

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد – الطارف

Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم الكيمياء

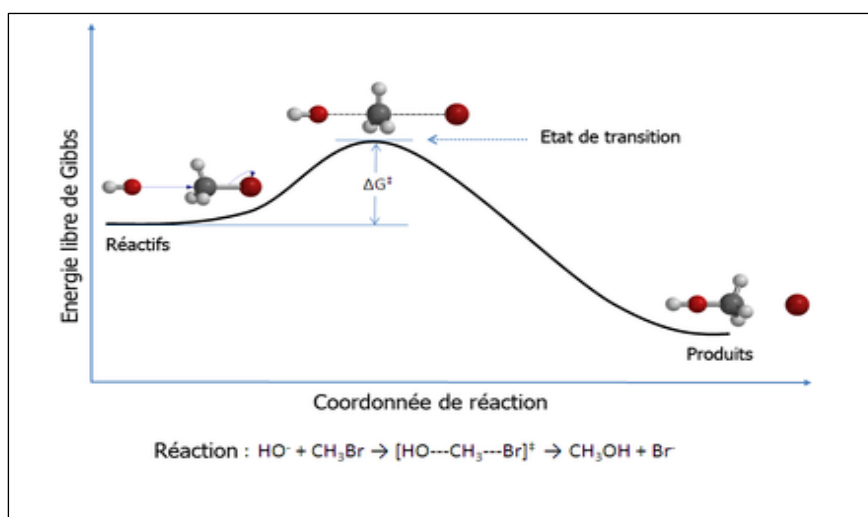
Département de Chimie

COURS DE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE CHIMIQUE

Destiné aux étudiants en :

2^{ème} année Licence chimie

Dr. Khadidja OTMANE RACHEDI



Année Universitaire 2020-2021

Avant - propos

Ce polycopié est de thermodynamique et cinétique chimique qui est une matière de l'unité fondamentale du deuxième semestre. Il s'adresse aux étudiants en LMD de deuxième année licence, filière chimie, avec un volume horaire global semestriel de 67h30 d'enseignement (3 heures de cours et 1.5 de TD par semaine) au sein du département de chimie, ainsi que les étudiants de tronc commun de science de la matière (semestre 2), il est rédigé en vue de mon inscription à l'habilitation universitaire à l'université de Chadli Bendjedid El-Tarf.

Le contenu de ce polycopié regroupe le programme enseigné dans le département de chimie de l'université de Chadli Bendjedid El-Tarf. Il est rédigé sous forme de cours détaillés, avec des exercices résolues. Il est présenté avec un style très simple qui permet aux étudiants une compréhension très rapide.

L'objectif de ce cours est de permet de maîtriser la thermodynamique classique et ses principes fondamentaux appliqués aux corps purs et aux solutions, ainsi que la cinétique des réactions chimiques. L'ensemble s'articule en deux parties sur dix chapitres : la première partie contienne quatre chapitres, elle est consacrée à la thermodynamique classique et l'application de ses principes fondamentaux aux corps purs et aux solutions et la deuxième partie est consacrée à la définition, description et le calcul des grandeurs cinétiques lors des réactions chimiques.

Semestre : 4

UE : Fondamentale

Matière : Thermodynamique & Cinétique Chimique

Objectifs de l'enseignement

Cet important cours permet la maîtrise de la thermodynamique classique et ses principes fondamentaux appliqués aux corps purs et aux solutions et la partie liée à la cinétique des réactions chimiques.

Connaissances préalables recommandées

Il est recommandé de maîtriser les matières « Chimie 2 » et « TP de Chimie2 » enseignées en S2 ainsi que les Mathématiques, de la 1^{ère} année, Science de la Matière.

.

Contenu de la matière :

PARTIE THERMODYNAMIQUE

Chapitre I : Thermodynamique des systèmes ouverts : Les fonctions caractéristiques des systèmes ouverts, Notion de potentiel chimique, Application à la réaction chimique.

Chapitre II : Les équilibres chimiques : Equilibres homogènes, Equilibres hétérogènes.

Chapitre III : Le corps pur : Le corps pur sous une phase : Le gaz parfait (ΔH , ΔS et ΔG du gaz parfait), Le gaz réel (Enthalpie libre et notion de fugacité), L'écart au gaz parfait, Traitement de quelques équations d'états (Equation de Van Der Waals, éq. de Viriel), Le corps pur à l'état condensé (ΔH , ΔS et ΔG), Le corps pur sous plusieurs phases, Lois générales d'équilibre (Lois de Clapeyron, Clausius - Clapeyron), Règle des phases, Vaporisation, sublimation, fusion et la transition du corps pur

Chapitre IV : Les solutions : Les solutions sous une phase, Grandeurs molaires partielles, grandeurs de mélange, Les solutions idéales, Les solutions réelles, activité et grandeurs d'excès, et les grandeurs de mélange. Les solutions sous plusieurs phases, Diagrammes d'équilibre liquide – vapeur ; Diagrammes d'équilibre liquide – solide

PARTIE CINETIQUE CHIMIQUE

I- Réactions Chimiques Homogènes

Chapitre 1- Vitesse des réactions : Mesure, expressions, ordre expérimental, moléculaire, réactions composées influence de température.

Chapitre 2- Réactions d'ordre simple : Détermination de l'ordre global et des ordres partiels, méthode d'intégration, méthode différentielle, méthode d'isolement, ordre en fonction du temps et en fonction des concentrations initiales.

Chapitre 3 Réactions composées : Réactions opposées (inverses), parallèles et successives, réactions complexes, combinaisons des réactions composées, Réactions complexes avec état stationnaire des composées intermédiaires, réactions par stade, réactions en chaînes.

Chapitre 4 Théorie de l'acte élémentaire : théorie des collisions, réaction pseudo mono moléculaire, théorie du complexe activé, énergie d'activation, sa mesure ; activation photochimique.

II – Réactions Chimiques Hétérogènes

Chapitre 5. Catalyse hétérogène : adsorption physique et chimisorption, Etudes physico-chimiques des catalyseurs, mécanismes d'action, cinétique de catalyse ; Influence de la température.

Chapitre 6 Réactions hétérogènes : méthodes d'étude, Loi de la nucléation, Phénomène de diffusion, Cinétique d'une réaction d'ordre 2, Cinétique d'une réaction par polarimétrie, détermination d'une énergie d'activation, Caractérisation physique des catalyseurs par adsorption, Adsorption d'un soluté sur solide, Cinétique d'une réaction.

Mode d'évaluation :

Continu : 33% Examen : 67%

Références (*Livres et photocopiés, sites internet, etc*) :

- M. CHABANEL et B. ILLIEN, *Thermodynamique chimique*, Ed. Ellipses, Paris, (2011).
- J. M. SMITH, H. C. van NESS, A. M. ABBOTT, *Introduction to chemical Engineering thermodynamics*, 2nd ed., McGraw-Hill, (1989).
- A. GRUGER, *Thermodynamique et équilibres chimiques, Cours et exercices corrigés*, 2nd éd., Dunod, (2004).
- P.L. FABRE, *Thermodynamique et Cinétique Chimique, Résumés de cours et exercices corrigés*, Ed. Ellipses, Technosup, (1998).
- R. MAUDUIT, *Thermodynamique en 20 fiches*, Ed. Dunod, (2013)
- J-C. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE, *Problèmes de cinétique chimique*, Ed. Masson & Colin, Inter éditions, (1980).
- B. FREMAUX, *Éléments de cinétique et de catalyse*, Éd. Tec. & Doc, (1989).
- G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.-F. FOUCAUT, O. ZAHRAA, *Cinétique et Catalyse*, Ed. Tec & Doc., (1996).

SOMMAIRE

Avant - propos.....	
---------------------	--

RAPPEL

Introduction.....	3
Système thermodynamique	4
Système ouvert.....	4
Système fermé.....	4
Système isolé.....	4
Variable d'état.....	5
Variables extensive et intensive.....	5
Fonctions d'états.....	5
Transformation isotherme.....	5
Transformation isobare.....	5
Transformation isochore.....	6
Transformation adiabatique.....	6
Diagramme (P, V) de Clapeyron.....	6

CHAPITRE I

THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES OUVERTS

I. 1. Fonctions caractéristiques des systèmes ouverts.....	9
I. 2. Notion de potentiel chimique.....	9
I. 2. 1. Expressions du potentiel chimique à l'aide de différentes fonctions d'état.....	9
I. 2. 2. Expression du potentiel chimique.....	10
I. 3. Application à la réaction chimique.....	10

CHAPITRE II

LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES

II. 1. Définition.....	13
II. 2. Equilibres homogènes.....	13
II. 2. 1. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre.....	14
II. 2. 2. Loi d'action de masse des systèmes homogènes.....	14

II. 2. 3. Expression de la loi en fonction des pressions partielles.....	15
II. 2. 4. Coefficient de dissociation.....	16
II. 3. Equilibre hétérogène.....	16
II. 3. 1. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre.....	16
II. 3. 2. Lois de déplacement d'un équilibre chimique.....	16
II. 3. 3. Calcul de la variance.....	17

CHAPITRE III

LES CORPS PURS

III. 1. Quelques Définitions.....	19
III. 2. Le corps pur sous une phase.....	19
III. 2. 1. Le gaz parfait.....	19
III. 2. 1. 1. Principe zéro de la thermodynamique.....	19
III. 2. 1. 2. Premier principe de la thermodynamique.....	19
III. 2. 1. 3. Principe de l'état initial et de l'état final.....	20
III. 2. 1. 4. Application du 1 ^{er} principe.....	21
III. 2. 1. 5. Thermochimie.....	21
III. 2. 1. 6. Deuxième principe de la thermodynamique.....	22
III. 2. 1. 7. Evaluation des entropies absolues.....	23
III. 2. 2. Le gaz réel.....	25
III. 2. 2. 1. Notion de la fugacité.....	25
III. 2. 2. 2. Coefficient de fugacité.....	26
III. 2. 2. 3. Signification physique de coefficient de fugacité.....	26
III. 2. 2. 4. Loi d'action de masse.....	27
III. 2. 3. Traitement de quelques équations d'états.....	27
III. 2. 3. 1. Facteur de compressibilité.....	27
III. 2. 3. 2. Equation de Van Der Waals.....	27
III. 2. 3. 3. Equation de Viriel.....	28
III. 3. Le corps pur sous plusieurs phases.....	28
III. 3. 1. Les états de la matière.....	28
III. 3. 2. Changement d'état d'un corps pur.....	29

III. 3. 3. Enthalpies et entropies de transition de phase.....	29
III. 3. 3. 1. Enthalpie de transition de phase.....	29
III. 3. 3. 2. Entropie de transition de phase.....	30
III. 4. Lois générales d'équilibre.....	30
III. 4. 1. Diagramme de phase.....	30
III. 4. 2. Lois de Clapeyron.....	31
III. 5. Règle des phases.....	32
III. 5. 1. Changement d'état solide-liquide.....	32
III. 5. 2. Changement d'état liquide-vapeur.....	33
III. 5. 3. Equilibre solide-liquide-vapeur.....	34

CHAPITRE IV

LES SOLUTIONS

IV. 1. Les solutions sous une phase.....	36
IV. 1. 1. Grandeurs molaires partielles.....	36
IV. 1. 2. grandeurs de mélange.....	37
IV. 1. 3. Les solutions idéales.....	38
IV. 1. 3. 1. Propriétés d'une solution idéale.....	38
IV. 1. 3. 2. La loi de Raoult.....	39
IV. 1. 3. 3. La loi de Henry.....	41
IV. 1. 4. Les solutions réelles.....	42
IV. 1. 4. 1. Grandeurs de mélange.....	42
IV. 1. 4. 2. Activité et grandeurs d'excès.....	43
IV. 2. Les solutions sous plusieurs phases.....	44
IV. 2. 1. Diagrammes d'équilibre liquide – solide.....	44
IV. 2. 2. Diagrammes d'équilibre liquide – vapeur.....	45

CHAPITRE V

VITESSE DES RÉACTIONS

V. 1. Mesure de la vitesse d'une réaction.....	51
--	----

V. 2. Expressions de la vitesse d'une réaction.....	51
V. 3. Ordre expérimental d'une réaction.....	51
V. 4. La molécularité d'une réaction élémentaire.....	52
V. 5. Réactions composées influence de température.....	52

CHAPITRE VI

RÉACTIONS D'ORDRE SIMPLE

VI. 1. Détermination de l'ordre global et des ordres partiels.....	54
VI. 1. 1. Détermination de l'ordre global.....	54
VI. 1. 2. Détermination des ordres partiels.....	54
VI. 1. 2. 1. Méthode d'intégration.....	54
VI. 1. 2. 2. Méthode différentielle.....	55
VI. 1. 2. 3. Méthode d'isolement (ou de dégénérescence de l'ordre).....	55
VI. 2. Ordre de vitesse en fonction du temps et en fonction des concentrations initiales.....	56
VI. 2. 1. Réaction d'ordre zéro.....	56
VI. 2. 2. Réaction de premier ordre.....	57
VI. 2. 3. Réaction de deuxième ordre.....	57

CHAPITRE VII

RÉACTIONS COMPOSÉES

VII. 1. Réactions opposées (réversibles ou inverses)	60
VII. 1. 1. Etude d'une réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1	60
VII. 1. 2. Etude d'une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1	61
VII. 2. Les réactions parallèles (concurrentes).....	61
VII. 2.1. Les réactions parallèles jumelles	61
VII. 2. 1. 1. Rendement.....	62
VII. 2. 1. 2. Sélectivité	62
VII. 2. 1. 3. Réactions parallèles jumelles d'ordre 1 ($n=1$).....	62
VII. 2. 2. Réactions parallèles compétitives.....	64

VII. 3. Les réactions successives (consécutives).....	65
VII. 3. 1. Concentration en fonction du temps.....	65
VII. 3. 2. Temps maximal et temps d'inflexion.....	67
VII. 4. Réactions complexes.....	68
VII. 4. 1. Les réactions en chaîne (en séquence fermé).....	69
VII. 4. 1. 1. Mécanisme d'une réaction en chaîne.....	69
VII. 4. 1. 2. Cinétique d'une réaction en chaîne	70
VII. 4. 1. 3. Réactions en chaîne ramifiée.....	72
VII. 4. 2. Réactions par stade (en séquence ouverte)	73
VII. 4. 2. 1. Etude cinétique d'un mécanisme S_1	73
VII. 4. 2. 2. Etude cinétique d'un mécanisme S_2	74

CHAPITRE VIII

THÉORIE DE L'ACTE ÉLÉMENTAIRE

VIII .1. Théorie des collisions.....	76
VIII .2. Réaction pseudo mono moléculaire.....	76
VIII.3. Théorie du complexe activé.....	77
VIII. 4. Energie d'activation.....	79
VIII. 4. 1. Approche théorique.....	79
VIII. 4. 2. La mesure de l'énergie d'activation.....	79
VIII. 4. 3. Cas des réactions complexes	80
VIII. 5. Activation photochimique.....	80

CHAPITRE IX

CATALYSE HÉTÉROGÈNE

IX .1. Adsorption physique et chimisorption.....	83
IX .1. 1. Adsorption physique.....	83
IX .1. 2. Adsorption chimique.....	83
IX .2. Etudes physico-chimiques des catalyseurs.....	84

IX .3. Mécanisme de catalyse.....	84
IX .4. Cinétique de catalyse.....	86
IX .5. Influence de la température.....	87

CHAPITRE X

RÉACTIONS HÉTÉROGÈNES

X. 1. Loi de la nucléation.....	89
X. 1. 1. Nucléation homogène classique.....	89
X. 1. 2. Nucléation hétérogène.....	89
X. 1. 2. 1. Nucléation hétérogène classique.....	89
X. 1. 2. 2. Nucléation hétérogène semi-classique.....	89
X. 1. 2. 3. Nucléation hétérogène non classique.....	89
X. 1. 3. Vitesse de nucléation.....	89
X. 2. Phénomène de diffusion.....	90
X. 3. Cinétique d'une réaction d'ordre 2.....	91
X. 3. 1. Application 1 : La sorption.....	92
X. 3. 2. Application 2 : Isotherme de Langmuir (couche monomoléculaire).....	92
X. 4. Cinétique d'une réaction par polarimétrie.....	93
X. 5. Détermination d'énergie d'activation.....	94
X. 5. 1. Détermination d'énergie d'activation expérimentalement.....	94
X. 5. 2. Détermination d'énergie d'activation graphiquement.....	94
X. 6. Caractérisation physique des catalyseurs par adsorption.....	95
X. 6. 1. Les métaux.....	95
X. 6. 2. Les oxydes d'éléments à valence variable.....	95
X. 6. 3. Les oxydes d'éléments à valence fixe.....	96
X. 7. Adsorption d'un soluté sur solide.....	96
X. 7. 1. paramètres du système.....	96
X. 7. 1. 1. Paramètres liés au solide	96
X. 7. 1. 2. Paramètres liés à la solution.....	96
X. 7. 1. 3. Paramètres liés à la suspension.....	96

X. 7. 2. Paramètres physiques.....	97
X. 7. 2. 1. Influence de la vitesse et du mode d'agitation.....	97
X. 7. 2. 2. Influence de la dimension des particules	97
X. 7. 3. Paramètres chimiques.....	97
X. 7. 3. 1. Influence de la concentration initiale.....	97
X. 7. 3. 2. Influence de la température.....	97
Exercices corrigés.....	100

PARTIE I

THERMODYNAMIQUE

RAPPEL DE COURS

Introduction

Le mot thermodynamique est un mot composé qui tient son origine de la terminologie grecque à travers les deux constituants, *thermo* qui signifie chaleur et *dunamus* qui signifie puissance. C'est une science qui traite les relations entre les phénomènes calorifiques et mécaniques, elle est née à la fin du 17^{ème} siècle. A cette époque l'essentiel était de construire des machines indispensables à l'industrie naissante. La Thermodynamique est souvent présentée comme la science de l'énergie, puisqu'elle permet la description des échanges entre les diverses formes d'énergies et en premier lieu l'échange d'énergie sous forme de chaleur en puissance mécanique. Mais ses champs d'interventions dépassent ce cadre énergétique pour s'élargir de plus en plus jusqu'à acquérir le statut de discipline qui parcourt tout l'univers du savoir à travers son second principe et l'entropie qui en découle. On peut décrire la thermodynamique de deux manières ou selon deux approches différents

✓ Une approche globale

On s'intéresse aux propriétés de la matière de la manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques ($P, V, T, m, \dots$). C'est dans ces conditions que l'on parle de l'aspect macroscopique

✓ Une approche microscopique

On s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes ($P_i, V_i, E_i, \dots$)

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux approches, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou statique.

a. Thermodynamique classique

Le comportement de la matière ou des systèmes est expliqué en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie. Elle décrit seulement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut être important (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations).

b. Thermodynamique statique

Elle cherche à expliquer l'origine des variables macroscopiques (P, T) et des notions de chaleurs, de travail et l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire, ainsi que leur signification. On distingue également les notions de température, de pression et de chaleur.

Comme tout spécialiste, le thermodynamicien utilise des termes auxquels il donne un sens très précis. Il est important de bien assimiler le sens de chacun d'entre eux afin d'appréhender au mieux les lois de la thermodynamique. Nous utiliserons souvent les mots suivants : système, milieu extérieur, variable et fonctions d'états, transformation, isotherme, isobare et isochore, etc. L'objectif de ce rappel est de bien définir ces notions fondamentales.

1 - Système thermodynamique

C'est une portion de l'univers que l'on isole par la pensée du reste de l'univers que l'on appelle alors milieu extérieur (dans notre cas le milieu extérieur est l'environnement).

Exemple : quand on effectue une réaction chimique dans un tube à essais, le tube à essai et son contenu constituent le système, le reste de l'univers est le milieu extérieur

a. Système ouvert

On a un système ouvert s'il peut y avoir échange de matière et d'énergie entre le système et le milieu extérieur (Figure.1).

Exemple : La flamme d'une capsule contenant quelques gouttes d'essence auxquelles on a mis le feu ; dans ce cas, le système (la capsule et son contenu) fournit de l'énergie calorifique au milieu extérieur dont la température au voisinage de la capsule s'élève et envoie également de la matière dans le milieu extérieur (les produits de combustion gazeux ne restent pas dans la capsule).

b. Système fermé

Si ce système n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur, sous la forme de chaleur ou de travail (Figure.1).

Exemple : Un tube à essai hermétiquement clos dans lequel se produit une réaction qui dégage de la chaleur. Du fait de la faible épaisseur des parois du tube, il y aura échange de chaleur du système vers le milieu extérieur (là encore, la température du milieu extérieur va s'élever au moins au voisinage du tube à essais). En revanche, le tube étant fermé, il ne pourra pas y avoir de passage de matière du système vers le milieu extérieur (ni dans l'autre sens bien entendu).

c. Système isolé

S'il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur (Figure.1).

Exemple : Un calorimètre idéal qui est un système isolé ; un calorimètre est en effet une bouteille thermos (qui empêche les échanges de chaleur avec le milieu extérieur) soigneusement fermée par un bouchon (qui empêche les échanges de matière).

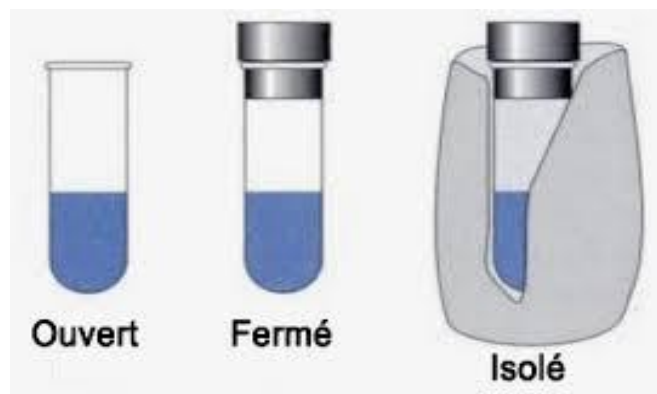


Figure.I.1 : Diffèrent système thermodynamique
 (<https://marchenry.org/2014/05/08/thermodynamique/>)

2 – Variable d'état

Les Variables d'état permettent de définir l'état d'un système à l'échelle macroscopique exemple la pression, la température, le volume et la masse. De nombreuses variables sont reliées entre elles ce qui induit de nouvelles variables d'état telle que le nombre de mole (n), la concentration et la fraction molaire (x_i)...

Remarque : Deux systèmes identiques s'ils possèdent les mêmes variables d'états.

- Variables extensive et intensive

Les variables extensives peuvent être additionnée (masse, volume, nombre de mole), contrairement aux variables intensives.

Exemple : Si l'on rassemble dans le même récipient 1 litre d'eau à 20°C avec un autre litre d'eau à 20°C, on obtient bien 2 litres d'eau (le volume est donc une variable extensive) mais la température ne sera pas égale à 40 °C mais elle reste 20°C. La température est une variable intensive.

3 - Fonctions d'états

Ce sont des fonctions qui ont pour variables des variables d'état. Elles ont la particularité de ne dépendre uniquement de l'état initial et de l'état final quel que soit le chemin utilisé. Elles sont extensives.

4 - Transformation

a) Transformation isotherme

Une transformation est dite isotherme lorsqu'elle se déroule à une température (T) constante.

b) Transformation isobare

Une transformation est dite isobare lorsqu'elle se déroule à une pression (P) constante.

c) Transformation isochore

Une transformation est dite isochore lorsqu'elle se déroule à un volume (V) constant.

d) Transformation adiabatique

Une transformation est dite adiabatique si elle est effectuée sans qu'aucun transfert thermique n'intervienne entre le système étudié et le milieu extérieur ($Q = 0$ avec Q est la chaleur échangé).

5 - Diagramme (P, V) de Clapeyron

Les états du gaz peuvent être représentés dans le diagramme de Clapeyron, qui est une représentation où on indique la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume massique (en physique), ou de son volume molaire (en chimie) pour suivre l'évolution d'une transformation. Il n'est possible de tracer ce diagramme que pour les transformations quasi statique (lorsque la pression est définie).

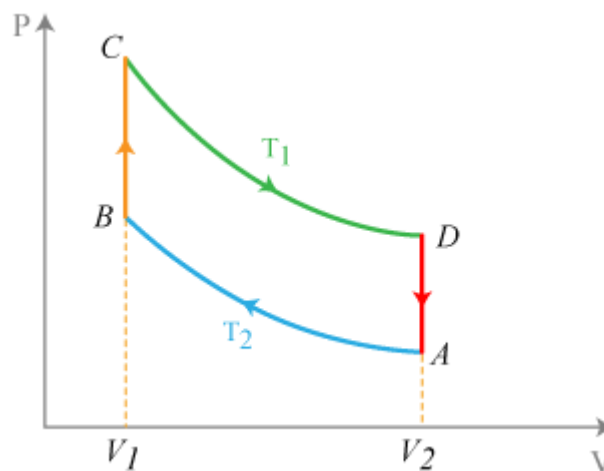


Figure.II.1 : Diagramme (P, V) de Clapeyron

(https://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_de_Clapeyron)

a) Transformation isochore

Supposant qu'on a un état initial (T_1, P_1, V_1) et un état final (T_2, P_2, V_2)

$$V_1 = V_2 = \text{cte} \Rightarrow dV = 0$$

$$\text{On a } dU = \delta Q + \delta W \quad \text{comme} \quad \delta W = 0$$

$$dU = \delta Q \Rightarrow \Delta U = Q_{1,2} = n C_v \Delta T = n C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1).$$

b) Transformation isobare

Supposant qu'on a un état initial (T_1, P_1, V_1) et un état final (T_2, P_2, V_2)

$$P_1 = P_2 = \text{cte} \Rightarrow dP = 0$$

$$\text{On a } dU = \delta Q + \delta W \quad \text{comme} \quad \delta W = -P dV$$

$$W = \int -P dV \Rightarrow W = -P \Delta V = -P (V_2 - V_1)$$

$$\text{Et } \int \delta Q = Q_P$$

$$\Delta U = Q_P - P (V_2 - V_1) \quad Q_P = \Delta H = n C_P (T_2 - T_1)$$

c) Transformation isotherme

Supposant qu'on a un état initial (T_1, P_1, V_1) et un état final (T_2, P_2, V_2)

$$T_1 = T_2 \Rightarrow dT = 0$$

$$dU = n C_V dT \Rightarrow \Delta U = n C_V (T_2 - T_1) = 0$$

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W = -P dV$$

$$\int \delta W = - \int P dV \Rightarrow \Delta W = W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Comme $W_{1,2} = -Q_{1,2}$, on peut trouver :

$$W_{1,2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{et} \quad Q_{1,2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

CHAPITRE I

THERMODYNAMIQUE DES

SYSTÈMES OUVERTS

I. 1. Fonctions caractéristiques des systèmes ouverts

En thermodynamique, une fonction caractéristique est une fonction d'état extensive qui, à elle seule, caractérise entièrement un système à l'équilibre.

Les potentiels thermodynamiques couramment employés de nos jours sont des fonctions caractéristiques. Citons l'énergie interne U , l'entropie S , l'enthalpie libre G et l'enthalpie H .

I. 2. Notion de potentiel chimique

I. 2. 1. Expressions du potentiel chimique à l'aide de différentes fonctions d'état

✓ A l'aide de l'énergie interne U

$$dU = \delta Q_v + \delta W \Rightarrow dU = dQ - PdV \Rightarrow dU = Tds - PdV \quad (1)$$

La relation (1) montre que U est en fonction de S et V et des quantités de matières n_i

$$dU = T ds - P dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j \neq i} dn_i \quad (2)$$

On déduit :

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}$$

D'après la relation (2) le potentiel chimique μ_i est la dérivée partielle de l'énergie interne U par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i à volume, entropie et quantité de matière de constituant j différent de i constants

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j \neq i}$$

✓ A l'aide de l'enthalpie H

$$H = U + P V \Rightarrow dH = dU + d(P V) \Rightarrow dH = dU + PdV + Vdp \Rightarrow dH = dQ - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + Vdp$$

$$\Rightarrow dH = dQ + Vdp \Rightarrow dH = Tds + Vdp \quad (3)$$

La relation (3) montre que H est en fonction de S et P et des quantités de matières n_i

$$dH = Tds + Vdp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j \neq i} dn_i \quad (4)$$

On déduit

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,n}$$

D'après la relation (4) le potentiel chimique μ_i est la dérivée partielle de l'enthalpie H par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i à pression, entropie et quantité de matière de constituant j différent de i constantes

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j \neq i}$$

✓ A l'aide de l'enthalpie libre G

$$G = H - T S \quad \text{donc} \quad dG = dH - T dS - S dT \Rightarrow dG = T ds + V dp - T dS - S dT$$

$$dG = V dp - S dT \quad (5)$$

La relation (5) montre que G est en fonction de T et P et des quantités de matières n_i

$$dG(T, P, n_i) = V dp - S dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (6)$$

On déduit

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dp \quad \text{et} \quad S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT$$

D'après la relation (6) le potentiel chimique μ_i est la dérivée partielle de l'énergie libre G par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i à pression, température et quantité de matière de constituant j différent de i constantes

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

I. 2. 2. Expression du potentiel chimique

On définit le potentiel chimique d'un constituant noté μ_i est l'enthalpie libre partielle de ce constituant, c'est-à-dire

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

I. 3. Application à la réaction chimique

La fonction enthalpie libre (fonction de Gibbs) est : $G = H - TS$.

Le potentiel chimique est : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$ ce qui donne $G = \sum_i \mu_i n_i$

- Le potentiel chimique pour un gaz parfait pur

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

avec $\mu^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du gaz parfait

- Le potentiel chimique pour une phase condensée (solide ou liquide) pure

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T)$$

Si on intervient le concept d'activité

* $a = \frac{P}{P_0}$ pour les gaz parfaits purs

* $a = 1$ pour les solides ou les liquides purs

- Le potentiel chimique pour un gaz parfait dans un mélange

$$\mu(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec : } a_i = \frac{p_i}{p_0} = x_i \frac{p}{p_0}$$

où;

x_i et P_i sont respectivement la fraction molaire et la pression partielle du gaz i considéré.

- Cas de gaz réels

$$a_i = \gamma_i x_i \frac{p}{p_0} = \gamma_i \frac{p_i}{p_0} = \frac{f_i}{p_0}$$

avec f_i est la fugacité (en bar) et γ_i est un terme correctif sans dimension définit par le coefficient de fugacité noté γ_i compris entre 0 et 1.

- Cas de mélanges idéal de liquides

$$\mu(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec : } a_i = x_i$$

où : x_i la fraction molaire du liquide considéré.

- Cas d'un soluté en solution diluée

$$\mu(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec : } a_i = \frac{c_i}{c^0}$$

Dans les cas de solutions peu diluées, on introduit un terme correctif γ et l'activité devient

alors :

$$a_i = \gamma \frac{c_i}{c^0}$$

Avec : γ est le coefficient d'activité (compris entre 0 et 1).

