

LC2 Energie chimique

Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Oxydoréduction
- Notion de système chimique
- Equation bilan et tableau d'avancement
- Liaisons chimiques

On vient de voir le cours sur les liaisons chimiques. Une grande quantité d'énergie est stockée dans ces liaisons (on a vu plusieurs ordres de grandeurs) et elle peut être libérée sous différentes formes : chaleur et travail par combustion, énergie électrique en électrochimie...

Quand on fait chauffer des pâtes, c'est une réaction chimique qu'il y a derrière. Idem pour l'énergie musculaire : issue d'une réaction entre le dioxygène qu'on inspire et le glucose qu'on intègre à notre organisme par l'alimentation. On va voir tout de suite que c'est lié à un certain type de réactions :

1 Conversion de l'énergie chimique en énergie thermique : combustion et chaleur

1.1 Réaction de combustion

Une réaction de combustion est une réaction d'oxydoréduction où il y a oxydation du combustible et réduction du comburant

Remarque : Le comburant le plus usuel est le $O_{2(g)}$. Les combustibles les plus usuels sont des alcanes ou des alcools, le couple considéré est alors celui avec le CO_2

Couples redox :

- $CO_{2(g)}$ / Combustible
- $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

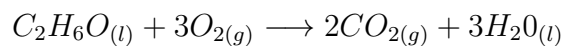
Exemple : Combustion de l'éthanol liquide :

Chouette pour faire des fondues, ou des bananes flambées...

Les couples RedOx mis en jeu sont :

- $CO_{2(g)}/C_2H_6O_{(l)}$
- $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

Ecrire la réaction de combustion au tableau en rappelant la méthode pour écrire une équation RedOx. On écrit la réaction avec toujours un coefficient stoechiométrique de 1 pour le combustible (mettre le 1 en couleur). Entourer le combustible et le comburant. Par convention le nombre stoechiométrique devant le combustible est pris égal à 1. On obtient la réaction bilan de la combustion :



Manip : Mise en évidence des produits de la réaction de combustion

Matériel :

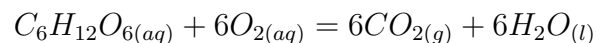
- Fiole de garde
- Pompe
- Brûleur à éthanol (Rq : le liquide à éthanol que j'ai utilisé est en fait un mélange éthanol-méthanol 90-10 parce que le brûleur n'est pas fait pour être utilisé avec de l'éthanol pur. A voir ce qu'on aura à disposition le jour J)
- Eau de Chaux
- Filtre Buchner au cas ou on a plutôt du lait de chaux
- Entonnoir
- Tuyaux plastiques

Protocole

- On récupère les produits gazeux de la réaction de combustion en plaçant un entonnoir au dessus de la flamme du brûleur, relié à une fiole de garde dans laquelle on a mis de l'eau de chaux et qu'on met à vide en tirant avec la pompe pour attirer le gaz
- Avant d'allumer le brûleur faire fonctionner la pompe pour bien montrer que le trouble blanc est bien dû aux produits de la combustion et non simplement lié au dioxyde de carbone de l'air.
- Allumer le brûleur faire fonctionner la pompe et observer la solution d'eau de chaux se troubler...

Autre exemple sur Slide: La respiration cellulaire, combustion du glucose

Le glucose provient de l'alimentation, le dioxygène de la respiration. Une molécule de glucose (sucre carburant de l'effort) ajoutée à des molécules d'oxygène (transportées par l'hémoglobine) se dégrade au niveau du muscle pour donner des molécules d'eau (la sueur) et de dioxyde de carbone (évacué par la respiration). Cette dégradation génère l'énergie nécessaire à la contraction musculaire : on peut alors bouger, courir, pédaler...



Rq : c'est exactement la réaction inverse de la photosynthèse. Dioxyde de carbone et eau transformés en glucose et dioxygène par la plante.

Pour démarrer la réaction il faut fournir au système une énergie initiale.

Transition : On a vu ici que pour faire démarrer la réaction de combustion il a fallu que je fournisse une énergie initiale, avec l'allumette (d'ailleurs pour allumer la flamme sur l'allumette, c'est aussi une réaction de combustion avec du phosphore entretenue par le soufre même si c'est un peu plus compliqué que ça, et j'ai dû apporter de l'énergie mécanique pour la lancer). A quoi correspond cette énergie ? Comment est-elle reliée à l'énergie qu'on récupère ? Comment quantifier tout ça ?

