

Exercice n° 1 :

Lire l'extrait de texte ci-dessous avant de répondre aux questions posées.

Essence et environnement

De nombreuses activités humaines sont susceptibles de polluer l'atmosphère. Ces pollutions mettent en danger la santé des hommes, dégradent les ressources biologiques et les systèmes écologiques. Même si la pollution domestique a une contribution nettement supérieure à celle de l'automobile, cette dernière participe de façon non négligeable à la détérioration de la qualité de l'atmosphère. En effet, l'automobile, en général, représente, dans la pollution de l'environnement, 15 % du dioxyde de carbone (CO_2), 60 à 70 % du monoxyde de carbone (CO), 40 à 50 % des oxydes d'azote (NO_x), 30 % des hydrocarbures imbrûlés, 5 % du dioxyde de soufre (SO_2), mais surtout 90 % du plomb.

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, issu de la combustion incomplète du carburant. Il affecte les systèmes nerveux et cardiovasculaires, se fixe sur l'hémoglobine à la place du dioxygène entraînant alors asthénie, maux de tête, vertige, et ce, même à très faible concentration (des symptômes d'hyperventilation peuvent se faire sentir dès que sa concentration dans l'air atteint 30 à 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'air).

Les hydrocarbures imbrûlés proviennent également d'une combustion incomplète; ils sont émis par les pots d'échappement mais aussi par évaporation lors du ravitaillement, de l'arrêt et de la marche du véhicule. Les hydrocarbures considérés sont essentiellement des aromatiques comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et sont soupçonnés d'être des agents cancérogènes.

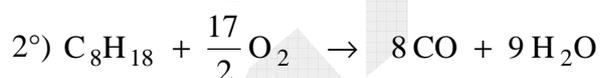
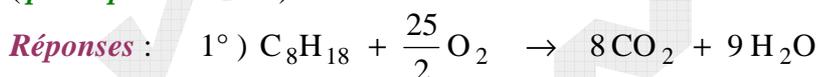
Texte extrait de l'ouvrage « Ecolochimie - Chimie appliquée à l'environnement » Ed. Cultures et Techniques

1° question : Écrire la réaction de combustion complète de l'octane (un des constituants de l'essence).

2° question : Écrire la réaction de combustion incomplète de l'octane en admettant que celle-ci ne fournisse que du monoxyde de carbone et de l'eau.

3° question : Comparer les deux réactions et conclure quant à une des causes de formation du monoxyde de carbone.

4° question : Des symptômes graves apparaissent dès que la concentration du monoxyde de carbone atteint 30 à 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'air. Exprimer cette concentration de monoxyde de carbone dans l'air en p.p.m. (*partie pour million*).



4°) 43,7 p.p.m.

Exercice n° 2 : Pouvoir calorifique du méthane

Définition : Le pouvoir calorifique d'un combustible représente la chaleur dégagée par la combustion **complète** de l'unité de quantité de combustible (soit 1 kg pour un combustible solide ou liquide ou 1 m^3 - volume mesuré dans les conditions normales - pour les gaz), le combustible et le comburant étant à 0 °C et les produits de la combustion étant ramenés à 0 °C.

Le pouvoir calorifique d'un combustible gazeux s'exprime souvent en $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$.

Pouvoir calorifique supérieur (P.C.S.) et pouvoir calorifique inférieur (P.C.I.)

La condensation de l'eau est exothermique.

- Si on ramène l'eau formée lors de la combustion, à l'état liquide, la chaleur dégagée est alors plus importante ; **la chaleur dégagée, dans ces conditions, représente le pouvoir calorifique supérieur (P.C.S.) du combustible.**
- Si l'eau formée n'est pas ramenée à l'état liquide, **la chaleur dégagée** correspond, alors, au **pouvoir calorifique inférieur (P.C.I.) du combustible.**

L'exercice qui suit a pour but d'évaluer le P.C.S. et le P.C.I. du méthane.