CHAPITRE II

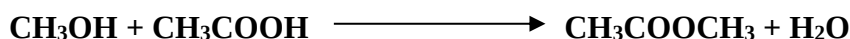
LES ÉQUILIBRES

CHIMIQUES

II. 1. Définition

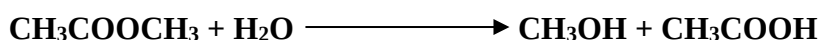
Un équilibre chimique est une réaction au cours de laquelle aucun des réactifs ne disparaît complètement, on obtient toujours un mélange de réactifs et de produits formés. Dans cette réaction le rendement est toujours $\neq 100\%$.

Exemple : Si on mélange à une température normale du méthanol et d'acide acétique, il se forme du acétate de méthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) et du H_2O



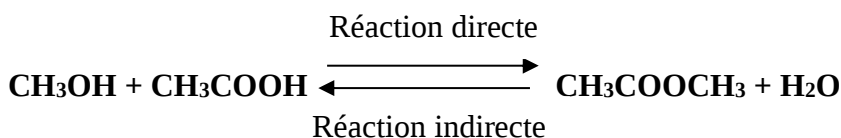
La réaction cesse d'évoluer alors qu'il reste du CH_3OH et du CH_3COOH . A l'état final, on a un mélange de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, H_2O , CH_3OH , CH_3COOH .

Si on mélange à une température normale du $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ et du H_2O , il se forme du CH_3OH et CH_3COOH .



$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ et H_2O ne réagissent pas totalement. A l'état final, on a un mélange de CH_3OH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, H_2O .

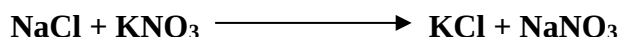
Entre ces 4 corps, les 2 réactions peuvent se produire, ceci explique que l'on atteint au bout d'un moment un équilibre, quand les 2 réactions ont lieu simultanément, les vitesses des deux réactions étant identiques, on obtient en apparence un état de non réaction.



Equilibre physique

On appelle un équilibre physique un équilibre où les réactifs ne réagissent pas entre eux dans ce cas n'y pas d'équilibre chimique.

Exemple : la dissolution d'iode dans le mélange eau - tétrachlorure de carbone conduit à une distribution d'iode entre les deux solvants. Il y a équilibre physique. En revanche le mélange de nitrate de potassium et de chlorure de sodium en solution aqueuse forme l'équilibre chimique suivant



II. 2. Equilibres homogènes

On appelle équilibre homogène tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse.

Soit la réaction : $\alpha \text{A} + \beta \text{B} \longrightarrow \gamma \text{C} + \delta \text{D}$

Où α , β , γ , δ sont des entiers, A et B sont des réactifs, C et D sont des produits

II. 2. 1. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + R T \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

Dans cette équation, a_A est l'activité du réactif A,...

A l'état d'équilibre, il faut que la variation d'énergie libre au cours de la réaction soit nulle

$$\Delta G_T^P = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_T^0 = - R T \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

On définit la constante thermodynamique à l'équilibre: $K = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$

$$\Delta G_T^0 = - R T \ln K$$

A l'équilibre. Il faut noter que : K (réaction directe) = $\frac{1}{K}$ (réaction inverse)

- Si $\Delta G_T^0 < 0$, on peut dire que la réaction est totale dans le sens direct (sens 1) ($K \gg 1$)
- Si $\Delta G_T^0 > 0$, on peut dire que la réaction est totale dans le sens inverse (sens -1) ($K \ll 1$)
- Si $\Delta G_T^0 \sim 0$, on peut dire que la réaction est dans son domaine d'équilibre ($K \sim 1$)

II. 2. 2. Loi d'action de masse des systèmes homogènes

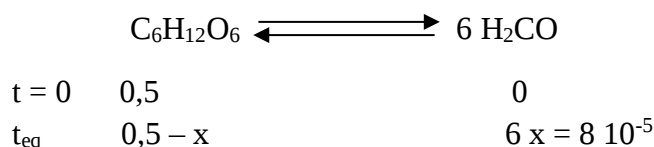
Expression de la loi en fonction des concentrations molaire : K_c

La loi s'applique à tous les systèmes homogènes liquide ou gazeux.

$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

K_c : La constante d'équilibre relative aux concentrations à une T° donnée, elle n'a pas d'unité

Exemple : Calculer le K_c sachant que l'on a, à l'état initial 0,5 mol de glucose dans 500 ml d'eau et à l'état d'équilibre $8 \cdot 10^{-5}$ mol de méthanal dans 500 ml d'eau.



$$\text{Calcule de } x = \frac{8 \cdot 10^{-5}}{6} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Calcule des concentrations : ces nombres de moles sont dans 500 ml (0,5 litre) et comme la concentration est le nombre de mole dans un litre de solution donc

$$[\text{H}_2\text{CO}] = \frac{8 \cdot 10^{-5}}{0,5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

$$x = \frac{1,33 \cdot 10^{-5}}{0,5} = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ c-a d } [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 - 2,66 \cdot 10^{-5} \approx 1$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{CO}]^6}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]} = \frac{(1,6 \cdot 10^{-4})^6}{1} = 1,678 \cdot 10^{-23}$$

- Si $K_c > 1$ signifie que l'on retrouvera une plus grande concentration de produits que de réactifs et que la réaction directe sera favorisée.
- Si $K_c < 1$ la réaction inverse sera favorisée.
- Si K_c égale ou voisine à 1 signifie qu'on a autant de réactifs que de produits et qu'aucune réaction n'est favorisée.

II. 2. 3. Expression de la loi en fonction des pressions partielles

Cette loi ne s'applique qu'aux systèmes chimiques homogènes et gazeux.

Définition de pression partielle

On appelle pression partielle P_A d'un gaz A dans un mélange, la pression qu'exercerait A s'il occupait à lui seul le volume total.

La somme des P partielles des différents gaz du mélange est égale à P_{totale} .

La loi de Dalton

La loi de Dalton, valable rigoureusement pour un mélange idéal de gaz parfaits, relie la pression partielle P_i et la pression totale P_{TOT} par l'intermédiaire de la fraction molaire x_i du constituant considéré dans le mélange

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} \quad , \quad \text{on a} \quad \sum x_i = 1$$

Où n_i est le nombre de moles d'un constituant quelconque repéré par l'indice i dans le mélange et n_{TOT} le nombre total de moles dans le mélange.

La pression partielle du constituant i est égale au produit de sa fraction molaire par la pression totale.

$$P_i = x_i P_{\text{TOT}} \quad \text{où} \quad P_i = \frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} P_{\text{TOT}}$$

Exemple : $2A + 3B \rightarrow C + 2D$

$$n_{\text{TOT}} = 2 + 3 + 1 + 2 \quad \text{donc on a : } x_A = \frac{2}{8} \quad \text{et} \quad p_A = \frac{2}{8} P_{\text{TOT}}$$

Définition de K_p

Soit l'équilibre : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

où : A, B, C, D sont des gaz

$$\text{La constante d'équilibre aux pressions partielles est :} \quad K_p = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

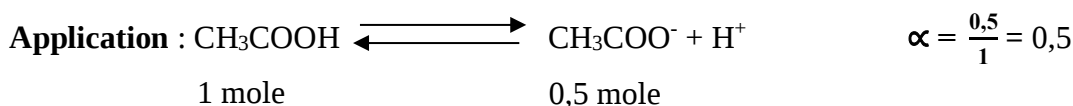
K_p est une constante définie à une température donnée. K_p n'a pas d'unité

$$\text{Exemple :} \quad 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \quad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}$$

II. 2. 4. Coefficient de dissociation

Est le rapport du nombre de mole dissociée sur le nombre de mole à l'état initial. On le note α . Par définition : $0 \leq \alpha \leq 1$, si $\alpha = 1$, alors c'est une réaction totale.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole dissociée}}{\text{nombre de mole à l'état initial}}$$



II. 3. Equilibre hétérogène

On appelle équilibre hétérogène tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique faisant intervenir au moins deux phases homogènes.

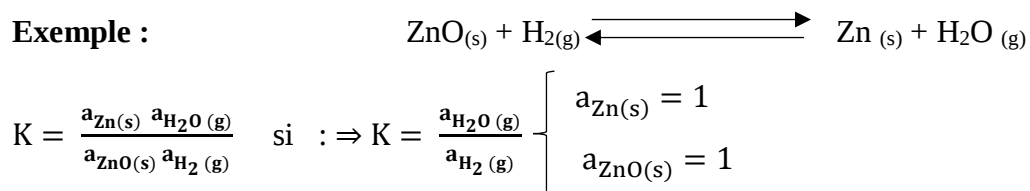
Exemple : Le mélange carbone graphite + bioxyde de carbone gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant :

$$\text{C}_{(\text{graphite})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(\text{g})}$$

II. 3. 1. Constantes thermodynamiques d'équilibre

Dans ces réactions on ne considère que l'activité d'un solide pur ou d'un liquide pur est égal à l'unité.

Exemple :



II. 3. 2. Lois de déplacement d'un équilibre chimique

a) Influence de la température (loi de Van'tHoff)

Notion d'enthalpie

Au cours d'une réaction chimique, il peut y avoir des transferts de chaleurs donc une variation d'enthalpie.

- Pour une réaction exothermique, le système perd de la chaleur à P constante ($Q_p = \Delta H < 0$).
- Pour une réaction endothermique, le système gagne de la chaleur ($Q_p = \Delta H > 0$).
- Pour une réaction athermique, pas de variation de T dans le système ($Q_p = \Delta H = 0$)

Loi de Van'tHoff

Si on augmente la T, le système évolue dans le sens de la réaction endothermique et réciproquement.

b) Influence des concentrations molaires

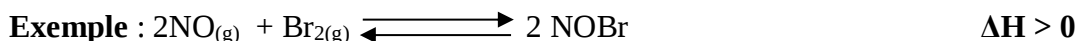
Si on augmente la [] molaire d'un des constituants, l'équilibre se déplace dans le sens de la disparition de cet élément.

c) Influence de la pression totale

* Si on n'a pas un changement du nombre de moles gazeuses, une augmentation ou diminution de la pression totale est sans effet.

* Une augmentation de P_{totale} : favorise la réaction qui se déplace du nombre de moles de gaz décroissant (plus élevé au plus bas).

* Une diminution de P_{totale} : favorise la réaction qui se déplace du nombre de moles de gaz croissant (plus bas au plus élevé).

**a) Changement de température**

Si on augmente la T, le système évolue dans le sens direct ($\Delta H > 0$). Si on diminue la T, le système évolue dans le sens indirect ($\Delta H < 0$).

b) Changement de la []

* Si la [NO] augmente l'équilibre se déplace vers le sens direct et si on diminue cette [] l'équilibre se déplace vers le sens indirect.

II. 3. 3. Calcul de la variance

La variance (ou degré de liberté d'un système) est le nombre de facteurs indépendants. Elle est déterminée par la relation de Gibbs

$$v = n - r - \emptyset + 2$$

Avec : n et $\emptyset$ sont respectivement le nombre de constituants et le nombre de phase

r : le nombre de relation qui lie les constituants

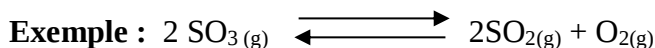
2 : le nombre de facteurs physiques qui interviennent dans l'équilibre (**T, P**)

Remarque

* Tout les gaz= 1 phase ; chaque solide= 1 phase ; chaque liquide= 1 phase

* Dans le cas où la phase gazeuse n'intervient pas, le paramètre pression n'intervient pas puisque les solides et les liquides sont réputés incompressibles.

$$v = n - r - \emptyset + 1$$



Dans cet équilibre on a 1 seul phase gazeuse, 3 constituants, 1 seul relation, donc

$$v = 3 - 1 - 1 + 2 = 3 \quad (\text{Système général trivariant}).$$

CHAPITRE III

LES CORPS PURS

III. 1. Quelques Définitions

Corps pur

Un corps pur est une substance (solide, liquide ou gaz) qui n'est constituée que d'une seule sorte de molécule. Exemples : L'eau distillée, le dioxygène.

Gaz parfait

On appelle gaz parfait un gaz constitué des particules qui n'occupent pas d'espace (volume nul), sans forces d'interaction intermoléculaire à l'exception les interactions qui ont lieu lors des chocs entre ces molécules. Un gaz est considéré parfait si son état est considéré loin des domaines de transformations de phase.

Gaz réel

Un gaz réel, en physique, qualifie un gaz qui se trouve dans une condition qui n'est plus décrite de façon satisfaisante par le modèle du gaz parfait. La différence entre un gaz réels et un gaz parfaits est l'attraction intermoléculaire et le volume des molécules de gaz.

III. 2. Le corps pur sous une phase

III. 2. 1. Le gaz parfait

Loi de gaz parfait : $PV = n R T$

III. 2. 1. 1. Principe zéro de la thermodynamique

Deux systèmes thermodynamiques en équilibre avec un troisième sont en équilibre entre eux. Leur propriété commune est la température. Cela veut dire que pour qu'il ait transfert d'énergie, il faut une différence de température.

III. 2. 1. 2. Premier principe de la thermodynamique

Un principe ne se démontre pas. Il est vérifié par l'expérience.

A tout système est associée une fonction d'état U appelée énergie interne. Au cours d'une transformation d'un état i à un état f , la variation d'énergie interne est

$$\Delta U = W + Q$$

Pour une transformation élémentaire (dans laquelle les états i et f très proches) $dU = \delta W + \delta Q$

C'est le principe de conservation de l'énergie. Si le contenu d'énergie ΔU , d'un système augmente, il faut que cette énergie soit puisée dans le milieu extérieur.

✓ Pour un système isolé

Il n'y a pas d'échange d'énergie (ni W , ni Q) avec le milieu extérieur donc $\delta W + \delta Q = 0$ donc $dU = 0$. L'énergie interne d'un système isolé se conserve ($\Delta U = 0$ donc $U = \text{cte}$).

✓ **Pour un système fermé**

En thermodynamique, un système fermé peut échanger de la chaleur et du travail, mais pas de la matière, avec ses environnements. En revanche un système isolé ne peut pas échanger de chaleur, de travail ou de la matière avec son environnement donc

$$\sum (Q_i + W_i) = 0 \Rightarrow \sum Q_i = - \sum W_i$$

✓ **Pour un système ouvert**

Est un système qui peut échanger de la chaleur, du travail et de la matière.

$$dU = \delta W + \delta Q + dU_{\text{matière}}$$

III. 2. 1. 3. Principe de l'état initial et de l'état final

U est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non de chemin suivie. Cette propriété est connue sous le nom de «principe de l'état initial et de l'état final».

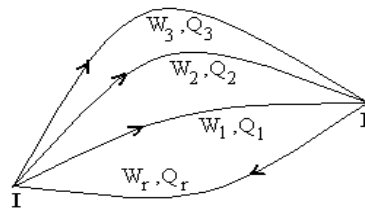


Figure. III.1 : Principe de l'état initial et de l'état final

(<http://pascal.e.vincent.bourges.pagesperso-orange.fr/coursthermo/chap3.htm>)

ΔU ne dépend que des états initial et final et dU est une différentielle exacte, c.a.d. qu'on peut évaluer $\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i$ en connaissant seulement les limites d'intégration.

Par contre, δW et δQ sont des différentielles inexactes.

$\delta W = -P_{\text{ext.}} dV$ donc $W = - \int_i^f P dV$ ne peut pas être calculé en connaissant seulement les limites d'intégration, car l'intégrale dépend de la loi de variation de P avec V .

Si l'énergie interne $U(x, y, z, \dots)$ est exprimée en fonction des variables $x, y, z, \dots$ définissant l'état du système, on peut écrire dU sous la forme d'une différentielle totale exacte

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{y, z} dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y} \right)_{x, z} dy + \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)_{x, y} dz \dots$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)$ = contribution apportée à la variation dU quand x varie.

Convention de signe

$\Delta U > 0$: Le système reçoit de l'énergie.

$\Delta U < 0$: Le système cède de l'énergie.

III. 2. 1. 4. Application du 1^{er} principe

a) Transformation à volume constant : volume des produits = volume des réactifs

C'est une transformation isochore

D'après le 1^{er} principe : $dU = \delta W + \delta Q_V = -P_{\text{ext.}} dV + \delta Q_V$

Si $V = \text{cte}$, $dV = 0$ et $dU = \delta Q_V \Rightarrow \Delta U = Q_V$

La variation d'énergie interne d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = \text{capacité calorifique molaire à } V \text{ ct, en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

à $V \text{ ct.}$ $dU = C_V \cdot dT$ et $\Delta U = \int C_V \cdot dT$

Si C_V est indépendant de T sur l'intervalle ΔT alors

$$\Delta U = Q_V = C_V \Delta T$$

Convention de signe

$Q_V > 0$: réaction endothermique.

$Q_V < 0$: réaction exothermique.

$Q_V = 0$: réaction athermique.

b) transformation à pression constant

C'est une transformation isobare. La chaleur échangée à pression constante est Q_p

* Enthalpie

Une autre fonction d'état est définie par l'enthalpie : $H = U + P V$

$P = \text{Pression du système} = P_{\text{int}}$

U est une fonction d'état ; P , V sont des variables d'état; H est une fonction d'état.

$$dH = dU + d(PV) = \delta W + \delta Q + P_{\text{int.}} dV + V dP_{\text{int}} = -P_{\text{ext.}} dV + \delta Q + P_{\text{int.}} dV + V dP_{\text{int}}$$

Pour un système à $P \text{ cte}$ ($dP = 0$) et en équilibre mécanique avec le milieu extérieur ($P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$)

$$dH = \delta Q_p \quad \text{et} \quad \Delta H = Q_p$$

La variation d'enthalpie d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante. Q_p ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

III. 2. 1. 5. Thermochimie

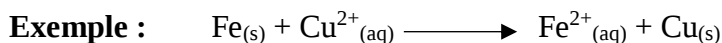
La thermochimie est la partie de la chimie qui étudie les phénomènes thermiques accompagnant les réactions chimiques. Certaines réactions peuvent dégager de la chaleur, on dit qu'elles sont exothermiques. En revanche, celles qui en absorbent, sont endothermiques.

A) Chaleur d'une réaction

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (P V) \quad \text{donc} \quad Q_p = Q_v + \Delta (P V)$$

- Si les produits et les réactifs sont dans un état liquide ou solide on a $\Delta V \approx 0$ donc

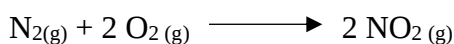
$$\Delta H = \Delta U$$



- Si les produits et les réactifs sont dans un état gazeux et $T = \text{cte}$

on a : $\Delta (PV) = \Delta (n R T) = R T \Delta n$

Donc : $\Delta H = \Delta U + R T \Delta n$ ou $Q_p = Q_v + R T \Delta n$

Exemple

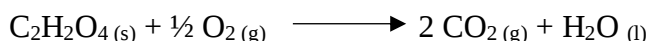
$$\Delta n = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}} = 2 - 2 - 1 = -1 \quad \Delta H = \Delta U - R T$$



$$\Delta n = \sum n_{\text{produits}} - \sum n_{\text{réactifs}} = 2 - 2 = 0 \quad \Delta H = \Delta U$$

B) Loi de HESS (Détermination de l'enthalpie d'une réaction)

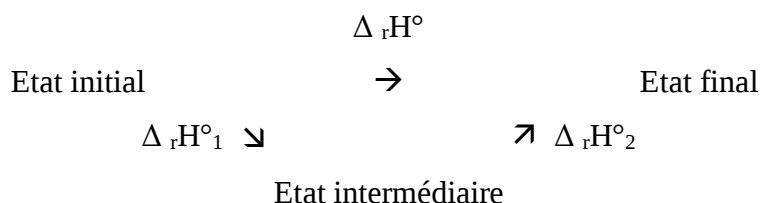
L'enthalpie est une fonction d'état et donc sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial, au cours d'une transformation. L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.



L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps simple est nulle $\Rightarrow \Delta h_f^\circ (\text{O}_{2,g}) = 0$

$$\Delta H_r^\circ = 2 \Delta h_f^\circ \text{CO}_{2(g)} + \Delta h_f^\circ \text{H}_2\text{O}_{(l)} - \Delta h_f^\circ \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{4(s)}$$

Si on a des transformations intermédiaires l'enthalpie de la réaction est égale à la somme des enthalpies des réactions intermédiaires.



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r1}^\circ + \Delta H_{r2}^\circ$$

III. 2. 1. 6. Deuxième principe de la thermodynamique

Enoncé 1 : Un système isolé qui a évolué ne peut plus revenir à son état initial.

Exemple : un corps chaud + un corps froid nous donne deux corps à la même température.

*** La fonction entropie**

C'est une fonction d'état qui caractérise le degré d'organisation d'un système.

- Le rapport $\frac{Q}{T}$ (où Q est la quantité de chaleur échangée par un système à la température T) correspond, en thermodynamique, à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie (S) dont l'unité est le joule par kelvin (J / K)

$$Q = T \times S \quad \text{donc} \quad \delta Q = T ds \Rightarrow ds = \frac{\delta Q}{T}$$

Enoncé 2 : Selon le deuxième principe de la thermodynamique, l'entropie d'un système isolé ne peut pas diminuer. Elle augmente lors d'une transformation irréversible ou elle reste constante si la transformation est réversible donc la création de l'entropie ($\delta_i S$) n'est jamais négative.

- Elle est positif ($\delta_i S > 0$) si la transformation est irréversible.

- Elle est nul ($\delta_i S = 0$) si la transformation est réversible.

$$ds = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$: Entropie échangé du système avec l'extérieur et $\delta_i S$: Entropie créée par système.

Exemples**- Fusion de la Glace**

$$\text{L'entropie à la fusion : } \Delta S = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{6019.2}{273} = 22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- Vaporisation de l'eau

$$\text{L'entropie à la vaporisation : } \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{107.4}{373} = 0.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- Variation d'entropie d'un composé sans changement d'état

1 mole de CO avec : $T_1 = 100 \text{ K}$, $T_2 = 200 \text{ K}$, $C_p = 29.26 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{Cte}$.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rever}}}{T} \quad \text{donc} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_p dt}{T} \text{ parce que } n = 1 \text{ on a } \Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = 29.26 \ln \frac{200}{100} = 20.28 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

III. 2. 1. 7. Evaluation des entropies absolues**A) Troisième principe de la thermodynamique**

Le troisième principe de la thermodynamique, appelé aussi principe de Nernst, énonce que : L'entropie d'un cristal parfait à zéro absolue (0 K) est nulle.

$$\Delta S = \int_{T=0}^T ds = S_T - S_0 \quad \text{comme } S_0 = 0 \quad \text{donc} \quad \Delta S = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rever}}}{T} \quad \text{donc} \quad S_T = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rever}}}{T}$$

B) Calcul d'entropie

Tableau. III.1 : Tableau récapitulatif de Calcul d'entropie

Transformation	ΔU	ΔH	ΔS
Isotherme (T = cte)	$du = \delta Q + \delta W$ $\Delta U = 0$	$dH = 0$ $\Delta H = 0$	$ds = \frac{\delta Q}{T} = P \frac{dV}{T} = n R \frac{dV}{V}$ $\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$
Isochore (V = cte)	$dU = n C_V dT$ $\Delta U = n C_V (T_2 - T_1)$	$dH = n C_P dT$ $\Delta H = n C_P (T_2 - T_1)$	$ds = \frac{\delta Q}{T} = n C_V \frac{dT}{T}$ $\Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
Isobare (P = cte)	$dU = n C_V dT$ $\Delta U = n C_V (T_2 - T_1)$	$dH = n C_P dT$ $\Delta H = n C_P (T_2 - T_1)$	$ds = \frac{\delta Q}{T} = n C_P \frac{dT}{T}$ $\Delta S = n C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$
Adiabatique $P V^\gamma = \text{cte}$ $T V^{\gamma-1} = \text{cte}$ $P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T = \text{cte}$	$dU = n C_V dT$ $\Delta U = n C_V (T_2 - T_1)$	$dH = n C_P dT$ $\Delta H = n C_P (T_2 - T_1)$	$\delta Q = 0$ et $ds = \frac{\delta Q}{T} = 0$ $\Delta S = 0$ donc $S = \text{cte}$

C) Détermination d'entropie lors réaction chimique

La loi de HESS est généralisable de façon évidente à n'importe quelle fonction d'état Y

$$\Delta Y = \sum Y^0_{(\text{produit})} - \sum Y^0_{(\text{réactifs})}$$

Donc
$$\Delta S = \sum S^0_{(\text{produit})} - \sum S^0_{(\text{réactifs})}$$



D) Enthalpies libre

La fonction enthalpie libre G (énergie de Gibbs) est appliquée dans une transformation réversible à p et T constantes

$$dG = dH - Tds \quad \text{donc} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- $\Delta G < 0$: la réaction peut se produire spontanément
- $\Delta G > 0$: la réaction ne peut pas se produire spontanément
- $\Delta G = 0$: le système est dans un état d'équilibre, il n'a pas tendance à évoluer

Enthalpie libre de formation

Est la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'un corps à partir des corps simples

$$\Delta G_{(\text{réaction})} = \sum \Delta G_{(\text{produits})} - \sum \Delta G_{(\text{réactifs})}$$

III. 2. 2. Le gaz réel

* L'expérience montre qu'aucun gaz réel n'obéi, aux pressions usuelles, les lois de Mariotte ($PV = \text{cte}$ pour un isotherme) et de Joule.

* L'équation $P V = n R T$ n'est pas toujours vérifiée pour les gaz réels, en particulier on attribue un terme correctif pour trouver $P V = Z n \cdot R T$ ($Z = 1$ pour un gaz parfait).

Avec Z est le coefficient de compressibilité du gaz

* La loi des gaz parfaits ne permet ni de comprendre ni d'interpréter le comportement des gaz à mesure que la pression croît.

III. 2. 2. 1. Notion de la fugacité

Enthalpie libre

Pour les gaz parfaits, la variation d'enthalpie libre (ΔG), à température constante et pour un système fermé, ne dépend que de la pression.

$$\Delta G = \int_{P_0}^P V dp = n R T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

et la variation de potentiel chimique pour un gaz parfait est

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Dans le cas d'un gaz parfait, la variation de potentiel chimique est donc directement proportionnelle au logarithme de la pression. Dans la pratique, tous les gaz ne suivent pas cette loi, surtout aux fortes pressions. On introduit alors la notion de la fugacité.

On peut alors généraliser la relation entre le potentiel chimique et la pression pour tous les gaz.

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{f_0} \right)$$

En thermodynamique, la fugacité d'un constituant formule l'écart entre les propriétés de ce constituant pur ou dans un mélange réel et les propriétés de ce même constituant à l'état de gaz parfait pur. La notion de fugacité est applicable aux phases gaz, liquide, solide. La fugacité d'un gaz parfait pur est égale à sa pression.

L'objectif de la fugacité est de décrire la thermodynamique des gaz réels par rapport au cas idéal

Cette relation a été généralisée pour tous les composés, par définition l'activité $a = \frac{f}{f_0}$, on peut écrire

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln a$$

$$\text{avec } a = \gamma x_i$$

a = activité,

γ = coefficient d'activité,

x_i = fraction molaire

Si on applique la relation (1) pour les gaz réels on a

$$\Delta \mu = \Delta G = \int_{p_0}^P V dp = RT \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) \Rightarrow \Delta G = \int_{p_0}^P V_{\text{réel}} dp = RT \int_{p_0}^P d(\ln f)$$

Avec $V_{\text{réel}}$ est le volume tiré de l'équation d'état donnée de gaz réel

III. 2. 2. 2. Coefficient de fugacité

Pour un gaz parfait le potentiel chimique s'écrit

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Dans le cas d'un gaz réel il existe des interactions entre les molécules qui influent sur le potentiel chimique. Pour en tenir compte ces interaction on ajoute un terme correcteur la relation de potentiel chimique devient

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + RT \ln (\gamma_i)$$

Où γ_i est appelé coefficient de fugacité, ce qui donne

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{P_0} \right) \quad (2)$$

Avec $f = \gamma_i \cdot p$ qui est appelé fugacité du gaz. Pour un corps pur, nous avons défini le coefficient de fugacité comme le quotient de la fugacité à la pression.

D'après l'équation (2) on peut dire que f est la pression qu'aurait le gaz au même potentiel chimique s'il était parfait.

Dans le cas d'un gaz parfait on a

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) \Rightarrow \frac{f}{p} = \frac{f_0}{P_0} \Rightarrow \gamma_i = \frac{f}{p} = \frac{f_0}{P_0} = \text{constant}$$

Remarque

- Pour un gaz idéal on a $\gamma_i = 1$ (Le gaz parfait correspond au cas idéal dans lequel les molécules n'ont aucune interaction entre elles hormis des chocs élastiques).

Dans le cas un constituant d'un mélange nous remplaçons la pression par la pression partielle du constituant (produit de la pression par la fraction molaire du constituant). Le

coefficient de fugacité d'un constituant d'un mélange s'écrit :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i P}$$

La notion de pression partielle n'est utilisée que pour les gaz, en revanche, cette définition du coefficient de fugacité est valable pour les phases gaz et liquides.

III. 2. 2. 3. Signification physique de coefficient de fugacité

Ce coefficient mesure l'écart à l'idéalité. Plus γ_i est proche de 1, plus le gaz tend vers un comportement de gaz parfait (ce qui est d'ailleurs le cas de tout gaz réel quand sa pression tend vers 0).

Un gaz quelconque tend vers l'état parfait quand sa pression tend vers zéro $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$
 L'état standard pour l'état gazeux est l'état de gaz parfait, état légèrement différent de l'état réel à la pression $p = 1 \text{ atm}$ et $f = 1 \text{ atm}$.

III. 2. 2. 4. Loi d'action de masse

Soit la réaction : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons z C + \delta D$

Où $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sont des entiers, A et B sont des réactifs, C et D sont des produits

On définit $K = \frac{a_C^z a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$

K est la constante thermodynamique à l'équilibre

Dans cette relation, a_A est l'activité du réactif A,...

Pour un gaz, $a = \gamma P_i$

où :

- a est l'activité ou encore appelé la fugacité,
- P_i est la pression partielle
- γ est le coefficient d'activité

$$K = \frac{f_C^z f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} = \frac{(\gamma P_C)^z (\gamma P_D)^\delta}{(\gamma P_A)^\alpha (\gamma P_B)^\beta} = K_p \frac{\gamma^z \gamma^\delta}{\gamma^\alpha \gamma^\beta}$$

Si les coefficients d'activités $\gamma_i = 1$, on trouve les relations usuelles du gaz parfait.

