

# REACTIONS DE COMBUSTION

## 1 - Introduction

La domestication du feu a permis aux êtres humains de se procurer un moyen de chauffage, d'éclairage, de cuisson de leurs aliments et de défense contre les prédateurs.

Ce fût aussi un moyen pour fabriquer de nouveaux matériaux et objets grâce à la métallurgie et à la poterie.

Enfin, lors de la révolution industrielle au XIX<sup>e</sup> siècle, la combustion du charbon, puis plus tard du pétrole, a permis de produire du mouvement, utilisé pour faire fonctionner des machines, pour transporter des passagers et des objets et pour fabriquer de l'électricité.

Cela est encore de toute première importance de nos jours et de nombreux conflits actuels s'expliquent par la lutte pour accéder aux sources d'énergies fossiles combustibles, telles le pétrole et le gaz.

Les combustibles fossiles ont pour origine des matériaux organiques (plantes ou planctons) qui furent rapidement enfouis dans des sédiments au fond de lacs ou d'océans, il y a environ 300 millions d'années, puis qui furent dégradés lentement par la pression et de la chaleur souterraine pour augmenter la quantité relative de carbone et d'hydrogène.

Les combustibles fossiles contiennent essentiellement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du soufre. Ce sont des combustibles non renouvelables à l'échelle humaine. On peut citer:

- Le charbon dont le nom dépend de sa concentration en carbone (houille, lignite, anthracite, ...).
- Le pétrole (dont l'aspect dépend aussi de sa composition, brun très fluide à noir très visqueux).
- le gaz naturel (méthane, propane, butane).

Les agrocombustibles sont des combustibles issus de la biomasse sont directement pris dans le monde du vivant. Ce sont des combustibles renouvelables à l'échelle humaine. On peut citer:

- Le bois est le plus ancien combustible utilisé.
- Le charbon de bois est du bois passé dans un four spécial pour l'enrichir en carbone.
- Du méthane issu de la fermentation de matériaux organiques.
- L'éthanol et le méthanol issus de matériaux organiques.
- Des corps gras, animaux ou végétaux (pour l'éclairage)

## 2- Combustion en chimie

### 2.1- Oxydoréduction

La réaction de combustion est une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle:

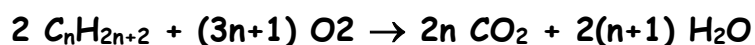
- Un carburant s'oxyde.
- Un comburant (généralement du dioxygène  $O_2(g)$ ) se réduit.

Pour activer une réaction, une énergie doit être apportée.



### 2.2- Alcanes

La combustion dans le dioxygène d'un alcane de formule brute  $C_nH_{2n+2}$  (avec  $n$  un entier) produit du dioxyde de carbone et de l'eau selon l'équation bilan:

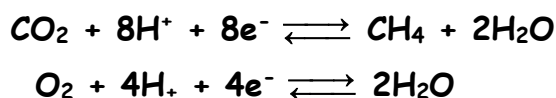


Considérons par exemple la réaction de combustion du méthane  $CH_4$  dans le dioxygène.

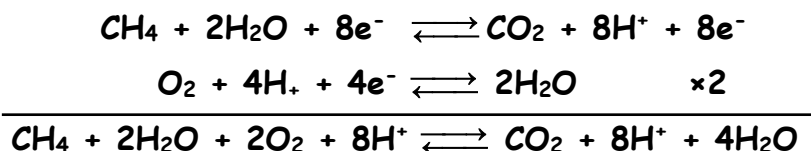
La combustion du méthane  $CH_4$  est une réaction d'oxydoréduction entre deux couples Ox/Red:



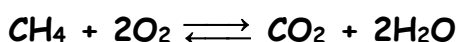
Les deux demi équations électroniques sont:



L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction sera alors

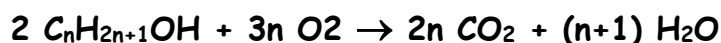


Soit en simplifiant:



## 2.3- Alcools

La combustion dans le dioxygène d'un alcool de formule brute  $C_nH_{2n+1}OH$  avec  $n$  entier, produit du dioxyde de carbone et de l'eau selon l'équation bilan:

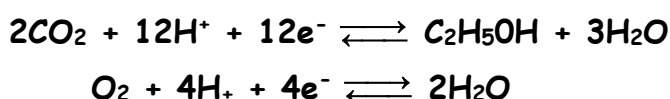


Considérons par exemple la réaction de combustion de l'éthanol  $C_2H_5O$  dans le dioxygène.