1° question : A l'aide des données fournies, évaluer la chaleur de la réaction de combustion complète du méthane, dans les conditions de température et de pression suivantes : 25 °C, 1,013.10⁵ Pa. On ramène l'eau formée à l'état liquide.

2° question : Évaluer la chaleur de la réaction de combustion complète du méthane, le combustible et le comburant étant pris dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, 1,013.10⁵ Pa), à l'aide des données fournies. On ramène les produits formés dans les conditions normales de température et de pression ; l'eau formée étant à l'état liquide.

3° question : Évaluer la chaleur de la réaction de combustion complète du méthane, le combustible et le comburant étant pris dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, 1,013.10⁵ Pa), à l'aide des données fournies. On ramène les produits formés dans les conditions normales de température et de pression ; l'eau formée étant à l'état vapeur.

Données :

Espèces chimiques	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^0$ (en kJ.mol ⁻¹) à 298 K	- 74,85	- 393,50	0	- 285,83

- Les capacités thermiques molaires, à pression constante, en J.K⁻¹.mol⁻¹, sont :

CO ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)	CH ₄ (g)
32,2 + 22.10 ⁻³ T	28,0 + 4,2.10 ⁻³ T	75,47	35,75

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}} H^0$ (à 273 K) = 44,96 kJ.mol⁻¹.

4° question : En assimilant le méthane à un gaz parfait, calculer le nombre de moles de méthane contenues dans « un mètre-cube *normal* » parfois noté m³(n).

5° question : Dédurre des questions précédentes les valeurs du P.C.S. et du P.C.I. du méthane en kWh.m⁻³(n).

6° question : Dans les manuels de thermique, on peut lire :

Pour tous les gaz naturels riches en méthane, on retrouve sensiblement la relation suivante :

$$\frac{\text{P.C.I.}}{\text{P.C.S.}} \cong 0,9$$

Commenter.

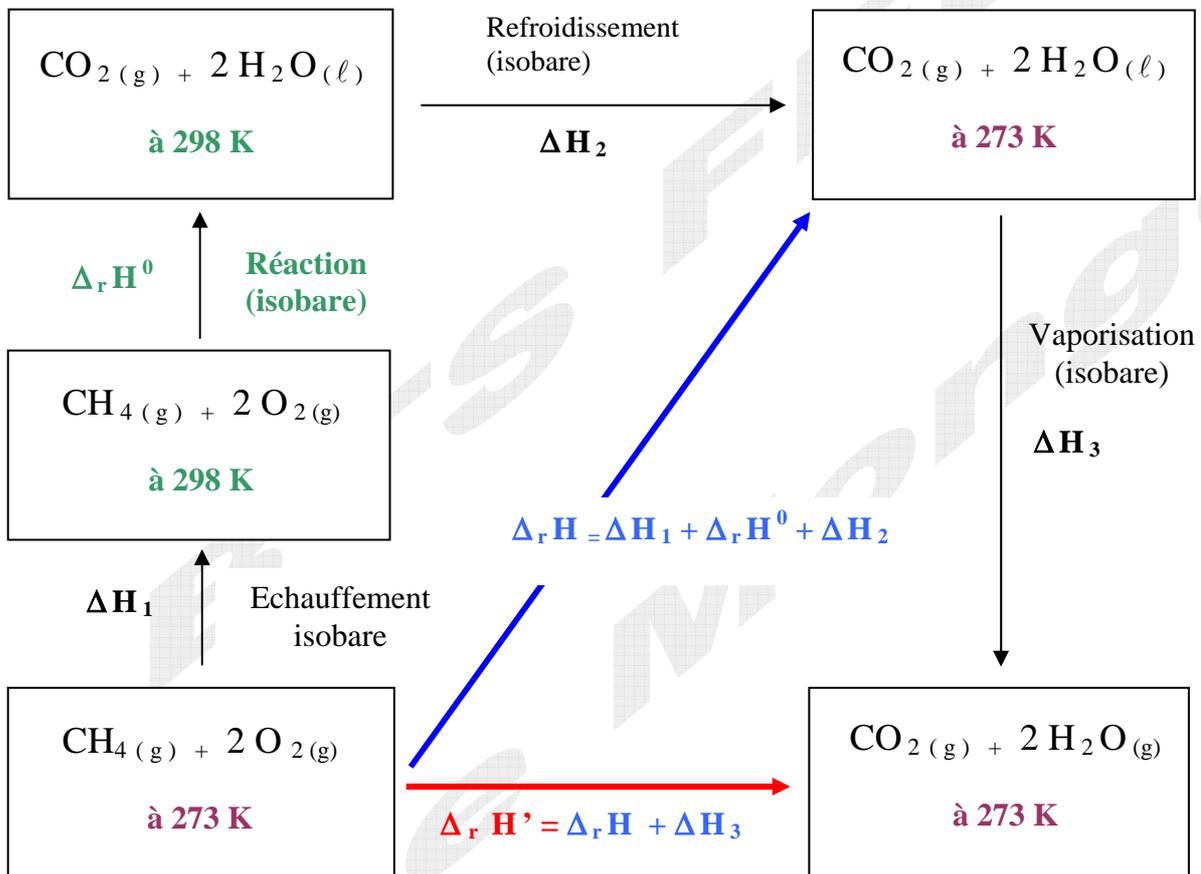
Réponses partielles : 1°)

