1 Réactions de combustion

Combustibles organiques

Un **combustible** est une espèce chimique ou un mélange capable de brûler en présence d'un autre réactif, le **comburant**, pour fournir de l'énergie par transfert thermique. Un troisième élément est indispensable : l'**énergie d'activation** (FIG. 1).

Les **combustibles organiques** les plus courants sont les alcanes et les alcools. Ils sont surtout d'origine fossile, comme le gaz naturel, le pétrole et le charbon.

Un carburant est un combustible qui alimente un moteur thermique.

EXEMPLE

Le combustible peut être :

- un liquide ou un solide liquéfiable (alcool, kérosène, fiouls légers ou lourds, essence, huile... qui sont issus du pétrole, etc.);
- un solide (biomasse, charbon, papier, carton, matières plastiques, etc.);
- un gaz (méthane, propane, butane, etc.).

Quel que soit l'état du combustible (liquide, gazeux ou solide), ce sont **des vapeurs qui brûlent**.

Ces vapeurs combustibles proviennent de la **vaporisation** d'un combustible liquide (FI6. 2) ou de la **pyrolyse** (c'est-à-dire la décomposition) d'un combustible solide (FI6. 3) sous l'effet de la chaleur.

Combustions

Une combustion est une réaction d'oxydoréduction.

Elle correspond à l'oxydation d'un combustible par un comburant (en général le dioxygène de l'air).

Une combustion s'accompagne de production de chaleur, de rayonnement et de la formation de produits de combustion.

Lors de la **combustion complète** d'un alcane ou d'un alcool, le composé organique réagit avec du dioxygène pour former, comme seuls produits, du dioxyde de carbone et de l'eau. Dans ce cas, la flamme est en partie bleue et peu éclairante. Cette réaction est exothermique (FIG. 2).

Lors de l'écriture d'une combustion complète, on utilise la conservation des éléments **carbone** et **hydrogène** pour ajuster les nombres stœchiométriques devant les réactifs et les produits. Puis on vérifie la conservation de l'élément **oxygène** en ajustant le nombre stœchiométrique devant le dioxygène O₂.

EXEMPLE

L'équation de la combustion complète de l'éthanol s'écrit :

$$C_2H_6O(\ell) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(g).$$

Si la quantité d'oxygène est insuffisante, la combustion est **incomplète** : il peut se former aussi du monoxyde de carbone CO et du carbone C. Dans ce cas, la flamme est jaune, lumineuse, et peut produire de la fumée noire (FIG. 3).

EXEMPLE

L'équation de la combustion incomplète de l'éthanol s'écrit :

$$4 C_2H_6O (\ell) + 9 O_2 (g) \rightarrow 4 CO_2 (g) + 12 H_2O (g) + 2 C (s) + 2 CO (g).$$

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et non irritant : il n'est donc pas détectable. Pourtant, si on le respire, il peut entraîner la mort en moins d'une heure. Les symptômes sont des maux de têtes, des nausées et des vomissements.



FIG. 1) Le « triangle du feu ».

VOCABULAIRE

Biomasse: matière organique d'origine végétale cultivée ou non, animale ou bactérienne.



FIG. 2 Combustion complète dans une lampe à alcool.



FIG. 3 Un feu dans un insert met en jeu un combustible.

2 Aspect énergétique des combustions

Les transformations chimiques peuvent libérer de l'énergie et elles sont exothermiques, en prendre au milieu extérieur et elles sont endothermiques, ne pas avoir d'impact énergétique et elles sont athermiques.

La **combustion** provoque un dégagement de chaleur accompagné d'une émission de flammes et/ou de fumées. C'est une **réaction exothermique**, au cours de laquelle la structure moléculaire des réactifs se modifie, avec des liaisons qui se dissocient et d'autres qui se forment.

▶ Pouvoir calorifique massique d'un combustible

Le **pouvoir calorifique massique d'un combustible** *PC* est l'énergie dégagée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible. Il s'exprime en joule par kilogramme ($J \cdot kg^{-1}$). Par convention, *PC* est positif.

On parle de pouvoir calorifique massique supérieur *PCS* si l'eau produite par la combustion est à l'état liquide. Dans le cas où l'eau formée est à l'état de vapeur, on parle de pouvoir calorifique massique inférieur *PCI* (FIG. 4).

