

Nombre d'oxydation et thermochimie

Application de la notion de nombre d'oxydation pour la détermination des chaleurs de combustion de produits organiques simples ou complexes (biomasses)

par Joël Massé

(Laboratoire de synthèse organique appliquée, Université de Perpignan, avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan Cedex)

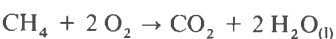
La notion de nombre d'oxydation ne laisse en général que de vagues souvenirs aux étudiants. De même, les fondements de la thermochimie et les calculs de chaleur de réaction en utilisant les énergies de liaison ou les chaleurs de formation standard (ΔH_f°), paraissent souvent bien éloignés de la thermodynamique pratique. Pourtant, il existe des liens entre ces deux notions de chimie fondamentale, liens qui peuvent, d'une part, contribuer à les rendre plus facilement assimilables et, d'autre part, apporter de grandes simplifications dans les applications et les calculs de chaleurs de réaction et de pouvoir calorifique des matériaux organiques.

Nous allons montrer, dans le texte qui suit, comment l'application de la notion de nombre d'oxydation au calcul des chaleurs de combustion de produits organiques (et vice versa) est intéressante et simplificatrice et qu'on peut l'étendre à tout processus de transformation de matériaux organiques par oxydation et réduction (1). En particulier, nous indiquerons comment, à partir de la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO), on peut prévoir les potentialités de récupération d'énergie de boues ou eaux usées et prévoir alors des traitements différents de ceux habituellement utilisés (digestion anaérobie avec production de méthane plutôt que traitement aérobie par oxygénation, gros consommateur d'énergie).

Cette approche pourrait être présentée aux étudiants du premier cycle des Universités et dans les départements d'I.U.T. qui enseignent la chimie.

1^{re} partie : Calcul de l'énergie, par électron échangé, au cours d'une réaction très simple de combustion (oxydo-réduction)

On peut choisir la réaction de combustion du méthane ou d'un autre hydrocarbure très simple et très important économiquement. Utilisons, dans un premier temps, les valeurs des énergies de liaison



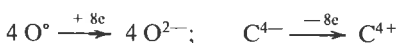
A 25° : $\Delta H^\circ = \Sigma$ énergies de formation des liaisons des produits finals — Σ énergies de formation des liaisons des produits initiaux — chaleur latente de vaporisation de l'eau (2×11 kcal)

$$\Delta H^\circ = -((2 \times 170) + (4 \times 120,5)) - (- (4 \times 99) - (2 \times 118)) - 22$$
$$\Delta H^\circ = -822 + 632 - 22 = -212 \text{ kilocalories.}$$

Si on utilise les valeurs des chaleurs de formation standard $\Delta H_f^\circ(3)$; on obtient :

$$\Delta H^\circ = -((94,05) + (2 \times 68,32)) - 17,89 = -212,8 \text{ kcal/mole.}$$

• Calcul du nombre d'électrons échangés en utilisant la théorie du nombre d'oxydation et leur valeur habituelle.



8 moles d'électrons (ou équivalent-électron) ont ainsi été échangés par mole de méthane oxydé, d'où :

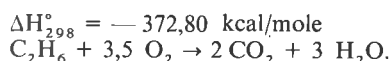
• Énergie dégagée par mole d'électron échangé :

$$\frac{212}{8} = 26,5 \text{ kcal}$$

On peut aussi calculer cette énergie par gramme de demande en oxygène (DCO ou oxygène consommé) :

$$\frac{212}{64} = 3,34 \text{ kcal par g de DCO}$$

Prenons maintenant le cas de l'éthane :



14 moles d'électrons ou équivalent-électrons sont échangés au cours de cette réaction, ce qui donne :

$$\frac{372,80}{14} = 26,6 \text{ kcal par électron échangé.}$$

De même pour les autres hydrocarbures.

Ces valeurs ont été obtenues dans de nombreux cas. S. A. Patel et L. E. Erickson (2) ont trouvé pour 488 composés très variés une bonne corrélation entre la chaleur de combustion en kcal/mole et le nombre d'électrons échangés par mole. La pente de la droite obtenue est bien égale à 26,5 kcal par électron échangé, transféré sur l'oxygène au cours de la combustion. Il est évidemment possible de le vérifier avec les étudiants.

2^e partie : Détermination des chaleurs de combustion de matériaux organiques

Exemple 1 : Cas d'un carburant potentiel : le butanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Les nombres d'oxydation de l'hydrogène et de l'oxygène de la molécule initiale (+1 et -2) ne varient pas au cours de la réaction; seul celui des atomes de carbone change.

- Nombre d'oxydation global des atomes de carbone avant la réaction : $-(10 - 2) = -8$ (état initial pour les 4 C).
- Nombre d'oxydation total des atomes de carbone après la réaction : $4 \times 4 = +16$ (état final pour les 4 C).
- Nombre d'électrons échangés $16 + 8 = 24$.
- Chaleur de combustion du butanol $24 \times 26,5 = 636$ Kcal (la valeur admise est 638 Kcal (3)).

Exemple 2 : Chaleur de combustion ou pouvoir calorifique supérieur d'un produit végétal dont la composition centésimale est :

C : 54 %, H : 10 %, O : 36 %, et donc de formule brute : $\text{C}_{4,5}\text{O}_{2,25}\text{H}_{10}$.

