

## Premier principe de la thermodynamique en chimie

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 8 avril 2020

*Merci à Luc Pontoglio, Théodore Olla et Vincent Krakoviack pour leur précieuse aide.*

**Mots-clé :** grandeur de réaction, premier principe, enthalpie libre de réaction, température de flamme.

**Niveau :** L2

**Pré-requis :**

- Thermodynamique : transformations (adiabatique, isobare, ...), fonctions d'état, premier principe, potentiels thermodynamiques ( $U$ ,  $H$ ,  $F$  et  $G$ ) [L1]
- Calorimétrie [L1]
- Dérivées partielles [L1]

**Biblio :**

- Durupthy, *Thermodynamique chimique PC*, éd. HPrépa [Niveau : \*\*]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC-PC\** [Niveau : \*\*]
- Cachau, *Des expériences de la famille Red-Ox* (p. 213) [Niveau : \*]
- Grécias, *Tec et Doc* [Niveau : \*]
- Webbook NIST (pour les données thermodynamiques)

### Plan proposé

<b>I - Grandeurs de réaction</b>	<b>1</b>
A/ Potentiel chimique . . . . .	1
B/ Grandeurs de réaction . . . . .	2
<b>II - Adaptation du premier principe</b>	<b>3</b>
A/ Etats standard . . . . .	3
B/ Retour au premier principe . . . . .	3
<b>III - Détermination d'une enthalpie de réaction</b>	<b>4</b>
A/ Par une expérience de calorimétrie . . . . .	4
B/ A partir des enthalpies standard de formation . . . . .	5
C/ A partir des énergies de liaison . . . . .	6
<b>IV - Température de flamme</b>	<b>7</b>

## Introduction pédagogique

La thermodynamique est vue en L1 d'un point de vue physique, c'est-à-dire qu'aucune réaction chimique n'a lieu dans le système étudié. En L2, une fois que ce nouveau domaine de la physique est bien acquis, on peut aborder la thermodynamique des réactions chimiques. Pour cela, on commence par définir les grandeurs de réaction et énoncer les identités thermodynamiques. Ensuite, on peut voir en quoi le premier principe de la thermodynamique peut être intéressant pour déterminer certaines grandeurs physico-chimiques d'un système.

### Difficultés :

- Penser à indiquer les variables fixées sur une dérivée partielle ;
- Ne pas oublier que les gaz diatomiques ( $O_2$ ,  $N_2$ , ...) sont déjà dans leur état standard ;
- Penser à indiquer les phases des composés dans les équations chimiques pour ne pas oublier des étapes de changement d'état physique.

**Exemples de TD** : utilisation de la loi de Hess pour déterminer une enthalpie standard de réaction ou une température de flamme.

**Exemples de TP** : détermination de l'enthalpie standard d'une réaction par calorimétrie.

## Introduction

Le **premier principe de la thermodynamique** est un **principe de conservation**. Il définit une fonction d'état extensive, l'**énergie interne**  $U$ , dont la différentielle vérifie :

$$dU + dE_m = \delta W + \delta Q \quad (1)$$

avec  $dE_m$  la variation d'énergie mécanique du système,  $\delta Q$  le transfert thermique vers l'extérieur et  $\delta W$  le travail de toutes les forces non conservatives s'appliquant sur le système.

En chimie, il faut en plus considérer la réaction chimique qui a lieu.

**Objectifs** – Savoir définir une grandeur de réaction.

Savoir écrire la réaction de formation d'une molécule à partir des états standard des éléments qui la constituent.

Savoir utiliser le premier principe pour déterminer des grandeurs caractéristiques (enthalpie standard de réaction, température de flamme, ...).

## I - Grandeurs de réaction

### A/ Potentiel chimique

Pour un système monophasé de composition variable, les potentiels thermodynamiques dépendent de  $N + 2$  variables, où  $N$  est le nombre de composés différents dans la phase, dont les quantités de chacun de ces composés.

**Définition – Potentiel chimique** : variable d'état intensive associée à une espèce  $i$  :  $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}}$ .

Si on identifie son expression dans les différentielles des différents potentiels thermodynamiques, on trouve que :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,P,n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2)$$

Pour un système polyphasique, on considère les composés phase par phase. Il y a donc un potentiel chimique pour un composé  $i$  dans la phase  $\alpha$  qui est différent de celui du composé  $i$  dans la phase  $\beta$ . Le potentiel chimique sera détaillé davantage dans le cours "Potentiel chimique".

