

C2. Pouvoir calorifique des combustibles liquides

1 But de la manipulation

Déterminer le pouvoir calorifique d'un combustible par calorimétrie.

2 Bases théoriques

La plupart des sources d'énergie qui sont à la disposition de l'Homme sont de nature chimique. Ce sont des composés chimiques instables aux températures élevées. Lorsqu'on les chauffe, des réactions chimiques se produisent, en général l'oxydation. Le combustible ou ses composants se changeant en composés plus stables. Une variable thermodynamique permettant la description de ces processus est la fonction de Gibbs, définie par

$$G = U - TS + YX \quad (1)$$

où U est l'énergie interne du système, S son entropie et T la température. Y et X désignent un couple de variables conjuguées. Dans le cas particulier où le couple YX est le couple PV (pression et volume), la fonction de Gibbs correspondante est appelée "enthalpie libre" ou "énergie libre de Gibbs".

Dans le cas présent, il s'agit de réactions chimiques à pression extérieure constante, où il y a en général une variation simultanée de U , S et PV . Ces réactions peuvent évoluer spontanément tant que la fonction G peut diminuer. L'équilibre est atteint lorsque G est minimale. Selon la règle de Berthelot, la réaction qui se produit est celle qui dégage le maximum de chaleur Q . La quantité de chaleur libérée pendant la combustion d'une unité de masse de combustible est appelée **pouvoir calorifique du combustible**. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le pouvoir calorifique. L'une des plus simples est la méthode du calorimètre échangeur de chaleur.

2.1 Calorimétrie

Le dispositif expérimental comprend un calorimètre échangeur de chaleur, récipient conçu pour échanger de la chaleur entre deux fluides sans pertes. Lors d'une mesure, un liquide de référence,

en général de l'eau, de chaleur spécifique massique connue c^* traverse l'échangeur. Dans la cavité de l'échangeur, on place un brûleur contenant le combustible à étudier. L'énergie de combustion Q a pour effet d'augmenter l'énergie interne de l'échangeur de ΔU_1 et celle de l'eau qui traverse l'échangeur de ΔU_2 , ce qui élève la température de ceux-ci. En l'absence de travail, le premier principe de la thermodynamique permet d'écrire

$$Q = \Delta U_1 + \Delta U_2 \quad (2)$$

En régime stationnaire, caractérisé par un débit constant de l'eau traversant l'échangeur et par des températures constantes de l'eau T_0 et T_1 respectivement à l'entrée et à la sortie de l'échangeur, l'énergie interne de l'échangeur demeure constante. Donc, dans ce régime, $\Delta U_1 = 0$ et toute la chaleur de combustion est absorbée par l'augmentation de l'énergie interne de l'eau qui traverse l'échangeur.

Durant un intervalle de temps Δt , on a

$$\Delta U_2 = c^* D \Delta t (T_1 - T_0) = c^* \Delta M (T_1 - T_0) \quad (3)$$

où D désigne le débit de l'eau de réfrigération et $\Delta M = D \cdot \Delta t$ la quantité d'eau de réfrigération qui a traversé le calorimètre durant le temps Δt .

Connaissant c^* , ΔM et $\Delta T = (T_1 - T_0)$, on peut déterminer la chaleur Q libérée par la combustion, d'où l'on tire le pouvoir calorifique H , donné par

$$H = \frac{Q}{m} = \frac{c^* \Delta M \cdot \Delta T}{\Delta m} \quad (4)$$

où Δm désigne la masse du combustible brûlé durant Δt .

H est donc l'enthalpie massique de la réaction de combustion dans les conditions de température et de pression de l'expérience.

3 Montage expérimental

L'appareillage est composé des éléments suivants (voir Fig.1) :

- un calorimètre en 1
- un brûleur avec réservoir en 2
- une balance en 3.

L'eau de refroidissement passe dans le tube en 4 et entre dans le cylindre en 5. Le trop plein dans le cylindre stabilise le niveau d'eau à l'entrée et permet de régler le débit d'eau qui traverse

le calorimètre, moyennant l'ouverture convenable de la vanne en 6. L'eau superflue s'écoule par le tube en 7. Le réservoir du brûleur est partiellement rempli par le combustible liquide à étudier. Ce combustible est consommé dans le brûleur, qui est placé dans la cavité du calorimètre et qui transmet la chaleur libérée par la combustion au calorimètre et à l'eau qui le traverse. Les thermomètres, en 8 et 9, indiquent la température T_0 de l'eau à l'entrée du calorimètre et celle T_1 à sa sortie. La masse ΔM d'eau chauffée dans le calorimètre passe par la vanne en 10, permettant sa récolte dans une éprouvette graduée, en 15. Le brûleur rempli de combustible est fixé à l'un des fléaux d'une balance qui permet de déterminer la masse Δm du combustible brûlé. Les gaz produits pendant la combustion sont évacués par le tube en 12. La masse ΔM_c de l'eau de condensation doit être soigneusement récupérée par l'orifice en 13.

