

LC-02-Énergie chimique (Lycée)

Guillaume & Maud

12 juin 2022

Pré-requis

•

Références

[1] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Performances concours : PC, PC* Chimie*. Tec et Doc, Lavoisier, 2014.

Table des matières

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

1 Introduction

Introduction pédagogique

Séquence pédagogique : "L'objectif de cette partie du programme est de sensibiliser les élèves aux enjeux associés à l'énergie. Ils ont déjà appréhendé les notions de chaîne et de forme d'énergie au collège. L'approche énergétique des systèmes leur permet de croiser différents domaines de la physique-chimie. L'étude est limitée aux domaines de la mécanique, de la chimie, de l'électricité et des ondes électromagnétiques. **L'objectif est de conduire l'élève à effectuer des bilans énergétiques qualitatifs et quantitatifs ou à estimer l'énergie disponible dans un système donné.** Les transferts thermiques sont introduits qualitativement pour expliciter la dissipation d'énergie. Cet enseignement prend appui sur des exemples concrets qui peuvent être modélisés simplement par des conversions et transferts d'énergie : barrage hydroélectrique, éolienne, cellule photovoltaïque, centrale thermique, découpe laser, moteurs à combustion, accumulateurs, etc. " "L'estimation expérimentale du pouvoir calorifique est l'occasion de revenir sur les incertitudes et les sources d'erreur. " → Il faut faire un statistique, incertitude de type A pour l'enthalpie de combustion de l'éthanol. Objectifs pour les profs

- ne pas oublier les coefficients stoechiométriques pour la loi de Hess
- première approche pour considérer le domaine de la chimie comme une ressource pour stocker et convertir de l'énergie (chimique en chaleur et inversement mais on verra aussi chimie en électricité)

Objectifs pour les élèves

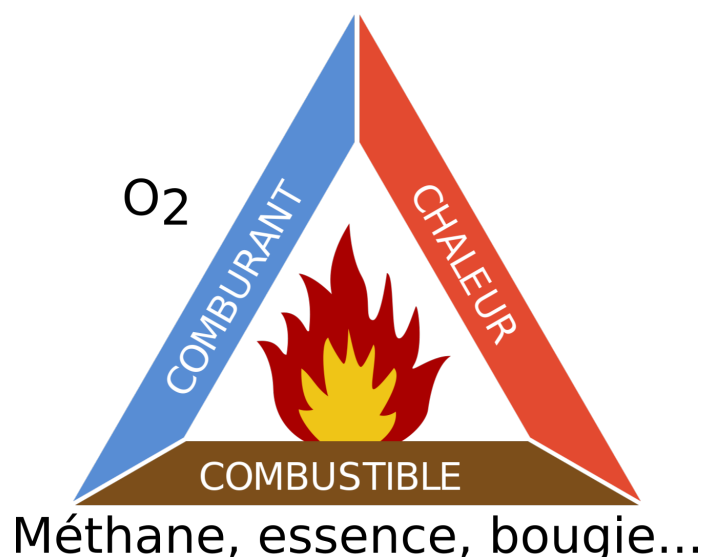


FIGURE 1 – Triangle du feu

- faire le lien entre énergie chimique et énergie de liaisons chimiques
- Savoir utiliser la loi de Hess
- Définir le pouvoir calorifique d'un comburant
-

Activités pour les élèves

-

Introduction générale

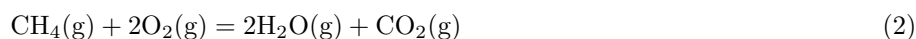
2 Énergie chimique et combustion

On a déjà vu dans un cours précédent la définition de la capacité thermique d'un corps pur. Essayons de donner un ordre de grandeur des énergies mises en jeu pour comprendre un peu. On peut se demander quelle est l'énergie qu'il faut pour porter un litre d'eau à ébullition. On trouve :

$$E = C_p \Delta T = 336 \text{ kJ} \quad (1)$$

avec $C_p = 4.18 \text{ kJ/K}$. Cette énergie correspond à l'énergie cinétique d'une voiture qui roule à 100 km/h. Ça correspond par contre à l'énergie molaire typique d'une liaison covalente. On se rend compte donc que la matière elle-même par son caractère **cohésif** est un réservoir gigantesque d'énergie (pensez à l'apport calorifique journalier d'un adulte moyen qui est de 10 000 kJ).

