

Les combustibles

A - Introduction :

◆ Qu'est-ce qu'une combustion ?

La combustion désigne une réaction chimique au cours de laquelle il y a **oxydation** complète ou partielle d'un corps (*).

Les réactions d'oxydation sont, en général, **exothermiques** (elles dégagent de la chaleur) ; le terme « combustion » s'applique aux cas où la réaction est suffisamment rapide pour qu'elle se matérialise par une flamme, des étincelles, etc

(*) Cette espèce chimique, totalement ou partiellement oxydée, est appelée « **combustible** » ou « **carburant** » ; l'espèce oxydante est le « **comburant** ».

Exemple : La corrosion du fer, en atmosphère humide est une réaction d'oxydation : le dioxygène et l'eau sont les oxydants, le fer est oxydé MAIS cette réaction, bien qu'exothermique, se produit si lentement qu'on ne parle pas de combustion !

◆ Quelques exemples de combustibles

■ **Le combustible** qui peut être solide, liquide ou gazeux, est, le plus souvent, composé de carbone et d'hydrogène. Les éléments oxygène, azote sont souvent présents également. Les matières minérales incombustibles se retrouvent dans les cendres.

Exemples de combustibles : essence, méthane, propane, paraffine, alcool,

La présence d'une flamme indique que l'on a une vapeur combustible ; le combustible qu'il soit solide ou liquide est d'abord vaporisé avant de brûler.

Rappel : Le terme vapeur désigne la phase gazeuse d'une substance qui existe sous forme liquide ou solide à la température ambiante alors qu'un gaz est une substance qui est à l'état gazeux à la température ambiante.

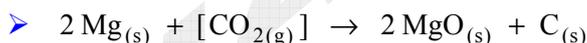
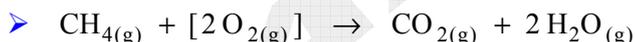
On distingue :

les *combustibles fossiles* (pétrole, charbon, gaz...), issus de matières organiques préhistoriques fossilisées. Ces combustibles ne sont pas renouvelables.

les *biocombustibles* (biocarburants liquides, copeaux ou granulés de bois, céréales et autres aspects de la biomasse), issus de plantes vivantes. Ceux-ci sont renouvelables (si on replante).

■ **Le comburant** usuel est, le plus souvent, le dioxygène contenu dans l'air **mais pas toujours** !

Les bilans chimiques ci-dessous, sont des bilans de combustions : le comburant est mis entre crochets, dans chaque cas.



L'inflammation peut être obtenue :

Soit en portant la totalité du mélange à une température minimale appelée température d'auto-inflammation

Soit par un échauffement local du mélange gazeux par une source d'ignition : étincelle, contact avec une surface chaude, injection d'un gaz chaud (en particulier allumage par « flammes pilotes »).

B – Quelques caractéristiques :

1°) Limites d'inflammabilité (ou d'explosivité)

Une combustion ne peut s'entretenir ou se propager que si la concentration des vapeurs combustibles dans le mélange gazeux (mélange air-vapeurs combustibles) se situe entre deux valeurs limites :

◆ Limite inférieure d'inflammabilité (L.I.E.) et limite supérieure d'inflammabilité (L.S.E.)

En dessous de la limite inférieure d'inflammabilité, le mélange air vapeurs combustibles est trop pauvre en combustible pour que la combustion ait lieu.

Au-dessus de la limite supérieure d'inflammabilité, le mélange est trop pauvre en dioxygène pour entretenir la combustion.

Ces limites se déterminent expérimentalement.

◆ Quelques valeurs (en % des vapeurs combustibles dans l'air)

Les limites d'inflammabilité dépendent de la température et de la pression ambiante.

