



Université 20 août 1955-Skikda

**Institut des Sciences  
et Techniques Appliquées**

# Risques incendie et explosion-ATEX



# Intervenante

**Hanane OMEIRI** (PhD en Sécurité Industrielle)

- **Fonction actuelle:** Enseignante à l'Institut des Sciences et Techniques Appliquées (ISTA) – Université du 20 Aout 1955, SKIKDA
- **E-mail professionnel:** [h.omeiri@univ-skikda.dz](mailto:h.omeiri@univ-skikda.dz)
- **E-mail personnel:** [hananeomeiri@yahoo.fr](mailto:hananeomeiri@yahoo.fr)

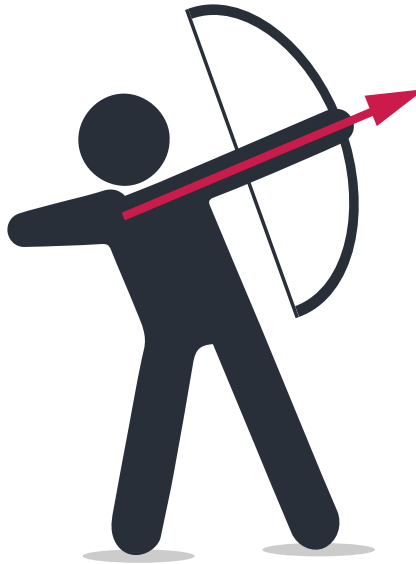


# Détails de la matière

- **Unité d'enseignement UEM 4** : Sécurité des installations et des équipements
- **Matière**: Risques incendie et explosion-ATEX
- **Crédits** : 3
- **Coefficient** : 3



# Objectifs globaux



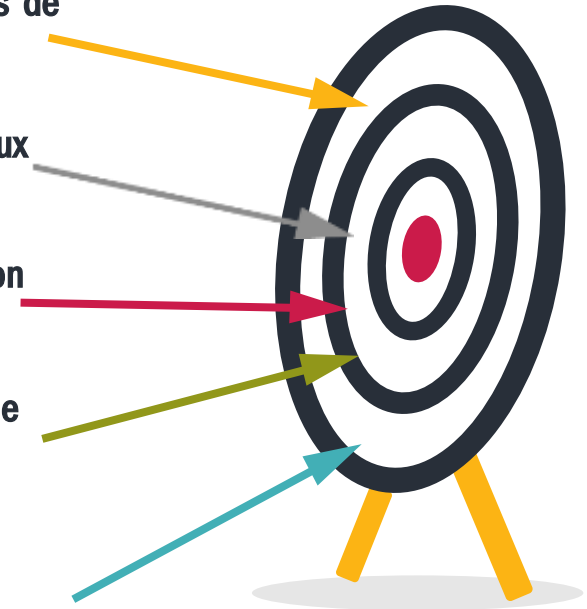
**01** Connaître les différents phénomènes de combustion.

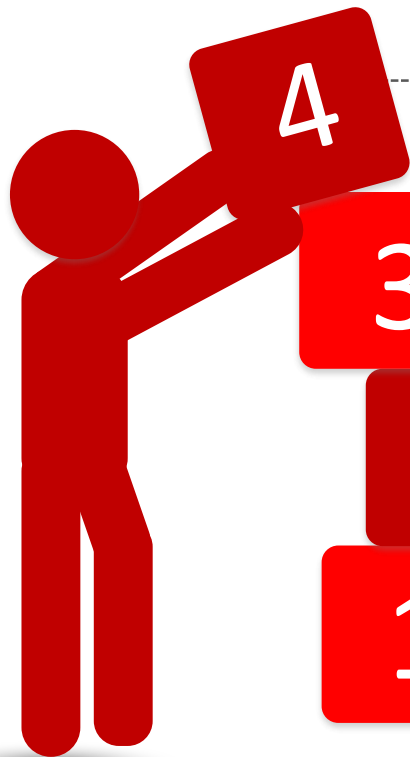
**02** Comprendre les différents types de feux

**03** Faire la différence entre la prévention et la protection

**04** Connaître les moyens et stratégie de la lutte contre les feux

**05** Maîtriser les incendies





**Prévention-Protection**



**Construction**



**Explosion**



**Incendie**

# 01

## Incendie

Feu et combustion

Inflammation

Paramètres de l'incendie

Conséquences de l'incendie

Propagation du feu

Phases de l'incendie

Courbe ISO



# Feu et combustion

## Qu'est-ce que le feu?

**Le feu** est une manifestation visible de la combinaison d'un corps combustible avec un corps comburant en présence d'une énergie d'activation.

Cette combinaison s'appelle la combustion.

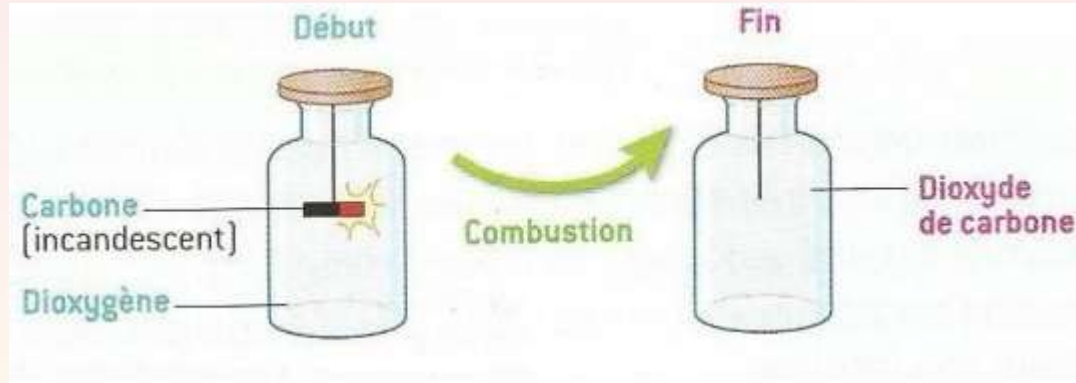
Combustible + comburant + énergie d'activation = Feu.



Cette combustion est caractérisée par une émission de chaleur accompagnée de fumées, de flammes ou des deux.

Dans l'ISO 13943 (norme internationale), le feu fait référence à un processus de combustion auto-entretenu pour produire des effets utiles et dont le développement est maîtrisé dans le temps comme dans l'espace.

# Feu et combustion



Lorsque le carbone brûle dans le dioxygène, le carbone et le dioxygène disparaissent et forment du dioxyde de carbone qui trouble l'eau de chaux (formation d'un précipité\* blanc)

\*précipité : solide qui se forme dans un liquide

# Feu et combustion

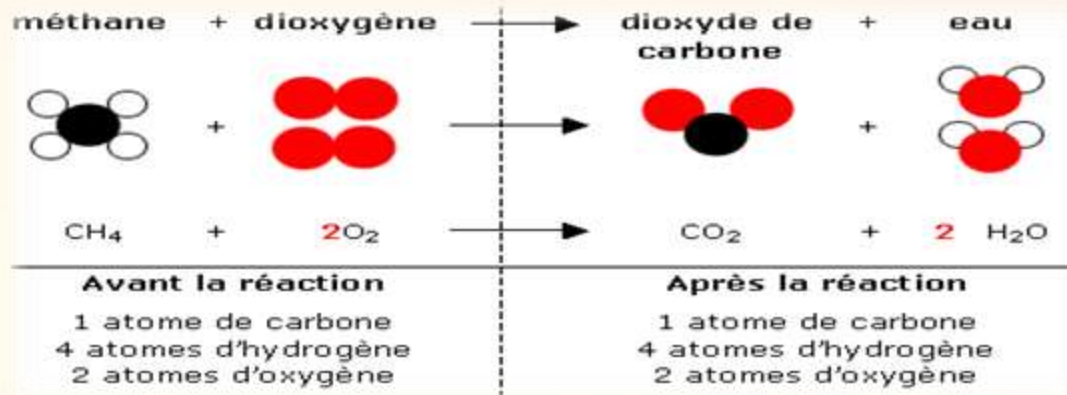
## C'est quoi la combustion?

**La combustion** : est une réaction **exothermique** qui résulte de la combinaison de deux corps sous l'effet d'une énergie d'activation.

La combustion est une réaction chimique induisant la présence de réactifs (le combustible et le comburant) et la nécessité d'un initiateur (apport d'énergie).

Des produits de combustions résultent de cette réaction qui dégage également de l'énergie sous forme de chaleur.

**Exothermique** : se dit d'une transformation qui dégage de la chaleur.



# Réactions chimiques de combustion

Réactions de combustion	Remarques	Quantité de chaleur dégagée KJ/mol
Carbone + oxygène → gaz carbonique $C + O_2 \rightarrow CO_2$	O <sub>2</sub> en quantité juste suffisante : mélange stœchiométrique	400
Carbone + oxygène → monoxyde de carbone $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	O <sub>2</sub> en défaut	
Hydrogène + oxygène → eau $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	mélange stœchiométrique	290
Méthane + oxygène → gaz carbonique + eau $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	mélange stœchiométrique	900
Ammoniac + oxygène → acide nitrique + eau $NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$	mélange stœchiométrique	
Soufre + oxygène → dioxyde de soufre $S + O_2 \rightarrow SO_2$	mélange stœchiométrique	

# Feu et combustion

Ces réactions se déroulent suivant des mécanismes complexes mettant en jeu des « radicaux libres ».