III. 2. 3. Traitement de quelques équations d'états

III. 2. 3. 1. Facteur de compressibilité

On appelle facteur de compressibilité d'un gaz à une température T la grandeur

$$Z = \left(\frac{PV}{RT} \right)_T$$

Ce facteur joue le même rôle que le coefficient de fugacité γ_i où les deux mesurent l'écart entre un gaz parfait et un gaz réel.

- Pour un gaz parfait $Z = 1$ ($\gamma_i = 1$) quelle que soit la température considérée.

III. 2. 3. 2. Equation de van der Waals

La pression exercée par un gaz réel est inférieure à celle exercée par un gaz parfait. Dans l'hypothèse de van der Waals, cet écart est proportionnel au carré du nombre de molécules par unité de masse soit

$$P_{GP} = P_{GR} + \frac{a}{V^2}$$

Deux corrections à la loi des gaz parfaits ont été proposées par van der Waals pour expliquer le comportement des gaz réels

1 - Les molécules de gaz occupent un volume certes petit, mais pas totalement négligeable devant le volume total, surtout à forte pression ou faible température.

2 - Les molécules ne sont pas des billes rigides qui se cognent de façon parfaitement élastique : elles sont soumises à leurs interactions mutuelles.

- La première correction consiste donc à retirer au volume V de la loi des Gaz Parfaits un volume non disponible, appelé covolume, qui est lié au volume des molécules elles-mêmes et à leur nombre. Le volume à prendre en compte est : $V - n b$

b étant le volume à exclure pour 1 mole.

- La deuxième correction est un peu plus délicate à formuler. L'effet des attractions mutuelles entre molécules est de réduire les degrés de liberté de déplacement d'une molécule au voisinage d'une autre, ce qui amène à une compression supplémentaire.

On montre que cette compression supplémentaire est proportionnelle au carré de la concentration c du gaz. Ceci se comprend car les interactions sont d'autant plus efficaces que le gaz est concentré ; l'exposant 2 provient du fait qu'il faut deux molécules pour avoir une interaction. La pression à prendre en compte est alors : $P + a c^2$

On a donc en résumé : au lieu de $PV = n R T$ on a : $(P + a c^2) (V - n b)$

Ou bien :

$$\left(\frac{P + a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

Cette équation, dite équation d'état de van der Waals

a et b sont des constantes positives caractéristiques pour chaque gaz réel

- Si a et b tend vers zéro on trouve la loi de Mariotte ($PV = c^te$ pour un isotherme).

III. 2. 3. 3. Equation de Viriel

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \dots \right)$$

Les coefficients $A, B, C, D, \dots$ sont connus sous le nom du 1^{er}, du 2^{ème}, du 3^{ème}, ... coefficient du viriel. Ces coefficients sont de plus en plus petits au fur et à mesure que l'on passe de A , à B , puis à $C, \dots$

III. 3. Le corps pur sous plusieurs phases

III. 3. 1. Les états de la matière

Il existe quatre états physiques principaux dans lesquels on peut trouver la matière

a) Dans l'état solide : Les molécules sont ordonnées, très rapprochées et liées. La phase solide est une phase condensée donc incompressible et ordonnée à grande distance (donc indéformable).

b) Dans l'état liquide : Les molécules sont globalement désordonnées (d'où une perte de la dureté) mais un ordre local (qui engendre la viscosité), rapprochées et peu liées. Les liaisons intermoléculaires ne sont pas permanentes mais restent fortes. La phase liquide est une phase condensée (donc incompressible) et ordonnée courte distance (donc déformable).

c) Dans l'état gazeux : Les molécules sont désordonnées, espacées et très agitées il n'y a quasiment pas de liaisons intermoléculaires. La phase gazeuse est une phase compressible et désordonnée donc facilement déformable.

d) Le plasma : correspond à un gaz de température suffisamment élevée pour qu'au moins une partie de ses composants soit ionisée.

Il existe d'autres états physiques particuliers comme les solides amorphes (verres, caoutchouc) qui se comportent comme des liquides de viscosité très élevée, les cristaux liquides qui se comportent comme des liquides structurés.

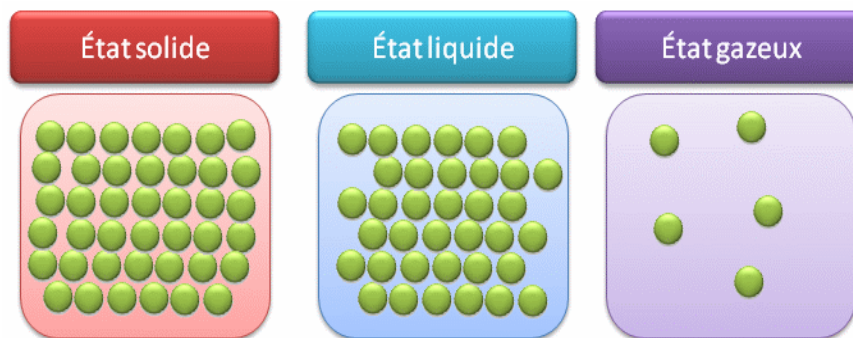


Figure. III.2 : Disposition des molécules selon les 3 états de l'eau

(<http://www.lessciences.net/lessciences/4.matiere.1.htm>)

III. 3. 2. Changement d'état d'un corps pur

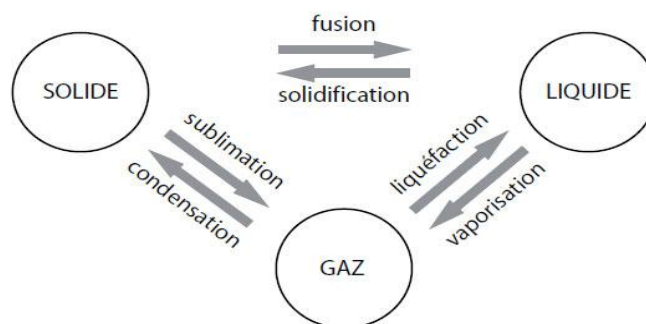


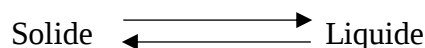
Figure. III.3 : Principaux changement d'état de la matière

(<https://illustrscience.fr/les-etats-de-la-matiere-explications/>).

III. 3. 3. Enthalpies et entropies de transition de phase

III. 3. 3. 1. Enthalpie de transition de phase

Soit l'équilibre :



On définit l_f la chaleur latente massique de fusion à la température T du changement d'état (T_{fusion}). l_{fus} est appelé également enthalpie massique de fusion notée $h_{S \rightarrow L}(T)$.

$$l_{\text{fus}}(T) = h_{S \rightarrow L}(T) = h_L(T) - h_S(T) = \Delta h_{\text{fusion}}$$

Remarques

La chaleur latente massique est notée toujours e minuscule (l) parce que pour les notations habituelles de thermodynamique les grandeurs massiques sont notées en minuscules.

Si on applique cette relation aux équilibres de vaporisation et sublimation on trouve

$$l_{\text{vap}}(T) = h_{L \rightarrow V}(T) = h_V(T) - h_L(T) = \Delta h_{\text{vaporisation}}$$

$$l_{\text{sub}}(T) = h_{S \rightarrow V}(T) = h_V(T) - h_S(T) = \Delta h_{\text{sublimation}}$$

l_{vap} et l_{sub} sont respectivement la chaleur latente massique de vaporisation et de sublimation.

III. 3. 3. 2. Entropie de transition de phase

Soit l'équilibre : Solide $\rightleftharpoons$ Liquide

On définit $s_{S \rightarrow L}(T)$ l'entropie massique de fusion à la température T du changement d'état.

$$s_{S \rightarrow L}(T) = s_L(T) - s_S(T) = \Delta s_{\text{fusion}} = \frac{l_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$$

On a de même : $s_{L \rightarrow V}(T) = s_V(T) - s_L(T) = \Delta s_{\text{vaporisation}} = \frac{l_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}$

$$s_{S \rightarrow V}(T) = s_V(T) - s_S(T) = \Delta s_{\text{sublimation}} = \frac{l_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}}}$$

$s_{L \rightarrow V}(T)$ et $s_{S \rightarrow V}(T)$ sont respectivement l'entropie massique de vaporisation et de sublimation

III. 4. Lois générales d'équilibre

III. 4. 1. Diagramme de phase

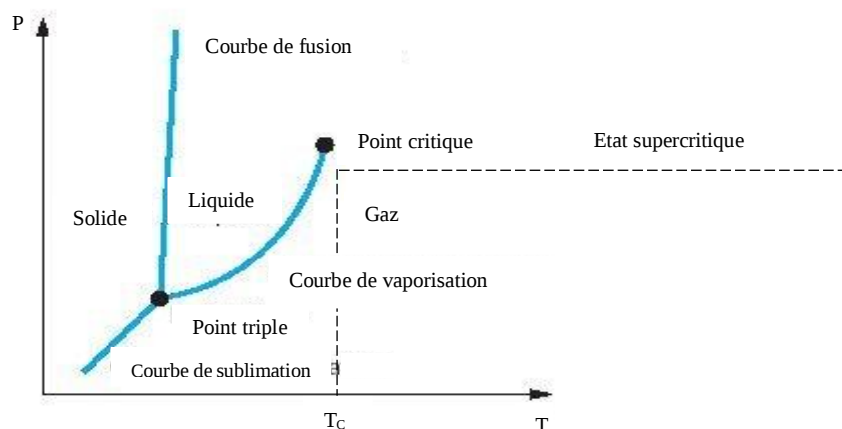


Figure. III.4 : Diagramme d'équilibre entre les 3 phases d'un corps pur ou diagramme de phases

(https://www.researchgate.net/figure/Diagramme-de-phase-du-CO2-Un-fluide-supercritique-correspond-a-un-fluide-ayant-des_fig25_283209901)

Pour chaque élément, on obtient un diagramme de phases similaire, sur ce diagramme on observe deux points où l'élément est disponible dans deux états simultanément qui sont le point critique et le point triple. Ces points sont propres à l'élément.

Point triplé

Le terme de point triple désigne, en thermodynamique est le point de rencontre des 3 courbes du diagramme de phase pour lequel les phases (liquide, solide et gazeux) coexistent en équilibre. Il existe un seul et unique point triple par corps pur, au point triple, pression et température sont fixes. Le point triple est différent du point critique.

Au niveau de point triple les trois potentiels chimiques sont égaux.

$$\mu_s(t, p) = \mu_l(t, p) = \mu_g(t, p)$$

Si on a deux phases en équilibre on trouve : $\mu_\alpha(t, p) = \mu_\beta(t, p)$

Au point triple la variance vaut 0 ($\phi = 3$) et $l_{\text{sub}}(T_{\text{tr}}) = l_{\text{fus}}(T_{\text{tr}}) = l_{\text{vap}}(T_{\text{tr}})$

Point critique

Le point critique d'un corps pur est le point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz. Au-dessus du point critique, les 2 phases liquides et gaz ne peuvent plus être distinguées. C'est l'état du fluide supercritique (On parle de fluide supercritique lorsqu'un fluide est chauffé à une forte température « au-delà de sa température critique » et lorsqu'il est comprimé à une forte pression « au-dessus de sa pression critique ». Au-dessus de T_C , une augmentation de P ne permet pas de retrouver l'état liquide. Au point critique la variance vaut 1 ($\phi = 2$).

Dans le cas d'ébullition d'un liquide on distingue deux parties l'une liquide et l'autre gazeuse. Vu la différence des densités des deux liquides, le liquide reste en bas et le gaz reste en haut. Au-dessus du point critique les densités du liquide et du gaz étant égales, aucune distinction entre les deux n'est possible : on obtient une sorte de bouillie de gaz/liquide qui n'est ni l'un ni l'autre : on l'appelle fluide supercritique, Au-dessus de T_C , une augmentation de P ne permet pas de retrouver l'état liquide.

III. 4. 2. Lois de Clapeyron

L'équation de Clapeyron permet de calculer la chaleur latente (l) de changement de phase d'un corps pur en fonction des volumes molaires du corps dans les deux phases à l'équilibre considérées. En générale, il s'agit d'un équilibre gaz-liquide ou gaz-solide et l'on obtient alors comme loi de variation de la pression P du gaz en fonction de la température T .

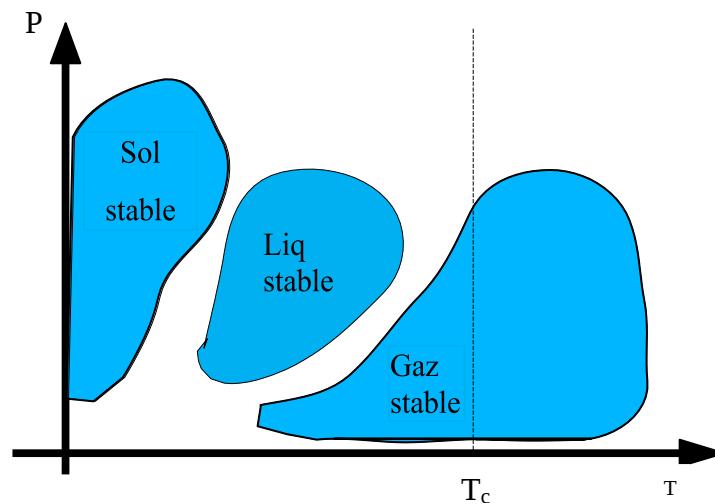


Figure. III.5 : Régions (P, T) où les phases solide liquide et gaz sont stables.

(<https://www.chemphys.fr/mpb/teach/corpspur/corpspur.pdf>)

Remarque

- La phase la plus stable est celle qui possède le potentiel chimique (μ_i) le plus bas.
- A une basse température et pression élevée la phase solide est stable.

Aux limites des régions, 2 phases coexistent en équilibre : $\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$

Si T et P varient de manière infinitésimale : $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

$d\mu = V_m dP - S_m dT$ pour chaque phase.

$$V_{\alpha m} dP - S_{\alpha m} dT = V_{\beta m} dP - S_{\beta m} dT$$

$V_{\alpha m}, V_{\beta m}$ = volumes molaires et $S_{\alpha m}, S_{\beta m}$ = entropies molaires des phases

$$(V_{\alpha m} - V_{\beta m}) dP = (S_{\alpha m} - S_{\beta m}) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad \text{équation de Clapeyron}$$

III. 5. Règle des phases

III. 5. 1. Changement d'état solide-liquide

Enthalpie molaire de fusion : $\Delta H_{\text{fus},m}$ à T_f

Entropie molaire de fusion : $\Delta S_{\text{fus},m} = \frac{\Delta H_{\text{fus},m}}{T_f}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus},m}}{T_f \Delta V_{\text{fus},m}} \quad \text{équation de Clapeyron}$$

$\Delta V_{\text{fus},m}$ = variation de volume à la fusion

$\Delta H_{\text{fus}} > 0$ et ΔV généralement > 0 mais petit, donc la pente $\frac{dP}{dT} > 0$ et grande

Soit $\Delta H_{\text{fus},m}$ et $\Delta V_{\text{fus},m}$ indépendants de T et P.

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \left(\frac{\Delta H_{\text{fus},m}}{\Delta V_{\text{fus},m}} \right) \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{1}{T} \right) dT$$

Équation approchée du diagramme de changement de phase solide – liquide

$$P_2 = P_1 + \left(\frac{\Delta H_{\text{fus},m}}{\Delta V_{\text{fus},m}} \right) \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

si T_2 proche de T_1 alors : $\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(1 + \frac{(T_2 - T_1)}{T_1} \right) = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$

Car $\ln(1+x) \simeq x$, si x est petit, donc : $P_2 = P_1 + \left(\frac{\Delta H_{\text{fus},m}}{T_1 \Delta V_{\text{fus},m}} \right) (T_2 - T_1)$

III. 5. 2. Changement d'état liquide-vapeur

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{T \Delta V_{\text{vap},m}}$$

$\Delta H_{\text{vap},m}$ = enthalpie molaire de vaporisation.

$\Delta V_{\text{vap},m} > 0$ et grand. $\Rightarrow \frac{dP}{dT}$ toujours > 0 mais $<< \frac{dP}{dT}$ (sol-liq).

$\Delta V_{\text{vap},m} = V_m(g) - V_m(l) \simeq V_m(g)$,

Si le gaz est parfait : $V_m(g) = \frac{RT}{P}$ donc, si $P \uparrow$ $\Delta V_{\text{vap},m} \downarrow$ et $dP/dT \uparrow$

donc la pente de la courbe d'équilibre $\uparrow$ avec P . Elle est incurvée.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{T \Delta V_{\text{vap},m}} = \frac{\Delta H_{\text{vap},m} \cdot P}{T \cdot RT} \Rightarrow \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{RT^2}$$

On a : $\frac{1}{x} dx = d \ln(x)$

Donc : $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{RT^2}$ équation de Clausius Clapeyron

Soit $\Delta H_{\text{vap},m}$ indépendant de T

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{RT^2} dT \Rightarrow \ln P_2 - \ln P_1 = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$P = \exp \left[\ln P_1 + \left(\frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \Rightarrow P = \exp(\ln P_1) \cdot \exp \left[\left(\frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$P = P_1 \exp^{-c} \quad \text{Avec} \quad c = \left(\frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

P_1 = pression de vapeur à la température T_1 .

$\Delta H_{\text{vap},m}$ devient $\Delta H_{\text{sub},m}$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub},m}}{RT^2} \quad \text{équation de Clausius Clapeyron}$$

$$P = P_1 \exp^{-c'} \quad \text{Avec} \quad c' = \left(\frac{\Delta H_{\text{sub},m}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\Delta H_{\text{sub},m} > \Delta H_{\text{vap},m}$

donc la pente de la courbe d'équilibre de sublimation est plus grande que celle de la courbe d'équilibre de vaporisation.

III. 5. 3. Equilibre solide-liquide-vapeur

Les trois phases coexistent en équilibre pour les valeurs de P et T ou les trois potentiels chimiques sont égaux. Le point de rencontre des 3 courbes est le point triple. C'est une caractéristique du corps pur.

CHAPITRE IV

LES SOLUTIONS

IV. 1. Les solutions sous une phase

En thermodynamique, on utilise la notion de phase pour distinguer les différents états possibles d'un système.

Exemple : Si on a un mélange soluté (eau ou liquide organique) + solvant (Solution électrolytique solution non-électrolytique) on trouve une solution sous forme d'un mélange homogène, une seule phase.

IV. 1. 1. Grandeurs molaires partielles

Dans le cas d'un système à plusieurs constituants, les grandeurs extensives ne s'obtiennent pas, dans la très grande majorité des cas, par la simple addition des grandeurs des constituants pris à l'état pur dans les mêmes conditions de température et de pression. Ces grandeurs sont dites non conservatives, et pour décrire ces systèmes à plusieurs constituants, il faut introduire la notion de grandeurs molaires partielles. Deux phénomènes sont responsables de cette situation

- * La mise en solution conduit le plus souvent à une modification des interactions moléculaires.
- * La mise en solution est une opération de mélange, donc irréversible, qui conduit toujours à une production d'entropie et donc toujours à une diminution de l'enthalpie libre pour un système à température et pression constantes.

Soit un système composé de n moles d'un composé pur, le volume V de ce système est associé à un volume molaire $\bar{v}^*$ déterminé par

$$V = n\bar{v}^*$$

$\bar{v}^*$: Appelée grandeur molaire, c'est une variable ramenée à une mole de composé pur (une seule substance).

La propriété molaire partielle $\bar{z}_i$ est la contribution (par mole) amenée par un corps i à une propriété globale d'un mélange.

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Z : fonction extensive définie sur le système étudié (volume V) ou toute autre fonction d'état du système : U , H , S , G etc....

On peut définir Z à partir de 2 variables intensives (en général P et T) et de variables de composition (n_i , x_i , m_i , c_i ,) des constituants A_i du système. Soit : $Z = f(T, P, n_i, \dots)$.

Si $Z = Z(T, P, n_i, \dots)$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

A T et P constantes, la relation devient

$$dz = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

Pour un mélange binaire on a

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$$

Avec n_1 : le nombre de moles de constituant 1

n_2 : le nombre de moles de constituant 2

On écrit : $dZ_{T,P} = \bar{z}_1 dn_1 + \bar{z}_2 dn_2$

$\bar{z}_1$ et $\bar{z}_2$ sont les grandeurs molaires partielles des constituants 1 et 2 sous les mêmes conditions de P et T.

Exemple

Si on prépare une solution de n_1 mole eau + n_2 mole éthanol, le volume molaire de l'eau pure est $\bar{v}_1^*$ et celui de l'éthanol pur est $\bar{v}_2^*$

Le volume final du mélange est donné par L'additivité simple des volumes initiaux d'eau et d'alcool donne : $V_T = n_1 \bar{v}_1^* + n_2 \bar{v}_2^*$

En réalité on ne trouve pas ce volume mais on trouve un autre volume

$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2$. Le volume V s'appelle volume réel mesuré.

Avec $\bar{v}_1$ et $\bar{v}_2$ sont les volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol dans le mélange final.

IV. 1. 2. grandeurs de mélange

Mesurons le volume des corps purs et celui de mélange dans les mêmes conditions de T et P on trouve

- **Avant le mélange** : le volume des corps purs est : $\sum n_{TOT} v_i^*(T, P)$

- **Après le mélange** : on a $V = \sum n_{TOT} \bar{v}_i$

La différence est appelée volume de mélange

$$V^M = V - \sum n_{TOT} v_i^*$$

La même chose pour H, S...

Exemple

Si on mélange à 20°C 1002cm³ d'eau et 1267cm³ éthanol Au départ le volume total est 2269cm³. Après mélange on trouve 2188cm³ avec une différence de 81cm³. Dans ce cas le volume de mélange est négatif (2188 – 2269 = - 81cm³).

Les grandeurs de mélange sont des propriétés extensives. Il y correspond donc des grandeurs molaires partielles

$$\bar{v}_i^M = \bar{v}_i - v_i^*$$

$$\bar{h}_i^M = \bar{h}_i - h_i^*$$

Pour l'enthalpie libre on a

$$G^M = G - \sum n_{\text{TOT}} \mu_i^* \Rightarrow G^M = \sum n_{\text{TOT}} (\mu_i - \mu_i^*) \Rightarrow G^M = R T \sum n_{\text{TOT}} \ln \frac{f_i}{f_i^*}$$

$$G^M = R T \sum n_{\text{TOT}} \ln a_i$$

IV. 1. 3. Les solutions idéales

Les solutions idéales est un mélange de gaz parfaits. Leur molécules conservent leurs propriétés d'origine, absence d'associations et de combinaisons chimiques entre les molécules, les dimensions des molécules sont voisines, les interactions propres et mutuelles entre molécules ont une intensité identique ou voisine.

Une solution liquide est dite idéale dans un domaine de composition si la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa composition, c'est-à-dire

$$\frac{f_i^{(L, \text{id})}(T, P, x)}{f_i^{(L, R_i)}(T, P)} = \frac{x_i}{x_i^{(R_i)}}$$

Où R_i correspond à un état de référence, c'est-à-dire une composition de référence que l'on peut choisir indépendamment pour chaque constituant.

Le plus souvent, on choisit comme état de référence pour le constituant i du mélange, ce même constituant à l'état de liquide pur. On parle d'état de référence symétrique. On a alors

$$f_i^{(L, \text{id})}(T, P, x) = x_i f_i^{(L, \text{pur})}(T, P) \approx x_i P_i^{(\text{système})}(T)$$

Comme le composé de référence pur donc $x_i^{(R_i)} = 1$.

Cette relation est très analogue à la relation qui donne la fugacité d'un constituant d'un gaz parfait

$$f_i^{(v, \text{GP})}(T, P, y) \approx y_i P$$

Puisque P_{est} la fugacité qu'aurait le corps pur i à l'état de gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression.

IV. 1. 3.1. Propriétés d'une solution idéale

- * Volume molaire de mélange est nulle
- * Enthalpie molaire de mélange est nulle

- * Lors de la mise en solution, les interactions entre molécules ne changent pas.
- * Enthalpie libre molaire de mélange est < 0 .
- * Entropie molaire de mélange est > 0 .

IV. 1. 3. 2. La loi de Raoult

Cette loi s'énonce que dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide et à sa pression de vapeur à l'état pure. Elle mesure la pression de la vapeur de chaque composant en équilibre avec la solution

$$P_i = x_i P_i^*$$

Où P_i : est la pression de vapeur partielle de constituant i en phase vapeur en solution

x_i : est la fraction molaire de l'espèce i en solution

P_i^* : est la pression de vapeur de constituant pur.

- la pression de vapeur d'une espèce en solution est inférieure à sa pression de vapeur à l'état pur.
- la pression totale de la vapeur d'un mélange binaire idéal est la somme des pressions de vapeurs partielles des deux constituants.
- Au point de vue moléculaire, la loi de Raoult montre l'effet du soluté sur l'entropie de la solution (désordre). L'entropie des molécules d'un solvant pur est élevée (désordre). La pression de vapeur est la tendance du solvant et de son entourage à augmenter leur désordre. Dans le cas de présence d'un soluté l'entropie de solution est plus grande à celui de solvant, la solution a un plus grand désordre que celui du solvant pur car une molécule choisie au hasard peut être le solvant ou le soluté. Comme l'entropie de la solution est plus grande que celle du solvant pur, la solution a moins tendance à aboutir un plus grand désordre par l'évaporation du solvant ce qui explique que la pression de vapeur d'un constituant en solution est plus petite que sa pression de vapeur à son état pure.

✓ La proximité de la loi de Raoult

Quelques mélanges respectent cette loi sur une large gamme de concentrations, surtout lorsque les composants ont de structure similaire. La loi de Raoult est mieux respectée par une solution composée de molécules ayant des squelettes moléculaires comparables et assemblées par des forces intermoléculaires similaires, par exemple, un mélange de benzène et de toluène (deux hydrocarbures homologues) se comporte presque idéalement.

- Une solution hypothétique qui, pour différentes compositions allant de l'espèce A pure à l'espèce B pure, respecte la loi de Raoult, est appelée une solution idéale.

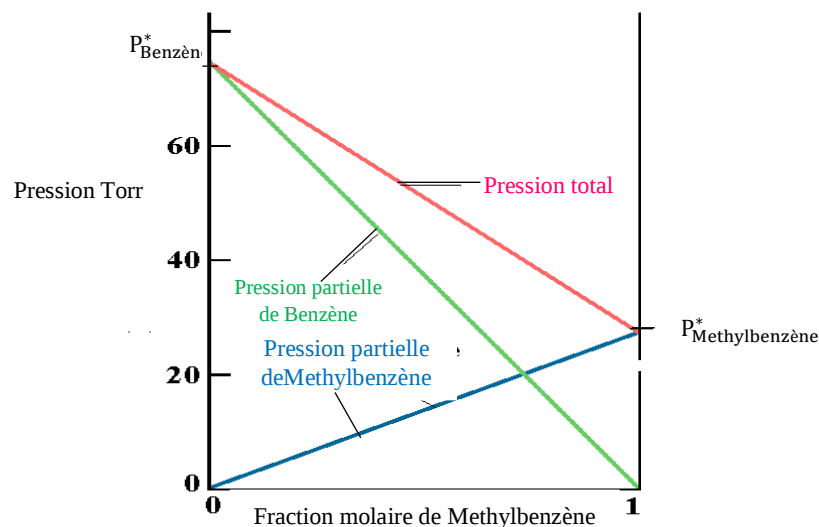


Figure. IV.1 : Exemple d'une solution idéale

(<https://www.webdepot.umontreal.ca/Usagers/iftimier/MonDepotPublic/MyWebSites/Chm1995manuel2006-Partie1.pdf>)

Dans cette figure on a $P_{\text{Benzène}} = x_{\text{Benzène}} P_{\text{Benzène}}^*$

$P_{\text{Méthylbenzène}} = x_{\text{Méthylbenzène}} P_{\text{Méthylbenzène}}^*$

$P_{\text{Total}} = x_{\text{Méthylbenzène}} P_{\text{Méthylbenzène}}^* + x_{\text{Benzène}} P_{\text{Benzène}}^*$

- Pour un mélange de substances de structure non similaire, on observe des écarts importants de la loi de Raoult exemple (mélange de CS₂ et CH₃COCH₃)

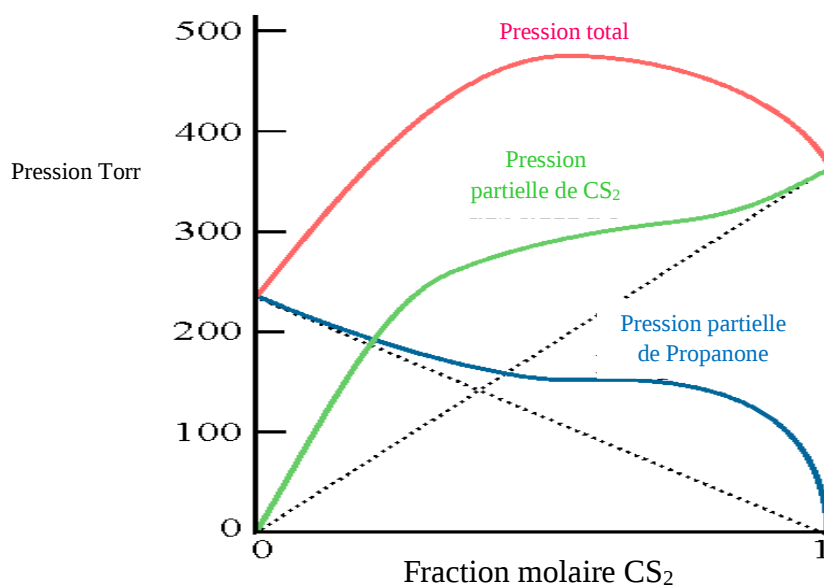


Figure. IV.2 : Solutions de molécules dissemblables

(<https://www.webdepot.umontreal.ca/Usagers/iftimier/MonDepotPublic/MyWebSites/Chm1995manuel2006-Partie1.pdf>)

Généralement, seulement les solvants des solutions très diluée (concentration du soluté proche de zéro) qui obéit à la loi de Raoult.

✓ L'importance de la loi de Raoult

Cette loi relie le potentiel chimique à la composition d'une solution.

Supposant un solvant liquide A dans un mélange est en équilibre avec sa vapeur, sa pression partielle est P_A

La condition d'équilibre liquide vapeur est : $\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$

Le potentiel chimique d'un gaz (phase vapeur) est définie par

$$\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

$$\text{À l'équilibre, on a : } \mu_{A(l)} = \mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0}$$

Appliquant la loi de Raoult on définit la pression partielle P_A par la relation : $P_A = x_A P_A^*$

Remplaçant la relation de la pression partielle dans la relation précédente

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}^0 + RT \ln \frac{x_A P_A^*}{P^0}$$

Ce qui donne :

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)} = \underbrace{\left(\mu_{A(g)}^0 + RT \ln \frac{P_A^*}{P^0} \right)}_{\text{Termes dépendant que de la température indépendants de la composition du mélange}} + RT \ln x_A$$

Termes dépendant que de la température indépendants de la composition du mélange

Considérons ce terme dépendant que de la température est $\mu_{A(l)}^0$ on trouve la relation

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^0 + RT \ln x_A$$

Où $\mu_{A(l)}^0$ est le potentiel chimique standard du liquide pur.

