

Enthalpies de quelques liaisons en kJ/mol à 298K (1)

H-H	436
H-F	563
H-Cl	432
H-Br	366
H-I	299

S-H	368
S-S	260

C-H	415	C=C	615
C-C	344	C≡C	812
C-Cl	328	C=O	724
C-Br	276	C=O (dans CO <sub>2</sub> )	804
C-O	350		
C-N	292		

O-H	463
O-O	143
O-F	212
O=O	498

F-F	158
Cl-Cl	243
Br-Br	193
I-I	151
Cl-F	251
Br-Cl	218

N-H	391
N-N	159
N-O	175
N-F	270
N-Cl	200
N=N	418
N≡N	946

Exemple combustion du méthane

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

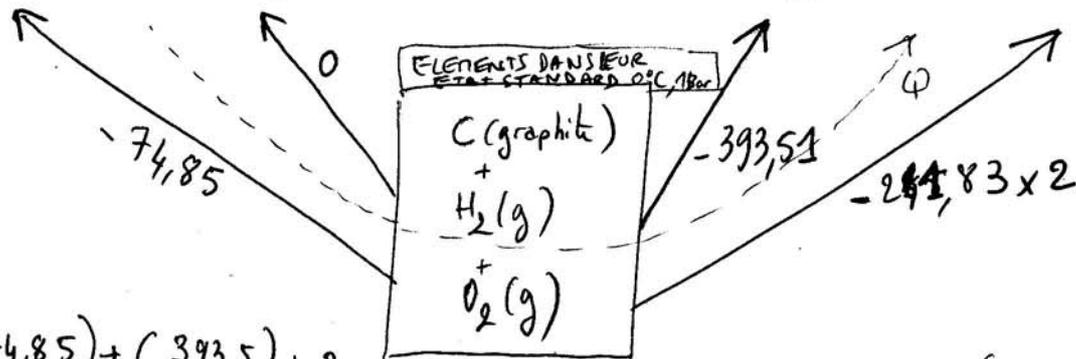
Diagramme de bilan énergétique pour la combustion du méthane (libération de chaleur) :

- Atomes initiaux : 1 C, 4 H, 2 O
- Atomes finaux : 1 C, 2 O, 4 H
- Énergie des liaisons rompues (à gauche) :
  - 4 × C-H = 4 × 415 = 1660 kJ/mol
  - 2 × O=O = 2 × 498 = 996 kJ/mol
  - Total : 2656 kJ/mol
- Énergie des liaisons formées (à droite) :
  - 2 × C=O = 2 × 804 = 1608 kJ/mol
  - 4 × O-H = 4 × 463 = 1852 kJ/mol
  - Total : 3460 kJ/mol
- Chaleur libérée (Q) : 3460 - 2656 = 804 kJ/mol
- Puissance calorifique (P) :  $P = \frac{Q}{m} = \frac{804}{16} = 50,2 \text{ MJ/kg}$

Enthalpies de formation de quelques molécules à 298 K et à pression atmosphérique.

C (graphite)	0 kJ/mol
O <sub>2</sub> (g)	0 kJ/mol
H <sub>2</sub> O(g)	-241,83 kJ/mol
H <sub>2</sub> O(l)	-285,84 kJ/mol
CO <sub>2</sub> (g)	-393,51 kJ/mol
H <sub>2</sub> (g)	0 kJ/mol
CH <sub>4</sub> (g)	-74,85 kJ/mol
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,67 kJ/mol
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,28 kJ/mol
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,73 kJ/mol
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,65 kJ/mol

