

# POLYCOPIÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE



Semaine 6

Thermodynamique

Dr. Arne Seitz

BioImaging & Optics Platform (BIOP)  
École Polytechnique Fédérale de Lausanne

31 octobre 2025

# Table des Matières

---

1. Introduction à la Thermodynamique
2. Enthalpie (H)
3. Capacités Calorifiques
4. Enthalpie des Changements Physiques
5. Thermochimie
6. Enthalpie de Combustion
7. Courbes de Chauffage
8. Formulaire Récapitulatif

# 1. INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE

## 1.1 Rappel de la Première Loi

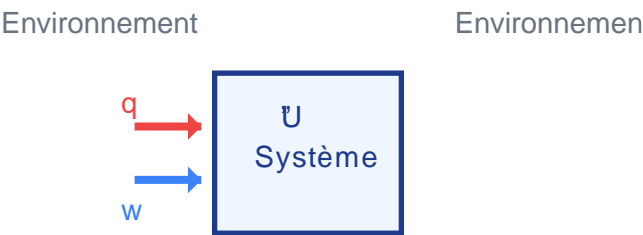
Première Loi de la Thermodynamique :

$$\dot{U} = \dot{q} + \dot{w}$$

Symbole	Signification	Unités
$\dot{U}$	Variation d'énergie interne	J (Joule)
$\dot{q}$	Chaleur échangée	J
$\dot{w}$	Travail effectué	J

Rappels importants :

- La chaleur et le travail sont interconvertibles
- L'énergie interne (U) est une fonction d'état
- Le travail d'expansion peut être réversible ou irréversible



Conditions spéciales :

- À volume constant :  $\Delta U = q$  (car  $w = 0$ )
- À pression constante : Introduction de l'enthalpie nécessaire

## 2. ENTHALPIE (H)

---

### 2.1 Définition de l'Enthalpie

Définition :

$$H = U + PV$$

Symbole	Signification	Unités
H	Enthalpie	J (Joule)
U	Énergie interne	J
P	Pression	Pa
V	Volume	m <sup>3</sup>

Pourquoi l'enthalpie ?

- En chimie, beaucoup de réactions se font dans des récipients ouverts
- La pression reste constante (pression atmosphérique)
- Les gaz peuvent se dilater contre l'atmosphère
- Besoin d'une fonction d'état appropriée pour suivre l'énergie

### 2.2 Variation d'Enthalpie à Pression Constante

À pression constante :

$$\dot{H} = \dot{U} + P\dot{V}$$

Si  $P_{\text{ex}} = P$  :

$$\dot{H} = q \text{ (à pression constante)}$$

Comparaison :

- À volume constant :  $\dot{U} = q$
- À pression constante :  $\dot{H} = q$

## 2.3 Signe de $\dot{H}$

Type de réaction	Signe de $\dot{H}$	Signification
Exothermique	$\dot{H} < 0$	Libère de la chaleur
Endothermique	$\dot{H} > 0$	Absorbe de la chaleur

Analogie du réservoir :

L'enthalpie est comme le niveau d'eau dans un réservoir :

- Réaction exothermique : le niveau baisse (chaleur libérée)
- Réaction endothermique : le niveau monte (chaleur absorbée)

# 3. CAPACITÉS CALORIFIQUES

## 3.1 Définitions

Capacités calorifiques :

$$C_v = \frac{\dot{U}}{\dot{T}} \text{ (à volume constant)}$$

$$C_p = \frac{\dot{H}}{\dot{T}} \text{ (à pression constante)}$$

## 3.2 Relation entre C<sub>p</sub> et C<sub>v</sub>

Pour un gaz idéal :

$$C_p = C_v + nR$$

Pour la capacité calorifique molaire :

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

## 3.3 Capacités Calorifiques des Gaz

Type	C <sub>v,m</sub>	C <sub>p,m</sub>
Atomes	(3/2)R	(5/2)R
Molécules linéaires	(5/2)R	(7/2)R

Explication :

Gaz monoatomiques :