- plus que le potentiel chimique d'une espèce augmente plus que la fraction molaire (x_A).
- Si $x_A=1$, $\ln x_A=0$ donc $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^0$
- Puisque $x_A < 1$ donc $\ln x_A < 0$ ce qui donne $\mu_{A(l)} < \mu_{A(l)}^0$.

La loi de Raoult décrit la pression de vapeur du solvant dans une solution très diluée, mais ce n'est pas le cas pour le soluté.

IV. 1. 3. 3. La loi de Henry

Cette loi énonce à température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide

$$P_B = x_B K_B$$

Où : K_B est la constante de Henry caractéristique du soluté (atm ou torr).

- Les solutés aux faibles concentrations généralement respectent la loi de Henry ($x_B \rightarrow 0$).

Les solutions ou solutés obéissent la loi de Henry sont dites solutions diluées idéales.

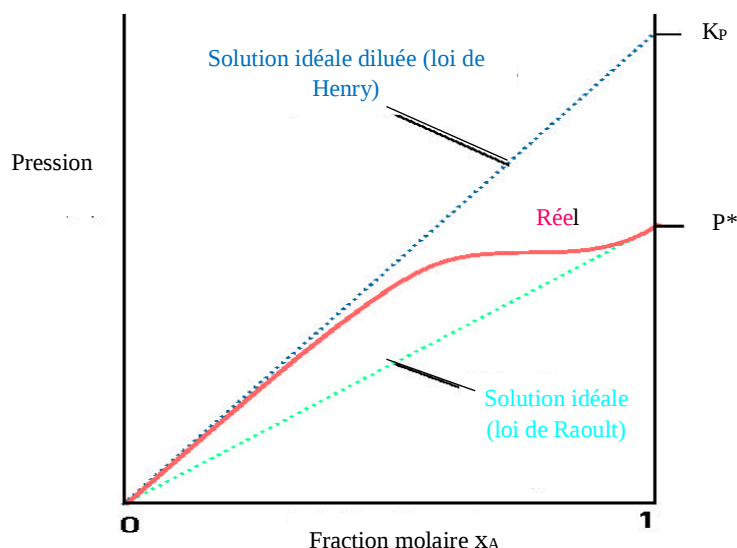


Figure. IV.3 : Diagramme montrant les régions de la courbe (P-x d'une espèce en solution) où les lois de Raoult et de Henry s'appliquent.

(<https://www.webdepot.umontreal.ca/Usagers/iftimier/MonDepotPublic/MyWebSites/Chm1995manuel2006-Partie1.pdf>)

IV. 1. 4. Les solutions réelles

IV. 1. 4. 1. Grandeurs de mélange

L'application des lois de la thermodynamique montre qu'une solution idéale se fait sans variation de volume et sans dégagement de chaleur. La variation d'entropie entraîne une variation de l'énergie libre. Ce n'est évidemment pas le cas d'une solution réelle dans laquelle les interactions entre les molécules de solvant et les molécules de soluté sont importantes.

En solution réelle les interactions A-A, A-B et B-B sont toutes différentes. Il va donc non seulement y avoir un changement d'enthalpie lors du mélange par échange de chaleur, mais aussi une contribution additionnelle d'entropie (en plus de l'entropie de mélange idéale) provenant de la façon dont les molécules d'un type vont se regrouper au lieu de se mélanger aléatoirement.

$$\Delta G_{\text{mel}} = \Delta G_{\text{mel}}^{\text{ideal}} + \Delta G_{\text{mel}}^{\text{reel}} \quad \Delta S_{\text{mel}} = \Delta S_{\text{mel}}^{\text{ideal}} + \Delta S_{\text{mel}}^{\text{reel}} \quad \Delta H_{\text{mel}} = \Delta H_{\text{mel}}^{\text{reel}}$$

Les propriétés thermodynamiques des solutions réelles impliquent des données détaillées spectroscopiques, structurales et de potentiel d'interaction. Elles peuvent s'exprimer plus simplement en termes de fonctions d'excès X^E représentant la différence entre les changements thermodynamiques d'un mélange idéal et ceux d'un mélange réel.

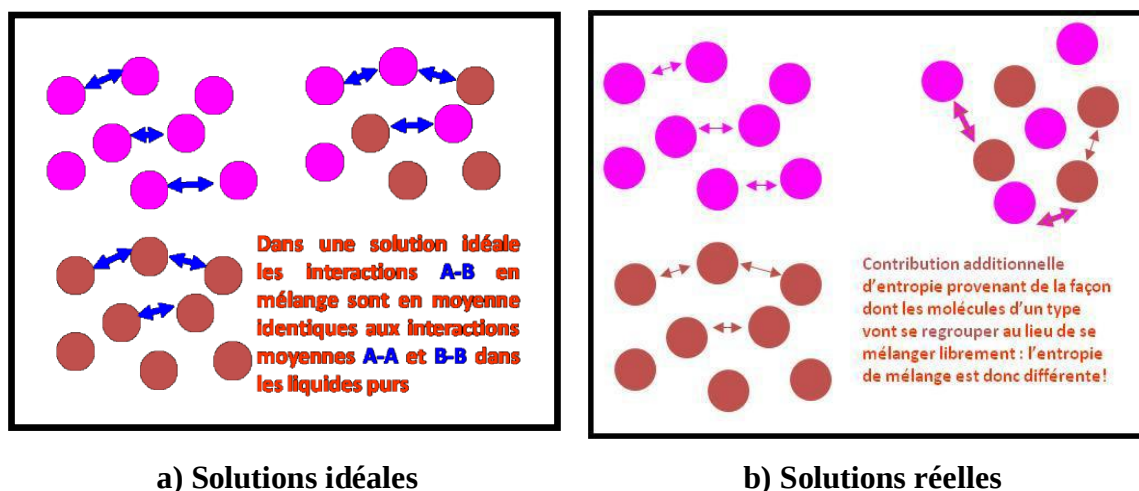


Figure. IV.4 : Différence entre les changements thermodynamiques d'un mélange idéal et ceux d'un mélange réel.

(http://www.lisa.u-pec.fr/~icoll/DOCS/EquilPhase_Licence3.pdf)

IV. 1. 4. 2. Activité et grandeurs d'excès

Les grandeurs d'excès, calculées à partir des coefficients d'activité ($\gamma_c = \frac{a_c}{x_c}$), expriment l'écart entre les grandeurs extensives d'un mélange réel et celles d'une solution idéale.

Une grandeur d'excès exprime l'écart entre une grandeur thermodynamique extensive d'un mélange liquide réel et la même grandeur thermodynamique extensive d'un mélange liquide idéal aux mêmes pression, température et composition

Une grandeur d'excès est une grandeur extensive, il est donc possible de définir une grandeur molaire d'excès pour le mélange et une grandeur molaire partielle d'excès pour chacun des corps présents dans le mélange.

Les relations suivantes sont également vraies entre grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles, respectivement réelles, de la solution idéale et d'excès

La grandeur d'excès est définie par

$$X_{\text{excès}} = X_{\text{réel}} - X_{\text{référence}}$$

Pour les mélanges, on prend souvent comme référence le mélange idéal dans les mêmes conditions (Température, pression et composition x_i) donc la relation devient

$$X_{\text{excès}} = X_{\text{réel}} - X_{\text{idéal}}$$

Grandeurs d'excès d'enthalpie libre G

$$G_{\text{excès}} = G - G_{\text{idéal}} = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_{i(\text{idéal})}$$

$$= \sum_i n_i [\mu_i(\text{pur}) + RT \ln(a_i)] - \sum_i n_i [\mu_i(\text{pur}) + RT \ln(x_i)]$$

$$G_{\text{excès}} = RT \sum_i n_i \ln \frac{a_i}{x_i} = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i$$

Pour la grandeur molaire

$$g_{\text{excès}} = \frac{G_{\text{excès}}}{n_{\text{TOT}}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i = \frac{n_i}{n_{\text{TOT}}}$$

IV. 2. Les solutions sous plusieurs phases

Si l'on a un composé qui est un mélange de corps purs, on peut avoir, pour certaines conditions de pression et de température, plusieurs phases qui coexistent. Par exemple, on peut avoir un mélange de deux poudres (deux phases solides différentes), un mélange liquide-gaz ou un mélange liquide-liquide...

Diagrammes d'équilibre binaires

Ce diagramme permet de représenter les intervalles de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température et la composition C.

IV. 2. 1. Diagrammes d'équilibre liquide – solide

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi sous une transformation isobare, (pression atmosphérique par exemple) la transition de phase se réalise toujours à une transformation isotherme, la température de cette phase est la température de solidification (ou de fusion). La courbe de refroidissement d'un métal pur présente un palier. Ce palier correspond à la période de coexistence du métal liquide et des cristaux solides déjà formés. Ce palier isotherme est d'autant plus observé que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

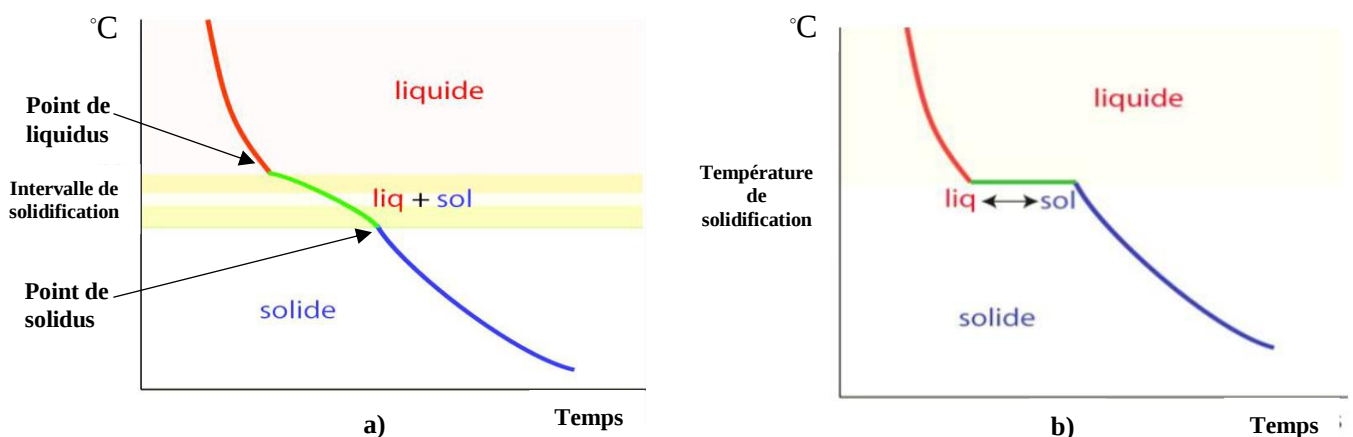


Figure. IV.5 : Courbes de solidification d'un alliage binaire

(<https://www.technologuepro.com/cours-materiaux-metalliques/chapitre-2-diagrammes-equilibre.pdf>)

Dans cette courbe on peut distinguer deux points d'inflexion

- Le premier est le point liquidus, le moment de la formation d'un premier cristal solide dans l'alliage en fusion (début de solidification).
- Le deuxième est le point de solidus correspond à la solidification des dernières traces d'alliage en fusion (fin de la solidification).

Pour construire le diagramme de phase d'un alliage binaire A-B, il suffit d'enregistrer les courbes de refroidissement pour chaque concentration de B dans A en partant de A, métal pur jusqu'à B, métal pur.

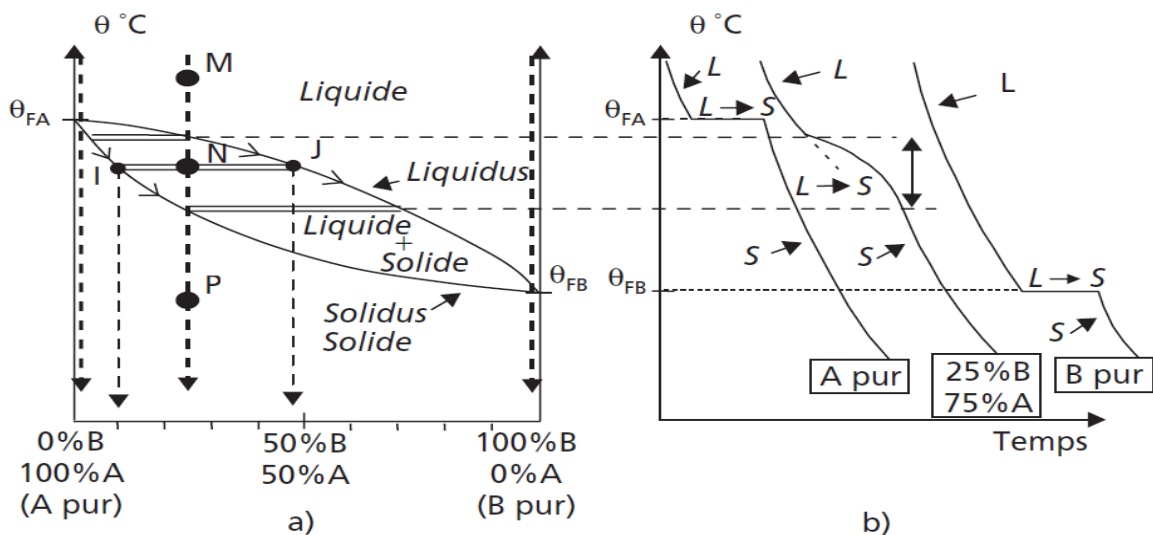


Figure. IV.6 : Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

(<https://www.technologiepro.com/cours-materiaux-metalliques/chapitre-2-diagrammes-equilibre.pdf>)

IV. 2. 2. Diagrammes d'équilibre liquide – vapeur

Le corps pur peut se trouver à l'un de ces trois états (solide, liquide, vapeur) selon sa pression et sa température. La distillation est un phénomène qui correspond au passage de l'état liquide à l'état vapeur, cette transition appelé vaporisation et la transition inverse est la condensation.

L'équilibre liquide – vapeur se réalise dans le moment où ils coexistent et contacts un liquide et sa vapeur à la même température et même pression.

Condition sur le potentiel chimique

$$\mu_{A(l)}(T, P) = \mu_{A(v)}(T, P)$$

Mélange idéal

Phase liquide

Dans ce cas la solution est idéale donc on peut appliquer loi de Raoult pour une température donnée.

$$P_A = x_A \cdot P_A^\circ \quad \text{et} \quad P_B = x_B \cdot P_B^\circ$$

Cette loi permet de faire le lien entre les compositions des deux phases liquide et vapeur.

Phase vapeur : pour cette phase on applique la loi de Dalton

$$P = P_A + P_B \quad \text{avec} \quad y_A = \frac{P_A}{P} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{P_B}{P}$$

Si on applique cette loi sur la phase liquide et gazeuse on a les relations

$$x_A + x_B = 1 \quad \text{et} \quad y_A + y_B = 1$$

En combinant les lois de Dalton et de Raoult on écrit

$$y_A = x_A \frac{P_A^\circ}{P} \quad \text{et} \quad y_B = x_B \frac{P_B^\circ}{P}$$

Principe

L'étude expérimentale montre qu'à chaque température un liquide et sa vapeur coexistent sous la pression p_s de vapeur saturante. Cet équilibre est représenté dans le plan (p, v) par la courbe ci-dessous

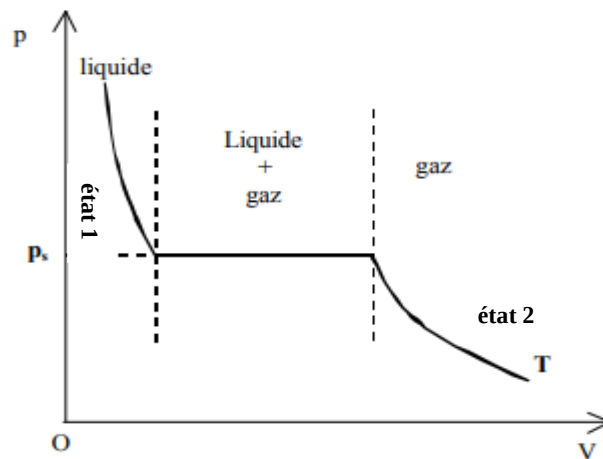


Figure. IV.7 : Courbe d'équilibre représenté dans le plan (p, v)

(http://www.unilim.fr/pages_perso/frederic.louradour/Lv.PDF)

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire peut être représenté pour les équilibres isotherme ou isobare comme suit :

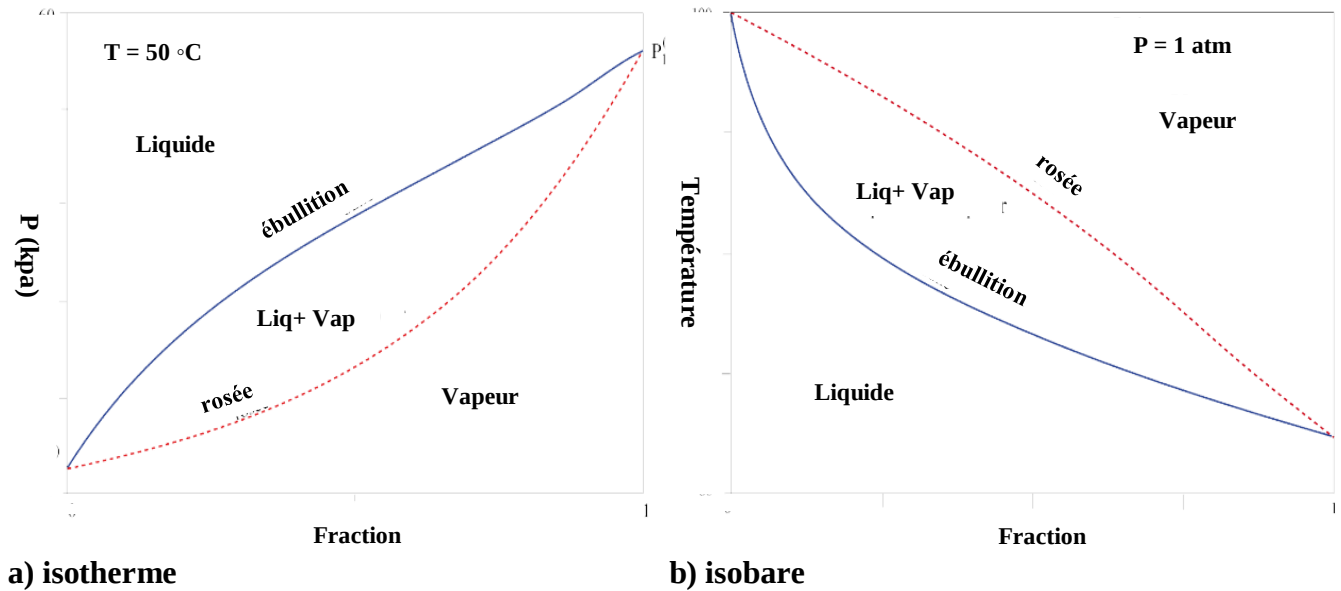


Figure. IV.8 : Diagramme isotherme (a) et isobare (b)

(<http://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2013/09/Poly-13x14-Binares-LV-1%C3%A8re-partie-miscibilit%C3%A9-%C3%A0-1%C3%A9tat-liquide.pdf>)

L'expérience montre que 3 zones peuvent être distinguées pour les deux diagrammes.

✓ Diagramme isotherme

- * A haut pression on a la partie supérieure : phase liquide homogène. Elle correspond à la courbe d'ébullition. Elle représente l'ensemble de point d'apparition de vapeur lors du chauffage du liquide.
- * partie comprise entre les deux régions : 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- * La courbe inférieure où on distingue la phase vapeur homogène. Elle correspond à la courbe de rosée, elle représente l'ensemble de point d'apparition de liquide lors du refroidissement du vapeur.

✓ Diagramme isobare

Pour ce diagramme on distingue trois zones (inversées par rapport au diagramme isotherme)

- * partie supérieure : phase vapeur homogène qui correspond à la courbe de rosé.
- * partie comprise entre les deux régions : 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- * partie inférieure : phase liquide homogène on le nomme courbe d'ébullition

1. J.B. Baudin, B. Fosset, F. Lahitète, V. Prévost, Chimie tout-en-un PSI-PSI*, Cours et exercices corrigés, Dunod, Paris, **2008**.
2. J.B. Baudin, B. Fosset, F. Lahitète, V. Prévost, Chimie tout-en-un PC.PC*, Campus LMD, Dunod, Paris, **2009**.
3. Thermodynamique chimique, Chapitre 2, Potentiel chimique d'un constituant physico-chimique, JL **2005-2006** 2 PC HdB.
4. J. N. Foussard, E. Julien, S. Mathé, H. Debellefontaine, Les bases de la thermodynamique, Cours et exercices corrigés, 3^{ème} édition, Dunod, Paris, **2015**.
5. M. Polisset, L. Salles, PCEM, Chimie générale-Chimie organique, Rappels de cours, exercices corrigés et Annales, Ellipses, Paris, **2003**.
6. M. Kiel, PCEM, Chimie générale, Tome 2, Estem, Paris, **2003**.
7. J. L. Coarer, Chimie le minimum vital, OPU, **1994**.
8. M. Kiel, PCEM, Chimie générale, Tome 1, Estem, Paris, **2003**.
9. G. D. Grevoz, Chimie générale- Chimie minérale, Maloine, Paris, **2009**.
10. M. Chabanel, B. Illien, Chimie physique, Thermodynamique chimique, Ellipses, Paris, **2011**.
11. J.B. Baudin, B. Fosset, F. Lahitète, V. Prévost, Chimie tout-en-un MPSI-PTSI, Cours et exercices corrigés, Campus LMD, Dunod, Paris, **2004**.
12. B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète, Chimie tout-en-un, Campus LMD, Dunod, Paris, **2013**.
13. P. Arnaud, Chimie physique cours, 4^{ème} édition, Dunod, Paris, **1998**.
14. J. P. Trouilhet, Thermodynamique de la réaction chimique, Rappels de cours, exercices et problèmes corrigés, Ellipses, Paris, **1991**.

PARTIE II

CINETIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE V

VITESSE DES RÉACTIONS

V. 1. Mesure de la vitesse d'une réaction

La cinétique chimique est l'étude des réactions chimiques, pour cette étude on s'intéresse à la variation de concentration en fonction de temps.

a) L'avancement d'une réaction

Soit la réaction suivante :

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C$$

Ce rapport définit la variation de l'avancement (ξ) entre son état initial (avancement nul) et son état final (avancement maximal), Connaissances les concentrations initiales, le suivi de la variation d'un seul réactif (le plus facile à suivre) nous permet de définir l'avancement de la réaction et donc toutes les autres concentrations

La concentration est en fonction de concentration et de volume ($C = \frac{n}{V}$), pour que cette dernière soit en fonction seulement de nombre de mole, il faut maintenir le volume constant. On peut suivre la concentration d'un réactif ou d'un produit utilisant des méthodes chimiques (méthodes de dosage par prélèvement d'échantillon à différents temps de réaction telle que acidimétrie, précipitation, complexation, oxydo-réduction...) ainsi des méthodes physiques (Calorimétrie, Gravimétrie, Polarimétrie).

V.2. Expressions de la vitesse d'une réaction

Pendant un temps dt il y a disparition du produit (A) et apparition du produit (C).

* $[A] \rightarrow [A] - d[A]$, la vitesse de disparition de (A) s'écrit $V_A = -\frac{d[A]}{dt}$

* $[C] \rightarrow [C] + d[C]$, la vitesse d'apparition de (C) s'écrit $V_C = \frac{d[C]}{dt}$

La vitesse de la réaction s'écrit

$$V = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt}$$

Si on fait introduire le nombre de moles la relation de la vitesse devient

$$V = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dn_C}{dt}$$

V. 3. Ordre expérimental d'une réaction

On trouve expérimentalement que la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$$

Où : k est la constante de vitesse pour la réaction considérée (k dépend de la température et de solvant).

x et y sont les ordres partiels de la réaction par rapport à A et B respectivement.

L'ordre global de la réaction est donné par $(x + y)$.

Les expressions de vitesse pour différents ordres sont alors

Ordre zéro : $V = k$ (constante indépendant de la concentration).

Premier ordre : $V = k [A]$ ou $k [B]$

Deuxième ordre : $V = k [A] [B]$ ou $k [A]^2$ ou $k [B]^2$

Troisième ordre : $V = k [A] [B] [C]$ ou $k [A]^2 [B]$...ect

Remarque : On peut trouver x = coefficient stœchiométrique de A et y = coefficient stœchiométrique de B (mais c'est un cas très rare).

V. 4. La molécularité d'une réaction élémentaire

Soit la réaction suivante : $a A + b B \longrightarrow$ produits

Par définition M est un nombre naturel positif est égal à la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs ($a + b$). La molécularité (M) représente le nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) qui participe dans une réaction.

Si les ordres partiels des réactifs sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques, on dit que la réaction est élémentaire. La réaction est élémentaire (généralement réaction se déroulant en une seule étape)

$$v = k [A]^a [B]^b = k [A]^a [B]^b$$

C'est-à-dire $a = \alpha$ et $b = \beta$ mais le contraire n'est pas toujours vérifiée.

V. 5. Réactions composées influence de température

Les mesures de vitesse d'une réaction vont être effectuées à une température constante parce que dans une très grande majorité des cas une élévation de température accélère habituellement les réactions. En moyenne, si la température augmente de 10 degrés, la vitesse va être multipliée par un facteur de 1.5 à 5. Ainsi, si la température augmente de 100 degrés, la vitesse va être multipliée par mille.

Expérimentalement La loi d'Arrhenius nous montre que $\ln k$ est proportionnel à $\frac{1}{T}$ (T est la température absolue)

$$k = A e^{-\frac{B}{T}} \quad \text{loi d'Arrhenius}$$

où : A et B sont des constants pour une réaction donnée (deux réactions différentes possèdent des constantes A et B différents).

CHAPITRE VI

RÉACTIONS D'ORDRE

SIMPLE

VI.1. Détermination de l'ordre global et des ordres partiels

VI.1. 1. Détermination de l'ordre global

Soit la réaction suivante : $\alpha A + \beta B + \gamma C \longrightarrow \delta D + \varepsilon E$

La relation de la vitesse est sous la forme : $V = K [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$

$$\alpha + \beta + \gamma.$$

Remarque : L'ordre global de la réaction peut dépendre des coefficients stœchiométriques des réactifs A B et C et peut être non.

- Si on met les réactifs à concentration égale au départ : $[A] = [B] = [C]$

La relation de la vitesse s'écrit d'une façon plus simple

$$V = K [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma = K [A]^{\alpha+\beta+\gamma} = K [A]^r$$

Dans ce cas (l'égalité des concentrations des réactifs) Pour déterminer l'ordre global d'une réaction il suffit de supposés la présence d'un seul réactif.

- Dans un cas général (on ne peut pas considérés que les concentrations des réactifs sont égales à tout instant) l'ordre global sera obtenir en sommant les ordres partiels

VI. 1. 2. Détermination des ordres partiels

Il y a deux méthodes pour déterminer l'ordre partiel d'un réactif

- Dans une expérience, où les autres réactifs sont en excès

Dans cette méthode on provoque une dégénérescence de l'ordre d'un réactif, mettant les autres réactifs en excès. La réalisation d'une régression linéaire qui relie la concentration du réactif en fonction du temps permet de déterminer l'ordre partiel de ce réactifs. Cette méthode est méthode efficace et rapide

- Si on réalise plusieurs expériences, on ne fait varier que la concentration du réactif ciblé.

Cette méthode nécessite la mesure de la vitesse de chaque réaction, dans les premiers instants. Elle nous tracé une courbe de la vitesse en fonction de la concentration du réactif concerné. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de réaliser l'expérience jusqu'au bout, elle s'adapte mieux aux réactions très lentes que la première méthode. En revanche, elle implique des moyens techniques plus sophistiqués.

À la fin de chacune de ces méthodes, on ne connaît pas la véritable constante de vitesse si on ne connaît pas les ordres partiels associés aux autres réactifs.

VI. 1. 2. 1. Méthode d'intégration

- On met une hypothèse pour l'ordre des réactions (0, 1 ou 2).

On fait une hypothèse sur la valeur de p (0, 1 ou 2),

On intègre l'équation différentielle obtenue

- On cherche la droite linéaire de $[A]$ en fonction du temps

La représentation linéarisée ainsi que les Caractéristiques des réactions d'ordre 0, 1 et 2 sont comme suit :

✓ **Réaction d'ordre 0 :**

Représentation linéarisée : $[A]_{(t)} = [A]_0 - \alpha k t$

Temps de demi-vie ($t_{1/2}$) : $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \alpha k}$

Unité de constante de vitesse (k) : $\text{mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

✓ **Réaction d'ordre 1 :**

Représentation linéarisée : $\ln [A]_{(t)} = \ln [A]_0 - \alpha k t$

Temps de demi-vie ($t_{1/2}$) : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$

Unité de constante de vitesse (k) : s^{-1}

✓ **Réaction d'ordre 2 :**

Représentation linéarisée : $\frac{1}{[A]_{(t)}} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t$

Temps de demi-vie ($t_{1/2}$) : $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0}$

Unité de constante de vitesse (k) : $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

VI. 1. 2. 2. Méthode différentielle

Connaissions la droite $[A] = f(t)$, on trace la courbe et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants (la pente).

Si p est l'ordre de la réaction la relation de la vitesse sera

$$v = k [A]^p$$

$$\ln v = \ln k + p \ln [A]$$

Si la réaction admet un ordre p, la courbe qui représente $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$ est une droite (de forme $a x + b$) de pente p.

VI. 1. 2. 3. Méthode d'isolement (ou de dégénérescence de l'ordre)

Elle consiste à considérer la vitesse d'une réaction ; à plusieurs réactifs ; dépendante d'un seul d'entre eux. Expérimentalement on peut réaliser cette méthode si on utilise un réactif en petite quantité par rapport aux autres ce qui nous permet de considérer les concentrations de ces derniers sont constantes au cours de temps.

Soit la réaction suivante : $a A + b B + c C \longrightarrow \text{Produits}$

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

Si $[A]_0 \ll [B]_0$ et $[A]_0 \ll [C]_0$; A c'est le réactif limitant.

