

An abstract graphic on the left side of the slide, consisting of a network of white lines and small circles on a blue gradient background. The lines are vertical and horizontal, with some diagonal segments, and the circles are of varying sizes, resembling a circuit board or a molecular structure.

ENERGIE CHIMIQUE

1. LES DIFFÉRENTS ÉTATS DE LA MATIÈRE

1.1 LES ÉTATS DE L'EAU

Quels sont les différents états de l'eau?

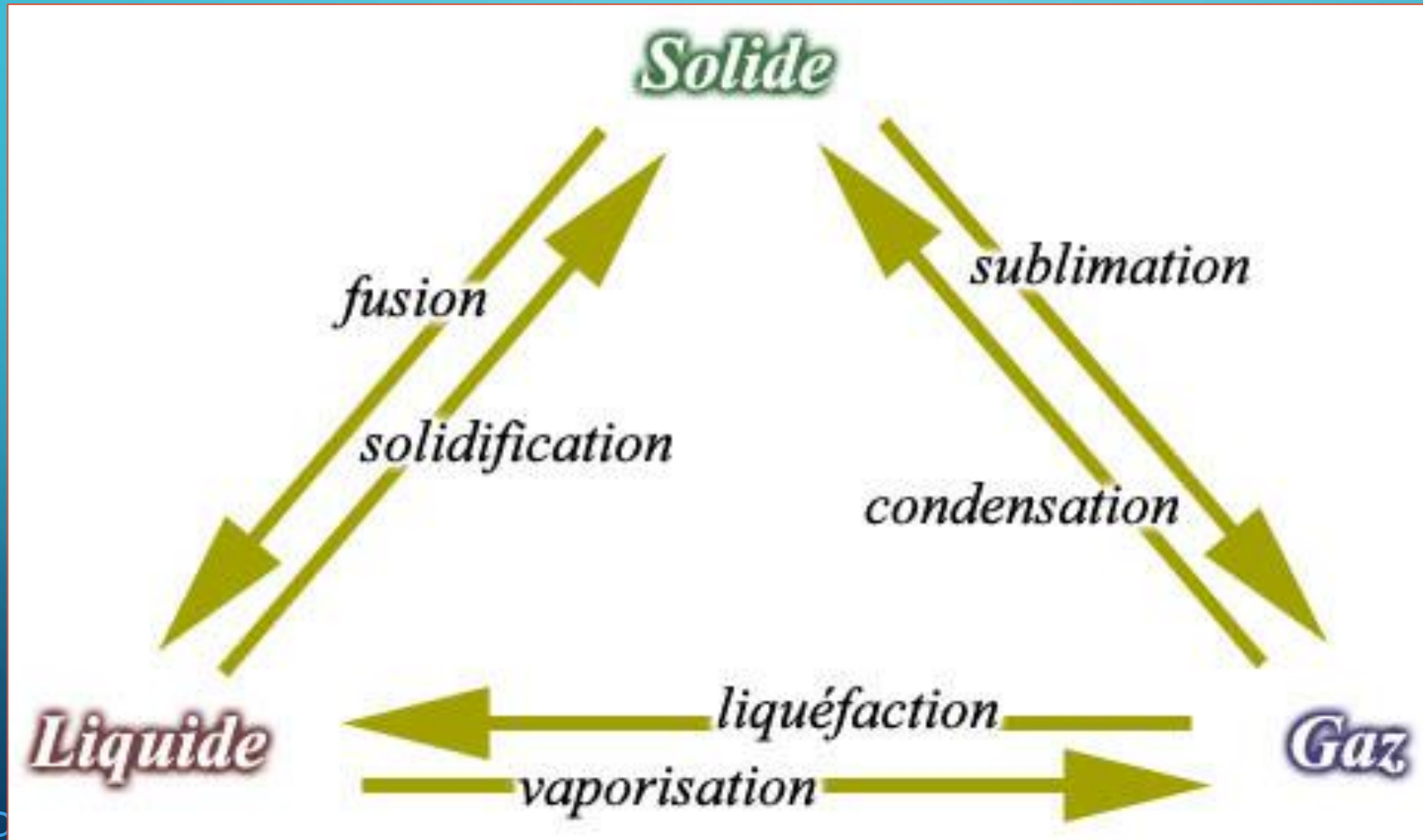
- L'eau existe sous trois états (ou phases) : l'état solide (glace, grêle, neige...), l'état liquide (eau du robinet, buée...), et l'état gazeux (vapeur d'eau).