Connaissant les grandeurs ΔM , Δm , ΔM_c , T_0 et T_1 , on peut déterminer le pouvoir calorifique H du combustible en utilisant l'équation (5) ci-dessous, en soustrayant la chaleur libérée par la condensation d'une partie de la vapeur d'eau produite par la combustion (2^{ème} terme).

$$H = \frac{c^* \Delta M (T_1 - T_0)}{\Delta m} - \frac{\Delta M_c \cdot \ell_{\text{vap}}^*}{\Delta m} \quad (5)$$

Chaleur latente massique de vaporisation de l'eau : $\ell_{\text{vap}}^* = 40.6 \text{ kJ/mol} = 2257 \text{ kJ/kg}$



FIGURE 1 – Vue d'ensemble de calorimètre

4 Travaux à effectuer

Déterminer le pouvoir calorifique de deux combustibles donnés (gaz de camping butane/propane et éthanol). Calculer H et son écart type pour chacun des combustibles et comparer cette valeur au pouvoir calorifique estimé théoriquement (voir ci-dessous et Fig.1).

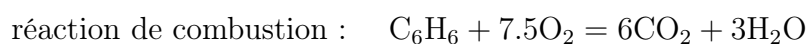
Mode opératoire :

1. Ouvrir avec précaution le robinet d'eau mural, en observant le niveau d'eau dans le cylindre en 5, L'eau excédante s'écoule par le tube en 7.
2. Orienter la vanne en 10 dans la position "15 minutes" par rapport à la verticale.
3. Ouvrir la vanne en 6 à une position donnée et attendre jusqu'au remplissage du calorimètre qui sera indiqué par l'eau montant dans le trop-plein en 11.
4. Après le remplissage du calorimètre, enfiler le brûleur allumé en 2 dans la cavité du calorimètre puis le poser sur le plateau de la balance en 3, de façon que la flamme demeure dans l'axe du calorimètre. La température T_1 de l'eau à la sortie du calorimètre augmente. Attendre quelques minutes que les températures à l'entrée et à la sortie se stabilisent.
5. Procéder simultanément aux mesures des grandeurs $\Delta M, \Delta m, \Delta M_c, T_0$ et T_1 .
 - a) Poser le vase en 15 sur le plateau de la balance en 14 et enregistrer la masse du vase vide M_0 .
 - b) Mettre la vanne (10) en position "45 minutes" par rapport à la verticale. L'eau chauffée est ainsi conduite dans le vase. Noter au même moment l'indication de la balance en 3 (m_0).
 - c) Après un certain temps, replacer la vanne en 10 dans la position "15 minutes". Enregistrer les indications des balances en 3 (m_1) et en 14 (M_1) et des thermosondes en 8 et 9.
 - d) Connaissant la masse du combustible brûlé ($m_1 - m_0$), la masse de l'eau chauffée ($M_1 - M_0$) et la masse d'eau de condensation ΔM_c , calculer le pouvoir calorifique en utilisant la formule (5).
6. Répéter le point 5. pour d'autres positions de la vanne en 6 et pour d'autres valeurs de $\Delta m = (m_1 - m_0)$.
7. Répéter les points 5. et 6. en utilisant le brûleur à éthanol en 16.

Estimation théorique du pouvoir calorifique :

Il est possible d'estimer théoriquement le pouvoir calorifique d'un combustible à partir des chaleurs de formation des composants de ce combustible et des chaleurs de formation des produits de combustion. La différence donne la chaleur de réaction, c'est-à-dire la chaleur produite par la combustion (Loi de Hess).

Exemple : pouvoir calorifique du benzène C_6H_6



Chaleurs de formation (cf. tables) :

49.1kJ/mol	pour C ₆ H ₆
-393.5kJ/mol	pour CO ₂
-241.8kJ/mol	pour H ₂ O
0	pour O ₂

La chaleur de la réaction vaut donc

$$Q = -\Delta H_r = -[6 \cdot (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (-241.8 \text{ kJ/mol}) - 49.1 \text{ kJ/mol}] = 3135.6 \text{ kJ/mol}$$

et comme la masse d'une mole de benzène vaut 78 g, le pouvoir calorifique du benzène est $H = 40.2 \text{ MJ/kg}$.