

1

LC04: Conversion d'énergie chimique.

Niveau: Lycée

Prérequis: * Réactions d'oxydo-réduction
* différentes formes d'énergie (mécanique, thermique, chimique, électrique)
Notions
* Cours sur la cohésion de la matière, les alcanes

Plan: I/ Conversion d'énergie chimique en énergie thermique

1) La combustion [1]

2) Les problématiques énergétiques d'aujourd'hui. [1]

II/ Conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

1) Étude des piles [1] [3, chap. 31] [2, p 189
200]

2) L'accumulateur au plomb [3, p 888] [2, p 201]

3) La pile à combustible. [3, p 886]

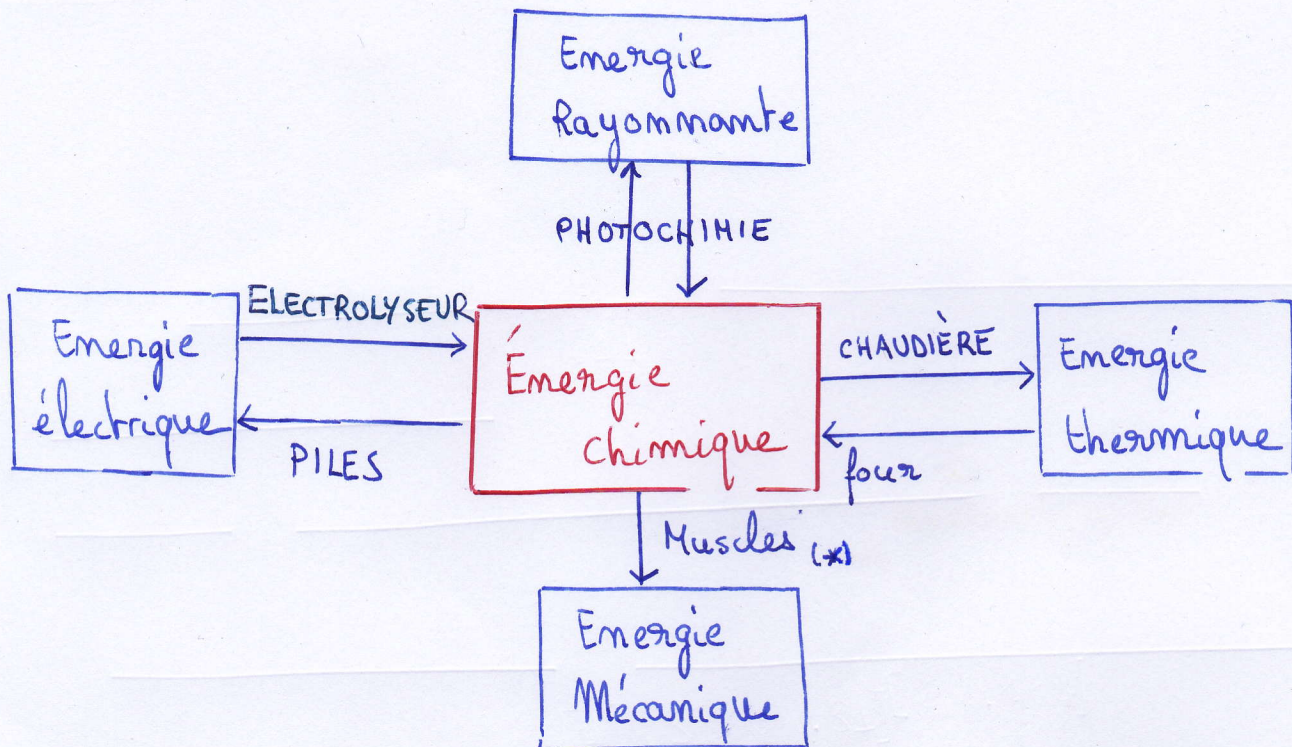
Bibliographie [1] Physique-Chimie ^{1^{RE} S} Term, HACHETTE 2012
ST12D, HACHETTE 2012
STL, NATHAN 2012

[2] J.F. LE MARÉCHAL, La Chimie expérimentale, DUNOD
1. Chimie générale

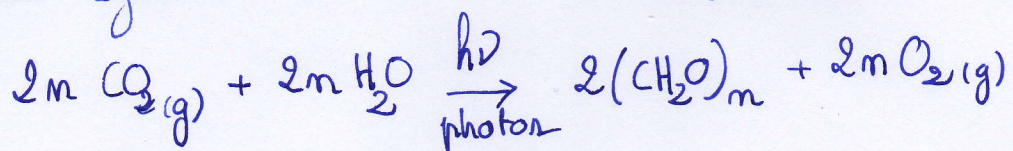
[3] P. GRÉCIAS, Chimie 1^{ere} année PCSE, Tec & Doc.

Introduction :

LAVOISIER : "Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme"
(1743-1794)



On peut également citer la photosynthèse :



Nous allons étudier 2 types de conversion d'énergie à partir d'une réaction chimique.

Manip. illustrative : allumage d'une LED grâce à une pile
DANIELL → conversion électrique.

Nous la laissons allumée et nous y reviendrons.

