

## L'énergie : conversions et transferts

### I - Energie d'un système, stabilité d'un système :

#### 1) Energie

L'énergie d'un système, qu'est-ce que c'est ? Comment envisager sa description ?

Nous n'allons pas dresser maintenant la liste de toutes les formes d'énergies connues ni présenter les expressions mathématiques qui leurs sont associées.

Considérons toutefois l'exemple le plus immédiat d'un objet matériel (tant qu'à faire, visible à l'œil nu) qui peut être mis en mouvement. Nous nous situons dans un domaine de la physique appelé mécanique.

Imaginons par exemple (Mais vous pouvez expérimenter...) une balle que nous attrapons. Nous récupérons une partie l'énergie qu'elle transportait lorsqu'elle s'immobilise dans notre main et, si nous sommes attentifs, nous pouvons comparer ce que nous avons ressenti en réceptionnant chaque fois la balle. Nous pouvons conclure :

- Si elle est lancée à plus grande vitesse, elle transporte sans doute plus d'énergie.
- Si elle est plus lourde, elle transporte sans doute plus d'énergie.
- Si elle a été lâchée et non lancée et qu'elle chute sous l'action de son poids, plus elle est lâchée d'une grande hauteur, puis elle nous apporte d'énergie quand nous l'attrapons.

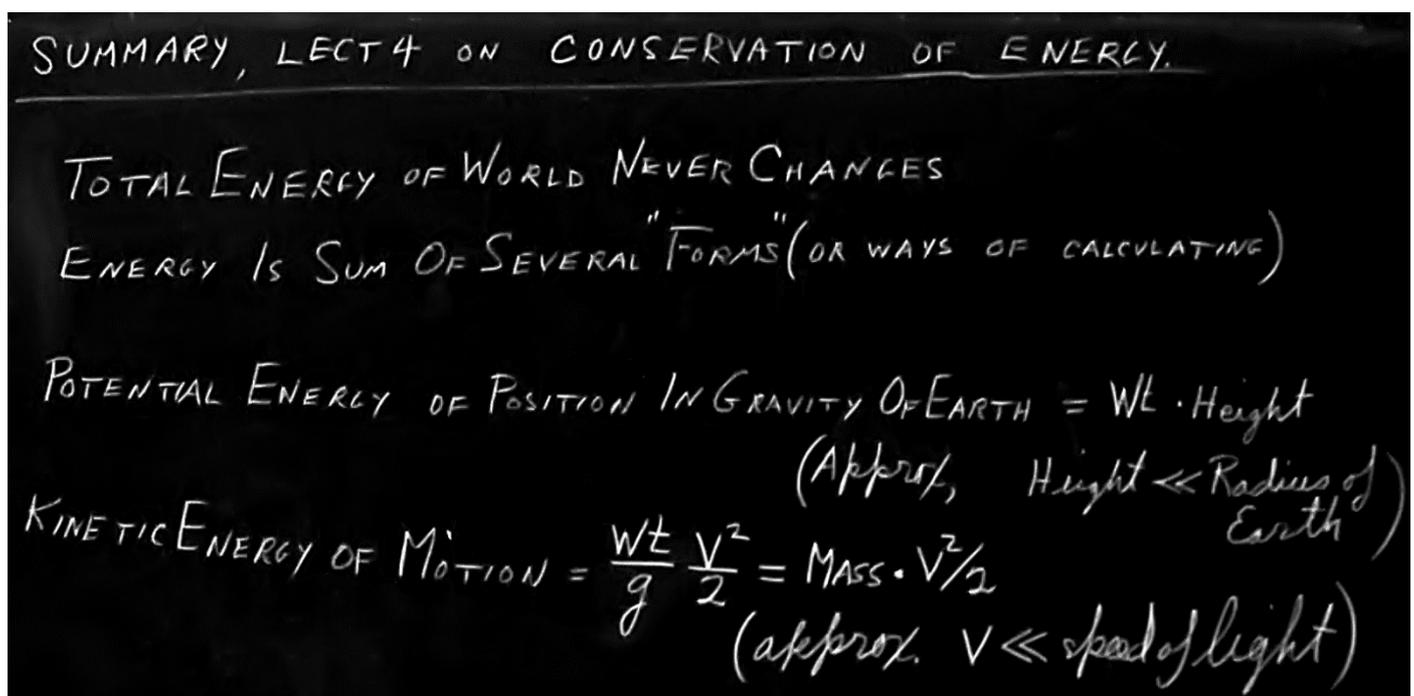
Nous pouvons donc désigner des paramètres qui influencent la valeur de l'énergie que transporte un système : vitesse, masse, position... Et nous en sommes restés à un cas extrêmement simple.

A ce stade, nous n'avons toutefois aucunement défini ce qu'est l'énergie.

*Nous avons principalement décrit quelque chose qui peut se transférer depuis ou vers un système, nous percevons que globalement il n'y a pas d'apparition ou de disparition d'énergie, jamais. Si l'énergie d'un système varie, c'est qu'il y a eu un transfert entre ce système et ce qui l'entoure, que l'on peut appeler le milieu extérieur... Cela nous incite à être très rigoureux dans la définition ou la délimitation de ce que nous appellerons le système étudié...*

#### 2) Richard Feynman (Prix Nobel de physique en 1965) déclarait il y a environ 50 ans :

**« It is important to realize that in physics today, we have no knowledge of what energy is. »**



### **Ci-dessous le début du chapitre que Feynman consacre à la conservation de l'énergie :**

"De toutes les lois de conservation, celle qui traite de l'énergie est la plus difficile, la plus abstraite et cependant la plus utile, elle est plus difficile à comprendre que celles que je viens de décrire; en effet, pour la charge et ces autres lois de conservation, le mécanisme est clair, c'est plus ou moins la conservation de certains objets. Ce n'est pas tout à fait exact, car il y a le problème des objets nouveaux qu'on obtient à partir des anciens, mais, en tout cas, c'est une simple question de dénombrement. La conservation de l'énergie est un petit peu plus difficile, car, cette fois, nous avons un nombre qui ne varie pas avec le temps, mais ce nombre ne représente aucun objet particulier. Je voudrais utiliser une analogie un peu bête pour vous donner quelques explications.