▶ Énergie libérée par une combustion

L'énergie libérée par une masse m de combustible est calculée à partir du pouvoir calorifique massique du combustible mis en jeu :

énergie libérée par
$$Q = m \cdot PC$$
 pouvoir calorifique massique (en $J \cdot kg^{-1}$)

masse de combustible (en kg)

La valeur de Q est positive ici, car PC est toujours positif par convention.

Énergie de liaison

En phase gazeuse, la dissociation d'une liaison chimique A-B conduit aux atomes A et B isolés : $A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$

La dissociation d'une liaison chimique nécessite de l'énergie, nommée « énergie de liaison », notée E_{A-B} . Elle s'exprime en joule par mol ($J \cdot mol^{-1}$).

Les valeurs des énergies de liaison que l'on trouve dans les tables sont des moyennes, car la force d'une liaison dépend aussi des autres liaisons établies par les atomes liés (FIG. 5).

▶ Énergie molaire de réaction

L'énergie molaire de réaction ΔE est l'énergie libérée lors de la combustion d'une mole de combustible. Elle est négative puisque les combustions sont exothermiques. Elle peut être calculée de manière assez précise à partir des liaisons rompues et formées au cours de la combustion complète :

énergie molaire de
$$\longrightarrow$$
 $\Delta E = \sum E_{\text{liaisons rompues}} - \sum E_{\text{liaisons formées}}$ réaction (en $\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol^{-1}}$)

somme des énergies des liaisons rompues (en $\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol^{-1}}$)

somme des énergies des liaisons formées (en $\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol^{-1}}$)

Combustible	Pouvoir calorifique massique inférieur (en MJ · kg ⁻¹)
bois	15
charbon	15 à 27
éthanol	29
gazole	45
octane	45
heptane	45
méthane	50

FIG. 4 Valeurs de quelques pouvoirs calorifiques massiques inférieurs de combustibles.

Liaison	Énergie de liaison (en kJ · mol ⁻¹)
c—c	345
c—o	358
C—H	415
н—н	436
O-H	463
0=0	498
c=c	615
c=0	804

FIG. 5 Valeurs de quelques énergies de liaison.

EXEMPLE

L'équation de combustion complète du propane est :

$$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$$
.

Au cours de cette combustion :

- 2 liaisons C-C, 8 liaisons C-H et 5 liaisons O=O sont rompues;
- 6 liaisons C=O et 8 liaisons O—H sont formées (FIG. 6).

L'énergie molaire de réaction est :

$$\Delta E = (2 E_{C-C} + 8 E_{C-H} + 5 E_{O=O}) - (6 E_{C=O} + 8 E_{O-H})$$

 $\Delta E = (2 \times 345 + 8 \times 415 + 5 \times 498) - (6 \times 804 + 8 \times 463)$

 $\Delta E = -2.0 \times 10^{3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3 Combustions et enjeux sociétaux

Applications

Les combustions sont au cœur des révolutions industrielles des XIXe et XXe siècles. Elles ont permis le développement de l'industrie avec les machines à vapeur, des transports avec les moteurs à essence ou diesel. Les conditions de vie se sont améliorées avec le chauffage central au gaz. L'électricité produite par les centrales thermiques a transformé le quotidien des personnes. Plus de 90 % de l'énergie utilisée actuellement a comme origine une combustion! La majeure partie des combustibles sont **non renouvelables**.

Risques

Les risques liés à l'inflammabilité (risque d'incendie) des combustibles sont de loin le danger le plus grave. En plus d'être hautement inflammables, les combustibles sont la plupart du temps nuisibles à l'environnement.

Dans le cas d'un incendie, les combustions entraînent des risques de brûlures ou d'asphyxie pour les personnes, de destruction pour les matériels et pour l'environnement.

Les combustions réalisées dans les moteurs, les chaudières ou les centrales thermiques produisent de nombreux gaz polluants, à effet de serre... dangereux pour les être humains et pour la nature (FIG. 7).

Axes d'études durables

Les **rendements** des combustions peuvent être améliorés par la **cogénération**. Cette technique permet de récupérer une part plus importante de l'énergie d'une combustion en produisant simultanément de l'électricité et de la chaleur.

L'origine des combustibles se diversifie. Par exemple, du biogaz est produit au sein d'unités de **méthanisation** par fermentation de matière organique. Le biogaz est brûlé sur place ou injecté dans le réseau de distribution.

Les **agrocarburants** sont des substituts aux combustibles pétroliers. Ceux de **première génération** sont synthétisés à partir de la partie comestible de plantes cultivées sur de grandes surfaces agraires. Ils empiètent sur les surfaces agricoles destinées à l'alimentations humaine ou animale.

