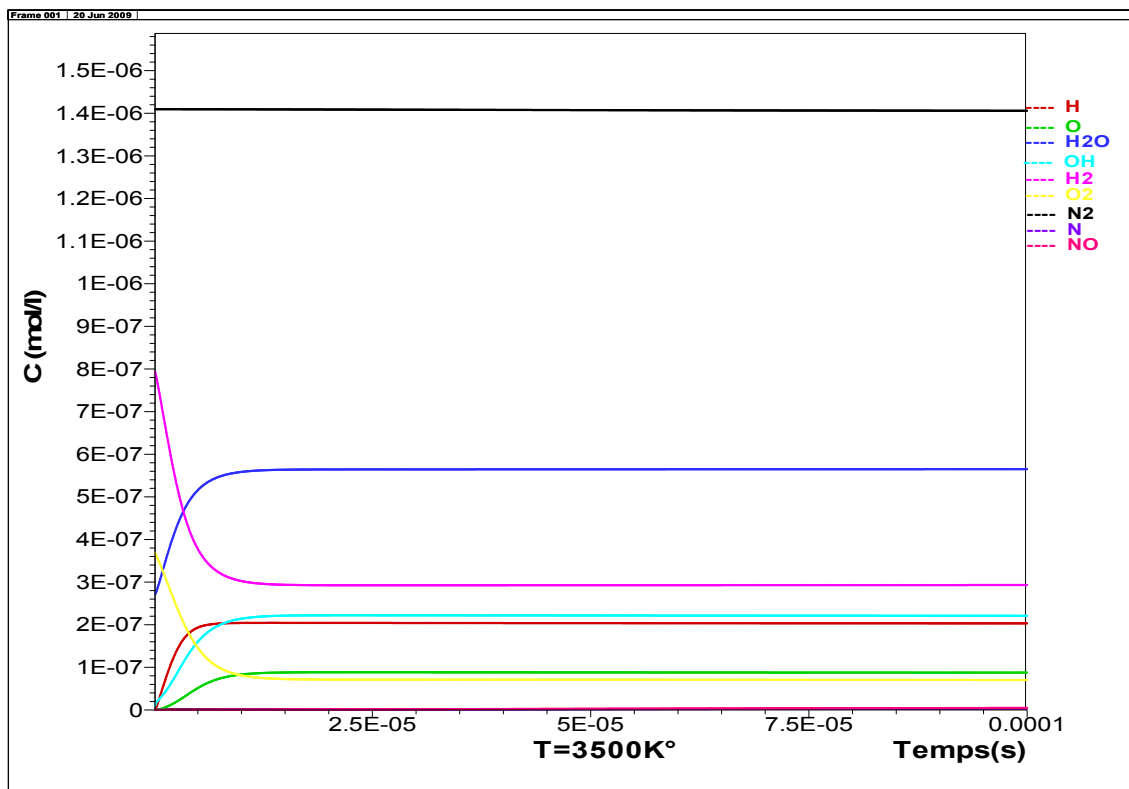


Figure (4.2) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=3500\text{K}^\circ$.

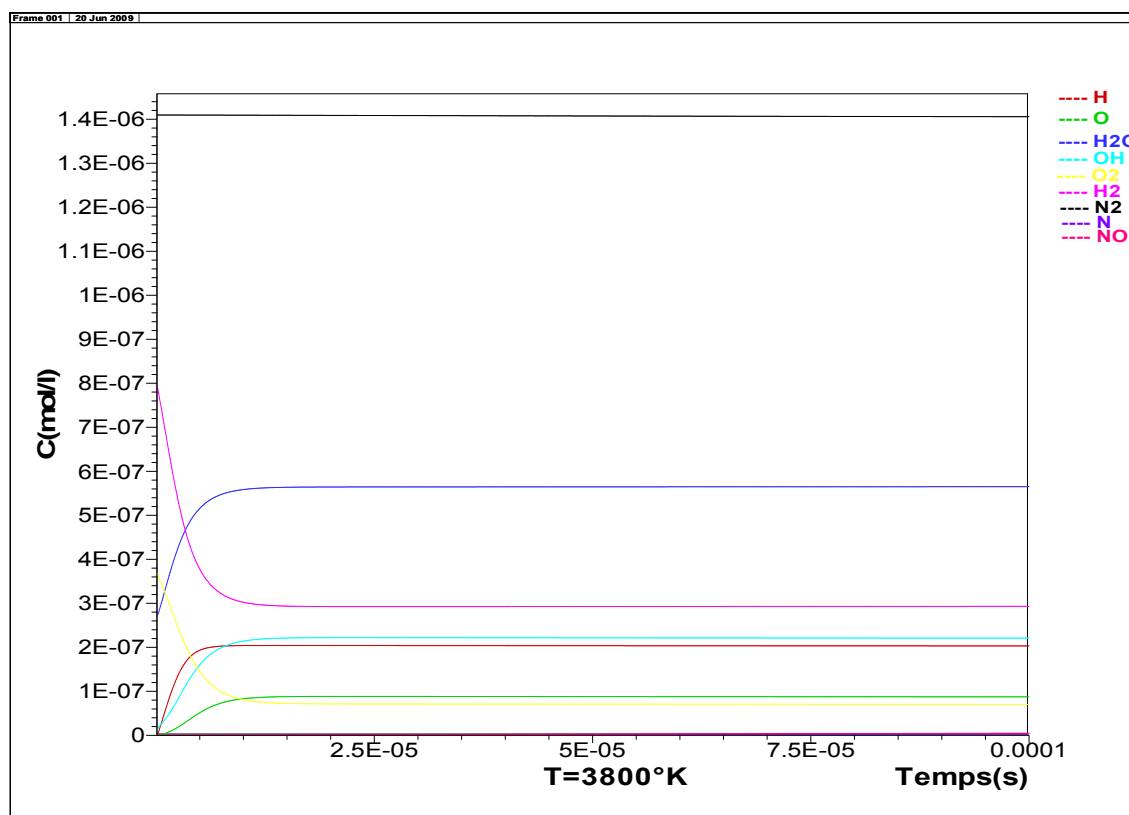


Figure (4.3) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=3800\text{K}^\circ$.