Imaginez une mère qui laisse son enfant seul dans une pièce avec vingt-huit cubes absolument indestructibles. L'enfant joue avec les cubes toute la journée, et lorsqu'elle revient elle constate qu'il y a bien vingt-huit cubes; à chaque fois elle vérifie la conservation des cubes ! Cela continue pendant quelques jours, puis, un jour, à son retour, elle ne trouve plus que vingt-sept cubes. Cependant, elle trouve un cube dehors, au pied de la fenêtre, où l'enfant l'a jeté. La première chose à réaliser dans une loi de conservation, c'est que vous devez veiller à ce que le truc à contrôler ne passe pas de l'autre côté du mur. L'inverse pourrait se produire, si un petit garçon venait jouer avec l'enfant et apportait des cubes avec lui. Ce sont évidemment là des questions qu'il faut envisager quand on discute des lois de conservation.

Imaginez maintenant que la mère venant compter les cubes n'en trouve un jour que vingt-cinq, mais soupçonne l'enfant d'en avoir caché trois dans une petite boîte. Elle dit alors "je vais ouvrir cette boîte. - Non, répond l'enfant, tu ne dois pas l'ouvrir. "En mère intelligente, elle répond : "Je sais que la boîte vide pèse 600 g et que chaque cube pèse 100 g. Je vais donc peser la boîte." Ainsi, en faisant le total du nombre de cubes, elle obtient :

Nombre de cubes visibles + et le total fait 28. Ce système marche très bien pendant un certain temps, puis un jour le total ne tombe pas juste. Cependant, elle remarque que l'eau sale dans l'évier a changé de niveau. Elle sait que la profondeur de l'eau est de 6 cm quand il n'y a pas de cubes au fond et que le niveau monterait d'un demi-centimètre s'il y avait un cube dedans; elle ajoute donc un autre terme et obtient alors :

Nombre de cubes visibles +  
et de nouveau le total fait 28.

A mesure que l'ingéniosité de l'enfant se développe, celle de la mère en fait autant, et on ajoute de plus en plus de termes, qui tous représentent des cubes, mais qui du point de vue des mathématiques ne sont que des calculs abstraits, puisque les cubes restent invisibles. Je voudrais maintenant établir mon analogie, et vous expliquer les ressemblances et les différences entre cet exemple et la conservation de l'énergie. Supposons d'abord que dans aucun des cas la mère n'ait vu de cubes. Le terme "nombre de cubes visibles" n'apparaît jamais. La mère, alors, serait toujours en train de calculer un tas de termes tels que "cubes dans la boîte", "cubes dans l'eau", etc. Pour l'énergie, cette différence existe, il n'y a pas de cubes, pour autant qu'on puisse dire. De plus, contrairement à l'exemple des cubes, en ce qui concerne l'énergie, les nombres qu'on obtient ne sont pas des nombres entiers. Je suppose qu'il pourrait arriver à cette pauvre mère, lorsqu'elle calcule un terme, d'obtenir 6 cubes  $1/8$ , pour un autre terme  $7/8$  de cube, et pour les autres 21, ce qui fait encore un total de 28. Voilà à quoi ressemble la conservation de l'énergie.

On a ainsi découvert pour l'énergie une procédure avec une série de règles. A partir de chaque groupe de règles, on peut calculer un nombre pour chaque type d'énergie. En additionnant tous ces nombres ensemble, pour toutes les différentes formes d'énergie, on obtient toujours le même total. Mais autant que l'on sache, il n'y a pas de véritables unités, pas de petits roulements à billes. C'est une abstraction purement mathématique : il y a un nombre qui reste le même, quel que soit l'instant où on le calcule. Je ne peux pas donner une meilleure interprétation que celle-là. Cette énergie a toutes sortes de forme, analogue aux cubes dans la boîte, aux cubes dans l'eau, etc. Il y a l'énergie due au mouvement, appelée énergie cinétique, l'énergie due à l'interaction gravitationnelle, l'énergie thermique, l'énergie électrique, l'énergie de la lumière, l'énergie élastique des ressorts, etc., l'énergie chimique, l'énergie nucléaire, - et il y a aussi l'énergie que possède une particule de par le simple fait d'exister, énergie qui dépend directement de la masse, cette dernière est la contribution d'Einstein, comme vous le savez certainement.  $E = mc^2$  est l'équation fameuse de la loi dont je suis en train de parler".

**(Le texte original (en anglais...) complet est disponible dans un document joint à ce cours)**

### 3) Stabilité

- Un système est dit stable lorsqu'il se trouve dans un état tel que si on l'en écarte, il y revient spontanément. C'est aussi un état dans lequel un système se maintient tant qu'il ne subit aucune influence extérieure.
- Plus un système est stable, plus son énergie est basse (« son » énergie : nous parlons bien d'une énergie que nous pouvons désigner comme interne au système choisi).
- Si un système peut exister dans deux états A et B tels que B est plus stable que A, alors l'évolution spontanée (sans préalablement intervention de ou interaction avec ce qui est extérieur au système) du système :  $A \rightarrow B$  est possible.
- Cette transformation spontanée génère une baisse d'énergie (interne) du système. Il y a donc libération d'énergie vers l'extérieur.
- Si, au contraire, l'énergie d'un système augmente, c'est parce que ce système a reçu de l'énergie de la part du milieu extérieur.
- On peut donc dire :
  - o Un système qui perd de l'énergie (et se stabilise) échange une énergie négative avec l'extérieur, la variation d'énergie du système  $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}}$  est négative.
  - o Un système qui gagne de l'énergie échange une énergie positive avec l'extérieur,  $\Delta E > 0$ .

*Notez bien : en physique, le symbole «  $\Delta$  », au sens de « variation », s'exprime toujours sous la forme d'une différence et signifie toujours :*

*« valeur finale – valeur initiale ».*

**Suite à ces généralités, nous allons détailler les conversions et transferts d'énergie dans des domaines particuliers de la physique :**

- **La chimie : nous nous intéresserons essentiellement à l'énergie libérée par les réactions de combustion.**
- **La mécanique : expressions de formes d'énergie d'un système matériel en mouvement sous l'action de forces. Cette partie prolongera les chapitres « champs et interactions » et « Forces et mouvements ».**
- **L'électricité, tellement présente dans notre quotidien...**

## II – Energie libérée par les transformations chimiques

### 1) Energie de liaison (chimique)

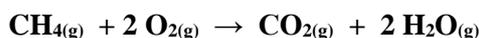
En chimie, nous connaissons des règles de stabilité, par exemple la règle de l'octet : 8 électrons de valence autour d'un atome constituent une configuration stable.

