

LC 02 – Énergie chimique

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : Lycée, Terminale STL

Bibliographie

✈ *LC 02 2020*, Etienne Pinard

→ Merci gros.

Prérequis

- Liaisons chimiques
- Avancement
- Oxydoréduction
- Grandeurs électriques
- Constitution d'une pile électrique

Expériences

☞ Pile Daniell

Table des matières

1	La combustion	2
1.1	Rappels sur la combustion	2
1.2	Enthalpie standard de réaction	2
1.3	Enthalpie standard de formation	3
1.4	Pouvoir calorifique	3
2	La pile électrochimique	4
2.1	Rappels sur la pile : la pile Daniel	4
2.2	Puissance maximale d'une pile	4
2.3	Capacité d'une pile	5
2.4	Énergie délivrée par une pile	5
3	Questions et commentaires	6
3.1	Questions	6
3.2	Commentaires	6

Introduction

L'*énergie chimique* est l'énergie stockée dans les liaisons chimiques des entités chimiques du système. Cette énergie varie au cours d'une réaction chimique du fait des changements de la configuration électronique. Une réaction chimique peut donc potentiellement libérer de l'énergie, ce que l'on peut exploiter. On va chercher dans cette leçon à quantifier l'énergie utile que l'on peut extraire d'une réaction chimique. On travaillera à $P = 1$ bar et $T = 298$ K. C'est primordial de quantifier ces échanges d'énergie car notre économie tourne au pétrole dont on extrait l'énergie grâce à sa combustion.

1 La combustion

1.1 Rappels sur la combustion

Pour démarrer une combustion il faut réunir au même endroit les trois éléments du triangle du feu :

Combustible (réducteur) comme le bois

Comburant (oxydant) comme le dioxygène de l'air

Source de chaleur comme une étincelle

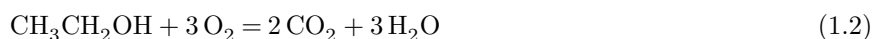
La *combustion* est une réaction exothermique d'oxydoréduction, elle permet donc la conversion d'énergie chimique en énergie thermique.

Illustrons ça avec des exemples courant de combustions

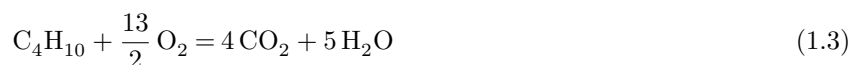
Combustion du charbon



Combustion des alcools



Combustion des hydrocarbures



C'est la réaction de combustion du butane contenu dans un briquet.

On peut distinguer les combustions *complètes* des combustions *incomplètes*. Les premières ne produisent que du CO_2 conformément aux réactions écrites plus tôt tandis que les dernières produisent du monoxyde de carbone CO , toxique.

Le but de cette partie sera d'étudier l'énergie libérée par un briquet à butane liquéfié. Déterminons donc la quantité de butane n contenue dans un briquet :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{601 \times 7.5 \times 10^{-3}}{58} = 7.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad (1.4)$$

1.2 Enthalpie standard de réaction

On définit l'*enthalpie standard de réaction* la grandeur énergétique égale à l'énergie thermique libérée ou captée par la réaction chimique considérée quand son avancement augmente d'une mole à température constante T et la pression constante égale à 1 bar.

On la note $\Delta_r H^*$, elle s'exprime en J mol^{-1} . C'est une grandeur qui porte un signe qui traduit si l'énergie est libérée ou captée.

Programme STL

Identifier le caractère exothermique, endothermique ou athermique d'une réaction

Endothermique la chaleur est captée, $\Delta_r H^* > 0$

Exothermique la chaleur est libérée $\Delta_r H^* < 0$

Athermique aucune chaleur n'est captée ni libérée, $\Delta_r H^* = 0$

Elle est dite *standard* car elle est évaluée à la pression constante de 1 bar qui est la pression atmosphérique mais surtout la pression standard.

L'énergie thermique libérée pour un avancement ξ est donc

$$E_{\text{thermique}} = \Delta_r H^\circ \xi \quad (1.5)$$

Ici c'est une combustion dont le combustible a une stoechiométrie 1 donc $\xi = n$ et finalement

$$E_{\text{thermique}} = \Delta_r H^\circ n \quad (1.6)$$

On interprète alors $\Delta_r H^\circ$ comme l'énergie thermique libérée par la combustion d'une mole de combustible.

