LC 02 : Energie chimique

Elio Thellier & Dihya Sadi

28/04/2021

En bleu, à dire à l'oral

En magenta, bon à savoir mais ni à dire ni à écrire

Objectifs et messages forts de la LP (disciplinaire)

-

Introduction générale de la leçon

L'énergie peut prendre différentes formes, et on sait qu'elle se conserve, "rien ne se perd rien ne se créer, tout se transforme". Mais certaines formes de l'énergie sont plus visibles que d'autre : par exemple, l'énergie cinétique d'une voiture élancée sur l'autoroute est manifeste. Par contre le bidon d'essence qui a fourni cette incroyable quantité d'énergie à la voiture, cachait bien son jeu. Rien ne laissait présager que ce liquide puant contenait autant d'énergie... Dans cette leçon nous allons découvrir et comprendre sous quelles formes chimiques l'énergie peut se stocker, et être récupérée !

Proposition de plan pour "Liaisons chimiques"

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 exothermique, où il y a oxydation du combustible et réduction du comburant. Il n'y a donc pas nécessairement de flamme, comme par exemple la combustion dans la respiration cellulaire.

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 $CO_{2(g)}$.

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 :

$$C_2H_6O_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_20_{(l)}$$

Manipulation : mise en évidence du $CO_{2(g)}$ dans les produits

diapo : Respiration cellulaire, Combustion d'hydrocarbures
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 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...

$$C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6O_{2(aq)} = 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

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 (allumette) mais la réaction me rend beaucoup plus d'énergie que je ne lui en ai fournit (je peux pas faire une fondue avec 1 allumette).

Transition : La combustion est bien une réaction exothermique, c'est à dire qui libère de l'énergie dans son environnement. On est donc en droit de se demander où était stockée cette énergie avant que la combustion ne commence.

1.2 Définition : L'enthalpie standard de réaction

Physique-chimie et mathématiques de terminale STL

BO LE BULLETIN OFFICIEL DE L'ÉDUCATION NATIONALE

- **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. Enthalpie de changement d'état. Enthalpie standard de formation. Enthalpie standard de réaction.	- Prévoir l'état physique d'un corps pur à température et pression données à l'aide de son diagramme 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. - 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.

Figure 1: Bulletin officiel Tle STL

- Les énergies de liaisons sont données de phase gaz aux atomes sépares gazeux. Il faut donc ajouter les enthalpies de changement d'état pour avoir une enthalpie de réaction cohérente.
- Un corps pur est une matière ne comportant qu'une espèce chimique ($\neq$mélange). Il est dit "simple" s'il n'est composé que d'un seul type d'atomes, et "composé" sinon.
- L'état standard d'un composé pur est définit sous la pression standard 1 bar. Pour un corps pur gazeux c'est l'état de gaz parfait (donc état hypothétique car infiniment dilué, P=0 mais P=1bar). Pour une phase condensée, l'état standard est le corps pur stable dans l'état physique considéré. Pour un cristal c'est la variété allotropique stable à la température choisie. Exemple : pour H c'est H2(g), pour He c'est He(g), pour C c'est C(gr), azote oxygène fluor c'est N2(g) O2(g) F2(g)...
- Approximation d'Ellingham : en l'absence de changement d'état et sur une plage de T pas trop grande, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont des constantes (ne dépendent pas de T).
- L'enthalpie standard de formation d'un composé chimique à la température T c'est la variation d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir de ses corps simples purs pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

- L'enthalpie de réaction standard est définie comme l'enthalpie de réaction calculée via la loi de Hess avec les enthalpies standard de formation.

On a déjà vu qu'à une liaison chimique est associée une énergie, et on a déjà vu l'enthalpie standard de formation. Ici on part de réactifs qui ne sont pas des corps purs simples, et on forme des produits qui ne le sont pas non plus. Nous allons donc avoir besoin d'introduire:

Définition : L'enthalpie de réaction standard est associée à une réaction effectuée à T constante et P=1bar. C'est la variation d'enthalpie du système pour un avancement de la réaction de 1 mole. Elle s'exprime donc en $kJ.mol^{-1}$
L'énergie est comptée entrante dans le système, on retrouve donc :

- $\Delta rH < 0$ pour une réaction exothermique. négative : elle sort du système donc elle est libérée dans l'environnement.
- $\Delta rH > 0$ pour une réaction endothermique. positive : elle entre dans le système et est donc prélevée à l'environnement.