I. / Conversion d'énergie chimique en énergie thermique 13

De nombreuses réactions chimiques libèrent de l'énergie sous forme thermique à leur issue : elles sont dites exothermiques.

Rmq: on parle de réaction endothermique lorsqu'un apport d'énergie est nécessaire.

exemple: la réaction $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

à température ambiante est explosive
pression

Elle libère $E_{\text{LIB}} = 570,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Synthèse d'un kg d'eau: $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

E.I.	n_0	Excès	0
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$	Excès	$2\xi_f$

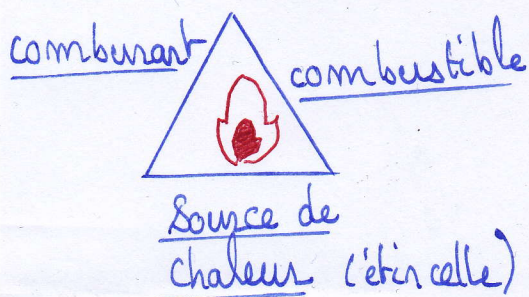
Soit $2\xi_f = \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow \xi_f = 27,78 \text{ mol}$

On libère ainsi $\xi_f \times E_{\text{lib}} = 15840 \text{ kJ}$
c'est énorme.

→ Nous allons nous intéresser à un cas particulier la combustion.

1) La Combustion

Premières réactions chimiques maîtrisées par l'Homme: le feu.



combustible: * solide

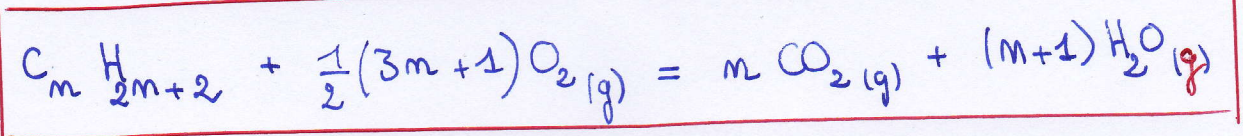
ex: bois, charbon, sodium ...

* liquide ex: alcool, essence, huile

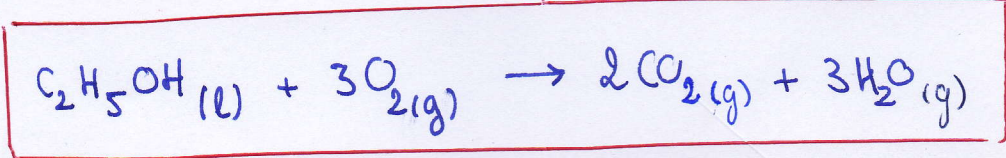
* gaz ex: méthane, propane, butane, dihydrogène.

comburant : dioxygène.

Equation de combustion complète d'un alcane



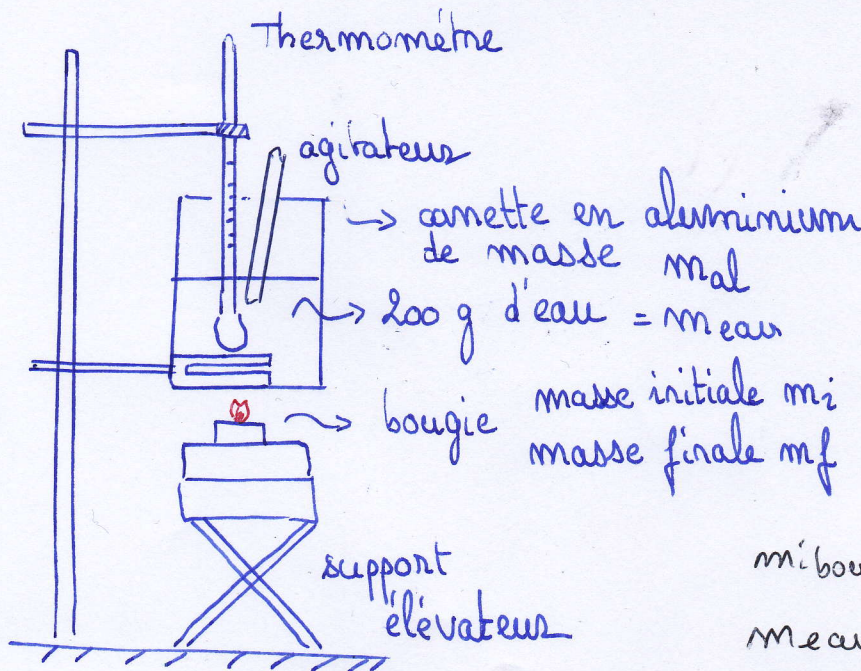
Pour un alcool, tel que l'éthanol:



Il se produit un dégagement gazeux de $CO_{2(g)}$ et de vapeur d'eau.

Applications: mesure de l'énergie libérée lors de la combustion d'une bougie

Paraffine = alcane de formule $C_{25}H_{52}$



* $T_i = T_{amb} \rightarrow T_f$

* On isole thermiquement l'ensemble.

