

Leçon 8 Thermodynamique

Capacité calorifique C_p (pression constante)

$\Rightarrow$ chaleur pour élever T par 1 K / g de substance

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{q}{\Delta T} \quad [J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}] \quad \Delta T = T_f - T_i$$

chaleur $q = C_p \cdot m \cdot \Delta T$

en unités molaires $C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{q}{\Delta T} \quad [J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$

$\Rightarrow$ chaleur pour chauffer 1 mol de 1 K

Energie :
- $\bar{E}_{cin}$ (translation, vibration, rotation)
- $\bar{E}_{pot}$ (liaisons)

$\Rightarrow$ plus des types d'énergie, plus de C_p

(discuter table)

Enthalpie de vaporisation

état liquide $\rightarrow$ état vapeur (inverse : liquéfaction)

$$\Delta H_{vap} = \Delta H(\text{vapeur}) - \Delta H(\text{liquide}) > 0$$

$\uparrow$
par mole de substance

toujours endo-thermique

Conditions standard

- pression 1 bar
- substance pure

(T : doit être mentionné)

Enthalpie standard de vaporisation ΔH_{vap}° $\swarrow$ standard

Exemple

pour 1g H_2O

chaleur pour $T_i = 20^\circ C \rightarrow T_f = 100^\circ C$

$$q = C_p \cdot m \cdot \Delta T = 4.18 \text{ J/g/K} \cdot 1 \text{ g} \cdot 80 \text{ K} \\ = \underline{334 \text{ J}}$$

vaporisation de l'eau ($P^\circ = 1 \text{ bar}$)

$$\Delta H = \Delta H_{\text{vap}}^\circ \cdot \underbrace{m/M}_n = 40.7 \text{ kJ/mol} \cdot 1/18 \text{ mol} \\ = \underline{2'261 \text{ J}}$$

$\Rightarrow$ 7 fois plus d'énergie pour évaporer d'eau

Fusion:

état solide $\rightarrow$ état liquide

$$\Delta H_{\text{fus}} = H(\text{liquide}) - H(\text{solide}) > 0$$

(inverse: congélation $\Delta H_{\text{con}} = -\Delta H_{\text{fus}}$)

toujours endothermique

Sublimation

état solide $\rightarrow$ état gazeux

$$\Delta H_{\text{sub}} = H(\text{vapeur}) - H(\text{solide}) > 0$$

toujours endothermique

(slide tableau)

Additivité des enthalpies

séquence : solide $\rightarrow$ liquide $\rightarrow$ vapeur

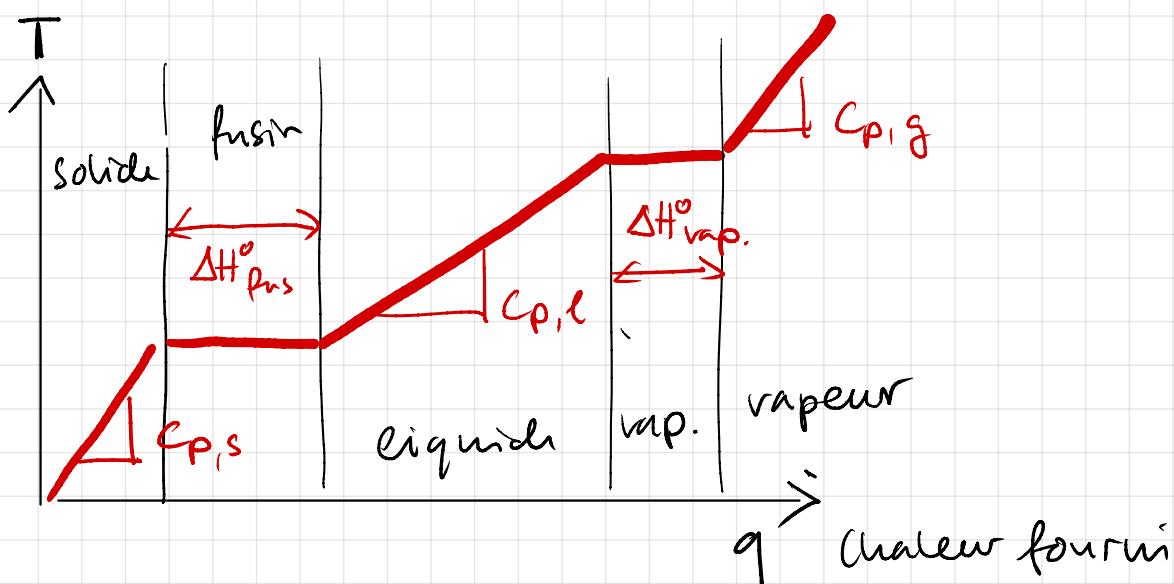
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} &= H^{\circ}(\text{vap}) - H^{\circ}(\text{sol}) \\ &= \underbrace{H^{\circ}(\text{vap}) - H^{\circ}(\text{liq})}_{\text{vaporisation}} + \underbrace{H^{\circ}(\text{liq}) - H^{\circ}(\text{sol})}_{\text{fusion}} \\ &= \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} + \Delta H_{\text{fus}}^{\circ}\end{aligned}$$

cycle des transformations :