Réaction de combustion complète du méthane : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$\Delta_r H^0(\text{CH}_4) = \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 \Delta_f H^0(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^0(\text{CH}_4) = -890,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2°) et 3°) L'enthalpie est une fonction d'état ; les variations d'enthalpie ne dépendent pas du « chemin suivi » entre l'état initial et l'état final.



$$\Delta H_1 = \int_{273 \text{ K}}^{298 \text{ K}} C_p(\text{CH}_4(\text{g})) dT + 2 \int_{273 \text{ K}}^{298 \text{ K}} C_p(\text{O}_2(\text{g})) dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298 \text{ K}}^{273 \text{ K}} C_p(\text{CO}_2(\text{g})) dT + 2 \int_{298 \text{ K}}^{273 \text{ K}} C_p(\text{H}_2\text{O}(\ell)) dT$$

$$\Delta H_3 = 2 \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{H}_2\text{O}(\ell))$$

$$\Delta_r H(\text{CH}_4) = -892,71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_r H'(\text{CH}_4) = -802,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$5^\circ) \text{ P.C.S.}(\text{CH}_4) = 11,07 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3} \quad ; \quad \text{P.C.I.}(\text{CH}_4) = 9,95 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$$

Remarque : Pour du gaz de Lacq (environ 97 % de méthane), le calcul donnerait : P.C.S. = 11,3 kWh.m⁻³ et P.C.I. = 10,2 kWh.m⁻³.

Exercice n° 3 :

1° question : Estimer la température maximale **théorique** des gaz issus de la combustion du mélange **méthane / air** dans les proportions stœchiométriques, en admettant que la chaleur de combustion soit entièrement transférée aux produits de la réaction (on parle aussi de *température adiabatique* de flamme).

2° question : La température théorique atteinte est, en réalité, assez différente* de la température que l'on peut mesurer effectivement. A votre avis, pourquoi ?