Ces radicaux:

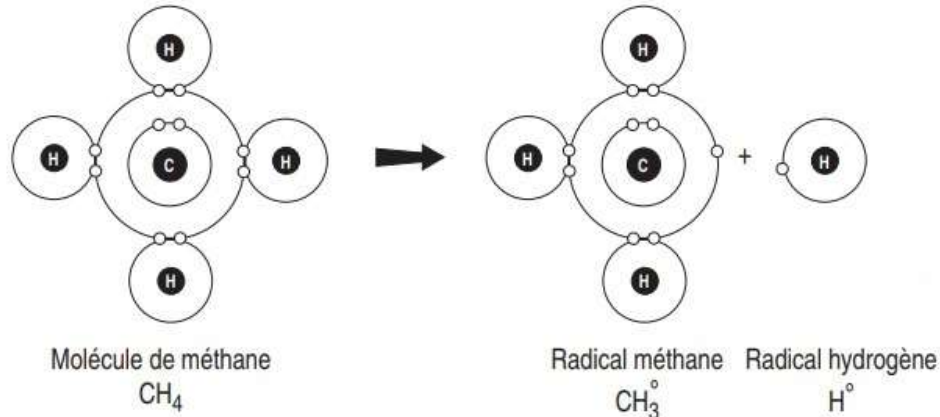
- Sont des atomes possédant un électron indépendant, ce qui leur confère une grande réactivité;
- Réagissent entre eux dans une succession d'étapes (initiation, propagation, ramification, extinction).

# Feu et combustion

## Les radicaux

Dans les réactions de combustion, certaines liaisons covalentes sont rompues de manière **symétrique**.

Chaque atome ou molécule est séparé et reprend les électrons qu'il avait mis en commun avec l'autre atome. Ces atomes ou molécules sont appelés **radicaux**. On les note avec un point **o** ou **•** pour représenter l'électron supplémentaire



# Feu et combustion

## Réactions radicalaires

Les réactions radicalaires de combustion se développent par **étapes successives**, par l'intermédiaire des **radicaux libres** ( $\text{H}^\circ$  ,  $\text{OH}^\circ$  ,  $\text{RH}^\circ$  ,  $\text{O}^\circ$  , ... ) :

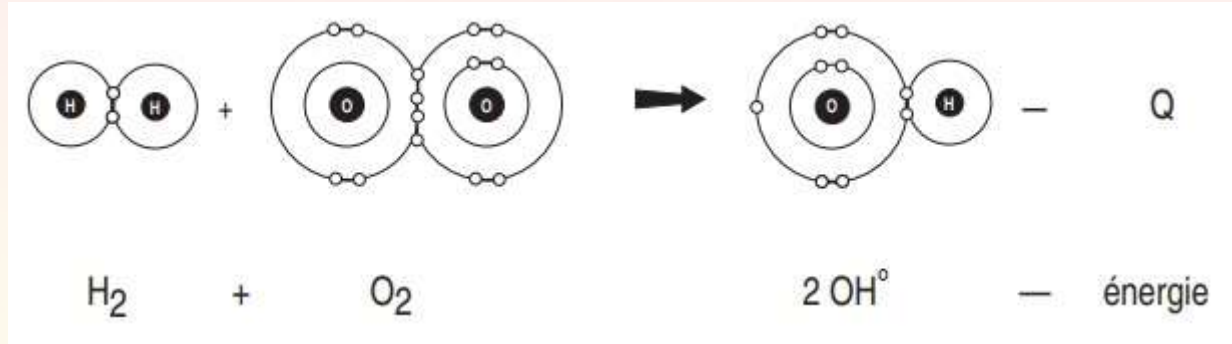
- réactions d'**initiation** de la combustion
- réactions de **propagation**
- réactions de **ramification**
- réactions d'**extinction** de la combustion

Les réactions de combustion de l'hydrogène et du méthane, décrites ci-après, permettent de mieux comprendre le mécanisme des réactions radicalaires.

# Feu et combustion

Exemples de réactions de combustion : combustion de l'hydrogène avec l'oxygène

## 1. réaction d'initiation

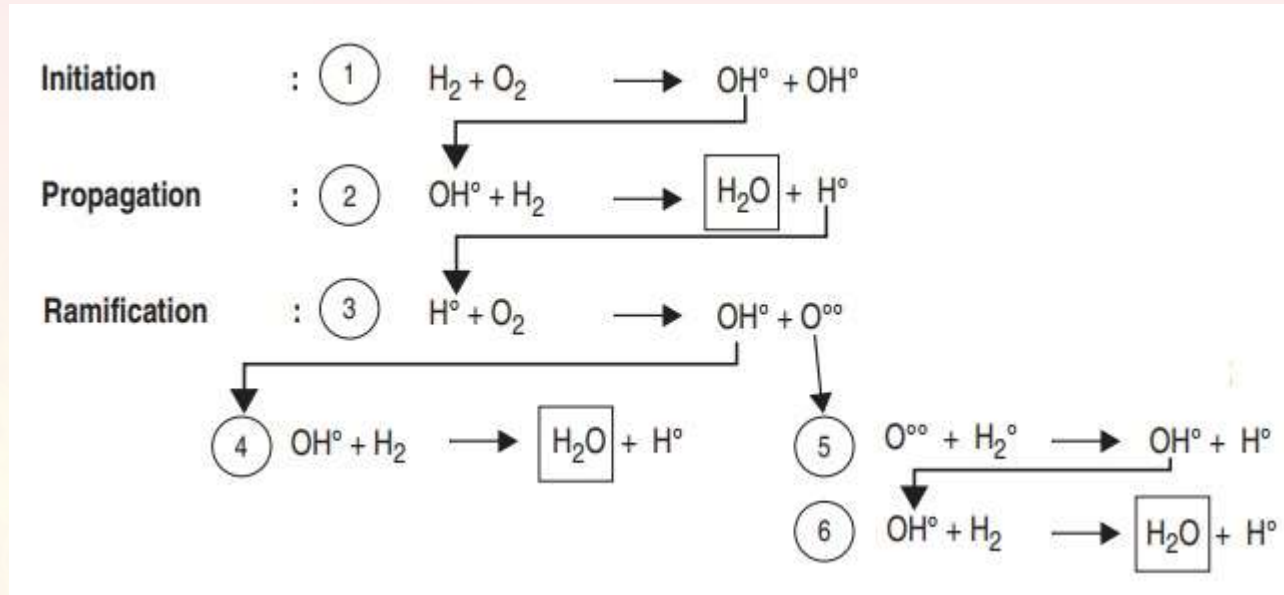


**Cette réaction est endothermique**, elle **absorbe l'énergie nécessaire** pour transformer **1 molécule** d'hydrogène et **1 molécule** d'oxygène en **2 radicaux libres**  $\text{OH}^\circ$ .

Ces radicaux libres réagissent **ensuite** avec l'hydrogène et l'oxygène.

# Feu et combustion

## 2. Schéma réactionnel

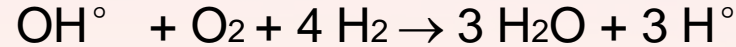


La réaction ② produit 2 chaînes de réactions parallèles :

- chaîne 2/3/4
- chaîne 2/3/5/6

# Feu et combustion

Le bilan des réactions 2/3/4/5/6 peut s'écrire :



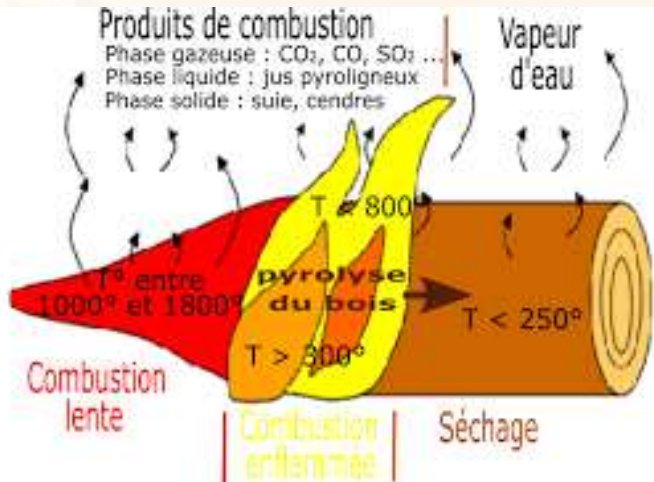
Ainsi chaque cycle où apparaît un radical libre  $\text{OH}^\circ$  (initié par la source d'énergie) conduit à la production de 3 molécules d'eau et de 3 radicaux libres  $\text{H}^\circ$ . La réaction de combustion de l'hydrogène est donc appelée **réaction en chaîne ramifiée**.

Les radicaux libres  $\text{H}^\circ$  vont ensuite réagir avec les molécules d'oxygène voisines et la combustion peut se développer de proche en proche. **Seule la réaction ① est endothermique et nécessite donc une source d'énergie ou source d'inflammation pour se produire.**

