

CHAPITRE 13 : L'ENERGIE CHIMIQUE

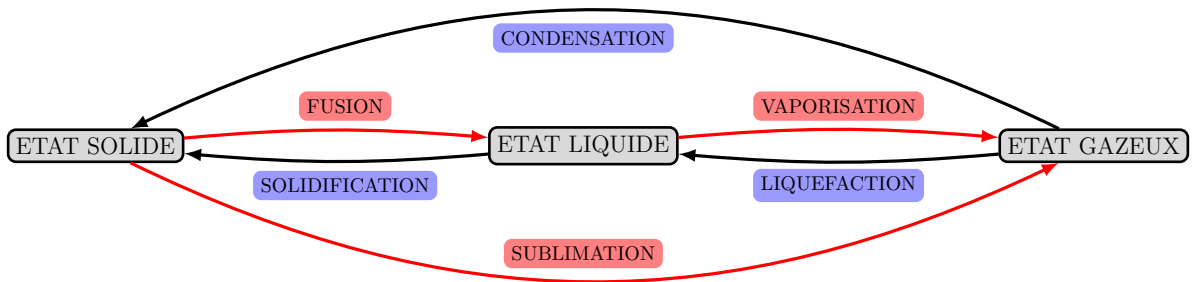
1 Les états de la matière

1.1 Les changements d'états d'un corps pur

La matière existe sous trois états :

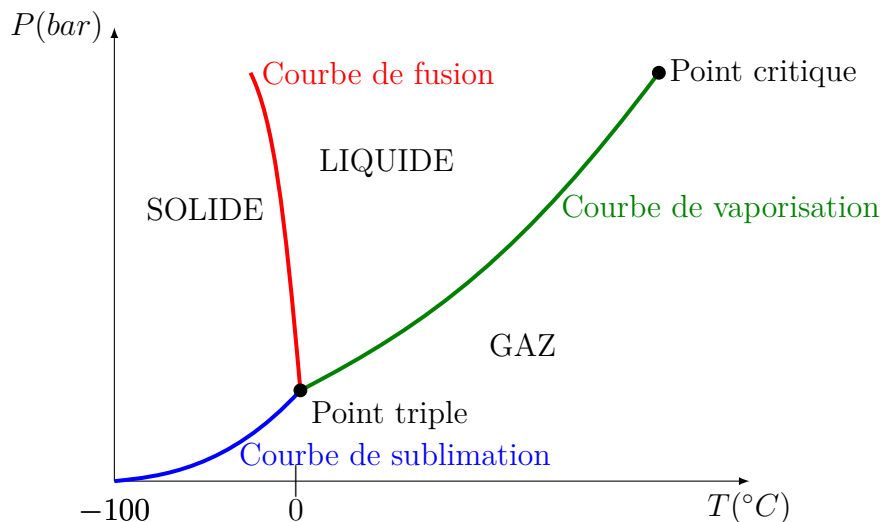
- Solide
- Liquide
- Gazeux

Le passage d'un état physique à un autre s'appelle un changement d'état. Il existe six changements d'états différents.



1.2 Diagramme d'état d'un corps pur

Un diagramme d'état (P, T) est constitué de trois courbes de changement d'état (courbe de sublimation, courbe de vaporisation et courbe de fusion) qui délimitent les domaines du corps pur (solide, liquide et gazeux). Ci-dessous le diagramme d'état de l'eau :

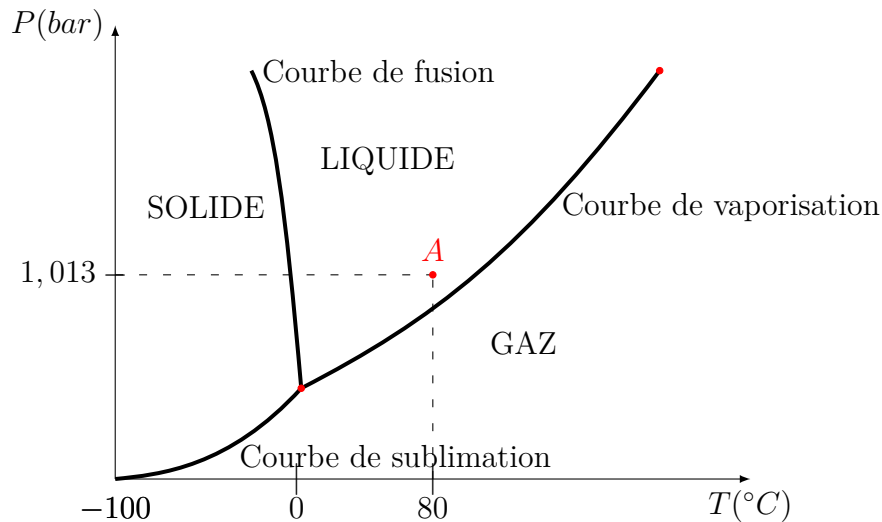


Le point triple correspond au point où les trois courbes se rejoignent. Les trois états du corps pur sont alors en équilibre.