Exemple : lorsqu'un atome de carbone (à 4 électrons de valence) se lie 4 fois, c'est pour se stabiliser.

- La molécule obtenue est donc plus stable que tous les atomes séparés les uns des autres.
- L'énergie du système lié (la molécule) est donc inférieure à l'énergie des différentes parties (atomes) du système séparées les unes des autres.
- **L'énergie d'une liaison** (par exemple entre deux atomes) est donc logiquement définie de la façon suivante :  
**Energie qu'il faut fournir au système pour casser la liaison considérée.**
- Donc lorsque l'on forme des liaisons, on stabilise, le système fournit de l'énergie au milieu extérieur.
- Lorsque l'on casse des liaisons, on doit fournir (depuis l'extérieur) de l'énergie au système.
- Et lorsque l'on remplace (en les cassant) des liaisons par d'autres (que l'on forme) ??  
Eh bien cela dépend...

### 2) Application : énergie libérée par une combustion

a. Premier exemple, la combustion du méthane (le méthane est le gaz de ville) :



*Dans cet exemple ainsi que dans tous ceux qui suivront nous considérons que l'eau est formée à l'état gazeux. Son éventuelle recondensation à l'état liquide une fois formée n'est pas prise en compte ici.*

Raisonnons en termes de liaisons cassées et formées et en nous basant sur les schémas de Lewis des molécules impliquées dans cette réaction.

(je vous laisse retrouver les schémas de Lewis...)

Liaison	Energie en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C-H	413
C-C	348
C-O	360
O = O	496
O-H	463
C = O	804
C = O de $\text{CO}_2$	796
C triple liaison C	835

Bilan électronique ici :

*Le bilan en doublets d'électrons non liants est nul, il y en a autant avant et après la transformation (4), nous rappelons que nous raisonnons à partir des schémas de Lewis.*

- |                                  |  |                            |
|----------------------------------|--|----------------------------|
| - 4 liaisons C-H cassées         | $4 \times 413 = 1652 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à fournir |                            |
| - 1 double liaison O=O cassée    | $496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à fournir                 | $\times 2$ (stœchiométrie) |
| - 2 doubles liaisons C=O formées | $2 \times 804 = 1608 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ restitués |                            |
| - 2 liaisons O-H formées         | $2 \times 463 = 926 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ restitués  | $\times 2$ (stœchiométrie) |

**Remarque : le symbole de l'énergie de liaison est « D » (comme « dissociation », en fait...)**

Bilan énergétique d'un système chimique constitué initialement de 1 mol de méthane et de 2 mol de dioxygène qui réagissent totalement selon la réaction de combustion ci-dessus :

$$1652 + 2 \times 496 - 1608 - 2 \times 926 = -816 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (par mol de méthane consommé)}$$

L'énergie du système baisse, la transformation libère de l'énergie vers l'extérieur.

L'énergie libérée est communiquée « à l'extérieur », par exemple aux molécules qui entourent le système : elles sont plus fortement agitées : la température augmente.

Nous avons converti de l'énergie dite chimique (calculée sur la base d'un bilan de liaisons rompues / formées) en chaleur.

**La combustion fournit de la chaleur** (nous le savions déjà).

**Question : les valeurs d'énergies de liaison utilisées pour les calculs sont des valeurs moyennes, pourquoi ?**

Parce que lorsque nous cassons une liaison C-H dans CH<sub>4</sub> (la première), les atomes ne sont pas forcément liés aussi fort que lorsque nous cassons la deuxième liaison (dans CH<sub>3</sub>), puis la troisième, etc.

De même, une liaison O-H de l'eau n'a sans doute pas la même force qu'une liaison O-H d'un alcool.

## b. Remarques

### • Combustions exothermiques ?

Une transformation qui libère de l'énergie vers le milieu extérieur et la convertit en chaleur Q est dite **exothermique**.

Nous gardons toujours notre système ayant perdu de l'énergie comme référence, donc on dit souvent directement :

**Pour une transformation exothermique, la chaleur Q échangée par le système est négative,  $Q < 0$ .**  
(ainsi l'énergie de ce système diminue)

Par opposition :

Une transformation qui prend de l'énergie au milieu extérieur et dont la conséquence est, par exemple, une baisse de température est dite endothermique

Nous gardons toujours notre système ayant ici gagné de l'énergie comme référence, donc on dit souvent directement :

**Pour une transformation endothermique, la chaleur Q échangée par le système est positive,  $Q > 0$ .**  
(ainsi l'énergie de ce système augmente)

**La plupart des combustions sont exothermiques.**

- **Une réaction de combustion est une réaction d'oxydoréduction** au cours de laquelle (si nous prenons l'exemple le plus courant de la combustion d'un hydrocarbure) l'hydrocarbure est oxydé en dioxyde de carbone et le dioxygène est réduit en eau :

Restons sur notre exemple de la combustion du méthane :  $\text{CH}_{4(g)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Nous pouvons proposer les deux demi-équations correspondantes :

- $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{é}$
- $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{é} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  (on multipliera par 2 tous les coefficients stœchiométriques de cette demi-équation fin d'ajuster le bilan de l'échange électronique)
- Nous les réunissons et, après en avoir enlevé les espèces inutiles, c'est-à-dire qui ne sont pas modifiées et n'ont rien à faire dans l'écriture d'une équation décrivant la transformations d'espèces chimiques (ce seront les  $\text{H}^+$  et une partie des  $\text{H}_2\text{O}$ )... Nous retrouvons bien l'équation de réaction.

- *Pourquoi est-ce que ça marche ?*

En effet, lorsque nous mélangeons à température ambiante du méthane et du dioxygène, il ne se passe rien de spécial.

Mais dès que nous apportons localement une énergie suffisante pour déclencher la transformation, celle-ci ne s'arrête plus, elle va à son terme, jusqu'à la consommation de tout le réactif limitant ou, plus concrètement, tant qu'on laisse le robinet de gaz ouvert.

La réaction s'auto-entretient

L'énergie libérée par la réaction entre les premières molécules de réactifs est communiquée aux molécules voisines et permet le déclenchement de la transformation au voisinage.