On aurait pu se douter de ça puisqu'on sait tous très bien que les réactions de combustion donnent lieu à de grands dégagements de chaleur. Ces derniers mettent en effet en jeu de nombreuses ruptures de liaisons. On va s'intéresser dans cette leçon à la combustion du méthane (gaz de ville) selon la réaction bilan :



Cette équation met en exergue les différents composants du **triangle du feu** : Comburant (O_2), chaleur et combustible (CH_4).

Transition

Ces réactions, comme on le sait déjà mettent en jeu des grandes quantités d'énergie (température élevée). On a donc voulu par la suite pouvoir répondre à la question : **Quelle masse de méthane brûler pour réchauffer l'eau ?**

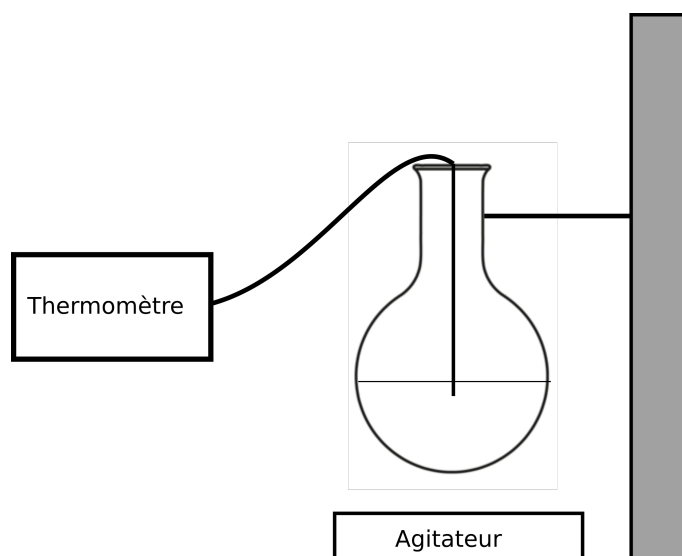


FIGURE 2 – Schéma réaction endothermique

3 Quantification des énergies de réaction

3.1 Enthalpie standard de réaction

On se place à $T = 25\text{ °C}$ et $P = P^\circ = 1\text{ bar}$. On utilise l'enthalpie $H = U + PV$ car on travaille à pression fixée. On définit alors l'enthalpie standard de réaction qui correspond à l'énergie **reçue** associée à la réaction d'une mole de réactifs (avancement plutôt, donc modulo les coefficients stoechiométriques). Ainsi on a :

$$Q = \Delta_r H = n \Delta_r H^\circ \quad (3)$$

avec n l'avancement de la réaction. Pour la réaction de combustion du méthane, on obtient l'enthalpie standard de réaction égale à -365 kJ/mol à 25 °C . On peut distinguer plusieurs cas en fonction de son signe :

- $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction **exothermique** : libération de chaleur
- $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction **endothermique**. Par exemple
 - la décomposition de l'ammoniac $2\text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$ qui absorbe $\Delta H = 95,4\text{ kJ/mol}$
 - $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ $\Delta H = +178\text{ kJ/mol}$
- $\Delta_r H^\circ \approx 0$: réaction **athermique**, par exemple la réaction d'estérification (vue en cours de sciences physiques et chimiques en laboratoire en terminale STL un peu plus tôt dans l'année)

Réaction endothermique

On mélange simultanément dans un ballon 250mL rempli d'environ 100mL d'eau du chlorure d'ammonium (6g) et d'hydroxyde de baryum octahydraté (2g) et on constate une diminution de température d'environ 10 °C .

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.

3.2 Pouvoir calorifique

Pouvoir calorifique

Il s'agit de la variation d'énergie associée à la combustion d'un kilogramme de combustible. Elle s'exprime en J/kg et on la définit plus précisément :

$$PC = \frac{\text{énergie libérée par une mole de réaction}}{\text{masse d'une mole de réactif}} = \frac{|\Delta_r H^\circ|}{M_c} \quad (4)$$

On peut faire l'application numérique pour voir la masse de méthane (gaz de ville) à utiliser pour bouillir un litre d'eau (le faire passer à 100°C, pas maintenir l'ébullition...). On doit avoir

$$E = 336 \text{ kJ} = mPC \quad (5)$$

Où le pouvoir calorifique du méthane vaut 50 MJ/kg. Ce qui donne $m = 7 \text{ g}$. C'est très peu devant la capacité de gaz d'une bonbonne "classique" qui est de 10kg.