Ce qui donne : $[B] = [B]_0 = \text{cste}$ et $[C] = [C]_0 = \text{cste}$

La relation de la vitesse est

$$v = k [A]^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma = k' [A]^\alpha$$

La même procédure Pour déterminer β et γ

$$\beta : v = k [A]_0^\alpha [B]^\beta [C]_0^\gamma = k'' [B]^\beta$$

$$\gamma : v = k [A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]^\gamma = k''' [C]^\gamma$$

VI .2. Ordre de vitesse en fonction du temps et en fonction des concentrations initiales

Soit la réaction suivante : $A + B \longrightarrow C$

La vitesse v de la réaction est défini par la variation des concentrations de A, B ou C en fonction du temps

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad [M.s^{-1}]$$

La loi de vitesse trouvée expérimentalement montre que la vitesse dépend de la concentration des réactifs

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^x [B]^y$$

où k est la constante de vitesse de la réaction considérée (dépend de la température et du solvant et indépendante de la concentration du solvant). x et y sont les ordres partiels de la réaction par rapport à A et B respectivement.

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse.

VI .2. 1. Réaction d'ordre zéro

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow d[A] = - k dt$$

L'intégration entre le temps $t = 0$ et l'instant t donne : $[A]_t = - k t + [A]_0$

où $[A]_0$ et $[A]_t$ sont respectivement la concentration de A au temps $t = 0$ et la concentration de A au temps t .

Une réaction d'ordre zéro est caractérisée par une dépendance linéaire de la concentration $[A]$ en fonction du temps. La constante k est mesuré en $[M. S^{-1}]$.

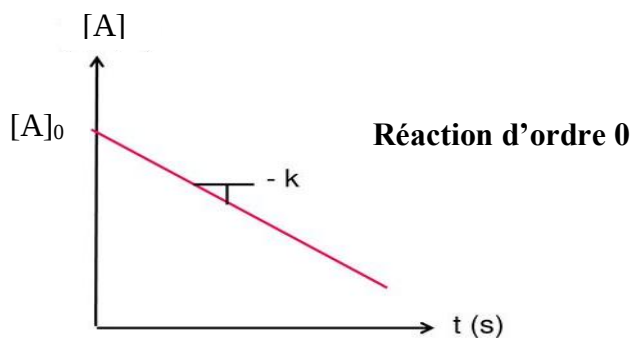


Figure. VI.1 : Dépendance linéaire d'une réaction d'ordre 0.

(http://hebergement.u-psud.fr/fabien-cailliez/Downloads/cours_agroveto.pdf)

VI .2. 2. Réaction de premier ordre

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = - k dt$$

Après l'intégration de la relation on a

$$\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k dt \Rightarrow \ln [A]_t - \ln [A]_0 = -k t \Rightarrow \ln [A]_t = -k t + \ln [A]_0$$

Une réaction de premier ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de $\ln [A]$ en fonction du temps. La constante k est mesurée en $[s^{-1}]$.

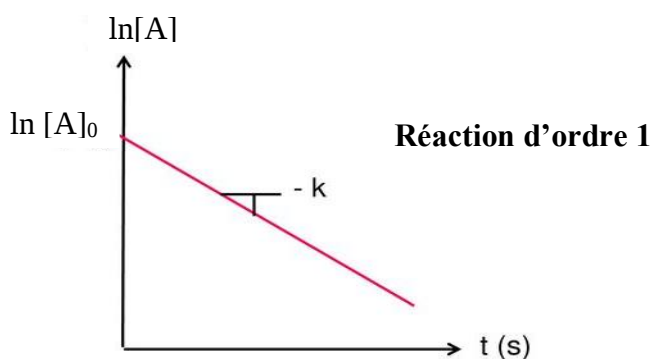


Figure. VI.2 : Dépendance linéaire d'une réaction d'ordre 1.

(http://hebergement.u-psud.fr/fabien-cailliez/Downloads/cours_agroveto.pdf)

VI .2. 3. Réaction de deuxième ordre

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = - k dt$$

Après intégration on trouve : $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k t$

Une réaction de deuxième ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de $\frac{1}{[A]}$ en fonction du temps. La constante est mesurée en $[M^{-1} \cdot S^{-1}]$.

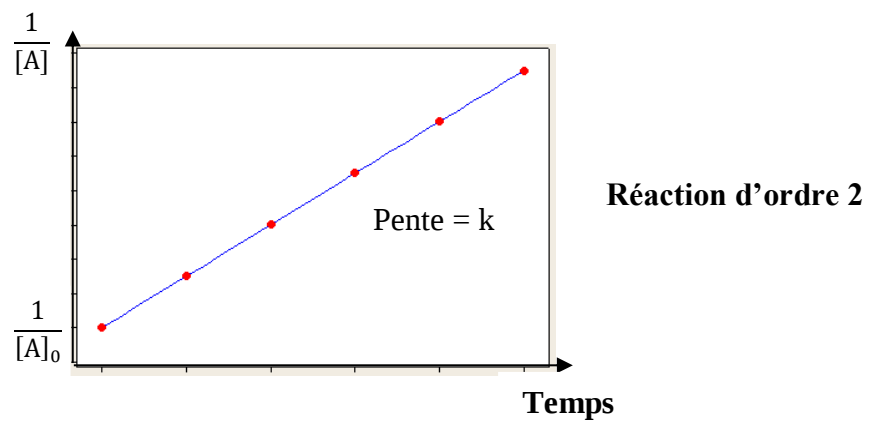


Figure. VI.3 : Dépendance linéaire d'une réaction d'ordre 2.

(http://hebergement.u-psud.fr/fabien-cailliez/Downloads/cours_agroveto.pdf)

CHAPITRE VII

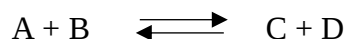
RÉACTIONS COMPOSÉES

Dans un mécanisme réactionnel on peut distinguer trois classes de réactions composées qui sont les réactions opposées, les réactions parallèles et les réactions consécutives selon manières de combinaison des réactions élémentaires

VII. 1. Réactions opposées (réversibles ou inverses) : Dans ce type de réaction on a



On écrit souvent



Les deux sens de la réaction sont notés



Les vitesses des sens (1) et (-1) sont respectivement :

$$v_1 = k_1 [A] [B] \quad \text{et} \quad v_{-1} = k_{-1} [C] [D]$$

La vitesse de la réaction $v = v_1 - v_{-1} = k_1 [A] [B] - k_{-1} [C] [D]$

VII. 1. 1. Etude d'une réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$$

Si on applique la loi de conservation de matière on a : $[A]_0 = [A] + [B]$

A un instant t $[B] = [A]_0 - [A]$

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} ([A]_0 - [A]) = (k_1 + k_{-1}) [A] - k_{-1} [A]_0 \quad (1)$$

$$\text{À l'équilibre on a } v = 0 \Rightarrow k_1 [A]_e - k_{-1} [B]_e = 0 \Rightarrow k_1 [A]_e = k_{-1} [B]_e \quad (2)$$

$[A]_0 = [A]_e + [B]_e$; remplaçant $[B]_e$ dans l'équation (2).

$$k_1 [A]_e = k_{-1} ([A]_0 - [A]_e) \Rightarrow (k_1 + k_{-1}) [A]_e = k_{-1} [A]_0 \quad (3)$$

Remplaçant (3) dans (1) on a

$$\begin{aligned} V = - \frac{d[A]}{dt} &= (k_1 + k_{-1}) [A] - (k_1 + k_{-1}) [A]_e = (k_1 + k_{-1}) ([A] - [A]_e) \\ - \frac{d[A]}{dt} &= (k_1 + k_{-1}) ([A] - [A]_e) \Rightarrow - \frac{d[A]}{[A] - [A]_e} = (k_1 + k_{-1}) dt \\ \ln([A]_0 - [A]_e) - \ln([A] - [A]_e) &= (k_1 + k_{-1}) t \Rightarrow \ln \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A] - [A]_e} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (4) \end{aligned}$$

D'après cette équation on a une dépendance linéaire de $\ln \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A] - [A]_e}$ en fonction du temps d'une pente $(k_1 + k_{-1})$

Au temps final de la réaction on aboutit la concentration $[A]_e$, à ce moment on a une réaction de x_e ce qui donne la quantité restante : $[A]_e = [A]_0 - x_e \Rightarrow x_e = [A]_0 - [A]_e$

À un temps t de la réaction on a une réaction de x donc la quantité restante est : $[A] = [A]_0 - x$

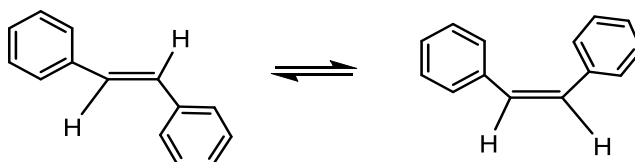
La relation (4) devient : $\ln \frac{x_e}{[A]_0 - x - ([A]_0 - x_e)} = (k_1 + k_{-1}) t \Rightarrow \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1}) t$

$$x = x_e (1 - e^{-(k_1 + k_{-1}) t})$$

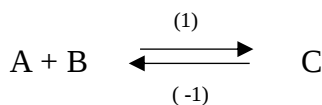
À l'équilibre la vitesse $v = 0 \Rightarrow k_1 [A]_e - k_{-1} [B]_e = 0$

On a la constante d'équilibre $k = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Exemple : l'isomérisation E / Z du 1,2-biphényle éthylène est un exemple d'une réaction d'ordre 1 opposée à une réaction d'ordre 1



VII. 1. 2. Etude d'une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1



Appliquant la dégénérescence de l'ordre pour simplifier l'étude

Premier cas

On peut mettre le réactif B en excès ($[B] = cte$), Dans ce cas la réaction devient



Si $[B] = cte \Rightarrow [B] \simeq [B]_0$, la constante de vitesse apparente de la réaction est $k'_1 = k_1 [B]_0$

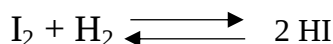
La relation de vitesse $v = k_1 [A] [B] - k_{-1} [C]$ devient $v = k_1 [A] [B]_0 - k_{-1} [C]$

Remplaçant $k_1 [B]_0$ par k'_1 on trouvera la vitesse $v = k'_1 [A] - k_{-1} [C]$.

Dans un cas général on n'applique pas la dégénérescence de l'ordre, dans ce cas, pour avoir une seule variable au cours temps, l'intégration nécessite l'utilisation de l'état d'avancement de la réaction. La relation de vitesse dans le cas général est

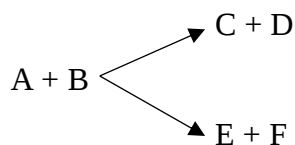
$$v = k_1 [A]^n - k_{-1} [B]^m$$

Exemple : La formation de l'iodure d'hydrogène est un exemple d'une réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1:



VII. 2. Les réactions parallèles (concurrentes) : Pour ce type de réaction on distingue

VII. 2.1. Les réactions parallèles jumelles : Dans ce cas les réactifs sont communs et les produits différents.



Dans ce type de réaction les termes rendement et sélectivité utilisés pour décrire et mesurer. La performance d'une réaction chimique

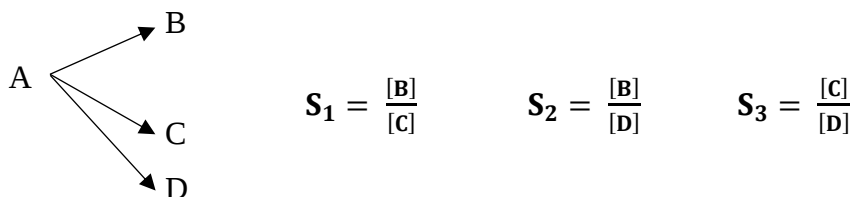
VII. 2. 1. 1. Rendement

Est le taux de transformation noté r , il donne le pourcentage de moles d'un produit recherché par rapport au réactif considéré, il est défini comme le rapport de la concentration de ce produit sur la concentration initial du réactif.

$$r_B = \frac{[B]}{[A]_0} < 1 \qquad r_C = \frac{[C]}{[A]_0} < 1$$

VII. 2. 1. 2. Sélectivité

Elle est définie comme le quotient d'une quantité d'un produit sur celle d'un autre produit.

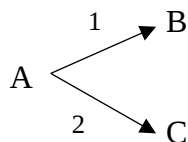


Si $S > 1$: la réaction est bénéficiaire par rapport à tel produit.

Remarque

Dans le cas de plusieurs produits de préférence utilisé le rendement r , par contre si on a un couple de produits de préférence utilisé la sélectivité S .

VII. 2. 1.3. Réactions parallèles jumelles d'ordre 1 (n=1)



L'état d'avancement des réactions sont résumés comme suit :

	A	B	C
t = 0	$[A]_0$	0	0
t	$[A] = [A]_0 - [A]_{\text{réagit}}$	$[B]$	$[C]$

La vitesse des réactions (1) et (2) s'écrit

$$v_1 = - \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_1 = k_1 [A] = \frac{d[B]}{dt} \qquad (5)$$

$$v_2 = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = k_2 [A] = \frac{d[C]}{dt}$$

La vitesse de la réaction globale est la somme des vitesses des deux réactions

$$v = v_1 + v_2 = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2) [A]$$

L'intégration de cette relation nous donne

$$\int_{A_0}^A -\frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t (k_1 + k_2) dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2) t \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2) t} \quad (6)$$

Le rapport $\frac{v_1}{v_2} = \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}$

Au temps $t = 0$ on a $[B]_0 = 0$ et $[C]_0 = 0 \Rightarrow \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow [C] = \frac{k_2 [B]}{k_1}$

Si on a $[A]_{\text{réagit}} = [B] + [C]$ on peut avoir $[A]_{\text{réagit}} = [B] + \frac{k_2}{k_1} [B] = \frac{k_1 + k_2}{k_1} [B]$

$$\Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_{\text{réagit}} \quad (7)$$

De même pour $[C]$ on trouve : $[A]_{\text{réagit}} = [C] + \frac{k_1}{k_2} [C] = \frac{k_1 + k_2}{k_2} [C] \Rightarrow [C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_{\text{réagit}}$

Si $[A] = [A]_0 - [A]_{\text{réagit}}$ d'où $[A]_{\text{réagit}} = [A]_0 - [A]$

Remplaçant $[A]$ d'après la relation (6) on trouve

$$[A]_{\text{réagit}} = [A]_0 - [A]_0 e^{-(k_1 + k_2) t} = [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2) t})$$

D'après la relation (7) on a :

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_{\text{réagit}} = [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2) t}) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A]) \quad (8)$$

De même pour $[C]$ on trouve :

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2) t}) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A]) \quad (9)$$

Principe de conservation de la matière

$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ d'après les relations (8) et (9)

$$[A]_0 = [A] + \frac{k_1}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A]) + \frac{k_2}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A]) = [A] + \frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A])$$

$[A]_0 = [A] + [A]_0 - [A]$ ce qui donne $[A]_0 = [A]_0$;

Cela prouve que notre système est fermé, donc Le principe de conservation de la matière est vérifié.

Remarque : Si on fait le rapport des deux relations $\frac{(8)}{(9)}$, nous constatons que la quantité

relative des deux produits $\frac{[B]}{[C]}$ est égale aux rapports de constante de vitesse $\frac{K_1}{K_2}$

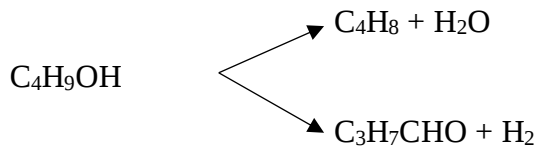
$$\frac{(8)}{(9)} = \frac{[B]}{[C]} = \frac{\frac{k_1}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A])}{\frac{k_2}{k_1 + k_2} ([A]_0 - [A])} = \frac{K_1}{K_2}$$

VII. 2. 2. Réactions parallèles compétitives

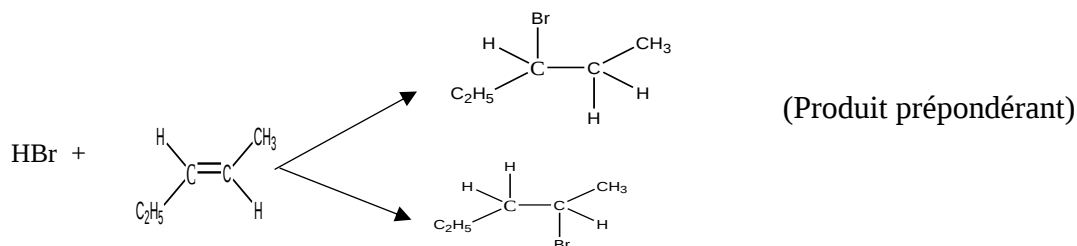
Pour ce type on utilise un réactif commun A et deux réactifs spécifiques (coréactifs) B₁ et B₂.



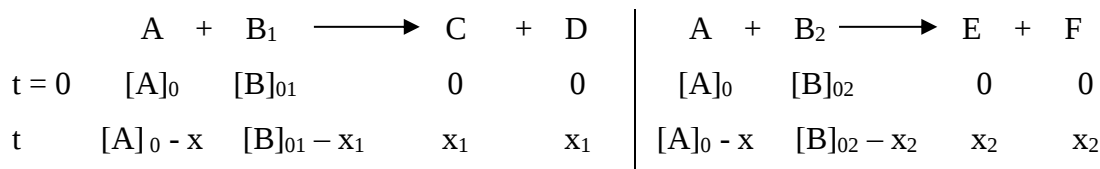
Dans ce type de réaction, on peut avoir des réactions de compositions



Et des réactions d'isomérisation : Addition de HBr sur une liaison éthylénique non symétrique



Soit les états d'avancements des deux réactions compétitives suivantes



$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 ([A]_0 - x)^n ([B]_{01} - x_1)^m$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 ([A]_0 - x)^{n'} ([B]_{02} - x_2)^{m'}$$

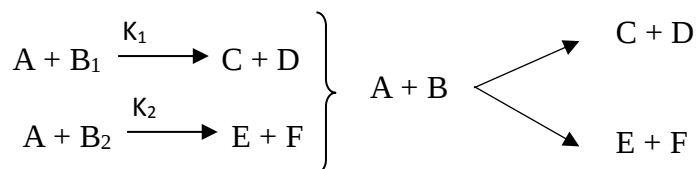
Avec x₁ et x₂ sont en fonction de temps

Vu le nombre de variables, on ne peut pas intégrer ces équations ce qui nous oblige à supposer des hypothèses de travail. En réalité les réactifs se trouvent dans un même milieu réactionnel avec des mécanismes similaires, surtout pour le réactif commun, ce qui nous a permis de considérer que n = n', cette considération nous amène à

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1 ([B]_{01} - x_1)^m}{k_2 ([B]_{02} - x_2)^{m'}}$$

Pour avoir une relation entre x₁ et x₂ après intégration il est supposé que m = m'

Pour éviter la complexité des réactions compétitives il faut les transmettre à des réactions jumelles si on met les co-réactifs B₁ et B₂ en excès (les considérés comme des constants).



Les relations de vitesse des deux réactions sont

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 ([A]_0 - x)^n ([B]_{01} - x_1)^m$$

Si B_1 est en excès, on peut le considérer comme constant donc

$$[B]_{01} - x_1 \approx [B]_{01} = \text{cte}, \text{ ce qui donne}$$

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 [B]_{01} ([A]_0 - x)^n = \frac{dx_1}{dt} = k'_1 ([A]_0 - x)^n$$

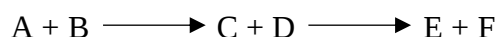
De même pour B_2 , on trouve

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 ([A]_0 - x)^{n'} ([B]_{02} - x_2)^{m'} = \frac{dx_2}{dt} = k_2 [B]_{02} ([A]_0 - x)^{n'} = \frac{dx_2}{dt} = k'_2 ([A]_0 - x)^{n'}$$

Cas particulier

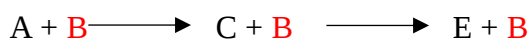
$$\text{si } n = n' \text{ on trouve : } \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k'_1 ([A]_0 - x)}{k'_2 ([A]_0 - x)} = \frac{k'_1}{k'_2}$$

VII. 3. Les réactions successives (consécutives) : appelées aussi les réactions composées.

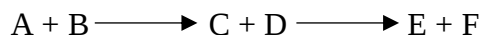


Ces réactions se caractérisent par la formation des produits intermédiaires qui vont disparaître.

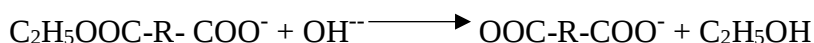
* Si on a un réactif qui intervient même dans les réactions intermédiaires et la réaction finale, on parle ici aux réactions successives compétitives.



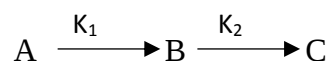
* Si on n'a pas de réactifs communs dans toutes les étapes de la réaction, on parle ici aux réactions successives non compétitives.



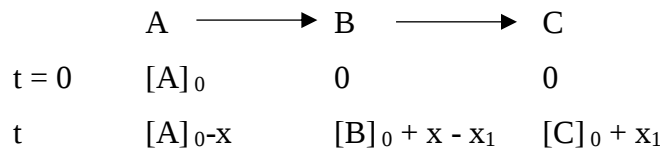
Exemple : La réaction de saponification



VII. 3. 1. Concentration en fonction du temps



Les états d'avancement des réactions sont comme suit



[A] = f (t)

$$v_1 = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

[B] = f (t)

$$v_2 = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

On a $k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \neq f(B)$ donc on peut le considéré comme constant par rapport à B ce qui donne :

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = C \tag{10}$$

C'est une équation de la forme : $f' + f = C$

Si on suppose que [B] est un produit des deux équations u et v donc son dérivé

$$\frac{d[B]}{dt} = f' = u' v + v' u$$

Remplaçant $\frac{d[B]}{dt}$ dans la relation (10) on trouve :

$$(u' \cdot v + u \cdot v') + k_2 u \cdot v = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow (k_2 \cdot v + v') u + u' \cdot v = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow (k_2 \cdot v + v') u + u' \cdot v = 0 \quad u + k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \text{ cette relation nous donne}$$

$$k_2 \cdot v + v' = 0 \Rightarrow k_2 \cdot v + \frac{dv}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dv}{dt} = -k_2 \cdot v \Rightarrow \frac{dv}{v} = -k_2 \cdot dt \Rightarrow \ln v = -k_2 t \Rightarrow v = e^{-k_2 t}$$

$$\text{et nous donne aussi : } u' \cdot v = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow u' = \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}}{v}$$

$$\text{Comme } v = e^{-k_2 t} \text{ on trouve : } u' = \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}}{e^{-k_2 t}} = k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$u = \frac{k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}}{k_2 - k_1} + \text{cte}$$

$$\text{Comme } [B] = u v = \left(\frac{k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}}{k_2 - k_1} + \text{cte} \right) e^{-k_2 t}$$

Au temps initial de la réaction ($t = 0$) on a $[B] = [B]_0 = 0$

$$\left(\frac{k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)(0)}}{k_2 - k_1} + \text{cte} \right) e^{-k_2(0)} = 0 \Rightarrow \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} + \text{cte} = 0 \Rightarrow \text{cte} = - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}$$

$$[B] = \left(\frac{k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}}{k_2 - k_1} + \text{cte} \right) e^{-k_2 t} = \left(\frac{k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1) t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_2 t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \Rightarrow [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{11}$$

[C] = f (t)

On peut calculer la [C] à partir de la relation suivante : $[C] = [A]_0 - [B] - [A]$

$$\begin{aligned}
 [C] &= [A]_0 - \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) - [A]_0 e^{-k_1 t} \right) = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t} - \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right)) \\
 &= [A]_0 (1 - e^{-k_1 t} (1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1}) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}) = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t} (\frac{k_2 - k_1 + k_1}{k_2 - k_1}) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}) \\
 &= [A]_0 (1 - e^{-k_1 t} (\frac{k_2}{k_2 - k_1}) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}) = [A]_0 (1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}) \\
 [C] &= [A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)
 \end{aligned}$$

Sinon, on peut utiliser la formule de vitesse :

$$v_3 = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \Rightarrow d[C] = k_2 [B] dt = k_2 \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right) dt$$

Par intégration de 0 à [C] on trouve :

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

VII. 3. 2. Temps maximal et temps d'inflexion

➤ Temps maximal « t_{max} »

Est le temps maximum de disparition de B où correspondant à l'annulation de la dérivée première de [B].

D'après la relation (11) on trouve :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d \left[\frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right]}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}}) = 0$$

$\Rightarrow -k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = 0$ ce qui donne :

$$k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = k_1 e^{-k_1 t_{\max}} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-k_1 t_{\max}}}{e^{-k_2 t_{\max}}} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1) t_{\max}}$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (12)$$

➤ Concentration maximale « B_{max} »

Est la concentration de B au temps maximal t_{max}

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] = 0 \Rightarrow k_1 [A] = k_2 [B]_{\max} \Rightarrow k_1 [A]_0 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 [B]_{\max} \Rightarrow$$

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t_{\max}}$$

$$\text{Appliquant la relation (12) on trouve : } [B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} \Rightarrow$$

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{\frac{k_1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_1}{k_2}} \Rightarrow [B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}}} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}}$$

$$[B]_{\max} = [A]_0 \frac{k_1^{\frac{k_1}{k_2-k_1}} k_1^{\left(\frac{k_1}{k_2-k_1}\right)}}{k_2^{\frac{k_1}{k_2-k_1}} k_2^{\left(\frac{k_1}{k_2-k_1}\right)}} = [A]_0 \frac{k_1^{\left(\frac{k_1}{k_2-k_1}+1\right)}}{k_2^{\left(\frac{k_1}{k_2-k_1}+1\right)}} = [A]_0 \frac{k_1^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)}}{k_2^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)}} = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)}$$

$$[B]_{\max} = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2-k_1}\right)}$$

➤ **Temps d'inflexion « t_{inf} »**

Est le temps qui correspond à l'annulation de la dérivée deuxième de [C].

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = \frac{d(k_2[B])}{dt} = k_2 \frac{d[B]}{dt} = \frac{d\left(k_2 \left(\frac{k_1[A]_0}{k_2-k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})\right)\right)}{dt} = 0$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{k_2 k_1 [A]_0}{k_2 - k_1}}_{\text{constant}} (-k_1 e^{-k_1 t_{\text{inf}}} + k_2 e^{-k_2 t_{\text{inf}}}) = 0$$

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\text{inf}}} + k_2 e^{-k_2 t_{\text{inf}}} = 0 \Rightarrow k_2 e^{-k_2 t_{\text{inf}}} = k_1 e^{-k_1 t_{\text{inf}}} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-k_1 t_{\text{inf}}}}{e^{-k_2 t_{\text{inf}}}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1) t_{\text{inf}}} \Rightarrow (k_2 - k_1) t_{\text{inf}} = \ln \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow t_{\text{inf}} = \frac{1}{(k_2 - k_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

D'après la relation (12) on a $t_{\max} = t_{\text{inf}} \Rightarrow [C]_{\text{inf}} = [B]_{\max}$

C'est à dire au temps t_{inf} la concentration de point d'inflexion $[C]_{\text{inf}}$ est égale à la concentration $[B]_{\max}$

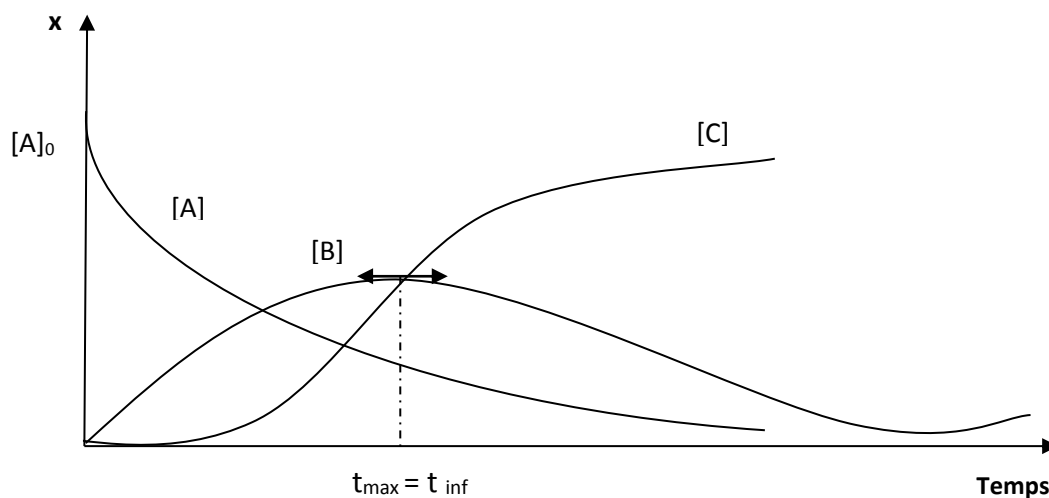


Figure. VII.1 : Évolution de la concentration des espèces A, B et C dans le cas de réactions successives.

(http://www.uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/CHAP_4.html)

VII. 4. Réactions complexes

Les réactions complexes sont une composition de plusieurs étapes élémentaires. Le mécanisme d'une réaction est l'enchaînement d'étapes qui les composent. Les ordres partiels d'une réaction complexe ne sont pas reliés aux coefficients stoechiométriques.

VII. 4. 1. Les réactions en chaîne (en séquence fermé)

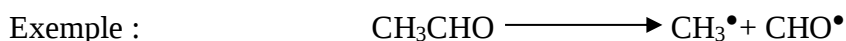
Se sont une composition de plusieurs étapes élémentaires qui ne sont pas indépendantes. Dans le mécanisme de ses étapes on peut distinguer une étape d'initiation caractérisé par la formation des radicaux libres à partir des produits de départ, une étape de propagation et une étape de terminaison.

*** Etape d'initiation**

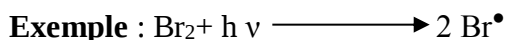
Dans cette étape les radicaux sont formés à partir de plusieurs méthodes

Effet thermique

Il correspond au fournissement la chaleur suffisante pour casser la liaison.

**Effet Photochimique**

La rupture de la liaison est réalisée à partir des radiations.

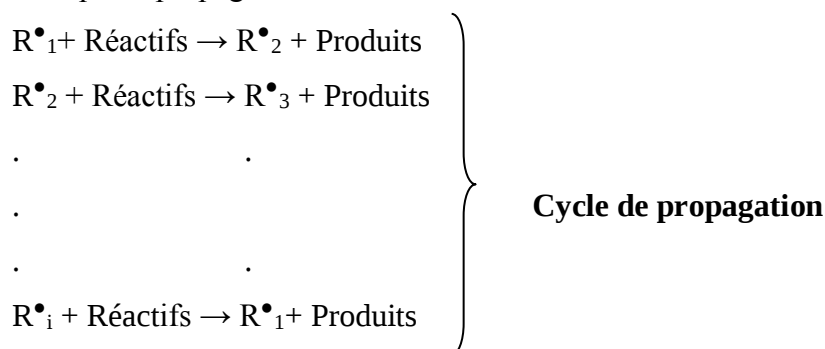
**Emploi d'un inducteur**

Il s'agit de l'utilisation d'un élément très active qui s'appelle l'indicateur, cet élément peut former des espèces libres facilement. L'instabilité de l'indicateur entraîne la réaction entre les réactifs. Parmi les indicateurs les plus connues on trouve les peroxydes (R-O-O-R') et les azoïques (R-N=N-R')

VII. 4. 1. 1. Mécanisme d'une réaction en chaîne*** Etape de propagation**

Il s'agit d'une série d'étapes au cours desquelles les intermédiaires réactifs sont consommés par une étape et régénérés par une autre, entraînant la consommation quantitative des réactifs pour former les produits principaux de la réaction.