Ainsi de suite dans toutes les directions.

**La réaction se propage rapidement...**

- *L'état final du système est plus stable que l'état initial.*  
(C'est une remarque que vous devez accepter si vous avez assimilé tout ce qui précède...)

- *Pourquoi y a-t-il une flamme associée à la combustion ?*

**Justement, je vous pose la question !**

**Modèle quantique : les produits formés sont sans doute formés dans des états électroniques excités et se désexcitent pour revenir dans leur état fondamental... En expulsant des photons de lumière visible. Cela n'a donc rien à voir avec le fait que, par ailleurs la majorité de l'énergie libérée est transmise sous forme de forte agitation aux molécules environnantes (qui peuvent être des produits de la réaction).**

- Nous avons choisi de raisonner en bilan de liaisons rompues / formées. Il s'agit peut-être d'une *modélisation un peu trop simplifiée*. Nous n'avons pas forcément pris en compte tous les paramètres qui peuvent entrer en jeu dans la mise en œuvre d'une telle transformation...

**Si vous êtes encore en état de réfléchir, essayer de dresser une liste de paramètres qu'il faudrait sans doute intégrer aux calculs si nous souhaitions élaborer un modèle plus complet...**

- **Pression : proximité moyenne des réactifs modifiée, probabilité de chocs aussi.**
- **Malgré une énergie suffisante lors du choc entre deux réactifs, l'impact ne se fait pas correctement et la réaction ne démarre pas. Il y a donc un aspect statistique (de réussite).**
- **Pourquoi les molécules se cognent-elles les unes aux autres ? Au hasard ? Ou bien peut-il y avoir des interactions dont il faudrait tenir compte lorsque deux molécules passent à proximité l'une de l'autre sans se choquer ?**
- **Et si les réactifs ne sont pas des gaz ? Comment se rencontrent-ils ?**
- **Etc.**

c. Deuxième exemple, exercice : combustion du butane.

L'exemple se présente sous la forme d'un exercice tout à fait classique

Déterminer en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (soit pour 1 mol de butane brûlé) l'énergie libérée par la combustion du butane.

- Ecriture de l'équation de combustion ajustée



- Bilan des liaisons cassées / formées

Cassées : 10 liaisons C-H, 3 liaisons C-C,  $\frac{13}{2}$  liaisons O = O

Formées : 8 liaisons C = O, 10 liaisons O-H

- Bilan énergétique correspondant :

- o déterminer l'énergie molaire de combustion (le résultat sera négatif).

$$10 \times 413 + 3 \times 348 + \frac{13}{2} \times 496 - 10 \times 463 - 8 \times 796 = -2600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- o Déterminer l'énergie massique de combustion (en  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , en kJ par kg de butane brûlé)

Une mole de butane c'est  $4 \times 12 + 10 \times 1 = 58$  g, soit 0,058 kg

La réaction libère 2600 kJ pour 0,058 kg de butane brûlé.

Donc, pour 1 kg :  $\frac{2600}{0,058} = 44830$  kJ

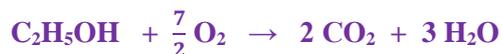
Energie massique de combustion : - 44830  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

Remarque : pouvoir de combustion : + 44830  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

d. Troisième exemple : combustion de l'éthanol

La « flamme de l'éthanol » (la flamme observée lorsque l'on brûle de l'éthanol, par exemple dans une crêpe flambée au rhum... c'est un exemple) est réputée beaucoup moins chaude que la flamme des gaz classiques (méthane, butane, etc.) en combustion : vérifiez !

*Aide : vous pouvez reprendre la trame de l'exercice précédent et comparer les résultats des deux combustions.*



Cassées : 5 liaisons C-H, 1 liaisons C-C,  $\frac{7}{2}$  liaisons O = O, 1 liaison O-H, une liaison C-O

Formées : 4 liaisons C = O, 6 liaisons O-H

$$360 + 5 \times 413 + 1 \times 348 + \frac{7}{2} \times 496 - 5 \times 463 - 4 \times 796 = -990 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Une mole d'éthanol c'est  $2 \times 12 + 6 \times 1 + 16 = 46$  g, soit 0,046 kg

La réaction libère 990 kJ pour 0,046 kg d'éthanol brûlé.

Donc, pour 1 kg :  $\frac{990}{0,046} = 21520$  kJ

Energie massique de combustion : - 21520  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

Remarque : pouvoir de combustion : + 21520  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

C'est moins que pour le butane par exemple... Elévation de température moins élevée... « Flamme moins chaude »

e. Quatrième exemple : « on se chauffe à la bougie ! »

**Cette expression vous paraît-elle réaliste ?**

*Aide : le constituant principal de la bougie est la paraffine, que l'on assimilera à un hydrocarbure de formule  $C_{25}H_{52}$  (c'est une valeur moyenne du mélange que l'on trouve dans les bougies...)*



Cassées : 52 liaisons C-H, 24 liaisons C-C,  $\frac{76}{2}$  liaisons O = O.

Formées : 50 liaisons C = O, 52 liaisons O-H

$$52 \times 413 + 24 \times 348 + \frac{76}{2} \times 496 - 52 \times 463 - 50 \times 796 = - 15200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Une mole de « paraffine » c'est  $25 \times 12 + 52 \times 1 = 352$  g, soit 0,352 kg

La réaction libère 15200 kJ pour 0,352 kg de paraffine brûlée.

Donc, pour 1 kg :  $\frac{15200}{0,352} = 43180$  kJ

Energie massique de combustion : - 43180 kJ.kg<sup>-1</sup>

Remarque : pouvoir de combustion : + 43180 kJ.kg<sup>-1</sup>.

C'est (par kg) comparable au butane (et un peu moins que le méthane).

C'est techniquement que cela posera problème : La flamme d'un bougie permet de brûler la paraffine à très petit débit, donc avec peu de chaleur transmise par unité de temps...

f. Cinquième exemple : plus violent, le chalumeau oxyacétylénique.

L'acétylène est un gaz à température ambiante, sa formule est  $C_2H_2$ .

Lorsqu'un technicien soudeur a besoin d'une très haute température, il utilise une flamme obtenue par la combustion d'un mélange stœchiométrique acétylène / dioxygène.

Les deux gaz proviennent de deux bouteilles séparées et sont apportés à des débits correspondant à la stœchiométrie de la réaction de combustion.

