

Module 4.1 : Énergie et chaleur

- Objectifs :
- Calculer la quantité d'énergie équivalente à une modification de température
 - Calculer l'énergie dégagée par une réaction par calorimétrie

Conservation de l'énergie

Les réactions chimiques s'accompagnent pratiquement toujours d'un dégagement ou d'une absorption d'énergie (on dit qu'elles sont exo ou endoénergétiques). Ces échanges d'énergie entre un système chimique¹ et son environnement peuvent se manifester sous forme d'échange de chaleur, de travail mécanique, d'énergie électrique ou rayonnante. L'énergie d'un système est définie comme étant sa capacité à accomplir un travail ou à fournir de la chaleur. Comme pour la masse, il existe un principe de conservation : l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite.

La thermochimie étudie les transferts d'énergie calorifique au cours des réactions chimiques. Un transfert d'énergie sous forme de chaleur provoque l'augmentation de l'agitation des particules (augmentation de la température). L'unité d'énergie est le joule (J) ou la calorie (cal). Cette dernière équivaut à 4,18 joules et correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C la température de 1 gramme d'eau.

La variation de température peut être convertie en quantité d'énergie en utilisant la capacité thermique massique c . Anciennement appelée chaleur massique, elle correspond à la quantité de chaleur nécessaire à l'augmentation de 1°C pour 1 g de matière :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ avec}$$

Q = énergie (calorifique), unité : J
 m = masse, unité : g
 c = capacité thermique massique, unité : J g⁻¹ K⁻¹
 ΔT = variation de température, unité : K

Calorimétrie

Les transferts de chaleur peuvent être mesurés grâce à un calorimètre (récipient isolant avec thermomètre) ou grâce à une bombe calorimétrique (récipient acier contenant un échantillon scellé et placé dans un bain d'eau).

Les expériences de calorimétrie se font en deux étapes :

- 1) Étalonnage : détermination de la capacité calorifique du calorimètre par mesure de l'augmentation de la température provoquée par une réaction connue.

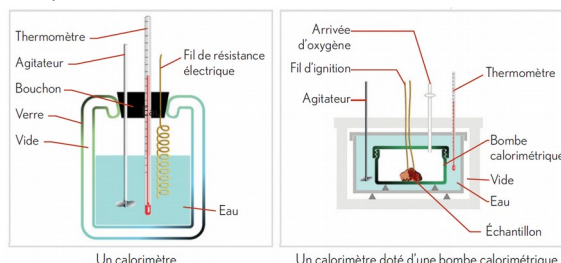
Q = énergie (calorifique), unité : J

$$Q = C_c \cdot \Delta T \text{ avec } C_c = \text{capacité calorifique, unité : J K}^{-1}$$

ΔT = variation de température, unité : K

- 2) Mesure : détermination de la quantité de chaleur dégagée par la réaction (utiliser la même quantité de solution que pour l'étalonnage et la valeur de C).

1 Un système chimique correspond à un espace aux frontières définies (par exemple : contenu d'un bécher). Pour le décrire, on indique les espèces présentes, leurs quantités et leurs états physiques ainsi que les paramètres physiques auxquelles sont soumises ces espèces (température et pression).



Exercices

4.1.1. La combustion de 10 g d'acétylène (C_2H_2) permet théoriquement de porter la température de 2 L d'eau de $20^\circ C$ à $80^\circ C$.

a) Quel sera le volume d'oxygène consommé lors de cette réaction ?

b) Quel est le pouvoir calorifique (quantité de chaleur dégagée par gramme de combustible) de l'acétylène ?

4.1.2. Complétez, pour le méthane, le tableau ci-dessous.

Combustible	Pouvoir calorifique ² kcal/g	Masse de CO_2 formée par unité de chaleur produite g/kcal
C (carbone)	7,8	0,470
CH_4 (méthane)	13,2	
C_3H_8 (propane)	12,1	0,248
C_4H_{10} (butane)	11,9	0,255
Essence (HC_{5-10})	11,5	~ 0,268
Mazout ($HC_{>10}$)	10,3	~ 0,300
C_2H_5OH (alcool)	7,1	0,269
$C_6H_{12}O_6$ (glucose)	4,9	0,367

4.1.3. Une réaction dont on sait qu'elle dégage une quantité de chaleur de 1,78 kJ, se produit dans un calorimètre contenant 100 mL de solution. La température augmente de $3,65^\circ C$. Ensuite, on mélange dans le même calorimètre 50 mL de HCl et 50 mL de NaOH aqueux. La température augmente de $1,26^\circ C$. Calculez la chaleur fournie par la réaction de neutralisation en kJ et kcal.