Exemple combustion du méthane

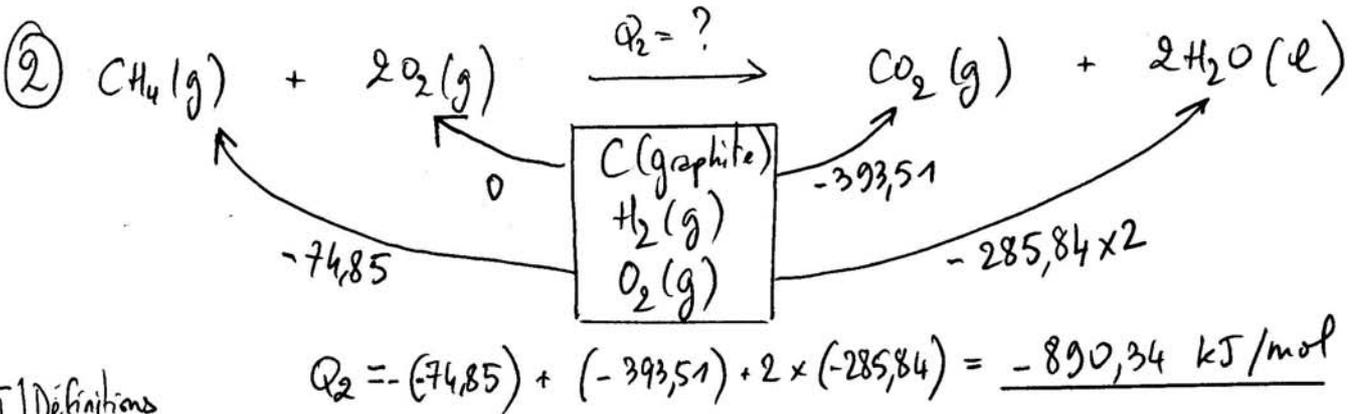
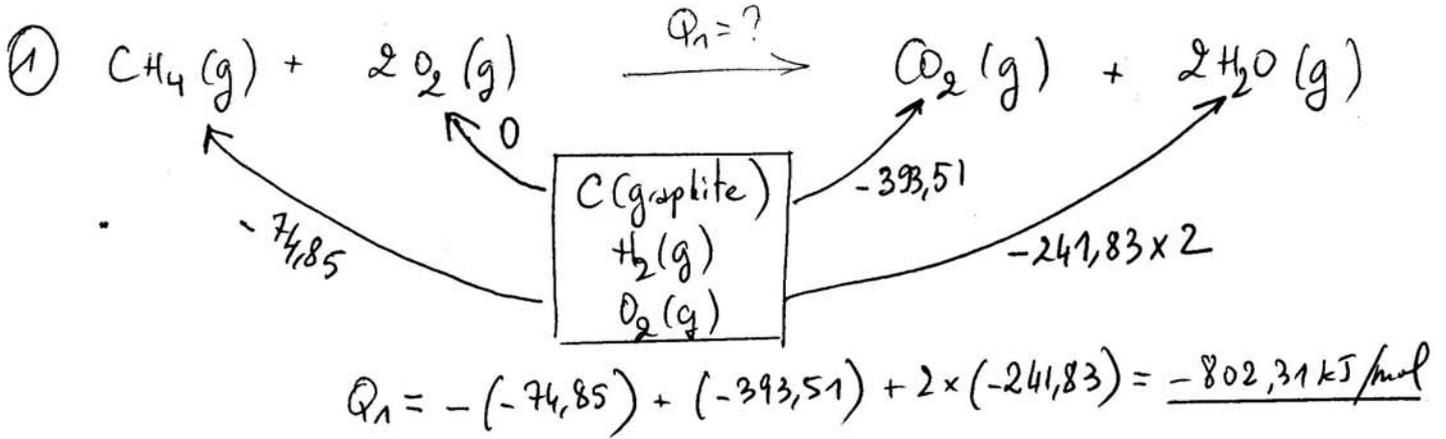


$$Q = -(-74,85) + (-393,5) + 2 \times (-241,83) = -802,31 \text{ kJ/mol}$$

(libéré par les gaz dans l'atmosphère)

$$P_L = \frac{|Q|}{m} = \frac{802,31}{16} = +50 \text{ MJ/kg}$$

I] Exemple: combustion du méthane



II] Définitions

$P_i = \frac{|Q_1|}{M}$  : pouvoir calorifique inférieur (H<sub>2</sub>O(g))