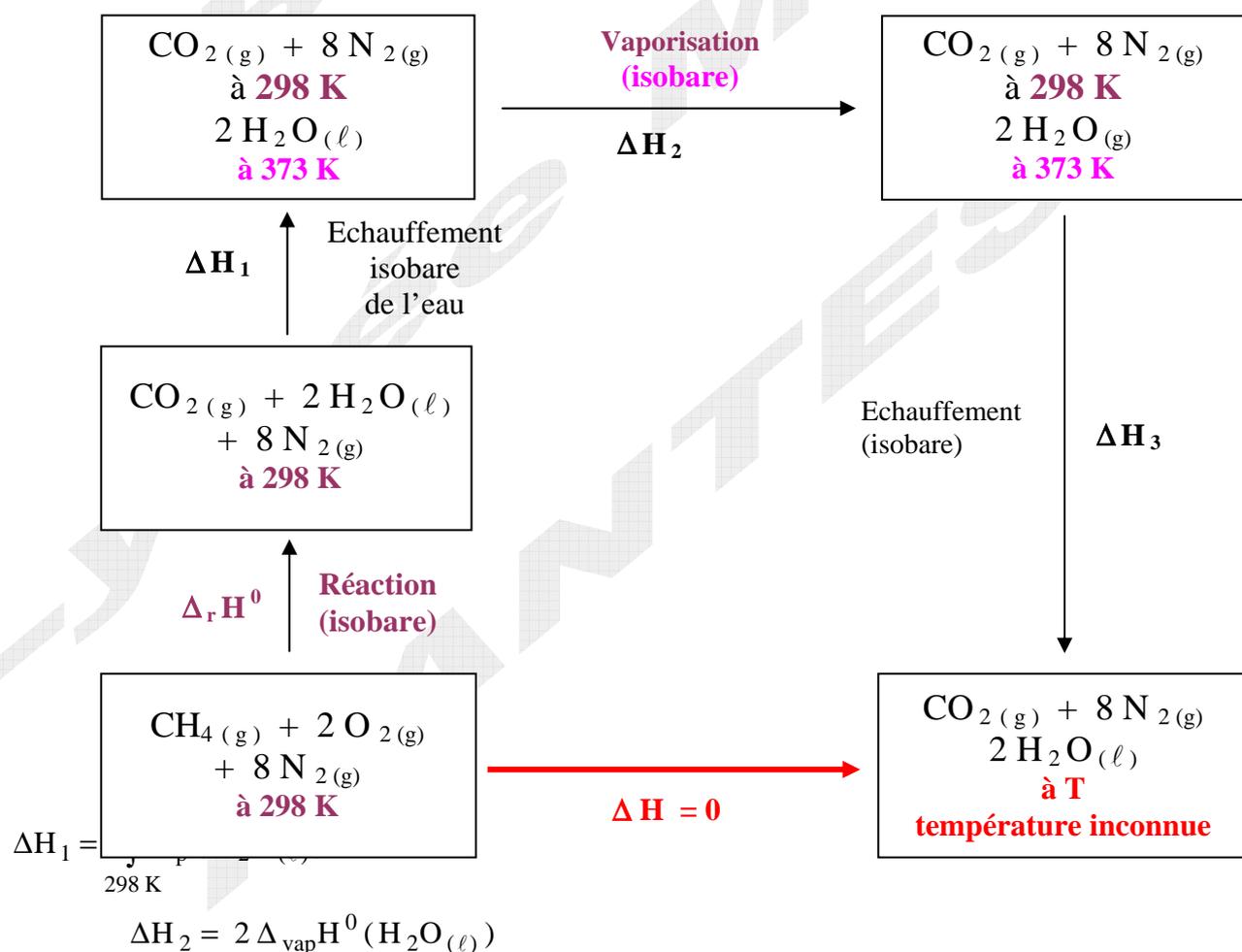
* Dans le cas particulier du méthane, la température de combustion est très proche de 1200 °C.

Données :

- Enthalpie standard de combustion du méthane : $\Delta_r H^0(\text{CH}_4) = -890,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (eau liquide).
- $\Delta_{\text{vap}} H^0$ (à 373 K) = $46,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- L'air comporte 80 % de diazote et 20 % de dioxygène
- Les capacités thermiques molaires, à pression constante, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, sont :

$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{N}_2(\text{g})$
$44,16 + 9,04 \cdot 10^{-3} T$	$30,01 + 1,07 \cdot 10^{-2} T$	75,47	$27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$

Réponses :



$$\Delta H_3 = \int_{298 \text{ K}}^T C_p(\text{CO}_{2(g)}) dT + 2 \int_{373 \text{ K}}^T C_p(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) dT + 8 \int_{298 \text{ K}}^T C_p(\text{N}_{2(g)}) dT$$