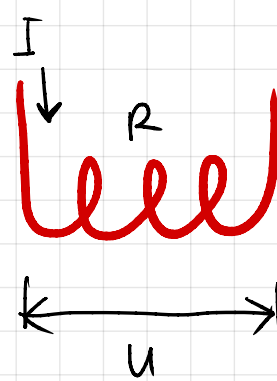
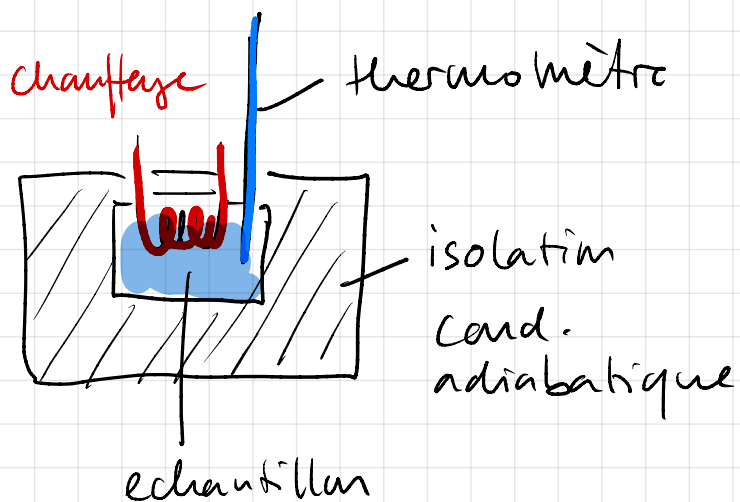
$$\begin{array}{ccc} A & \xrightarrow{\text{red}} & B \\ \uparrow \text{green} & & \downarrow \text{orange} \\ D & \xleftarrow{\text{blue}} & C \end{array} \quad \Delta H_{\text{cycle}}^{\circ} = \Delta H_{AB}^{\circ} + \Delta H_{BC}^{\circ} + \Delta H_{CD}^{\circ} + \Delta H_{DA}^{\circ}$$

$$= \underline{\underline{0}}$$

Course de chauffage



Mesurer courbe de chauffage:



loi de Ohm

$$U = R \cdot I$$

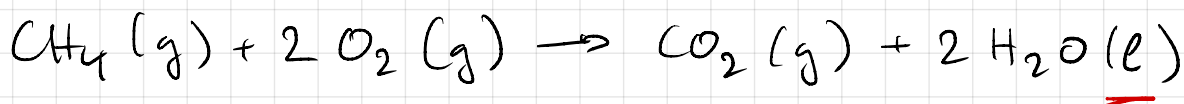
$$P = U \cdot I$$

$$P = R \cdot I^2$$

$$q = P \cdot t$$
$$= R I^2 \cdot t$$

q : déterminée

Enthalpies de réaction



$$P = 1 \text{ atm}, T = 298 \text{ K (const)}$$

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

pour 1 mole CH_4

si on ne condense pas l'eau à la fin



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

$$\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol à } 25^\circ\text{C}$$

$$2 \text{ mol H}_2\text{O} \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = 88 \text{ kJ/mol}$$

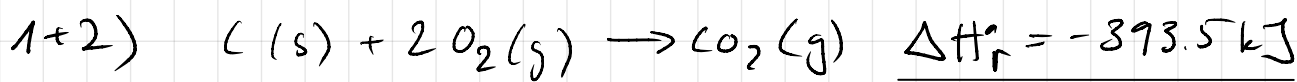
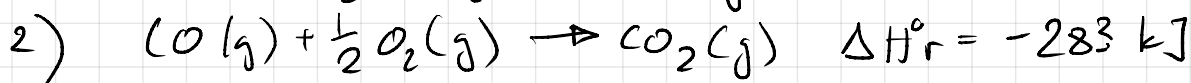
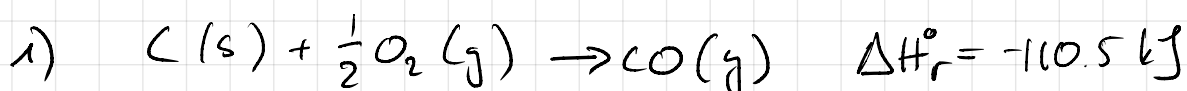
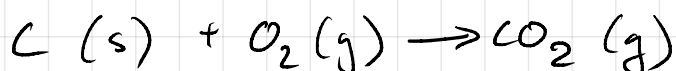
Réaction chimique (général)