Exercices de renforcement

4.1.4. Quelle chaleur faut-il fournir à 100 g de cuivre pour les chauffer de 10 à $100^\circ C$?

Si l'on fournit la même quantité d'énergie à un morceau de 100 g d'aluminium à $10^\circ C$, quelle sera la température finale atteinte ? $c_{Cu} = 0,0921$ et $c_{Al} = 0,215 \text{ cal g}^{-1} ^\circ C^{-1}$

4.1.5. Lorsque 0,125 [g] de cyclohexane (C_6H_{12}) liquide brûlent, à pression constante, dans un excès d'oxygène dans un calorimètre (capacité calorifique : $551 \text{ J}^\circ C$), la température du calorimètre augmente de $10,6^\circ C$. Calculez l'enthalpie de combustion (énergie calorifique dégagée ou absorbée par mole de combustible) et écrivez l'équation thermochimique correspondante.

4.1.6. Dans un calorimètre en polystyrène expansé contenant 50 g d'eau à $20^\circ C$, on laisse tomber 21 g de fer à $90,2^\circ C$. La température finale mesurée est de $23,2^\circ C$. Quelle est la capacité calorifique du fer ?

2 Quantité de chaleur dégagée par la combustion d'un gramme de combustible.

Module 4.2 : Enthalpie et changements physiques

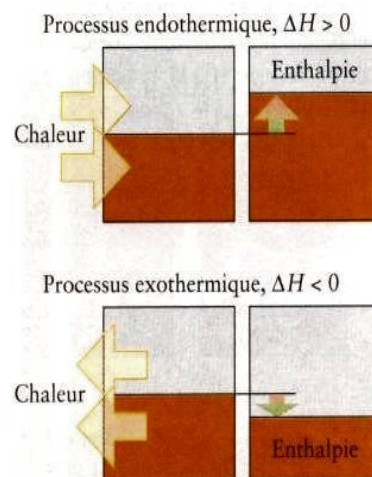
- Objectif :
- Réaliser des calculs de variation d'énergie pour un changement d'état,
 - Comprendre les propriétés de la variable enthalpie.

Enthalpie

Afin de mesurer les variations d'énergie calorifique au cours des réactions chimiques, les chimistes utilisent une grandeur H appelée enthalpie. Ce terme, dérivé du grec, signifie chaleur interne. L'enthalpie est la mesure de l'énergie du système qui peut être dégagée sous forme de chaleur. La mesure de la variation d'enthalpie se fait à pression constante (récipient ouvert $\Rightarrow$ pression atmosphérique).

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$$

On remarque ainsi qu'une réaction exothermique, qui dégage de l'énergie calorifique a une variation d'enthalpie négative, car le système perd de la chaleur au cours de la réaction. Tandis qu'une réaction endothermique, qui absorbe de l'énergie calorifique a une variation d'enthalpie positive, car le système prend de la chaleur au cours de la réaction.



Enthalpie de changement d'état

En thermodynamique, l'enthalpie de changement d'état (anciennement appelé chaleur latente) d'un corps pur est par définition la variation d'enthalpie qui accompagne un changement d'état du corps rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation. Elle s'exprime en J/mol ou parfois en cal/g, selon les tables.

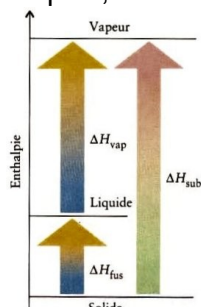
$$Q = m \cdot L_f = n \cdot \Delta H_f \quad \text{avec } m = \text{masse [g]} \quad \begin{array}{l} Q = \text{énergie (calorifique) [J]} \\ L = \text{chaleur latente [cal/g]} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta H = \text{enthalpie [J/mol]} \\ f = \text{de fusion} \\ v = \text{de vaporisation} \end{array}$$

$$Q = m \cdot L_v = n \cdot \Delta H_v$$

Il est intéressant de noter que si l'on connaît l'enthalpie d'un processus, on connaît celle du processus inverse (valeur opposée), comme le montre la démonstration suivante :

$$\Delta H_{\text{fusion}} = H_{\text{liquide}} - H_{\text{solide}} \quad \Delta H_{\text{solidification}} = H_{\text{solide}} - H_{\text{liquide}} = -(H_{\text{liquide}} - H_{\text{solide}}) = -\Delta H_{\text{fusion}}$$

De plus, ces enthalpies peuvent être soustraites ou additionnées pour en déterminer d'autres :