On a donc l'équation suivante : $\Delta_r H^0 + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$

On obtient une équation du second degré ; il faut éliminer la racine qui ne convient pas (négative).

$$T \cong 2229 \text{ K} (1956^\circ \text{C})$$

2°) A cette température, il y a dissociation d'une partie des composés ; les capacités calorifiques sont, alors, modifiées. Les pertes par conduction et par rayonnement interviennent également de sorte que la température de flamme réelle est plus proche de 1300°C .

La température adiabatique de flamme est un critère intéressant pour comparer divers combustibles et pour étudier l'influence des conditions de combustion (excès d'air, défaut d'air, préchauffage du combustible, ...).

Exercice n° 4 :

Les chaleurs de réaction, et les pouvoirs calorifiques, en particulier, sont mesurés, expérimentalement, dans des bombes calorimétriques ; les transformations étudiées sont alors *isochores* et l'on détermine les chaleurs de réaction à volume constant (Q_v).

La combustion des carburants, dans les chambres de combustion ou dans les foyers s'effectuent, le plus souvent, à pression constante (*isobares*) ; les chaleurs de réactions à pression constante (Q_p) sont alors déterminantes.

On constate qu'il est essentiel de connaître la relation entre les chaleurs de réaction Q_v et Q_p ; c'est le but de l'exercice qui suit.

1° question : Écrire la réaction de combustion complète d'un hydrocarbure de formule brute $C_x H_y$.

2° question : La réaction précédente est étudiée à la température de référence T. A cette température, tous les composés sont gazeux sauf l'hydrocarbure que l'on suppose liquide ; montrer que l'on obtient, entre les chaleurs de réaction, la relation suivante :

$$Q_v = Q_p - \frac{y}{4} R T$$

On admet que les gaz se comportent comme des gaz parfaits. R est la constante des gaz parfaits.

3° question : En rapportant les quantités de chaleur à l'unité de masse de combustible, on peut obtenir une relation simple entre les pouvoirs calorifiques à pression constante ($P_{c,p}$) et à volume constant ($P_{c,v}$) à la température de référence T. Quelle est cette relation ?

4° question : En appliquant cette formule aux carburants liquides usuels, on constate que les pouvoirs calorifiques ne diffèrent pratiquement pas, même dans les cas les plus défavorables.

Application :

- Calculer le pouvoir calorifique, à pression constante, de l'octane, à la température de référence de 25°C .
- « Le pouvoir calorifique d'une essence française est de l'ordre de $44000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ». Le résultat obtenu est-il en accord avec cette affirmation ?

- Quel est l'écart relatif entre les pouvoirs calorifiques de l'octane, à $T = 298 \text{ K}$? Conclure.

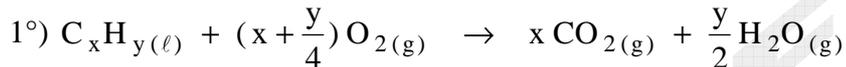
Données :

- Enthalpies standards de formation, à $T = 298 \text{ K}$:

Espèces chimiques	$\text{C}_8\text{H}_{18(\ell)}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298 K	- 256,2	- 393,6	0	- 241,9

- Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $\text{C} = 12$ $\text{H} = 1$

Réponses :



$$2^\circ) \Delta_r H = Q_p \text{ et } \Delta_r U = Q_v ; \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(pV) \text{ avec } \Delta(pV) = R T \Delta(n)$$

$$4^\circ) P_{c,p} \cong 44475 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

L'essence est un mélange complexe qui ne contient pas que de l'octane ! Néanmoins, le résultat obtenu est en accord avec l'affirmation.

L'écart relatif entre les pouvoirs calorifiques est de l'ordre de 0,3 %.

Exercice n° 5 :

Calculer le pouvoir fumigène du propane commercial.