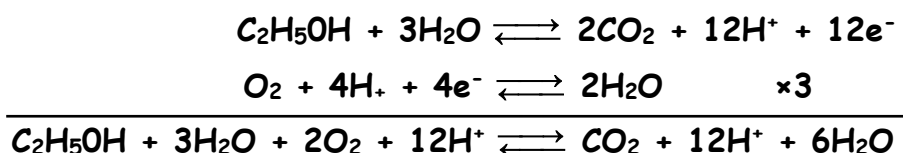
La combustion de l'éthanol  $C_2H_5OH$  est une réaction d'oxydoréduction entre deux couples Ox/Red:



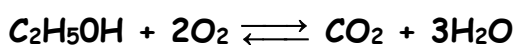
Les deux demi équations électroniques sont:



L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction sera alors



Soit en simplifiant:



## 5- Transformations exothermiques

### 5.1- Introduction

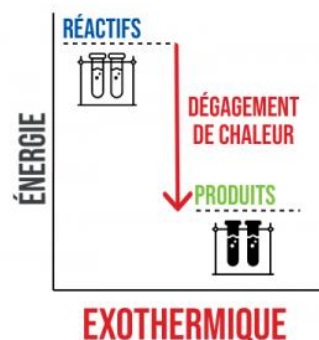
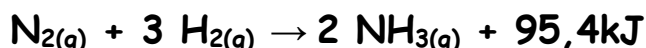
Les transformations chimiques cédant de l'énergie donc ayant un transfert thermique négatif ( $Q < 0$ ) sont dites exothermiques (la température du milieu extérieur augmente).

Les réactions exothermiques sont des réactions qui dégagent de l'énergie, augmentant ainsi le degré énergétique de leur milieu. Cela peut être perceptible par une augmentation de température ou dégagement de lumière.



Lorsqu'une réaction chimique dégage de la chaleur dans un milieu, la température de ce milieu augmente. La température finale est donc plus élevée que la température initiale.

Par exemple la réaction exothermique de synthèse de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) s'écrit :



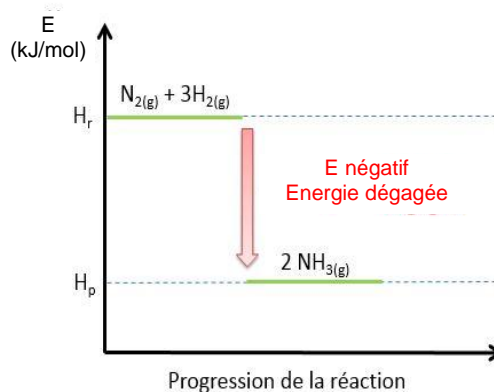
On peut également écrire cette réaction en écrivant l'énergie à l'extérieur de l'équation chimique. Toutefois, la variation d'énergie est par convention précédée du signe négatif (-). Le signe négatif indique qu'il y a une perte d'énergie.



Le graphique ci-contre illustre cette réaction exothermique, car l'énergie des produits est à un niveau plus bas que celle des réactifs.

Il existe plusieurs exemples de réactions exothermiques en chimie.

La majorité des combustions, lentes ou rapides, et les réactions de neutralisation sont des réactions exothermiques.



## 5.2- Réaction de combustion

Une combustion est une réaction chimique exothermique, elle libère de l'énergie qui était stockée dans les molécules des réactifs.

Considérons par exemple la réaction de combustion du méthane  $\text{CH}_4$  dans le dioxygène.



Cette réaction libère une énergie  $Q$ . L'unité de cette énergie est en Joule de symbole  $J$ .

## 5.3- Énergie transférée lors d'une combustion

Lors de la combustion, le système chimique contenant le combustible libère de l'énergie  $Q$  ( $J$ ).

Les réactions de combustion sont des transformations exothermiques, donc l'énergie libérée  $Q$  aura une valeur négative ( $Q < 0$ ).

L'énergie transférée  $Q$  lors de la combustion dépend de la quantité de combustible. Elle peut se calculer à partir de l'énergie molaire de combustion  $E_{\text{comb}}$  ou du pouvoir calorifique  $PC$ .

$$Q = n \times E_{\text{comb}} \quad \left| \begin{array}{l} Q: \text{Energie libérée lors de la combustion (J)} \\ n: \text{Quantité de matière du combustible (mol)} \\ E_{\text{comb}}: \text{Energie molaire de combustion (J/mol)} \end{array} \right.$$

$$Q = - m \times PC \quad \left| \begin{array}{l} Q: \text{Energie libérée lors de la combustion (J)} \\ m: \text{Masse du combustible (kg)} \\ PC: \text{Pouvoir calorifique (J/kg)} \end{array} \right.$$

$$E_{\text{comb}} = - M \times PC \quad \left| \begin{array}{l} E_{\text{comb}}: \text{Energie molaire de combustion (J/mol)} \\ M: \text{Masse molaire du combustible (kg/mol)} \\ PC: \text{Pouvoir calorifique (J/kg)} \end{array} \right.$$

L'énergie molaire de combustion  $E_{\text{comb}}$  transférée lors de la combustion d'une mole de combustible est une grandeur négative ( $E_{\text{comb}} < 0$ ).

