

Combustion des alcanes

On s'intéresse à la combustion des gaz utilisés couramment comme combustibles domestiques ; ce sont les premiers alcanes : méthane CH_4 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} . A température ambiante, la combustion d'un alcane gazeux $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ dans une quantité suffisante de dioxygène conduit à la formation de $\text{CO}_{2(g)}$ et de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Données (à 25 °C sous 1 bar) :

• **enthalpies standard de formation, notées $\Delta_f H^\circ$:**

$$\text{CO}_{2 \text{ gaz}} : -330 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \quad \text{H}_2\text{O}_{\text{ liq}} : -286 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \quad \text{C}_{\text{gaz}} : 719 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

• **enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_{\text{liais}} H^\circ$:**

$$\text{H-H} : 435 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \quad \text{C-C} : 360 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \quad \text{C-H} : 418 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

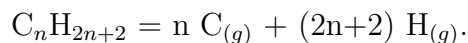
Masses molaires : $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ et $M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$

1. Quelle est la signification du signe d'une enthalpie de réaction ? Que signifie *standard* ? Que signifie *enthalpie standard de formation* ?

Solution: Le signe nous indique si la réaction est exothermique ou endothermique. Standard signifie que $P = P^\circ$.
L'enthalpie standard de formation correspond à la formation d'une mole d'un composé à partir des constituants dans leur état standard de référence.

2. On appelle réaction d'atomisation la réaction au cours de laquelle une molécule gazeuse est entièrement décomposée en ses atomes à l'état gazeux. Pour un alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, écrire l'équation-bilan de sa réaction d'atomisation, et exprimer littéralement l'enthalpie standard de réaction correspondante, notée $\Delta_{\text{at}} H^\circ$, en fonction de n et des données.

Solution: L'équation est :



Il faut casser $(n - 1)$ liaisons C-C et $(2n + 2)$ liaisons C-H. On a donc l'expression :

$$\Delta_{\text{at}} H^\circ = (n - 1) \cdot \Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{C} - \text{C}) + (2n + 2) \cdot \Delta_{\text{liais}} H^\circ(\text{C} - \text{H}).$$

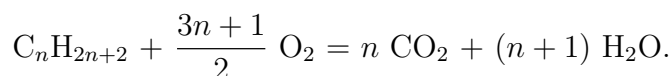
En remplaçant par les valeurs numériques, on obtient :

$$\Delta_{\text{at}} H^\circ = 476 + 1196.n.$$

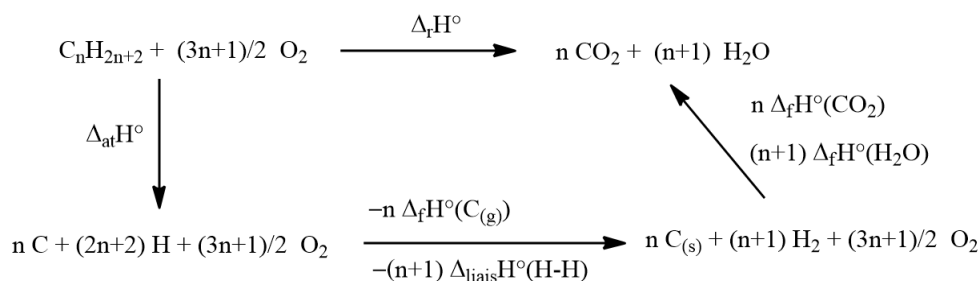
3. Ecrire l'équation-bilan de la combustion d'une mole d'alcane C_nH_{2n+2} .

A l'aide d'un cycle enthalpique utilisant la réaction d'atomisation et les données, exprimer numériquement son enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(298)$ en fonction de n , en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; on représentera clairement les étapes envisagées. On rappelle que l'état standard de référence du carbone à 298 K est le graphite (solide).

Solution: La réaction de combustion est :



On peut proposer le cycle suivant :



On a donc l'expression de l'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{at} H^\circ - n \cdot \Delta_f H^\circ(C) + n \cdot \Delta_f H^\circ(CO_2) + (n+1) \cdot \Delta_f H^\circ(H_2O).$$

En remplaçant par les valeurs des données et de la question précédente, on obtient :

$$\Delta_r H^\circ = -190 - 139 \cdot n \text{ (kJ/mol)}.$$

4. Lorsqu'on effectue la combustion de ξ moles d'alcane dans les conditions précédentes, comment s'exprime par rapport à $\Delta_r H^\circ(298)$ la quantité d'énergie libérée ?

Exprimer alors l'énergie $q(n)$ libérée par la combustion de 1 kg de C_nH_{2n+2} , en fonction de n , en $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Solution: La quantité d'énergie libérée s'écrit :

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ \cdot \xi.$$

L'énergie libérée par kilogramme d'alcane s'écrit :

$$q(n) = \frac{Q}{m}, \text{ avec } m = 1 \text{ kg.}$$

La masse d'alcane peut aussi s'écrire :

$$m = \xi.M = \xi.(n.M(C) + (2n + 2).M(H)) = \xi.(12.n + 2.n + 2) = \xi.(14.n + 2).$$

Finalement, l'énergie libérée s'écrit :

$$q(n) = \frac{Q}{m} = \frac{\Delta_r H^\circ \cdot \xi}{\xi.(14.n + 2)} = \frac{-190 - 139.n}{14.n + 2} \text{ (en kJ/g ou MJ/kg).}$$

5. Comparer $q(n)$ pour les trois alcanes présentés plus haut.

Solution: Les applications numériques donnent :

alcane	méthane	propane	butane
n	1	3	4
$q(n)$ (MJ/kg)	-20,6	-13,8	-12,3

Le méthane est donc l'alcane libérant le plus d'énergie massique.