

Application du premier Principe aux combustions

A - Introduction :

1°) 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 !

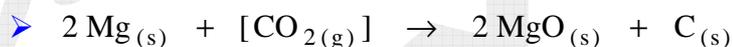
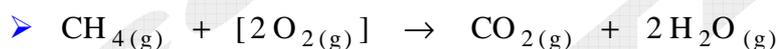
2°) Quelques exemples de combustibles :

▪ **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,

▪ **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.

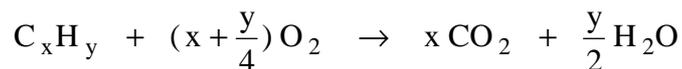


3°) Combustion complète ou incomplète :

On parle de **combustion complète** quand l'oxydation des éléments chimiques du combustible est menée à son terme.

- L'élément chimique carbone est entièrement oxydé en dioxyde de carbone (CO_2).
- L'élément chimique hydrogène est entièrement oxydé en eau (H_2O).
- etc ...

Exemple : Pour un hydrocarbure (C_xH_y), la combustion complète se traduit par bilan suivant :



Par contre, la combustion *incomplète* d'un hydrocarbure, peut donner un mélange de monoxyde de carbone (CO) (DANGER !), de dioxyde de carbone, d'eau, de carbone, de dihydrogène, ...

Remarque : Combustion « stœchiométrique »

Dans ce cas idéal, le combustible et le comburant sont mélangés et réagissent dans les proportions stœchiométriques.

B - Application du premier principe à la thermochimie :

1°) Généralités :

Les réactions chimiques sont, le plus souvent, effectuées, soit à volume constant, soit à pression constante.

- ▣ **combustions à volume constant** (isochores) :

Dans une telle évolution, il n'y a pas de travail échangé entre le système et l'extérieur, et l'on a :

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

- ▣ **combustions à pression constante** (isobares).

Dans une telle évolution, on a :

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

Dans ces deux cas, la chaleur mise en jeu ne dépend que de l'état initial et de l'état final (U et H sont des fonctions d'état).

Par la suite, nous nous limiterons aux réactions de combustions à pression constante car, dans la plupart des cas, la différence entre Q_v et Q_p est négligeable.

2°) Enthalpie standard de formation :

L'énergie interne, comme l'enthalpie n'est définie qu'à une constante additive près ; aussi choisit-on des conditions arbitraires de température et de pression pour lesquelles on attribue **par convention**, une enthalpie nulle à certains corps (le plus souvent il s'agit de corps formés d'une seule sorte d'atomes).

On choisit, le plus souvent, pour cet état de référence, les conditions standards (pression atmosphérique normale) et une température de 25 °C.

Dans ces conditions, l'enthalpie standard de formation d'un corps est définie comme la différence entre l'enthalpie standard du corps et l'enthalpie standard des substances élémentaires à partir desquelles il est formé.



Cette enthalpie peut être déterminée par des mesures ou par des calculs faisant appel à la thermodynamique statistique.

Des tables donnent les enthalpies standards de formation de diverses substances.

Exemples : On note $\Delta_f H^0 (X)$ l'enthalpie standard de formation de l'espèce chimique X.

A la température $T = 298 \text{ K}$, on a :

Espèces chimiques	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$CH_3COOH_{(l)}$	$H_2O_{(l)}$	$N_{2(g)}$	$C_{(graphite)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	- 393,5	- 487,0	- 285,0	0	0

3°) Chaleurs de réaction dans les conditions standards :

Soit la réaction : $a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots \rightarrow a'_1 A'_1 + a'_2 A'_2 + \dots + Q_p$

Si les produits et les réactifs sont pris dans l'état standard, la chaleur de réaction Q_p est appelée enthalpie standard de la réaction ; on la note $\Delta_r H^0$.

$$Q_p = \Delta_r H^0 = \sum_i a'_i \times \Delta_f H^0(A'_i) - \sum_i a_i \times \Delta_f H^0(A_i)$$

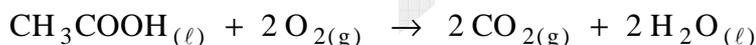
Loi de Hess

Exemple 1:

A l'aide des données ci-dessus, déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'acide éthanóique en présence d'un excès de dioxygène.

Vérifier que la réaction est exothermique.