La courbe de vaporisation s'arrête au point critique au-delà duquel le corps pur n'est ni un liquide ni un gaz, c'est un état particulier des fluides nommé supercritique.

Ce diagramme permet de déterminer l'état dans lequel se trouve le corps pur pour une pression et une température données.

Exemple : Etat de l'eau à la pression de 1,013 bar et à la température de 80°C



D'après la position du point A, à la pression de 1,013 bar et à la température de 80°C, l'eau est à l'état liquide.

2 Enthalpie et variation d'enthalpie

L'enthalpie, notée H , est une grandeur qui correspond à l'énergie totale que possède un système. Cette énergie totale est égale à la somme de toutes les énergies (énergies cinétique et énergie potentielle) que contient le système à pression constante. L'enthalpie s'exprime en joules (J).

Cependant, il est difficile de déterminer expérimentalement l'enthalpie H . Il est plus simple de mesurer la variation d'enthalpie ΔH d'un système. La variation d'enthalpie ΔH correspond à la quantité de chaleur échangée par le système au cours d'une transformation à pression constante. Elle s'exprime en joules (J).

Pour une phase condensée (solide ou liquide), la variation d'enthalpie ΔH d'un système est donnée par la relation :

Relation entre la variation d'enthalpie et la variation de température

$$\Delta H = C \Delta T$$

- ΔH : variation d'enthalpie (J)
- C : capacité thermique du système ($J.K^{-1}$)
- ΔT : variation de température (K)

3 Enthalpie de changement d'état

3.1 Définition

L'enthalpie de changement d'état ΔH^0 est l'énergie échangée (reçue ou libérée) avec le milieu extérieur pour faire passer une mole d'un corps pur d'un état physique à un autre. Elle s'exprime en joule par mole ($J.mol^{-1}$).

Exemple : Enthalpie de vaporisation de l'eau à $100^\circ C$: $\Delta_{vap}H^0 = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Il faut fournir une énergie de 44 kJ pour faire passer 1 mole d'eau liquide à l'état vapeur à la température de $100^\circ C$.

Remarque : Les enthalpies de changement d'état sont aussi appelées chaleur latente de changement d'état. La chaleur latente de vaporisation est notée L_{vap}

3.2 Signe d'une enthalpie de changement d'état

Lors de la sublimation, de la fusion et de la vaporisation d'un corps, de l'énergie est nécessaire pour effectuer ces différents changements d'état. Au cours de ces changements d'état, de l'énergie sera absorbée par le corps. Les enthalpies de ces différents changements d'état seront donc positives :

- Enthalpie de sublimation : $\Delta_{sub}H^0 > 0$
- Enthalpie de fusion : $\Delta_{fus}H^0 > 0$
- Enthalpie de vaporisation : $\Delta_{vap}H^0 > 0$

Au cours de la condensation, de la solidification et de la liquéfaction d'un corps, de l'énergie est libérée. Les enthalpies de ces différents changements d'état seront donc négatives :

- Enthalpie de condensation : $\Delta_{cond}H^0 < 0$
- Enthalpie de solidification : $\Delta_{sol}H^0 < 0$
- Enthalpie de liquéfaction : $\Delta_{liq}H^0 < 0$

Pour chaque changement d'état et pour son changement d'état inverse, on aura les relations suivantes :

Relation entre enthalpie de changement d'état

$$\Delta_{vap}H^0 = -\Delta_{liq}H^0 \quad \Delta_{fus}H^0 = -\Delta_{sol}H^0 \quad \Delta_{sub}H^0 = -\Delta_{cond}H^0$$

Exemple : Enthalpie de vaporisation de l'eau à $100^\circ C$: $\Delta_{vap}H^0 = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'enthalpie du changement d'état inverse c'est à dire la liquéfaction sera de :

$$\Delta_{liq}H^0 = -44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4 Enthalpie standard de réaction

4.1 Enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation, notée $\Delta_f H^0$, d'un corps correspond à la variation d'enthalpie associée à la réaction de formation d'une mole de ce corps à la température T à partir des corps simples sous leur forme moléculaire la plus stable à la température T . L'enthalpie standard de formation s'exprime en joule par mole ($J.mol^{-1}$).