**Les réactions de propagation et de ramification ② ③ ④ ⑤ ⑥ sont exothermiques.**

# Feu et combustion

**Un incendie** : c'est un feu violent qui échappe au contrôle et à la maîtrise de l'homme dans l'espace et le temps.



**Pyrolyse** : processus de dégradation irréversible de matières sous l'effet de la chaleur.

# Feu et combustion

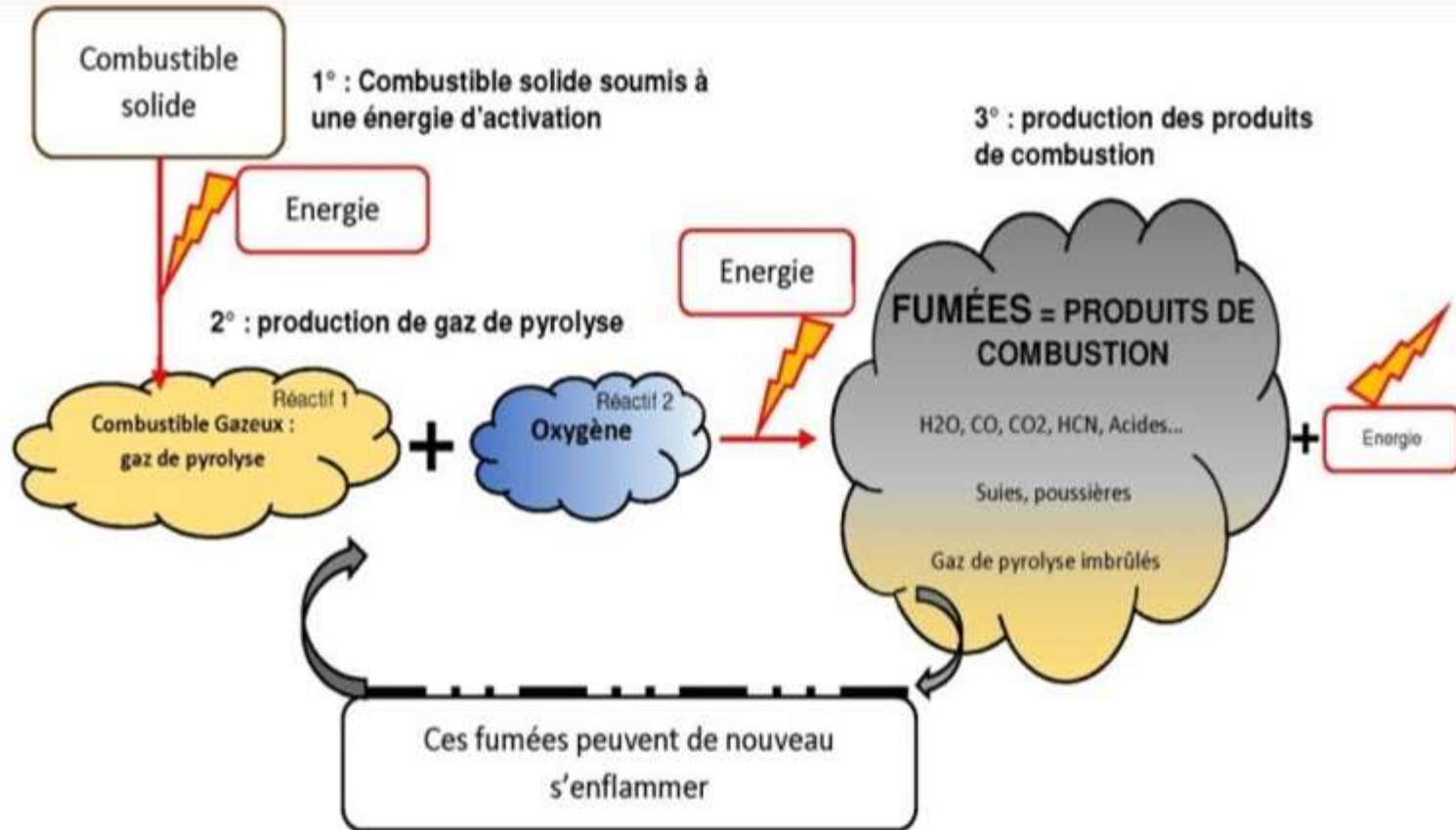
## Les produits de combustion :

Tout d'abord, soumis à une énergie, la température de surface du combustible solide ou liquide va augmenter et émettre des gaz inflammables, appelés gaz de pyrolyse.

Ensuite, ces gaz de pyrolyse (réactif 1), libérés en quantité suffisante et mélangés au comburant (réactif 2) s'enflamment sous l'action d'une énergie d'activation suffisante. Ce processus émet des « Produits de Combustion », plus communément appelés « FUMÉES ». Dans certaines conditions, ces produits de combustion ont la capacité de s'enflammer de nouveau (gaz de pyrolyse imbrûlés) et de dégager de l'énergie, ce qui représente un risque réel pour le sapeur-pompier.

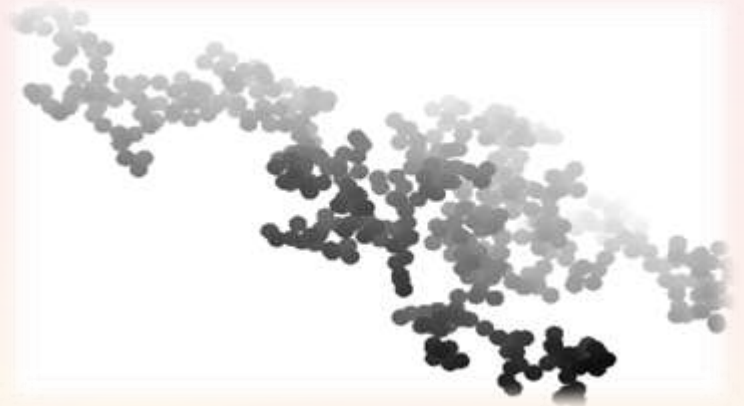
Dans la plupart des cas, la flamme est maintenue en surface si les gaz combustibles dégagés par la matière sont en quantité suffisante, si l'apport en air est suffisant et si les conditions thermiques sont adéquates.

# Feu et combustion



# Feu et combustion

**Suies** : particules **charbonneuses** finement divisées, produites et/ou déposées au cours de la combustion de **matériaux organiques**.



**Fumées** : particules visibles solides et/ou liquides, en suspension dans les gaz résultant d'une combustion et/ou d'une pyrolyse. Le plus souvent, les fumées d'incendie comportent des particules de **carbone imbrûlé** entraînées par les courants de tirage.

# Feu et combustion

La combustion, et donc le feu, ne peut se produire que lors de la réunion des trois éléments qui sont le combustible, le comburant et une source d'énergie (chaleur, surpression, ...).

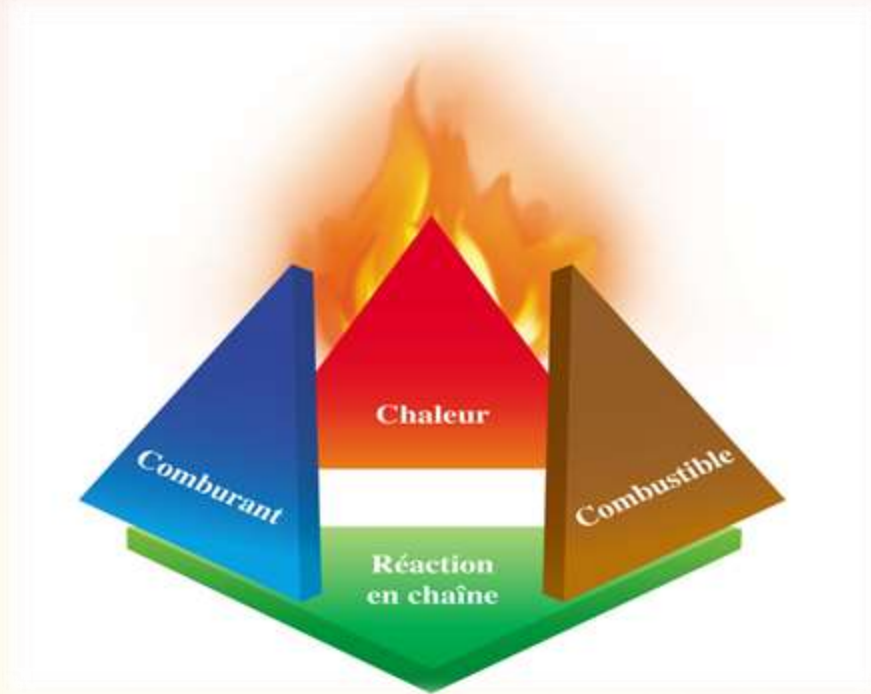
Ce principe est souvent représenté sous la forme du « **triangle de feu** ».



# Feu et combustion

Une fois réunis, ces éléments peuvent amorcer une série complexe de réactions chimiques appelées souvent: **la réaction en chaîne**.

La combinaison de ces quatre éléments est appelée : **tétraèdre du feu**.



# Feu et combustion



## Triangle de feu

### Combustible

tous les corps susceptibles de s'unir avec l'oxygène sont dits « combustibles ». De nombreux corps ont cette propriété mais tous ne brûlent pas si facilement et aussi vite les uns que les autres ; cela tient à leur nature, à leur état de division. Généralement, les solides et les liquides ne brûlent pas en l'état; ce sont les gaz et vapeurs qu'ils émettent qui brûlent.

### Comburant

En pratique, il n'existe qu'un seul comburant : c'est l'oxygène; mais cet oxygène peut se trouver soit à l'état pur, soit en mélange avec d'autres gaz, soit provenir de la décomposition de certains produits chimiques. Dans la plus grande partie des cas, l'oxygène qui alimente une combustion se trouve dans l'air en mélange avec de l'azote et d'autres gaz rares.

### Source d' énergie

Un apport d' énergie, dite « énergie d' activation », est nécessaire pour « démarrer » ce phénomène, qui s' entretiendra de lui-même par la suite, en raison de la quantité de chaleur (très supérieure à l' énergie d' activation nécessaire) que dégage cette réaction exo- thermique.

# Feu et combustion

**Combustible**  
(gaz, liquides, solides)

**Organique**  
(avec carbone)

- presque toujours l'hydrogène (H)
- souvent l'oxygène (O)
- parfois l'azote (N)
- autres atomes...

**Inorganique**  
(sans carbone)

- métaux: sodium(Na), fer (Fe), magnésium (Mg)...
- non métaux: soufre (S), phosphore (P)
- composés: oxydes, halogénés, phosphorés, azotés

# Feu et combustion

1. Presque tous les matériaux sont **combustibles** selon la température à laquelle ils sont soumis.
2. Certains matériaux sont **incombustibles** par nature : **le plâtre, la pierre, la brique** etc.
3. **L'oxygène n'est pas le seul comburant existant** ; de nombreux autres corps chimiques possèdent des propriétés comburantes citons par exemple **l'ozone, les halogènes** tel que **le chlore, le brome** ou encore **l'iode, l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)** etc. lorsqu'ils sont stockés, ces corps font l'objet d'un étiquetage normalisé correspondant à leur forme liquide solide ou gazeuse.
4. **La source d'énergie peut être :**
  - ✓ Naturelle (soleil) ;
  - ✓ Electrique (statique ou dynamique) ;
  - ✓ Mécanique (frottement) ;
  - ✓ Biologique (fermentation) ;
  - ✓ Chimique (oxydation) ;
  - ✓ Thermique (flammèches).

# Principe d'extinction incendie

Pour éteindre le feu , il faut supprimer 1 des 3 éléments :

## 1) Suppression du combustible (ISOLEMENT)

- Fermer l'arrivée du gaz.
- Éloigner le bidon d'essence ou les ballots de paille.