Les agrocarburants de **deuxième génération** sont en cours de développement. Les parties non comestibles des plantes et les déchets agricoles serviront à leur synthèse.

Enfin, des algues capables de synthétiser des lipides constituent la voie d'avenir pour la **troisième génération** des agrocarburants. À l'heure actuelle, des souches plus prometteuses d'algues doivent encore être sélectionnées. De plus, les méthodes d'extraction des lipides utilisées sont coûteuses en énergie, et nécessitent d'être améliorées (FIG. 8).

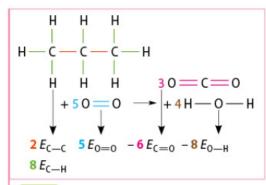


FIG. 6 Rupture et formation des liaisons chimiques lors de la combustion du propane.

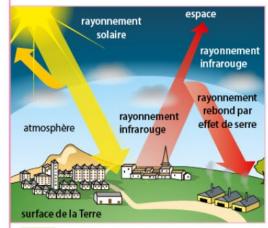


FIG. 7 Le mécanisme de l'effet de serre.

VOCABULAIRE

- Agrocarburant : carburant obtenu à partir de la transformation de végétaux (oléagineux, céréales, canne à sucre, algues, etc.).
- Rendement : quotient de l'énergie utile sur l'énergie produite.
- Renouvelable: se dit d'une source d'énergie, comme le vent, le soleil ou la biomasse, dont le renouvellement est « rapide » à l'échelle humaine.



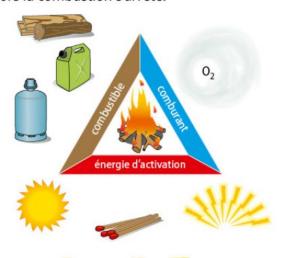
FIG. 8 Algues produisant des lipides pour les agrocarburants de troisième génération.

L'ESSENTIEL À RETENIR

Le vocabulaire à retenir
Les relations à connaître
et savoir utiliser

1 Réactions de combustion

Une combustion nécessite la présence de trois éléments représentés dans le « triangle du feu » : le combustible, le comburant et l'énergie d'activation : si l'un d'entre eux vient à manquer, alors la combustion s'arrête.



Un combustible organique comporte les éléments carbone et hydrogène. Il est issu des gisements de pétrole ou de gaz, des mines de charbon (photo) ou de la biomasse.



Lors de la **combustion complète** d'un alcane ou d'un alcool, il y formation d'eau et de dioxyde de carbone.

2 Aspect énergétique des combustions

- Le **pouvoir calorifique massique** *PC* est l'énergie libérée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible (en J · kg⁻¹).
- L'<u>énergie</u> *Q* libérée par une masse *m* de combustible est calculée à partir du pouvoir calorifique massique du combustible mis en jeu :

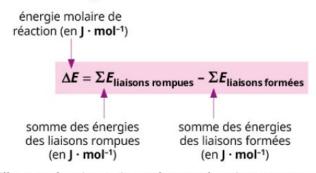
énergie libérée par la combustion (en
$$\mathbf{J}$$
) $\mathbf{Q} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{PC}$ pouvoir calorifique massique (en $\mathbf{J} \cdot \mathbf{kg}^{-1}$)

En phase gazeuse, la dissociation d'une liaison chimique A—B nécessite une **énergie de liaison** \mathcal{E}_{A-B} (en J·mol⁻¹) positive pour obtenir les deux atomes A et B isolés selon l'équation de réaction :

$$A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$$

L'énergie molaire de réaction ΔE (en J·mol⁻¹) est l'énergie libérée par la combustion d'une mole de combustible.

L'énergie molaire de réaction peut être déterminée à partir des énergies de liaison :



Elle est négative puisque les combustions sont exothermiques.

3 Combustion et enjeux sociétaux

Les combustibles organiques permettent à l'humanité de se chauffer, de cuisiner, de se déplacer, de produire des biens. Ces points constituent le versant positif de leur utilisation.

Un des versants négatifs réside dans la production d'espèces polluantes, dont le CO₂, gaz à effet de serre nocif pour l'environnement et la santé.

Par ailleurs, l'extraction et le transport des combustibles organiques constituent des sources de risques. Enfin, la majorité des combustibles sont d'origine fossile, et donc **non renouvelables**.

Des alternatives aux combustibles fossiles sont développées : agrocarburants, biogaz, etc.