

LC2 : Énergie chimique

Alexandre Koessler (Nathan Berrit)

Niveau : Terminale STL

Élément imposé

Mettre en œuvre une expérience pour estimer le pouvoir calorifique d'un combustible.

Prérequis

- énergie mécanique
- incertitudes
- enthalpie de changement d'état
- capacité thermique

Expériences

- 🔥 réaction endothermique
- 🔥 pouvoir calorifique d'une bougie à l'éthanol

Références

- [1] Jean-François Dunac, Flore et Le Maréchal. *Expériences de chimie - Aspects pédagogiques et séquences d'enseignement - Capes/Agrégation: Capes/Agrégation de sciences physiques*. 2019.
- [2] Tristan Ribeyre. *Chimie : PC-PC*, 2e année un accompagnement au quotidien tout-en-un cours, exercices corrigés, approches documentaires conforme aux nouveaux programmes 2014*. Prépas Scientifiques. De Boeck, Louvain-la-Neuve, 2014.

Plan

1	Énergie chimique et combustion	3
2	Quantification des énergies de réaction	4
2.1	Enthalpie standard de réaction	4
2.2	Pouvoir calorifique	5
3	Mesure du pouvoir calorifique de l'éthanol	6
4	Calcul systématique des enthalpies de réaction	7
4.1	Réaction de formation	7
4.2	Loi de Hess	7

Programme

• Énergie chimique

En classe de première ont été abordées les énergies de liaisons et de changement d'état. En classe terminale, la transformation chimique est étudiée à pression constante, ce qui permet d'introduire la notion d'enthalpie. La liaison chimique, qu'elle soit intermoléculaire ou intramoléculaire, est ainsi vue comme un réservoir d'énergie permettant de stocker ou de restituer de l'énergie. L'estimation expérimentale du pouvoir calorifique est l'occasion de revenir sur les incertitudes et les sources d'erreur.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Diagramme d'état d'un corps pur.	- Prévoir l'état physique d'un corps pur à température et pression données à l'aide de son diagramme d'état.
Enthalpie de changement d'état.	- Définir une enthalpie de changement d'état. - Prévoir le signe d'une enthalpie de changement d'état lors du passage d'un état physique à un autre.
Enthalpie standard de formation.	- Définir une enthalpie standard de formation.
Enthalpie standard de réaction.	- Calculer une enthalpie standard de réaction à partir de données tabulées en utilisant la loi de Hess. - Identifier le caractère exothermique, endothermique ou athermique d'une réaction.
Capacité thermique.	- Citer et exploiter la relation entre variation d'enthalpie, capacité thermique et variation de température pour une phase condensée.
Pouvoir calorifique.	- Définir et utiliser le pouvoir calorifique pour comparer différents combustibles. Capacité expérimentale : - Mettre en œuvre une expérience pour estimer le pouvoir calorifique d'un combustible.

But

Introduire la notion d'énergie chimique à travers la réaction de combustion. Dans un premier temps, on va quantifier ces énergies. Ensuite, on va essayer d'en mesurer une expérimentalement, avant d'introduire une méthode de calcul systématique (la loi de Hess).

Introduction

Les liaisons chimiques sont un important réservoir d'énergie (cf énergie de liaison), énergie qui est libérée lors de la destruction des liaisons pendant les réactions chimiques. Cette réorganisation demande un apport ou crée un rejet d'énergie, souvent sous forme de transfert thermique.

1 Énergie chimique et combustion

Dans la leçon précédente, on a vu ce qu'était la capacité thermique. Essayons d'évaluer un ordre de grandeur d'une énergie de tous les jours :

☕ Exemple

Combien d'énergie faut-il pour faire bouillir un litre d'eau ? :

On prend comme valeurs numériques $T_i = 20\text{ °C}$, $T_f = 100\text{ °C}$, $c_{p,\text{eau}} = 4.18\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ et on trouve :

$$E_{\text{th}} = m c_{p,\text{eau}} (T_f - T_i) = 336\text{ kJ} \quad (1)$$

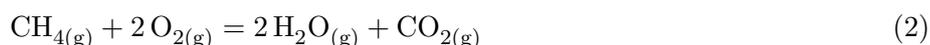
C'est beaucoup pour une énergie thermique, en OdG c'est l'énergie cinétique d'une voiture se déplaçant à 100 km h^{-1} . En revanche, c'est comparable à l'énergie d'une mole de liaison C-C ($E_{\text{C-C}} = 348\text{ kJ mol}^{-1}$).