1.2 Energie de combustion et pouvoir calorifique

Diagramme énergétique sur slide pour expliquer cette partie là et bien faire la distinction entre l'énergie à fournir pour démarrer la réaction et l'énergie totale que la réaction aura besoin de prélever à l'environnement pour se faire dans le cas d'une réaction endothermique (pas en dire trop non plus sur les profils énergétiques ce sera vu en prépa, même si ces diagrammes sont vus en STL je sais pas exactement sous quelle forme il faudrait regarder les livres de STL).

On a vu que les atomes étaient plus stables lorsqu'ils s'arrangeaient dans des structures moléculaires en formant des liaisons que lorsqu'ils étaient seuls (leur permette de remplir leurs couches électroniques et respecter la règle de l'octet). Ainsi la rupture de liaisons est coûteuse en énergie tandis que la formation de liaisons permet un gain d'énergie. On va se servir de cela pour quantifier ce qui se passe énergétiquement au niveau microscopique lors d'une réaction chimique.

Le système que l'on considère est le système chimique constitué par les réactifs.

D'un point de vue énergétique une réaction entre molécules peut être schématisée en 2 étapes :

- **Rupture des liaisons des molécules qui réagissent** avec mise en liberté des atomes qui les constituent. Energie molaire de liaison : énergie que doit recevoir une mole de AB pour rompre la liaison AB et obtenir A et B, chacune gardant avec elle la moitié des électrons des doublets liants rompus.

$$E_{rupture} = \sum_i E_{liaisons}(reactifs)$$

- **Création par recombinaison de ces atomes de nouvelles liaisons**

$$E_{formation} = \sum_i E_{liaisons}(produits)$$

On a ainsi une énergie libérée par la réaction qui est donnée par : $E = \text{Energie des liaisons rompues} - \text{énergie des liaisons formées}$.

- Si $E > 0$ on dit que la réaction est exothermique : elle fournit de l'énergie à l'environnement. *Bien donner cette formulation là pour qu'il n'y ai pas confusion avec l'énergie qu'il faut fournir pour démarrer la réaction, l'énergie d'activation. Peut être même le dire à l'oral ?*
- Si $E < 0$ on dit que la réaction est endothermique : elle prélève de l'énergie à l'environnement pour se faire.

Sur les diagrammes présentés on peut visualiser que pour passer de l'état d'énergie initial à final, qu'il s'agisse d'une réaction exothermique ou endothermique on passe par un état intermédiaire appelé état de transition. Pour cela il faut fournir au système l'énergie nécessaire que l'on appelle énergie d'activation (je ne sais pas si il faut vraiment le dire comme ça, à voir.) C'est cela que représente l'énergie que j'ai du fournir avec l'allumette par exemple.

Application aux réactions de combustion

Notons Q_{lib} l'énergie libérée par la combustion, s'exprimant en J. On introduit :

- L'énergie molaire de combustion telle que $Q = -n_{combustible} E_{comb}$. Unité : énergie sur une quantité de matière. $E_{comb} < 0$: c'est l'énergie transférée à l'environnement lors de la combustion d'une mole de combustible.
- Le pouvoir calorifique PC tel que $Q = +m_{combustible} PC$. Unité : énergie sur une masse. $PC > 0$: c'est l'énergie que l'on peut récupérer lors de la combustion d'1kg de combustible.

Pour un combustible donné on a la relation : $E_{comb} = -M_{combustible} PC$

Remarque : ici faire le calcul en insistant bien sur les étapes. Les relations de proportionnalités ne sont pas si évidentes au lycée donc bien expliquer la méthode de calcul (même si c'est pas aussi dur que ajuster une demi-équation RedOx.)

L'énergie de combustion va nous intéresser lorsqu'on veut faire des calculs théoriques car dans les tables l'énergie de liaison qui est donnée est donnée par moles, et en pratique c'est plutôt le PC qui va nous intéresser car il nous donne directement l'énergie qu'on va récupérer pour une masse donnée de combustible.

Tables de quelques PC sur slide.

Attention ici les exemples de combustible que je donne ne sont pas tous constitués d'un seul type de molécules. Préparer en tout cas la question sur la composition de Diesel et de l'Essence... Les deux sont d'origine fossiles donc formés à partir du pétrole, mais l'essence est constitué d'hydrocarbures légers donc avec entre 5 et 11 atomes de carbones tandis que le Diesel est constitué d'hydrocarbures plus lourds avec entre 12 et 25

atomes de carbone. La combustion des deux n'est pas initiée de la même manière et le rendement est différent aussi.

1.3 Détermination d'un PC : par le calcul

Application : estimation d'une énergie molaire de réaction par le calcul

On reprends la réaction de la combustion de l'éthanol liquide. Cette fois on dessine les représentations de Lewis des molécules engagées pour identifier les différentes liaisons mises en jeu.