$P_s = \frac{|Q_2|}{M}$  : pouvoir calorifique supérieur (H<sub>2</sub>O(l))

$P_i = \frac{+802,31 \text{ kJ/mol}}{16 \text{ g/mol}} = 50,1 \text{ kJ/g} = \underline{50,1 \text{ MJ/kg}}$

$P_s = \frac{890,34}{16} = 55,6 \text{ kJ/g} = \underline{55,6 \text{ MJ/kg}}$

$\frac{P_s}{P_i} = 1,11 \Rightarrow$  On peut récupérer 11% d'énergie en plus grâce à une chaudière à condensation. En plus de la chaleur de la combustion, on récupère la chaleur latente de changement d'état de la vapeur en liquide.

III] Relation entre P<sub>i</sub> et P<sub>s</sub>

$Q_2 = Q_1 - m_{\text{eau}} L_v = Q_1 - n_{\text{eau}} M_{\text{eau}} \cdot L_v$

$Q_2 = Q_1 - 2 \cdot n(\text{CH}_4) \cdot M_{\text{eau}} \cdot L_v = Q_1 - 2 \times 1 \times (2+16) \cdot 10^{-3} \times 2260$  (pour 1 mol de CH<sub>4</sub>)

$Q_2 = Q_1 - 2 \times 18 \cdot 10^{-3} \times 2260 = Q_1 - 81,4 = -802,3 - 81,4 = \underline{884 \text{ kJ/mol}}$

On retrouve bien  $Q_2 = -890 \text{ kJ/mol}$

$P_s = \frac{|Q_1| + n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \eta(\text{H}_2\text{O}) \cdot L_v}{M(\text{carburant})} = \frac{|Q_1|}{M(\text{carburant})} + \frac{\text{coeff stoechiométrique H}_2\text{O} \times \eta(\text{H}_2\text{O}) \cdot L_v \cdot 10^{-3}}{M(\text{carburant})} \text{ (MJ/kg)}$

$P_s = P_i + \frac{\text{COEFF}(\text{H}_2\text{O}) \times \eta(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{carburant})} \times \frac{L_v}{1000} \text{ (MJ/kg)}$

IV] Formule générique donnant P<sub>i</sub> pour un alcane à n carbones

$P_i = \frac{191 + 613 n}{14n + 2} \text{ en MJ/kg}$



Le pouvoir calorifique d'un combustible (ou d'un carburant) est l'énergie (par unité de masse) libérée par sa combustion, à pression constante et dans les conditions normales de température et de pression (c'est-à-dire à 0°C et sous une pression de 1013 mbar). Cette donnée permet de comparer différents combustibles (ou carburants).

La combustion d'un hydrocarbure génère, entre autres, de l'eau à l'état de vapeur. Certaines techniques permettent de récupérer une quantité d'énergie supplémentaire contenue dans cette eau de combustion en la condensant (chaudière à condensation).

On distingue donc deux pouvoirs calorifiques :

- ◆ le pouvoir calorifique inférieur (**PCI**) : c'est l'énergie (par unité de masse) libérée par la combustion d'un combustible, les fumées contenant de l'eau vapeur :

$$Q = m_{\text{combustible}} \mathcal{P}_i$$

- $Q$  désigne l'énergie fournie sous forme de chaleur par la combustion [ J ]
- $m_{\text{combustible}}$  désigne la masse de combustible (ou de carburant) consommé [kg]
- $\mathcal{P}_i$  désigne le pouvoir calorifique inférieur [ $\text{J.kg}^{-1}$ ]

- ◆ le pouvoir calorifique supérieur (**PCS**) : c'est l'énergie (par unité de masse) libérée par la combustion d'un combustible à laquelle vient s'ajouter l'énergie libérée par la condensation de la vapeur d'eau des fumées.