# Principe d'extinction incendie

## 2) Suppression du comburant (ETOUFFEMENT)

- Étouffer le feu avec le sable
- Taper sur les flammes avec une couverture



# Principe d'extinction incendie

- 3) Suppression de la source de chaleur (REFROIDISSEMENT)  
- Refroidir en arrosant avec de l'eau



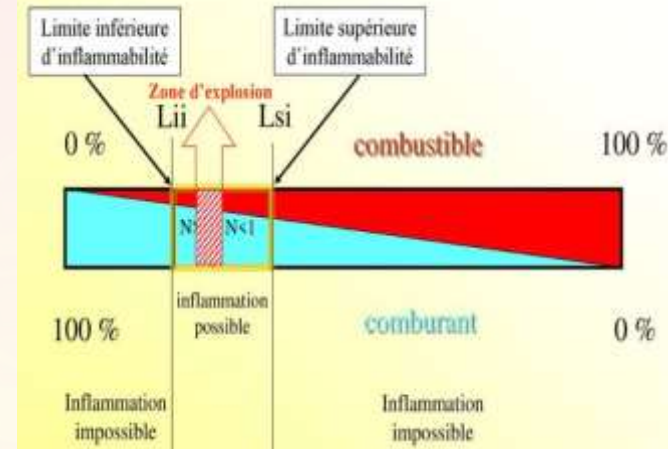
# Classes de feu

CLASSE	DESCRIPTION
A	<p>Ce sont des feux dit "<b>secs</b>" qui concernent des matériaux solides à base de <b>matières organiques</b> tels que le <b>bois</b>, le <b>coton</b>, le <b>papier</b>, l'<b>herbe</b>, le <b>plastique</b>, etc...</p> <p>La combustion de ces matériaux peut présenter deux aspects :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>_ la combustion vive avec flammes ;</li><li>_ la combustion lente sans flammes, mais avec braises incandescentes (feu couvant)</li></ul>
B	<p>Ce sont des feux dits "<b>gras</b>" ou de liquides inflammables. Ils concernent les <b>hydrocarbures</b>, les <b>graisses</b>, les <b>peintures</b>, les <b>verniss</b>, les <b>goudrons</b>, les <b>alcools</b>, les <b>solvants divers</b>, etc...</p> <p>Ce sont les vapeurs émises à une certaine température par le liquide (température d'ébullition) qui, mélangées à l'air, brûlent. Ces feux sont généralement <b>impossibles à éteindre à l'eau ordinaire</b>.</p> <p>L'extinction est assurée par l'effet d'<b>étouffement</b> (isolement de la matière en ignition de l'oxygène de l'air).</p>
C	<p>Ce sont des feux de <b>gaz</b> tels que <b>butane</b>, <b>propane</b>, <b>méthane</b>, <b>acétylène</b>...</p>
D	<p>Ce sont des feux de <b>métaux</b>, feux de <b>magnésium</b>, de <b>sodium</b>, de <b>potassium</b>,...</p> <p>Ces feux sont très dangereux et difficiles à éteindre. Certains métaux réagissent très vivement au contact de l'eau.</p>

# Inflammation-GAZ

## 1. Gaz

- ✓ Pour que s'effectue la combustion d'un gaz, il faut que le mélange gaz combustible/gaz comburant soit dans des proportions adéquates.
- ✓ Dans le cas du mélange gaz combustible/air, il faut que la concentration de gaz dans le mélange soit comprise entre deux limites que l'on appelle limites d'inflammabilité qui sont :
  - la limite inférieure d'inflammabilité (LII) ;
  - la limite supérieure d'inflammabilité (LSI).
- ✓ Lorsque la combustion présente les caractères de l'explosion, on parlera de limites inférieures et supérieures d'explosivité (LIE et LSE).



# Inflammation-GAZ

Ces valeurs limites sont exprimées en **pourcentages volumiques**.

Gaz	Limites d'inflammabilité	
	Inférieure (%)	Supérieure (%)
Butane	1,9	8,5
Propane	2,2	9,5
Essence (vapeur)	1,4	7,6
Éthanol (vapeur)	3,3	19
Éther (vapeur)	1,9	36

**Remarque:** Le butane a une plage d'inflammabilité de 1.9% à 8.5%, tandis que le propane a une plage d'inflammabilité de 2.2% à 9.5%. En comparaison, le **butane** est donc **légèrement plus inflammable** que le **propane** en termes de plage d'explosivité. Le butane jouit d'une **puissance de chauffe** plus importante que le propane : 32 kWh. m-3 contre 25 kWh. m-3. On dit aussi qu'il est plus **calorifère**.

# Inflammation-GAZ

- ✓ Lorsque le mélange est compris entre les limites d'inflammabilité, la source d'énergie d'activation devra être en mesure de porter le mélange à une température minimale appelée température d'auto-inflammation.
- ✓ Une élévation de température peut amener le mélange combustible à sa température d'auto-inflammation. Le produit s'enflamme alors spontanément en présence d'air, sans présence de flamme ni d'étincelle.

Important

Gaz	Température d'auto-inflammation (°C)
Butane	405
Essence	450
Gazole	270
Éthanol	365
Éther	160

# Inflammation-LIQUIDES

## 2. Liquides

Un **liquide inflammable** est, en fait, un liquide dont les **vapeurs**, dans certaines conditions, sont **inflammables**.

En atmosphère **normale**, si la vapeur émise par un liquide constitue un **mélange trop riche** (concentration supérieure à la limite supérieure d'inflammabilité), la flamme se **décollera** de la nappe de liquide et le mélange pourra **recupérer l'air** susceptible d'abaisser la concentration pour ramener le mélange entre les limites d'inflammabilité.

Pour qu'un **liquide** soit considéré comme **inflammable**, il suffit donc que les valeurs limites soient à une concentration supérieure à la limite inférieure d'inflammabilité.

Pour chaque liquide, cette condition correspond à une certaine température que l'on appelle **point d'éclair**, les vapeurs peuvent être enflammées par une source d'énergie.

# Inflammation-LIQUIDES



La température de **point d'éclair** est la **température minimale** à laquelle un **combustible liquide** émet assez de **vapeurs** pour permettre une **courte inflammation** en **présence d'une flamme**. Les vapeurs s'enflamment et s'éteignent aussitôt.

# Inflammation-LIQUIDES

Lorsque la température d'un liquide est à peine supérieure au point d'éclair, la source d'inflammation ne pourra provoquer qu'un allumage fugitif (éclair ou flash). Pour que la flamme subsiste, il faut que la température dépasse de quelques degrés la valeur du point éclair.

Produits	Point d'éclair (°C)
Essence	- 40
Kérosène	+ 40
Gazole	+ 70
Acétone	- 18
Éthanol	+ 13
Éther	- 45

# Inflammation-SOLIDES

## 3. Solides

La combustion des solides ne répond pas à des lois aussi précises que celles des gaz ou des liquides. Les matériaux tels que le bois et autres matériaux cellulosiques émettent des gaz inflammables. Pour les matériaux de synthèse, on peut repérer une température de décomposition à partir de laquelle il y a production de gaz inflammables; on voit alors une similitude avec la notion de point d'éclair des liquides. Certains matériaux brûlent en formant des braises : il s'agit d'un mode de combustion particulier qui se produit lentement et directement depuis l'état solide : les braises peuvent se consumer très lentement, sans gros apport d'oxygène ; cela donne lieu à des feux couvants qui posent souvent de gros problèmes d'extinction.



# Inflammation-SOLIDES

Qu'est-ce qu'un feu  
couvant ?



# Inflammation-SOLIDES



Un feu couvant est un **processus de combustion lente, sans flamme ni émission de lumière**. Les principaux risques de cette combustion « **invisible** » proviennent du fait qu'elle peut être facilement déclenchée par des sources de chaleur trop faibles pour allumer des flammes.

# Inflammation-SOLIDES

L'état de division du solide a une très grande influence sur le déroulement de la combustion d'un même matériau. Plus la surface de contact entre le matériau et l'air est importante, plus vive sera la réaction de la combustion, pouvant aller, dans le cas de poussières, jusqu'au phénomène de déflagration: c'est le cas de poussières très dangereuses comme la sciure de bois, la farine, le sucre, le charbon, etc.



Solides	Températures d'inflammation (°C)
Bois	De 280 à 340
Charbon	250
Charbon de bois	De 250 à 350
Coton	450
Papier journal	185
Papier à lettre	360
Polyéthylène	350
Polystyrène	490
Polyamide	425
Mousse polyuréthane	330

# EXPLOSIONS

## DEFLAGRATION

- Slower than the speed of sound
- Usually confined
- Involves low explosives

## DETONATION

- Faster than the speed of sound
- Not typically confined
- Involves high explosives
- Louder

# Paramètres de l'incendie

Le principal effet de l'incendie est évidemment de **dégager de la chaleur** ; la quantité de chaleur dégagée est fonction de trois paramètres :

- le **pouvoir calorifique** ;
- le **potentiel calorifique** ;
- le **débit calorifique**.



# Pouvoir calorifique

Le **pouvoir calorifique** d'un combustible est la **quantité de chaleur dégagée** par la combustion **complète** de **1 kg** de ce combustible s'il est **solide ou liquide**, de **1 m<sup>3</sup>** s'il est gazeux.

Le pouvoir calorifique du bois est de 17 MJ/kg (soit 4 000 kcal/kg).

Combustible	Etat physique	PCI [MJ/kg]
Tourbe	Solide	13
Bois	Solide	15,3
Lignite	Solide	25
Anthracite	Solide	34
Ethanol	Liquide	26,9
Fioul domestique	Liquide	42
Diesel	Liquide	42,6
Essence	Liquide	42,7
Butane	Gazeux	45,8
Propane	Gazeux	46,4
Méthane	Gazeux	50
Dihydrogène	Gazeux	121

# Exercice

La combustion complète d'un volume  $V = 780 \text{ mL}$  de butane libère une énergie  $E = 92.1 \text{ kJ}$ . La masse volumique du butane est  $\rho = 2.48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Calculer la masse de butane mise en jeu.
- En déduire le pouvoir calorifique du butane.