Définition :

Le pouvoir fumigène est le volume, mesuré dans les conditions normales, des produits de la combustion complète de 1 m^3 (n) de gaz « associé à l'air stœchiométrique ». Les gaz qui ne participent pas à la combustion doivent être inclus dans le calcul.

Données :

- Composition, en volume, du propane commercial :

Propane : (C_3H_8) : 65,5 %
 Propène : (C_3H_6) : 30,0 %
 Ethane : (C_2H_6) : 2,0 %
 Butane : (C_4H_{10}) : 2,0 %
 Ethylène : (C_2H_4) : 0,5 %

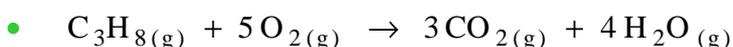
- Composition, en volume, de l'air sec :

Dioxygène : 21,0 %
 Diazote : 79,0 %

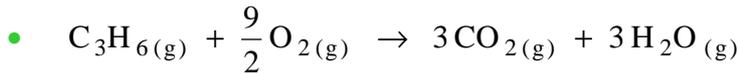
Réponse :

L'eau étant produite à l'état de vapeur, le pouvoir fumigène calculé correspond au pouvoir fumigène « humide » .

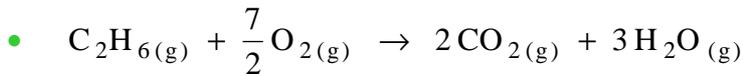
Il faut écrire toutes les réactions de combustion complète !...et faire un bilan molaire de chaque équation :



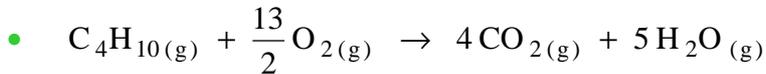
x mol 5 x mol 3 x mol 4 x mol



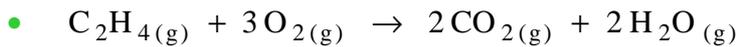
y mol 4,5 y mol 3 y mol 3 y mol



z mol 3,5 z mol 2 z mol 3 z mol



a mol 6,5 a mol 4 a mol 5 a mol



b mol 3 b mol 2 b mol 2 b mol

➤ Le volume de dioxyde de carbone et d'eau est égal à :

$$V = (7x + 6y + 5z + 9a + 4b) \times V_{m,CNTP}$$

avec : $x V_{m,CNTP} = V_{C_3H_6} = \frac{65,5}{100} \times 1 m^3$; $y V_{m,CNTP} = V_{C_2H_6} = \frac{30,0}{100} \times 1 m^3$; etc

On en déduit :

$$V = \left(7 \frac{65,5}{100} + 6 \frac{30,0}{100} + 5 \frac{2,0}{100} + 9 \frac{2,0}{100} + 4 \frac{0,5}{100} \right) \times 1 m^3$$

A.N. : $V \cong 6,7 m^3$

➤ Le volume de gaz inerte (diazote) est égal à 79 % du volume d'air. Le volume de dioxygène est, quant à lui, égal à 21 % du volume d'air :

$$V_{N_2(g)} = \frac{79}{21} V_{O_2(g)} = \frac{79}{21} (5x + 4,5y + 3,5z + 6,5a + 3b) \times V_{m,CNTP}$$

Compte tenu des expressions de x, y, z, etc..., on obtient :

$$V_{N_2(g)} = \frac{79}{21} V_{O_2(g)} = \frac{79}{21} \left(5 \frac{65,5}{100} + 4,5 \frac{30,0}{100} + 3,5 \frac{2,0}{100} + 6,5 \frac{2,0}{100} + 3 \frac{0,5}{100} \right) \times 1 m^3$$

A.N. : $V_{N_2} \cong 18,2 m^3$

Le pouvoir fumigène vaut, alors : $24,9 m^3$ (dont $3,7 m^3$ d'eau et $3,0 m^3$ de dioxyde de carbone).

Bien noter que la composition de l'air que nous utilisons n'est qu'approximative !