L'étape de propagation se fait comme suit

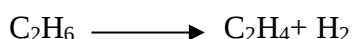


*** Etape de terminaison (Rupture de chaîne)**

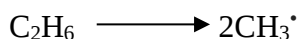
Dans cette étape on a la disparition des intermédiaires responsables de la propagation de la réaction en chaîne.

Remarque

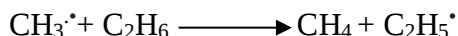
L'étape de transfert est une étape qui transforme un radical produit par l'étape d'initiation et n'intervient pas dans la propagation (radical non porteur de chaîne) en radical porteur de chaîne.

Exemple**1) Initiation**

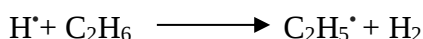
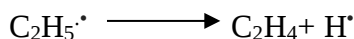
L'étape d'initiation est constituée par la rupture homolytique de la liaison C-C pour former deux radicaux méthyle.

**2) Transfert radicalaire**

Une fois formé, chaque radical méthyle réagit sur une molécule d'éthane par une réaction de transfert radicalaire en lui arrachant un hydrogène.

**3) propagation**

Le radical éthyle participe à deux étapes formant le cycle de propagation de la réaction en chaîne.

**4) terminaison**

On peut envisager plusieurs réactions de terminaison par recombinaison de radicaux



En fait, la réaction (1) est prépondérante et nous négligerons ici les réactions (2) et (3).

VII. 4. 1. 2. Cinétique d'une réaction en chaîne**A) Etat Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S)**

Soit les réactions suivantes



Si la deuxième réaction est beaucoup plus rapide que la première ($k_2 \gg k_1$), la $[B]$ reste négligeable devant $[A]$ et $[C]$, de sorte qu'on a tout au long de la réaction $[C] \approx [A]_0 - [A]$. De même le dérivé de la $[B]$ est négligeable devant celles de A et C donc l'équation

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1 [A] - K_2 [B] \text{ devient quasi stationnaire}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1 [A] - K_2 [B] = 0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

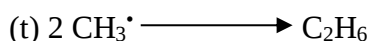
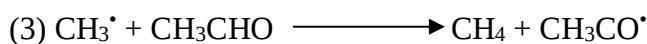
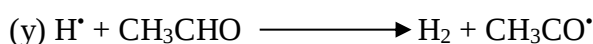
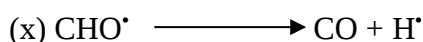
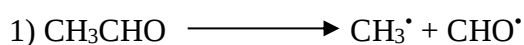
$$\frac{d[C]}{dt} = K_2 [B] = K_2 \frac{k_1}{k_2} [A] = K_1 [A] = - \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow \frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

Tout se passe donc comme si le mécanisme des deux réactions se réduisait à une réaction unique ($A \xrightarrow{k_1} C$)

Exemple

La réaction de thermolyse de l'éthanal est : $\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_4 + \text{CO}$

Le mécanisme proposé de la réaction est le suivant



$$\frac{d[\text{CHO}^\bullet]}{dt} = 0 \Rightarrow K_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - K_x [\text{CHO}^\bullet] = 0 \Rightarrow [\text{CHO}^\bullet] = \frac{k_1}{k_x} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = 0 \Rightarrow K_x [\text{CHO}^\bullet] - k_y [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = K_x \frac{k_1}{k_x} [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_y [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0$$

$$\Rightarrow k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] = k_y [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_1}{k_y}$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = k_y [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - K_2 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] + K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] =$$

$$k_y \left(\frac{k_1}{k_y}\right) [\text{CH}_3\text{CHO}] - K_2 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] + K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \Rightarrow$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = \frac{1}{k_2} (k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}]) = \frac{1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (k_1 + K_3 [\text{CH}_3^\bullet])$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = \frac{1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (k_1 + K_3 [\text{CH}_3^\bullet])$$

Remplaçant $[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]$ dans $\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt}$ on trouve :

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = 0 \Rightarrow K_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + K_2 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] - K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 K_t [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$= K_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + K_2 \frac{1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (k_1 + K_3 [\text{CH}_3^\bullet]) - K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 K_t [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$= K_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 K_t [\text{CH}_3^\bullet] \\ = 2 K_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 K_t [\text{CH}_3^\bullet] = 0 \Rightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = \frac{k_1}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = \frac{1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (k_1 + K_3 [\text{CH}_3^\bullet]) = \frac{1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (k_1 + K_3 \frac{k_1}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]) =$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = \frac{k_1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (1 + \frac{k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}])$$

B) Calcul des vitesses de consommation et de formation

* Calcul des vitesses de consommation

$$V_{\text{CH}_3\text{COH}} = - \frac{d[\text{CH}_3\text{COH}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_y [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] + K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_y \frac{k_1}{k_y} [\text{CH}_3\text{CHO}] + K_3 \frac{k_1}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$- \frac{d[\text{CH}_3\text{COH}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] (2 + \frac{k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}])$$

* Calcul de vitesse de formation

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = K_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = K_3 \frac{k_1}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{k_3 k_1}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = K_x [\text{CHO}^\bullet] + K_2 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] = K_x (\frac{k_1}{k_x} [\text{CH}_3\text{CHO}]) + K_2 (\frac{k_1}{k_2} [\text{CH}_3\text{CHO}] (1 + \frac{k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]))$$

$$= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + \frac{k_1 k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{CHO}]^2 + 2 k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

C) Longueur de la chaîne

C'est le nombre moyen de répétitions du cycle de propagation. On la définit comme suit

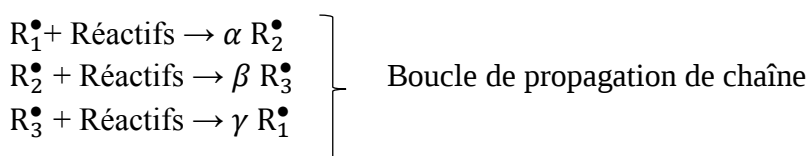
$$\lambda = \frac{\text{vitesse de disparition des réactifs}}{\text{vitesse de formation des radicaux par l'initiation}}$$

Pour notre exemple $\lambda = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{COH}] (2 + \frac{k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{COH}])}{k_1 [\text{CH}_3\text{COH}]} = \frac{k_3}{k_t} [\text{CH}_3\text{COH}] + 2$

VII. 4. 1. 3. Réactions en chaîne ramifiée

Un type de réaction en chaîne où un centre propagateur, au lieu de se renouveler simplement, peut en créer plusieurs autres et participer à plusieurs réactions élémentaires. Un tel processus constitue ce qu'on appelle une réaction en chaîne ramifiée. Ce type de mécanisme donne lieu à des explosions dites isothermes.

Le mécanisme semble être



VII. 4. 2. Réactions par stade (en séquence ouverte)

Ce sont des réactions successives, non régénératrices des intermédiaires réactionnels

Exemple

Les réactions de substitution nucléophile SN1 : $\text{R-Cl} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{R-OH} + \text{Cl}^-$

Etude de la réaction : $\text{RX} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{RY} + \text{X}$

VII. 4. 2. 1. Etude cinétique d'un mécanisme S₁

La vitesse de disparition de (RX)

$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1 [\text{RX}] - k_{-1} [\text{R}] [\text{X}]$$

La vitesse de formation de (RY)

$$v' = \frac{d[\text{RY}]}{dt} = k_2 [\text{R}] [\text{Y}] - k_{-2} [\text{RY}]$$

R est un intermédiaire donc on peut appliquer le principe d'état Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S)

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = k_1 [\text{RX}] - k_{-1} [\text{R}] [\text{X}] - k_2 [\text{R}] [\text{Y}] + k_{-2} [\text{RY}] = 0 \Rightarrow$$

$$k_1 [\text{RX}] + k_{-2} [\text{RY}] - (k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]) [\text{R}] = 0 \Rightarrow [\text{R}] = \frac{k_1 [\text{RX}] + k_{-2} [\text{RY}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]}$$

Remplaçant [R] dans la relation de vitesse de disparition on trouve

$$\begin{aligned} v &= k_1 [\text{RX}] - k_{-1} \left(\frac{k_1 [\text{RX}] + k_{-2} [\text{RY}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} \right) [\text{X}] = \frac{(k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]) k_1 [\text{RX}] - k_{-1} (k_1 [\text{RX}] + k_{-2} [\text{RY}]) [\text{X}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} \\ &= \frac{k_{-1} k_1 [\text{RX}] [\text{X}] + k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_1 [\text{RX}] [\text{X}] - k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} \Rightarrow v = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} \end{aligned}$$

Remplaçant [R] dans la relation de vitesse de formation on trouve

$$\begin{aligned} v' &= k_2 [\text{R}] [\text{Y}] - k_{-2} [\text{RY}] = k_2 \left(\frac{k_1 [\text{RX}] + k_{-2} [\text{RY}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} \right) [\text{Y}] - k_{-2} [\text{RY}] = \\ &= \frac{k_2 (k_1 [\text{RX}] + k_{-2} [\text{RY}]) [\text{Y}] - k_{-2} [\text{RY}] (k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}])}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} = \\ &= \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_2 k_{-2} [\text{RY}] [\text{Y}] - k_{-2} k_{-1} [\text{RY}] [\text{X}] - k_{-2} k_2 [\text{RY}] [\text{Y}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} \Rightarrow v' = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{Y}]} = v \end{aligned}$$

Si on a une réaction d'état d'avancement faible on peut écrire : $[\text{RY}] \ll [\text{RX}]$ et $[\text{X}] \ll [\text{Y}]$

$$v' = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}]}{k_2 [\text{Y}]} = k_1 [\text{RX}] = v_1$$

Le mécanisme de la réaction est nommé S₁ parce que la réaction se comporte comme une réaction d'ordre 1.

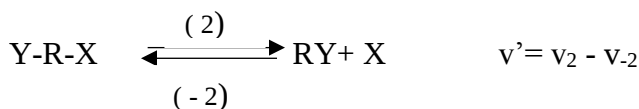
à l'équilibre on a $v = v' = 0 \Rightarrow v_1 - v_{-1} = 0$ et $v_2 - v_{-2} = 0$ ce qui donne :

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = v_{-1} \\ v_2 = v_{-2} \end{array} \right\} \text{ On multipliant les deux relations on trouve } v_1 v_2 = v_{-1} v_{-2}$$

$$k_1 [\text{RX}] k_2 [\text{R}] [\text{Y}] = k_{-1} [\text{R}] [\text{X}] k_{-2} [\text{RY}] \Rightarrow k_1 [\text{RX}] k_2 [\text{Y}] = k_{-1} [\text{X}] k_{-2} [\text{RY}]$$

D'après la réaction globale : $k = \frac{[\text{RY}] [\text{X}]}{[\text{RX}] [\text{Y}]} \Rightarrow \mathbf{k} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$

VII. 4. 2. 2. Etude cinétique d'un mécanisme S₂



La vitesse de disparition de (RX) : $v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} [\text{Y-R-X}]$

La vitesse de formation de (RY) : $v' = \frac{d[\text{RY}]}{dt} = k_2 [\text{Y-R-X}] - k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]$

Y-R-X est un intermédiaire donc on peut appliquer le principe d'état Quasi-Stationnaire

$$\frac{d[\text{Y-R-X}]}{dt} = k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} [\text{Y-R-X}] - k_2 [\text{Y-R-X}] + k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}] = 0 \Rightarrow$$

$$k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}] - (k_{-1} + k_2) [\text{Y-R-X}] = 0 \Rightarrow [\text{Y-R-X}] = \frac{k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2}$$

Remplaçant [Y-R-X] dans la relation de vitesse de disparition on trouve :

$$\begin{aligned} v &= k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} \left(\frac{k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2} \right) \\ &= \frac{k_{-1} k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow v = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2} \end{aligned}$$

Remplaçant [Y-R-X] dans la relation de vitesse de formation on trouve

$$v' = k_2 [\text{Y-R-X}] - k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}] = k_2 \left(\frac{k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2} \right) - k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}] =$$

$$\frac{k_2 (k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]) - k_{-2} [\text{RY}] (k_{-1} [\text{X}] + k_2 [\text{X}])}{k_{-1} + k_2} =$$

$$\frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] + k_2 k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}] - k_{-2} k_{-1} [\text{RY}] [\text{X}] - k_{-2} k_2 [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow v' = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] - k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]}{k_{-1} + k_2} = v$$

Si l'état d'avancement de la réaction est faible on peut écrire : $[\text{RY}] \ll [\text{RX}]$ et $[\text{X}] \ll [\text{Y}]$

$$v = \frac{k_2 k_1 [\text{RX}] [\text{Y}]}{k_{-1} + k_2}$$

Le mécanisme de la réaction est nommé S₂ parce que la réaction se comporte comme une réaction d'ordre 2.

À l'équilibre on a $v_1 v_2 = v_{-1} v_{-2}$

$$k_1 [\text{RX}] [\text{Y}] k_2 [\text{Y-R-X}] = k_{-1} [\text{Y-R-X}] k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}] \Rightarrow k_1 k_2 [\text{RX}] [\text{Y}] = k_{-1} k_{-2} [\text{RY}] [\text{X}]$$

$$\mathbf{k} = \frac{[\text{RY}] [\text{X}]}{[\text{RX}] [\text{Y}]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$$

CHAPITRE VIII

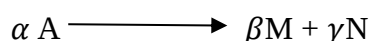
THÉORIE DE L'ACTE

ÉLÉMENTAIRE

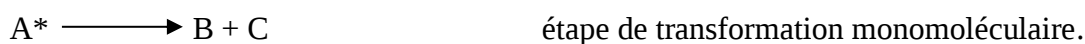
VIII .1. Théorie des collisions

La théorie des collisions le passage de l'état microscopique (atomique) à l'état macroscopique. Elle donne un sens au coefficient de vitesse k et aux termes A et E_0 de la loi d'Arrhenius. Cette théorie énonce qu'une réaction entre deux entités ne se fait que si elles entrent en contact, elle explique qualitativement comment se produisent les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse, elle prend en considération la dépendance de leur vitesse avec la concentration, cette vitesse égale aux nombres de chocs efficaces entre réactifs. Ces derniers sont efficaces si les atomes sont bien orientés par rapport aux recouvrements des orbitales responsables à la rupture et la formation des liaisons, ainsi que l'énergie qui résulte par la collision doit être supérieur à l'énergie d'activation (E_a).

VIII .2. Réaction pseudo mono moléculaire



Le composé A doit être activé par le rayonnement UV, puis il fait la collision avec une autre molécule A.



Avec A^* est la molécule de A activé et M est une particule quelconque, M peut être identiques à A.

Remarque

On peut écrire les deux premières réactions comme :

$$A + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{K_1} A^* + M$$

Les vitesses des 3 réactions sont comme suit

$$V_1 = K_1 [A] [M]$$

$$V_2 = K_{-1} [M] [A^*]$$

$$V_3 = K_2 [A^*]$$

Le A^* est un intermédiaire très instable, donc on néglige sa concentration devant A, également pour sa dérivée donc on peut appliquer le principe d'état Quasi-Stationnaire.

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = K_1 [A] [M] - K_{-1} [M] [A^*] - K_2 [A^*] = 0 \Rightarrow$$

$$K_1 [A] [M] - (K_{-1} [M] + K_2) [A^*] = 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1 [A] [M]}{k_{-1} [M] + k_2}$$

$$V_3 = K_2 [A^*] = K_2 \left(\frac{k_1 [A] [M]}{k_{-1} [M] + k_2} \right) = \frac{k_2 k_1 [A] [M]}{k_{-1} [M] + k_2} = \frac{k_1 [A] [M]}{\frac{k_{-1} [M] + k_2}{k_2}} = \frac{k_1 [A] [M]}{\frac{k_{-1}}{k_2} [M] + 1}$$

$$V_3 = \frac{k_1 [A] [M]}{\frac{k_{-1}}{k_2} [M] + 1}$$

À Basse pression : M devient trop petit donc $\frac{k_{-1}}{k_2} [M] \ll 1$

$$V_3 = K_1 [A] [M] \quad (\text{réaction d'ordre 2})$$

Pour une réaction biomoléculaire pur M et A sont identique on trouve : $V_3 = K_1 [A]^2$

À Haute pression : la concentration M est grande et peut être considérée comme constante

$$V_3 = \frac{k_1 [A] [M]}{\frac{k_{-1}}{k_2} [M] + 1} = k' [A] \quad (\text{réaction d'ordre 1})$$

À une Pression intermédiaire : la cinétique de la réaction présente un ordre variable entre l'ordre 1 et l'ordre 2, donc on n'a pas d'ordre.

Les interactions entre deux molécules A et B augmente avec la diminution de leurs distances, si ces deux molécules sont très proches, on ne peut plus les distinguer, ce qui résulte une formation d'un complexe AB* d'énergie élevée. Il s'agit de l'état de transition.

VIII.3. Théorie du complexe activé

Pour qu'une réaction chimique puisse se produire, il faut dépasser une certaine barrière énergétique. C'est la théorie du complexe activé. Le complexe activé correspond à un état transitionnel. L'utilisation de catalyseur permet diminuer le saut énergétique.

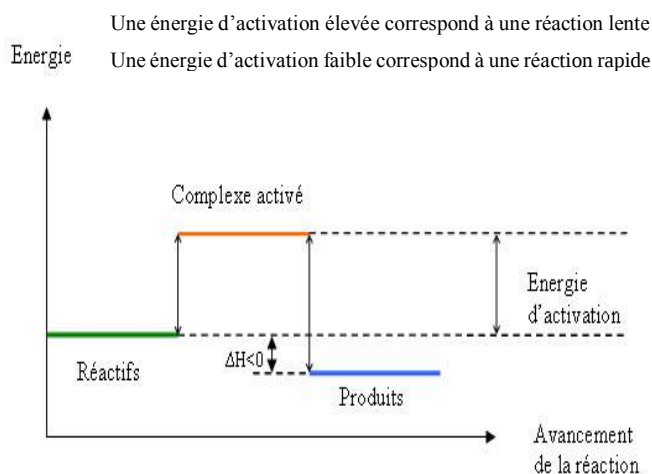


Figure. VIII.1 : Etat d'avancement d'une énergie à complexe activé.

(<https://www.lachimie.fr/definitions/complexe-active.php>).

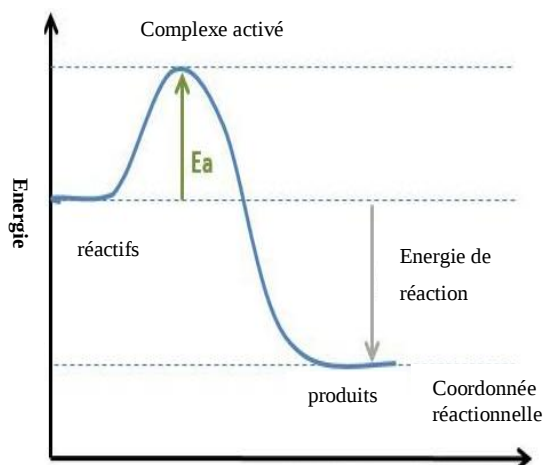
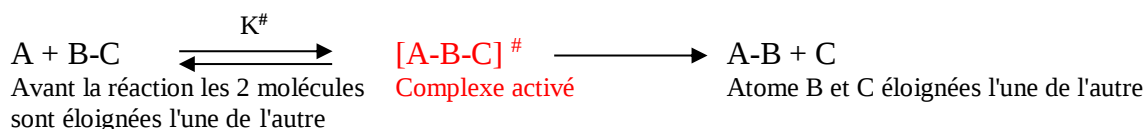


Figure. VIII.2 : Énergie du complexe activé en fonction des coordonnées de la réaction.

(<https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/chimie/le-complexe-active-et-l-energie-d-activation-c1019>).



La première étape de la réaction est un équilibre sa constante est $K^\# = \frac{[A-B-C]^\#}{[A][B-C]}$

Etude cinétique

La vitesse de la réaction est la vitesse de formation des produits, donc c'est la vitesse de transformation du complexe.

Une fois le complexe activé est formé, on peut avoir, soit une régénération des réactifs, soit sa décomposition pour donner les produits de la réaction. Admettons que la réaction de formation de complexe activé à partir des réactifs est réversible.

La théorie du complexe activé s'applique à toutes les réactions élémentaires, on prend par exemple une réaction biomoléculaire.



La vitesse de formation des produits C et D est : $v = k_1 [(A \dots B)]$

La constante d'équilibre k est : $k = \frac{[(A \dots B)]}{[A][B]} \Rightarrow [(A \dots B)] = k [A][B]$

Ce qui donne : $v = k_1 k [A][B]$

Si on suppose que $k_1 k = k_2$

Connaissons la forme et les fréquences de vibration du complexe activé, on peut calculer k théoriquement, et à partir de la mécanique statistique, on peut calculer k_1 selon la relation

$$k_1 = \frac{k_B T}{h}$$

- k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$),

- h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

- T est la température absolue de la réaction.

Comme $k_2 = k_1 k \Rightarrow k_2 = \frac{k_B T}{h}$

Autrement la constante d'équilibre k peut être exprimée en fonction de la différence de l'enthalpie libre entre l'état de transition et les réactifs (ΔG_a)

$$-R T \ln k = \Delta G_a \Rightarrow k = e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}} \Rightarrow k_2 = \frac{k_B T}{h} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}}$$

Comme $\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$ on peut écrire : $k_2 = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta H_a - T \Delta S_a)}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_a}{R}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}$

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_a}{R}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}$$

ΔG_a , ΔH_a et ΔS_a sont respectivement l'enthalpie libre, enthalpie et entropie d'activation.

La formule de vitesse s'écrit :

$$v = k_1 k [A][B] = k_2 [A][B] = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_a}{R}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} [A][B]$$

$$v = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_a}{R}} e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} [A][B]$$

VIII. 4. Energie d'activation

Pour compléter le modèle de la théorie des collisions, il faut savoir que toutes les collisions entre molécules adéquates ne sont pas efficaces, les chocs des molécules d'une énergie cinétique insuffisante ne sont pas efficaces et ne permettent pas la réaction chimique. Dans le cas des chocs élastiques, l'énergie cinétique des molécules qui se rencontrent n'est pas suffisante, et les molécules se contentent de rebondir. L'énergie cinétique minimale qui doit être apportée à un système chimique pour que la réaction ait lieu est l'énergie d'activation (somme des énergies cinétiques des deux molécules). Pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit sauter cette "barrière d'énergie", même si, en définitive, il a globalement perdu de l'énergie une fois la réaction effectuée. Cette différence d'énergie que le système doit acquérir, en plus de son énergie initiale, pour réagir, est l'énergie d'activation. Cette énergie est de nature thermique. Le sens théorique qui peut être donné à cette notion se réfère à l'équation d'Eyring qui découle d'un cadre théorique. Dans la théorie d'Eyring (théorie du complexe activé), l'énergie d'activation est l'enthalpie libre qui sépare l'énergie de l'état de transition et celle de l'état initial. Cette énergie d'activation peut être diminuée, en utilisant un catalyseur.

Pour un équilibre chimique, les énergies d'activation de la réaction directe et la réaction inverse ne sont égales que si la réaction globale est athermique. Dans le cas d'une réaction exothermique, l'énergie d'activation de la réaction inverse est plus grande que celle de la réaction directe, et inversement pour une réaction endothermique.

VIII. 4. 1. Approche théorique

Il est possible de déterminer théoriquement l'énergie d'activation dans certains cas. Lors de réaction par transferts d'électrons, la théorie de Marcus permet une détermination théorique de cette grandeur. Le transfert d'électron intervient en effet dans le complexe activé à l'intersection des deux surfaces d'énergie potentielle qui décrivent l'état initial et l'état final. L'énergie d'activation est alors reliée à l'énergie de la réaction par la relation suivante

$$E_a = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{E_{\text{réaction}}}{\lambda} \right)^2$$

VIII. 4.2. La mesure de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation déterminée peut être déterminée expérimentalement à partir la détermination de la vitesse de la réaction à deux températures différentes. Le rapport des

vitesse de réaction (des constantes de vitesses) fait disparaître le facteur pré-exponentiel et donne accès à l'énergie d'activation E_a . Les valeurs trouvées sont toujours positives sauf dans le cas d'une réaction dont la vitesse diminuerait quand la température augmente.

En mesurant les constantes de vitesses k_1 et k_2 correspondant à deux températures T_1 et T_2 .

En utilisant la loi d'Arrhenius

$$\left. \begin{array}{l} k_1 = A e^{\frac{-E_a}{RT_1}} \\ k_2 = A e^{\frac{-E_a}{RT_2}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}\right)} \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{k_1}{k_2}$$

On peut également cette énergie graphiquement. On peut écrire la loi d'Arrhenius sous forme

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Si on trace la droite $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. La valeur de l'énergie (E_a) peut être calculé à partir de la pente de cette droite $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$, et son ordonnée à l'origine permet de connaître la valeur de A .

VIII. 4.3. Cas des réactions complexes

Dans le Cas des réactions complexes l'énergie d'activation peut être calculé mathématiquement à partir des méthodes précédentes, mais elle ne peut pas avoir un sens physique, Parce que les réactions complexes est un enchaînement d'un ensemble des réactions élémentaires, sa constante de vitesse correspond seulement à l'une de ses étapes élémentaires. Dans la plupart des cas cette constante est une constante de vitesse apparente. Cette énergie ne correspond à aucune réaction élémentaire, et la réaction globale peut être présentée seulement par le terme $\frac{-E_a}{R}$.

VIII. 5. Activation photochimique

Un catalyseur réduit l'énergie nécessaire pour une réaction, mais n'en fournit pas, alors que l'activation photochimique amène une partie de l'énergie dont elle a besoin. La photochimie, via la photosynthèse, joue un rôle essentiel.

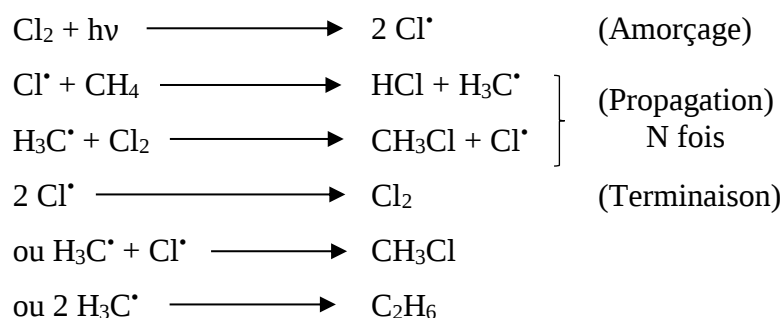
Plusieurs réactions sont déclenchées, ou accélérées par l'effet de la lumière. Il s'agit des réactions photochimiques

Exemple



Les électrons peuvent absorber un photon d'énergie pour le passage de leur niveau fondamental à un de leurs niveaux excités, cette énergie dépend de la fréquence du rayonnement. Dans le domaine spectral du visible et de l'UV., l'énergie d'un photon est de

l'ordre de grandeur des énergies d'activation des réactions et des énergies de liaison (ex. : un rayonnement avec une longueur d'onde de 200 nm a une énergie de 600 kJ.mol^{-1}). Dans les réactions photochimiques la lumière fournit l'énergie d'activation d'une réaction si une molécule absorbe un photon. L'état de transition est atteint lors d'une collision de cette molécule avec une autre, néanmoins non excitée. Il en résulte donc une accélération de la réaction par une activation photochimique. Les molécules excitées photochimiquement peuvent se découper en deux radicaux libres très réactifs. Il s'agit d'une dissociation photochimique ou photolyse. Les réactions photochimiques sont souvent des réactions en chaîne par exemple la chloration photochimique de méthane



Etude de la réaction

1 - La phase d'amorçage

Au cours duquel des radicaux sont formés, elle est endothermique et lente.

2 - La phase de propagation

Dans cette phase à partir d'un radical, un nouveau radical est formé, est une phase exothermique et très rapide. Le radical $\text{Cl}^\bullet$ est consommé par sa première étape et régénéré par sa seconde étape, cette étape se répète un très grand nombre de fois (jusqu'à 10 000 fois) en un temps très court, et il n'est plus nécessaire de fournir de l'énergie pour dissocier des molécules de Cl_2 . Théoriquement, à partir d'un seul photon on peut réaliser la photolyse d'une seule molécule de Cl_2 , cette action pourrait assurer la chloration de la totalité des molécules de méthane présentes.

3 - phase de terminaison

Cette étape conduit à la disparition des espèces radicalaires. Au cours des collisions, Il arrive la disparition des radicaux libres nécessaires à la propagation de la réaction, c'est la phase de terminaison.

CHAPITRE IX

CATALYSE HÉTÉROGÈNE

En catalyse hétérogène, le catalyseur habituellement est solide et les réactifs sont des gaz ou liquides. Dans ce type de catalyse, la réaction se produit à l'interface des 2 phases. Le concept d'adsorption concerne la liaison de molécules sur une surface.

IX .1. Adsorption physique et chimisorption

Dans un phénomène d'adsorption, tout adsorbant (surface solide) adsorbe les molécules de l'adsorbat (liquide ou un gaz) c'est-à-dire les fixes sur lui. L'adsorption est définie comme l'accroissement de la densité d'une substance dans le voisinage d'une interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide, liquide-liquide). Les forces de liaison intervenant dans ce processus se manifestent par des interactions de natures physiques (liaisons moléculaires) et chimiques (liaisons covalentes). De cette distinction découlent respectivement les concepts de physisorption et de chimisorption. Ces deux phénomènes peuvent être distingués selon leur valeur de chaleur d'adsorption Q_{ads} .

IX .1. 1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption se produit à basse température, elle met en jeu des forces de faibles énergies de type Van der Waals, ainsi que d'autres types de forces, en particulier les interactions dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle.

IX .1. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption se produit à une température plus élevée, dans ce processus les molécules adsorbée sont liées chimiquement a la surface du catalyseur par liaison covalente ou ionique. Il se produit une monocouche alors qu'en physisorption, on distingue l'existence des multicouches. Cette adsorption est essentielle en catalyse hétérogène

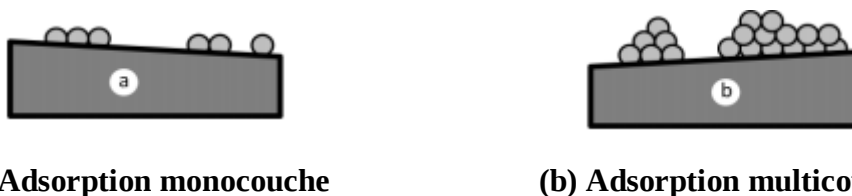


Figure. VIII.1 : Type d'adsorption résultante de la chimisorption et celle de la physisorption. (<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01144079/document>)

Le Tableau suivant résume les propriétés de la chimisorption et de la physisorption.