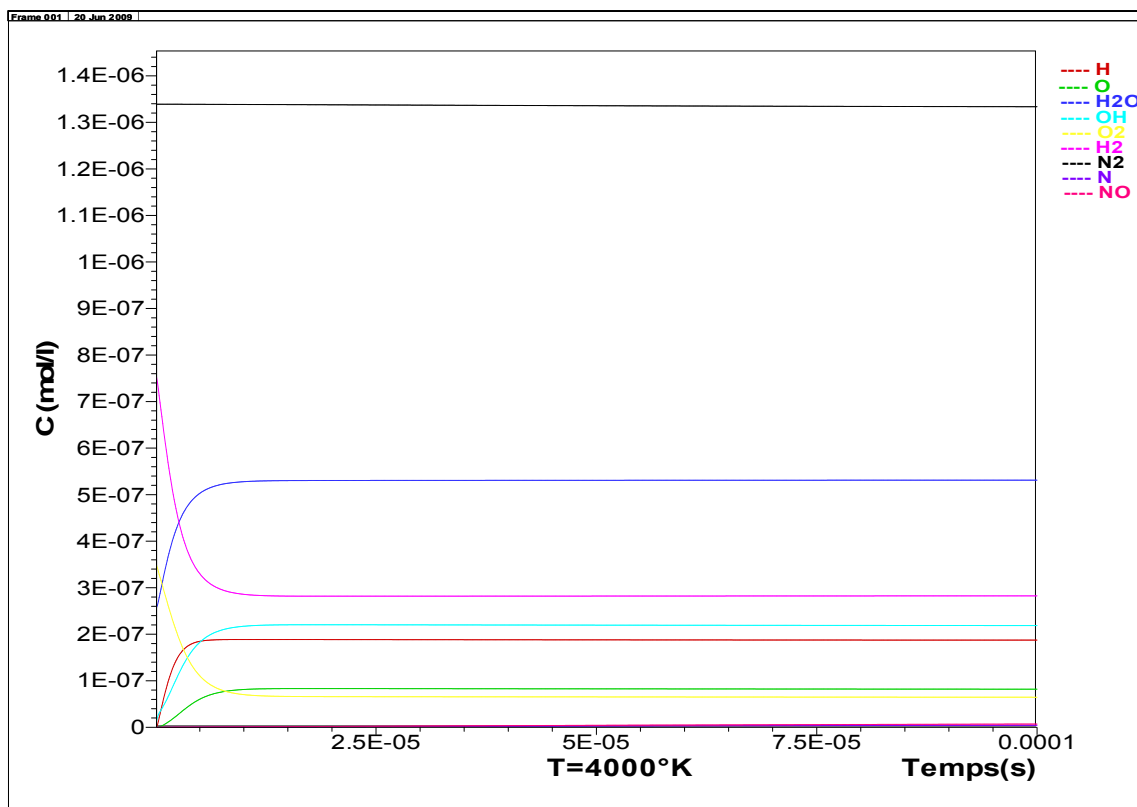


Figure (4.4) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=4000\text{K}$.

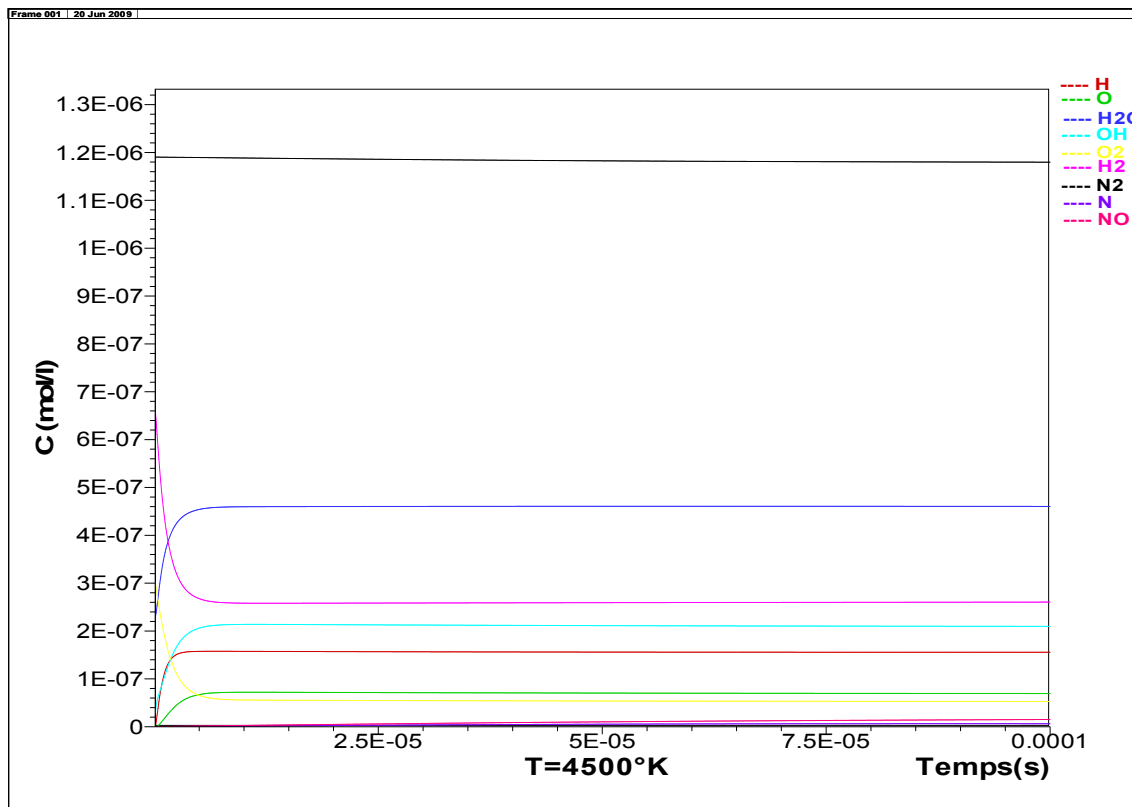


Figure (4.5.a) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T= 4500\text{K}$.