On a trouvé une grandeur pertinente pour comparer différents comburants. Plus leur PC est grand, plus ils chauffent vite à dépenses réduites. Il faudra par exemple brûler quatre fois plus de bois que de méthane pour fournir la même énergie.

3.3 Mesure du pouvoir calorifique de l'éthanol

On va s'intéresser à une expérience de combustion pour essayer de remonter expérimentalement au pouvoir calorifique de l'éthanol. On procède à la manip' par incertitude de type A donc on va faire 10 fois la même expérience, en effet, les résultats que l'on obtient sont très dispersés.

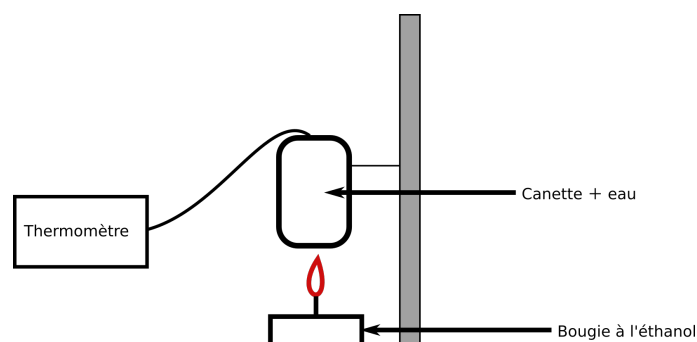


FIGURE 3 – Une canette contenant de l'eau et chauffée à l'aide d'une bougie qui brûle avec de l'éthanol

Pour traiter ce problème avec nos outils, il nous faut réaliser deux hypothèses assez fortes :

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

On note la capacité thermique totale du système que l'on chauffe $C_T = C_{p_{\text{eau}}}m_{\text{eau}} + C_{p_{\text{alu}}}m_{\text{alu}}$. Alors, le pouvoir calorifique de l'éthanol s'écrit :

$$PC = \frac{C_T(T_f - T_i)}{m_{\text{eth}}} \quad (6)$$

Pouvoir calorifique de l'éthanol

Présenter une mesure de température. Utilisation de Regressi pour faire un Z-score qui indique si c'est satisfaisant ou pas. On a :

- $C_{p_{\text{alu}}} = 0.897 \text{ J/g/K}$
- $C_{p_{\text{eau}}} = 4.18 \text{ kJ/g/K}$

On fait un tableau Regressi dans lequel on renseigne la masse d'eau m_{eau} introduite, la température de l'eau avant d'avoir chauffé T_i , la masse de la bougie avant chauffage m_i , et les masses et températures après chauffage T_f et m_f . On fait chauffer typiquement 1 minute ce qui correspond à une masse d'éthanol brûlée de 1g.

On doit être prêt à discuter des sources d'incertitude, c'est en effet une manip' de principe qui ne donne le pouvoir calorifique de l'éthanol (29MJ/kg) qu'en ordre de grandeur :

- On ne donne qu'une partie de l'énergie pour chauffer l'eau, beaucoup de pertes
- L'eau n'est pas agitée, donc température non homogène
- c'est encore moins le cas pour la canette en alu
- la "camisole" en alu qui isole la canette touche cette dernière par moments.

Remarque

En pratique, on mesure les pouvoirs calorifiques à l'aide d'une bombe calorimétrique, en présence d'oxygène sous pression (voir ce [site](#) par exemple).

Transition

Tabuler les pouvoirs calorifiques de chaque réaction c'est peu pratique et on vient de voir à quel point c'était peu précis. Donc on préfère se référer à quelques réaction bien tabulées pour lesquelles on a fait les efforts et les "lier" à la réaction d'intérêt : c'est ce qu'on va faire maintenant.

4 Calcul systématique des enthalpies de réaction

4.1 Réaction de formation

Remarque

Aller voir pour les questions [1] p.45

On définit pour commencer un **état standard de référence** d'un constituant chimique.

État standard de référence

Pour un constituant chimique, l'état standard de référence correspond à l'état **stable** à une température T donnée et une pression $P^\circ = 1$ bar.

Ceci nous permet de définir les réactions de formation d'une **espèce physico-chimique**

Réaction de formation

Il s'agit de la réaction permettant de créer cette espèce à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur **état standard de référence**. L'enthalpie de réaction associée est appelée **enthalpie de formation** et est notée $\Delta_f H^\circ(T)$

On peut prendre l'exemple de l'eau gazeuse :



avec une enthalpie de formation associée $\Delta_f H^\circ(T = 25^\circ\text{C}) = -288$ kJ/mol.