Tableau. VIII.1 : Propriétés de la chimisorption et de la physisorption

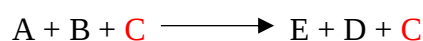
Physisorption	Chimisorption
Enthalpie d'adsorption inférieure à 40 KJ/mole	Enthalpie d'adsorption inférieure à 80 KJ/mole
L'adsorption est favorisée par de basses températures	L'adsorption se manifeste à haute température
Possibilité d'adsorption multicouche	Une seule couche peut être adsorbée
Processus généralement réversible	Processus généralement irréversible
Pas d'énergie d'activation remarquable impliquée dans le processus	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus.

IX .2. Etudes physico-chimiques des catalyseurs

Un catalyseur peut être un solide, un liquide ou plus rarement un gaz, sous forme moléculaire, ionique ou métallique. Un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions. Il n'apparaît pas dans l'équation du bilan de la réaction qu'il permet d'accélérer, pour cela il n'a pas de rapport stoechiométrique avec les réactifs, ce qui lui rend utilisé en faible quantité. Un catalyseur a pour effet de modifier la nature même des étapes qui permettent de passer des réactifs aux produits, donc il n'est capable de modifier ni le sens de l'évolution du système, ni son état d'équilibre. Il influe uniquement sur la cinétique chimique, en accélérant une réaction ou en permettant de privilégier une réaction par rapport à une autre, mais il ne peut pas modifier sa composition en équilibre. Le catalyseur peut modifier le chemin réactionnel en deux étapes la première est la formation de liaisons avec le(s) réactif(s) ce qui réduit l'énergie nécessaire à la réaction et la deuxième est l'étape du rapprochement des réactifs donc l'orientation correcte, ce qui résulte à une grande réduction de l'entropie.

Remarque

Le catalyseur ne modifie pas un équilibre chimique puisqu'il ne modifie pas la constante d'équilibre et sa quantité reste constante après la réaction



$$K = \frac{[E] [D] [C]}{[A] [B] [C]}$$

Par conséquent, si un catalyseur catalyse une réaction, il catalyse en même temps sa réaction inverse.

IX .3. Mécanisme de catalyse

La vitesse d'une réaction dépend de la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs. Et on peut l'accélérer par deux façons, soit par l'augmentation de l'énergie des molécules

(par exemple par un chauffage), soit par l'abaissement de l'énergie d'activation. Le catalyseur peut intervenir dans le deuxième cas. Généralement le catalyseur ne peut pas réduire l'énergie d'activation de la réaction même, mais il peut la remplacer par une autre réaction de même état initial et état final, mais son énergie d'activation est plus faible. Elle sera donc plus rapide.

Exemple

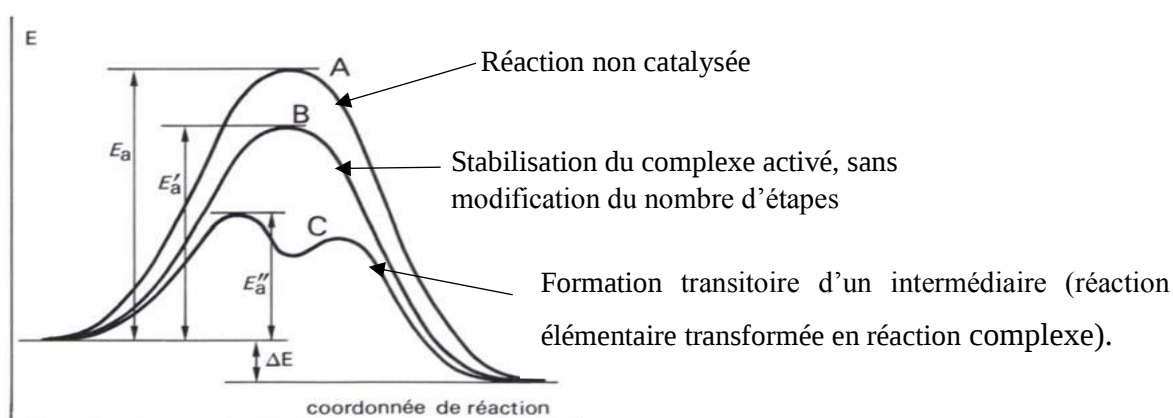
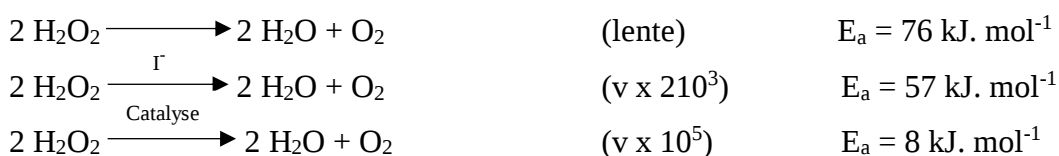


Figure. VIII.2 : Variation d'énergie d'activation d'une réaction avec catalyseur et sans catalyseur

(http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Grenoble_1112/vanhaverbeke_cecile/vanhaverbeke_cecile_p02/vanhaverbeke_cecile_p02.pdf).

La présence de catalyseur ne modifie pas les conditions thermodynamiques de la réaction donc l'énergie de réaction ΔE ne varie pas, mais l'énergie d'activation E_a nécessaire à la réalisation des deux transformations, directe et inverse va diminuer sous l'effet de la catalyse, ces derniers sont toutes les deux accélérées dans la même proportion.

Selon la loi d'Arrhenius on a : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Sous l'effet d'un catalyseur, la constante de vitesse k augmente.

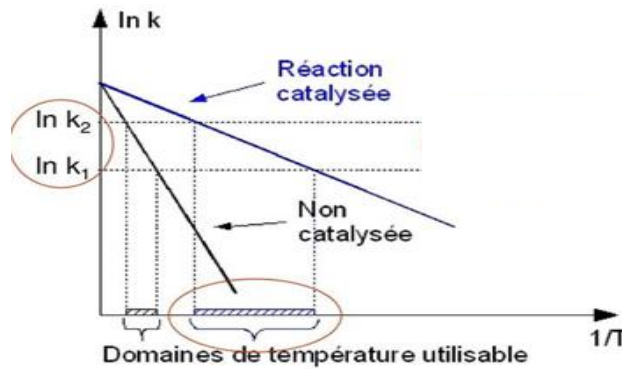


Figure. VIII.3 : Variation de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour une réaction catalysée et autre non catalysée.

(http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Grenoble_1112/vanhaverbeke_cecile/vanhaverbeke_cecile_p02/vanhaverbeke_cecile_p02.pdf).

IX .4. Cinétique de catalyse

L'adsorption est exprimée par une proportion θ de surface couverte

$$\text{Avec :} \quad \theta = \frac{\text{Nombre de sites d'adsorption occupés}}{\text{Nombre de sites d'adsorption disponibles}}$$

La vitesse d'adsorption est exprimée par $\frac{d\theta}{dt}$, la vitesse elle est définie comme :

$$V_a = \frac{\text{Nombre de molécules s'adsorbant la surface}}{\text{Unité de temps}}$$

Selon la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules de masse m entrant en collision avec 1 cm^2 de surface par seconde à une pression p est donné par :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2 \pi m k T}}$$

On peut constater donc que l'adsorption est favorisée à haute pression et à basse température. Supposons que la probabilité d'adhésion Ω est la probabilité qu'une molécule entrant en collision avec la surface soit adsorbée. Cette probabilité influencera le taux d'adsorption à la surface telle que :

$$\text{Taux d'adsorption à la surface} = \frac{dN}{dt} = \Omega \frac{p}{\sqrt{2 \pi m k T}}$$

La probabilité Ω dépend de divers facteurs particulièrement de l'énergie d'activation nécessaire d'adsorption, la nature de la surface. Lors du phénomène d'adsorption, la molécule incidente à la surface doit libérer une énergie cinétique. Si cette énergie n'est pas dissipée rapidement par la surface, alors la molécule désorbera immédiatement, cette probabilité dépend également du site d'adsorption. Par exemple, dans la chimisorption, une molécule ne

peut s'adsorber sur un site déjà occupé, alors que dans la physisorption, le nombre de couches de molécules adsorbées est variable faisant ainsi différer les propriétés des sites.

IX .5. Influence de la température

La plupart des procédés de synthèse industriels emploient des catalyseurs. Leur utilisation permet une augmentation de la vitesse de réaction et évite aux entreprises des coûts énergétiques trop importants. En effet, une hausse de la température du milieu a le même effet cinétique que l'utilisation d'un catalyseur. Cependant, le coût d'une élévation de température est nettement plus élevé, c'est pourquoi le choix du catalyseur est financièrement plus approprié. L'importance industrielle et économique des catalyseurs en fait aujourd'hui un des thèmes le plus étudiés dans la recherche.

CHAPITRE X

RÉACTIONS HÉTÉROGÈNES

X. 1. Loi de la nucléation

La nucléation correspond à la formation des premiers cristaux dans un liquide. Il existe deux types de nucléations : celle homogène et celle hétérogène, plus fréquente.

X. 1. 1. Nucléation homogène classique

Il s'agit du cas le plus simple et peu rencontré en pratique. Les noyaux de gaz apparaissent spontanément dans la solution du fait de la sursaturation de celle-ci.

X. 1. 2. Nucléation hétérogène

X. 1. 2. 1. Nucléation hétérogène classique

Dans ce cas de nucléation, les noyaux de gaz apparaissent à la surface d'un solide, ou dans des anfractuosités. La présence de l'interface solide-liquide permet d'abaisser le travail de nucléation.

X. 1. 2. 2. Nucléation hétérogène semi-classique

Ce type de nucléation se produit lorsque des poches de gaz sont emprisonnées à la surface d'un solide. Cela peut se produire par exemple lors de l'immersion dans un liquide d'un solide poreux. Dans ce cas le travail à fournir pour nucléer est néanmoins abaissé par rapport à la nucléation de type hétérogène classique.

X. 1. 2. 3. Nucléation hétérogène non classique

La nucléation hétérogène non classique est semblable à la nucléation semi-classique, à ceci près que dans ce cas, il n'y a aucun travail à fournir pour que la bulle croisse, ce qui a lieu spontanément dans ce cas, et se traduit par l'apparition de bulles dès que l'on se trouve en milieu sursaturé.

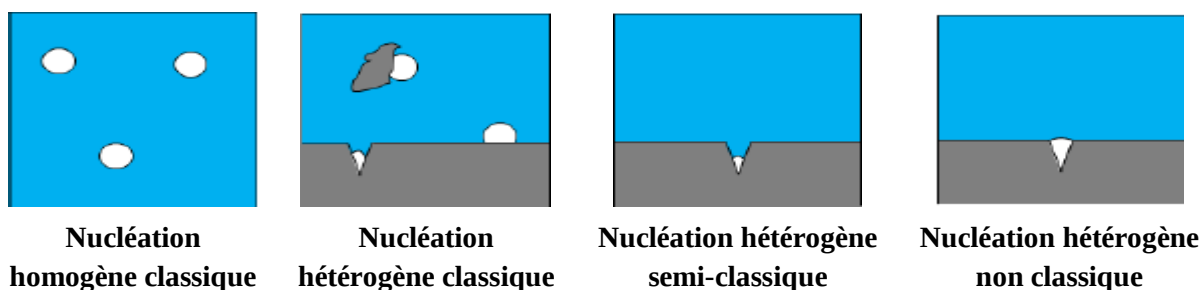


Figure. X.1 : Différents types de nucléations.

(https://www.researchgate.net/figure/Les-differents-types-de-nucleation-Nucleation-heterogene-semi-classique-ou-nucleation-de_fig18_320545747).

X. 1. 3. Vitesse de nucléation

Les phénomènes de diffusion thermique supposent que la particule ou la molécule doit posséder une énergie suffisante ou seuil pour écarter les particules ou molécules voisines.

Cette énergie est la variation ΔG_0 . Le théorème de Frenkel part de l'hypothèse que le liquide contient des trous dans lequel d'autres particules se déplacent facilement dans ce milieu. La

probabilité pour qu'une particule franchisse le seuil ΔG_0 est : $p_0 = p e^{\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right)}$

Supposons que la vitesse ou le taux de nucléation est défini comme :

$$V_{\text{nucl}} = \frac{dN}{dt} = v n_s n^*$$

Avec : n_s et n^* sont respectivement le nombre d'atomes ou de molécules à la surface d'un noyau et celui de noyaux de taille critique.

v : est la fréquence de collisions des atomes ou des molécules avec les noyaux critiques

Sachant que la fréquence de collisions est proportionnelle à la probabilité P_0 que les particules franchissent le seuil ΔG_0 . On a donc :

$$v = v_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right)}, \quad \text{ce qui donne :} \quad V_{\text{nucl}} = v n_s n^* e^{\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right)}$$

X. 2. Phénomène de diffusion

Il s'agit d'un processus physique qui a pour but d'égaliser les concentrations. Vu que les molécules des réactifs disparaissent le plus vite à la surface du catalyseur, donc leur concentration est la plus faible à cet endroit. Le flux des molécules de réactifs est calculé appliquant les lois de Fick de diffusion. Dans de nombreux cas, les phénomènes de diffusion à l'état solide ont un impact direct sur les mécanismes et la cinétique globale des réactions.

Ce phénomène est parmi les sept étapes de la réaction en catalyse hétérogène, qui sont :

1-**Diffusion** des réactifs à travers la couche gazeuse qui stagne autour du grain (diffusion externe)

2-**Diffusion** des réactifs dans les pores du grain (diffusion interne)

3-**Adsorption** des réactifs

4-**Transformation** de l'espèce adsorbée (réaction superficielle)

5-**Désorption** des produits de la réaction

6-**Diffusion** dans les pores des produits jusqu'à la frontière du grain (diffusion interne)

7-**Diffusion** externe des produits à travers la couche gazeuse qui entoure le grain (diffusion externe)

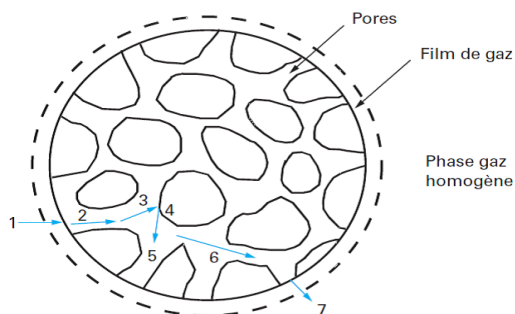


Figure. X.2 : Visualisation des étapes d'une réaction en catalyse hétérogène.

(https://www.wikiwand.com/fr/Catalyse_h%C3%A9t%C3%A9rog%C3%A8ne)

Les étapes 1, 5, 6 et 7 sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de Fick, alors que les étapes 2, 3 et 4 sont des processus régis par la cinétique chimique.

X. 3. Cinétique d'une réaction d'ordre 2

Dans ce phénomène la réaction entre le réactif et le catalyseur a lieu à la surface du catalyseur solide. Pour fabriquer donc un catalyseur hétérogène efficace, il faut tenir compte que plus que la surface du catalyseur est plus grande, plus que la réaction sera plus rapide (poudre, fils métalliques, matériaux poreux, etc.). Dans un phénomène d'adsorption, tout adsorbant (surface solide) adsorbe les molécules de l'adsorbat (liquide ou un gaz) c'est-à-dire les fixes sur lui. Les interactions électroniques entre les molécules et les atomes ou les ions de la surface du solide provoquent les forces responsables de l'adsorption. C'est la chimisorption. Certaines liaisons des molécules adsorbées sont affaiblies. La réaction aura lieu à la surface du catalyseur, au sein d'une sorte de complexe activé, dont le catalyseur participe. Ce phénomène met la molécule dans un état particulier qui résulte l'accélération de la vitesse de la réaction et la diminution de l'énergie d'activation. Lorsque la réaction est réalisée les produits de cette réaction quittent la surface du catalyseur et ils seront remplacés par d'autres nouvelles molécules du réactif. La catalyse d'une réaction par un solide dépend de sa nature chimique et sa structure cristalline. L'activité catalytique détermine les distances entre les sites de solide où peuvent se fixer les réactifs (sites actifs), qui sont liés à d'autres distances dans les molécules des réactifs.



Figure. X.3 : Les étapes d'une réaction catalysée par un solide

(http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Grenoble_1112/vanhaverbeke_cecile/vanhaverbeke_cecile_p02/vanhaverbeke_cecile_p02.pdf).

La réaction ($A + B \longrightarrow A-B$) se réalise entre les molécules de réactifs adsorbées sur les sites actifs de la surface du catalyseur. Les molécules résultantes de cette réaction (formées) se désorbent et sont substituées par de nouvelles molécules de réactifs. Ce qui nous donne des échanges continuels entre le milieu réactionnel (liquide ou gazeux) et la surface du catalyseur.

X. 3. 1. Application 1 : La sorption

À pression constante, la variation du degré d'adsorption est représentée en fonction de la température par une courbe qu'on appelle l'isobare d'adsorption. Dans ce cas, la nature de l'adsorption influence la forme de la courbe. Par exemple, la courbe A représente le cas de l'adsorption de l'hydrogène sur du nickel, la première partie de l'isobare (partie I) représente la diminution normale de l'adsorption physique quand la température augmente. Par contre, la dernière partie de l'isobare (partie III) représente le phénomène d'adsorption chimique. Dans la région intermédiaire (partie II), la vitesse d'adsorption est plus lente, et la courbe est caractéristique du fait que l'adsorption chimique se fait en mettant en jeu une énergie d'activation non négligeable, dans ce cas.

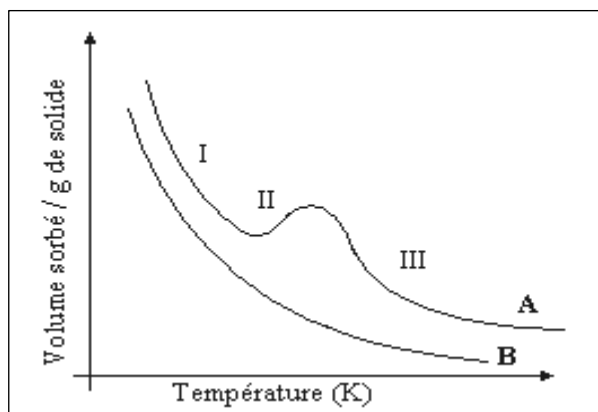
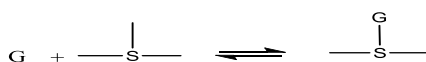


Figure. X.4 : Exemples d'isobares d'adsorption (A : H₂ sur nickel; B: NH₃ sur charbon de bois). (http://uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/CHAP_12.html).

X. 3. 2. Application 2 : Isotherme de Langmuir (couche monomoléculaire)

Le développement de cette représentation pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses telles que : l'homogénéité de la surface du solide, l'indépendance de la chaleur d'adsorption du taux de recouvrement de la surface du solide, la localisation d'adsorption (formation d'une monocouche) et l'équilibre entre les molécules des deux phases. Soit la lettre G est une molécule de gaz et S un site d'adsorption.



Supposons que S est la surface du solide et θ est sa fraction de recouvert par des molécules. Le recouvrement monomoléculaire d'une surface est représenté comme suit :



Figure. X.5 : Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface. (http://uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/CHAP_12.html).

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz (p). La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Puisqu'il y a un équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

vitesse d'adsorption = vitesse de désorption

$$\vec{k} P (1 - \theta) S = \bar{k} \theta S \quad (1)$$

avec : $\vec{k}$ et $\bar{k}$ sont les constantes de vitesse de sorption et de désorption.

Selon la relation (1) on peut écrire :

$$\vec{k} P - \vec{k} P \theta = \bar{k} \theta \Rightarrow \theta = \frac{\vec{k} P}{\bar{k} + \vec{k} P} \quad (2)$$

Considérons le coefficient d'adsorption $b = \frac{\vec{k}}{\bar{k}}$, la relation (2) devient :

$$\theta = \frac{b P}{1 + b P} \quad (3)$$

X. 4. Cinétique d'une réaction par polarimétrie

Pour établir les règles de cinétique empirique, il faut des méthodes de détermination de la concentration en fonction du temps, soit par spectroscopie qui permet de mesurer la concentration de la solution avec UV, IR, Raman, γ , β ..., soit par électrochimie qui utilise la f.e.m. du couple est proportionnelle à la concentration des espèces, par méthodes couplées telles que la chromatographie-spectre de masse. Par polarimétrie qui est une des plus anciennes. Dans tous les cas, il est indispensable que la méthode de mesure ne perturbe pas le processus identifié. Si la méthode est in situ, la méthode ne doit ni accélérer, ni freiner la cinétique, par exemple spectroscopie peut accélérer ou donner un précurseur.

Principe de polarimétrie

Toute molécule a un pouvoir rotatoire, perceptible ou non. On mesure la rotation du plan de polarisation en fonction du temps pour déterminer la variation de la concentration,

Une substance est dite optiquement active si elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle α_λ .

D'après la loi de Biot cet angle est donné par l'expression :

$$\alpha = \alpha_0 (\lambda, T) \cdot l \cdot c \quad (4)$$

où $\alpha_0 (\lambda, T)$: est le pouvoir rotatoire spécifique (en degrés.dm⁻¹.g⁻¹.ml) pour une longueur d'onde λ et une température T.

l et c sont respectivement la longueur de la colonne de liquide (en dm) et la concentration de la solution (en g/ml)

Dans le cas d'une solution contenant plusieurs substances optiquement actives, les pouvoirs rotatoires ont des propriétés additives :

$$\alpha = l \sum_i \alpha_{0,i} c_i \quad (5)$$

X. 5. Détermination d'énergie d'activation

Différentes relations ont été proposées pour expliquer la dépendance entre la température et la constante de vitesse d'une réaction. L'expression généralement retenue est la relation établie par Arrhenius. La relation d'Arrhenius est comme suit :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{R T^2} \quad (6)$$

E_a désigne l'énergie molaire d'activation, elle correspond à l'énergie à apporter au système pour que la réaction ait lieu. Elle est de l'ordre de quelques dizaines de kJ.mol⁻¹. Sur un intervalle de température inférieur à 100 K, on peut considérer que l'énergie d'activation est constante. Par conséquent, la loi d'Arrhenius peut s'écrire sous la forme intégrée suivante :

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

A est le facteur préexponentiel, homogène à une constante de vitesse, il tient compte des effets stériques.

X. 5. 1. Détermination d'énergie d'activation expérimentalement

La détermination de la vitesse de la réaction à deux températures différentes nous permet de déterminer l'énergie d'activation expérimentalement. En mesurant les constantes de vitesses k_1 et k_2 correspondant à deux températures T_1 et T_2 . Appliquant la loi d'Arrhenius le rapport de ces deux constantes fait apparaître l'énergie d'activation E_a (chapitre VIII).

X. 5. 2. Détermination d'énergie d'activation graphiquement

Par intégration de l'équation (7), On peut écrire la loi d'Arrhenius sous la forme

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Si on trace la droite $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Selon la relation (8), la valeur $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$ est la pente de la droite, ce qui permet de connaître la valeur de l'énergie d'activation ($-E_a$), et la valeur du facteur préexponentiel (A) est son ordonnée à l'origine.

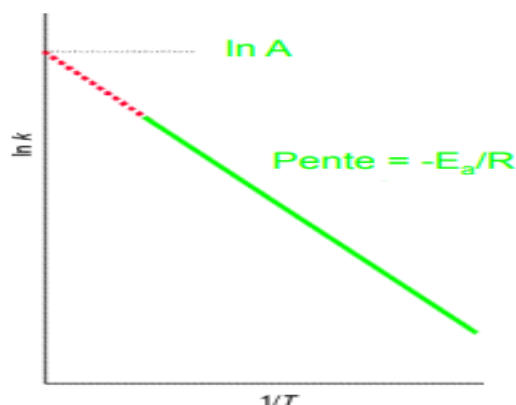


Figure. X.6 : Détermination graphique d'énergie d'activation

(http://unf3s.cerimes.fr/media/paces/Grenoble_1112/vanhaverbeke_cecile/vanhaverbeke_cecile_p01/vanhaverbeke_cecile_p01.pdf).

X. 6. Caractérisation physique des catalyseurs par adsorption

Catalyseurs par adsorption

Ce sont des solides insolubles dans le milieu, faciles à récupérer, réutilisables et recyclables, à usage confiné, ils sont moins toxiques et non corrosifs, ils ont moins de déchets. Ces substances sont énantiosélectives à applications plus limitées (en chimie fine), parmi les inconvénients de ces catalyseurs est qu'ils sont généralement moins actifs et / ou sélectifs.

Dans ce type de catalyseur on peut distinguer 3 familles :

X. 6. 1. Les métaux

Ils sont employés dans les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, pour ce type de catalyseur, on définit la dispersion D du métal, comme les atomes de métal à la surface du catalyseur sont les seuls atomes actifs dans le processus catalytique, donc :

$$D = \frac{\text{nombre d'atomes de métal à la surface du catalyseur}}{\text{nombre total d'atomes de métal dans le catalyseur}} \times 100$$

Pour ce type de catalyseurs on peut trouver Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Pt, Pd, Rd

X. 6. 2. Les oxydes d'éléments à valence variable

Ces catalyseurs sont employés dans les réactions d'oxydation, dans cette famille on trouve le Molybdène, Tungstène et les Métaux de transition.

X. 6. 3. Les oxydes d'éléments à valence fixe

Il s'agit des catalyseurs employés dans les réactions acido-basiques, les métaux des familles Ia et IIa, ainsi que les métalloïdes des familles IIIb, IVb et Vb appartiennent à cette classe de catalyseurs, certains ont des propriétés acides tels que l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), et les zéolithes, et d'autres ont des propriétés basiques tels que l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'alcalins.

Il existe une 4^{ème} famille qui est une combinaison des familles précédentes, ce qu'on appelle les catalyseurs bi-fonctionnels ou multi-fonctionnels.

X. 7. Adsorption d'un soluté sur solide

La surface des solides est aussi capable d'adsorber des substances se trouvant en solution. Cette adsorption n'est pas fondamentalement différente de celle des gaz, la concentration du soluté jouant un rôle analogue à la pression, mais son traitement théorique est compliqué par l'adsorption compétitive du solvant. La couche physisorbée ne pourra être, le plus souvent, que monomoléculaire, car, au-delà de la première couche, les interactions soluté-solvant l'emportent sur les interactions soluté-surface.

La réaction d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène dont la cinétique est souvent complexe. La vitesse est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide présentant généralement une surface réactive très hétérogène et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles la solution est réalisée.

X. 7. 1. paramètres du système

X. 7. 1. 1. Paramètres liés au solide

Ce sont essentiellement l'état de la surface, la forme et la répartition granulométrique des particules.

X. 7. 1. 2. Paramètres liés à la solution

La concentration en complexe, ainsi que la présence d'autres éléments étrangers peuvent affecter la vitesse d'adsorption.

X. 7. 1. 3. Paramètres liés à la suspension

Le rapport de dilution est défini comme suit :

$$R = \frac{\text{Masse de solide}}{\text{Volume de la solution}}$$

Ce rapport ainsi que la vitesse d'agitation de la suspension (ω) affectent les conditions hydrodynamiques du système et plus particulièrement la nature de l'écoulement du liquide

au voisinage des particules et la diffusion des espèces en solution. La température du milieu est également un facteur cinétique important dans le processus d'adsorption.

X. 7. 2. Paramètres physiques

X. 7. 2. 1. Influence de la vitesse et du mode d'agitation

Soit l'avancement d'adsorption λ défini comme suit :

$$\lambda = \frac{C_i - C_t}{C_i - C_e}$$

Avec : C_i , C_e , et C_t sont respectivement la concentration initiale, la concentration à l'équilibre et la concentration à l'instant (t).

Notons que la dérivée de la quantité adsorbée par rapport au temps est la vitesse d'adsorption à un instant t (V_a).

La quantité adsorbée q est reliée à la concentration à l'instant t par : $q = \frac{V}{M} (C_i - C_t)$

La vitesse v_a est proportionnelle à la dérivée V_c de la concentration C_t en solution par rapport au temps par la relation :

$$V_a = \frac{1}{R} V_c \text{ avec : } R = \frac{M}{V}$$

Nous remarquons que le coefficient de proportionnalité entre V_a et V_c est indépendant des concentrations initiale et finale.

Cette vitesse est proportionnelle également : à la dérivée de λV_λ par rapport au temps par la relation : $V_\lambda = \left(\frac{1}{(C_i - C_e)} \right) V_c$

X. 7. 2. 2. Influence de la dimension des particules

Il est démontré généralement une légère augmentation de la vitesse d'adsorption quand la taille des particules diminue.

X. 7. 3. Paramètres chimiques

X. 7. 3. 1. Influence de la concentration initiale

Il est démontré que la vitesse croît avec la concentration en adsorbat C_i .

X. 7. 3. 2. Influence de la température

Il est que si la concentration C_i est constante, la concentration C_e est nul, et R est constant d'où V_λ proportionnel à V_a , une augmentation de la vitesse d'adsorption avec l'augmentation de la température.

1. R. Ouahes, B. Devallez, Chimie générale, OPU, **2003**.
2. G. M. Barrow, Physical Chemistry, 6^{ème} édition, The McGraw-Hill Inc., US, **1996**.
3. G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, Cinétique et catalyse, 2^{ème} édition, TEC & DOC, Lavoisier, **2011**.
4. P. M. Wilt, *J. Colloid and Interface Sci.*, **1986**, 112, 530-538.
5. S. F. Jones, G. M. Evans, K. P. Galvin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 80, 27-50.
6. M. Deluzarche, TP de chimie - année 2008-2009, Étude d'une cinétique du 1^{er} ordre. Inversion du saccharose suivie par polarimétrie, **2009**.
7. J. Germain, Catalyse de contact, les catalyseurs, Techniques de l'Ingénieur, **1979**
8. M. Zarrouki, Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, **1990**.

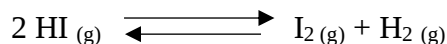
EXERCICES CORRIGÉS

I. Les équilibres chimiques

I. 1 : Donner la relation entre les constantes d'équilibre K_p et K_c

I. 2 : Dans un récipient vide de 6 litre, on introduit 2 moles d'acide iodure hydrogène (HI).

La température est maintenue à 627°C. L'équilibre suivant s'établit



A l'équilibre, la somme des pressions partielles d'iode et d'hydrogène est égale à 6.15 atm.

- Calculer la pression totale à l'équilibre, la constante d'équilibre K_p et le coefficient de dissociation de l'acide HI.