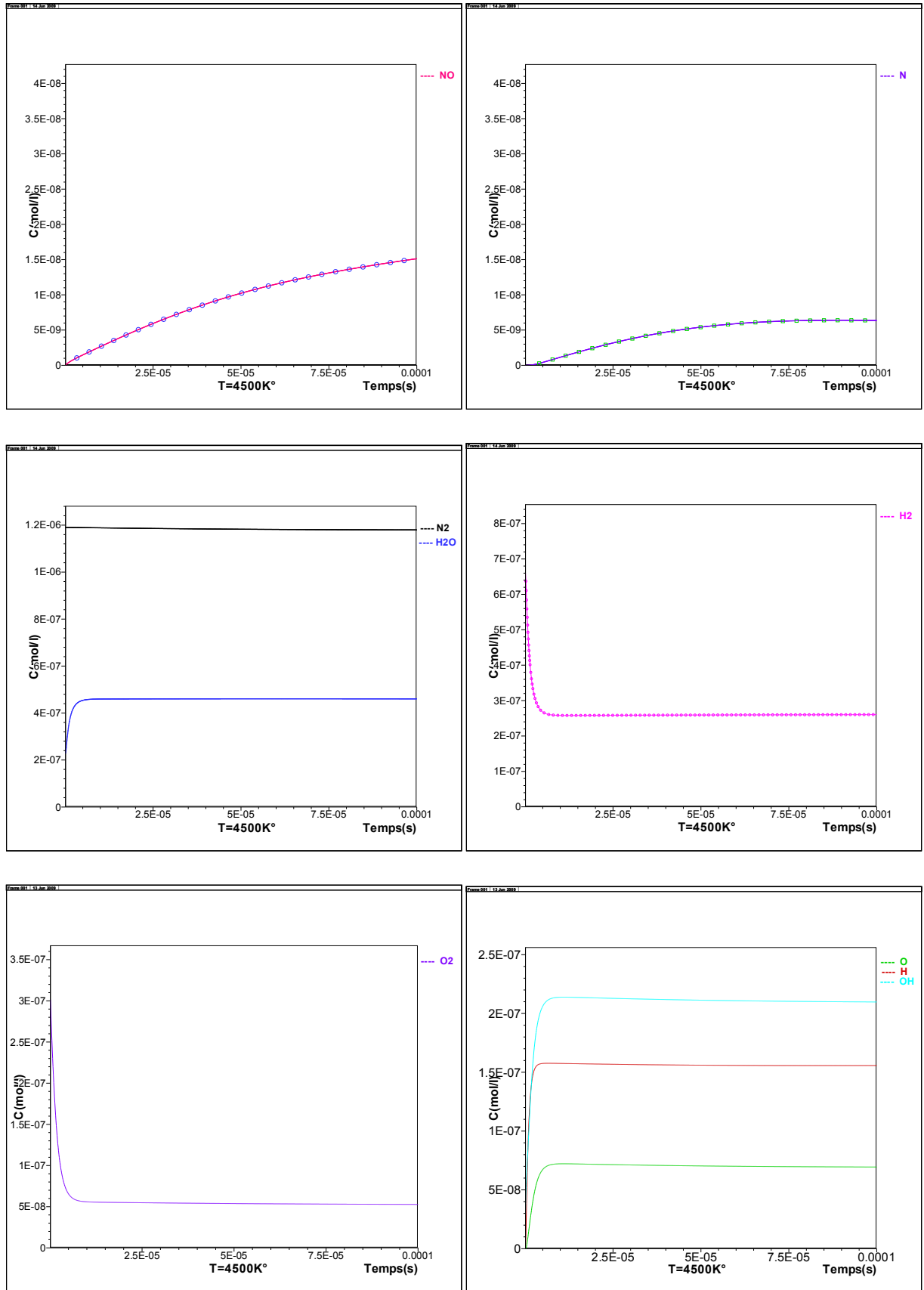


Figure (4.5.b) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T= 4500K^\circ$.

Les figures (4.4) et (4.5) montrent l'évolution des concentrations des espèces en fonction du temps pour les températures $T= 4000\text{k}^\circ$ et $T=4500\text{K}^\circ$ à une pression de 9bars. On remarque que :

- la concentration de OH augmente au détriment de H et O (recombinaison de H et O pour produire OH).
- la concentration de H₂ continue a diminué, cela est du au phénomène de dissociation.
- La concentration de l'azote (N₂) décroît, en parallèle les concertations des radicaux N et NO augmentent, ce qui est expliqué par la dissociation de l'azote. Une partie de la quantité qui se dissocie constitue le radical N, cependant le reste se recombine avec l'oxygène pour former le monoxyde d'azote (NO).