Faire cela sur slide car long à écrire et pas forcément un calcul difficile pour les élèves contrairement à celui pour passer de E_{comb} à PC sur lequel il faudrait plus insister.

- Etape 1) Rompre toutes les liaisons. Ca va nous demander l'énergie :

$$E_{rupture} = 5E_{C-H} + E_{C-O} + E_{C-C} + E_{O-H} + 3E_{O=O} = 4733kJ/mol$$

- Etape 2) Former toutes les liaisons des produits. Energie molaire nécessaire :

$$E_{formation} = 32E_{O-H} + 22E_{C=O} = 5994kJ/mol$$

$$E_{comb} = E_{rupture} - E_{formation} = -1261kJ/mol$$

Puis le PC vaut (*Détailler cette étape là de calcul*):

$$PC = \frac{-E_{comb}}{M_{C_2H_6O}} = \frac{1261}{46,07} = 27kJ/g = 27MJ/kg$$

1.4 Détermination d'un PC : expérience de calorimétrie

Manip : Détermination d'un PC par calorimétrie

Matériel :

- Canette dont on connaît la capacité calorifique (soit parce qu'on sait de quoi elle est faite soit parce qu'on a fait la manip avec un calorimètre en préparation) On choisit un métal type aluminium pour sa bonne conductivité thermique
- Balance
- Brûler à éthanol
- Alu
- C'est tout

Protocole

- Verser m_{eau} d'eau dans la canette et relever la température de l'ensemble à l'équilibre
- Peser le brûleur et noter sa masse avant la combustion
- Allumer le brûler, calorifuger comme on peut (d'ailleurs préférer le terme "isoler thermiquement")
- Après un certain temps éteindre le brûleur, le peser et en déduire la masse d'éthanol qu'on a consommé, mesurer la température de l'eau chaude
- C'est tout

Remarque sur cette manip : apparemment Laure-Lise est en train de travailler à un système amélioré pour limiter les pertes par gradient de température qui là sont vraiment énormes avec le dispositif actuel que je n'ai pas réussi à améliorer.

On considère le système : eau + canette + éthanol liquide et on effectue un bilan d'énergie :

$$Q_{libereeparlareaction} = Q_{recueparlecalo} + Q_{recueparl'eau}$$

Energie thermique reçue par l'eau ($c_{eau} = 4,18 J.g^{-1}.K^{-1}$):

$$Q_{eau} = c_{eau}m_{eau}\Delta T$$

Energie thermique reçue par la canette ($c_{alu} = 0,90 J.g^{-1}.K^{-1}$):

$$Q_{canette} = c_{alu} m_{alu} \Delta T$$

On calcule $m_{alu} = m_{canette+eau} - m_{eau}$

L'énergie thermique cédée par la combustion de l'éthanol est théoriquement:

$$Q_{comb} = m_{eth} PC$$

En pratique rien qu'en plaçant les mains au niveau du brûleur on peut sentir qu'on a énormément de pertes : l'énergie fournie par la combustion sert à chauffer l'eau certes mais aussi l'air alentour. Le PC qu'on mesure est en fait un PC efficace.

On pèse le brûleur avant et après pour savoir quelle est la masse d'éthanol qui a brûlé. On en déduit l'expression du pouvoir calorifique :

$$PC = \frac{m_{eau} c_{eau} + m_{alu} c_{alu}}{m_{eth}} \Delta T$$

Transition : on a montré qu'on peut récupérer l'énergie stockée dans les liaisons sous forme d'énergie thermique par le biais d'une réaction chimique exothermique. Cependant vous savez peut être que ce qui est à l'origine du fonctionnement des piles et des batteries c'est des réactions chimiques aussi. On va essayer de préciser comment cela fonctionne dans une deuxième partie.

2 Conversion de l'énergie chimique en énergie électrique : pile électrochimique

2.1 Composition d'une pile électrochimique

A voir : peut être supprimer complètement cette partie en supposant qu'on a déjà vu ce qu'était une pile et sa composition ce qui théoriquement devrait être le cas si ils ont déjà fait le cours d'oxydoréduction. Ce serait intéressant pour avoir le temps de faire la mesure de capacité de la pile et d'énergie récupérée.

Introduction de ce qu'est une pile : On a vu que lors d'une réaction d'oxydoréduction on avait transfert d'électron d'une espèce à une autre. Qui dit transfert d'électron dit courant. On a vu aussi qu'à un couple RedOx était associé un potentiel. Donc une tension. Le principe de la pile c'est de délocaliser la réaction d'oxydation et celle de la réduction de sorte à pouvoir collecter un courant et une tension !