Énergie interne :  $U_m = (3/2)RT$

Donc  $C_{v,m} = (3/2)R$

Molécules linéaires :

Énergie de translation + rotation

$C_{v,m} = (5/2)R$

Molécules non-linéaires :

Énergie de translation + rotation (3 axes)

$C_{v,m} = 3R$

### 3.4 Contribution Vibrationnelle

Température et modes d'énergie :

- Basse température : Seule la translation contribue
- Température moyenne : Translation + rotation
- Haute température : Translation + rotation + vibration
- Très haute température : Dissociation ( $C_p$  très grand)

## 4. ENTHALPIE DES CHANGEMENTS PHYSIQUES

---

### 4.1 Enthalpie de Vaporisation ( $H_{\text{vap}}$ )

Définition :

$$H_{\text{vap}} = H_m(\text{vapeur}) - H_m(\text{liquide})$$

Exemple : Eau

- À 100 °C :  $H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- À 25 °C :  $H_{\text{vap}} = 44.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$H_{\text{vap}}$  est toujours positif (processus endothermique)

### 4.2 Enthalpie de Fusion ( $H_{\text{fus}}$ )

Définition :

$$\dot{H}_{\text{fus}} = H_m(\text{liquide}) - H_m(\text{solide})$$

Exemple : Eau

Pourquoi  $\dot{H}_{\text{vap}} \gg \dot{H}_{\text{fus}}$  ?

- Vaporisation : séparation complète des molécules, augmentation importante de l'énergie cinétique
- Fusion : molécules restent proches, forces intermoléculaires similaires au solide

## 4.3 Enthalpie de Sublimation ( $\dot{H}_{\text{sub}}$ )

Définition :

Relation fondamentale :

$$\dot{H}_{\text{sub}} = \dot{H}_{\text{fus}} + \dot{H}_{\text{vap}}$$

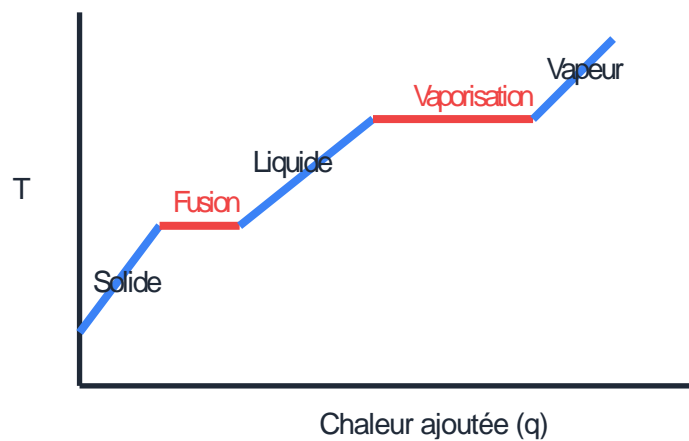
Exemples de sublimation :

## 4.4 Forces Intermoléculaires et $H_{\text{vap}}$

Substance	Formule	$H_{\text{fus}} / H_{\text{vap}}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Argon	Ar	1.2 / 6.5
Méthane	CH <sub>4</sub>	0.94 / 8.2
Acétone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	5.72 / 29.1
Méthanol*	CH <sub>3</sub> OH	3.16 / 35.3
Ammoniac*	NH <sub>3</sub>	5.65 / 23.4
Eau*	H <sub>2</sub> O	6.01 / 40.7

\*Molécules avec liaisons hydrogène

Les substances avec liaisons hydrogène ont des  $H_{\text{vap}}$  plus élevés.



# 5. THERMOCHEMIE

---

## 5.1 Définitions

Thermochemie :

Équation thermochemique :

Exemple :



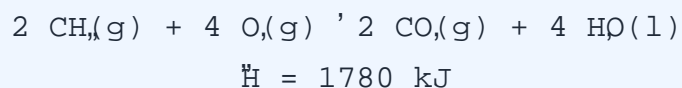
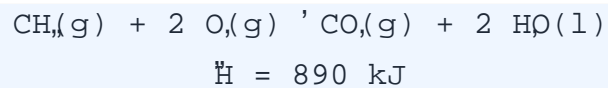
$$\Delta H = -890 \text{ kJ}$$

## 5.2 Propriétés de $\Delta H$

### 1. Stoechiométrie

$\Delta H$  correspond aux coefficients de l'équation.