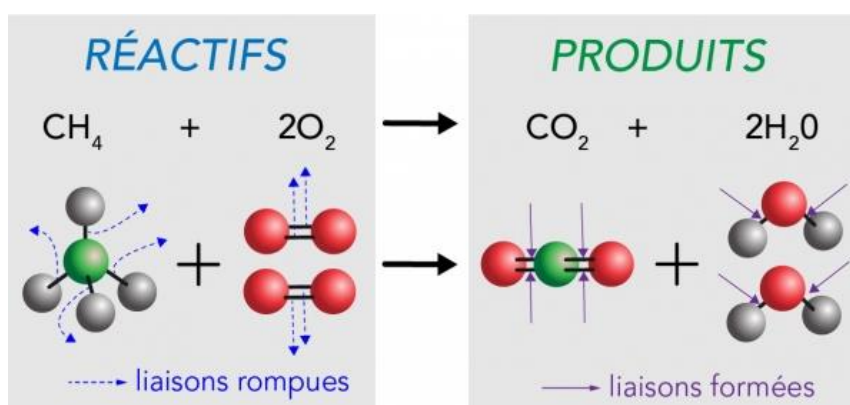
Le pouvoir calorifique  $PC$  d'un combustible qui correspond à l'énergie que l'on peut récupérer lors de la combustion d'un kilogramme de combustible est une grandeur positive ( $PC > 0$ ).

#### 5.4- Energie molaire de combustion et énergie de liaison

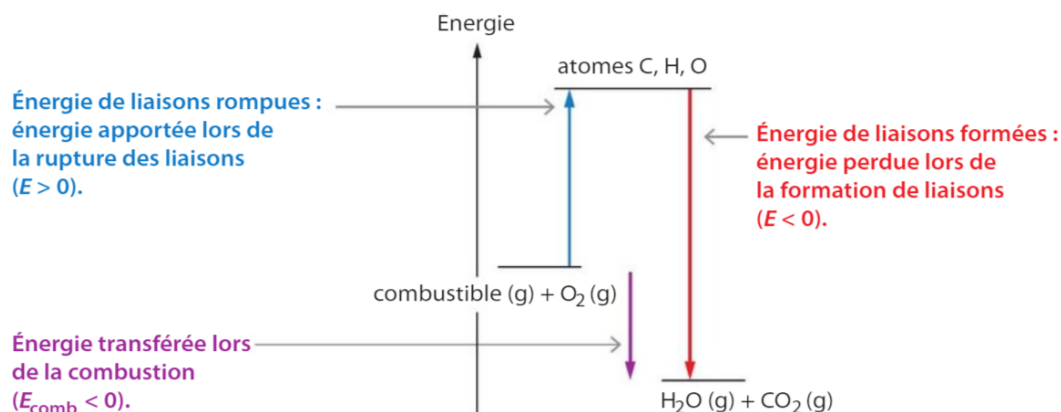
Afin d'estimer l'énergie molaire de combustion, il faut commencer par écrire l'équation de la réaction avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le combustible. On pourra alors avoir des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres réactifs et produits.

Lors d'une combustion, des liaisons se rompent et d'autres se forment.

Ces modifications des structures moléculaires sont à l'origine de l'énergie molaire de combustion.



On pourra ainsi établir un diagramme énergétique.



Les réactions de combustion libèrent davantage d'énergie qu'elles n'en consomment. Elles sont exothermiques ( $E_{\text{comb}} > 0$ ).