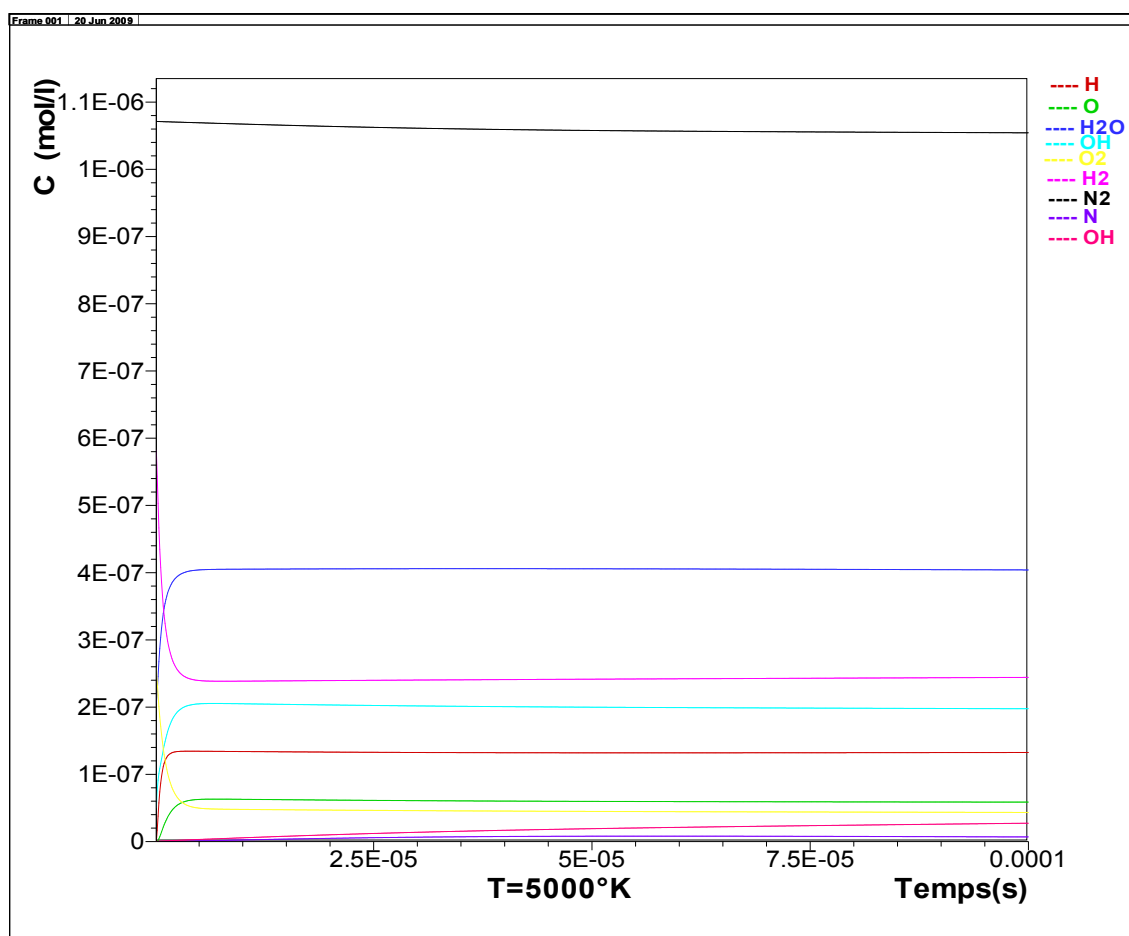


Figure (4.6) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T= 5000\text{K}^\circ$.

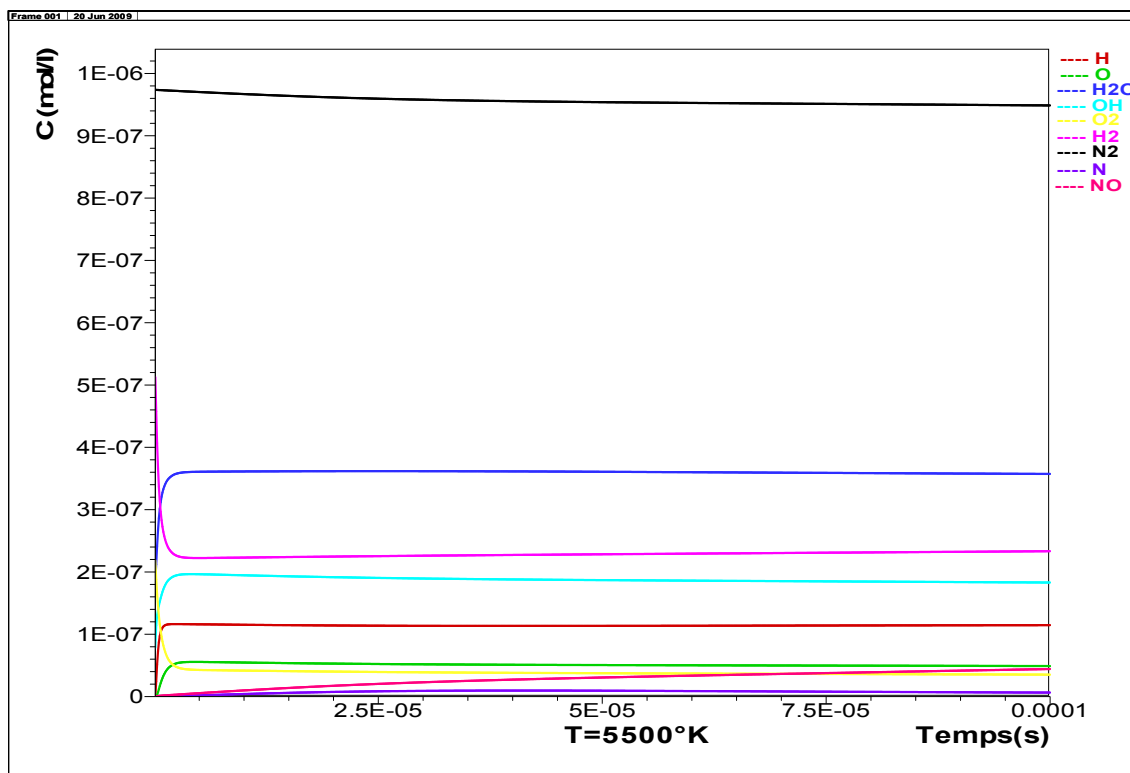


Figure (4.7) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T=5500\text{K}^{\circ}$.