- $m_{bougie} = 13,8 \pm 0,1 g$
- $m_{eau} = 110 \pm 0,1 g$
- $m_{alu} = 24,7 \pm 0,1 g$

L'énergie libérée par la combustion de la bougie a 2 effets

1: Elle permet de chauffer la canette et son contenu de T_i à T_f .
L'énergie thermique associée s'écrit:

$$E_{th1} = (m_{eau} \cdot c_{eau} + m_{alu} \cdot c_{alu}) (T_f - T_i)$$

2: Elle provoque un changement d'état de la paraffine initialement solide. Une masse $\Delta m = m_i - m_f$ a fondu et s'est vaporisée, ce qui a nécessité une énergie de changement d'état

$$c_{eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c_{alu} = 0,90 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$E_{th2} = \Delta m \times L \quad \text{où } L = 1,42 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

L'énergie libérée par la combustion vaut donc

$$E_{lib} = E_{th1} + E_{th2}$$

$$\Delta m =$$

$$T_f - T_i =$$

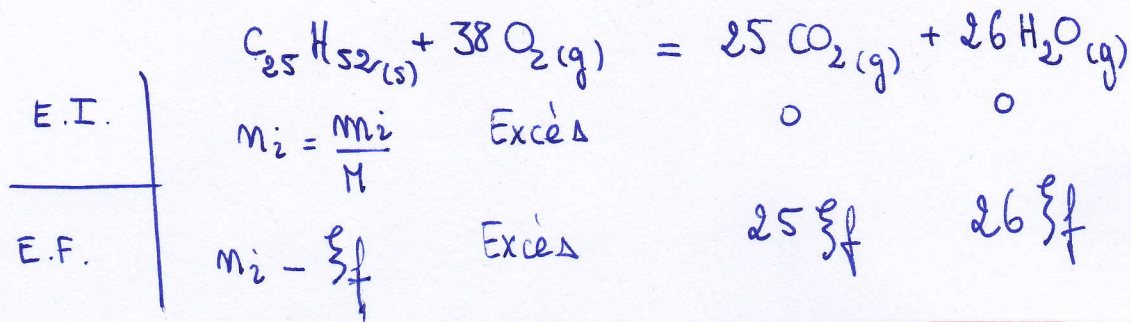
donc $E_{lib} =$
_{exp}

On remarque

que $E_{lib} \sim 10^3 - 10^4 \gg E_{th2} \sim 10^1 - 10^2$ Explication:

Lors d'un changement d'état, des liaisons intermoléculaires se rompent ou se forment \rightarrow elles sont de type Von der Waal ou hydrogène donc bien plus faibles que les liaisons covalentes mises en jeu lors de la réaction chimique.

L'équation de la combustion donne ici :



On a pesé $m_i - \xi_f = m_f = \frac{m_f}{M} \Rightarrow \xi_f = \frac{S m}{M} =$
avec $M = M(C_{25}H_{52}) = 352 \text{ g.mol}^{-1}$

De plus, les tables thermodynamiques donnent

$$E_{LIB} = 7,517 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$$

[En effet, $\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -2,42 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
 $\Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -3,93 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$
 $\Delta_f H^\circ(C_{25}H_{52}(g)) = -86 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1}$]

On peut donc comparer notre résultat à sa valeur théorique

$$E_{lib} = \xi_f \times E_{LIB} =$$

Combustions incomplètes

Lorsque l'apport en dioxygène est insuffisant, on parle de combustion incomplète et d'autres espèces chimiques — potentiellement toxiques — sont susceptibles de se former.

2) Les problématiques énergétiques d'aujourd'hui.

Le $CO_2(g)$ est un gaz à effet de serre. Des gaz polluants comme le dioxyde de Soufre SO_2 ou les oxydes d'Azote NO_x sont générés à l'issue des combustions. (Pots catalytiques des voitures)

Des normes ont été établies pour lutter contre. [7]

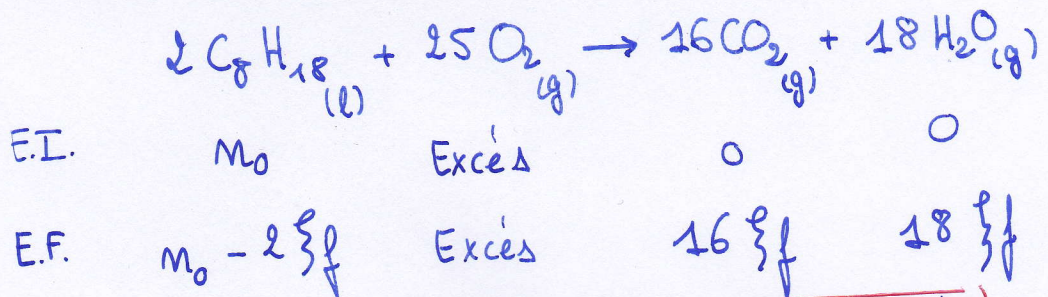
Depuis 2008, l'Europe a mis en place un système de BONUS/MALUS écologique afin de réduire les émissions. Les véhicules disposent d'une étiquette énergie donnant une classification de A à G.