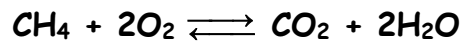
Les énergies de liaisons permettent d'estimer l'énergie molaire de combustion  $E_{\text{comb}}$ :

$$E_{\text{comb}} = \sum E_{\text{Liaisons rompues}} - \sum E_{\text{Liaisons formées}}$$

Dans le tableau ci-dessous quelques valeurs d'énergie de liaison.

| Liaison                     | $E_{\text{Liaison}}$ (kJ/mol) | Liaison | $E_{\text{Liaison}}$ (kJ/mol) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| C-C                         | 347                           | H-Cl    | 431                           |
| C=C                         | 615                           | H-Br    | 368                           |
| C≡C                         | 811                           | H-F     | 564                           |
| C-H                         | 414                           | H-S     | 364                           |
| C-O                         | 351                           | C-F     | 439                           |
| C=O                         | 730                           | C-Cl    | 331                           |
| C=O (dans CO <sub>2</sub> ) | 795                           | C-Br    | 276                           |
| C-N                         | 293                           | N-H     | 390                           |
| C=N                         | 615                           | N-N     | 159                           |
| C≡N                         | 890                           | N=N     | 418                           |
| O-H                         | 464                           | N≡N     | 945                           |
| O-O                         | 142                           | F-F     | 155                           |
| O=O                         | 502                           | Cl-Cl   | 243                           |
| H-H                         | 436                           | Br-Br   | 192                           |

Considérons de nouveau la réaction de combustion du méthane  $\text{CH}_4$  dans le dioxygène.



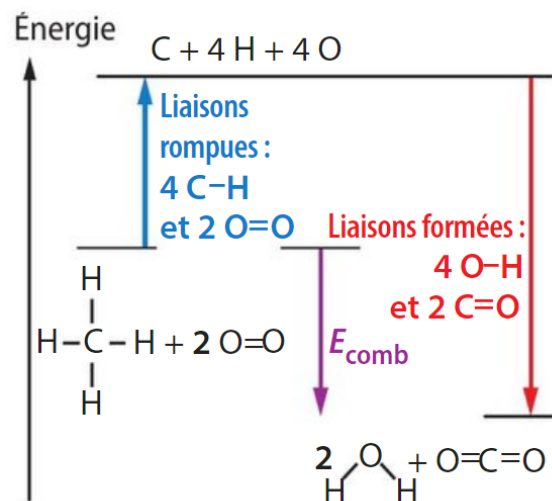
Cette réaction libère une énergie de combustion:

$$E_{\text{comb}} = [4 \times E_{\text{liaison}}(\text{C-H}) + 2 \times E_{\text{liaison}}(\text{O=O})] - [2 \times E_{\text{liaison}}(\text{C=O}) + 4 \times E_{\text{liaison}}(\text{O-H})]$$

$$E_{\text{comb}} = [4 \times 414 + 2 \times 502] - [2 \times 795 + 4 \times 464]$$

Soit une valeur d'énergie de combustion:

$$E_{\text{comb}} = - 786 \text{ kJ/mol}$$



On peut ainsi calculer le pouvoir calorifique du butane de masse molaire  $M = 16,0\text{g/mol}$ .

$$PC = - \frac{E_{\text{comb}}}{M} = - \frac{- 786 \cdot 10^3}{16,0 \cdot 10^{-3}} = 49,1 \cdot 10^6 \text{ J/kg} = 49,1 \text{ MJ/kg}$$

Ainsi 1kg de butane va libérer une énergie de 49,1 MJ.

### 5.5- Energie d'activation

Les réactions exothermiques qui libèrent de l'énergie nécessitent une certaine quantité d'énergie pour commencer, avant de pouvoir passer à leur phase d'émission d'énergie.

Cet apport d'énergie initial, qui est plus tard récupéré lorsque la réaction a lieu, est appelée énergie d'activation  $E_A$ .

Pour que la réaction ait lieu, certaines ou toutes les liaisons chimiques des réactifs doivent être brisées pour que de nouvelles liaisons et d'autres produits puissent se former.

Pour que ces liaisons atteignent un état qui leur permet de se briser, les molécules doivent être déformées (tordues) dans un état instable appelé état de transition. Cet état de transition est un état de haut niveau d'énergie et une certaine quantité d'énergie (l'énergie d'activation) doit être ajoutée afin que les molécules puissent l'atteindre.

Comme l'état de transition est instable, les molécules du réactif ne vont pas rester longtemps telles quelles mais vont rapidement procéder aux étapes suivantes de la réaction.

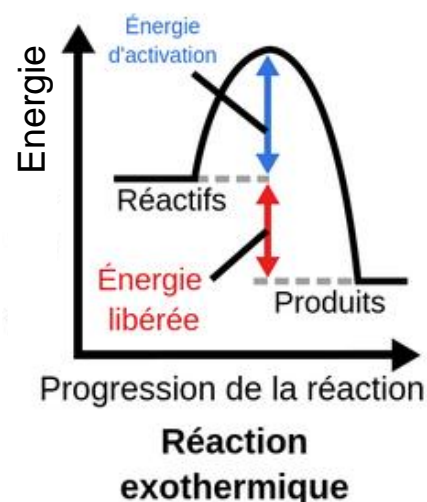
En général, l'état de transition d'une réaction est toujours un état d'énergie plus haut que celui des réactifs et des produits, de sorte que  $E_A$  a toujours une valeur positive.