Logique : habituellement, on fait la cuisine avec une gazinière, donc une combustion qui correspond en fait à l'énergie libérée par une réaction chimique !

Rappel sur la combustion : triangle du feu.



Dans cette leçon, on va s'appuyer sur la combustion du méthane (constituant principal du gaz de ville) (*l'équilibrer au tableau*) :



Ces réactions ont un rôle important : principale source d'énergie. On peut reformuler la question préliminaire en : *Quelle masse de méthane à brûler pour réchauffer l'eau ?*

↓ Transition

C'est ce qu'on va faire ici. Il est donc important de quantifier les énergies associées, notamment pour pouvoir comparer l'efficacité des combustibles.

2 Quantification des énergies de réaction

Pour comparer efficacement, il faut se placer dans des conditions précises : dans cette leçon, on étudiera donc des réactions à $T = 25\text{ °C}$ et $P = P^\circ = 1\text{ bar}$. Dans ces conditions, on a vu que la grandeur pertinente était l'enthalpie.

2.1 Enthalpie standard de réaction

Définition

Enthalpie standard de réaction :

Grandeur énergétique égale à l'énergie thermique libérée ou captée par la réaction chimique considérée quand son avancement augmente d'une mole à T constante et P constante de 1 bar. On la note $\Delta_r H^\circ$ et elle s'exprime en J mol^{-1} , c'est donc bien une énergie libérée par mole d'avancement.

Le "standard" dans la dénomination de cette grandeur vient du fait que l'on considère un cas où on est à la pression atmosphérique constante de 1 bar, condition standard de pression.

Par exemple, si on prend la réaction de combustion du méthane, on voit qu'une mole d'avancement de la réaction correspond à la combustion d'une mole de méthane donc si à cette réaction est associée une enthalpie standard de $x\text{ J mol}^{-1}$ alors on en déduit que la combustion d'une mole de méthane libère $x\text{ J}$. Pour calculer l'énergie thermique libérée par une réaction il suffit donc de multiplier $\Delta_r H^\circ$ par l'avancement de celle-ci dans l'état final.

On donne quelques valeurs d'enthalpies de formation :

Réaction	Enthalpie standard de réaction kJ mol^{-1}
Combustion du méthane	-890.8
Dissolution de KNO_3	+35

On voit alors que $\Delta_r H^\circ$ peut être aussi bien positive que négative (elle peut aussi être nulle). Il faut donc pouvoir interpréter son signe, on a les cas suivants :

- si $\Delta_r H^\circ < 0$ la réaction est **exothermique**. Son exécution libère de l'énergie thermique, c'est le cas des combustion d'hydrocarbures.
- si $\Delta_r H^\circ > 0$ la réaction est **endothermique**. Elle capte/absorbe/reçoit/consomme de l'énergie thermique au cours de son exécution (ou alors qu'il faut lui fournir de l'énergie thermique).
- $\Delta_r H^\circ = 0$ la réaction est **athermique**.

Expérience

Exemple d'une réaction endothermique -

On mélange simultanément dans un calorimètre rempli d'environ 100 mL d'eau du chlorure d'ammonium (6 g) et d'hydroxyde de baryum octahydraté (2 g) et on constate une diminution de température d'environ 10 °C .^a

^a. Réaction spectaculaire mais un peu complexe par rapport au budget d'un lycée : on peut en prendre une moins bien mais plus simple à faire

Transition

On peut maintenant relier efficacement des quantités de matières aux énergies (on sait combien de moles de méthane il faut pour réchauffer l'eau. Cependant, ce n'est pas une grandeur très naturelle au quotidien : on va se ramener à des masses qui sont plus naturelles.