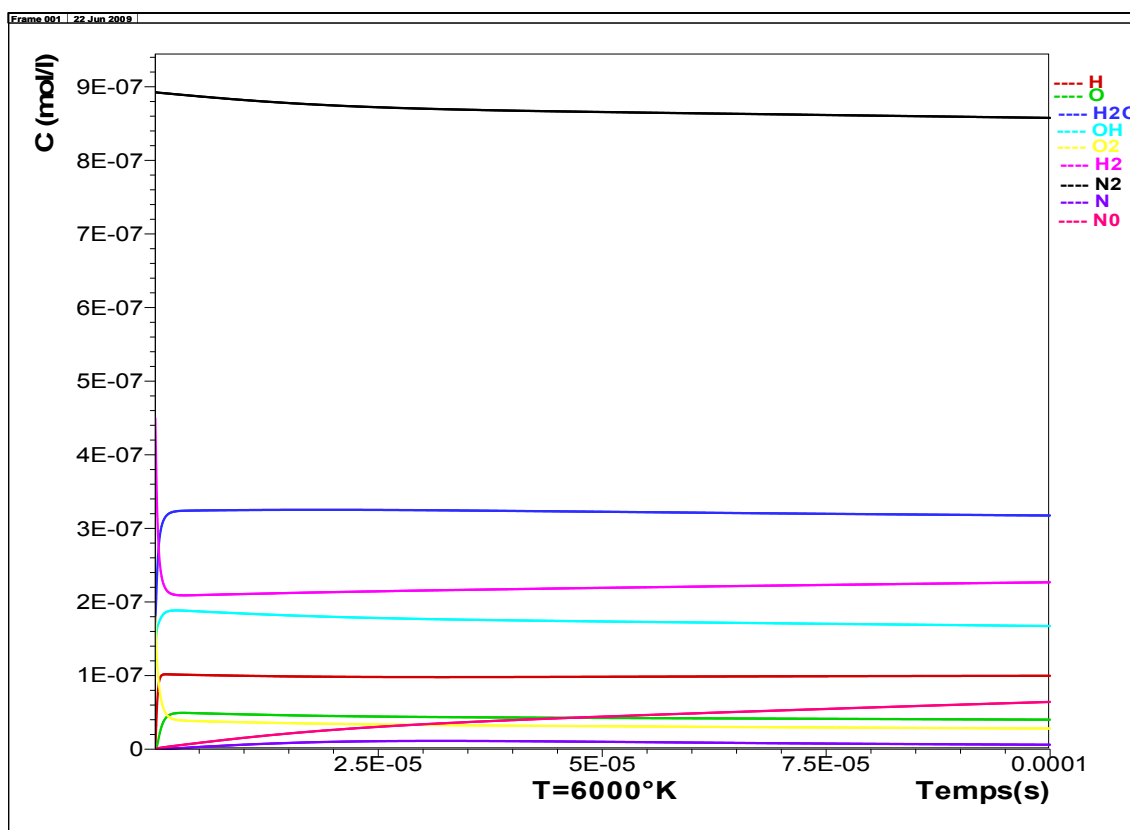


Figure (4.8) : Evolution des concentrations des espèces en fonction du temps à $T= 6000\text{K}^{\circ}$.

Les figures (4.6), (4.7) et (4.8) montrent l'évolution des concentrations des espèces en fonction du temps pour les températures de 4000K° et une pression de 9bars. On note que :

- Les concentrations des espèces H, O, H₂ et O₂ diminuent avec le temps, cela est traduit par l'apparition des autres espèces telles que : OH, NO et H₂O.
- La concentration de N augmente, puis décroît à partir de 5E-05(s) pour se recombiner avec O ce qui augmente la quantité de NO.
- La concentration du monoxyde d'azote (NO) augmente au détriment de N₂ et N, par ailleurs l'azote (N₂) se dissocie d'avantage.
- La concentration de la vapeur d'eau (H₂O) suit une évolution croissante avec le temps et la température, mais cela n'empêche pas qu'à partir de 5000 K° une quantité se dissocie et forme OH et H₂.

Finalement on peut constater que, ces courbes montrent que l'azote ne se dissocie qu'à partir de 3500K° avec une proportion de l'ordre de 7%. Cependant il est intéressant d'observer la différence de réaction de l'eau à ces deux températures.

En effet, il faut noter que la température joue un rôle très important dans l'évolution des réactions, car elle diminue le temps de la réaction, si par exemple on prend l'évolution de H₂ pour différentes températures, on constate que plus la température augmente, le temps loué pour que H₂ se dissocie diminue et cela est valable pour toutes les autres espèces.

La principale source de NO est l'azote moléculaire (N₂) de l'air utilisé comme comburant. Le NO est créé par oxydation à haute température de l'azote inerte diluant l'oxygène de l'air. La majeure partie se forme dans les gaz brûlés à haute température lors de l'augmentation de pression provoquée par la combustion. La formation du NO dépend très fortement de la température (Figures 1-8) mais aussi de la concentration en oxygène. C'est pourquoi une haute température et une concentration élevée en oxygène entraînent une forte production de NO.

CONCLUSION

Conclusion et perspectives

Les application de la modélisation cinétique sont nombreuses et deviennent de plus en plus indispensable pour optimiser les rendements de combustion dans les moteurs et analyser les conditions de formation des polluants dans les flammes. Malgré une connaissance des modèles qui s'élargit chaque jour, il reste beaucoup d'études à faire pour gérer au mieux l'énergie produite par combustion et tendre vers des combustions propres.

Cette étude nous a permis d'élaborer un programme en langage FORTRAN concernant la cinétique chimique pour le modèle à douze (12) réactions, ainsi que le calcul des valeurs récentes des constantes de vitesses de réaction.

Les différentes figures tracées montrent l'évolution des concentrations des espèces chimique en fonction du temps.

On a montré a travers cette étude que l'azote commence à se dissocier à partir de 3500K°.

Comme perspective, il est intéressant d'intégrer de nouveaux modèles dans le programme développé tout en rajoutant les termes de transport, on pourra ainsi comparer les différents modèles selon le nombre de réactions prises en compte.

On pourra aussi proposer un nouveau schéma cinétique, qui permettra l'observation de la faible dissociation de l'azote (inférieur ou égale à 7%) à haute température, améliorer les résultats de calcul en termes de qualité de précision en utilisant des méthodes multi-pas telle que la méthode d'Adams Bashforth.

De même, on peut comparer les résultats calculés par notre programme avec ceux des codes commerciaux tel que CHIMKIN.