Les états de la matière.

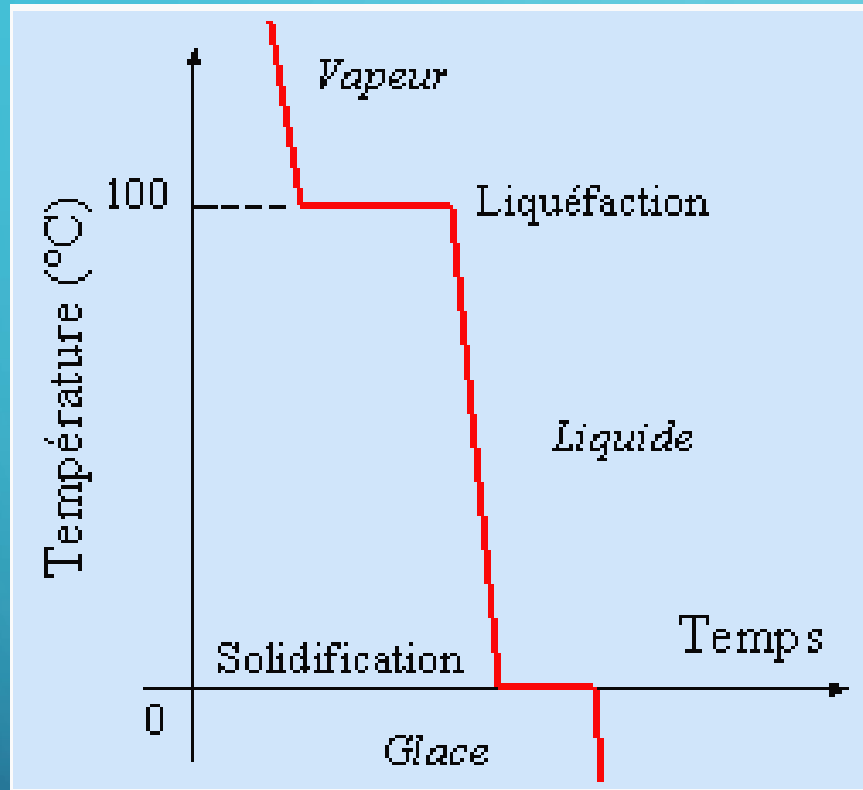
- Les états solides et liquides sont des états condensés.
- L'état gazeux est un état dispersé.

1.2 LES CHANGEMENTS D'ÉTATS

Quels sont les noms des différents changements d'états?



- Les paliers de changement d'états de l'eau (TP) :