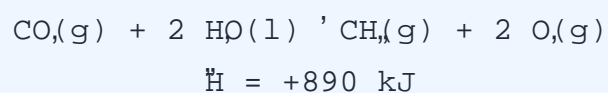
Exemple :



## 2. Réaction inverse

Le signe de  $\Delta H$  change pour la réaction inverse.

Exemple :

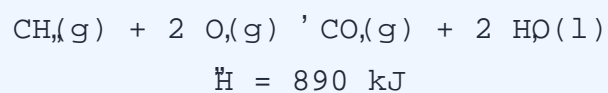
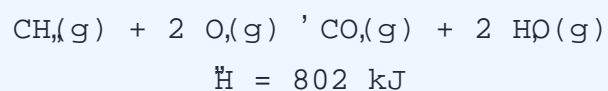


## 3. États physiques

Attention :

Toujours spécifier l'état de chaque substance !

Exemple :



$$\text{Différence : } 88 \text{ kJ} = 2 \times \Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O})$$

## 5.3 Relation entre $H$ et $U$

Formule générale :

$$H = U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

Symbole	Signification	Unités
$\Delta n_{\text{gaz}}$	Variation du nombre de moles de gaz	mol
	$\Delta n_{\text{gaz}} = n_{\text{final}} - n_{\text{initial}}$	
R	Constante des gaz	$8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
T	Température	K

Cas particuliers :

Dérivation :

Puisque  $H = U + PV$  et  $PV = nRT$  pour un gaz idéal :

$$H_{\text{initial}} = U_{\text{initial}} + n_{\text{initial}} RT$$

$$H_{\text{final}} = U_{\text{final}} + n_{\text{final}} RT$$

$$\Delta H = \Delta U + (n_{\text{final}} - n_{\text{initial}})RT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

# 6. ENTHALPIE DE COMBUSTION

## 6.1 Définition

Enthalpie standard de combustion ( $H_c^\circ$ ) :

Conditions standard :

- Pression : exactement 1 bar
- Température : 298 K (25 °C)
- Symbole : °

## 6.2 Tableau des Enthalpies de Combustion

Substance	Formule	$H_c^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Hydrogène	H <sub>2</sub> (g)	286
Méthane	CH <sub>4</sub> (g)	890
Éthanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(l)	1368
Propane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (g)	2220
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	2808
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	3268
Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	5471

## 6.3 Enthalpie Spécifique

Enthalpie spécifique :

$$\text{Enthalpie spécifique} = \frac{H^0}{\text{masse}}$$

Unités :  $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$

Utilité :

## 6.4 Carburants Renouvelables

### 1. Hydrogène ( $H_2$ )

- Source : électrolyse de l'eau
- Enthalpie spécifique très élevée :  $142 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
- Produit uniquement  $H_2O$  lors de la combustion

### 2. Éthanol ( $CH_3CH_2OH$ )

- Source : fermentation de biomasse (maïs, canne à sucre)
- Utilisé comme additif à l'essence (~10% en volume)
- 1 boisseau de maïs (30 L) → 10 L d'éthanol

### 3. Méthane ( $CH_4$ )

- Source : digestion anaérobie de déchets biologiques
- Stations d'épuration : utilisent le méthane produit

### 4. Biodiesel

- Source : algues, huile végétale
- Densité énergétique élevée
- Plus visqueux que le diesel traditionnel

Avantages et inconvénients :

Renouvelables

Réduisent la dépendance aux combustibles fossiles

Produisent du  $CO_2$  (effet de serre)

Défis techniques (stockage, transport)

# 7. COURBES DE CHAUFFAGE

---

## 7.1 Interprétation d'une Courbe de Chauffage

Régions de la courbe :