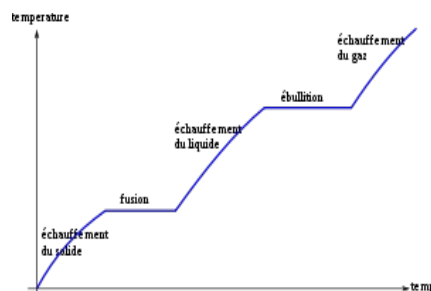


$$\Delta H_{\text{fusion}} = H_{\text{liquide}} - H_{\text{solide}}$$

$$\Delta H_{\text{vaporisation}} = H_{\text{gaz}} - H_{\text{liquide}}$$

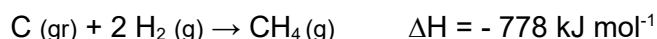
$$\Delta H_{\text{sublimation}} = H_{\text{gaz}} - H_{\text{solide}}$$

Ce sont les enthalpie de changements d'états qui donnent aux courbes de chauffage leur allure particulière, avec des plateaux pour chaque changement d'état.



Exercices

4.2.1. La réaction du formation du méthane est décrite par l'équation ci-dessous :



Dites si la réaction est endo ou exothermique.

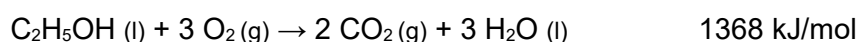
4.2.2. Quelle est la quantité de chaleur nécessaire (en J et en cal) pour transformer un demi-litre d'eau à 20°C en vapeur d'eau à 100°C ?
Extrait table CRM plus bas

4.2.3. Sachant que l'enthalpie de fusion de l'éther (C₄H₁₀O) est de 7,265 kJ/mol et que celle de vaporisation est de 27,425 kJ/mol, donnez

- a) l'enthalpie de solidification de l'éther, c) l'enthalpie de fusion exprimée en J/g,
b) l'enthalpie de sublimation de l'éther, d) l'enthalpie de fusion en cal/mol.

Exercices de renforcement

4.2.4. Un élève a travaillé sur l'éthanol et a noté dans son cahier les informations suivantes :



Une de ces valeurs est fausse. Laquelle et pourquoi ? Justifiez.

4.2.5. Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer 200 g de glace à -10°C en vapeur d'eau à 120°C ? Tracez le graphique de l'élévation de la température en fonction de la chaleur fournie lors de cette expérience.
Extrait table CRM plus bas

4.2.6. Sachant que l'enthalpie de fusion de l'acétone (C₂H₆O) est de 98 J/g et que celle de sublimation est de 621 J/g, donnez

- a) l'enthalpie de vaporisation de l'acétone
b) l'enthalpie de solidification de l'acétone en kJ/kg.
c) l'enthalpie de sublimation exprimée en kcal/kg.

Extrait table CRM :

Nom		Chaleur latente				Chaleur massique		
		- 14 - Fusion		- 15 - Vaporisation		- 16 - Solide	- 17 - Liquide	- 18 - Gaz
		L_f	$\Delta_f H$	L_v	$\Delta_v H$	c		c_p
		(10 ⁵ ·J·kg ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(10 ⁵ ·J·kg ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)	(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)		
47	Dysprosium	0,704	11,3	17,4	280	173		
48	Eau	3,3	5,944	23,0	41,423	2060	4180	2010
49	Einsteinium	0,373	9,41			204		

Module 4.3 : Enthalpie et réactions chimiques

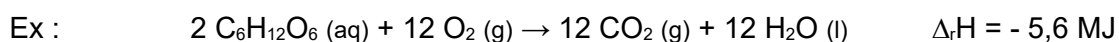
Objectif : - utiliser le concept d'additivité des réactions pour calculer une enthalpie

Équations thermochimiques et enthalpies standards

Afin de traiter de la variation d'enthalpie des réactions chimiques, nous utiliserons des équations thermochimiques, soit des équations équilibrées avec, à droite, la variation d'enthalpie due à la réaction ($\Delta_r H$) pour le nombre de moles indiqués par les coefficients stœchiométriques.



Notons que si l'on multiplie avec un facteur les coefficients stœchiométriques de l'équation, on doit faire de même avec la valeur de l'enthalpie associée à la réaction.



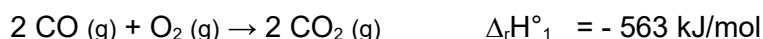
Les règles d'additivité et d'inversion vues précédemment restent bien sûr valables.