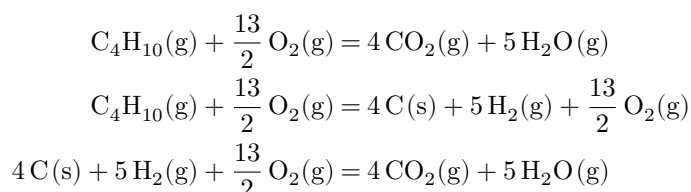
Programme STL

Calculer une enthalpie standard de réaction à partir de données tabulées en utilisant la loi de Hess

On ne peut pas cataloguer les valeurs d'enthalpie de réaction pour l'ensemble des réactions chimiques. Les auteurs des tables ne publient que les enthalpies standard de certaines réactions seulement, et ça suffit ! Pourquoi ? Grâce à la *loi de Hess* :

Si une réaction chimique est équivalente à la combinaison de deux autres réactions chimiques, alors son enthalpie standard de réaction est la somme des enthalpies standard de ces deux réactions.

Par exemple on peut décomposer la combustion du butane en deux sous-réactions.



1.3 Enthalpie standard de formation

Programme STL

Définir une enthalpie standard de formation

Quelles sont ces enthalpies de réactions tabulées ? Ce sont les *enthalpies standard de formation*.

On définit alors l'*état standard de référence* d'un élément chimique à une température donnée comme l'état standard ($P = 1$ bar) du corps pur de cet élément dans son état physique le plus stable à cette température.

L'*enthalpie standard de formation* d'un constituant physico-chimique à une température donnée est alors l'enthalpie standard de réaction de formation de ce constituant physico-chimique à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à la température donnée.

Comment obtient-on $\Delta_r H^\circ$ à partir des $\Delta_f H^\circ$? On dissocie les réactifs en leurs corps simples puis on réassocie ces corps simples pour former les produits.

On applique ce raisonnement sur la combustion du butane :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_f H_{\text{but}}^\circ + 4\Delta_f H_{\text{CO}_2}^\circ + 5\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= 125 - 4 \times 394 - 5 \times 242 \\ &= -2.66 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.4 Pouvoir calorifique

Programme STL

Définir et utiliser le pouvoir calorifique pour comparer différents combustibles

La grandeur $\Delta_r H^\circ$ correspond à la chaleur libérée par mole de combustible brûlée, c'est donc une grandeur chimique intéressante et pratique mais ce n'est pas une grandeur quotidienne et industrielle pratique. On préfère le *pouvoir calorifique*, c'est l'énergie libérée par la combustion d'un kilogramme de combustible. On peut alors calculer le pouvoir calorifique du butane :

$$P_c \times M = \Delta_r H^\circ \quad (1.7)$$

Ainsi,

$$P_c = \frac{\Delta_r H^\circ}{M} = \frac{2.22 \times 10^6}{58} = 46 \text{ kJ g}^{-1} \quad (1.8)$$

L'écart à la valeur expérimentale peut s'expliquer par l'invalidité de l'approximation d'Ellingham ($T_{\text{comb}} = 1500^\circ\text{C}$). On peut comparer ce pouvoir calorifique à celui d'autres combustibles.

Combustible	Pouvoir calorifique (MJ kg^{-1})
Dihydrogène	143
Essence	47.3
Charbon	15–27
Bois	15

Tab. 1 : Pouvoirs calorifiques courants

L'énergie libérée dans une combustion peut être utilisée directement : chaleur et énergie lumineuse d'un feu et d'une bougie. On peut également la convertir avec un moteur thermique. Dans tous les cas la combustion s'accompagne de pollution atmosphérique : émission de gaz à effet de serre (CO_2 , H_2O , N_2O) et de pluies acides (SO_2 , NO , NO_2).

2 La pile électrochimique

2.1 Rappels sur la pile : la pile Daniell

On a déjà vu ce qu'était une pile, on va faire de brefs rappels sur l'exemple de la pile Daniell. Schéma ou diapo de la pile Daniell au tableau.

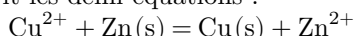
La pile Daniell est composée de deux demi-piles, une faisant intervenir le couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ et l'autre le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$.

L'écriture standard de cette pile est : $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{K}^+, \text{NO}_3^- \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}(\text{s})$

En effet les potentiels standards mis en jeu sont :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) \simeq -0.76 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) \simeq 0.34 \text{ V} \quad (2.1)$$

Ainsi à l'aide de la règle du gamma on peut prévoir que la réaction de fonctionnement de la pile sera, après avoir écrit les demi-équations :



Les ions cuivre sont *réduits* et le zinc est *oxydé*. Ainsi l'anode est l'électrode de zinc et la cathode est l'électrode de cuivre. La réaction à l'anode libère des électrons et la réaction de la cathode en consomme. Ainsi les électrons vont de l'anode vers la cathode, le courant dans l'autre sens, les ions négatifs du pont salin suivent le sens des électrons et les ions positifs inversement.

