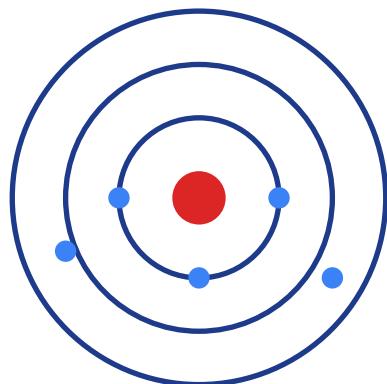


POLYCOPIÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE



Semaine 6

Thermodynamique

Dr. Arne Seitz
BiImaging & 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 :

$$U = q + w$$

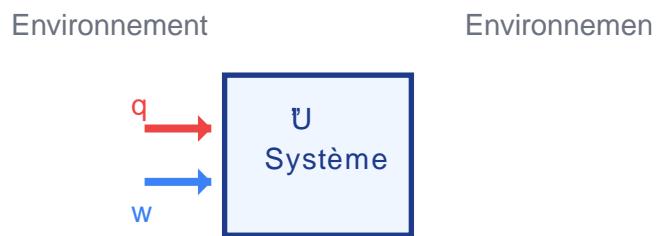
Symbol	Signification	Unités
ΔU	Variation d'énergie interne	J (Joule)
q	Chaleur échangée	J
w	Travail effectué	J

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	$(5/2)R$	$(7/2)R$

Molécules non-linéaires :

Gaz monoatomiques :

$$\text{Énergie interne} : U_m = (3/2)RT$$

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

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 :

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

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

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 :

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

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

Exemple : Eau

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

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

- 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 :

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

Exemples de sublimation :

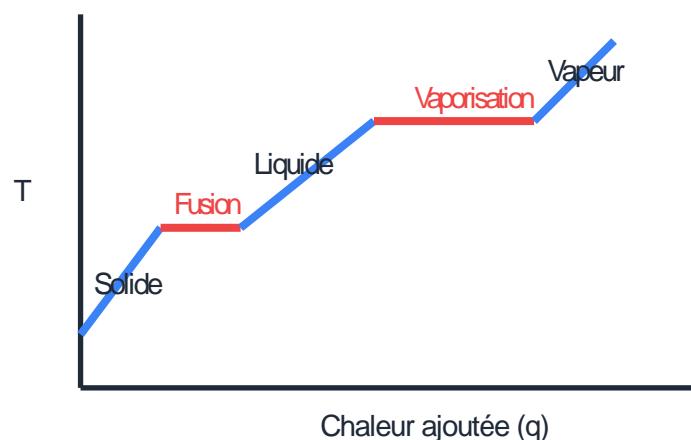
- Givre qui disparaît par temps froid et sec
- Glace sèche (CO₂, solide)
- Iode solide

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 :

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

Équation thermochimique :

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

Exemple :



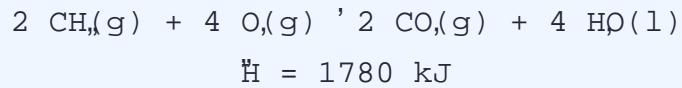
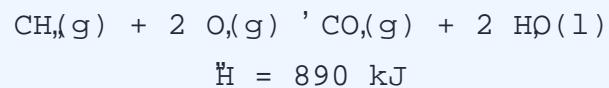
$$\Delta H = -890 \text{ kJ}$$

5.2 Propriétés de ΔH

1. Stoichiométrie

ΔH correspond aux coefficients de l'équation.

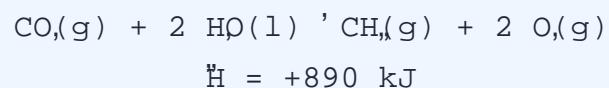
Exemple :



2. Réaction inverse

Le signe de ΔH change pour la réaction inverse.

Exemple :

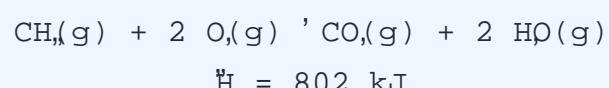


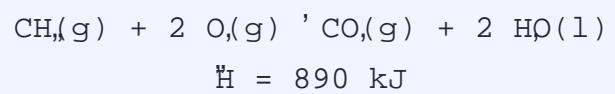
3. États physiques

Attention :

Toujours spécifier l'état de chaque substance !

Exemple :





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

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

Formule générale :

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

Symbol	Signification	Unités
\dot{n}_{gaz}	Variation du nombre de moles de gaz	mol
	$\dot{n}_{\text{gaz}} = n_{\text{final}} - n_{\text{initial}}$	
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 : $\ddot{H} = \ddot{U}$
- Si $\dot{n}_{\text{gaz}} \neq 0$: la différence peut être significative

Dérivation :

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

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

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

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

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

6. ENTHALPIE DE COMBUSTION

6.1 Définition

Enthalpie standard de combustion (ΔH_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 : \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 :

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

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

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

8.4 Relations \dot{H} - \dot{U}

$$\dot{H} = \dot{U} + \dot{n}_{\text{gaz}} RT$$

où $\dot{n}_{\text{gaz}} = (\text{moles de gaz produit}) - (\text{moles de gaz réactif})$

CONSEILS POUR LA RÉSOLUTION DE PROBLÈMES

Liste de Vérification

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

Erreurs Courantes

Confondre \mathbb{H} et \mathbb{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 $\mathfrak{h}_{\text{gaz}}$ dans la relation $\mathbb{H} = \mathbb{U} + \mathfrak{h}_{\text{gaz}} RT$

APPLICATIONS PRATIQUES

1. Calorimétrie : Mesure de \mathbb{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

Résumé créé selon le modèle du polycopié EPFL
Dr. Arne Seitz - BiolImaging & Optics Platform (BIOP)