		<u>Emissions de CO₂ en g/km</u>
A	< 100	
B	101 - 120	
C	121 - 140	
D	141 - 160	
E	161 - 200	
F	201 - 250	
G	≥ 250	

Estimation de la masse de CO₂ produite par ma voiture

Mon véhicule consomme
 $V = 7,0 \text{ L}$ d'essence au 100 km
 $\rho_{\text{essence}} = 750 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Essence \leftrightarrow Octane



Pour un km, on a consommé

$$2 \xi_f = \frac{\rho_{\text{essence}} \times V}{100 \times M(\text{C}_8\text{H}_{18})}$$

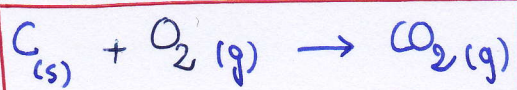
soit $\xi_f = 0,23 \text{ mol/km}$.

Il s'ensuit une émission de $m(\text{CO}_2) = 16 \xi_f \times M(\text{CO}_2) = 1,62 \times 10^2 \text{ g/km}$

→ mon véhicule est de classe E...

Mais je ne suis pas le seul à polluer,

En 2010, la consommation mondiale de charbon s'élevait à 3,2 milliards de tonnes, la Chine en étant à elle-seule pour moitié responsable.



Quelles alternatives ?

Comparons les énergies libérées pour 1 kg de combustible d'origine fossile ou issu de la Biomasse.

E_{lib} en $\times 10^6$ J/kg

Charbon :	33	Méthane :	55
Gaz naturel :	38-50	Bois :	20
Esence :	44	Ethanol :	25
Fioul :	42	Huile de tournesol :	40.

On comprend pourquoi on n'utilise pas le bois et l'on se dirige vers les biocarburants pour nos véhicules.

Notons aussi l'utilité des gaz de pétrole et gaz naturels

Le GPL 50% butane 50% propane permet une baisse d'émission de CO₂ significative

II/ Conversion d'énergie chimique en énergie électrique 19

1) Étude des piles

On doit l'invention de la pile à VOLTA (1800) et les premières

Une réponse au défi énergétique = transformation d'énergie stockée sous forme de réactifs chimiques en énergie utilisable sous forme de courant électrique.

lois quantitatives à FARADAY.

Si l'on appelle une pile une "pile", c'est que, pour obtenir un effet notable, VOLTA avait dû empiler une grande quantité d'éléments (disques de Zinc, disques de Cuivre, papier loupard imprégné d'un électrolyte).

La pile DANIELL

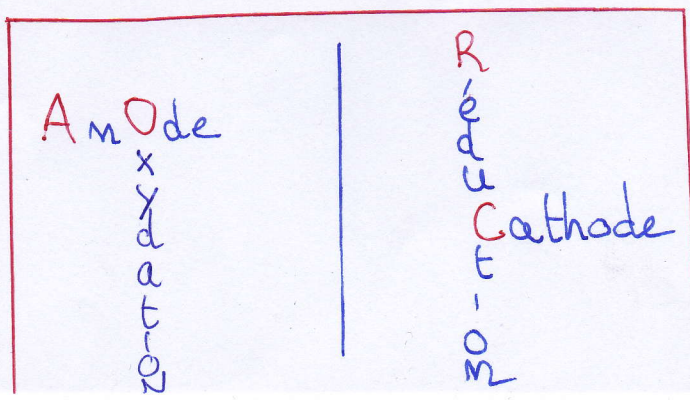
La pile réalisée en introduction en est une.

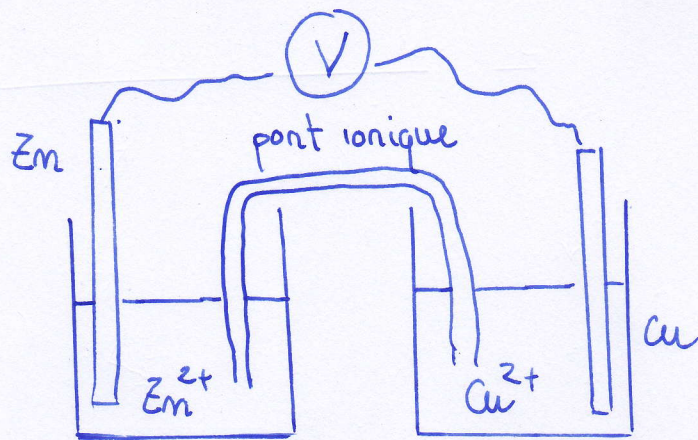
Une pile = 2 demi-piles formées d'une électrode et d'un couple Ox/Red.

Souvent l'électrode = réducteur sous forme solide.

→ On constate que les ions cuivrques Cu^{2+} ont partiellement disparu lors du fonctionnement (la coloration bleue s'est éclaircie dans l'électrolyte) ou encore que la masse de l'électrode de Cuivre a augmenté (dépôt). Au contraire l'électrode de Zinc a perdu de la matière.