4.2 Loi de Hess

L'idée c'est de se servir de ces réactions **tabulées** pour être capable de calculer n'importe quelle enthalpie de réaction. Pour ce faire, on va utiliser la loi de Hess.

L'enthalpie de la réaction s'écrit :



On a la relation :

$$\Delta_r H^\circ = +(2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})}) - (2\Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{CH}_4(\text{g})}) \quad (9)$$

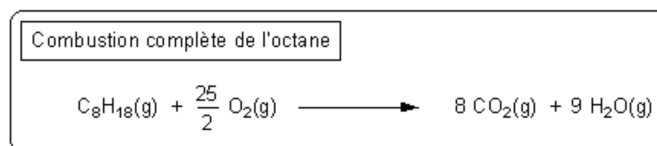


FIGURE 4 – Equation de combustion

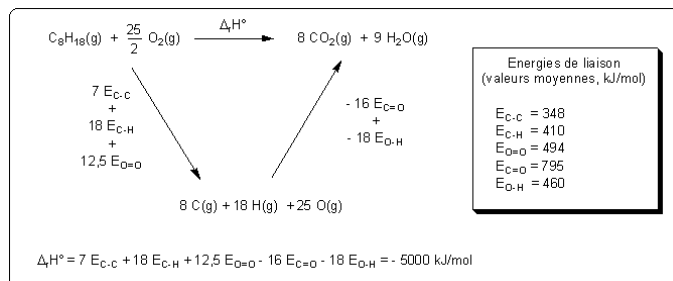


FIGURE 5 – Cycle de combustion

On peut faire le calcul pour remonter à l'aide des valeurs tabulées à température ambiante à une valeur d'enthalpie de réaction de -365 kJ/mol.

On peut aller regarder les ordres de grandeur pour des combustibles tels que l'octane qui peut modéliser l'essence.

Dans la pratique, l'essence est caractérisée par son Pouvoir Calorifique, PC, qui est la quantité d'énergie libérée par la combustion complète d'une masse d'un kg. Dans le cas de l'octane, $\text{PC}(\text{octane}) = 44.103 \text{ kJ/kg}$. On constate que cette valeur est très proche de celle obtenue expérimentalement pour les essences réelles, cela justifie a posteriori le choix de l'octane pour modéliser l'essence. Le pouvoir calorifique du gazole est légèrement inférieur à celui de l'essence. On y trouve en moyenne :

- 20 à 30 % d'alcane, hydrocarbures saturés de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$;
- 5 % de cycloalcane, hydrocarbures saturés cycliques ;
- 30 à 45 % d'alcène, hydrocarbures insaturés ;
- 30 à 45 % d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène, etc.

5 Conclusion

On ouvre sur l'enjeu écologique de ces réactions de combustion. Ça donne beaucoup d'énergie **mais** on relargue des gaz à effet de serre, ici du CO_2 : réel enjeu écologique. On peut ouvrir aussi sur les réactions chimiques plus large que celle de combustion : énergie redox (pile à hydrogène : $\Delta_r H_{\text{th}}^0 = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, énergie A/B (mélange acide et base forte : $\Delta_r H_{\text{th}}^0 = -57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). On vient de voir l'énergie qui "provient" des moteurs à combustion et centrale thermique.

Les centrales avec turbines à combustion : Au cœur d'une turbine à combustion, l'inflammation du combustible (gazeux, liquide ou solide fluidisé) provoque la détente de l'air admis. Dans son expansion, celui-ci provoque la rotation des roues de la turbine, qui entraîne à son tour un alternateur accouplé. L'alternateur transforme enfin l'énergie mécanique de la turbine en énergie électrique. **Les Centrales avec turbines à vapeur** : Le fonctionnement d'une centrale à turbine à vapeur est similaire, le fluide de travail étant de la vapeur d'eau au lieu de l'air. La source chaude (fission nucléaire, charbon, incinération...) chauffe (directement ou indirectement) de l'eau, qui passe de l'état liquide à l'état vapeur. La vapeur ainsi produite est admise dans la turbine, qui entraîne un alternateur.

BO

• 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.
Enthalpie standard de formation.	- Prévoir le signe d'une enthalpie de changement d'état lors du passage d'un état physique à un autre.
Enthalpie standard de réaction.	- Définir une enthalpie standard de formation.
	- 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.

FIGURE 6 – Tle STL