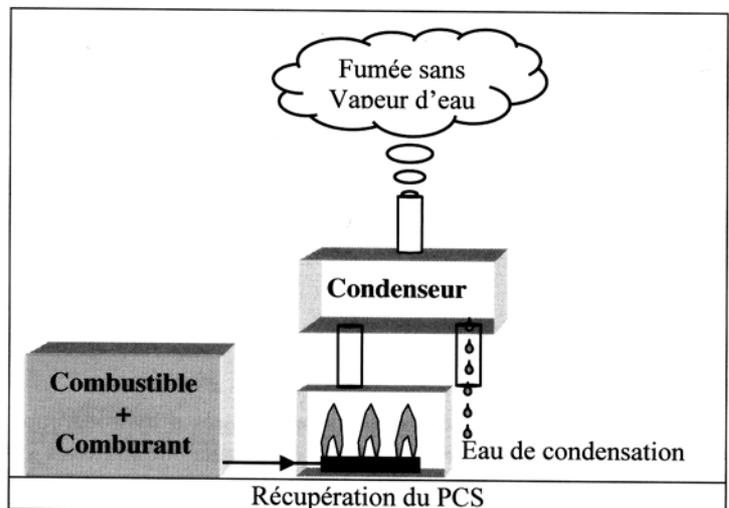
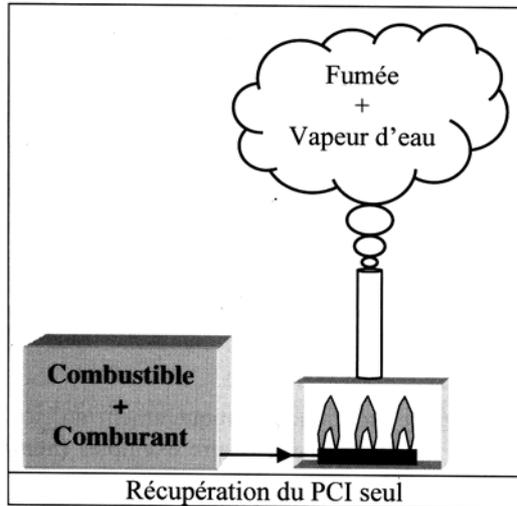
$$Q' = m_{\text{combustible}} \mathcal{P}_s$$

- $Q'$  désigne l'énergie totale récupérée sous forme de chaleur [J]
- $m_{\text{combustible}}$  désigne la masse de combustible consommé [kg]
- $\mathcal{P}_s$  désigne le pouvoir calorifique supérieur [ $\text{J.kg}^{-1}$ ]

La thermodynamique permet de calculer quelle énergie peut être récupérée lors de la condensation de l'eau présente dans les fumées. On obtient ainsi l'expression suivante :

$$Q' = Q + m_{\text{eau}} L_v$$

- $Q'$  désigne l'énergie totale récupérée sous forme de chaleur [J]
- $Q$  désigne l'énergie libérée sous forme de chaleur par la combustion [J]
- $m_{\text{eau}}$  désigne la masse d'eau produite lors de la combustion [kg]
- $L_v = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  : chaleur latente de vaporisation de l'eau [ $\text{J.kg}^{-1}$ ]



**Exemples de PCI :** (la donnée de la masse volumique permet de convertir le PCI en  $\text{kg.m}^{-3}$ )

Substance	Masse volumique	PCI
CH <sub>4</sub>	0,72 $\text{kg.m}^{-3}$	50 $\text{MJ.kg}^{-1}$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,0 $\text{kg.m}^{-3}$	46,3 $\text{MJ.kg}^{-1}$
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,7 $\text{kg.m}^{-3}$	45,6 $\text{MJ.kg}^{-1}$
GPL	2,25 $\text{kg.m}^{-3}$	46,1 $\text{MJ.kg}^{-1}$
H <sub>2</sub>	0,090 $\text{kg.m}^{-3}$	120 $\text{MJ.kg}^{-1}$