2.2 Pouvoir calorifique

Définition

Pouvoir calorifique :

C'est la variation d'énergie associée à la combustion d'un kilogramme de combustible (s'exprime en J kg^{-1}).

$$\text{PC} = \frac{\text{énergie libérée avec une mole de réaction}}{\text{masse d'une mole de combustible}} = \frac{-\Delta_c H^\circ}{M_{\text{combustible}}} \quad (3)$$

Le c dans $\Delta_c H^\circ$ signifie que l'on s'intéresse seulement aux réactions de combustion et comme celles-ci sont toujours exothermique, il faut donc mettre un signe $-$ pour avoir $\text{PC} > 0$.

☕ Exemple

Combien de méthane pour faire bouillir un litre d'eau ? :

On a pour le méthane $M_{\text{CH}_4} = 16.04 \text{ g mol}^{-1}$ et $\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = -890.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, on en déduit $\text{PC} = 55.5 \text{ MJ kg}^{-1}$. Il fallait une énergie thermique $E_{\text{th}} = 336 \text{ kJ}$ pour faire bouillir un litre d'eau. En considérant que l'énergie libéré par la combustion du butane est intégralement utilisée pour le chauffage de l'eau il faut alors une masse de méthane :

$$m = \frac{E_{\text{th}}}{\text{PC}} = 6.1 \text{ g} \quad (4)$$

Ce qui est vraiment faible en comparaison avec la quantité de méthane dans un bidon (environ 3 kg), logique on recharge pas tous le temps les bidons de gaz.

On peut maintenant comparer rapidement des combustibles à partir de leur PC : par exemple, il faut brûler environ 4 fois plus de bois en masse que de méthane pour fournir la même énergie.

Combustible	Pouvoir calorifique PC en MJ kg^{-1}
Dihydrogène H_2	143
Essence	47.3
Bois	15
Méthane CH_4	50.2
Éthanol	29.7

↓ Transition

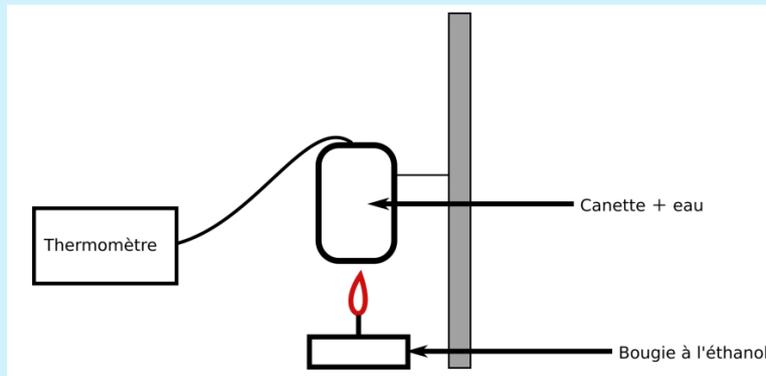
Maintenant qu'on a de bonnes grandeurs, on a envie de pouvoir les tabuler ! On va tenter de mesurer un PC expérimentalement, celui de l'éthanol.

3 Mesure du pouvoir calorifique de l'éthanol

Expérience

PC de l'éthanol -

Avec le matériel du schéma et du papier alu pour calorifuger un peu, on allume la bougie pour réchauffer l'eau, puis on mesure la variation de température et la masse de bougie qui a brûlée, on en déduit le PC de l'éthanol.



Pour traiter cette expérience avec nos outils, on doit faire deux hypothèses très fortes :

- L'intégralité du transfert thermique créé sert à réchauffer la canette et son contenu
- La réaction de combustion de l'éthanol a lieu à (T, P) constantes.