Elle va donc permettre de savoir combien d'énergie est libérée par la réaction. Mais comment la calculer ? Connaissant l'enthalpie standard de formation, on peut faire le chemin suivant : Réactifs → état standard de référence → produit, c'est ce qu'on appelle

La loi de Hess : L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits, moins les enthalpies de formation des réactifs. **Attention :** Il faut bien prendre en compte la stoechiométrie de la réaction !

1.3 Application : le pouvoir calorifique (ou chaleur de combustion)

Commençons par calculer l'enthalpie standard de réaction lors de la combustion de l'éthanol grâce à la loi de Hess : En pratique ce qui nous intéresse c'est pas l'énergie que reçoit le système, mais l'énergie que le système nous donne. Si on fait la combustion d'une mole d'ethanol à pression constante alors $\Delta H = Q.$:
Définition : Le pouvoir calorifique molaire (ou chaleur de combustion) est l'inverse de son enthalpie de réaction.
Remarque : Le pouvoir calorifique (tout court) c'est massique, il faudra donc s'adapter avec la masse molaire M.
diapo quelques pouvoir calorifiques

1.4 Expérience de calorimétrie : Mesure d'un PC

Manip : Détermination d'un PC par calorimétre

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 et sa faible capacité calorifique.
- Balance
- Brûleur à éthanol (alcool à brûler 90% éthanol, 10% méthanol)
- Alu
- Thermomètre

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 brûleur, 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.

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. Bulletin officiel "occasion de revenir sur les incertitudes et sources d'erreur" : incertitudes sur la masse d'eau, la capacité de la canette, les mesure de température. Source d'erreur : la température de mon termomètre refroidit l'eau chaude (il faudrait un thermomètre de capacité calorifique nulle), toutes les pertes de l'air chaud qui s'envole...

On considères le système : {eau + canette + éthanol liquide} On fait l'hypothèse que la combustion est isobarre (on est toujours à Patm)

$$\Delta H = Q$$

De plus on fait l'hypothèse que le système est parfaitement isolé du reste de l'univers

$$Q = 0$$

Or

$$\Delta H = \Delta rH * n_{eth} + (m_{alu}C_{alu} + m_{eau}C_{eau})\Delta T$$

$$\Delta H = -PC * m_{eth} + (m_{alu}C_{alu} + m_{eau}C_{eau})\Delta T$$

$$PC = \frac{(m_{alu}C_{alu} + m_{eau}C_{eau})\Delta T}{m_{eth}}$$

Application numérique... pas concluante, nous allons donc nous pencher sur les sources d'erreurs et les incertitudes.

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. Mais la chaleur n'est pas toujours la forme d'énergie la plus utile, notamment pour s'éclairer... Heureusement l'énergie stockée sous forme chimique peut aussi être restituée sous forme électrique !

2 Aspect énergétique de la Pile électrochimique

Lorsqu'on vous a introduit l'oxydoréduction on vous avez vu ce qu'était une demi pile puis une pile, pour aborder l'aspect énergétique j'ai choisi de travailler sur l'exemple de la pile Daniell

2.1 La pile Daniell

Cette partie est une soupape-timing, c'est une partie où l'on utilise que des notions de prérequis (anode, cathode, réduction, oxydation, calcul des potentiels de Nerst, déduire la fem puis la mesurer...) et peut donc être développée ou supprimée au besoin.