On définit alors :





Le Voltmètre mesure la force électromotrice E
 on mesure $E \approx 1,10 \text{ V}$

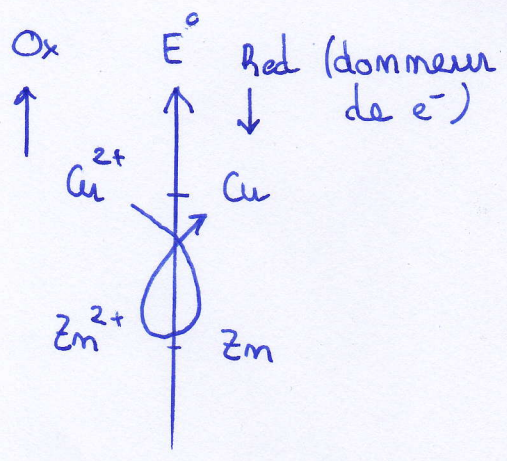
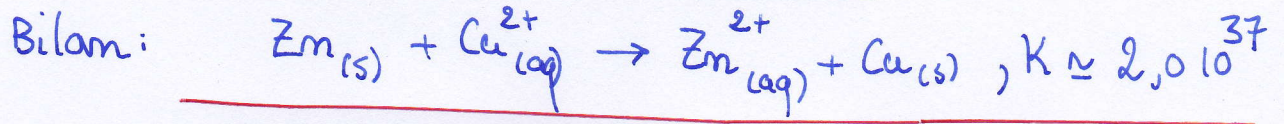
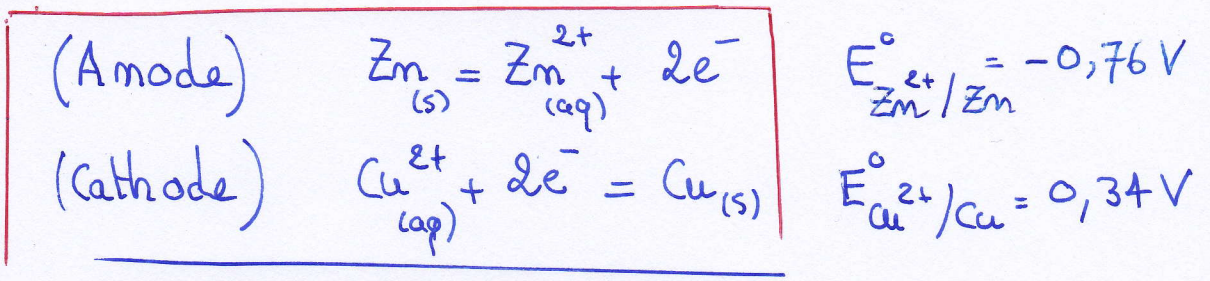
$$= \text{ddp} = V_D - V_G$$

Le Zinc est plus électropositif que le cuivre,
 Il est donc plus réducteur que le cuivre.

L'électrode de Zn(s) est le siège d'une oxydation
 \Rightarrow c'est l'Anode

Au contraire, l'électrode de Cu(s) est le siège
 d'une réduction \Rightarrow c'est la cathode

On en déduit :



Remarque: $\mu^\circ(Cu^{2+}) = 66546 J \cdot mol^{-1}$
(*) $\mu^\circ(Zn^{2+}) = -147245 J \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ = -n_e \times e \times \Delta a \times E^\circ = \sum_i m_i \mu_i$$

permet de les retrouver.

Aussi, à l'équilibre, $E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Zn^{2+}/Zn} \Rightarrow \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})} \right)$
 $\Rightarrow K = \exp \left(\frac{2F \Delta E^\circ}{RT} \right) \approx 1,7 \times 10^{37}$ ok r.

(*), (**) pour les questions.