## Solution

a. Calcul de la masse de butane :

$$m = \rho \times V = 2.48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 780 \text{ mL} = 2.48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.780 \text{ L} = 1.93 \text{ g}$$

b. Calcul du pouvoir calorifique:

$$\text{PC} = \frac{E}{m} = \frac{92.1 \text{ KJ}}{1.93 \text{ g}} = \frac{92.1 \text{ KJ}}{1.93 \times 10^{-3} \text{ Kg}} = 47.7 \times 10^3 \text{ KJ} / \text{Kg} = 47.7 \text{ MJ} / \text{kg}$$

# Potentiel calorifique

Le **potentiel calorifique** (ou **charge calorifique**) d'un **local** est la **quantité de chaleur totale** susceptible de se **dégager** par la combustion de **l'ensemble des éléments combustibles** se trouvant dans ce local, ramenée à **l'unité de surface**.



Bâtiment ou activité	Potentiel calorifique (en MJ/m <sup>2</sup> )
Logement	780
Hôpital	230
Hôtel	310
Bibliothèque	1 500
Bureau	420
École	285
Centre commercial	600
Théâtre	300

Le **potentiel calorifique** s'exprime donc en **MJ/m<sup>2</sup>**. On ramène parfois cette mesure à l'équivalent de la **quantité de chaleur dégagée par 1 kg de bois** et on exprime alors le **potentiel calorifique en kg de bois/m<sup>2</sup>**.

# Débit calorifique

C'est la quantité de calories produite par unité de temps par la quantité de masse d'une matière combustible. Le débit calorifique est l'élément essentiel caractérisant l'élévation de température.

Il dépend de différents facteurs qui permettent d'analyser le risque d'incendie :

- l'alimentation en comburant du combustible (ventilation des locaux) ;
- l'état de division des matériaux combustibles ;
- le mode de rangement des combustibles.

# Effets du feu- Gaz de combustion

## 1. Effets sur l'homme



- ❑ dégagement de température avec risque de brûlure interne,
- ❑ opacité( le manque de visibilité) gênant l'évacuation,
- ❑ asphyxie (la concentration d'oxygène diminuant lors d'un incendie),
- ❑ toxicité.

**Les principaux gaz susceptibles de se dégager sont :**

**CO:** oxyde de carbone très toxique, mortel à 0,3 % dans l'air ; provoque des réactions irréversibles sur le sang. Sa formation est particulièrement importante dans les feux couvants, par manque d'oxygène.



incolore



inodore



sans saveur



# Effets du feu- Gaz de combustion

**CO<sub>2</sub>**: dioxyde de carbone (ou gaz carbonique) n'est pas toxique, mais n'entretient pas la vie.

**HCl** : gaz chlorhydrique toxique produit par la combustion des PVC (polychlorures de vinyle). Il est irritant et donc détecté rapidement par l'odorat. Très soluble dans l'eau, il pollue les eaux d'extinction.

**HCN** : gaz cyanhydrique produit par la combustion des matériaux azotés (laine, soie, polyamide, butadiène, polyuréthane, etc.). Émis à partir de 250 ° C, il est très toxique et dangereux en début d'incendie. Hydrosoluble, il est entraîné par l'eau sous forme d'acide cyanhydrique dilué.

**NOx** : divers gaz formés par la combustion des composés azotés :

- **NO** monoxyde d'azote, le plus toxique,
- **NO<sub>2</sub>** peroxyde d'azote (vapeurs rousses).

# Effets du feu- Fumées

Les **fumées** sont constituées de **gaz de combustion** et sont chargées de **particules solides de produits imbrûlés**. Elles présentent donc tous les dangers des gaz de combustion mais sont opaques du fait de la présence de particules solides.

Les fumées comportent souvent des **gaz imbrûlés, portés à température élevée**. Ce mélange est souvent à l'origine de la **propagation du feu**.

Les fumées dégagées par l'incendie ont par ailleurs pour effet de **gêner** et même souvent d'**empêcher** toute **intervention des secours**.



## 2. Effets financiers



- Fermeture plus ou moins longue de l'entreprise et le personnel se retrouve au chômage.
- Perte de données informatiques n'ayant pas été copiées;
- Destruction des stocks et des outils de production;

## 3. Effets sur l'environnement

- pollution de l'air par les gaz de combustion
- pollution des sols, de l'eau par les produits extincteurs et les eaux de ruissellement;
- pollution visuelle (dégradation du paysage);
- production de déchets.



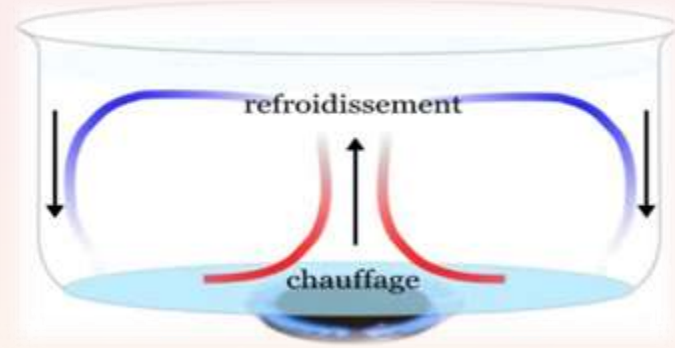
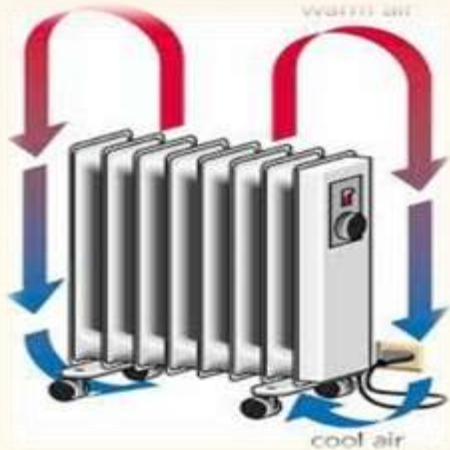
# Propagation du feu



# Propagation du feu - Convection

C'est le transport de la chaleur par le **mouvement ascendant d'un fluide** (air, eau, huile, etc.).

Puis lorsqu'ils se refroidissent, les fluides redescendent. **Exemple** : dans une casserole d'eau on peut voir le mouvement ascendant et descendant de l'eau.

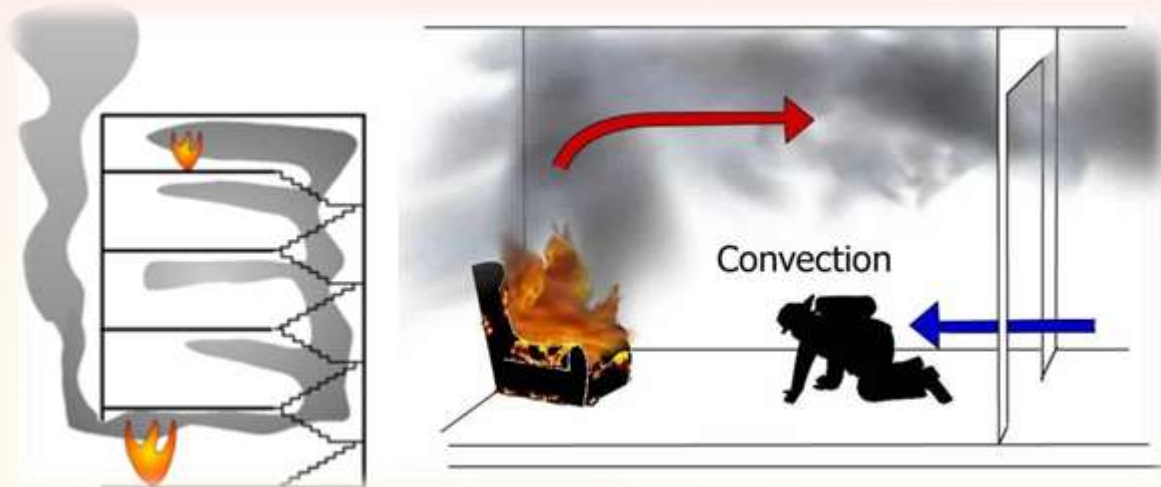


Un **chauffage** électrique de type convecteur ou à bain d'huile chauffe une pièce par ce phénomène de **mouvement ascendant et descendant de l'air** (souvent marqué au-dessus de l'appareil par des **traces noires**. Ces dernières sont causées par le mouvement **ascendant** de **l'air réchauffé** par le convecteur).

# Propagation du feu - Convection

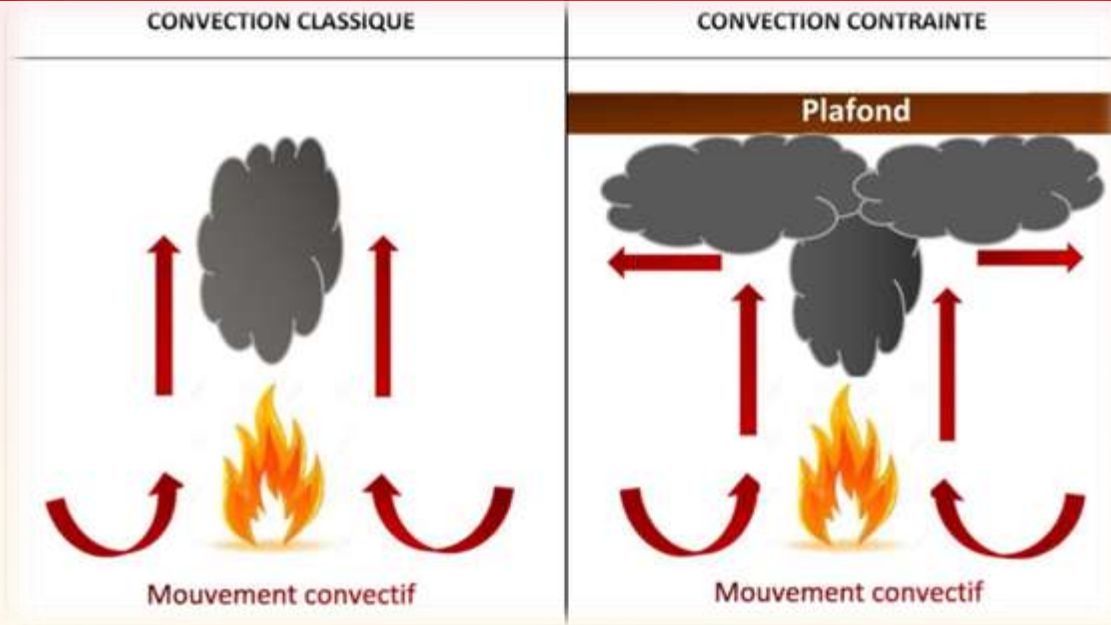
Dans un incendie, ce phénomène concerne les fumées et gaz chauds issus de la combustion.