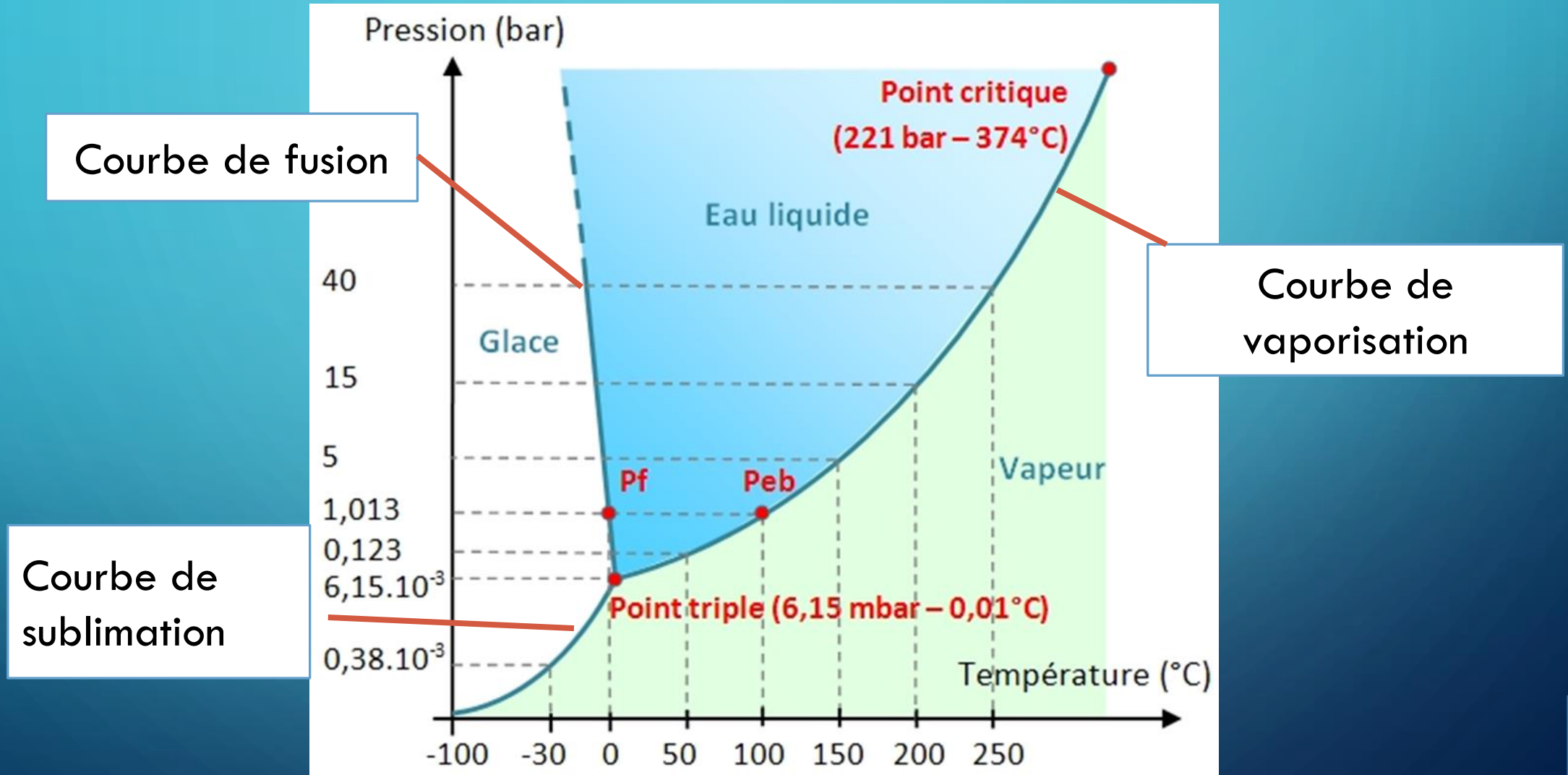


Un corps pur est composé soit d'une seule espèce d'atomes ou de molécules, soit d'un seul composé où les atomes sont liés entre eux dans des proportions définies.

A une pression donnée, le changement d'état d'un corps pur s'effectue à température constante. Cette température dépend de la pression.

1.3 LE DIAGRAMME D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

Quels sont les noms des courbes ci-dessous?