Faire le montage de la pile Daniell. On mesure la tension qu'elle délivre, on vérifie bien les pôles de la pile.

2.2 Puissance maximale d'une pile

La pile que l'on vient de décrire est en fonctionnement générateur et délivre une force électromotrice :

$$U = \Delta E - rI \quad (2.2)$$

Où ΔE est la différence de potentiel entre les deux électrodes et r la résistance interne de la pile.

On met cette pile en série avec une résistance R et on cherche la puissance maximale que la pile peut fournir à cette résistance. Faire un schéma électrique au tableau. On a :

$$P = RI^2 = R \left(\frac{E}{r + R} \right)^2 \quad (2.3)$$

$$P = \frac{RE^2}{(r + R)^2} \quad (2.4)$$

Cette puissance est maximale lorsque $r = R$, on a ainsi :

$$P_{\max} = \frac{E^2}{4r} \quad (2.5)$$

On fait l'expérience avec une résistance variable et on trace $P(R)$ pour la pile Daniell. On recommande des valeurs de R de 0, 500, 1000, 2000, 5000, 10 000, 20 000, 50 000, 100 000 et infinie.

2.3 Capacité d'une pile

Programme STL

Déterminer la quantité d'électricité disponible dans une pile à partir des quantités de matière initiales

Si la pile débite pendant un temps Δt avant d'être usée alors elle aura délivrée une quantité d'électricité $Q_{\max} I \times \Delta t$. $Q_{\max}$ est appelée *capacité de la pile*, on l'exprime en coulomb C ou en A.s. Cette quantité est donc directement reliée au temps de vie d'une pile et à l'intensité qu'elle débite.

Soit n_e la quantité de matière d'électrons échangés pendant le fonctionnement de la pile. Le nombre d'électrons échangés est donc $N_a n_e$ et ainsi la quantité d'électricité est :

$$Q_{\max} = n_e N_a e \quad (2.6)$$

avec e la charge élémentaire.

Dans le cas de la pile Daniell les demi-équations sont les suivantes :



Ainsi pour deux moles d'électrons consommés, une mole de zinc solide et d'ions cuivre sont consommés. On va considérer que le zinc solide est le réactif limitant, i.e. $n(\text{Zn})_i < n(\text{Cu}^{2+})_i$. Ainsi $n_e = 2n(\text{Zn})_i$ d'où :

$$Q_{\max} = 2n(\text{Zn})_i N_a e \quad (2.8)$$

Pour la pile que l'on a crée sur la paillasse on peut estimer la quantité de matière de zinc solide. Dans ce cas la en notant L, l et h les dimensions de la plaque de zinc, ρ_{Zn} la densité du zinc on a :

$$n(\text{Zn})_i = \frac{\rho_{\text{Zn}} L l h}{M_{\text{Zn}}} \quad (2.9)$$

On en déduit :

$$Q_{\max} = 2 \frac{\rho_{\text{Zn}} L l h}{M_{\text{Zn}}} N_a e \quad (2.10)$$

On fait l'application numérique.

2.4 Énergie délivrée par une pile

On se place dans les conditions optimales pour le fonctionnement de la pile. SI l'expérience a bien marché on prends R_{opt} maximisant la puissance et $I_{\text{opt}} = \frac{E}{2R_{\text{opt}}}$.

Ainsi dans ces conditions, le temps de fonctionnement de la pile est :

$$\Delta t = \frac{Q_{\max}}{I_{\text{opt}}} \quad (2.11)$$

On fait l'application numérique. L'énergie délivrée par la pile est :

$$\mathcal{E} = P_{\text{opt}} \times \Delta t \quad (2.12)$$

On fait l'application numérique. On compare avec ce qu'on a trouvé pour le butane.

Conclusion

On a vu dans cette leçon comment quantifier les échanges d'énergies dues à une transformation chimique et comment on pouvait récupérer cette énergie à notre convenance. L'énergie chimique est également un enjeu majeur pour le reste du vivant, qui doit prélever de l'énergie de son environnement pour se maintenir. Pour cela il exploite l'énergie chimique à travers la photosynthèse et la respiration cellulaire par exemple.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-