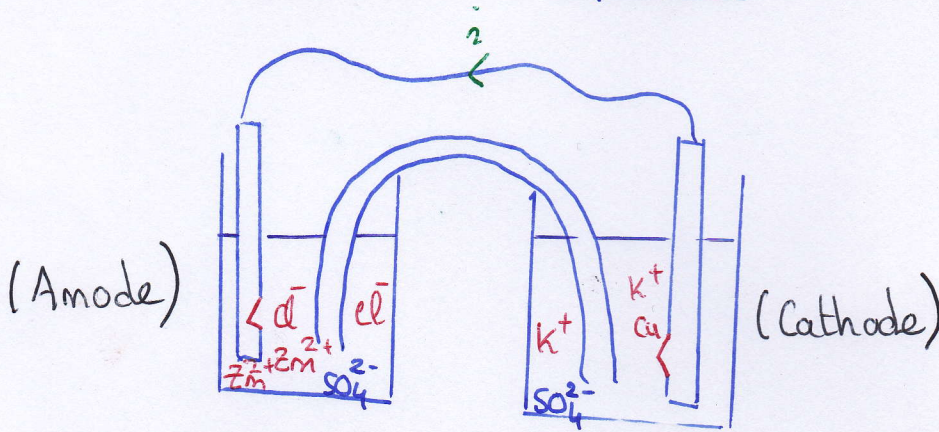
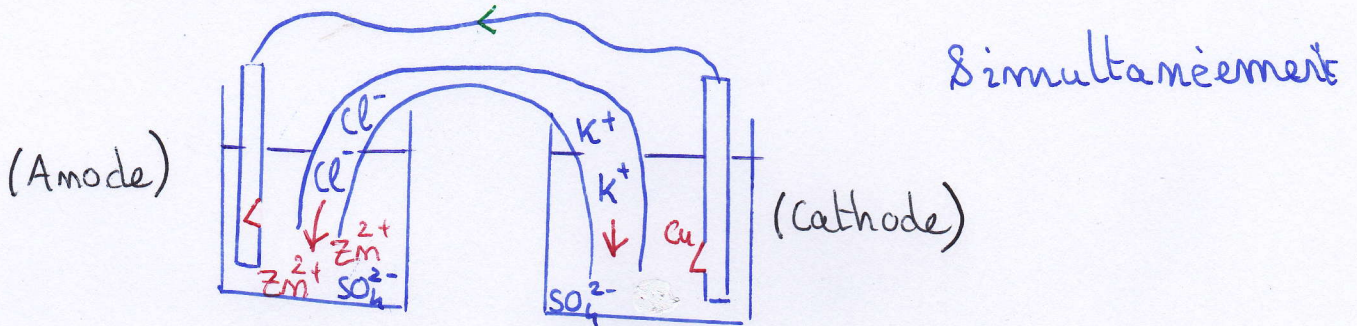
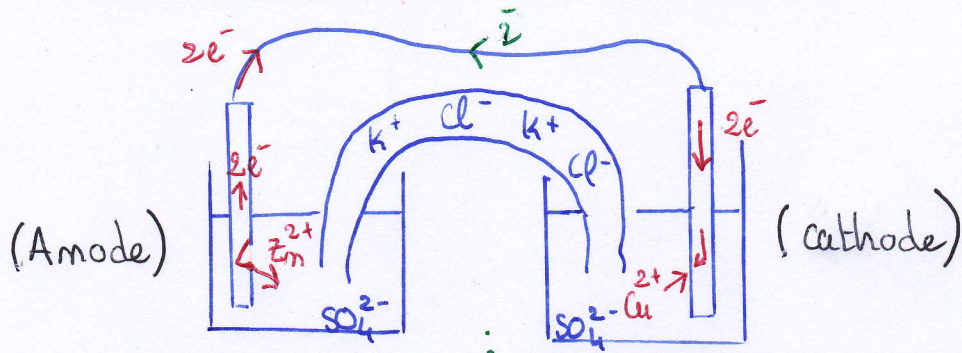
Nécessité du pont salin : il permet de fermer le circuit, la pile jouant le rôle de générateur. Il assure l'électroneutralité du système en fournissant des ions.

Habituellement : gel d'Agar Agar avec du Chlorure de Potassium K^+, Cl^- , du nitrate de potassium K^+, NO_3^- ou du nitrate d'ammonium NH_4^+, NO_3^- ou encore une paroi poreuse.

Si je l'enlève, la LED s'éteint.

Remarque : la résistance interne vaut $\approx 700 \Omega$ et le pont salin y est pour quelque chose.

Fonctionnement de la pile



* i conventionnellement dans le sens inverse du déplacement des e^- .

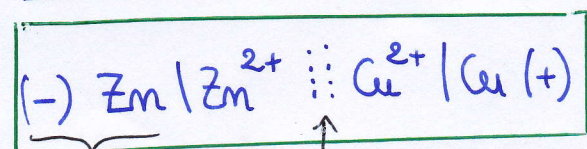
* Les électrons ne vont PAS en solution, ils ne sont que dans les conducteurs, ce sont les charges ioniques qui assurent la conduction dans l'électrolyte.

Polarité. On regarde les branchements de l'ampèremètre et le signe du courant mesuré.

=>

Cathode	=	pôle (+)
Anode	=	pôle (-)

Schématisation



\downarrow pôle (-) et
 Oxydant en 1^{er} point salin
 \uparrow

Quantité d'électricité, durée de vie, énergie disponible

La tension aux bornes de la pile débitant dans une charge s'écrit:

$$U = E - r i \rightarrow \text{courant débité (A)}$$

f.é.m.
(V)

résistance
interne (r)

La Quantité d'électricité q (C)

Si la pile a engendré un transfert de matière de ξ_f mol (avancement final de la réaction bilan), elle a simultanément engendré un transfert de

$n \times \xi_f \triangleq n_e$ mol d'électrons.

Nb d'e⁻

Une mole d'électron correspond à $F = N_A \times e^- = 96500 \text{ C}$

F la constante de Faraday en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Donc la quantité d'électricité débitée vaut

$$q = n_e \times F \text{ (C)}$$

On en déduit la durée de fonctionnement Δt d'une pile :

$$\Delta t = \frac{q}{i} \text{ (s)}$$

$$i \equiv \frac{dq}{dt}$$

et finalement l'énergie disponible: $W = q \times E$ (J)

↳ f.é.m.

