



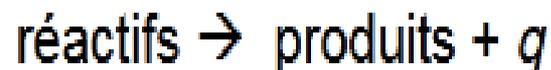
Cours de COMBUSTION

2



I. Chaleur et enthalpie de réaction

Toute réaction chimique absorbe ou dégage de l'énergie, suivant le schéma :

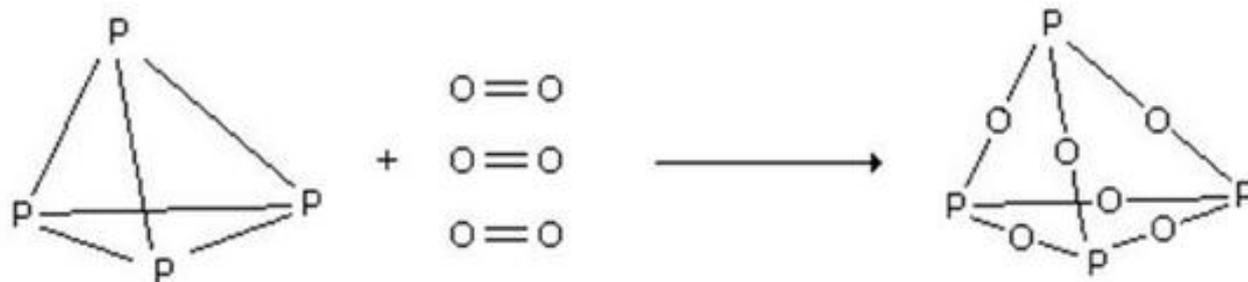
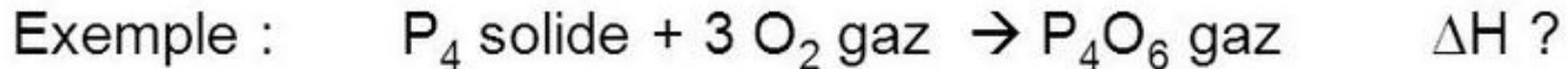


Si $q < 0$, la réaction est exothermique.

Si $q > 0$, la réaction est endothermique.

La plupart des réactions chimiques sont conduites à pression constante.
Les produits de réaction sont généralement ramenés à pression atmosphérique

Calcul d'une chaleur de réaction par la méthode des enthalpies de lien



Etape 1 : $\text{P}_4 \text{ solide} \text{ -----} \rightarrow \text{P}_4 \text{ gaz}$ on fournit Q_1 au système

Etape 2 : $\text{P}_4 \text{ gaz} \text{ -----} \rightarrow 4 \text{ P}$ rupture de 6 liaisons P-P, on fournit Q_2 au système

$3 \text{ O}_2 \text{ -----} \rightarrow 6 \text{ O}$ rupture de 3 liaisons O=O, on fournit Q_3 au système

Etape 3 : $4 \text{ P} + 6 \text{ O} \text{ -----} \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6$ formation de 12 liaisons P-O, le système perd Q_4

Lien	H: enthalpie du lien (Kcal/mole)
P-P	48
P-O	80
O=O	119

L'énergie **fournie** au système est comptée **positivement** pour le système.
L'énergie **recupérée** du système est comptée **négativement** pour le système.

Pour briser une liaison chimique en atomes **on fournit** de la chaleur.
Cette énergie est appelée : **enthalpie d'atomisation** du lien H^{at} .

Lorsqu'une liaison chimique se forme à partir des atomes **on gagne** de la chaleur.
Cette énergie est appelée : **enthalpie de formation** du lien H^{for} .