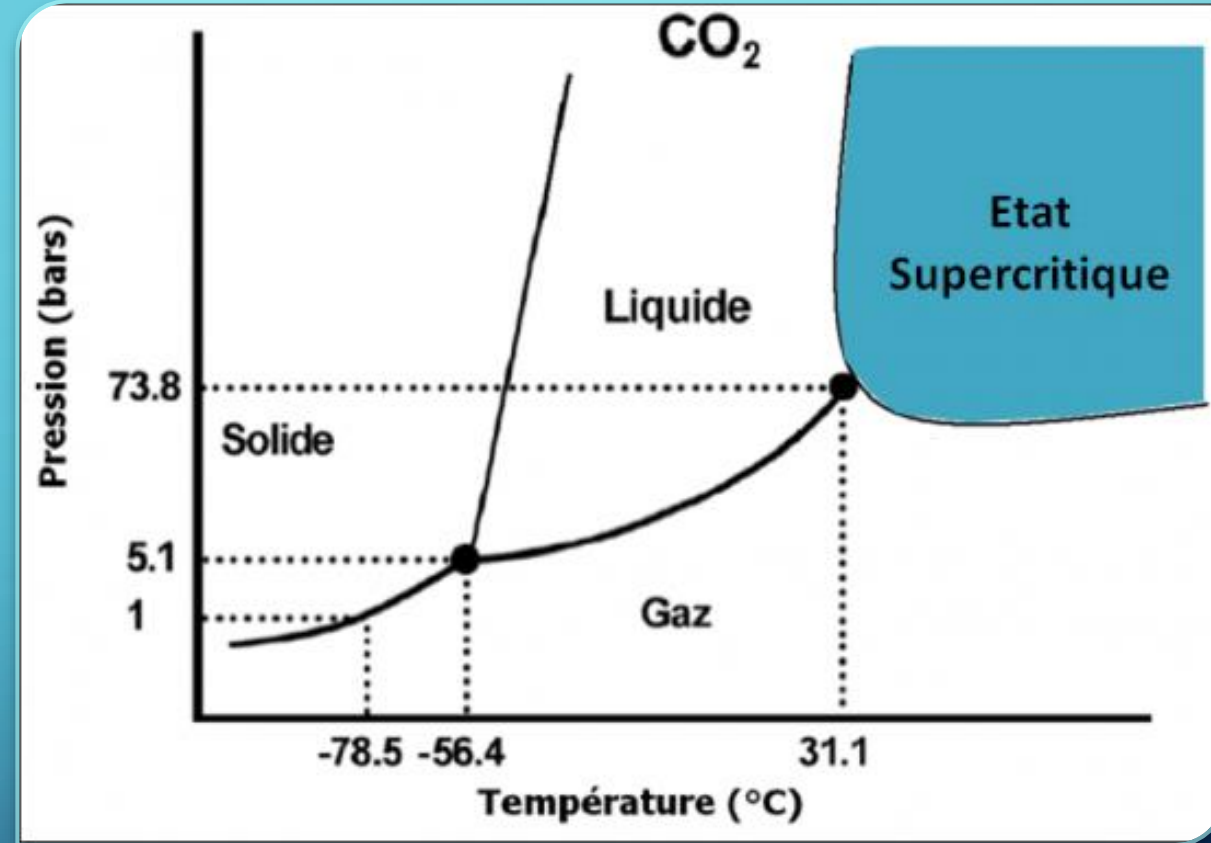
Un diagramme d'état (P,T) permet de déterminer la phase dans laquelle se trouve un corps pur à une pression et une température donnée.

- Au point triple, les trois phases sont en équilibre.
- Au-delà du point critique l'eau est dans un état particulier des fluides nommé supercritique. Dans cet état les propriétés du fluide sont intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz.

EXERCICE 1 :

On donne ci-contre le diagramme d'état du dioxyde de carbone.

1. Quel est l'état physique du dioxyde de carbone dans les conditions standards ($T = 298\text{ K}$; $P = 1,0\text{ bar}$) ?
2. Quel est l'état physique du dioxyde de carbone à 70 bars et 25°C ?
3. Donner les coordonnées du point triple.
4. La carboglace est le nom donné au dioxyde de carbone solide. Qu'observe-t-on si on place de la carboglace à température et pression ambiante?



2. ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

2.1 NOTION D'ENTHALPIE

En physique, la variable enthalpie est une quantité reliée à l'énergie d'un système thermodynamique. Elle est notée H . Elle comprend l'énergie interne du système (notée U), à laquelle est ajouté le produit de la pression (noté P) par le volume (noté V) : $H=U+PV$.

Pour les processus effectués à pression constante, la variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée) pour rester à température constante (travail effectué par les forces de pression) :

$$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$$

Pour une phase condensée, pour laquelle on peut négliger une variation de volume :

$$\Delta H = \Delta U$$

2. ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

2.2 TRANSFERT D'ÉNERGIE SANS CHANGEMENT D'ÉTAT

L'énergie transférée entre un corps chaud et un corps froid amène une variation de l'énergie interne du système. Pour une phase condensée, la variation d'énergie interne est égale à une variation d'enthalpie. A pression constante, L'énergie transférée est communément appelée « chaleur » et est notée Q ou variation d'enthalpie, notée ΔH .