La différentielle de  $G$  s'écrit alors :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

### Grandeurs molaires partielles

**Définition – Grandeur molaire partielle** :  $X_i = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}}$ , pour une grandeur extensive  $X$ .

On remarque ainsi que le potentiel chimique est la grandeur molaire partielle associée à l'enthalpie libre.

**Définition – Identité d'Euler** :  $X = \sum_i n_i X_i$ , avec  $X$  une grandeur extensive et  $X_i$  sa grandeur molaire partielle.

**Remarque** – Démonstration dans le HPrépa (p. 34).

On peut ainsi écrire la différentielle de  $G$  de deux manières :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Ce qui conduit à la relation de Gibbs-Duhem :

**Définition – Relation de Gibbs-Duhem** : à température et à pression constantes,  $\sum_i n_i d\mu_i$ .

## B/ Grandeurs de réaction

On peut faire un changement de variables pour exprimer plus facilement le premier principe appliqué à ce système. On utilise le fait que, au cours d'une réaction chimique,  $dn_i = \nu_i d\xi$ , avec  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique **algébrique** (compté négativement pour les réactifs et positivement pour les produits) de l'espèce  $i$  et  $d\xi$  la variation

infinitésimale de l'avancement. On passe alors des **variables de Gibbs** (les  $n_i$ ) à la **variable de de Donder** ( $\xi$ ).

On peut alors réécrire la différentielle de  $G$  dans l'hypothèse isotherme isobare en fonction de la seule variable  $\xi$  :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi$$

**Définition – Grandeur de réaction** :  $\Delta_r X = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \sum_i \nu_i X_i$ , avec  $X$  une variable d'état extensive. La grandeur de réaction dépend de  $T$ ,  $P$  et  $\xi$ .

**Opérateur de Lewis** :  $\Delta_r = \left. \frac{\partial}{\partial \xi} \right|_{T,P}$

Une dernière expression de la différentielle de  $G$  est :

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi \quad (4)$$

## II - Adaptation du premier principe

### A/ Etats standard

**Définition – Etat standard** : état du système de référence d'activité égale à 1, sous une **pression standard**  $p^\circ = 1$  bar. Il ne dépend que de la température.

**Grandeur standard** : grandeur correspondant à un composé dans son état standard ou à un système chimique dont tous les composés sont à l'état standard. Elle ne dépend que de la température.

**Remarque** – L'adjectif "standard" est invariable.

**Définition – Etat de référence** : état d'agrégation thermodynamiquement le plus stable d'un élément à la température considérée.

**Exceptions** :

- pour les halogènes, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, il s'agit du gaz diatomique, quelle que soit la température considérée. Cet état peut donc être hypothétique en-dessous de la température d'ébullition ;
- pour le carbone, il s'agit du graphite quelle que soit la température considérée.

### B/ Retour au premier principe

On peut écrire la différentielle de  $H$  en fonction de la température, de la pression et de l'avancement :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T,\xi} dP - \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,\xi} dT + \Delta_r H d\xi \quad (5)$$

Approximations :

- On considère un système en évolution **isotherme** et **isobare** ;
- On considère les grandeurs standard ;
- **Approximation d'Ellingham**  $\Delta_r H^\circ$  ne dépend pas de la température sur l'intervalle étudié, hors changement d'état.

Le premier principe s'écrit alors :

$$dH^\circ = \Delta_r H^\circ d\xi = \delta Q$$

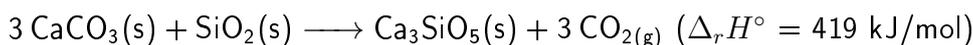
On intègre entre le début et la fin de la réaction :

$$\Delta H = (\xi_f - \xi_i) \times \Delta_r H^\circ = Q \quad (6)$$

Le signe de  $\Delta_r H^\circ$  donne celui de  $Q$ . On en déduit que :

- La réaction est **exothermique** si  $\Delta_r H^\circ < 0$  ;
- La réaction est **endothermique** si  $\Delta_r H^\circ > 0$ .

**Exemple** – Fabrication du ciment de Portland - Exercice 2.24 *Chimie tout-en-un PC-PC\**, Fosset



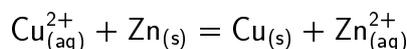
Pour former une tonne de ciment, soit  $10^4$  mol de  $\text{CaCO}_3$ , il faut fournir une énergie  $Q = 419 \cdot 10^9$  J.