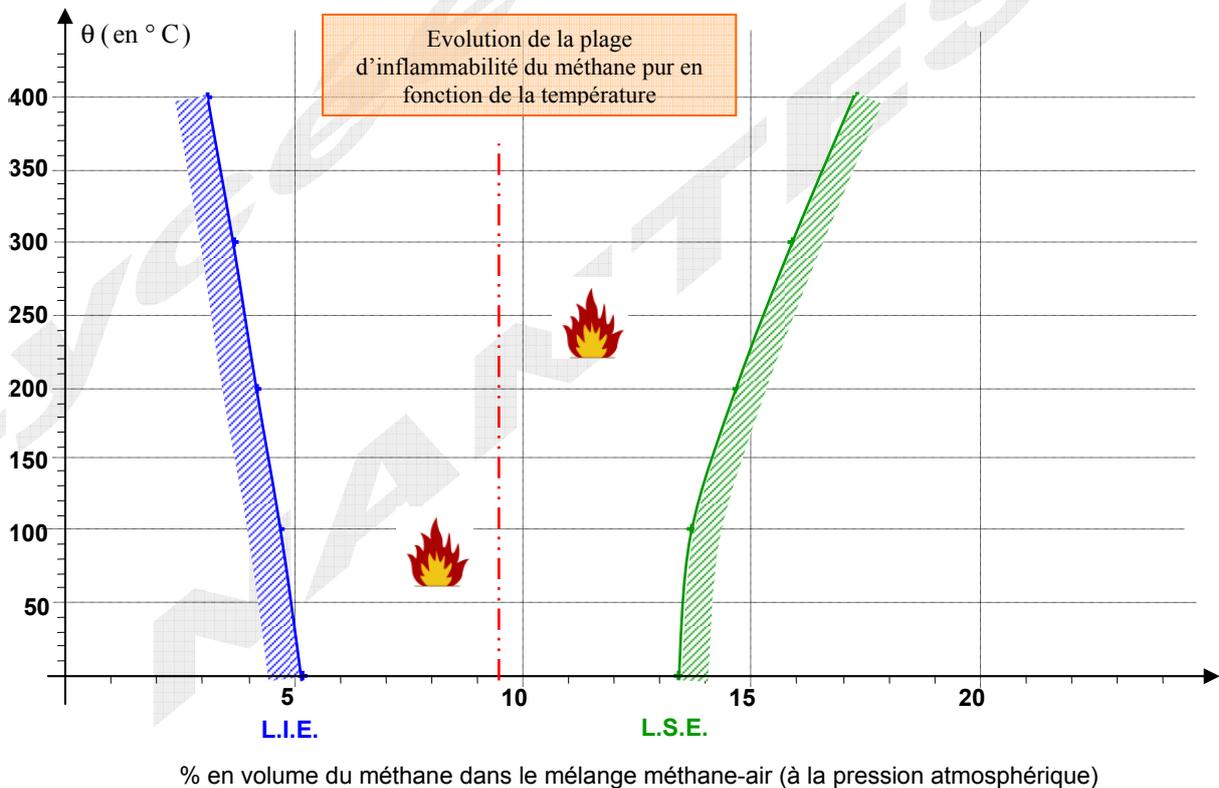
Valeurs limites (% en volume des vapeurs combustibles dans le mélange air-vapeurs), à la température ordinaire et à la pression atmosphérique. (le taux humidité relative de l'air étant à 60 %)

	Ethanol	Méthane	Dihydrogène	Acétylène	Essence	Ether
L.I.E.	3,3	5,0	4,0	2,5	1,4	3,6
L.S.E.	19	13,4	75	81	7,6	100

Les produits comme le dihydrogène ou l'éther (appelé aussi étheroxyde) sont dangereux, car leurs plages d'inflammabilité sont larges.

Une élévation de température écarte les limites d'inflammabilité.

Exemple du méthane : L'expérience montre qu'il ne sera possible de l'enflammer (par ignition) que si le mélange présente une proportion comprise entre les deux limites, la proportion exacte (stœchiométrie) de combustion à l'air étant proche de 9,4 % (diagramme ci-dessous).



La zone d'inflammabilité s'élargit également si la pression augmente.

Pour des teneurs en dioxygène du mélange comburant supérieures à la teneur de l'air, la zone d'inflammabilité s'agrandit aussi.

2°) D'autres caractéristiques

Point éclair

C'est la température la plus basse où la concentration des vapeurs émises est suffisante pour produire une déflagration **au contact d'une flamme ou d'un point chaud**, mais insuffisante pour produire la propagation de la combustion en l'absence de flamme « pilote ».

Exemple : Pour l'éthanol, le point éclair est 13 °C .

A cette température, sa pression de vapeur saturante (sa pression partielle dans l'atmosphère au dessus du liquide) est $p_{\text{sat}} \cong 28 \text{ torr}$.