$$\Delta H_r^\circ = H^\circ(\text{produits}) - H^\circ(\text{réactifs})$$

somme des enthalpies

$\Rightarrow$ Loi de Hess

Exemple : oxydation de carbone

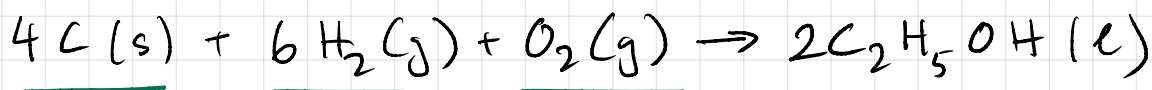


Enthalpies de formation ΔH_f°

éléments constitutifs $\xrightarrow{\Delta H_f^\circ}$ composé
en formes:

- simples
- plus stables

Exemple : ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



éléments dans forme
commune

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \underline{\underline{-277.69 \text{ kJ/mol}}}$$

Formes des éléments

H $\text{H}_2 (\text{g})$

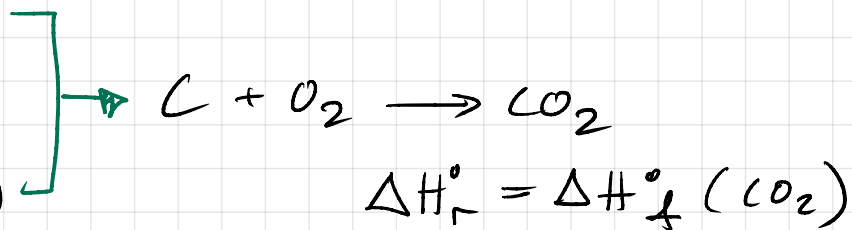
O $\text{O}_2 (\text{g})$

N $\text{N}_2 (\text{s})$

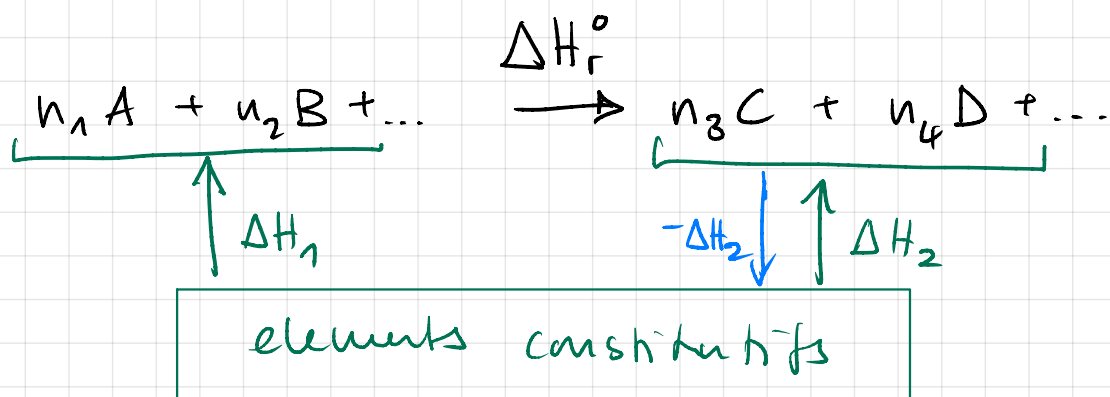
C $\text{C} (\text{s, graphite})$

S $\text{S} (\text{s})$

Cl $\text{Cl}_2 (\text{g})$



Pour toutes les réactions



$$\Delta H_1 = n_1 \Delta H_f(A) + n_2 \Delta H_f(B) + \dots$$

$$\Delta H_2 = n_3 \Delta H_f(C) + n_4 \Delta H_f(D) + \dots$$

$\Rightarrow$ cycle thermodynamique

$$\Delta H_1^\circ + \Delta H_r^\circ - \Delta H_2^\circ = 0$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ$$

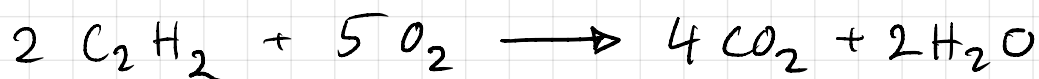
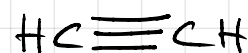
général :

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i n_i \Delta H_f^\circ (\text{prod})_i - \sum_j n_j \Delta H_f^\circ (\text{réactif})_j$$

Loi de Hess.

Exercice (suppl. 4.4)

slide



$P = \text{const.}$

$$\Delta H_r^\circ = q = -1298 \text{ kJ/mol (exotherm.)}$$

pour 2 mol :

$$2 \Delta H_r^\circ = 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$- 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - \underbrace{5 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)}_{=0}$$

(déjà élément
commun)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) &= -\Delta H_r^\circ + 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \underline{\underline{225,9 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$