### III - Détermination d'une enthalpie de réaction

#### A/ Par une expérience de calorimétrie

**Expérience** – Calorimétrie : verser 2,5 g de zinc dans 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre à 0,1 M dans un calorimètre. Mesurer la différence de température avant et après l'ajout (**Source** : Cachau, *Des expériences de la famille Red-Ox* (p. 213)).

La réaction qui a lieu est une réaction d'oxydoréduction :



On applique le premier principe au système :

$$\Delta H = Q = 0 \quad (\text{calorimètre adiabatique})$$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi_f + \Delta H_{\text{echauf}}$$

$$\Delta H_{\text{echauf}} = (m_{\text{sol}} c_{\text{sol}} + c_{\text{cal}}) \Delta T$$

On néglige les capacités calorifiques massiques des solides, très petites devant celles de l'eau et on fait l'hypothèse que la capacité calorifique massique de la solution est égale à celle de l'eau.  $c_{\text{cal}}$  représente la capacité calorifique du calorimètre. Elle doit être déterminée avant la mesure, par exemple en calculant sa valeur en eau.

On suppose de plus la réaction totale :  $\xi_f$  est égale à la quantité de matière initiale en ions cuivre (II).

$$\text{Donc } \Delta_r H^\circ \times \xi_f = -(m_{\text{sol}} c_{\text{eau}} + c_{\text{cal}}) \Delta T$$

$$\text{d'où } \Delta_r H^\circ = -\frac{(m_{\text{sol}} c_{\text{eau}} + c_{\text{cal}}) \Delta T}{\xi_f}$$

| **Application numérique** –  $\Delta_r H^\circ = -207 \pm 9 \text{ kJ/mol}$

Ces expériences de calorimétrie ne sont souvent pas optimales car on observe beaucoup de pertes thermiques.

## B/ A partir des enthalpies standard de formation

### 1) Un exemple simple

| **Définition – Réaction de formation** : réaction de formation d'une mole d'un composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leurs états standards de référence. A cette réaction est associée l'**enthalpie de formation**  $\Delta_f H^\circ$ .

On reprend l'exemple précédent. Les états standard du cuivre et du zinc à température ambiante sont leurs états solides.

La réaction d'oxydoréduction est donc la somme des réactions de formation des ions zinc (II) et de disparition des ions cuivre (II) :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) \quad (7)$$

| **Application numérique** –  $\Delta_r H^\circ = -218,7 \text{ kJ/mol}$

Le résultat qui avait été obtenu expérimentalement est proche de la valeur tabulée. Toutefois, l'intervalle de confiance ne la contient pas. Cet écart est dû au fait que le calorimètre utilisé n'est pas totalement adiabatique : il y a des pertes thermiques qui faussent le résultat.

**Données** :  $\Delta_f H^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) = 64,8 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta_f H^\circ(\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}) = -153,9 \text{ kJ/mol}$  à 298K.

### 2) Un exemple plus compliqué – Loi de Hess

| **Exemple – Combustion du méthane** – Exercice 4, chap. 4, *Chimie PC*, Gréncias, éd. Tec et Doc.

Le méthane est formé par la réaction :  $\text{C}_{(\text{graphite})} + \text{H}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{CH}_{4(\text{g})}$  ( $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)$ ).

On écrit de même les réactions de formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et on regroupe tout ceci dans un **cycle de Hess** (figure 1).

**Loi de Hess** : Pour une réaction  $R = \sum(\nu_i A_i)$ , la grandeur de réaction vaut :

$$\Delta_r H^\circ(R) = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i).$$

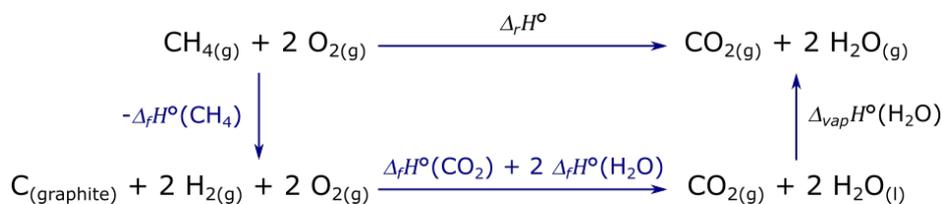


Figure 1 – Cycle de Hess associé à la combustion du méthane.

Pour la combustion du méthane à 298 K,

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + 2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \quad (8)$$

| **Application numérique** –  $\Delta_r H^\circ = -849,7 \text{ kJ/mol}$

Données :

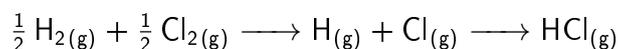
	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol] à 298 K	-74,6	-393,5	-285,8
$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ [kJ/mol] à 298 K	-	-	40,8

| **Remarque** – L'enthalpie de formation de l'eau est définie pour l'eau liquide.