$$H^{\text{at}} > 0 \quad H^{\text{for}} < 0$$

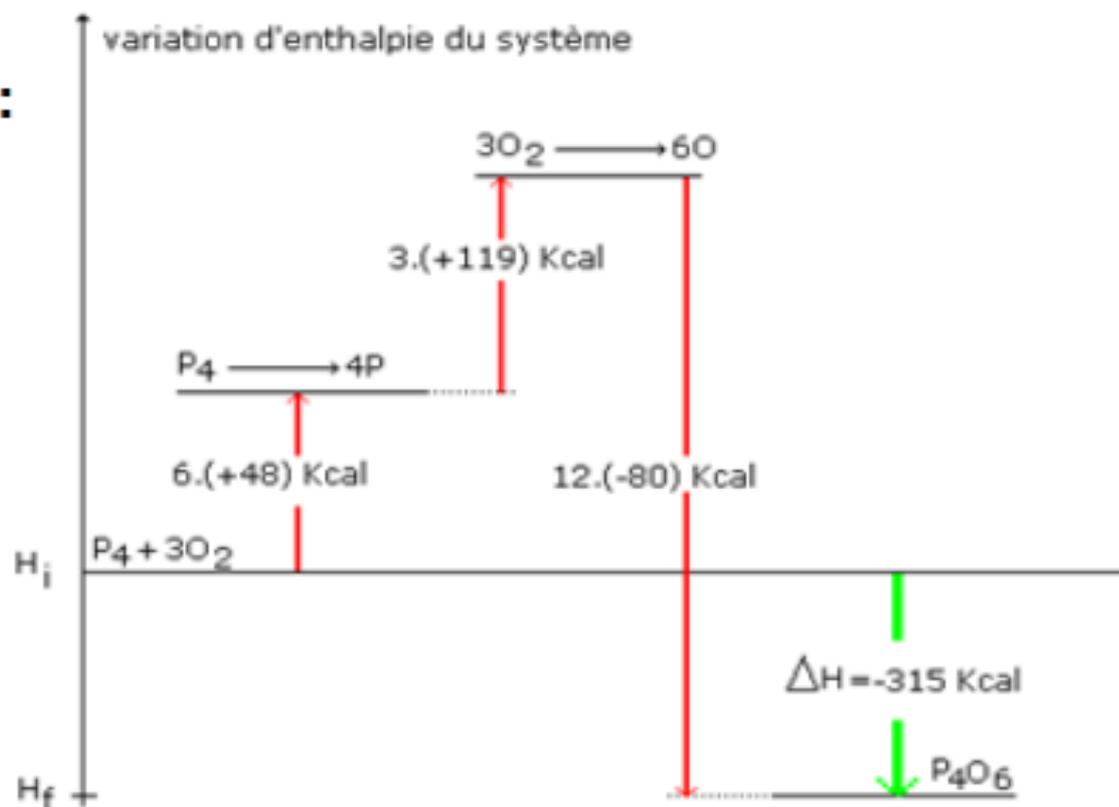
Pour un lien donné $H^{\text{at}} = - H^{\text{for}}$

Pour une réaction chimique : $\Delta H = \sum H^{\text{at}} + \sum H^{\text{for}}$