Les variations d'enthalpie dépendant également de la pression, il a été nécessaire de définir un état standard (substance pure ou à concentration de 1 M, pression de 1 atm). On travaille donc généralement avec les enthalpies standards de réaction $\Delta_r H^\circ$. La température ne fait pas partie de la définition de l'état standard, bien que la plupart des valeurs thermochimiques soient données à 25°C (mais il y a des états standards pour différentes températures et donc différents états).

Loi de Hess

Nous avons vu plus haut, pour des processus physiques, que l'enthalpie d'un processus global peut s'exprimer comme la somme des enthalpies des différentes étapes. Cela est vrai également pour les réactions chimiques, c'est ce que l'on appelle la loi de Hess.

Ex : On cherche à déterminer $\Delta_r H^\circ$ pour $2 \text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO} (\text{g})$ connaissant :



On peut donc additionner les réactions de façon à obtenir celle recherchée :

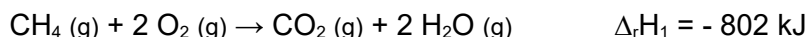


En allant plus loin, on peut lier la loi de Hess, aux enthalpies standards de formation des composés à partir de leur corps purs simple. On considérera l'enthalpie d'un corps pur simple égale à zéro et on pourra alors exprimer la loi de Hess de la façon suivante :

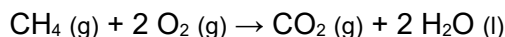
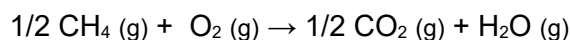
$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ (\text{produits}) - \sum n \Delta_f H^\circ (\text{réactifs})$$

Exercices

4.3.1. Connaissant les équations ci-dessous :



Donnez les enthalpies des réactions suivantes :



4.3.2. La valeur énergétique (aussi appelé pouvoir calorifique) d'un carburant correspond à son enthalpie de combustion par gramme. Le principal constituant de l'essence, l'octane (C_8H_{18}), dégage lors de sa combustion 5464 kilojoules par mole d'octane.

a) Donnez son équation thermochimique.

b) Calculez sa valeur énergétique..

c) Calculez la densité d'enthalpie, qui s'exprime en kJ/L sachant que la masse volumique de l'octane vaut 0,699 g/cm³ à 25°C.

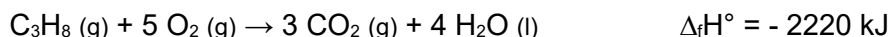
4.3.3. Calculez l'enthalpie de réaction de l'hydrazine avec H_2 : $\text{N}_2\text{H}_4 (\text{l}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ à partir des données suivantes et dites si la réaction est endo ou exothermique.



4.3.4. Calculez l'enthalpie de réaction de l'hydrazine avec H_2 : $\text{N}_2\text{H}_4 (\text{l}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ à partir des enthalpies de formation. $\Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4) = 50,6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) = -46,1 \text{ kJ/mol}$

Exercices de renforcement

4.3.5. Calculer l'enthalpie de formation du propane $3 \text{C} (\text{s}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 (\text{g})$ en utilisant les réactions suivantes :



4.3.6. Soit la combustion du méthane. Écrivez l'équation de la réaction ainsi que les équation de formation de chacun des composés de l'équation. Démontrez que la formule proposée dans le cours $\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ (\text{produits}) - \sum n \Delta_f H^\circ (\text{réactifs})$ correspond bien à la loi de Hess (additivité des équations thermochimiques).

Module 4.4 : Introduction à la thermodynamique

Objectif : - développer quelques connaissances de base

Énergie interne, travail, chaleur

Le premier principe indique que, lorsqu'un système reçoit de l'énergie de l'extérieur (chaleur ou travail), cette énergie peut servir, soit à augmenter son énergie cinétique, soit à augmenter son énergie interne. L'énergie interne U correspond à l'énergie stockée par le système (énergies de cohésion nucléaire et de liaison intramoléculaires, énergie cinétique microscopique et énergies potentielles d'interactions entre éléments du système). On ne peut mesurer que ses variations.

Les échanges d'énergie impliquant U peuvent se faire de 2 façons : par un échange de chaleur, comme nous l'avons vu plus tôt, mais également par un échange de travail.

$\Delta U = q + W$	q = chaleur	ΔH = variation d'enthalpie
$= \Delta H - p\Delta V$	W = travail	ΔU = variation d'énergie interne
$= \Delta H - \Delta nRT$	p = pression	ΔV = variation de volume
	T = température	Δn = variation de nombre de mole

Afin de déterminer la valeur de l'énergie interne, il est possible d'utiliser une bombe calorimétrique qui, ayant un volume constant, exclut l'échange de travail ($\Delta U = q_v$ avec q_v chaleur à volume constant). La variation d'enthalpie est elle calculée comme nous l'avons vu précédemment à pression constante (récipient ouvert donc pression atmosphérique, $\Delta H = q_p$).