La circulation des gaz chauds se fera donc vers les points hauts disponibles.



Lors d'un feu de cave ou d'appartement, il n'est pas rare qu'un feu se propage à un ou plusieurs niveaux supérieurs (appartement, combles, etc.).

# Propagation du feu - Convection

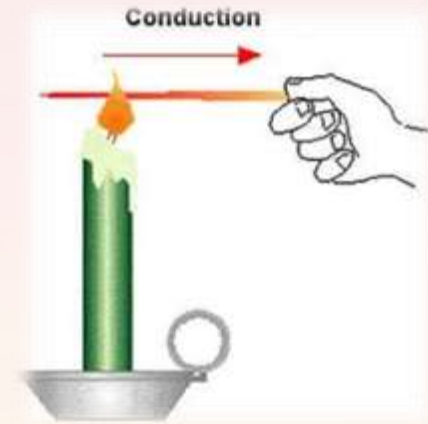


# Propagation du feu - Conduction

C'est le transfert de chaleur **au sein d'un même matériau** ou **à travers plusieurs matériaux en contact**.

Elle tend à **uniformiser la température**.

Ainsi, un objet chauffé en un point va subir un transfert de chaleur afin d'uniformiser sa température.



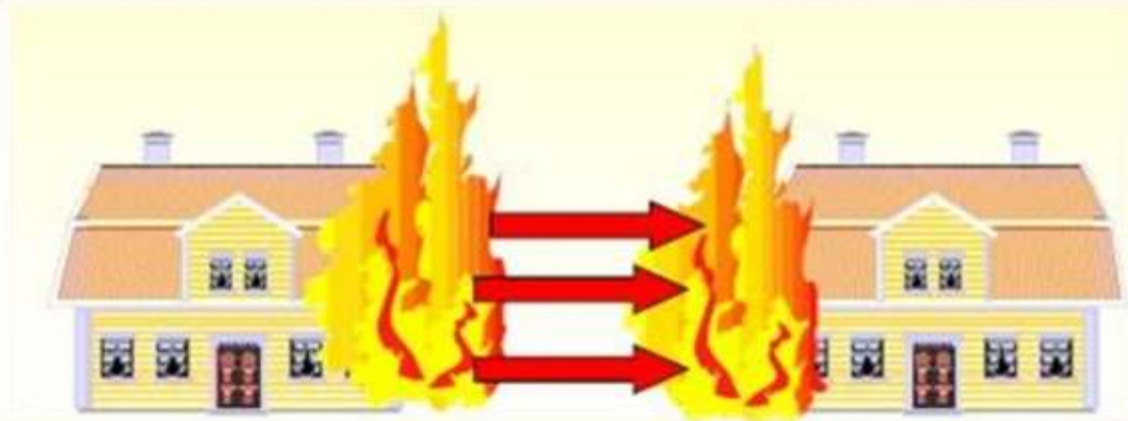
Propagation au travers d'un mur



Propagation par un tuyau

# Propagation du feu - Rayonnement

C'est un transfert de la chaleur en ligne droite par radiations (rayonnement) sans contact. On estime que l'énergie évacuée sous forme de rayonnement devient importante à partir de  $600^{\circ}\text{C}$ . On parle aussi de transfert par onde électromagnétique.



# Propagation du feu - Rayonnement

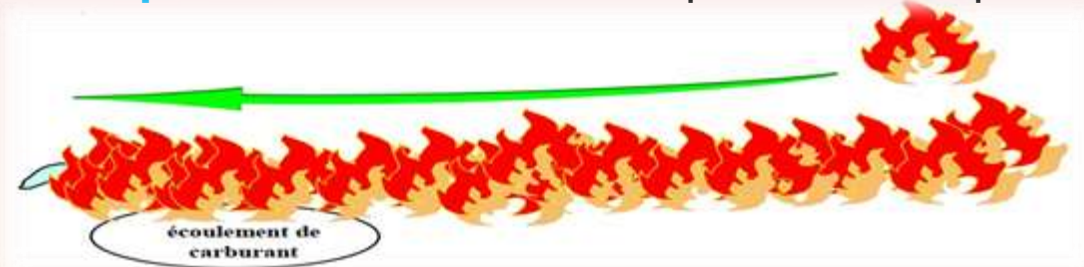
Le rayonnement se fait toujours en **ligne droite** et dans **toutes les directions**. Exemples :

- ✓ Lorsqu'on dit qu'il fait **plus chaud au soleil qu'à l'ombre**.
- ✓ Lorsqu'on se trouve en **face d'une cheminée ou d'un feu**, il fait **plus chaud que lorsqu'on se met derrière un obstacle** (mur, mobilier, etc.)

# Propagation du feu - Projection

C'est un **déplacement de substances en combustion** :

**Par liquides** : écoulement de liquide en feu épandage.



**Par solides** : propagation par transport de particules incandescentes (escarbilles, flammèches, gouttelettes enflammées, etc.), transportées par le vent ou projetées par une explosion, etc.



**Par les gaz** : la nappe de gaz peut se déplacer et se renflammer à distance du foyer.

# Phases d'incendie

Dans le déroulement d'un incendie, on peut distinguer **cinq phases** qui se déroulent **successivement**. La courbe représente le développement d'un incendie en considérant qu'il était suffisamment alimenté en **comburant**, en **combustible** et en **énergie**.

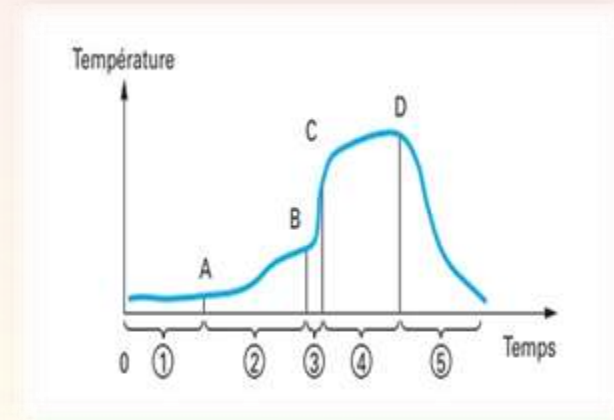
**Phase 1 : feu couvant** ; après allumage par un point chaud (cigarette, allumette, court-circuit, soudure...), il y a début de combustion avec formation de fumées (**OA**).

**Phase 2 : combustion** ; apparition de flammes avec dégagement de gaz chauds et incomplètement brûlés (**AB**).

**Phase 3 : embrasement généralisé** ou « **flash over** » ; les gaz chauds (combustibles) et les particules imbrûlées des fumées portés à température d'auto-inflammation provoquent l'embrasement (**BC**).

**Phase 4 : développement de l'incendie** ; cette phase dépend de l'aliment du feu en combustible et en comburant (**CD**).

**Phase 5 : décroissance** ; soit du fait de l'intervention, soit du fait de la disparition du combustible.

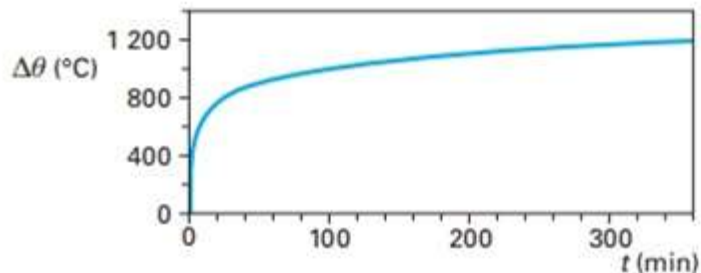


# Courbe ISO

L'incendie étant un phénomène comportant de nombreux aléas, il s'est révélé indispensable, pour pouvoir effectuer la comparaison du comportement au feu des éléments de construction, de déterminer un programme de référence en fonction du temps. Ce programme est celui précisé par la courbe ISO dite « courbe température-temps » dans la phase déclarée de l'incendie dont la formule est :

$$\Delta\theta = 345 \lg (8 t + 1)$$

avec  $\Delta\theta$  (° C) élévation de température,  
t (min) temps mesuré à partir du début de l'incendie.



# Aspect thermodynamique de la combustion

## Réactions chimiques

Réactifs  $\leftrightarrow$  Produits

La quantité de chaleur échangée au cours de la réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final (fonction d'état).

- Réactions exothermiques = dégagement de chaleur.
- Réactions endothermique = absorption de chaleur.

## Réactions à volume constant

1<sup>er</sup> principe système fermé  $\rightarrow W_p + Q_v = \Delta U$

Transformation isochore  $\rightarrow W_p = -\int p.dv = 0$  (car  $v = \text{cte}$ )

$$Q_v = \Delta U = U_f - U_i$$

Dans cette réaction à volume constant, la quantité de chaleur mise en jeu, est égale à la variation de l'énergie interne  $\Delta U$ .

# Aspect thermodynamique de la combustion

## Réactions à pression constante

1<sup>er</sup> principe système ouvert  $\rightarrow W_T + Q_p = \Delta H$

Transformation isobare  $\rightarrow W_T = \int V.dp = 0$  (car  $p = \text{cte}$ ).

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i$$

La quantité de chaleur mise en jeu au cours de cette réaction à pression constante, pour un processus réversible est égale à la variation d'enthalpie  $\Delta H$ .