Remarque : L'état standard est un état de référence. On a défini un état standard pour pouvoir bâtir des tables de données. Pour chaque constituant du système, il existe donc un état standard dont les caractéristiques sont fixées. Lorsque toutes les espèces présentes dans le système sont dans leur état standard, on peut définir une grandeur standard. Pour indiquer qu'il s'agit d'une grandeur standard, on ajoute un zéro ($^\circ$) en exposant au symbole de cette grandeur.

Exemple : Enthalpie standard de formation du dioxyde de soufre SO_2 .

Le dioxyde de soufre est obtenu à partir des corps simples suivants : le soufre ($S_{(s)}$) et le dioxygène ($O_{2(g)}$). L'enthalpie de formation du dioxyde de soufre $\Delta_f H^0(SO_2)$ correspond à la réaction :



4.2 Loi de Hess

La loi de Hess permet de calculer l'enthalpie standard de réaction, notée $\Delta_r H^0$, à partir des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ des réactifs et des produits. L'enthalpie standard de réaction s'exprime en joule par mole ($J.mol^{-1}$).

Loi de Hess

$$\Delta_r H^0 = \sum_i (\nu_i \Delta_f H_i^0)(\text{Produits}) - \sum_i (\nu_i \Delta_f H_i^0)(\text{Réactifs})$$

- $\Delta_r H^0$: enthalpie standard de réaction ($J.mol^{-1}$)
- $\Delta_f H_i^0$: enthalpie standard de formation des réactifs ou des produits ($J.mol^{-1}$)
- ν_i : coefficient stœchiométrique des réactifs ou des produits

Exemple : On considère la réaction suivante :



On donne les grandeurs suivantes à 298 K

| Espèces | $CH_{4(g)}$ | $H_{2O(g)}$ | $CO_{(g)}$ | $H_{2(g)}$ |
|--|-------------|-------------|------------|------------|
| Enthalpie de formation standard $\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$) | - 74,85 | - 238,9 | - 110,5 | 0 |

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ à 298 K est de :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \Delta_f H_{CO}^0 + 3\Delta_f H_{H_2}^0 - \Delta_f H_{H_2O}^0 - \Delta_f H_{CH_4}^0 \\ \Delta_r H^0 &= -110,5 + 3 \times 0 - (-74,85) - (-238,9) = 203,25 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

4.3 Effet thermique d'une réaction

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ permet de caractériser l'effet thermique d'une réaction.

- si $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est exothermique (avec dégagement de chaleur)
- si $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est endothermique (prend de la chaleur au milieu extérieur)
- si $\Delta_r H^0 = 0$, la réaction est athermique

Exemple : On considère la réaction suivante :



L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ de cette réaction à 298 K est de : $\Delta_r H^0 = 203,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta_r H^0 > 0$ donc la réaction est endothermique dans le sens de formation du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H₂).

5 Le pouvoir calorifique des combustibles

5.1 Les réactions de combustion

Une réaction de combustion est une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle :

- un combustible s'oxyde
- un comburant se réduit

Exemple : On considère la réaction de combustion au cours de laquelle le propane (combustible) réagit avec le dioxygène (comburant). Il se forme de l'eau et du dioxyde de carbone. Cette réaction est modélisée par l'équation-bilan suivante :



Les réactions de combustion sont des réactions exothermiques donc $\Delta_r H^0 < 0$.

5.2 Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique, noté PC , est une propriété des combustibles. Il s'agit de l'énergie que l'on peut récupérer par la combustion d'un kilogramme de combustible. C'est une grandeur positive ($PC > 0$) qui s'exprime en J.kg^{-1} .

Le pouvoir calorifique PC et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ sont reliés par la relation :

Relation entre le pouvoir calorifique et l'enthalpie standard de réaction

$$PC = -M\Delta_r H^0$$

- PC : pouvoir calorifique du combustible (J.kg^{-1})
- M : masse molaire du combustible (kg.mol^{-1})
- $\Delta_r H^0$: enthalpie standard de réaction (J.mol^{-1})