Expressions :

$$\Delta H = Q = C_p (\theta_f - \theta_i)$$

$$\Delta H = Q = m.c_p (\theta_f - \theta_i)$$

- m : masse du corps en kg.
- C_p : **Capacité thermique (à pression constante)** du système en $J.K^{-1}$.
- c_p : **Capacité thermique massique (à pression constante)** du système en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.
- θ_f et θ_i sont les températures finales et initiales exprimées en $^{\circ}C$ ou en K .
- Q peut être positif (le système reçoit de l'énergie, son énergie interne augmente) ou négatif.

2.3 ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT ΔH .

- Lors d'un changement d'état un corps échange de la chaleur avec l'extérieur : Il en reçoit lors des fusions et vaporisations ($\Delta H > 0$) et il en fournit lors des condensations et solidifications ($\Delta H < 0$).
- Expression d'une chaleur de changement d'état : $Q = n \cdot \Delta H$
- n : quantité de matière en mol.
- ΔH : enthalpie molaire de changement d'état du corps étudié en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Définition : L'enthalpie de changement d'état d'une mole d'un corps pur, est l'énergie qu'il échange avec le milieu extérieur pour le changement d'état, à température et pression constante. Elle est notée ΔH_{fus} , ΔH_{sol} , ΔH_{vap} ...

REMARQUE

L'enthalpie de changement d'état peut également être exprimée en J.kg^{-1} , on parle d'enthalpie massique de changement d'état.

Dans ce cas :

$$Q = m.\Delta H$$

2.3.1 NOTATIONS ET SIGNES DES ENTHALPIES DE CHANGEMENT D'ÉTAT

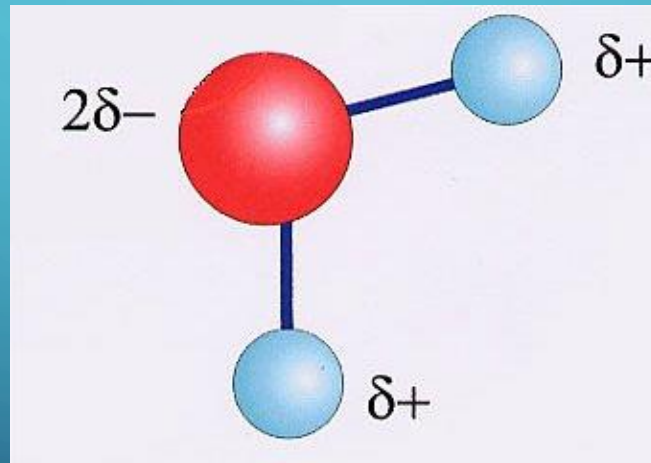
La transition **vers un état moins ordonné** demande un apport d'énergie du milieu extérieur, il s'agit donc d'un processus endothermique dont la variation d'énergie **est comptée positivement**.

Notation IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)	Enthalpie molaire (J/mol) de changement d'état	Type de transition	Signe
ΔH_{fus}	Fusion	Solide $\rightarrow$ liquide	>0
$\Delta H_{\text{sol}} = - \Delta H_{\text{fus}}$	Solidification	Liquide $\rightarrow$ solide	<0
ΔH_{vap}	Vaporisation	Liquide $\rightarrow$ gazeux	>0
$\Delta H_{\text{liq}} = - \Delta H_{\text{vap}}$	Liquéfaction	Gazeux $\rightarrow$ liquide	<0
ΔH_{sub}	Sublimation	Solide $\rightarrow$ gazeux	>0
$\Delta H_{\text{cond}} = - \Delta H_{\text{sub}}$	Condensation solide	Gazeux $\rightarrow$ solide	<0

