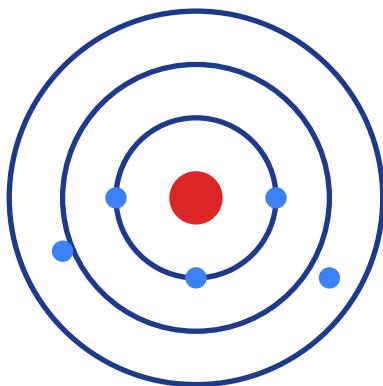


POLYCOPIÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE



Semaine 6

Thermodynamique

Dr. Arne Seitz
Biolimaging & 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 :

$$\Delta U = q + w$$

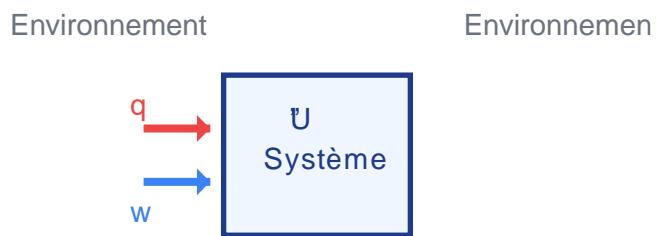
Symbol	Signification	Unités
ΔU	Variation d'énergie interne	J (Joule)
q	Chaleur échangée	J
w	Travail effectué	J

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 :

$$H = U + PV$$

Symbol	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 :

$$\ddot{H} = \ddot{U} + PV$$

Si $P_{ex} = P$:

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

Comparaison :

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

2.3 Signe de \ddot{H}

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

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

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

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 (ΔH_{vap})

Définition :

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

Exemple : Eau

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

ΔH_{vap} est toujours positif (processus endothermique)

4.2 Enthalpie de Fusion (ΔH_{fus})

Définition :

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

Exemple : Eau

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

- 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 (\mathbb{H}_{sub})

Définition :

Relation fondamentale :

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

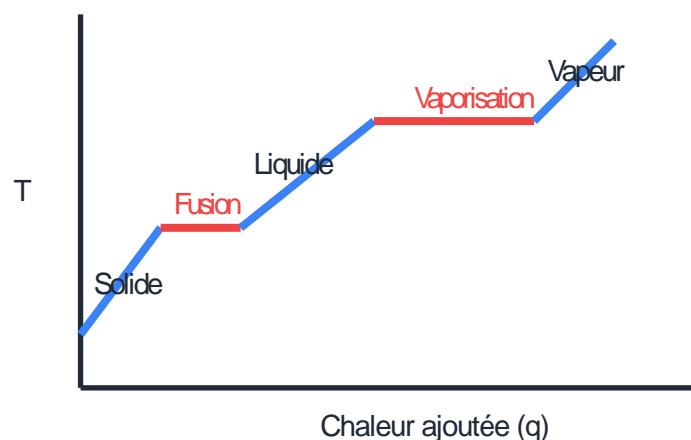
Exemples de sublimation :

4.4 Forces Intermoléculaires et ΔH_{vap}

Substance	Formule	$\Delta H_{\text{fus}} / \Delta H_{\text{vap}}$ (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 ΔH_{vap} plus élevés.



5. THERMOCHIMIE

5.1 Définitions

Thermochimie :

Équation thermochimique :

Exemple :



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

5.2 Propriétés de ΔH

1. Stoichiométrie

ΔH correspond aux coefficients de l'équation.

Exemple :



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

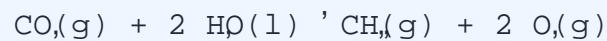


$$\Delta H = 1780 \text{ kJ}$$

2. Réaction inverse

Le signe de ΔH change pour la réaction inverse.

Exemple :



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

3. États physiques

Attention :

Toujours spécifier l'état de chaque substance !

Exemple :



$$\Delta H = 802 \text{ kJ}$$



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

Différence : 88 kJ = 2 × $\dot{H}_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$

5.3 Relation entre \ddot{H} et \ddot{U}

Formule générale :

$$\ddot{H} = \ddot{U} + \ddot{h}_{\text{gaz}} RT$$

Symbol	Signification	Unités
\ddot{h}_{gaz}	Variation du nombre de moles de gaz	mol
	$\ddot{h}_{\text{gaz}} = n_{\text{final}} - n_{\text{initial}}$	
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 :

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

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

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

$$\ddot{H} = \ddot{U} + \ddot{h}_{\text{gaz}} RT$$

6. ENTHALPIE DE COMBUSTION

6.1 Définition

Enthalpie standard de combustion (ΔH_c°) :

Conditions standard :

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

6.2 Tableau des Enthalpies de Combustion

Substance	Formule	ΔH_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 :

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

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

Utilité :

6.4 Carburants Renouvelables

1. Hydrogène (H₂)

- Source : électrolyse de l'eau
- Enthalpie spécifique très élevée : 142 kJ·g⁻¹
- Produit uniquement H₂O lors de la combustion

2. Éthanol (CH₃CH₂OH)

- 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 (CH₄)

- Source : digestion anaérobiose 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 CO₂ (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 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

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	$\Delta H = \Delta U + PV$	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	$C_v = \Delta U / \Delta T$	
À pression constante	$C_p = \Delta H / \Delta T$	
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	$\Delta H_{vap} = H_m(\text{vapeur}) - H_m(\text{liquide})$	+
Condensation	$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap}$	
Fusion	$\Delta H_{fus} = H_m(\text{liquide}) - H_m(\text{solide})$	+
Congélation	$\Delta H_{frz} = -\Delta H_{fus}$	
Sublimation	$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$	+

8.4 Relations ΔH - ΔU

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

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

CONSEILS POUR LA RÉSOLUTION 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 h_{gaz} dans la relation $H = U + h_{\text{gaz}} RT$

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