Annexes

Annexe

-A-

EXPRESSION DES VITESSES DE REACTION

Equation 1: $f_1 = 88.10^{10}.T^{0.5}exp(-\frac{17065}{KT})$

$$b_1 = \frac{f_1}{exp[\ln(10).(-\log K_{P_H} + \log K_{P_{OH}} + \log K_{P_O})]}$$

Equation 2: $f_2 = 66.10^{10}.T^{0.5}exp(-\frac{2307}{KT})$

$$b_2 = \frac{f_2}{exp[\ln(10).(-\log K_{P_O} + \log K_{P_{OH}} + \log K_{P_H})]}$$

Equation 3: $f_3 = 63.10^{12}.exp(-\frac{5900}{KT})$

$$b_3 = \frac{f_3}{exp[\ln(10).(-\log K_{P_{OH}} + \log K_{P_H} + \log K_{P_{H_2O}})]}$$

Equation 4: $f_4 = 30.10^{10}.T^{0.5}exp(-\frac{16840}{KT})$

$$b_4 = \frac{f_4}{exp[\ln(10).(-\log K_{P_{H_2O}} - \log K_{P_O} + 2\log K_{P_{OH}})]}$$

Equation 5: $f_5 = 21.10^{18}.T^{-1}exp(-\frac{103315}{KT})$

$$b_5 = \frac{f_5.(RT)}{exp[\ln 10.2\log K_{P_H}]}$$

Equation 6: $f_6 = 10.10^{20}.T^{-1.5}exp(-\frac{117840}{KT})$

$$b_6 = \frac{f_6.(RT)}{exp[\ln(10).(-\log K_{P_{H_2O}} + \log K_{P_{OH}} + \log K_{P_H})]}$$

$$\text{Equation 7: } f_7 = 85.10^{17}.T^{-1}\exp\left(-\frac{101010}{KT}\right)$$

$$b_7 = \frac{f_7}{\exp[\ln(10).(-\log K_{P_{OH}} + \log K_{P_O} + \log K_{P_H})]}$$

$$\text{Equation 8: } f_8 = 90.10^{17}.T^{-1}\exp\left(-\frac{117970}{KT}\right)$$

$$b_8 = \frac{f_8.(RT)}{\exp[\ln 10.2\log K_{P_O}]}$$

$$\text{Equation 9: } f_9 = 10.10^{15}.T^{0.5}\exp\left(-\frac{70000}{KT}\right)$$

$$b_9 = \frac{f_9}{\exp[\ln 10.2\log K_{P_{OH}}]}$$

$$\text{Equation 10: } f_{10} = 25.10^{18}.T^{-1}\exp\left(-\frac{224990}{KT}\right)$$

$$b_{10} = \frac{f_{10}.(RT)}{\exp[\ln 10.2\log K_{P_N}]}$$

$$\text{Equation 11: } f_{11} = 73.10^{10}.T^{0.5}\exp\left(-\frac{75430}{KT}\right)$$

$$b_{11} = \frac{f_{11}}{\exp[\ln(10).(-\log K_{P_O} + \log K_{P_{NO}} + \log K_{P_N})]}$$

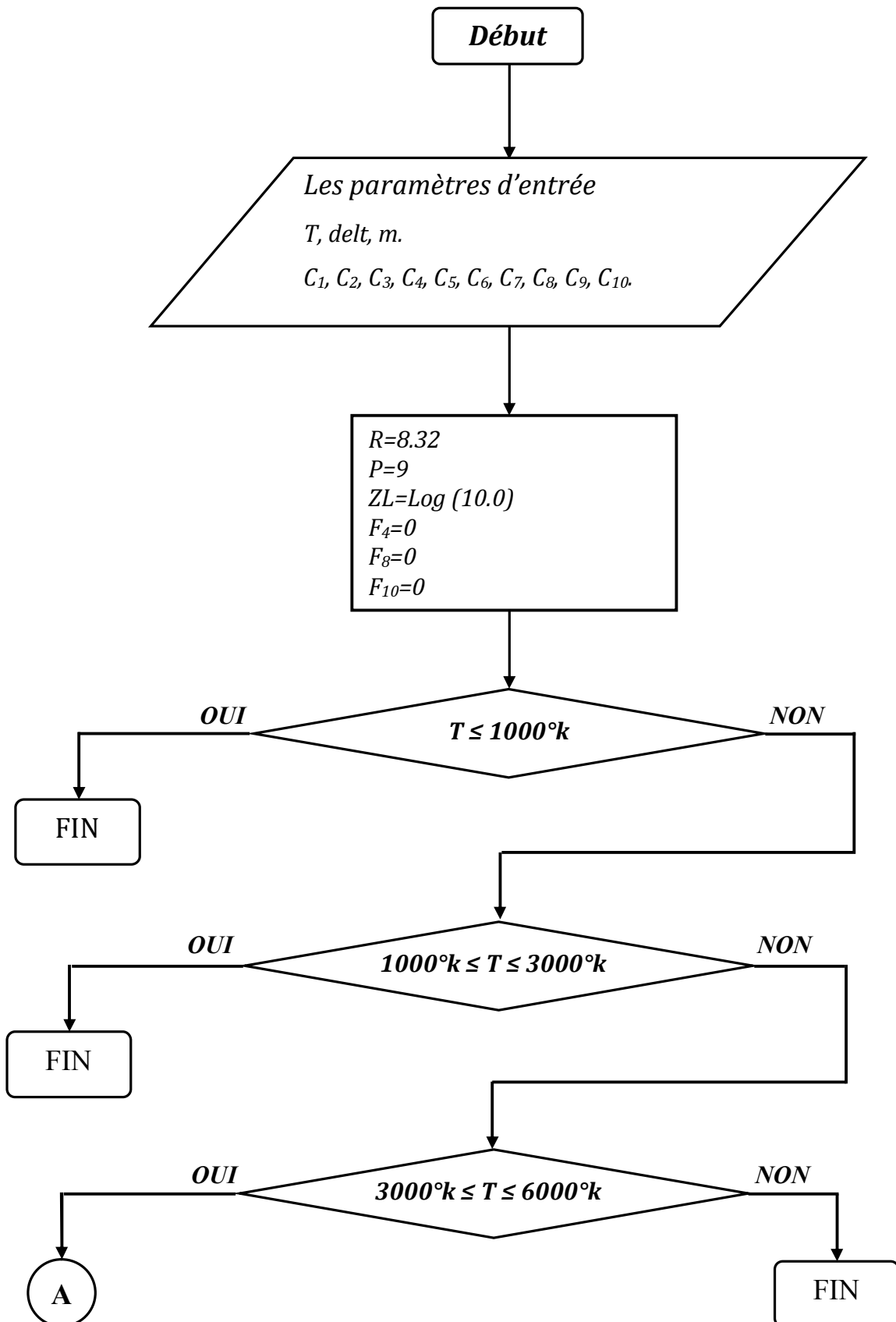
$$\text{Equation 12: } f_{12} = 91.10^{23}.T^{-2.5}\exp\left(-\frac{128500}{KT}\right)$$