La flamme est tellement chaude que l'on peut, avec ce dispositif, réaliser des soudures sous l'eau.

**Exercice :**

- **Justifier le nom officiel de l'acétylène : éthyne**
- **Calculer la chaleur libérée par la combustion d'une mole d'éthyne.**
- **Estimer le rapport des températures des flammes des combustions de l'éthyne et du méthane.**
- **Si l'on règle de débit de dioxygène à 20 L.h<sup>-1</sup>, à quelle valeur doit-on régler le débit d'éthyne ?**

« Eth » : 2 atomes de C. « yne », présence d'une triple liaison carbone-carbone



Cassées : 2 liaisons C-H, 1 triple liaison C-C (recherche : 835 kJ.mol<sup>-1</sup>),  $\frac{3}{2}$  liaisons O = O.

Formées : 4 liaisons C = O, 2 liaisons O-H

$$2 \times 413 + 835 + \frac{3}{2} \times 496 - 2 \times 463 - 4 \times 796 = - 1705 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Une mole d'éthyne c'est  $2 \times 12 + 2 \times 1 = 26$  g, soit 0,026 kg

La réaction libère 1705 kJ pour 0,026 kg d'acétylène brûlé.

Donc, pour 1 kg :  $\frac{1705}{0,026} = 65600$  kJ

Energie massique de combustion : - 65600 kJ.kg<sup>-1</sup>

Remarque : pouvoir de combustion : + 65600 kJ.kg<sup>-1</sup>.

Sans commentaire, après tous les exercices précédents... Une combustion beaucoup plus exothermique (par kg de matière brûlée), une flamme beaucoup plus chaude.

### 3) Concrètement ?

#### a. Classement des combustibles

Nous avons traité 3 exemples de combustions (méthane, butane, acétylène).

Nous avons constaté des différences.

Nous nous intéressons à ces différences avec des objectifs bien concrets : bien choisir nos combustibles selon les objectifs de la combustion que nous mettons en œuvre.

Nous envisageons tout simplement de classer les combustibles selon la quantité d'énergie qu'ils peuvent transférer par combustion.

Mais il ne faut pas oublier de choisir une référence : par rapport à 1 L de combustible ? 1 kg ? 1 mol ?

- **L'énergie molaire de combustion** est déjà une grandeur très utile.

Il s'agit de **l'énergie échangée par le système chimique lors de la combustion d'1 mol de combustible**.

Cette grandeur est notée  $E_{\text{comb}}$  et s'exprime logiquement en J.mol<sup>-1</sup> ou kJ.mol<sup>-1</sup>.

Nous rappelons : dans la plupart des combustions,  $E_{\text{comb}}$  est **négative**.

- Une autre grandeur très utile est utilisée : **le pouvoir calorifique massique**.

Son nom la décrit très clairement : il s'agit de **l'énergie potentiellement disponible, récupérable par la combustion d'1 kg de combustible**.

Cette grandeur est notée **PC** et s'exprime en J.kg<sup>-1</sup> ou en kJ.kg<sup>-1</sup>.

PC est le plus souvent positive.

- **Pourquoi s'être embêté avec des signes différents (Si  $E_{\text{comb}} < 0$ , alors  $PC > 0$ ) ?**

**PC** décrit une **énergie présente au sein du système** avant combustion (d'1 kg de combustible), une valeur a priori positive (sur tous les exemples choisis) qui exprime le potentiel (« potentiel » et « pouvoir » sont des mots très proches) énergétique du combustible (associé à du dioxygène) étudié.

$E_{\text{comb}}$  décrit **l'énergie échangée par le système** au cours de la combustion. Si la combustion libère de l'énergie, l'énergie interne du système chimique doit diminuer, l'énergie échangée correspond à cette diminution, **l'énergie échangée est négative**.

- **Lien :**  $E_{\text{comb}} = - PC \times M$

- Nous avons bien compris le sens du signe « - »
- M est la masse molaire moléculaire du combustible.

- **Remarque** : dans le cadre de la définition du pouvoir calorifique, il est évident qu'il est sous-entendu que la combustion va être exothermique. La grandeur PC est définie pour être positive.

- **Table** :

Combustible (phase)	Formule	Masse molaire (kg/kmol)	Pouvoir calorifique (kJ/kg)
Carbone (s)	C	12,011	32 800
Hydrogène (g)	H <sub>2</sub>	2,016	120 000
Monoxyde de carbone (g)	CO	28,013	10 100
Méthane (g)	CH <sub>4</sub>	16,043	50 050
Méthanol (ℓ)	CH <sub>4</sub> O	32,042	19 920
Acétylène (g)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,038	48 280
Éthane (g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,070	47 520
Éthanol (ℓ)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,069	26 810
Propane (ℓ)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,097	46 340
Butane (ℓ)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,123	45 370
1-pentane (ℓ)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	70,134	44 630
Isopentane (ℓ)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,150	44 910
Benzène (ℓ)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,114	40 100
Hexène (ℓ)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,161	44 400
Hexane (ℓ)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,177	44 740
Toluène (ℓ)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,141	40 500
Heptane (ℓ)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,204	44 600
Octane (ℓ)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114,231	44 430
Décane (ℓ)	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142,285	44 240
Essence (ℓ)	C <sub>n</sub> H <sub>1,87n</sub>	100–110	44 000
Diésel léger (ℓ)	C <sub>n</sub> H <sub>1,8n</sub>	170,000	43 200
Diésel lourd (ℓ)	C <sub>n</sub> H <sub>1,7n</sub>	200,000	42 800
Gaz naturel (g)	C <sub>n</sub> H <sub>3,8n</sub> N <sub>0,1n</sub>	18,000	45 000

Nous pouvons élargir notre point de vue et considérer non pas la combustion d'une espèce chimique unique (définie par sa formule chimique), mais celle d'une matière première courante. Les tables sont aussi disponibles :

Matière première (1kg), combustible	% massique approximatif de carbone dans le combustible	PC (en kJ.kg <sup>-1</sup> )
Lignite	55	9000
Bois	50	14700
Houille	85	29400
Gaz naturel	75	31700
Pétrole brut	80	42600
Fioul léger	85	42700
Essence	85	43500

#### Recherches :

- **Qu'est-ce que la lignite ?** Roche sédimentaire issue de fossiles de plantes, l'étymologie ramène à la lignine, présente dans le bois.
- **Qu'est-ce que la houille ?** En gros même définition que la lignite, mais plus riche en carbone.