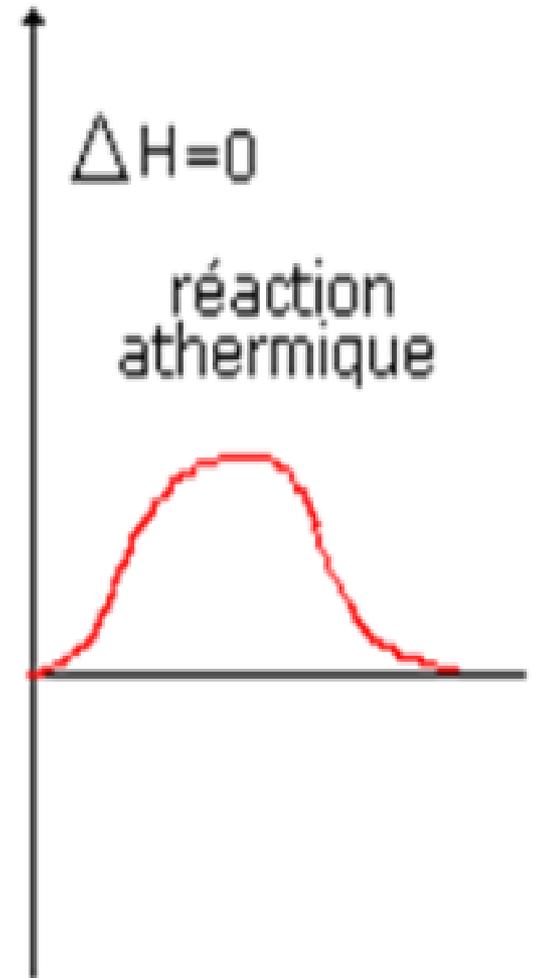
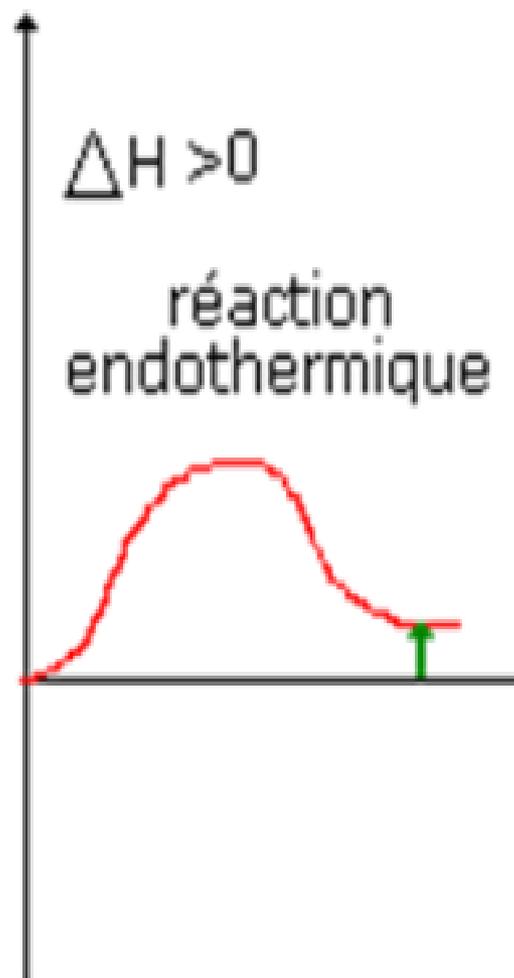
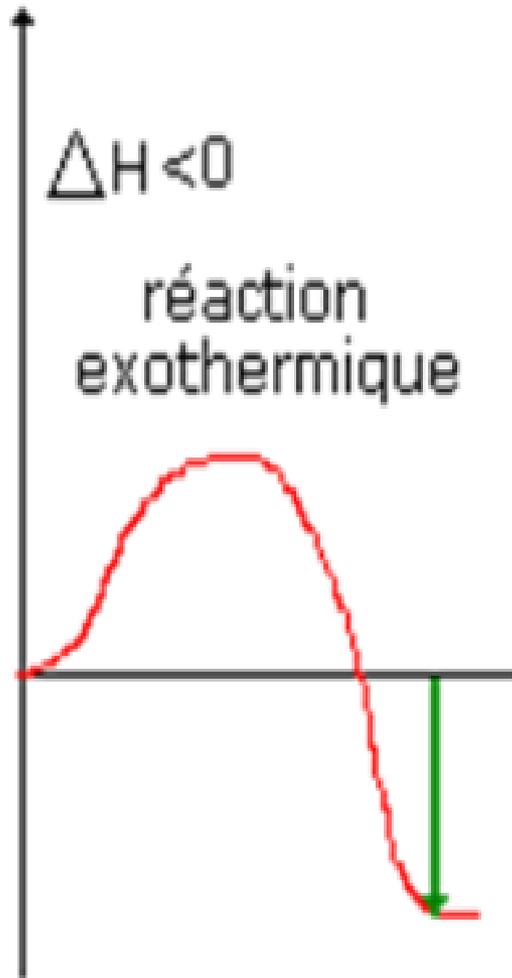
Variation d'enthalpie de la réaction de combustion du phosphore :

$$\Delta H = 6.(+48) + 3.(+119) + 12.(-80) = - 315 \text{ Kcal/mol}$$

diagramme enthalpique :



Il existe 3 sortes de diagrammes enthalpiques :



La combustion peut être modélisée par une relation globale



le plus souvent : hydrocarbure air (21%O₂+79%N₂) CO₂, H₂O, CO,
C_nH_m HO, NO_x...

a et b sont les coefficients stoechiométriques

La stœchiométrie permet de fixer une règle pour rendre compte de la conservation du nombre d'atomes au cours d'une réaction chimique

On appelle :

- réaction **globale la réaction complète et totale** des réactifs → il n'y a plus de réactifs initiaux dans les produits
- Si il y a **trop de comburant** → il reste du comburant dans les produits
→ le milieu est **pauvre**
- Si il y a **trop de combustible** → il reste du combustible dans les produits
→ le milieu est **riche**

III. Enthalpies standards

Enthalpie standard (molaire) d'une substance A

l'enthalpie de formation de (1 mole de) cette substance dans son état standard (à $p = 10^5$ Pa et à $T = 25$ °C), à partir des éléments pris dans leur état standard également.