Solution : Équation-bilan de la réaction :



Rq : Bien réfléchir à l'état physique des corps (liquide, solide, gazeux) dans les conditions standards !

$$Q_p = \Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) + 2 \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) - 2 \Delta_f H^0(O_{2(g)}) - \Delta_f H^0(CH_3COOH_{(l)})$$

Application numérique : $Q_p = \Delta_r H^0 = 2(-285) + 2(-393,5) - 2(-487) = -871 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

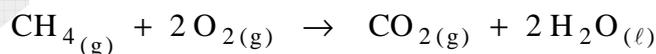
Exemple 2 :

Déterminer, à l'aide des données ci-dessus, la chaleur dégagée par la combustion complète d'une mole de méthane, dans les conditions standards et à 25°C .

Remarque : En ramenant les produits de la combustion à 25°C , il y a condensation de l'eau !

Espèces chimiques	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$CH_{4(g)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	- 393,5	- 285,0	- 74,8

Solution : Équation-bilan de la réaction :



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CO_{2(g)}) + 2 \Delta_f H^0(H_2O_{(l)}) - 2 \Delta_f H^0(O_{2(g)}) - \Delta_f H^0(CH_{4(g)})$$

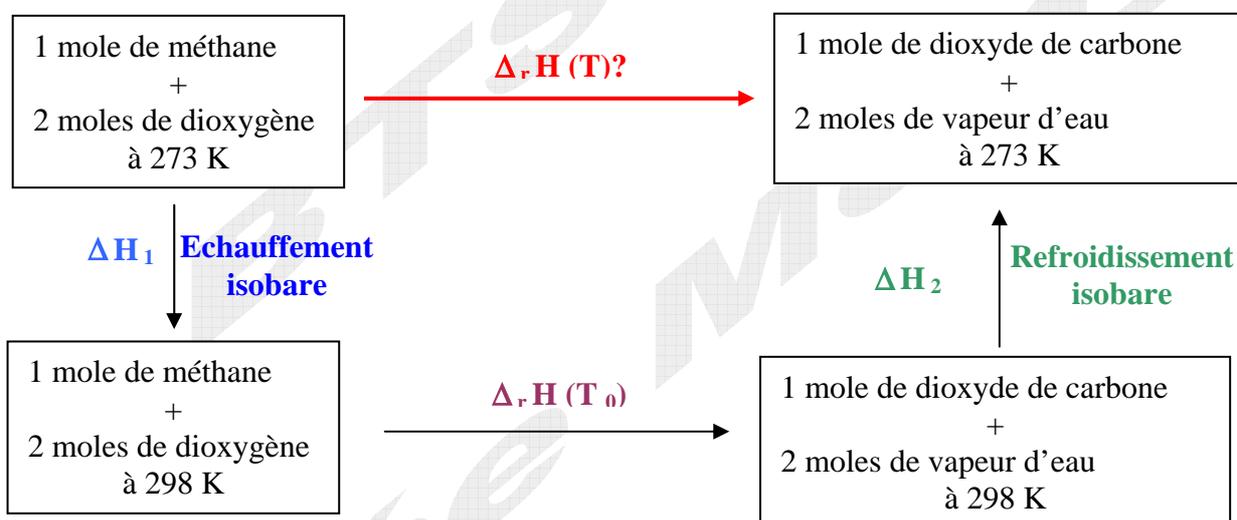
Application numérique : $\Delta_r H^0 = (-393,5) + 2(-285) - (-74,8) = -888,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Remarque importante : Comment calculer une chaleur de réaction à une température différente de 298 K (cette température est celle à laquelle les enthalpies de formation sont données, le plus souvent) ?

L'enthalpie est une fonction d'état de sorte que sa variation ne dépend pas du « cycle de transformations » choisi entre l'état initial et l'état final. Dans la pratique, il faudra donc trouver une suite de transformations qui s'adapte bien aux données du texte.

Exemple 3 :

Connaissant la chaleur de réaction du méthane à $T_0 = 298 \text{ K}$ et les capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits formés, exprimer la chaleur dégagée par la combustion complète d'une mole de méthane, dans les conditions standards (pression égale à 1 bar) et à $T = 273 \text{ K}$.



On écrit, alors : $\Delta_r H(T) = \Delta H_1 + \Delta_r H(T_0) + \Delta H_2$ avec :

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

que l'on écrit aussi : $\Delta H_1 = - \int_{298 \text{ K}}^{273 \text{ K}} C_p(\text{CH}_4(\text{g})) dT - 2 \int_{298 \text{ K}}^{273 \text{ K}} C_p(\text{O}_2(\text{g})) dT$

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

Ce résultat se généralise à toute réaction :

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(T_0) + \sum_{\text{produits formés}} \int_{T_0}^T C_p dT - \sum_{\text{réactifs}} \int_{T_0}^T C_p dT$$