Manip : Pile Daniell

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

2.2 Capacité d'une pile, énergie stockée

Générateurs d'énergie électrique. Source idéale. Quantité d'électricité.	- Définir une source idéale de tension. - Citer et exploiter la relation entre quantité d'électricité, durée de fonctionnement et intensité. - Déterminer l'énergie disponible dans une pile ou un accumulateur en fonction de la tension à vide et de la quantité d'électricité. - Estimer la durée de fonctionnement d'une pile ou d'un accumulateur en fonction des caractéristiques du récepteur. - Exploiter une documentation pour extraire les caractéristiques utiles d'une pile, d'un panneau photovoltaïque, d'un accumulateur ou d'une pile à combustible. **Capacités expérimentales :** - Concevoir et réaliser un protocole expérimental pour déterminer la caractéristique intensité-tension d'un panneau photovoltaïque et la comparer à celle d'une source idéale. - Effectuer le bilan énergétique d'un panneau photovoltaïque.

Figure 2: Bulletin officiel Tle STL

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'éléctricité 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 éléctrique = quantité d'éléctricité maximale qu'on peut faire circuler jusqu'à être à l'équilibre chimique.

Partie sur diapo 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.

Le rendement Faradique pour une électrolyse, c'est le nb d'électron qui ont fait la réaction redox qui nous intéresse, divisé par le nombre d'électron délivré au total par le générateur (mesure de I pendant Δt, et de la masse de l'électrode avant/après)

2.3 Pile à combustion

Peut être développée comme partie ou comme conclusion/ouverture selon le timing

Définition :Une pile à combustible utilise un combustible et un comburant, séparés de sorte à ce que l'oxydoréduction oblige un grand mouvement des électrons, et donc création d'un courant.

L'avantage de la pile à hydrogène, c'est qu'elle est utilisable dans les deux sens (accumulateur) pour stocker de l'énergie, et elle rejette de l'eau !
L'inconvénient c'est le stockage de l'hydrogène difficile.

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 H2 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.

3 Conclusion et ouverture

Subtilités de la leçon et points disciplinaires essentiels

-
-
-

Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

- **Mise en évidence du $CO_{2(g)}$ dans la réaction de combustion de l'éthanol**
  Matériel :
  - Fiole de garde
  - Pompe
  - Brûleur à éthanol (Rq : le liquide à éthanol que j'ai utilisé est en fait de l'alcool à bruler : un mélange éthanol-méthanol 90-10 parce que le brûleur n'est pas fait pour être utilisé avec de l'éthanol pur qui atteint des températures trop élevées. 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 l'eau de chaux reste limpide : le trouble blanc sera 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 chaud se troubler...

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 éléctrons, et de quantifier la capacité d'une pile par l'établissement d'un tableau d'avancement

Entretiens

- Différence entre une pile et un accumulateur ?
- melange Ea et Ecombustion.
- Quels sont les points clefs de la leçon ?
- Quelles difficultés pour les élèves avez vous anticipé sur cette leçon ?
- Quand est ce que la notion d'énergie de liaison est introduite au lycée et comment ?
- Qu'est ce qu'on leur dit sur les différentes liaisons et l'énergie associée ?
- VdW ionique covalente en seconde ?
- diapo coupure de l'eth : est ce qu'il y a quelque chose qui interroge là dessus ? Les doublets non liants pour toutes ou aucune ? Shema Lewis
- Au niveau des prerequis, vous avez redeffini anode et cathode dans le cours, pourquoi si ils ont dejà vu les piles ? Comment ils ont defini les potentiels s'ils n'avaient pas vu les piles ? Il y a une contradiction entre les prérequis et le contenu de la leçon peut être
- Imaginons des élèves qui se demandent d'où vient l'énergie dans la pile si c'est pas des liaisons ?
- Tout début il y a un couple combustible/CO2 et 02/H20, pouvez vous écrire la demi équation pour le méthane par exemple. Comment est defini un ox et comment est defini un red ? Identifiez les ici.Comment c'est defini une oxydation ? Pourquoi une réduction s'appelle réduction ? Il faut raisonner en nombre d'oxydation !!! Quelle est la définition d'un oxydant ? Espèce capable de capter un électron. On écrit Ox/Red et pas dans l'autre sens, il aurait fallu écrire C02/Combustible. On ne peut pas écrire Ox/Ox non plus.
- Pourquoi on a plus le droit de dire équilibrer mais "ajuster" pour les équation redox ? Car toutes les équations sont équilibrés et d'un point de vue pédagogique il ne faudrait pas sous entendre l'inverse
- Pourquoi parfois les combustions ça fait des flammes ?
- Un éleve pourrait demander aussi c'est normal avec la canette on a des pertes parce que la lumière c'est de l'énergie. Que lui répondre ?
- Savez vous ce qu'est une flamme ?