## C/ A partir des énergies de liaison

| **Exemple** – Energies de liaison :  $\text{HCl}_{(g)} \longrightarrow \text{H}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$  ( $\Delta_{\text{diss}} H^\circ = D_{\text{HCl}}$ ) - *Chimie tout-en-un PC-PC\**, Fosset, § 2.3.3.

Cycle de Hess pour la formation de HCl :



Donc  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = 1/2 D_{\text{H-H}} + 1/2 D_{\text{Cl-Cl}} - D_{\text{H-Cl}} = -92,3 \text{ kJ/mol}$ .

| **Application numérique** –  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}_{(g)}) = -92,3 \text{ kJ/mol}$

Données :

- $D_{\text{Cl-Cl}} = 239,7 \text{ kJ/mol}$  ;
- $D_{\text{H-H}} = 432,0 \text{ kJ/mol}$  ;
- $D_{\text{H-Cl}} = 428,1 \text{ kJ/mol}$ .

## IV - Température de flamme

**Définition – Température de flamme** : température maximale atteinte par les constituants en fin de réaction.

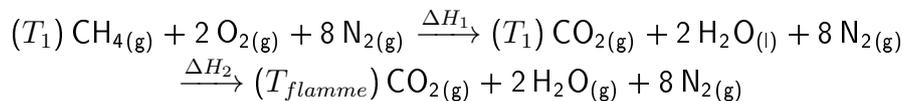
Cette notion est utilisée en industrie ou en laboratoire pour choisir le matériau du réacteur qui contiendra la réaction.

On reprend l'exemple de la combustion du méthane :



On se place dans un réservoir calorifugé donc  $\Delta H = 0$ .

**Cycle de Hess** :



**Remarque** – Il faut bien penser à ajouter dans le cycle de Hess le diazote qui est présent dans l'air et donc dans le réservoir, et ne pas oublier la vaporisation de l'eau.

$$\Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \times \xi_f \text{ a été déterminé précédemment (2).}$$

Pour exprimer  $\Delta H_2$ , on utilise la **première relation de Kirchhoff** :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ \, dT \quad (9)$$

$$\text{où } \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i c_{p,i}^\circ.$$

On peut appliquer l'approximation d'Ellingham au système. Alors,

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + (T_2 - T_1) \times \sum_i \nu_i c_{p,i}^\circ \quad (10)$$

$$\text{Donc } \Delta H_2 = (T_{\text{flamme}} - T_1)(n_{\text{CO}_2} c_{p,\text{CO}_2}^\circ + n_{\text{N}_2} c_{p,\text{N}_2}^\circ) + (T_{\text{flamme}} - T_{\text{eb}}) \times n_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + (T_{\text{eb}} - T_1) \times n_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -\Delta H_1$$

On en déduit :

$$T_{\text{flamme}} = \frac{-\Delta H_1 + n_{\text{H}_2\text{O}} T_{\text{eb}} (c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ - c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ) + T_1 [n_{\text{N}_2} c_{p,\text{N}_2}^\circ + n_{\text{CO}_2} c_{p,\text{CO}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ]}{n_{\text{N}_2} c_{p,\text{N}_2}^\circ + n_{\text{CO}_2} c_{p,\text{CO}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ}$$

**Application numérique** –  $T_{\text{flamme}} = 2\,790 \text{ K}$ .

Données :

	CH <sub>4(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>
$n_i$	$\xi_f$	$\xi_f$	2 $\xi_f$	2 $\xi_f$	8 $\xi_f$
$c_{p,i}^\circ$ [J/K/mol] à 298 K	35,3	37,1	75,3	33,6	29,2

## Conclusion

La grandeur de réaction est définie par :  $\Delta_r X = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T,P}$ , où  $X$  est une fonction ou une variable d'état.

Il est possible d'accéder à des grandeurs physico-chimiques grâce au premier principe de la thermodynamique : enthalpies standards de réaction, énergies de liaison, températures de flamme, ... Pour cela, des outils tels que la loi de Hess ou la première relation de Kirchhoff sont nécessaires.

Le second principe de la thermodynamique est tout aussi fondamental en chimie. En tant que principe d'évolution, il permet de déterminer le sens d'évolution et l'état d'équilibre d'un système chimique. Ce sera développé dans le cours "Second principe de la thermodynamique et évolution d'un système chimique".