Pour le traitement théorique :

- On calcule le transfert thermique grâce à :

$$E_{\text{th}} = m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} (T_f - T_i) \quad (5)$$

- On en déduit le PC avec la masse $m_{\text{éth}}$ d'éthanol brûlé :

$$\text{PC} = \frac{E_{\text{th}}}{m_{\text{éth}}} \quad (6)$$

Pour les incertitudes, on identifie des sources d'incertitudes sur la mesure des masses et de la température, mais on comprend avec nos hypothèses qu'il va y avoir une source d'erreur systématique, les transferts thermiques avec l'air ambiant. On choisit donc de faire du type A. En plus c'est pratique : vous pourrez le faire en TP avec chaque groupe qui fait une mesure.

Calculer le Z-score et valider l'expérience si $Z < 2$:

$$Z = \frac{|\text{PC}_{\text{th}} - \text{PC}_{\text{exp}}|}{U(\text{PC}_{\text{exp}})} \quad (7)$$

On devrait avoir une grosse incertitude et une valeur inférieur à la théorique, avec un Z-score pas super.

↓ Transition

On a obtenu le bon ordre de grandeur, mais on a vu que c'était une mesure dure à faire expérimentalement. De manière générale, c'est dur de tabuler toute les réactions existantes (potentiellement une infinité). On a donc adopté une méthode de calcul systématique qu'on va voir maintenant. Pour cela, on va se ramener à un type d'équation précis : les réactions de formation.

4 Calcul systématique des enthalpies de réaction

4.1 Réaction de formation

On définit les notions suivantes :

Définitions

État standard de référence :

Pour un constituant chimique, l'état standard de référence correspond à l'état standard sous lequel l'élément est stable à une température T donnée, et à pression standard P° .

Réaction de formation :

Pour une espèce physico-chimique, on appelle réaction de formation la réaction permettant de la créer à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. L'enthalpie de réaction associée est appelée enthalpie de formation et est notée $\Delta_f H^\circ(T)$.

4.2 Loi de Hess

Pas facile à énoncer, le faire avec un exemple paraît être le mieux. On peut le résumer sous la forme :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (8)$$

avec ν_i les coefficients stoechiométriques algébriques. Pour un cours niveau lycée cette formule est difficile à appréhender pour les élèves.

Comment faire alors pour en déduire l'enthalpie de réaction ?

Reprenons l'exemple de la combustion du méthane :

☕ Exemple

Loi de Hess appliqué à la combustion du méthane :

Au tableau on décompose en 4 réactions auxquelles on associe les enthalpies libres de formation (+ ou -) puis on applique la loi de Hess.

$$\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_{4(\text{g})}) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \quad (9)$$

Application numérique avec les données suivantes :

Espèce chimique	Enthalpie standard de formation en kJ mol^{-1}
$\text{CH}_{4(\text{g})}$	-74.9
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393.5
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-295.8

On a $\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = -910.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. On retrouve alors une valeur très proche de la valeur tabulée $\Delta_c H^\circ(\text{CH}_4) = -890.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On remarque que l'enthalpie de réaction c'est donc la somme algébrique des enthalpies standard de formation pondérées par les nombres stoechiométriques. Cela est généralisable à toute réaction, c'est la loi de Hess.

Conclusion

Conclure sur les réactions de combustion, on peut parler de l'enjeu écologique, en constatant que ces réactions dégagent des gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

On peut aussi ouvrir en parlant des énergies chimiques associées aux piles, et en expliquant qu'on aura l'occasion d'en parler plus tard dans l'année.