La durée de vie de notre pile DANIELL

14

En faisant débiter la pile dans la LED, on a $i \approx 15 \text{ mA}$. Pour la consommation de 0,1 mole de réactif, on a transféré 0,2 mol d'électrons. On prédit une durée de vie

$$\Delta t = \frac{0,2 \times F}{i} = 360 \text{ h.}$$

Ou encore une énergie débitable de

$$W = 0,2 F \times E \approx 21 \text{ kJ.}$$

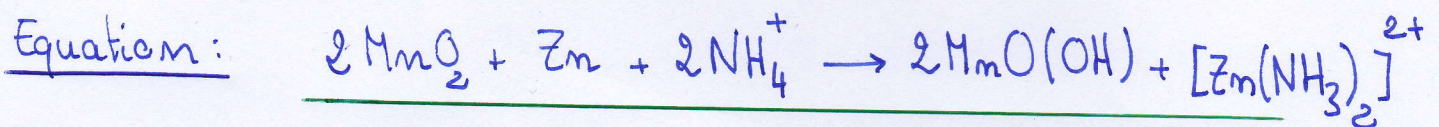
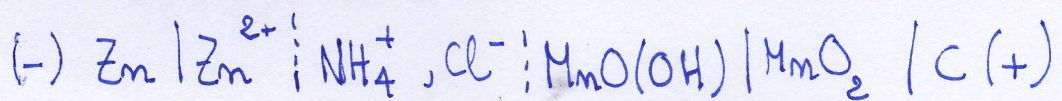
$\hookrightarrow 1,1 \text{ V}$

↓
Il est donc normal que la LED soit restée allumée.

La pile s'arrête lorsqu'il n'y a plus de réactifs: elle est usée.

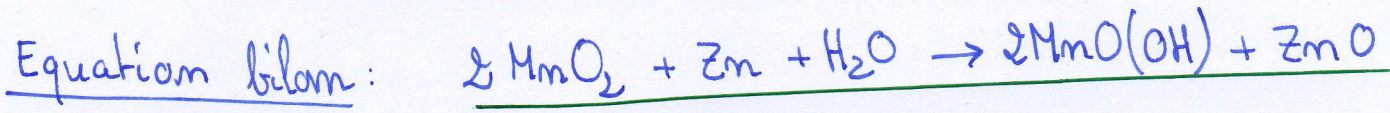
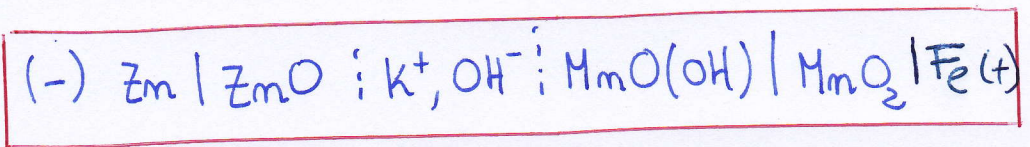
Remarque: Il existe une grande variété de piles commerciales, notons les plus courantes

* Piles salines ou Leclanché:



l'électrode ne fait pas partie des couples rédox: le graphite sert donc de collecteur d'électrons.

* Pile alcaline, pile bouton



* pile au lithium

2) L'accumulateur au plomb

Pour alimenter électriquement nos véhicules, il est préférable de ne pas à avoir à changer constamment des piles : on utilise donc des systèmes électrochimiques rechargeables où il est possible de restituer en partie le stock de réactifs chimiques : ce sont les accumulateurs → Réactions Réversibles

(on suppose que l'accumulateur a déjà subi une charge)

En Charge

Cathode Anode

$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$
 $PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e^- + SO_4^{2-}$

charge

 $PbO_2 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + Pb$

décharge

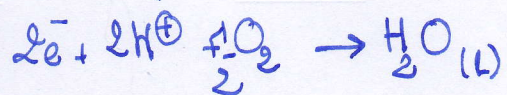
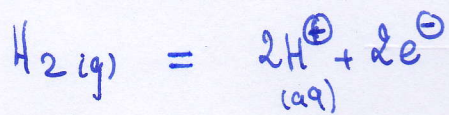
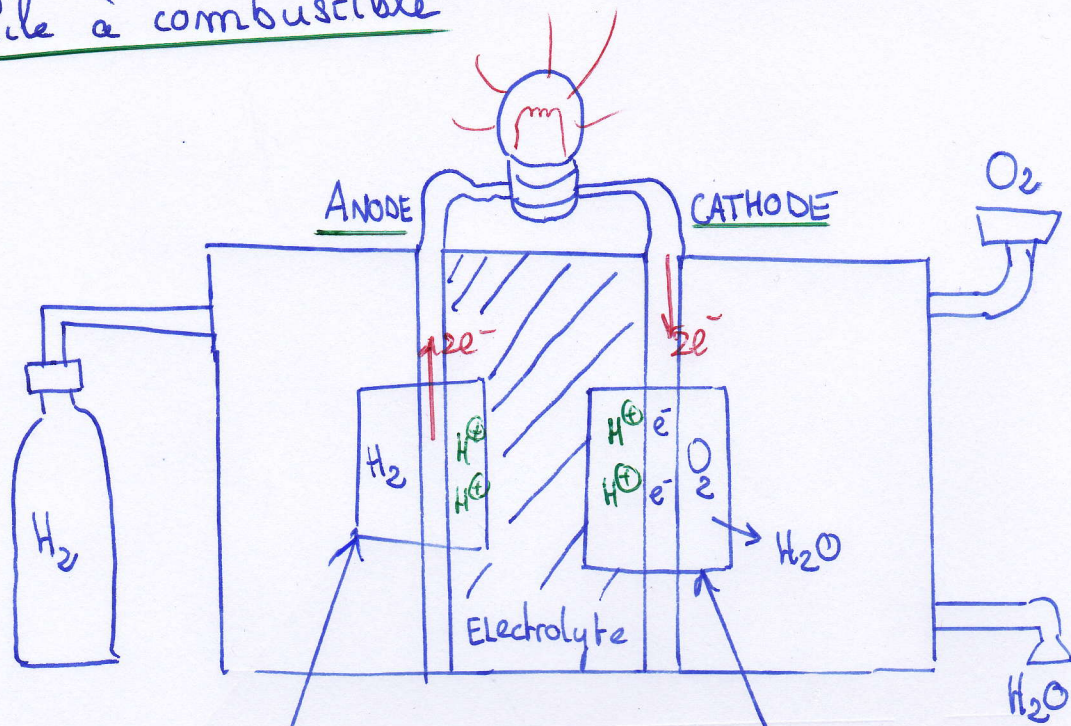
 $2PbSO_4 + 2H_2O$