Entropie, spontanéité et énergie libre

Un processus spontané se produit sans influence extérieure. Selon le second principe de la thermodynamique, un processus est spontané si l'entropie totale augmente.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{milieu}} \quad \text{Avec pour une réaction spontanée : } \Delta S_{\text{tot}} > 0.$$

L'entropie S mesure le désordre d'un système (façon dont l'énergie est stockée). Il y a 2 façons d'augmenter l'entropie : en chauffant les molécules (agiter les particules) ou en fournissant plus d'espace (dispenser les molécules). Selon le troisième principe de la thermodynamique à la limite du zéro absolu, un corps pur dans un état cristallin parfait a une entropie nulle.

L'entropie du milieu dépend de la chaleur dégagée par la réaction uniquement (le milieu l'utilise pour augmenter son désordre). On peut donc remplacer l'expression ΔS_{milieu} par $-\Delta_r H/T$ dans l'expression ci-dessus. Multipliée par $-T$, on obtient la forme : $-T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = -T \cdot \Delta_r S + \Delta_r H$. Le terme $-T \cdot \Delta S_{\text{tot}}$ a été défini comme l'énergie libre de Gibbs ΔG (l'expression prend alors la forme : $\Delta G = -T \cdot \Delta_r S + \Delta_r H$) et permet de définir la spontanéité de la réaction. Tout comme l'enthalpie et l'entropie, on trouve généralement dans les tables les valeurs aux conditions standards.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \quad \text{Avec pour une réaction spontanée : } \Delta G < 0.$$

Notons que pour l'entropie et l'énergie libre de Gibbs, tout comme pour l'enthalpie, on trouve des valeurs correspondant à la formation des composés qui peuvent être additionnés :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \sum n \Delta_f S^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta_f S^\circ(\text{réactifs}) \\ \Delta_r G^\circ &= \sum n \Delta_f G^\circ(\text{produits}) - \sum n \Delta_f G^\circ(\text{réactifs}) \end{aligned}$$

Exercices

4.4.1. Un système donné gagne 250 kJ d'énergie sous forme de chaleur en effectuant un travail de 500 kJ. Quelle est la variation d'énergie interne ?

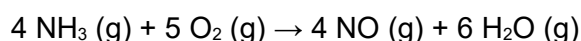
4.4.2. Dans ces couples, entourez la substance dont l'entropie molaire est la plus élevée :

a) CO_2 à 25°C sous 1 atm ou CO_2 à 25°C sous 3 atm

b) He à 100°C sous 1 atm ou He à 25°C sous 1 atm

c) Br_2 (l) ou Br_2 (g)

4.4.3. Calculez, à partir des énergies libres standards de formation des réactifs et des produits, l'énergie libre de la réaction d'oxydation de l'ammoniac :



et dites si celle-ci est spontanée.

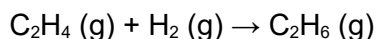
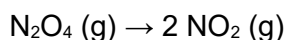
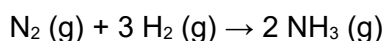
$$\Delta_f G^\circ (\text{NH}_3) = -16,45 \text{ kJ/mol} ; \Delta_f G^\circ (\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol} ; \Delta_f G^\circ (\text{NO}) = 86,55 \text{ kJ/mol} ; \Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -228,57 \text{ kJ/mol}$$

4.4.4. Une table indique que pour la combustion du méthane, à 25°C, $\Delta_c S^\circ = -243 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_c H^\circ = -889 \text{ kJ/mol}$. Montrez par un calcul que cette réaction est spontanée.

Exercices de renforcement

4.4.5. On réalise la réaction exothermique suivante : $\text{Mg} (\text{s}) + \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{MgCl}_2 (\text{aq})$ dans un cylindre à piston. On observe que le piston est soulevé au moment de la création du gaz. Dites si l'énergie interne du système a augmenté ou diminué au cours de la réaction et justifiez votre réponse.

4.4.6. Prévoyez si, lors des réactions suivantes, l'entropie augmentera ou diminuera :



4.4.7. Soit la réaction suivante effectuée à 25°C :

	$\text{O}_2 (\text{g})$	+	$2 \text{CO} (\text{g})$	$\rightarrow$	$2 \text{CO}_2 (\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ/mol}$	0		-110,53		-393,51
$\Delta_f S^\circ \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	205,14		197,67		213,74

a) Calculez l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction.

b) Calculez la variation d'entropie globale et dites si la réaction est spontanée.