Lignite et houille sont classées dans la catégorie charbons (en tant que combustibles).

**- Comment obtient-on du fioul à partir de pétrole ?**

Essentiellement c'est une fraction de la distillation du pétrole, c'est le mélange d'hydrocarbure dont la température d'ébullition (sous pression atmosphérique) se situe entre 300 °C et 350 °C. On peut l'affiner en le traitant chimiquement par la suite... Je vous laisse vous renseigner, mot clé : « pétrochimie »

b. L'homme maîtrise les combustions et en récupère l'énergie : un problème ou une solution ?

i. Combustions historiques, combustions usuelles (exemples sous la forme d'exercices)

**Exercice 1 : Antoine Lavoisier : en 1783, il explique la synthèse de l'eau comme étant la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène de l'air.**

L'équation de la réaction est désormais maîtrisée :



a) *Lorsque l'on fait exploser 10 g de dihydrogène que vaut, en kJ l'énergie libérée ?*

*Il faut d'abord faire le bilan des liaisons rompues et formées pour en tirer l'énergie molaire (ou massique) de combustion :*

*Attention on va ramener à 1 mol de H<sub>2</sub> :*

- *Cassées : 1 liaison H-H (436 kJ.mol<sup>-1</sup>), 1/2 liaison O = O*
- *Formées : 2 liaisons O-H*
- *Bilan : - 242 kJ.mol<sup>-1</sup>.*
- *Pour 10 g de H<sub>2</sub>, soit 5 mol : - 1210 kJ pris au milieu extérieur et récupérés par le système.*

b) *On fait exploser un mélange (mélange n°1) stoechiométrique {dihydrogène/dioxygène} de volume 1 L dans les conditions normales de température et de pression. Quelle quantité de matière n<sub>1</sub> de dihydrogène contient ce mélange ?*

*Révisions : dans les conditions dites normales, le volume molaire d'un gaz, quel qu'il soit, y compris un mélange est 24 L.mol<sup>-1</sup>.*

*Comme le mélange est stoechiométrique (voir les coefficients devant H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dans l'équation de la réaction), nous avons 1/3 de O<sub>2</sub> et 2/3 de H<sub>2</sub>, en mol mais aussi en volume occupé.*

*Nous allons donc réaliser la combustion de 2/3 = 0,67 L de H<sub>2(g)</sub>, soit  $\frac{0,67}{24} = 2,8 \times 10^{-2}$  mol.*

c) *Quel volume occupe dans les conditions normales un mélange (mélange n°2) stoechiométrique {méthane/dioxygène} contenant la même quantité n<sub>1</sub> de méthane (même valeur que le n<sub>1</sub> trouvé à la question b) ?*

*Nous avons 2,8 × 10<sup>-2</sup> mol de méthane et l'équation de la réaction de combustion est maintenant :*



*La quantité stoechiométrique de O<sub>2</sub> correspond à 2 × 2,8 × 10<sup>-2</sup> mol*

*Soit, en tout 3 × 2,8 × 10<sup>-2</sup> mol*

*Donc un volume initialement occupé de 24 × 3 × 2,8 × 10<sup>-2</sup> = 2 L*

d) *Les deux mélanges ont explosé sous l'influence d'un même déclencheur (une allumette) et nous considérons que dans les deux cas la réaction atteint son état final au bout de la même durée (très brève). Laquelle des deux explosions est la plus bruyante ?*

**Il vous est impossible de répondre.**

**On se renseigne :**

**Si vous trouvez que l'une des deux réaction est plus (nettement plus) rapide que l'autre, ce pourra être un argument pour évoquer une énergie échangée sur un temps très bref et donc, pourquoi pas un bruit plus sec.**

**Mais d'où vient le bruit d'une explosion ?**

**Piste : le volume occupé change-t-il brutalement ?**

**Si oui, si par exemple, il augmente brutalement, il faut déplacer tout l'air qui l'entoure, d'un coup... Et comme nous savons qu'une onde sonore consiste en la propagation d'une perturbation de la pression du milieu de propagation (ici l'air)...**

**Donc, la réaction qui génère le plus gros changement de volume est celle qui va occasionner le bruit le plus fort ?**

### Exercice du livre n°11 p165

Pour un parcours de 100 km, 10 L de GPL consommé.

Donc, pour un parcours de 1,0 km, 0,10 L de GPL consommé, soit 0,05 L de propane et 0,05 L de butane

A l'aide des masses volumiques de ces deux alcanes à l'état liquide dans les conditions de fonctionnement, nous calculons les masses puis les quantités de matières correspondantes.

$$n = \frac{\rho V}{M} \quad (\rho \text{ en g.L}^{-1}, V \text{ en L}, M \text{ en g.mol}^{-1})$$

Pour le butane :  $n = 5,0 \times 10^{-1}$  mol

Pour le propane :  $n' = 5,9 \times 10^{-1}$  mol

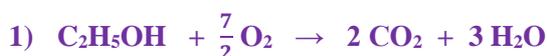
Sans écrire les équations de combustions, nous avons compris quelque chose de commun à toutes ces réaction : une mole d'hydrocarbure à x atome de carbone brûle en formant x mol de dioxyde de carbone.

Nous avons donc  $4n + 3n'$  mol de  $\text{CO}_2$  formé par la combustion de 0,10 L de GPL : 3,8 mol

Soit une masse  $m = 170$  g... Pas mieux que le véhicule de classe A.

### Exercice du livre n°12 p165

Un exercice très proche a été proposé :



2) Energie molaire de combustion

Cassées : 5 liaisons C-H, 1 liaisons C-C,  $\frac{7}{2}$  liaisons O = O, 1 liaison O-H, une liaison C-O

Formées : 4 liaisons C = O, 6 liaisons O-H

$$360 + 5 \times 413 + 1 \times 348 + \frac{7}{2} \times 496 - 5 \times 463 - 4 \times 796 = -990 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Une mole d'éthanol c'est  $2 \times 12 + 6 \times 1 + 16 = 46$  g, soit 0,046 kg

La réaction libère 990 kJ pour 0,046 kg d'éthanol brûlé.