L'exposant 0 indique l'état standard.

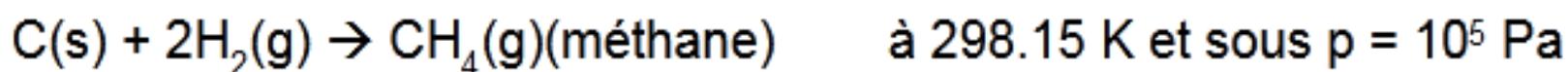
→ Par convention, l'enthalpie standard des éléments simples est nulle (N_2 , H_2 , O_2 , Cl_2 ...).

→ L'enthalpie standard d'une réaction: $\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i H_{f,prod_i}^0 - \sum_j \nu_j H_{f,react_j}^0$

→ Les enthalpies standards de formation sont données par des tables.

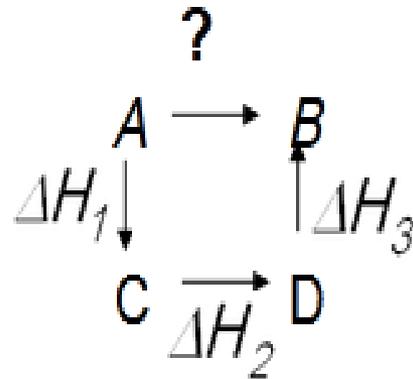
Exemple : on trouve dans les tables que $H_{f,CH_4}^0 = -71,81$ kJ/mole.

Ceci représente l'enthalpie de la réaction exothermique :



1- Loi de Hess

Supposons que la réaction $A \rightarrow B$ peut se décomposer en plusieurs étapes (pas nécessairement réalisables) :



On a alors $\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ (H est une fonction d'état).

De façon générale, si une réaction peut se décomposer en n étapes :

$$\Delta H_r = \sum_{i=1}^n \Delta H_i$$

2- Loi de Kirchhoff

permet de calculer la chaleur de réaction dans le cas où la température n'est pas la température standard (25°C)

Capacité calorifique molaire à pression constante :

$$\left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_p = C_{p,A}(T)$$

Pour une réaction :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p &= \sum_i v_i \left(\frac{\partial H_{\text{prod}_i}}{\partial T} \right)_p - \sum_j v_j \left(\frac{\partial H_{\text{réact}_j}}{\partial T} \right)_p \\ &= \sum_i v_i C_{p,\text{prod}_i}(T) - \sum_j v_j C_{p,\text{réact}_j}(T) \\ &= \Delta C_{p,r}(T) \quad \text{par définition} \end{aligned}$$

On en déduit la loi de Kirchhoff :

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_{p,r} (T)$$

ou sous forme intégrale :

$$\begin{aligned} \Delta H_r (T) &= \Delta H_r (T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,r} (T).dT \\ &= \Delta H_r^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,r} (T).dT \end{aligned}$$

Exemple : l'enthalpie standard de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 298 K est

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,82 \text{ kJ/mole}$$

$$C_p(\text{H}_2) = 28,84, \quad C_p(\text{O}_2) = 29,37 \quad \text{et} \quad C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 33,58 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

En considérant que ces valeurs restent constantes entre $T_0 = 298 \text{ K}$ et $T_1 = 373 \text{ K}$, on peut calculer $\Delta H_f (\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$ **à 373 K** :

$$\begin{aligned} \Delta H_f (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) (T_1) &= \Delta H_f (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) (T_0) + (T_1 - T_0) \Delta C_p \\ &= \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + (T_1 - T_0) \Delta C_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{H}_2\text{O}) - \left[C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) \right] \\ &= -9,94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

On a donc : $H_f (\text{H}_2\text{O}(\text{g}))(373\text{K}) = -242,6 \cdot \text{kJ/mole}$

Pouvoir calorifique

Définition Le pouvoir calorifique d'un combustible (PC) est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de 1 kg de combustible solide ou liquide ou de 1 Nm³ de combustible gazeux.