- Nombre global d'oxydation du C (état initial) $-(10 - 4,5) = -5,5$.
- Nombre global d'oxydation du C (état final) $4,5 \times 4 = 18$.
- Nombre d'électrons échangés $18 + 5,5 = 23,5$.
- Pouvoir calorifique du produit $23,5 \times 26,5 = 622,75$ kcal/100 g, soit 6 227,5 kcal/kg de matériau.

On voit qu'il n'est donc pas nécessaire d'écrire de réaction et le calcul est simple et rapide. On pourra ainsi comparer les pouvoirs calorifiques (par kg) d'hydrocarbures, de produits organiques divers, produits naturels, biomasses..., en utilisant le même concept et amener les étudiants à réfléchir sur les potentialités énergétiques de ces divers matériaux. Si on considère des molécules contenant

de l'azote qui se transforme en N_2 au cours de la réaction, celui-ci est sans importance sur les calculs, car il ne consomme pas d'oxygène (il y a compensation entre le nombre d'oxydation global des atomes de carbone et d'azote).

Prenons par exemple, le cas de l'aniline et considérons sa combustion :



Les atomes de l'aniline dont le nombre d'oxydation change sont C et N. Ce nombre passe respectivement de -4 à $+24$ pour les 6 atomes de carbone et de -3 à 0 pour l'atome d'azote.

Le nombre total d'électrons échangés au cours de la combustion d'une mole d'aniline est donc $24 + 4 + 3 = 31$ (ou $7,75 \times 4$). Si on ne tient pas compte de l'azote on passe d'un nombre d'oxydation égal à -7 au départ de l'aniline pour arriver à $+24$ pour les $6 CO_2$; ce qui fait bien au total, 31 électrons.

La chaleur de combustion standard de l'aniline est $\Delta H_{298}^\circ = 811,7$ kcal (3); ce qui représente $\frac{811,7}{31} = 26,2$ kcal par équivalent-électron échangé.

En conclusion, l'utilisation de la notion de nombre d'oxydation pour les calculs de chaleurs de réactions organiques ou biologiques, qui se déroulent par oxydo-réduction, est très variée et commode. Outre la simplicité de la méthode, on peut montrer aux étudiants le vaste domaine de validité du concept, en l'appliquant aussi bien à la combustion d'hydrocarbures qu'à des phénomènes biologiques tels que photosynthèse ou fermentations diverses. Cette méthode semble être très profitable en biotechnologie; pour l'épuration biologique des eaux usées et les techniques de compostage avec production d'énergie.

Il faut toutefois noter que la précision est beaucoup moins bonne pour les petites molécules (1 à 2 C) qui possèdent des fonctions chimiques ou liaisons multiples; mais n'est-ce pas également le cas si on utilise uniquement les énergies de liaison ou les chaleurs de formation standard ? Le lecteur intéressé pourra largement utiliser son imagination et trouver de nombreuses applications dont voici deux exemples précis :

• 1. Les eaux usées qui arrivent dans une station d'épuration ont une DCO mesurée égale à 20 000 mg d' O_2 .

Quelle est leur potentialité énergétique ?

Réponse : $20 \times 3,34 = 66,8$ kcal par litre de boue d'où l'intérêt ou non de récupérer cette énergie par la technique la mieux adaptée.

• 2. La composition (% poids) d'ordures ménagères est la suivante :

C : 33,11, H : 4,47, O : 25,36, N : 0,60, S : 0,10. Résidu inorganique 36,36 %.

Calculez le pouvoir calorifique de ces résidus.

Réponse : on applique les données de l'exemple 2 de la 2^e partie :

$(4,47 - 3,16 + 11,04) 26,5 = 327,27$ kcal/100 g

soit 3 272,7 kcal/kg (ce qui représente environ 0,30 litre de fuel).

Bibliographie

(1) R. T. Haug, « Compost engineering », *Ann. Arbor. Science*, 1980.

(2) S. A. Patel et L. E. Erickson, *Biotech. and Bioeng.*, 1981, **23**, 2051.

(3) Handbook of chemistry and physics.

RECODIC 6

Enseigner aujourd'hui la chimie, à l'Université

Problèmes. Méthodes. Techniques

Un bilan des recherches coopératives en didactique de la chimie

Les enseignants coopérant à l'amélioration de la didactique de la chimie se réunissent tous les deux ans en Assemblée générale, pour s'informer mutuellement des activités de chacun des groupes qu'ils ont constitués.

La prochaine assemblée générale aura lieu, les **27, 28, 29 et 30 septembre 1982**, à Marseille, au centre Saint-Charles de l'Université de Provence.

Le programme comportera, entre autres, l'étude du fonctionnement des Centres Documentaires RECODIC, une présentation de divers media et multimedia réalisés par RECODIC, une mise au point sur la formation des maîtres, une analyse des relations enseignants-étudiants, la présentation de stages liés à diverses techniques pédagogiques (docimologie,...).

Une partie importante du programme traitera de tous les problèmes liés à l'enseignement de la chimie assisté par ordinateur.

Les membres du réseau RECODIC inscrits au fichier recevront la documentation relative à cette réunion; mais toute personne intéressée est invitée à participer à cette réunion : il lui suffit de se faire connaître en envoyant ses nom et adresse à l'adresse suivante : RECODIC 82, Laboratoire de chimie générale, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3.