Substance	Masse volumique	PCI
Essence super	780 $\text{kg.m}^{-3}$	43,5 $\text{MJ.kg}^{-1}$
Carburant diesel	850 $\text{kg.m}^{-3}$	42,5 $\text{MJ.kg}^{-1}$
kérosène	800 $\text{kg.m}^{-3}$	43 $\text{MJ.kg}^{-1}$
éthanol	790 $\text{kg.m}^{-3}$	26,8 $\text{MJ.kg}^{-1}$
Pétrole brut	710 à 1000 $\text{kg.m}^{-3}$	39,8 à 46,1 $\text{MJ.kg}^{-1}$

**Remarque :**  $\text{PCS} \approx 1,1 \text{ PCI}$  pour les hydrocarbures.

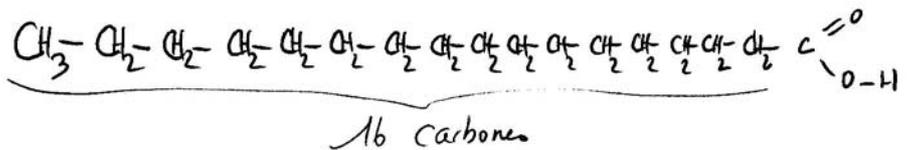
# chandelle

chandelle, mèche de fibres enchâssée dans un cylindre de cire ou de matériau gras et utilisée comme moyen d'éclairage. Les Romains se servaient de chandelles en cire d'abeille. Des chandelles de suif furent fabriquées en Europe jusqu'au Moyen Âge. Au XVIII<sup>e</sup> siècle, le spermaceti, ou blanc de baleine, fut utilisé pour la première fois dans la fabrication des bougies. Depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, les bougies ordinaires sont faites à partir de mélanges de cire de paraffine, d'acide stéarique (un acide gras solide) et de cire d'abeille. Les huiles végétales hydrogénées ainsi que d'autres cires sont également utilisées.

À l'origine, pour fabriquer des bougies, on trempait la mèche, en général en fibres de lin ou de coton, dans de la cire ou de la graisse fondue, puis on la retirait pour la laisser refroidir et se solidifier à l'air libre. La bougie était réalisée selon l'épaisseur voulue par trempages successifs. Les chandelles sont toujours fabriquées par trempage, mais la plupart des bougies utilisées aujourd'hui sont moulées à la machine.

Encyclopédie Microsoft © Encarta © 2002. © 1993-2001 Microsoft Corporation. Tous droits réservés.

Acide stéarique:



Cire d'abeilles: mélange d'esters, d'alcools et d'acides aliphatiques de masse molaire élevée.

Paraffine: composée essentiellement d'hydrocarbure saturés de masse molaire moléculaire élevée. Autrefois utilisée pour la fabrication des bougies, elle sert aujourd'hui au conditionnement de produits alimentaires.

## Combustion complète de l'acide stéarique



$$\begin{array}{r} 1 \\ 34 \\ 17 \\ \hline 51 \end{array}$$

$$51 \cdot 2 = 102$$

$$16 \times (C-C) + 1 \times (C=O) + 1 \times (C-O) + 1 \times (O-H) + 33 \times (C-H) + \frac{49}{2} (O=O)$$

$$- 34 (C=O)$$

$$- 34 (O-H)$$

$$\left[ 16 \times 344 + 33 \times 415 + 724 + 350 + 463 + \frac{49}{2} \cdot 498 \right] - 34 \times 804 - 34 \times 463 = -10141 \text{ kJ/mol}$$

$$32937 - 43078 = -10141 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{-10141}{17 \times 12 + 34 + 2 \times 16} = \frac{10141}{270} = \underline{\underline{37,6 \text{ MJ/kg}}}$$

$$P_i = 37,6 \text{ MJ/kg}$$