La combustion se produit sous la pression atmosphérique normale et la température de 0 °C. L'unité du pouvoir calorifique est: [kJ/kg de combustible] ou [kJ/m³ de combustible].

- Le pouvoir calorifique d'un combustible peut être calculé à partir de sa composition chimique en se servant des chaleurs de combustion ou par les voies d'expérience. On distingue deux types:

- **Le pouvoir calorifique inférieur (PCI)** C'est quand l'eau résultant de la combustion de l'hydrogène et des hydrocarbures est supposée à l'état de vapeur dans les produits de combustion.
- **Le pouvoir calorifique supérieur (PCS)** C'est quand l'eau résultant de la combustion est ramenée à l'état liquide dans les fumées.

Relation entre PCI et PCS La différence entre PCS et PCI demeure dans la chaleur de condensation de l'eau contenue dans les fumées.

$$PCS - PCI = m_{H_2O} \cdot L$$

Avec, L:la chaleur latente de vaporisation de l'eau (soit: $L = 2258 \text{ kJ/kg}$).

Détermination du pouvoir calorifique

D'après DULONG, le pouvoir calorifique (PC) peut être calculé approximativement par la formule suivante :

1. Pouvoir calorifique supérieur PCS:

$$\text{PCS} = 8080.C + 34450 (H - O/8) + 2250.S$$

en [Kcal/kg]

2. Pouvoir calorifique inférieur PCI:

$$\text{PCI} = 8080.C + 28924 (H - O/8) + 2250 S$$

en [kcal/kg]

Avec, C, H, O et S sont les masses de carbone, hydrogène, oxygène et soufre mis en combustion respectivement.

Pouvoir comburivore

C'est la quantité d'air exacte (suffisante) pour assurer une combustion complète de l'unité de combustible. Il est désigné par V_a et son unité c'est [m^3 **d'air/kg** de combustible] ou [m^3 **d'air/m³** de combustible] ou même [**kg d'air/kg** de combustible].

Le pouvoir comburivore est exprimé par la relation suivante :

$$V_a = V_{O_2} + V_{N_2}$$

Avec : V_{O_2} : Volume d'oxygène nécessaire

V_{N_2} : Volume d'azote

Il est exprimé aussi sous forme de rapport comme suit :

$$V_a = \frac{V_{O_2}}{\% \text{ en Volume de } O_2 \text{ dans l'air}} = \frac{V_{O_2}}{0,21}$$

En écrivant les réactions de combustion et en remarquant que l'azote N_2 ne s'oxyde pas aux températures où a lieu la combustion (se comporte comme un corps neutre), on détermine le pouvoir comburivore A_a :

$$V_a = \frac{1}{23} \left[\frac{8}{3}C + 8H + S - O \right]$$

C , H , S et O représentent les teneurs en % du combustible en carbone, en hydrogène, en soufre et en oxygène.

Les pouvoirs fumigènes

C'est la quantité de fumées qui résulte de la combustion complète de l'unité de combustible. On distingue :

- *Le pouvoir fumigène SEC (V_{fo})*

Son unité est : $\left[\frac{m^3 \text{ de fumée sèche}}{m^3 \text{ de combustible}} \right]$; $\left[\frac{kg \text{ de fumée sèche}}{m^3 \text{ de combustible}} \right]$ ou $\left[\frac{kg \text{ de fumée sèche}}{kg \text{ de combustible}} \right]$.

- *Le pouvoir fumigène HUMIDE (V_{fo})*

Exprimé par : $\left[\frac{m^3 \text{ de fumée humide}}{m^3 \text{ de combustible}} \right]$; $\left[\frac{kg \text{ de fumée humide}}{m^3 \text{ de combustible}} \right]$ ou $\left[\frac{kg \text{ de fumée humide}}{kg \text{ de combustible}} \right]$.