### 1. Chauffage du solide (Pente raide)

- Molécules oscillent autour de positions fixes
- Température augmente

### 2. Fusion (Plateau horizontal)

- Température constante
- Toute l'énergie sert à briser les forces d'attraction
- Durée du plateau  $\Delta H_{\text{fus}}$

### 3. Chauffage du liquide (Pente moins raide)

- Molécules se déplacent librement
- Pente plus faible : capacité calorifique plus élevée

### 4. Vaporisation (Plateau horizontal long)

- Température constante
- Toute l'énergie sert à séparer complètement les molécules
- Durée du plateau  $\Delta H_{\text{vap}}$  (beaucoup plus long que fusion)

### 5. Chauffage de la vapeur (Pente raide)

- Molécules libres
- Température augmente

## 7.2 Pentes et Capacités Calorifiques

Relation pente-capacité calorifique :

$$\text{Pente} = \frac{T}{q} = 1/C$$

Pente raide

Pente douce

Ordre pour l'eau :

$$C_{\text{solide}} < C_{\text{vapeur}} < C_{\text{liquide}}$$

Pourquoi le liquide a une grande capacité calorifique ?

# 8. FORMULAIRE RÉCAPITULATIF

## 8.1 Fonctions d'État

Fonction	Formule	Conditions
Enthalpie	$H = U + PV$	Toujours
Variation d'enthalpie	$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$	Pression constante
Chaleur à P constant	$\Delta H = q$	Pression constante
Chaleur à V constant	$\Delta U = q$	Volume constant

## 8.2 Capacités Calorifiques

Type	Formule	Pour gaz idéal
À volume constant	$C_v = \frac{U}{T}$	
À pression constante	$C_p = \frac{H}{T}$	
Relation	$C_{p,m} = C_{v,m} + R$	

Valeurs pour différents types de molécules :

Type	$C_{v,m}$	$C_{p,m}$
Atomes	$(3/2)R$	$(5/2)R$
Molécules linéaires	$(5/2)R$	$(7/2)R$
Molécules non-linéaires		

## 8.3 Changements de Phase

Transition	Formule	Signe
Vaporisation	$H_{\text{vap}} = H_{\text{m}}(\text{vapeur}) - H_{\text{m}}(\text{liquide})$	+
Condensation	$H_{\text{cond}} = H_{\text{vap}}$	
Fusion	$H_{\text{fus}} = H_{\text{m}}(\text{liquide}) - H_{\text{m}}(\text{solide})$	+
Congélation	$H_{\text{frz}} = H_{\text{fus}}$	
Sublimation	$H_{\text{sub}} = H_{\text{fus}} + H_{\text{vap}}$	+

## 8.4 Relations $H - U$

$$H = U + n_{\text{gaz}} RT$$

où  $n_{\text{gaz}} = (\text{moles de gaz produit}) - (\text{moles de gaz réactif})$

# CONSEILS POUR LA RÉOLUTION DE PROBLÈMES

---

## Liste de Vérification

1. Identifier le type de processus (volume ou pression constant)
2. Choisir la fonction appropriée ( $U$  ou  $H$ )
3. Vérifier les états physiques de toutes les substances
4. Utiliser les conditions standard si  $H^\circ$  est demandé
5. Attention aux signes (exothermique vs endothermique)

## Erreurs Courantes

Confondre  $H$  et  $U$

Oublier de spécifier les états physiques

Utiliser la mauvaise capacité calorifique ( $C_p$  vs  $C_v$ )

Se tromper de signe pour les processus inverses

Négliger  $\bar{h}_{\text{gaz}}$  dans la relation  $H = U + \bar{h}_{\text{gaz}} RT$

## APPLICATIONS PRATIQUES

1. Calorimétrie : Mesure de  $H$  par calorimètre à bombe
  2. Métabolisme : Combustion du glucose dans le corps
  3. Carburants : Comparaison de l'efficacité énergétique
  4. Changements de phase : Réfrigération, climatisation
  5. Processus industriels : Optimisation énergétique
-