- "Si l'energie de reaction est positive il faut apporter de l'energie au systeme pour faire la reaction, la reaction est endothermique". Avez vous quelque chose à corriger ? Il faut mieux définir le système
- Comment aider à retenir endothermique et exothermique ?
- Est ce que vous savez c'est quoi une combustion complète ou incomplète ? Ça fait référence à quoi dans la réaction ?
- C'est fait de quoi le diesel et l'essence ? Que répondez vous à "C'est quoi la formule du diesel, il est ou dans le tableau périodique ?"
- Pourquoi avoir choisi une canette pour cette expérience plutôt qu'un becher ou quoi ? C'est parce qu'elle conduit très bien la chaleur. Grosse confusion entre la capacité calorifique et la conduction "C'est grâce à la capacité calorifique des métaux ils conduisent bien la chaleur"
- "Calorifuger" pour des lycéens on dit "isoler thermiquement"
- C'est quoi la fonction qui nous donne si une réaction est endo ou exothemrique ? L'enthalpie (pas l'enthalpie libre)
-
-
- Forme attitude : tableau + titre bien
- Attitude encore un peu de stress visible, on sens la fébrilité, il faudra continuer a travailler dessus pour rayonner de confiance :)
- Si il ya un pb sur equilibrer une equation redox, reprendre du tout début et calmement
- apres deux ox qui réagissent ensemble, bourde de stress, feuille de note plus précise pour le début pour s'aider à lancer sur les rails.
- contenu : cohérent avec le titre, niveau équilibre donner plus de part aux piles
- les manips c'était bien, faire titrer la pompe sans flamme c'est bien
- La canette c'est un incontournable
- étonnant de faire la théorie du PC avant l'experience, est ce que le choix était bien mûri ?
- manque peut etre un peu en intro d'une slide avec des images ludiques (caquelon, bouteille de gaz, pile) energie qui provient de la chimie c'est ce que nous allons comprendre aujourd'hui, frissons au sortir de l'eau
- Attention à tout ce qui est proportionnalité et qui va vite "pour un gramme" ou ttatata "pour une mole" parce que les eleves sont claqués en proportionnalités rapides
- redefinir anode cathode et pile ici à quoi ça sert ?
- être plus précis sur les messages forts de la leçon, pendant la préparation faire une liste de 3 points sur les messages forts, et 3 points pour les difficultés. Une fois que c'est identifier bien insister dessus au cours de la leçon. "Attention ici il ne faudra pas confondre l'énergie d'activation qui est toujours necessaire pour l'initier, et l'energie de réaction qui peut être soit positive soit négative et qui informe si la réactino donne ou prend de l'energie à son environnement
- NE PLUS DIRE EQUILIBRER une redox. DIRE "AJUSTER" pour éviter de confondre avec la notion d'équilibre qui est tout le temps vrai

- être au point sur les questions "idiottes" du quotidient (flamme, diesel, essence quelle difference entre les deux) Le tableau avec cote a cote bois essence et molécules, ça peut faire confondre (molécule du bois ?)
- flamme soit suie qui rayonne du corps noir, soit gaz avec des désexcitation électronique (gazinière)
- bien Lewis de mettre les doublets partout
- bien se motiver pour tout donner jusqu'à sortir de la salle, pas baisser de régime au long des questions
- bien dire que le passage ou on a cassé toutes les liaisons avant de les reformer c'est une étape fictive !
- pour bien expliquer l'énergie d'activation faire un profil d'énergie mais en pointillé car pas au programme, mais dire que c'est pour préparer le terrain aux diagrammes en énergie potentielle.

4 Biblio