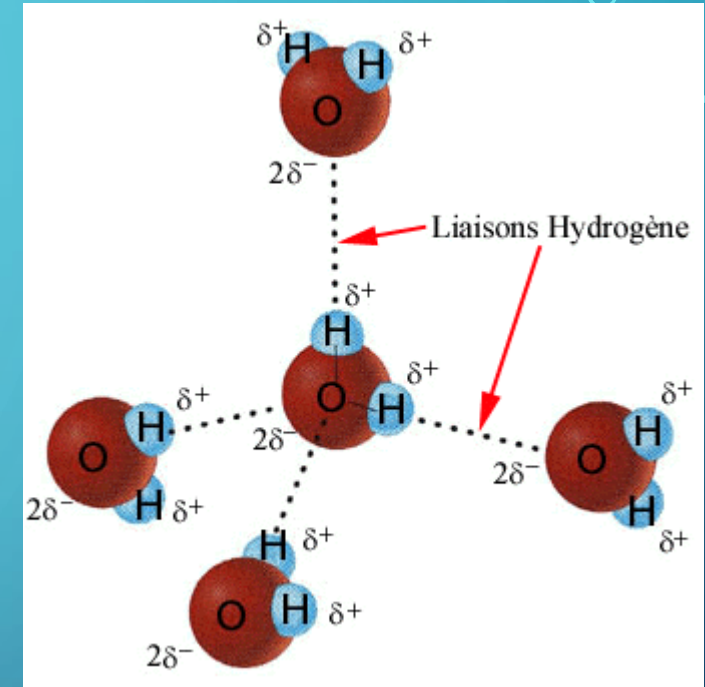
2.3.2 INTERPRÉTATION.

Pourquoi l'enthalpie de changement d'état de vaporisation de l'eau est-elle plus élevée que celles de la plupart des autres corps purs?

- Les molécules d'eau sont polaires : l'atome d'oxygène attire vers lui les électrons des doublets de liaison, il en résulte des charges partielles.



- Des liaisons s'établissent entre les pôles positifs et négatifs des molécules voisines, ce sont des liaisons intermoléculaires : les liaisons hydrogènes.
- Les liaisons hydrogènes sont importantes dans l'eau liquide ou solide mais quasi-inexistantes lorsqu'elle est à l'état de vapeur.
- Il faut briser ces liaisons hydrogène lors des changements d'états, cela nécessite un apport d'énergie important.
- L'enthalpie molaire de vaporisation ou de fusion est plus grande lorsque les molécules sont polaires.



3. ENTHALPIE DE RÉACTION

3.1 ETAT STANDARD – CONDITIONS STANDARDS

- ***Etat standard*** : (état de référence) corps à l'état de corps pur (donc non mélangé), pris dans son état physique le plus stable sous la pression de 1 bar = 10^5 Pa et à une température donnée généralement égale à 298K.
- Les grandeurs qui s'y rapportent sont notées avec l'exposant « ⁰ ».
- ***Conditions standard*** : Pression de 1 bar, concentrations de 1 mol.L⁻¹. Il n'y a pas de température standard, on prend généralement 298K (la température doit être précisée).

3.2 ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

Au cours d'une réaction chimique, il y a un échange d'énergie avec l'extérieur.

L'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^0$ correspond à la quantité de chaleur échangée par le milieu réactionnel avec l'extérieur, à la température T et sous une pression de 1 bar, pour un avancement de la réaction valant **une mole**. Elle s'exprime en J.mol^{-1} .

- On peut la déterminer expérimentalement, ou par calcul à partir des enthalpies de formations des produits et réactifs.

3.3 SIGNE DE L'ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

Le signe de l'enthalpie standard de réaction permet de caractériser la réaction chimique :

- Si $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est exothermique, le système cède de l'énergie.
- Si $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est endothermique, le système absorbe de l'énergie.
- Si $\Delta_r H^0 = 0$, la réaction est athermique.

3.4 ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

Elle est notée $\Delta_f H^0$ et elle correspond à l'énergie thermique libérée ou reçue de la réaction qui permet de former **une mole** d'un corps composé dans l'état standard à partir de corps simples à l'état standard. Elle est donnée à une température donnée.