Donc, pour 1 kg :  $\frac{990}{0,046} = 21520$  kJ

Energie massique de combustion : - 21520 kJ.kg<sup>-1</sup>

Remarque : pouvoir de combustion : + 21520 kJ.kg<sup>-1</sup>. (on prendra  $22 \times 10^3$  kJ.kg<sup>-1</sup> pour la suite)

$$3) \text{PC}_{E15} = \% \text{éthanol} \times \text{PC}_{\text{éthanol}} + \% \text{essence} \times \text{PC}_{\text{essence}} = \% \text{éthanol} \times \text{PC}_{\text{éthanol}} + (1 - \% \text{éthanol}) \times \text{PC}_{\text{essence}}$$

On développe l'égalité,

$$\text{On arrive à : } \% \text{éthanol} = \frac{\text{PC}_{\text{essence}} - \text{PC}_{E15}}{\text{PC}_{\text{essence}} - \text{PC}_{\text{éthanol}}} = 0,08 = 8 \%$$

### Exercice du livre n° 13 p166

20100 kWh c'est  $7,24 \times 10^7$  kJ (on a multiplié par 3600 et on a directement exprimé en kJ)

En divisant par 800, la valeur absolue de l'énergie molaire de combustion du méthane, on obtient le nombre de moles de méthane brûlées en 1 an :  $9,05 \times 10^4$  mol.

Le méthane  $\text{CH}_4$  ne possède qu'un seul atome de C, La combustion d'une mole de méthane libère donc 1 mol de  $\text{CO}_2$ .

Le chauffage de la maison par combustion de  $9,05 \times 10^4$  mol de méthane libère  $9,05 \times 10^4$  mol de  $\text{CO}_2$  par an.

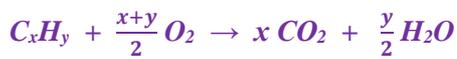
La superficie totale étant de 160 m<sup>2</sup>, cela nous donne, ramené à 1 m<sup>2</sup> :  $\frac{9,05 \times 10^4}{160} = 565 \text{ mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$

Il ne nous reste plus qu'à convertir les mol en kg : division par M, puis conversion de la valeur obtenue des g aux kg :

Résultat de mon calcul : GES =  $0,013 \text{ kgCO}_2.\text{m}^{-2}.\text{an}^{-1}$

(je trouve cela très faible, mais je n'ai pas trouvé mon erreur s'il y en a une...)

**Exercice 4 :** Un kérosène contient 86 % de carbone et 14 % d'hydrogène (en masse). Que vaut son PC ?



$$0,86 \times M = 12 \times x \quad 0,14 \times M = y$$

*M, x et y doivent être entiers*

*On se renseigne sur les kérosène : entre 10 et 14 atomes de carbone dans la chaîne...*

*On fait des essais ?*

*Avec 10 C et 20 H, ça correspond... (et  $M = 140 \text{ g.mol}^{-1}$ )*

*Avec 11, 12, 13 ou 14 C, ça ne donne pas une masse molaire proche d'un nombre entier...*

*(On est content, parce que la terminaison « ène » nous incitait à penser à la présence d'une double liaison, donc d'une insaturation, donc d'une formule style  $C_nH_{2n}$*

*Donc c'est  $C_{10}H_{20}$ ...*

*Il n'y a plus qu'à dérouler le calcul classique tel qu'il a été développé à peu près à l'identique pour le méthane, le butane, l'éthanol, la paraffine et l'acétylène...*

*Vous avez l'initiative...*

**Exercice 5 (Combustion de l'essence dans un moteur de voiture) :**

***Que vaut la durée de la combustion complète dans le cylindre ?***

Rappel rapide du fonctionnement : l'essence arrive dans le cylindre et explose (combustion) afin de repousser violemment le couvercle du cylindre et faire tourner le moteur.

Ce processus correspond à  $\frac{1}{2}$  tour du moteur (pendant le reste du tour il faut réinjecter de l'essence et recomprimer le cylindre).

Le principe de l'explosion indique que la durée de la combustion totale au sein du cylindre est très brève.

**Si un moteur tourne à 3000 tours/minute, que vaut la durée de la combustion dans un cylindre ?**

**La durée trouvée est elle-cohérente avec le principe d'une réaction très brève ?**

**On aurait dû vous donner le volume du cylindre explosion, ainsi que la nature (simplifiée) de l'essence, pour aller plus loin**

3000 tours par minute, c'est 50 tours par seconde, soit 1 tour en  $\frac{1}{50}$ ème de seconde, soit  $\frac{1}{2}$  tour en  $\frac{1}{100}$ ème de seconde. Voilà le temps pour que la combustion complète se réalise. C'est bien, c'est bref.

**Allons plus loin :**

Le volume du cylindre est estimé à 0,4 L et il est rempli d'un hydrocarbure assimilé à de l'octane de masse volumique  $0,7 \text{ g.mL}^{-1}$ .

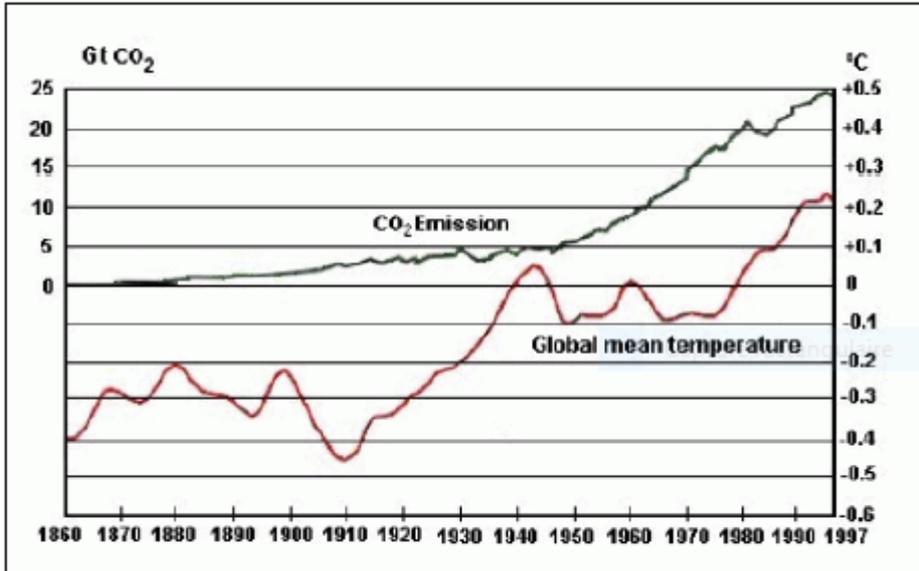
Nous avons donc une masse d'octane  $m = 0,7 \times 400 = 280 \text{ g}$