L'énergie d'activation représentée dans le graphique ci-contre montre une réaction exothermique.

La source d'énergie d'activation est généralement la chaleur, avec les molécules des réactifs absorbant l'énergie thermique de leur environnement.

Cette énergie thermique accélère le mouvement des molécules, augmentant la fréquence et la force de leurs collisions, et bousculent également les atomes et les liaisons dans les molécules individuelles, ce qui augmente la probabilité que les liens se brisent.

Une fois qu'une molécule de réactif absorbe suffisamment d'énergie pour atteindre l'état de transition, elle peut passer à la suite de la réaction.



## 6- Transformations endothermiques

Les transformations chimiques nécessitant un apport d'énergie donc un transfert thermique positif ( $Q > 0$ ) sont dites endothermiques (la température du milieu extérieur diminue).

Les réactions endothermiques sont des réactions qui, en absorbant de l'énergie, abaissent le degré énergétique du milieu.

Cela peut être perceptible par une baisse de température dans le milieu.

Lorsqu'une réaction chimique absorbe de la chaleur dans un milieu, la température de ce milieu diminue. La température finale est donc moins élevée que la température initiale.

C'est donc le milieu environnant qui est responsable de ce transfert d'énergie.





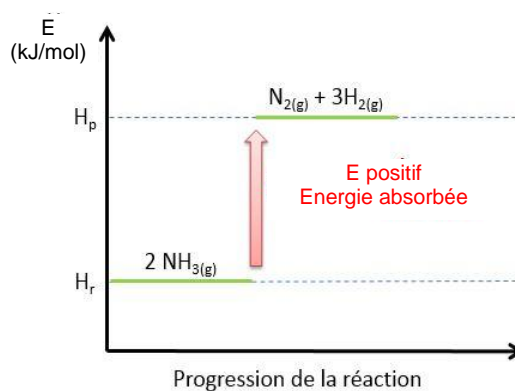
Par exemple la réaction endothermique de la décomposition de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) s'écrit :



On peut également écrire cette réaction en écrivant l'énergie à l'extérieur de l'équation chimique. La variation d'énergie  $E$  est par convention précédée du signe positif (+), signe qui indique qu'il y a un gain d'énergie.



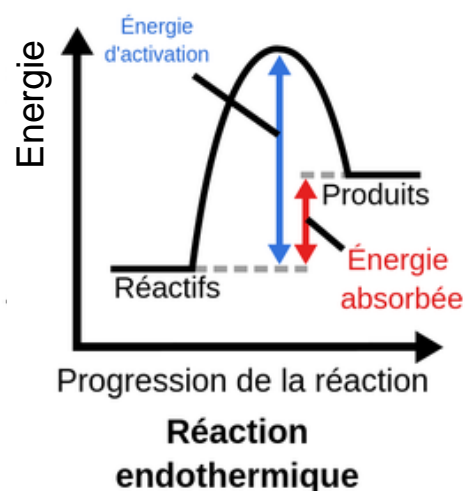
Le graphique ci-contre illustre cette réaction endothermique, car l'énergie des réactifs est à un niveau plus bas que celle des produits.



Il existe plusieurs exemples de réactions endothermiques, notamment la majorité des décompositions chimiques, que ce soit par l'apport de la chaleur, de la lumière ou de l'électricité (électrolyse).

Les réactions endothermiques nécessitent une certaine quantité d'énergie. Cet apport d'énergie initial est appelée énergie d'activation  $E_A$ .

L'énergie d'activation représentée dans le graphique ci-contre montre une réaction endothermique.



## 7- Les enjeux des réactions de combustion

Les réactions de combustion permettent de fournir l'énergie nécessaire aux transports, au chauffage, etc. ...

Les réactions de combustion émettent des gaz polluants à effet de serre tel que le dioxyde de carbone. Elles participent au réchauffement climatique. Lors d'une combustion incomplète, du monoxyde de carbone particulièrement toxique est émis et peut entraîner des intoxications.

Les enjeux du XXI<sup>ème</sup> siècle consistent en la diminution de dioxyde de carbone et en la mise au point d'alternatives énergétiques telles que l'utilisation d'agrocarburants issus des végétaux.

Un des enjeux est l'élaboration de systèmes de combustion moins énergivores et plus efficaces.