

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

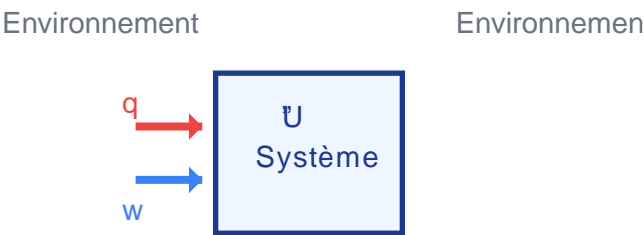
Première Loi de la Thermodynamique :

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

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 ³

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_p et C_v

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 _{v,m}	C _{p,m}
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_{vap})

Définition :

La vaporisation est la transition d'un liquide vers un gaz.

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

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_{vap} est toujours positif (processus endothermique)

4.2 Enthalpie de Fusion (H_{fus})

Définition :

La fusion est la transition d'un solide vers un liquide.

$$\Delta H_{\text{fus}} = H_m(\text{liquide}) - H_m(\text{solide})$$

Exemple : Eau

À 0 °C : $\Delta H_{\text{fus}} = 6.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pourquoi $\Delta H_{\text{vap}} \gg \Delta H_{\text{fus}}$?

- 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 (ΔH_{sub})

Définition :

La sublimation est la transition directe d'un solide vers un gaz.

Relation fondamentale :

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

Exemples de sublimation :

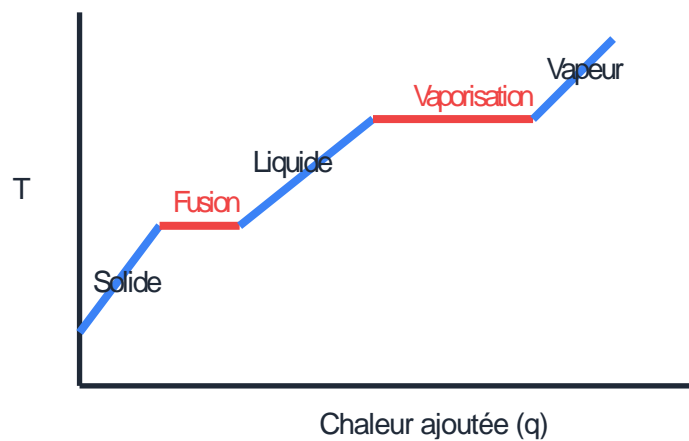
- Givre qui disparaît par temps froid et sec
- Glace sèche (CO_2 , solide)
- Iode solide

4.4 Forces Intermoléculaires et H_{vap}

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

*Molécules avec liaisons hydrogène

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



5. THERMOCHEMIE

5.1 Définitions

Thermochemie :

Branche de la thermodynamique qui étudie la chaleur absorbée ou dégagée lors de réactions chimiques.

Équation thermochemique :

Équation chimique accompagnée de la variation d'enthalpie de réaction.

Exemple :



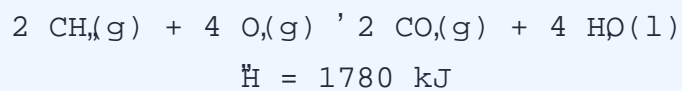
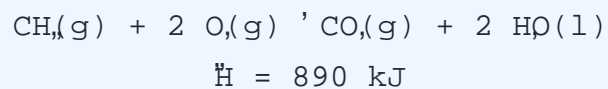
$$\Delta H = -890 \text{ kJ}$$

5.2 Propriétés de ΔH

1. Stoechiométrie

ΔH correspond aux coefficients de l'équation.

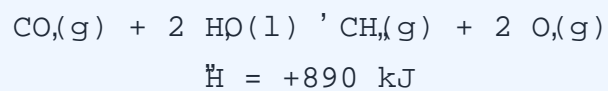
Exemple :



2. Réaction inverse

Le signe de ΔH change pour la réaction inverse.

Exemple :

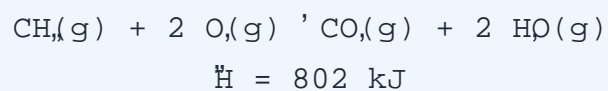


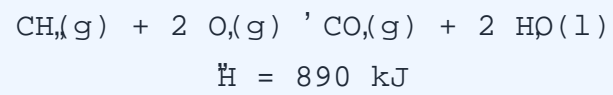
3. États physiques

Attention :

Toujours spécifier l'état de chaque substance !

Exemple :





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

5.3 Relation entre H et U

Formule générale :

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

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

Cas particuliers :

- Si aucun gaz n'est produit ou consommé : $H = U$
- Si $n_{\text{gaz}} \neq 0$: la différence peut être significative

Dérivation :

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

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

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

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

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

6. ENTHALPIE DE COMBUSTION

6.1 Définition

Enthalpie standard de combustion (H_c°) :

Variation d'enthalpie par mole d'une substance brûlée dans une réaction de combustion complète dans les conditions standard.

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

6.2 Tableau des Enthalpies de Combustion

Substance	Formule	H_c° (kJ·mol ⁻¹)
Hydrogène	H ₂ (g)	286
Méthane	CH ₄ (g)	890
Éthanol	CH ₃ CH ₂ OH(l)	1368
Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃ (g)	2220
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	2808
Benzène	C ₆ H ₆ (l)	3268
Octane	C ₈ H ₁₈ (l)	5471

6.3 Enthalpie Spécifique

Enthalpie spécifique :

$$\text{Enthalpie spécifique} = \dot{H}^\circ / \text{masse}$$

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

Utilité :

- Comparaison de l'efficacité des carburants
- Choix du carburant pour une application donnée
- Transport et stockage d'énergie

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

- Axe horizontal : Énergie fournie sous forme de chaleur (q)
- Axe vertical : Température (T)

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 H_{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 H_{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 :

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

- Pente raide ' Faible capacité calorifique
- Pente douce ' Grande capacité calorifique

Ordre pour l'eau :

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

Pourquoi le liquide a une grande capacité calorifique ?

- Présence de liaisons hydrogène qui se brisent et se reforment
- Nécessite plus d'énergie pour augmenter la température

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° 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}_{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
-