$\Delta H > 0$  Endothermique.

$\Delta H < 0$  Exothermique

# Aspect thermodynamique de la combustion

## Relation entre $Q_p$ et $Q_v$ d'une réaction chimique gazeuse.

$$Q_v = \Delta U = U_f - U_i$$

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i = (U_f + P.V_f) - (U_i + P.V_i) = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

$$Q_p = Q_v + P (V_f - V_i)$$

**Pour un gaz parfait on a :**

$$P.V = n.R.T \rightarrow P (V_f - V_i) = (n_f - n_i) R.T = \Delta n.R.T$$

Avec :

$n_i$  : Nombre de moles du gaz avant réaction.

$n_f$  : Nombre de moles du gaz après réaction.

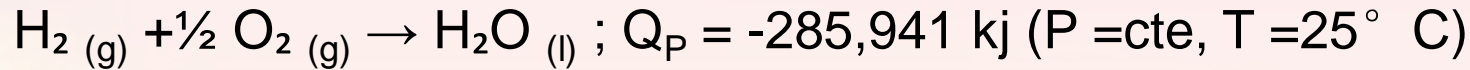
$n = 0$  : Pour liquide.

$$\text{Soit : } Q_p = Q_v + \Delta n.RT$$

**Remarque :** Réaction chimique en milieu hétérogène  $V_{\text{sol}}$  ou  $V_{\text{liq}}$  est négligeable devant le volume des gaz. Alors la relation précédente est applicable qu'en phase gazeuse.

# Aspect thermodynamique de la combustion

## Exemple :



$$Q_V = ?$$

$$Q_V = Q_P - \Delta n \cdot RT \quad n_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})} = 0$$

$$Q_V = -285,941 - (0 - 1 - \frac{1}{2}) \cdot 8,31 \cdot 298 \quad \Rightarrow \quad Q_V = -2822,56 \text{ j}$$

Dans tous ce qui suit nous allons considérer  $Q_V = Q_P$  et à la place de la chaleur de réaction, on parlera de l'Enthalpie de réaction.

# Aspect thermodynamique de la combustion

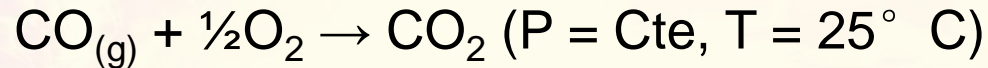
## Chaleur standard de réaction

### Etat standard

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur sous la pression de 1 atm et la température de 298,16° K (25° C).

Une réaction chimique s'effectue dans les conditions standards, lorsqu'elle est conduite de façon telle que les réactifs et les produits soient pris à l'état standard (T = 298° K, P = 1 atm).

### Exemple :



$$\Delta H_{298}^\circ = -283 \text{ KJ} \quad \text{Chaleur standard de réaction}$$

# Aspect thermodynamique de la combustion

## Enthalpie de formation

L'Enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse, à partir des éléments constituants à l'état de corps simples sous la pression atmosphérique (état standard).

On peut également définir l'enthalpie de formation d'un corps dans un état physique donné comme étant la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de formation dans les conditions standards d'une mole de ce corps pur à partir des corps simples pris également dans les conditions standards. Elle est symbolisée par  $\Delta H_f^\circ$ .

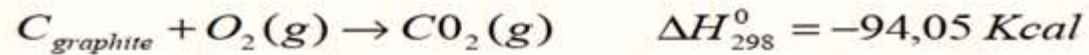
Les corps de base ( corps simples ) ayant une enthalpie de formation nulle.

Les corps choisis sont les corps formés d'une sorte d'atomes sous la forme où ils existent à l'équilibre dans l'état de référence  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $C_{\text{graphite}}$ .

La variation de l'enthalpie standard de formation du  $CO_2$  à l'état gazeux est égale à la variation d'enthalpie de la réaction.

# Aspect thermodynamique de la combustion

$$(\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} = \Delta H_{298}^0$$



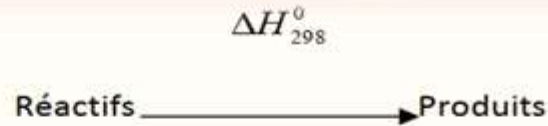
$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} - \underbrace{(\Delta H_f^\circ)_{C_{\text{graphite}}(g)}}_{=0} - \underbrace{(\Delta H_f^\circ)_{O_2}}_{=0}$$

$$(\Delta H_f^\circ)_{CO_2(g)} = \Delta H_{298}^0 = -94,05 \text{ Kcal / Mole}$$

# Aspect thermodynamique de la combustion

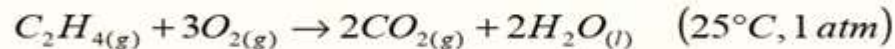
## Loi de HESS

La chaleur de réaction  $\Delta H_{298}^{\circ}$  est égale à la différence entre les sommes des chaleurs de formation des produits de la réaction et celles des chaleurs de formation des corps qui entrent en réaction.



Exemple :

*Considérons la réaction suivante :*



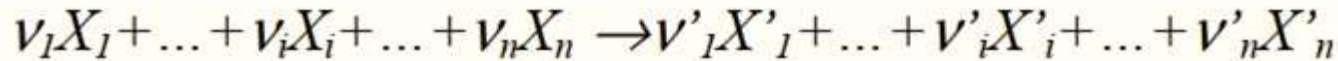
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2(\Delta H_f^{\circ})_{CO_{2(g)}} + 2(\Delta H_f^{\circ})_{H_2O_{(l)}} - (\Delta H_f^{\circ})_{C_2H_{4(g)}} - 3(\Delta H_f^{\circ})_{O_{2(g)}}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2(-393,65) + 2(-285,95) - (52,34) = -1411,51$$

# Aspect thermodynamique de la combustion

## Généralisation :

*Soit la réaction :*



$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^n \nu'_i \left( \Delta \overset{o}{H}_f \right) X'_i - \sum_{i=1}^n \nu_i \left( \Delta \overset{o}{H}_f \right) X_i \quad \text{Loi de **HESS** .}$$

# Aspect thermodynamique de la combustion

Variation de  $\Delta H^\circ$  d'une réaction avec la température (P =1 atm)

$$1^{\text{er}} \text{ principe} \rightarrow \delta W_T + \delta Q = dH \Rightarrow \delta Q = dH - \delta W_T = dH - Vdp$$

$$\text{A pression constante: } \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = C_p$$

Dans une réaction chimique  $A \rightarrow B$  ; A (réactifs) ; B (produits) ;  $\Delta H = H_B - H_A$   
 $H_A$  et  $H_B$  sont respectivement les enthalpies sensibles des réactifs et des produits. ( $T_0$  298° k  $\rightarrow$  T° k)

$$\left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\delta H_B}{\delta T} \right) - \left( \frac{\delta H_A}{\delta T} \right) = (C_p)_B - (C_p)_A = \Delta C_p$$

Soit la réaction suivante :  $v_1 X_1 + \dots + v_r X_r + \dots + v_n X_n \rightarrow v'_1 X'_1 + \dots + v'_i X'_i + \dots + v'_n X'_n$

(Réactifs)

(Produits)

$$d\left(\frac{\Delta H}{dT}\right) = \sum_{i=1}^{i'} v'_i (C_p)_{X'_i} - \sum_{i=1}^n v_i (C_p)_{X_i}$$

Ici  $C_p$  : chaleur molaire, et  $v$  : Nombre de moles.

# Aspect thermodynamique de la combustion

## Expression de Kirchoff

Chaleur de réaction à température  $T \neq 298 \text{ } ^\circ \text{ k}$

$$\Delta \overset{\circ}{H}_T = \Delta \overset{\circ}{H}_{298} + \sum_{i=1}^n \nu'_i \int_{T_0}^T (C_p)_{X_i'} dT - \sum_{i=1}^n \nu_i \int_{T_0}^T (C_p)_{X_i} dT$$

## Remarques

- S'il y a changement d'état physique d'un ou plusieurs corps (réactifs ou produits) dans l'intervalle de température utilisée, il faut utiliser le principe de l'état initial et de l'état final.
- On peut également calculer la chaleur de réaction en utilisant l'enthalpie globale.

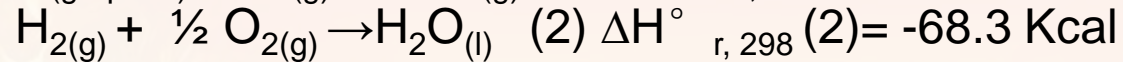
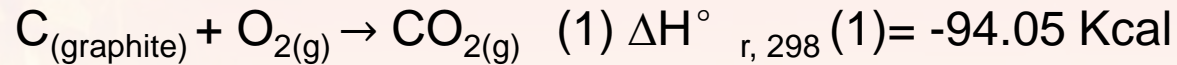
$$H^T = \left( \Delta \overset{\circ}{H}_f \right)_{T=0} + \int_{T=0}^T C_p dT$$

$$\Delta H_T^\circ = \sum_{i=1}^n H^T_{(P)} - \sum H^T_{(R)}$$

# Exercice

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25° C et sous une atmosphère est égale à -212,8 kcal.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes:



- A. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux  $\Delta h^{\circ}_{f, 298}(\text{CH}_4, \text{g})$   
B. Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K, en utilisant la méthode du cycle et la loi de Kirchhoff. On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

$$C_p (\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

$$C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} .$$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} .$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} .$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est :  $\Delta h^{\circ}_{\text{vap}, 373}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

# Solution



a) Appliquons la loi de Hess pour calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux :

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298}^\circ(\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298}^\circ(\text{réactifs})$$

On remarque que :  $\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H_1^\circ$  et  $\Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_2^\circ$  car les enthalpies molaires standards de formations des corps simples sont nulles.