En décharge

Anode Cathode

$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$
 $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$

3) Pile à combustible



Ce sont des piles que l'on recharge en remettant des réactifs chimiques après leur consommation.

Défi technologique pour obtenir un débit important.

Réactifs apportés en continu.

Utilisées dans les engins spatiaux, les voitures, les cars, les bateaux...

Les dernières parties, accumulateurs et piles à combustible n'ont pas été traitées mais évoquées en guise d'ouverture.

Il serait bon toutefois de traiter l'exemple de la pile à combustible qui réunit les 2 formes de conversion de l'énergie chimique évoquées (on peut alléger la partie I2)...

Un cas concret est celui de la récupération du méthane libéré lors de l'extraction du pétrole sur les plate-formes d'exploitation off-shore. Ce gaz, plutôt que de contribuer à l'effet de serre, est transformé en méthanol utilisé en combustible thermique, pour alimenter une pile ou encore stocké pour servir en synthèse organique.

Q: Faire du feu, ça me sert qu'à chauffer?
→ Non, à éclairer aussi.

Q: Quelle contribution, un OGG?
→ Rayonnement plutôt négligeable devant l'énergie thermique. Pour preuve, dans l'expérience de combustion quasiment toute l'énergie de combustion est récupérée sous forme thermique.

Q: Le nom de C_{eau} , C_{alu} ?
→ Capacités calorifiques massiques. La leçon étant niveau lycée, j'ai préféré parler de "coefficient thermodynamique".

Com: SO_2 , NO_x = dangereux. Quand on a une combustion complète, ces produits apparaissent aussi. Ils sont surtout polluants.

Q: Que récupère-t-on comme énergie pour faire avancer 18 une voiture?

→ On veut récupérer de l'énergie sous forme mécanique c'est en augmentant la pression que l'on parvient à déplacer les pistons mais l'énergie thermique n'est pas directement récupérée en tant que telle.

Com: Plutôt que de moteur, il est préférable de parler de la chaudière à condensation pour illustrer la conversion énergie chimique \Leftrightarrow énergie thermique.

Com: Parler de pouvoir calorifique? (J'ai préféré parler d'énergie libérée pour éviter des définitions peu utiles...)

Q: Pile Daniell: avant ou après VOLTA?

→ Après!

Q: Le pont ionique peut-il devenir déficient en ions?

→ Non!

Q: Matière de la bougie?

→ A priori c'est de la paraffine (wiki: du latin PARUM AFFINIS "qui a peu d'affinité": alcanes C_nH_{2n+2})

Paraffine solide: cires ($n=20$ à 40)

Paraffine liquide ($n=8$ à 19)

(Merci Caroline!)

Cela peut également être de l'acide stéarique $C_{18}H_{36}O_2$.

Q: Y a-t-il besoin de rajouter le terme de changement d'état dans le bilan énergétique de la combustion?

→ L'idée était de montrer qu'il était faible devant le reste mais permet de mieux approcher le résultat attendu.

La transformation n'est pas véritablement adiabatique, le résultat sera toujours inférieur à l'énergie libérée par la combustion.

19

Attention: La masse de bougie fondue n'est pas celle qui a brûlé : à la fin il reste une certaine masse fondue qu'il aurait fallu peser. Pour ne pas se confronter à cette discussion, on peut prendre le brûleur du moteur de Stirling, en effet, l'alcool à brûler est liquide (merci Geraldine pour l'idée.)

On peut aussi attendre les questions pour parler de l'énergie de changement d'état ...

Com: En conclusion, reprendre l'idée de "défi énergétique du XXI^{ème} siècle" (programme de 1^{ère}S).

Com: Attention aux questions sur les piles commerciales piles salines / alcalines (Leclanché) / boutons etc. À préparer.

Com: Ne pas s'éterniser sur notions de cathode / Anode déjà vues selon la correctrice dans le chapitre redox.

↳ Je ne suis pas d'accord, la notion est à introduire lors de la construction de la pile.

Com: Équilibre des réactions de combustion. Le faire en direct bien expliquer une fois comment on s'y prend. Prendre sa feuille est du plus mauvais effet.