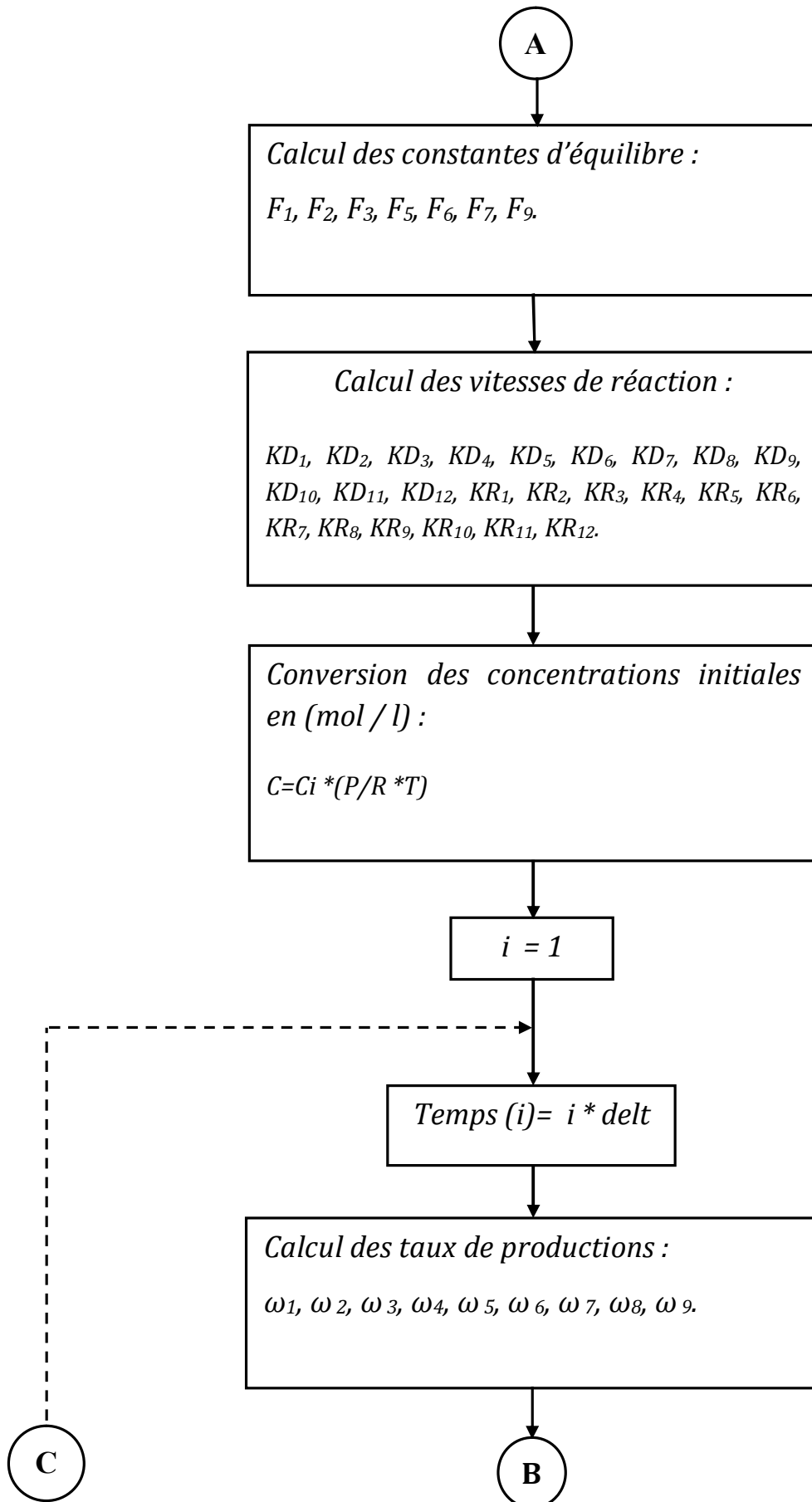
$$b_{12} = \frac{f_{12}}{\exp[\ln 10.2\log K_{P_{NO}}]}$$