Compléments

Questions

- **Tu mets l'enthalpie de changement d'état en prérequis, mais tu la redéfinis quand tu en parles.** La séquence s'appelle "énergie chimique". **Ça ne vous choque pas qu'on parle d'énergie chimique quand on parle de changement d'état ?** changement d'état = réorganisation de la matière donc changement de liaison donc non **Mais du coup quel types de liaison ? Quand on change d'état on brise des liaisons covalentes ?** En fait on brise des liaisons intermoléculaires Oui par exemple les liaisons hydrogènes.
- **Ok c'est quoi les liaisons hydrogènes ? Création d'un dipole ? Van der Waals ?**
- **C'est quoi les interactions de Van der Waals ?** Debye, London et Keesom
- **Ordre de grandeur de l'énergie de ces liaisons ? qq kJ/mol Et par rapport aux liaisons covalentes ?** Plutôt qq centaines
- **Du coup est-ce que ça pose un problème pour les élèves ?** Il y a un problème conceptuel pour les élèves puisque à la fois des liaisons inter et intramoléculaires entrent en jeu (liaison H dans l'eau liquide par exemple)
- **Mais quand tu passes de gazeux à liquide, pas de transformation chimique ! Les élèves se posent des questions sur ça.** Moi je parlerai d'énergie associée à l'organisation de l'espèce et à sa stabilité.
- **Tu peux remonter ta définition de l'enthalpie standard de réaction ? C'est compliqué pour un étudiant non ? Il ne pourrait pas penser qu'on fait que des réactions à pression standard ?**
- **Triangle du feu : quelle modification pourriez vous apporter à ce triangle ?** Il faut rajouter des radicaux libres qui ont des électrons et qui servent à entretenir la réaction, mais pas la peine d'en parler au niveau lycée.
- Terme à modifier à part ça : Chaleur
- **Il y a pas un autre moyen d'initier une réaction de combustion que d'apporter de la chaleur ?**
- **Le comburant c'est toujours le dioxygène Peroxyde, ozone, halogènes... Mais principalement dioxygène en pratique.**
- **La réaction de combustion du méthane comment ça s'appelle ? Quand on rejette que de l'eau et du carbone ?** Combustion complète
- **Qu'est-ce qu'il se passe quand la combustion n'est pas complète ?** ça peut rejeter du monoxyde de carbone
- **On rejette de l'eau sous quelle forme ?** Alors ça dépend, cf pouvoir calorifique inférieur et supérieur si liquide ou gaz. On rejette toujours de l'eau sous forme gazeuse, mais on peut la condenser pour récupérer de l'énergie supplémentaire - Applications : centrale à Bouchin centrale thermique à gaz à cycles combinée qui réutilise les vapeurs d'eau avec une turbine à vapeur en plus de celle à combustion.

- **Pourquoi tu as enlevé la dépendance en température de ton enthalpie standard ?** J'ai appliqué l'approx d'Ellingham sans faire exprès mais c'est HP donc...
- **Pourquoi parler des incertitudes avant même de commencer la manip ?** Pour pouvoir anticiper et se rendre compte que la modélisation ne prend pas en compte les sources systématiques
- **Que devient la variation d'enthalpie en phase condensée ?** Sur un système fermé, différentielle. On peut écrire $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Pour un système condensé, la volume ne varie pas et on l'identifie à la variation d'énergie interne.
- **Qu'est ce que ça apporte l'enthalpie par rapport à l'énergie interne ?** Pas évident niveau lycée... En fait l'apport de l'enthalpie c'est la prise en compte de la pression : c'est plus complet
- **Vous pouvez me tracer le profil de vaporisation de l'eau à 20 degrés ? Pourquoi il y a un pallier ?**
- **La manip avec le baryum tu dois obtenir de l'eau solide, est-ce que tu le vois en pratique ? Ça coûte combien le complexe ?**
- **Vous avez présenté les enthalpies standard de formation, comment on les obtient ?** Métal très conducteur avec un fil pour déclencher la combustion et on obtient le transfert thermique puis l'enthalpie standard de formation (bombe calorimétrique)
- **Vous nous avez dit qu'on trouve les enthalpies standard de formation on les trouve sur internet, donc quelles ont été vos sources sur internet ?** Pas facile de trouver des sources fiables, chemistry handbook
- **Valeurs de la République : Un élève vient vous voir et vous dit qu'il subit beaucoup d'insultes et de brimades de la part d'un camarade depuis 2 ans et vous demande de ne pas en parler ni à la direction ni à ses parents car il ne veut pas de problème, que faites vous ?** Il faut avoir une bonne connaissance du fonctionnement de la vie dans un collège, lycée pour savoir comment le rediriger : ça peut être très grave il faut absolument en parler même si c'est pas évident.