On montre que le pourcentage, en volume, d'éthanol dans le mélange éthanol-air, à la pression atmosphérique est de l'ordre de 3,6 %.

$$p_{\text{sat}} \ll p_{\text{atm}} \text{ donc : } \frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{atm}}} \cong \frac{p_{\text{sat}}}{p_{\text{tot}}} \cong \frac{V_{\text{éthanol}}}{V_{\text{mélange}}} \cong 3,6 \%$$

Par comparaison, la valeur expérimentale de la L.I.E. est de l'ordre de 3 %, à la température ordinaire.

Température d'auto-inflammation

C'est la température minimale pour laquelle un mélange combustible, de pression et de composition données, s'enflamme spontanément **sans contact avec une flamme**.

Exemples

	Point éclair en °C	Température d'auto-inflammation (T.A.I.)
Super carburant	- 40 °C	+ 400 °C
Gazole	+ 70 °C	+ 220 °C

Dans les moteurs à essence, l'allumage est contrôlé par les bougies (étincelle). Le super carburant a une température d'auto-inflammation élevée.

Dans un moteur diesel, la compression élevée du mélange gazole-air suffit à atteindre la température d'auto-inflammation, plus faible pour le gazole que pour l'essence.

Volatilité

Rappels : Lorsqu'une espèce chimique liquide est placée dans une enceinte fermée, un équilibre s'établit entre le liquide et la vapeur issue de ce liquide.

La pression atteinte par la vapeur qui surmonte le liquide est la pression de vapeur saturante de l'espèce chimique.

Plus cette pression est importante, plus le corps est volatil !

La pression de vapeur saturante d'une espèce chimique augmente avec la température.

D - Inflammabilité des solutions aqueuses

En Europe, on utilise le classement imposé par le code du travail qui s'appuie sur les paramètres température d'ébullition et point éclair. Ce classement est donné par le tableau ci-dessous (pression atmosphérique) :

Code	Nature des produits inflammables	Caractéristiques	Exemples
10	Liquide inflammable	$21^{\circ}\text{C} < P_{\text{écl}} < 55^{\circ}\text{C}$	Essence de térébenthine
11	Liquide très inflammable	$0^{\circ}\text{C} < P_{\text{écl}} < 21^{\circ}\text{C}$ et $\theta_{\text{éb}} > 35^{\circ}\text{C}$	White spirit
12	Liquide extrêmement inflammable	$P_{\text{écl}} < 0^{\circ}\text{C}$ et $\theta_{\text{éb}} < 35^{\circ}\text{C}$	Éther (étheroxyde)
13	Gaz liquéfié extrêmement inflammable	$P_{\text{écl}} < 0^{\circ}\text{C}$	Propane
-	Liquide combustible	$P_{\text{écl}} > 55^{\circ}\text{C}$	Mazout

Remarque : Inflammabilité des solutions aqueuses

Les solutions aqueuses de produits inflammables peuvent être elles aussi inflammables.

Considérant que l'inflammabilité d'un liquide ne dépend que de la concentration du composé dans la phase gazeuse, l'inflammabilité des solutions aqueuses dépend de la nature du composé dissout ainsi que sa concentration.

Les données expérimentales sont moins faciles à rassembler que pour les composés purs, mais peuvent être approximées à l'aide des mêmes méthodes que celles déjà décrites pour les composés purs. Il faut en plus être capable de déterminer la concentration du composé dissout en fonction de la température et de la concentration.

Pour cela on peut appliquer la loi de Raoult: $p_A = x_A \times p_{\text{sat}A}$

p_A : pression partielle du composé A dans l'atmosphère environnant le liquide

x_A : fraction molaire du composé A dans la solution

$p_{\text{sat}A}$: pression de vapeur saturante du corps A supposé pur

Le tableau ci-dessous la teneur maximum en composant inflammable dans la solution aqueuse pour limiter la température d'inflammation à différentes valeurs.

Températures	Composition maximales (en %) des substances inflammables dans l'eau (risque d'inflammation aux températures indiquées))			
	> 23 °C	> 38 °C	> 60 °C	> 93 °C
Ethanol	73	43	18,6	5,4
Acétone	27	15,8	7,4	2,7

Remarques générales :

Le mélange de deux substances difficilement inflammables peut donner un mélange inflammable.

L'état de division est un facteur aggravant en ce qui concerne le risque d'inflammation.