- **Corps simple** : Constituant formé d'un seul élément chimique (Ex: O_2 , Fe, C, H_2).
- **Corps composé** : Constituant formé d'au moins deux éléments chimiques (Ex : H_2O , CO_2 , $AlCl_3$).
- Les enthalpies standards de formation sont généralement données dans des tables.

Exemple : Formation de l'eau liquide à partir des corps simples :



$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = - 2,86. 10^5 \text{ J.mol}^{-1} \text{ (exothermique)}$$

Remarque :

L'enthalpie standard de formation des **corps simples** dans l'état standard à 298K est égale à **zéro** par définition.

3.5 DÉTERMINATION DE L'ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

On peut déterminer l'enthalpie standard de combustion à la température T (à 298K généralement) à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

Loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \Delta_f H^0_i (\text{produits}) - \sum v_i \Delta_f H^0_i (\text{réactifs}).$$

- Les v_i représentent les coefficients stœchiométriques des différents produits, et réactifs, i.

EXERCICE 2 :

Réaction de combustion complète de l'heptane :



$$\Delta_r H^0 = 7 \Delta_f H^0 (\text{CO}_{2(g)}) + 8 \Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_f H^0 (\text{C}_7\text{H}_{16(g)}) - 11 \Delta_f H^0 (\text{O}_{2(g)})$$

- A l'aide des valeurs dans le tableau ci-après, calculer cette enthalpie de réaction.

Rappel: $\Delta_f H^0 (\text{O}_2 (\text{g})) = 0 \text{ J.mol}^{-1}$

Constituant	$\Delta_f H^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{CO}_2 (\text{g})$	$-3,93 \cdot 10^5$
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	$-2,42 \cdot 10^5$
$\text{C}_7\text{H}_{16} (\text{g})$	$-1,89 \cdot 10^5$

- $\Delta_r H^0 = -4,5 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$

3.6 ENERGIE THERMIQUE LIBÉRÉE

- Lors d'une réaction effectuée dans les conditions standards, l'énergie thermique libérée à pression constante, Q_p , est :

$$Q_p = n \cdot \Delta_r H^0$$

Diagram illustrating the units of the equation $Q_p = n \cdot \Delta_r H^0$:

- Q_p is associated with the unit **J** (Joules).
- n is associated with the unit **mol** (moles).
- $\Delta_r H^0$ is associated with the unit **J.mol⁻¹** (Joules per mole).

- n est la quantité de matière de combustible qui a réagi.
- $n = x_f$, l'avancement final de la réaction.

4. POUVOIR CALORIFIQUE

Le pouvoir calorifique (noté PC) ou chaleur de combustion d'une matière combustible est l'opposé de l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse dans les conditions normales de température et de pression, notée $\Delta_r H^0$ ou $\Delta_c H^0$ (le signe de cette enthalpie est négatif).

Pour une réaction de combustion :

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

C'est l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion du combustible par le dioxygène (autrement dit la quantité de chaleur).

Il est exprimé en général en **kilojoules par kilogramme** (noté kJ/kg ou $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), mais on rencontre également le pouvoir calorifique molaire en **kilojoules par mole** (kJ/mol), ou le pouvoir calorifique volumique en kilojoules par litre (kJ/L).

POUVOIRS CALORIFIQUES MOYENS :

Combustible	<u>MJ/kg</u>	<u>kJ/L</u>	<u>kJ/mol</u>
<u>Dihydrogène</u>	143	12,75	286
<u>Essence</u>	47,3	35 475	4 200
<u>Gazole</u> (carburant pour Diesel)	44,8	38 080	7 600
<u>Fioul domestique</u>	----	36 216	---
<u>Éthanol</u>	29,7	21 300	1 300
<u>Propane</u>	50,35		2 219
<u>Butane</u>	49,51		2 800
<u>Bois</u>	15	---	---
<u>Charbon</u>	15-27	---	---

Remarque : Dans le cadre de ce cours, les notions de PCI (pouvoir calorifique inférieur) et PCS (pouvoir calorifique supérieur – tenant compte de la liquéfaction de l'eau produite) ne sont pas abordées.