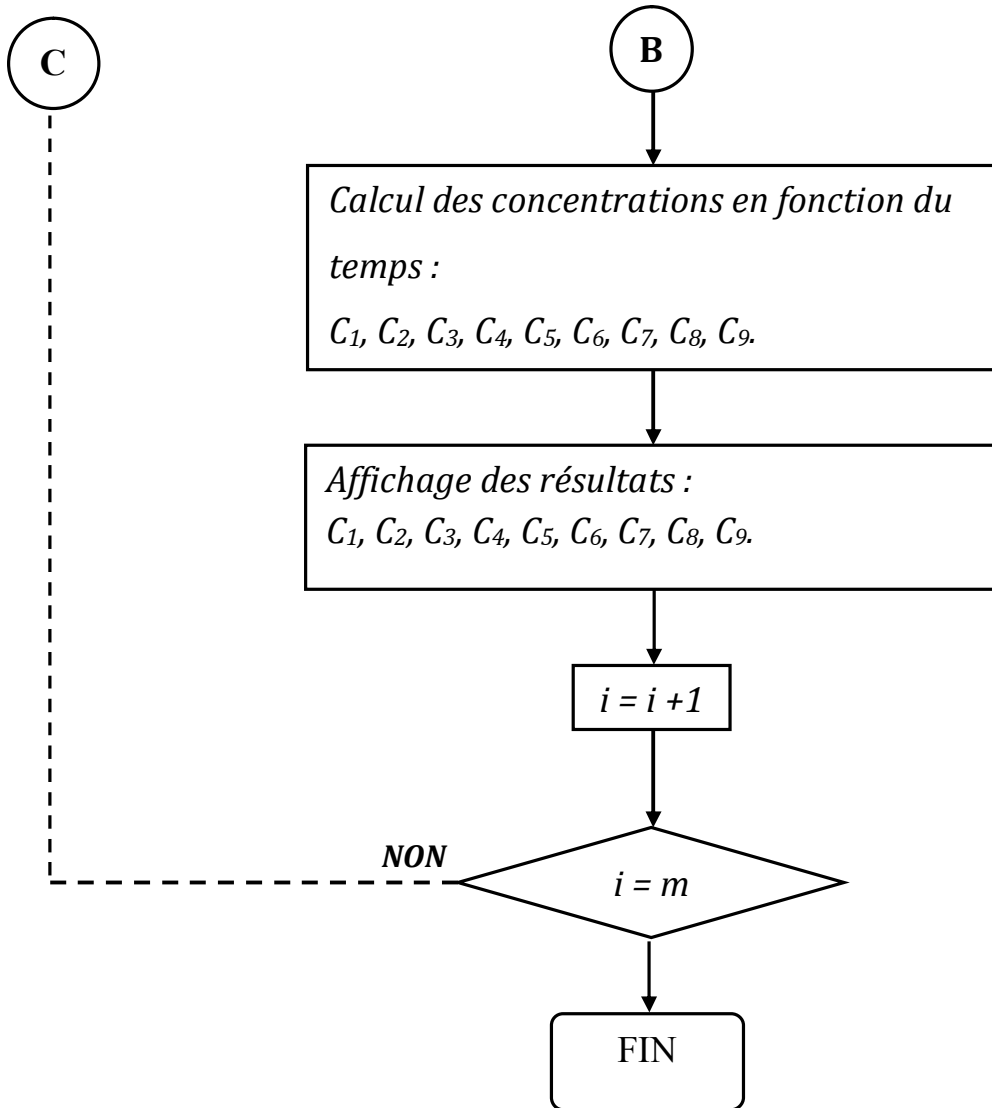
Annexe

-B-

ORGANIGRAMME :







BIBLIOGRAPHIE

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-**Forman A Williams**; "Combustion Theory "The Fundamental Theory of Chemically Reacting Flow Systems. [Second Edition 1985]
- [2]-**Sylvain TOUCHARD**; thèse de docteur « Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences », [Institut National Polytechnique De Lorraine Ecole Doctorale RP2E].
- [3]-**Vincent ROBIN**; thèse de Docteur De L'université De Poitiers « Contribution à la modélisation des écoulements turbulents réactifs partiellement prémélangés », [Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique].
- [4]-**Olivier CABRIT**; Rapport de stage-Juillet 2006, Master de Recherche Dynamique des fluides Énergétique et Transferts « Modélisation des flux de chaleur sur une tuyère ablatée par un mélange multi-espèces ».
- [5]-**Fabrice Malet**; thèse docteur l'université d'Orléans, ' Discipline : Cinétique chimique appliquée « Etude expérimentale et numérique de la propagation de flammes prémélangées turbulentes dans une atmosphère pauvre en hydrogène et humide », [décembre 2005].
- [6]-**Frédérique LAURENT**; thèse doctorat de L'université Claude Bernard-Lyon 1 « Modélisation mathématique et numérique de la combustion de brouillards de gouttes polydispersés », [2002].
- [7]-**Christophe MATIGNON**; thèse doctorat de L'INSA « Etude de la détonation de deux mélanges stœchiométriques (CH₄/H₂/O₂/N₂ et CH₄/C₂H₆/O₂/N₂) Influence de la proportion relative des deux combustibles et de la température initiale élevée », [décembre 2000].
- [8]-**Karine CANNEVIÈRE**; thèse doctorat de L'INSA de Rouen « Simulation Numérique Directe de la combustion turbulente diphasique: Application à l'étude de la propagation et de la structure des flammes », [décembre 2003].
- [9]-**Matthieu BOILEAU**; thèse doctorat de L'institut National Polytechnique de Toulouse « Simulation aux grandes échelles de l'allumage diphasique des foyers aéronautiques », [octobre 2007].
- [10]-**S.C. Hill, L. Douglas Smoot**; Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems" Progress in Energy and Combustion Science 26 (2000) 417–458".
- [11]-**Henni Mansour Zoubir**; cours de thermodynamique – énergétique université de Blida.
- [12]-**Gerard De Soete, Alain Feugier**; aspects physique et chimique de combustion, institut français du pétrole.
- [13]-**Jacques Delaire**, cinétique chimique résumé de cours « ENS DE CACHAN ».
- [14]-**Prof. Jean-Claude G. Bünzli, Dr. Anne-Sophie Chauvin, Dr. Daniel Imbert**; Evolution temporelle des transformations chimiques (Cinétique Chimique), Université de Lausanne Institut de chimie minérale et analytique.
- [15]-**Robert TOSELLO**, résumé de cours : ondes de choc et ondes de détonation DGA/DCE/CTSN, « 2005–2006 ».
- [16]-**Guy-Marie CÔME**, Professeur à l'Université Henri-Poincaré-Nancy I; Cinétique chimique générale, Cinétique expérimentale, article [J1100].
- [17]-**Jorge AMAYA**, Modélisation du Fonctionnement d'une Chambre de Combustion SNECMA : Vers une Etude des Instabilités de Combustion « SUPAERO ».
- [18]-**B. Borghi, M. Champion**; Modélisation et théorie des flammes.
- [19]-**Patrick CORDE, Anne FOUILLOUX**; Langage Fortran: Support de cours(2007), Institut Du Développement Et Des Ressources En Informatique Scientifique(IDRIS).