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta h_{f,298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

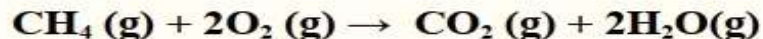
$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -94,05 + 2(-68,3) - (-212,8) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -17,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

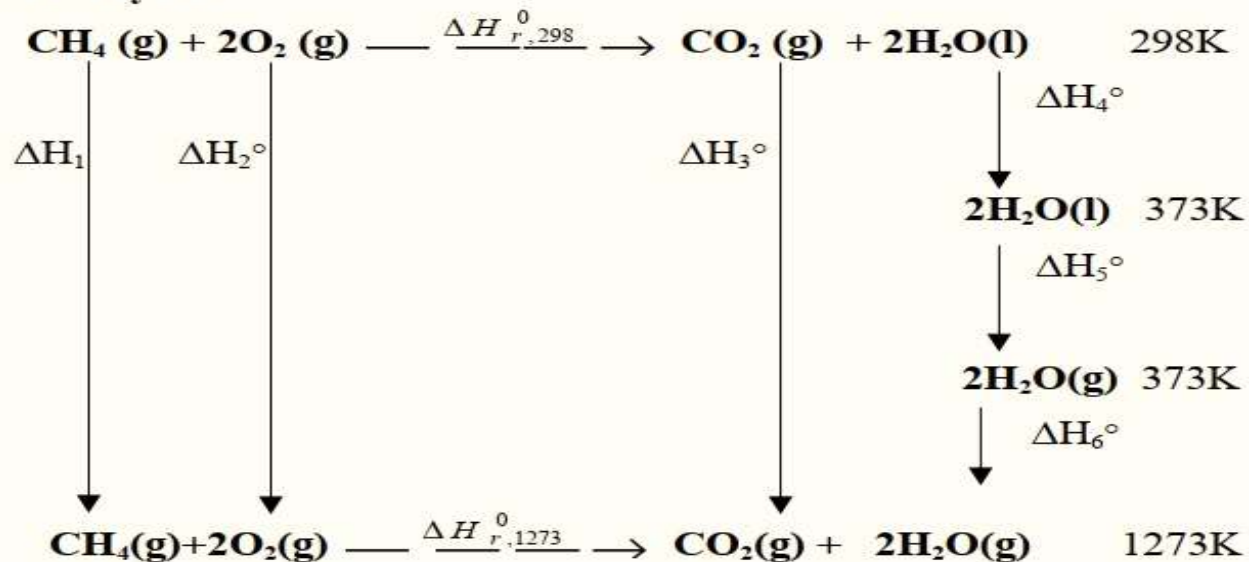
# Solution



Connaissant l'enthalpie molaire standard de combustion sous une atmosphère et à la température de 298K, on calcule l'enthalpie molaire de combustion sous une atmosphère et à la température de 1273K. A cette température, tous les produits sont à l'état gazeux. Donc l'eau a changé de phases entre 298 et 1273K.



Méthode du cycle :



# Solution

$$\Sigma \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_{r, 1273}^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_{298}^\circ = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}))] dT$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 28,4 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 27,69 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_3^\circ = \int_{298}^{1273} [C_p(\text{CO}_2, \text{g})] dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 11,2 (1273-298) \cdot 10^{-3} = 10,92 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_4^\circ = \int_{298}^{373} [2C_p(\text{HO}_2, \text{l})] dT$$

$$\Delta H_4^\circ = 2 \cdot 1,8 (373-298) \cdot 10^{-3} = 2,70 \text{ kcal.}$$

$$\Delta H_5^\circ = 2\Delta h_v^\circ(\text{HO}_2, \text{l}) = 2 \cdot 9,7 = 19,40 \text{ kcal.}$$

# Solution

$$\Delta H_6^\circ = \int_{373}^{1273} 2[ C_p(\text{HO}_2, \text{g}) ] dT$$

$$\Delta H_6^\circ = 2.9,2 (1273 - 373).10^{-3} = 16,56 \text{ kcal.}$$

On trouve alors :

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

**Nous pouvons trouver le même résultat en appliquons la méthode de Kirchoff avec changement de phases :**

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta C_p dT + 2\Delta h_{vap,373}^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) + \int_{373}^{1273} \Delta C'_p dT$$

Où  $\Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$

$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p \text{H}_2\text{O} (l) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p \text{O}_2 (\text{g})$$

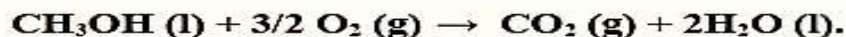
$$\Delta C'_p = C_p (\text{CO}_2 (\text{g})) + 2 C_p \text{H}_2\text{O} (\text{g})) - C_p (\text{CH}_4 (\text{g})) - 2 C_p \text{O}_2 (\text{g}))$$

Nous trouvons le même résultat que celui trouvé par la méthode du cycle

$$\Delta H_{r,1273}^\circ = -190,91 \text{ kcal.}$$

# Evaluation

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de  $\text{H}_2\text{O(l)}$  et de  $\text{CO}_2\text{(g)}$ .

$$\Delta h_f^{\circ, 298} (\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_f^{\circ, 298} (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à  $60^\circ\text{C}$ .
3. Calculer la chaleur de cette réaction à  $127^\circ\text{C}$  et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à  $64,5^\circ\text{C}$  et l'eau à  $100^\circ\text{C}$  et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h^{\circ}_{\text{vap}, 373} (\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h^{\circ}_{\text{vap}, 337,5} (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p (\text{H}_2\text{O, l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O, g}) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

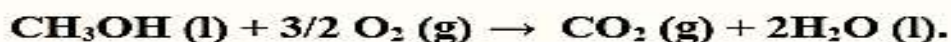
$$C_p (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CH}_3\text{OH, g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

La combustion totale d'une mole de méthanol liquide dans les conditions standards de pression et de température, libère 725,2 kJ selon la réaction suivante :



1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide.

On donne les enthalpies molaires standards de formations de  $\text{H}_2\text{O(l)}$  et de  $\text{CO}_2\text{(g)}$ .

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. Calculer l'enthalpie de cette réaction à 60°C.

3. Calculer la chaleur de cette réaction à 127°C et à pression d'une atmosphère sachant qu'à cette pression, le méthanol bout à 64,5°C et l'eau à 100°C et que les chaleurs de vaporisations sont :

$$\Delta h_{\text{vap},373}^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{vap},337,5}^\circ (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 35,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On donne les chaleurs molaires à pression constante:

$$C_p (\text{H}_2\text{O, l}) = 75,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O, g}) = 38,2 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

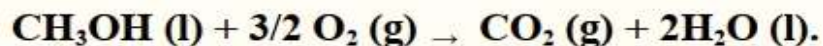
$$C_p (\text{CH}_3\text{OH, l}) = 81,6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CH}_3\text{OH, g}) = 53,5 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 34,7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 36,4 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

# Solution



$\Delta H_{r,298}^\circ = -725,2 \text{ kJ}$  car la chaleur est libérée ( $\Delta H_{r,298}^\circ < 0$ )

$$1. \Delta H_{r,298K}^\circ = \sum n_i \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta h_{f,298K}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r,298}^\circ = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) - 3/2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{O}_2, \text{g})$$

L'enthalpie molaire standard de formation du méthanol liquide est :

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = \Delta h_{f,298}^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \Delta h_{f,298}^\circ (\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta H_{r,298}^\circ$$

$$\Delta h_{f,298}^\circ (\text{CH}_3\text{OH,l}) = -238,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2. On appliqué la loi de Kirchhoff pour calculer l'enthalpie de la réaction à 60°C.

Il n'y a pas de changement de phase dans cet intervalle de températures

$$\Delta H_{r,333}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \int_{298}^{333} \Delta C_p dT$$

$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i C_p (\text{produits}) - \sum n_j C_p (\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = C_p (\text{CO}_2, \text{g}) + 2 C_p (\text{H}_2\text{O,l}) - C_p (\text{CH}_3\text{OH,l}) - 3/2 C_p (\text{O}_2, \text{g})$$

On trouve  $\Delta H_{r,333}^\circ = -723,34 \text{ kJ}$

**On peut trouver le même résultat en utilisant la méthode du cycle thermodynamique.**



# Solution

$$\Sigma \Delta H_i (\text{cycle}) = 0$$

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_{400\text{K}}^\circ - \Delta H_{298}^\circ - \Delta H_5^\circ - \Delta H_6^\circ - \Delta H_7^\circ - \Delta H_8^\circ = 0$$

$$\Delta H_{r,400\text{K}}^\circ = \Delta H_{r,298}^\circ + \Delta H_5^\circ + \Delta H_6^\circ + \Delta H_7^\circ + \Delta H_8^\circ - \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ$$

$$\Delta H_1^0 = \int_{298}^{337,5} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, l) dT$$

$$\Delta H_1^0 = 81,6 (337,5 - 298) = 3223,2\text{J}$$

$$\Delta H_2^0 = n \cdot \Delta h_{\text{vap},337,5}^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, l)$$

$$\Delta H_2^\circ = 1,35 \cdot 4 \cdot 10^3 = 35400\text{J}$$

$$\Delta H_3^0 = \int_{337,5}^{400} C_p(\text{CH}_3\text{OH}, g) dT$$

$$\Delta H_3^\circ = 53,5 (400 - 337,5) = 3343,75\text{J}$$

# Solution

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} \frac{3}{2} C_p(O_2, g) dT$$

$$\Delta H^{\circ}_4 = 3/2(34,7)(400-298) = 5309,1J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{1273} C_p(CO_2, g) dT$$

$$\Delta H^{\circ}_5 = 36,4 (400-298) = 3712,8J$$

$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} 2C_p(H_2O, l) dT$$

$$\Delta H^{\circ}_6 = 2.75,2 (373-298) = 11280J$$

$$\Delta H^{\circ}_7 = 2 \Delta h^{\circ}_{\text{vap},373} (H_2O, l)$$

$$\Delta H^{\circ}_7 = 2 \cdot 44 \cdot 10^3 = 88000J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} 2C_p(H_2O, g) dT$$

$$\Delta H^{\circ}_8 = 2.38,2 (400 - 373) = 2062,8J$$

On trouve alors  $\Delta H^{\circ}_{r,400} = -667420,45J = -667,42kJ$