Une pile électrochimique est constituée de deux compartiments séparés, appelés demi-piles, reliés par un pont salin conducteur. Chaque demi-pile est constitué d'une électrode et d'un électrolyte contenant des espèces conductrices.

On appelle anode le siège de l'oxydation et cathode le siège d'une réduction.

On va voir ça tout de suite avec un exemple qui n'est pas utilisé en pratique mais qui permet de comprendre ce qu'il se passe.

2.2 Pile Daniell

Manip : Pile Daniell

Brancher deux piles Daniell en série et allumer une LED après avoir mesuré au voltmètre la tension récupérée.

2.3 Capacité d'une pile

Au cours du fonctionnement de la pile, le quotient de réaction évolue jusqu'à atteindre la constante d'équilibre et lorsque l'état d'équilibre est atteint la pile qui ne fonctionne plus est dite usée.

Quantité d'électricité transférée (en Coulomb) en fonction de l'intensité du courant et de la durée de fonctionnement :

$$Q = I\Delta t$$

$$Q = n_e N_A e = n_e F$$

Capacité électrique = quantité d'électricité maximale qu'on peut faire circuler jusqu'à être à l'équilibre chimique.

Partie sur slide si jamais il n'y a plus beaucoup de temps :

On fait un tableau d'avancement et on compte le nombre d'électrons échangés

Si la transformation chimique est totale l'avancement final correspond à l'avancement maximal que l'on détermine par calcul à partir des quantités de matière initiales des réactifs en cherchant le réactif limitant.

On a alors $Q_{max} = 2x_{max}N_A e$ et l'énergie en Joules s'écrit :

$$E = Q_{max}U$$

Où U est la tension électrique en Volts que l'on mesure au voltmètre.

3 Conclusion / Pile à combustion

Bon super tout ça mais tout ces métaux ça pollue, une fois que la pile est usée pouf poubelle et c'est galère à recycler. Le CO_2 ça pollue aussi. Alternative : pile à combustible !!! On combine les deux concepts que l'on vient de voir. Exemple : la pile à hydrogène.

Remarques sur les valeurs obtenues : l'énergie molaire de combustion est pas si grande que ça c'est du même OG que les autres mais ce qui est intéressant c'est que pour obtenir le PC on divise par la masse molaire et celle du H_2 est la plus petite qu'on peut obtenir donc on a un grand PC et qui dit grand PC dit plus grande quantité d'énergie libérée pour une même masse de combustible.

Point pédagogique

Quels sont les points importants à retenir de la leçon ?

- Notion d'énergie de réaction exothermique ou endothermique, savoir prédire de quel type il s'agit en se basant sur les énergies de liaison,
- Identifier le lien entre variation d'énergie, capacité calorifique et variation de température pour l'appliquer à une expérience de calorimétrie
- Identifier dans une réaction de combustion le combustible et le comburant et caractériser l'énergie à apporter pour démarrer la réaction ainsi que l'énergie libérée vers l'environnement extérieur tout en faisant bien la différence entre les deux.
- Etre capable pour une pile d'identifier les réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode, la réaction bilan, le sens de circulation des électrons, et de quantifier la capacité d'une pile par l'établissement d'un tableau d'avancement

Quelles sont les difficultés de la leçon pour un élève ?

-

Remarques/Commentaires/Questions

- ATTENTION ON DIT PAS EQUILIBRER UNE EQUATION MAIS AJUSTER parce que sinon les élèves risquent de confondre avec la notion d'équilibre chimique, donc éviter de créer de la confusion

- Pourquoi parfois les réactions de combustion font des flammes ? C'est quoi une flamme en fait ? Alors c'est vraiment compliqué mais en gros en général les flammes c'est des petites particules de suie qui sous l'effet de l'échauffement émettent un rayonnement type rayonnement du corps noir. Parfois on peut aussi avoir des transitions électroniques à l'origine d'une certaine couleur. Parfois même il s'agit de plasmas. Faire quelques recherches là dessus avant le passage.
- Si un élève demande si on a pas des pertes sous forme d'énergie lumineuse que répondre ?
- Rappeler les définitions d'une combustion complète ou incomplète. Lors d'une combustion incomplète on a un débit de libération du combustible trop faible pour la quantité de comburant disponible dans l'environnement et on peut alors avoir formation de monoxyde de carbone CO qui est toxique. Pourquoi ??? J'avoue que je ne sais pas et je n'ai pas trouvé. Remarque : on peut repérer cela en fonction de la couleur de la flamme qui est fonction de la température et donc de l'énergie libérée par la combustion : si elle est jaune alors elle est faible donc l'énergie libérée est plus faible et donc la combustion est incomplète tandis que si elle est bleue il s'agit à priori d'une combustion complète.