La masse molaire de l'octane étant  $M = 114 \text{ g.mol}^{-1}$ , nous brûlons  $n = 2,5 \text{ mol}$  d'octane en  $\frac{1}{100}$ ème de seconde, soit une vitesse de réaction de  $250 \text{ mol.s}^{-1}$ ... Qui peut être ramenée à 1 L (en divisant par le volume en L, soit 0,4 l) :  $625 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

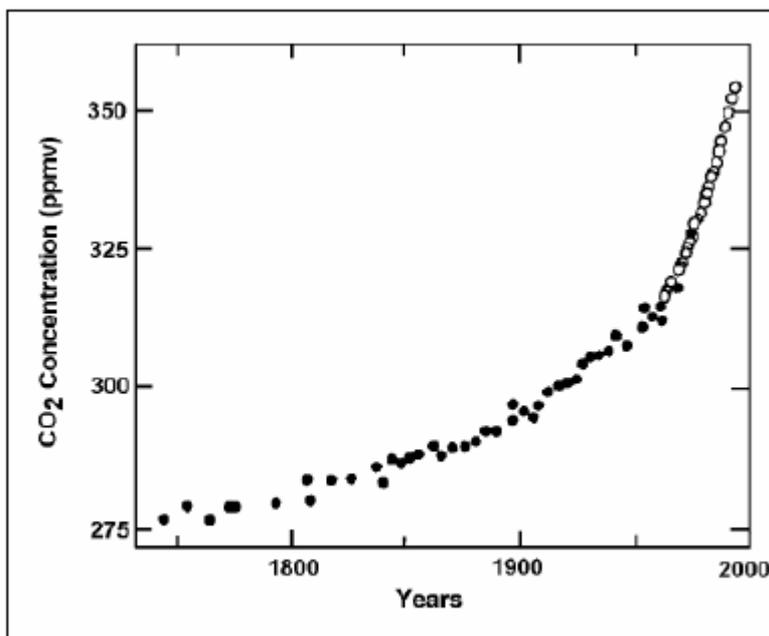
ii. Combustions et développement durable : une alliance impossible ?

Les activités de combustions à l'échelle industrielle et au niveau technologique sont maîtrisées par les êtres humains depuis le 19<sup>ème</sup> siècle et se sont fortement développées au 20<sup>ème</sup>...

Voici le résultat :



température globale moyenne et quantité de CO<sub>2</sub> émise au cours du siècle dernier  
[13, Verbund, 1998]



évolution au cours du temps des concentrations en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère

**DONC ???**

Je ne vous fais pas l'affront de conclure, j'espère que vous avez très bien compris...

**Activité du livre p 157**

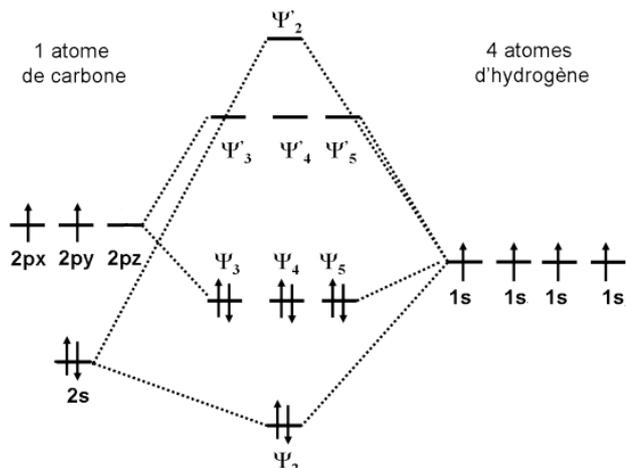
#### 4) Et avec le modèle quantique ça marche ? (supplément pour les acharnés)

##### DOM de CH<sub>4</sub>

On peut, à partir des diagrammes de niveaux d'énergies électroniques atomiques d'un atome de carbone et de 4 atomes d'hydrogène, ainsi qu'avec l'aide de modèles et d'outils de calculs adaptés, établir le diagramme des niveaux d'énergie des électrons de valence de la molécule de méthane.

(on ne considèrera que les électrons de valence, car ce sont les seuls qui sont modifiés lorsque l'on transforme l'ensemble d'atomes {1 C + 4 H} séparés les uns des autres en une molécule CH<sub>4</sub>.)

On présente cela sous la forme du diagramme ci-dessous (sur les côtés, les niveaux d'énergie des atomes, au milieu les niveaux d'énergie de la molécule).



Valeurs d'énergie pour les niveaux d'énergie des électrons de la molécule de méthane indiqués au milieu du schéma (dans l'ordre) : - 25,4 eV, - 14,7 eV, + 17,5 eV, + 18,7eV

Energie d'1 électron 1s de H : -13,6 eV

Energie d'1 électron 2s de C : -16,6 eV

Energie d'un électron 2p de C : - 11,3 eV

Chaque petite flèche, quel que soit son sens, désigne 1 électron.

Ainsi, on trouve bien que chaque électron des atomes d'H est un électron 1s et que les électrons de l'atome de C sont bien 2 électrons occupant le niveau 2s et 2 autres occupant les niveaux 2p.

On acceptera donc la répartition des électrons dans la molécule : 2 au niveau  $\psi_2$  (-25,4 eV) et 6 aux niveaux  $\psi_3, \psi_4, \psi_5$  (tous à -14,7 eV).

- Ce modèle explique-t-il lui aussi que la molécule (CH<sub>4</sub>) est plus stable que les atomes (1 C et 4 H) la constituant séparés les uns des autres ?**
- Ayant validé ce modèle, expliquer comment il pourrait vous permettre de retrouver les valeurs d'énergies de liaisons puis, disposant d'autres diagrammes du même type (il faudra dire lesquels) de retrouver aussi l'énergie libérée par la combustion du méthane.**
- Expliquer l'acronyme « DOM »**

#### 5) Et l'estérification dans tout ça ?

**On dit souvent que l'estérification est une réaction athermique, Pourquoi ?**