I. 3 : On chauffe à 250°C une quantité de PCl_5 dans un récipient de 12 litres.



A l'équilibre le récipient contient 0,21 moles de PCl_5 , 0.32 moles de PCl_3 et 0.32 moles de Cl_2 . Calculer la constante d'équilibre K_c à 250°C, calculer ensuite l'enthalpie libre ΔG° de cette réaction.

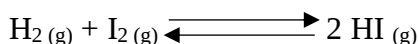
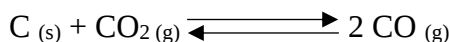
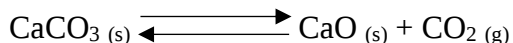
I. 4 : La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards donne l'équilibre suivant :

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + 3 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)} \quad \Delta H = - 332 \text{ Kcal}$$

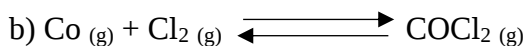
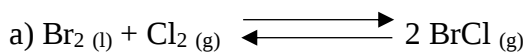
Quel sera l'effet sur cet équilibre

- d'une augmentation de la température
- d'une diminution de la pression totale
- d'une augmentation de la $[\text{CO}_2]$.

I. 5 : Calculer la variance des équilibres suivants



I. 6 : Soit les équilibres suivants



1 - Quelle sera la pression de Cl_2 si on double le volume ?

2 – Quel est le sens favorisé des deux équilibres si on diminue la pression totale ?

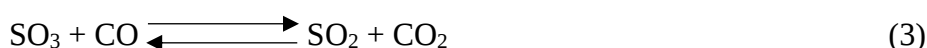
I. 7 : Soit l'équilibre suivant : $\text{HgO}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$

1 – Quelle est l'évolution de ce équilibre à température constante si

a) On ajoute le dioxygène à volume constant.

b) On retire une partie de dioxygène à pression constante (faisons varier le volume pour la pression reste constante).

I. 8 : Soit les équilibres suivants



Sachant que K_1 et K_2 sont les constantes d'équilibre des réactions 1 et 2 respectivement trouvez l'expression de la constante d'équilibre K_3 .

Corrigé

I. 1 : Expression de KP en fonction de KC

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{donc} \quad C_i = \frac{n_i}{V}$$

$$\text{On a } PV = n RT \quad \text{donc} \quad P_i V = n_i R T \quad \text{ce qui donne} \quad P_i = \frac{n_i R T}{V} = C_i R T$$

où C_i est la concentration du gaz i.

$$K_p = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_A = C_A R T \\ P_B = C_B R T \\ P_C = C_C R T \\ P_D = C_D R T \end{array} \right.$$

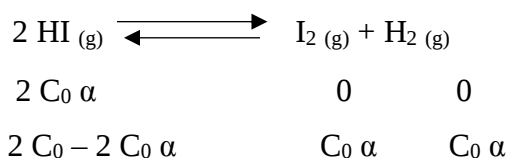
$$K_p = \frac{(C_C R T)^\gamma (C_D R T)^\delta}{(C_A R T)^\alpha (C_B R T)^\beta} \Rightarrow K_p = K_C (R T)^{\Delta n}$$

Δn = somme des coefficients des produits- somme des coefficients des réactifs gazeux.

$$\Delta n = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$$

Remarque : Si $\Delta n = 0$, $(R T)^{\Delta n} = 1$, alors, $K_p = K_C$

I. 2 :



1 - Calcul de P_{TOT}

$$P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 6.15 \Rightarrow \chi_{\text{I}_2} P_{\text{TOT}} + \chi_{\text{H}_2} P_{\text{TOT}} = \frac{1}{4} P_{\text{TOT}} + \frac{1}{4} P_{\text{TOT}} = 6.15 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{2} P_{\text{TOT}} = 6.15 \Rightarrow \mathbf{P_{TOT} = 12.3 \text{ atm}}$$

2 - Calcul de K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{I}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HI}}^2} \quad \text{Avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{\text{I}_2} = \chi_{\text{I}_2} P_{\text{TOT}} = \frac{1}{4} P_{\text{TOT}} \\ P_{\text{H}_2} = \chi_{\text{H}_2} P_{\text{TOT}} = \frac{1}{4} P_{\text{TOT}} \\ P_{\text{HI}} = \chi_{\text{HI}} P_{\text{TOT}} = \frac{1}{2} P_{\text{TOT}} \end{array} \right.$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{1}{4} P_{TOT}\right) \left(\frac{1}{4} P_{TOT}\right)}{\frac{1}{4} (P_{TOT})^2} = \frac{1}{4}$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad \text{On a } \Delta n = 0 \quad \Rightarrow \quad K_P = K_C = \frac{1}{4}$$

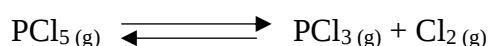
3 - Calcul de α

$$K_C = \frac{(C_0 \alpha)^2}{4 C_0^2 (1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4 (1-\alpha)^2} \quad \Rightarrow \quad 4 K_C (1 - 2\alpha + \alpha^2) = \alpha^2 \quad \Rightarrow$$

$$4 \left(\frac{1}{4}\right) (1 - 2\alpha + \alpha^2) = \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad 1 - 2\alpha + \alpha^2 = \alpha^2 \quad \Rightarrow \quad 1 - 2\alpha = 0$$

$$\Rightarrow \quad \alpha = 0.5 = 50 \%$$

I. 3 :



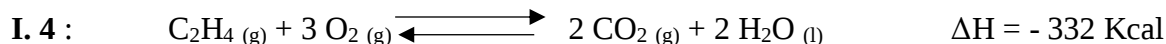
1- Calcul de K_c

$$K_c = \frac{(C_{PCl_3}) (C_{Cl_2})}{(C_{PCl_5})} = \frac{\left(\frac{n_{PCl_3}}{V}\right) \left(\frac{n_{Cl_2}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{PCl_5}}{V}\right)} = \frac{\left(\frac{n_{PCl_3} n_{Cl_2}}{V}\right)}{n_{PCl_5}} = \frac{\left(\frac{(0,32)^2}{12}\right)}{0,21} = 0.0406 \quad \Rightarrow \quad K_c = 0.0406$$

1- Calcul de ΔG

$$\Delta G_T^0 = - R T \ln K = - 8.32 (523.15) \ln (0.0406) = 13945.7 \text{ J / mole} = 13.945 \text{ KJ / mole}$$

$$\Delta G_T^0 = 13.945 \text{ KJ / mole}$$



a - L'effet sur cet équilibre lors d'une augmentation de la température

L'augmentation de la température favorise le sens exothermique de l'équilibre **sens 2**

b - L'effet sur cet équilibre lors d'une diminution de la pression totale

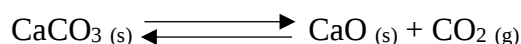
La diminution de P_{totale} favorise la réaction qui se déplace du nombre de **moles** de gaz **croissant** (plus bas au plus élevé) donc le sens 2 $\longrightarrow$ 4 donc **sens 2**

c - L'effet sur cet équilibre lors d'une augmentation de la $[CO_2]$

Si la $[CO_2]$ augmente l'équilibre se déplace vers le **sens indirect**.

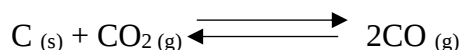
I. 5 :

$$v = n - r - \emptyset + 2$$



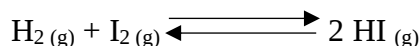
- Il existe 3 constituants, 1 relation, 1 phase gazeuse et 2 phases solides ($CaCO_3$ et CaO)

$$v = 3 - 1 - 3 + 2 = 1 \text{ (système général est monovariant)}$$



- Il existe 3 constituants, 1 relation, 1 phase gazeuse et 1 phase solide (C)

$$v = 3 - 1 - 2 + 2 = 2 \text{ (système général est bivariant)}$$



Il existe 3 constituants, 1 relation et 1 phase gazeuse.

$$v = 3 - 1 - 1 + 1 = 2 \text{ (système général est bivariant)}$$

I. 6 :

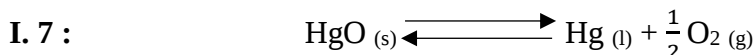
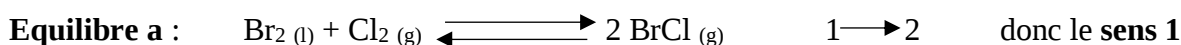
1 - $PV = nRT$ à $T = \text{cst}$ on a $P = \frac{nRT}{V}$ ce qui donne :

$$P_1 = \frac{nRT}{V_1} \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{nRT}{V_2} \quad \text{donc} \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{donc} \quad P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2}$$

$$\text{Si } V_2 = 2 V_1 \quad \text{donc} \quad P_2 = \frac{P_1 V_1}{2 V_1} \quad \text{ce qui donne} \quad P_2 = \frac{P_1}{2}$$

Si on double le volume la pression sera divisée par deux, ce qui résulte une diminution de la pression.

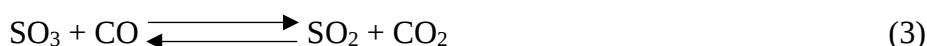
2 - Si on diminue la pression totale le sens d'évolution est le sens croissant de nombre de moles donc :



a) Lorsqu'on ajoute le dioxygène à volume constant, on a une augmentation de nombre de moles de la phase gazeuse et comme $P = \frac{nRT}{V}$, si $n \uparrow$ on a $p \uparrow$ donc si on a une augmentation de pression le sens favorisé est le **sens 2** (décroissant).

b) Puisque la pression totale (qui est la pression de O_2) ne varie pas, il ne se produisait aucune évolution.

I. 8 :



$$K_1 = \frac{a_{\text{O}_2} (a_{\text{CO}})^2}{(a_{\text{CO}_2})^2} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{(a_{\text{SO}_3})^2}{a_{\text{O}_2} (a_{\text{SO}_2})^2} \quad \text{comme} \quad K_3 = \frac{a_{\text{SO}_2} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{SO}_3}}$$

$$K'_1 = \frac{(a_{\text{CO}_2})^2}{a_{\text{O}_2} (a_{\text{CO}})^2} \quad \text{et} \quad K'_2 = \frac{a_{\text{O}_2} (a_{\text{SO}_2})^2}{(a_{\text{SO}_3})^2} \quad \text{donc :}$$

$$K'_1 K'_2 = \frac{(a_{\text{CO}_2})^2}{a_{\text{O}_2} (a_{\text{CO}})^2} \frac{a_{\text{O}_2} (a_{\text{SO}_2})^2}{(a_{\text{SO}_3})^2} = \frac{(a_{\text{CO}_2})^2}{(a_{\text{CO}})^2} \frac{(a_{\text{SO}_2})^2}{(a_{\text{SO}_3})^2} = (K_3)^2 \quad \text{ce qui donne : } K_3 = \sqrt{K'_1 K'_2}$$

II. Les corps purs

II. 1 : Un ballon fermé de 1L contient, à la température de 300 K, 10^{-2} moles de monoxyde de carbone CO et $3 \cdot 10^{-2}$ moles de dioxyde de carbone CO₂.

- Calculer le potentiel chimique de chaque gaz.
- Quelle est l'enthalpie libre de l'ensemble ?

Données : à 300 K sous P°, $\mu^\circ(\text{CO}) = -169 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\mu^\circ(\text{CO}_2) = -458 \text{ kJ mol}^{-1}$

II. 2 : Le procédé industriel Monsanto de synthèse de l'acide éthanoïque a été mis au point en 1971. Il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium. Il permet la fabrication de plus d'un million de tonnes d'acide éthanoïque par an. L'équation de la réaction de synthèse industrielle de l'acide éthanoïque par le procédé Monsanto est la suivante :

$$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(g)}$$

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. Justifier le signe de cette entropie standard.

Composé	CH ₃ OH _(g)	CO _(g)	CH ₃ CO ₂ H _(g)
$\Delta_r h_f^\circ (\text{KJ. mol}^{-1})$	- 201.5	- 110.5	- 460.8
$S^\circ (\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	239.8	197.7	282.4

II. 3 : Soit une mole d'un gaz occupant un volume V_m sous la pression P et à la température T

On suppose que ces grandeurs sont liées par l'équation : $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

où : a, b et R sont des constantes. Utiliser les propriétés d'intensivité ou d'extensivité des grandeurs pour établir l'équation correspondante relative à n moles.

II. 4 : On considère du sable fin dont chaque grain occupe un volume $V_0 = 0,1 \text{ mm}^3$. Quel est le volume V occupé par $N = 6 \cdot 10^{23}$ grains ?

II. 5 :

- Calculer de la variance de l'eau au point triple.
- Calculer de la variance de l'eau au point critique.
- Calculer de la variance d'un corps pur en équilibre liquide – vapeur.

Corrigé

II. 1 : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$

Calcul de pression partiel P_i

$$P_i V = n_i R T \quad \text{ce qui donne} \quad p_i = \frac{n_i R T}{V}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} R T}{V} = \frac{10^{-2} (8.314) (300)}{10^{-3}} = 2.49 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 0.249 \text{ bar}$$

$$\text{d'où : } P_{\text{CO}_2} = 3 P_{\text{CO}} = 0.748 \text{ bar} \quad \quad \quad P_{\text{tot}} = 0.249 + 0.748 \approx \mathbf{1 \text{ bar}}$$

Calcul de potentiel chimique

$$\mu_{\text{CO}} = (-169000) + 8.413 (300) \ln \frac{0.249}{1} = -172.47 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = (-458000) + 8.413 (300) \ln \frac{0.748}{1} = -458.72 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Calcul de l'enthalpie libre de l'ensemble

$$G = \sum_i \mu_i n_i = (-172.47) 10^{-2} + (-458.72) 3 \cdot 10^{-2} = -15.5 \text{ KJ}$$

II. 2 : a. Nous appliquons le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_r h^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta_r h^\circ_{\text{réactifs}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r h^\circ_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} - (\Delta_r h^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} + \Delta_r h^\circ_{\text{CO}}) = -460.8 - (-110.5 - 201.5) = -148.8$$

$$\Delta_r H^\circ = -148.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La réaction est donc exothermique.

b. Calculons l'entropie standard de cette réaction

$$\Delta_r S^\circ = \sum s^\circ_{\text{produits}} - \sum s^\circ_{\text{réactifs}}$$

$$\Delta_r S^\circ = s^\circ_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} - (s^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} + s^\circ_{\text{CO}}) = 282.4 - (197.7 + 239.8) = -155.1$$

$$\Delta_r S^\circ = -155.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

II. 3 :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R T \Leftrightarrow \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = R T \Leftrightarrow \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = n R T$$

Supposons que $A = n^2 a$ et $B = nb$ on peut écrire l'équation d'état sous la forme

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = n R T$$

B est une grandeur extensive puisqu'elle est additive, si $n = n_1 + n_2$ donc

$$B = nb = n_1 b + n_2 b = B_1 + B_2.$$

A est aussi une grandeur extensive, mais elle n'est pas additive car

$$n^2 a = (n_1 + n_2)^2 a \neq n_1^2 a + n_2^2 a.$$

II. 4 : Le volume occupé est : $V = N \cdot V_0 = 6 \cdot 10^{23} (10^{-3})^3 (0.1) = 6 \cdot 10^{13} \text{ m}^3$

$$V = 6.10^{13} \text{ m}^3 = 6.10^{16} \text{ L (60 millions de milliards de litres)}$$

II. 5 :

1 - Calcul de la variance de l'eau au point triple, c'est-à-dire quand les trois phases solide, liquide et vapeur coexistent. On a un seul constituant, l'eau : $n = 1$. Il n'y a aucune transformation chimique donc aucune équation chimique : $r = 0$. Le nombre de phases est $\phi = 3$ (solide, liquide et vapeur). La pression et la température influe sur la réaction : $k = 2$

$$v = n - r - \phi + 2 = 1 - 0 - 3 + 2 = 0$$

Autre méthode

Une autre manière de calculer (pour arriver bien sûr au même résultat) est la suivante. On a trois constituants, l'eau solide, liquide et vapeur: $n = 3$. Il y a trois équilibres entre phases dont seulement deux sont indépendants (équilibre solide-liquide et équilibre liquide-vapeur, l'équilibre solide-vapeur étant une combinaison linéaire des deux autres) : $r = 2$. Le nombre de phases est $\phi = 3$ (solide, liquide et vapeur)

$$v = n - r - \phi + 2 = 3 - 2 - 3 + 2 = 0$$

2 - Calcul de la variance de l'eau au point critique, c'est-à-dire quand les trois phases solide, liquide et vapeur coexistent. On a un seul constituant, l'eau : $n = 1$. Il n'y a aucune transformation chimique donc aucune équation chimique : $r = 0$. Le nombre de phases est $\phi = 2$ (solide, liquide). La pression et la température influe sur la réaction : $k = 2$.

$$v = n - r - \phi + 2 = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$$

Autre méthode

Une autre manière de calculer (pour arriver bien sûr au même résultat) est la suivante. On a deux constituants, l'eau solide, liquide : $n = 2$. Il y a un seul équilibre entre phases (équilibre solide-liquide) : $r = 1$. Le nombre de phases est $\phi = 2$ (solide, liquide et vapeur).

$$v = n - r - \phi + 2 = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$$

3 - Calcul de la variance d'un corps pur en équilibre liquide - vapeur. On a deux constituants, l'eau liquide et vapeur : $n = 2$. Il y a 1 équilibre entre phases (équilibre liquide-vapeur) $r = 1$. Le nombre de phases est $\phi = 2$ (liquide et vapeur).

$$v = n - r - \phi + 2 = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$$

III. Les solutions

III. 1 :

1 - Le mélange liquide heptane / octane peut être considéré comme idéal. Calculer la pression de vapeur saturante à 40°C d'une solution renfermant 2 mol d'heptane et 3 mol d'octane, sachant que les pressions de vapeur saturante des deux substances pures valent respectivement 92 mmHg et 31 mmHg.

2 - Le mélange liquide méthanol/éthanol peut être considéré comme idéal.

a) Calculer la pression de vapeur saturante à 20°C d'un mélange renfermant 20 g de méthanol CH_3OH et 100 g d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sachant que les pressions de vapeur saturante des deux substances pures y valent respectivement 94 mmHg et 44 mmHg

b) Calculer les fractions molaires des deux substances en phase vapeur

c) Calculer les pourcentages en volume des deux substances en phase vapeur.

III. 2 :

1 - Calculer la molarité du dioxygène dans l'eau au contact de l'air à 25°C

Données : $P_{\text{O}_2} = 0.20 \text{ atm}$.

2 - Les fractions molaires du diazote et du dioxygène dans l'air égal respectivement 0.782 et 0.209. Calculer le rapport des molarités du diazote et du dioxygène dans l'eau à 25°C.

Corrigé

III. 1 :

1 -

$$P_i = x_i P_i^*$$

$$P_{\text{heptane}} = \frac{2}{5} (92) = 36.8 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{octane}} = \frac{3}{5} (31) = 18.6 \text{ mmHg}$$

$$P = 36.8 + 18.6 = 55.4 \text{ mmHg}$$

2 - a) Calcul de la pression de vapeur saturante de mélange

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{20}{32} = 0.625 \text{ mole}$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{100}{46} = 2.174 \text{ mole}$$

$$n_{\text{Totale}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.625 + 2.174 = 2.799 \text{ mole}$$

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0.625}{2.799} 94 = 20.99 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{2.174}{2.799} 44 = 34.17 \text{ mmHg}$$

$$P = 20.99 + 34.17 = 55.16 \text{ mmHg}$$

2 - b) Calcul des fractions molaires des deux substances en phase vapeur

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{20.99}{55.16} = \mathbf{0.38 \text{ mmHg}}$$

$$Y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{34.17}{55.16} = \mathbf{0.62 \text{ mmHg}}$$

2 - c) Calcule des pourcentages en volume des deux substances en phase vapeur

on a un gaz idéal : $PV = n RT$ donc $V = n \frac{RT}{P} = n k$ (avec $k = \frac{RT}{P}$)

$$p_i = x_i p_{\text{Tot}} \Rightarrow x_i = \frac{p_i}{p_{\text{Tot}}} \Rightarrow \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}} = \frac{p_i}{p_{\text{Tot}}} \Rightarrow n_i = \frac{p_i n_{\text{Tot}}}{p_{\text{Tot}}}$$

En phase vapeur, les pourcentages en volume sont

$$\begin{aligned} \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} &= \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V_{\text{CH}_3\text{OH}} + V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} * 100 = \frac{k n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{k n_{\text{CH}_3\text{OH}} + k n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} * 100 = \\ &= \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} * 100 = \frac{\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} n_{\text{Tot}}}{P_{\text{Tot}}}}{\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} n_{\text{Tot}}}{P_{\text{Tot}}} + \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} n_{\text{Tot}}}{P_{\text{Tot}}}} = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} * 100 = \\ Y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} * 100 &= 0.62 * 100 = 62 \% \\ \% \text{ CH}_3\text{OH} &= \mathbf{38 \%} \qquad \% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = \mathbf{62 \%} \end{aligned}$$

III. 2 :

1 - Calcul de la molarité du O_2 dans l'eau

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} k_{\text{O}_2} \Rightarrow$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{k_{\text{O}_2}} = \frac{0.20}{769.23} = \mathbf{2.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}}$$

2 – **Dans l'air** : Calcul de pression partiel de O_2 et N_2

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p_{\text{Tot}} = 0.782 * 1 = 0.782 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p_{\text{Tot}} = 0.209 * 1 = 0.209 \text{ atm}$$

- **Dans l'eau**

$$p_{\text{N}_2} = [\text{N}_2] k_{\text{N}_2} \Rightarrow [\text{N}_2] = \frac{p_{\text{N}_2}}{k_{\text{N}_2}} = \frac{0.782}{1639.34} = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

$$p_{\text{O}_2} = [\text{O}_2] k_{\text{O}_2} \Rightarrow [\text{O}_2] = \frac{p_{\text{O}_2}}{k_{\text{O}_2}} = \frac{0.209}{769.23} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$$

- Calcule du rapport de molarité : $\frac{[\text{N}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{4.8}{2.7} = \mathbf{1.8}$

IV. Vitesse des réactions et réactions d'ordre simple

IV. 1 : Soit la réaction suivante : $2 \text{ClO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{ClO}_3^- (\text{aq}) + \text{ClO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

1 - Exprimer la vitesse de disparition de chacun des réactifs impliqués, ainsi que la vitesse d'apparition de chacun des produits de réaction.

2 - Relier, en une seule expression littérale, les expressions des vitesses auparavant trouvées.

IV. 2 : Soit la réaction suivante : $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$

On a suivi à 25°C, l'évolution de la concentration de H_2O_2 dans le temps

t (min)	0	2	16	20	32	40	48	80
[] (M)	1.000	0.920	0.500	0.420	0.250	0.180	0.125	0.030

1 – Déterminer sans calcul le temps de demi-vie et l'ordre de la réaction.

2 – calculer la constante de vitesse de cette réaction.

IV. 3 : Soit la réaction de saponification suivante :



On a suivi l'évolution de la concentration de l'ester en fonction de temps à 25°C.

t (min)	0	180	240	300	360
[] (M)	1	0.740	0.683	0.634	0.589

1 – Montrer par calcul que la réaction est d'ordre 2.

2 – Dédurre la valeur de la constante de vitesse k.

3 – Calculer le temps de demi-vie de la réaction.

IV. 4 : La première étape de l'oxydation de l'ion ascorbate A^- par le cytochrome Fe^{+3} est une réaction élémentaire, elle s'écrit comme suit : $\text{A}^- (\text{aq}) + \text{Fe}^{+3} (\text{aq}) \longrightarrow \text{B} (\text{aq}) + \text{Fe}^{+2} (\text{aq})$

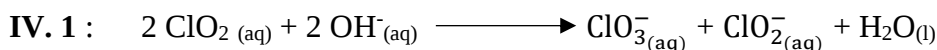
A partir des concentrations initiales indiquées dans le tableau ci-dessous, on observe une réaction pseudo-premier ordre

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
$[\text{A}^-] \text{ M}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Fe}^{+3}] \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$\text{K}' \text{ s}^{-1}$	11.40	5.70	2.85

1 – Expliquer pourquoi la réaction est expérimentalement pseudo-premier-ordre.

2 – Ecrire l'équation de vitesse et calculer sa constante.

3 – En partant de $[\text{A}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $[\text{Fe}^{+3}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, calculer le temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Que devient-il si les concentrations initiales sont divisées par deux ?

Corrigé

1 - La vitesse de disparition des réactifs est égale à la variation de concentration de réactif concerné divisée par le temps écoulé, Son signe est toujours négatif. Dans cette réaction on a 2 réactifs, donc on a 2 vitesses égales.

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} \quad \text{et} \quad v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt}$$

En revanche la vitesse d'apparition des produits est égale à la variation de concentration de produit concerné divisée par le temps écoulé, Son signe est toujours positif. Dans cette réaction on a 3 produits, donc on a 3 vitesses égales.

$$v = +\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} \quad ; \quad v = +\frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} \quad \text{et} \quad v = +\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Remarque : Dans les relations de vitesse n'oublie pas de diviser sur les coefficients stœchiométriques.

2 - La relation qui relie les vitesses de disparition des réactifs et les vitesses d'apparition des produits est comme suit

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = +\frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = +\frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = +\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Remarque : Toutes les vitesses (soit de disparition ou d'apparition) sont égales, mais ils n'ont pas le même signe.

IV. 2 :

1 - D'après les valeurs du tableau, on remarque que la concentration en H_2O_2 diminue de moitié après chaque 16 minute. On peut conclure donc que le temps de demi-vie de la réaction est égal à **16 minutes**.

- Comme chaque temps de demi-vie successif est égal au précédent, il résulte que la réaction est d'ordre 1.

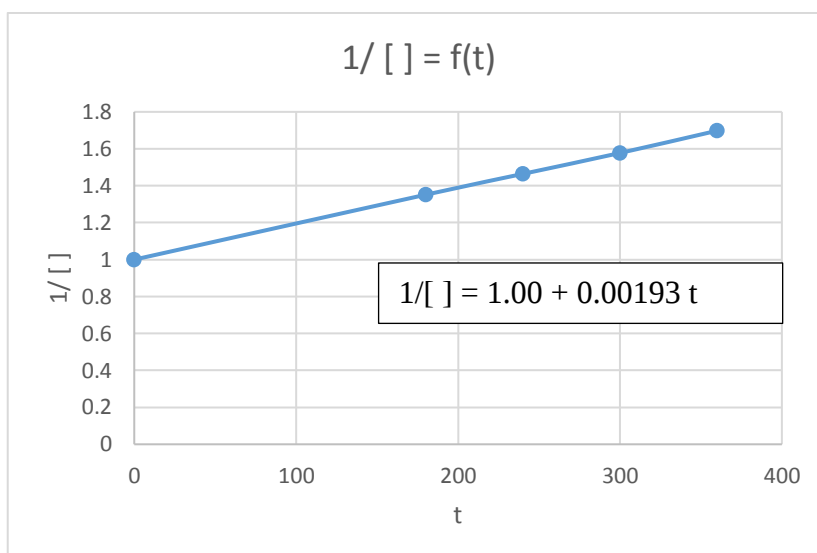
2 - La relation de la constante de vitesse d'une réaction est d'ordre 1 est comme suit

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{16} = \mathbf{0.043 \text{ min}^{-1}}$$

IV. 3 :

1 - Pour prouver que la réaction est d'ordre 2, on trace un graphique $\frac{1}{[]}$ en fonction de temps, et il faut trouver une droite linéaire.

t (min)	0	180	240	300	360
[]	1	0.740	0.683	0.634	0.589
1/[]	1	1.351	1.464	1.577	1.698

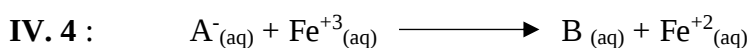


On obtient une droite linéaire sous forme $\frac{1}{[A]_{(t)}} = \frac{1}{[A]_0} + k t$, ce qui montre que la réaction est d'ordre 2.

2 – Selon la formule $\frac{1}{[A]_{(t)}} = \frac{1}{[A]_0} + k t$, la constante k est la pente de la droite obtenue donc

$$k = 0.00193 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3 – Pour une réaction d'ordre 2 le temps de demi-vie est : $t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} = \frac{1}{0.00193 (1)} = 518.13 \text{ s}$



1 - Selon la réaction l'équation de vitesse est $v = k [A^-] [Fe^{+3}]$, donc la réaction est d'ordre 2, mais ce n'est pas le cas puisque l'un des réactif (A^-) se trouve en excès (il réagit d'une très petite quantité donc il reste presque constant). Pour cela la réaction est pseudo-premier ordre.

2 – D'après les résultats précédents l'équation de vitesse s'écrit : $v = k [A^-] [Fe^{+3}] = k' [Fe^{+3}]$ avec $k' = k [A^-]$, elle représente la constante de vitesse apparente, dans ce cas on peut déduire

$$k = \frac{k'}{[A^-]} = \frac{5.70}{10^{-3}} = 5.7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Remarque 1 : Pour calculer cette constante vous pouvez prendre les valeurs de k' et $[A^-]$ de n'importe quelle expérience (1 ou 2 ou 3).

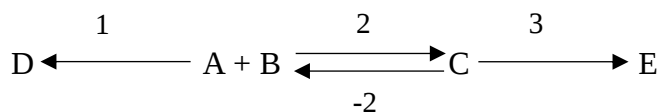
3 – Pour une réaction d'ordre 1 $t_{1/2} = \frac{0.693}{k'} = \frac{0.693}{k [A^-]} = \frac{0.693}{(5.7 \cdot 10^3) (2 \cdot 10^{-3})} = 0.06 \text{ s}$

Remarque 2 : Pour une réaction d'ordre 1 le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) ne dépend que de la constante de vitesse. Cela n'est plus le cas pour une réaction d'ordre 1 apparent, pour cette réaction il dépend aussi de $[A^-]$.

Si les concentrations initiales sont divisées par deux, la $[A^-]$ aussi est divisée par deux, dans ce cas le $t_{1/2}$ sera multiplié par deux, donc la nouvelle valeur de $t_{1/2}$ devient **0.12 s**.

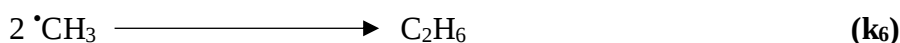
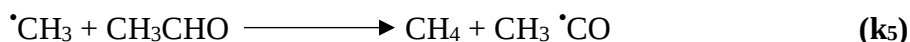
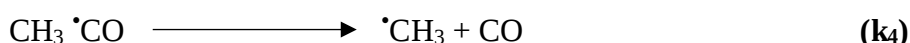
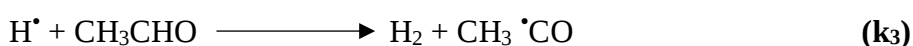
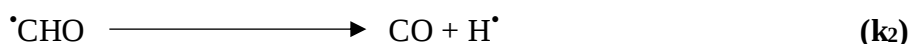
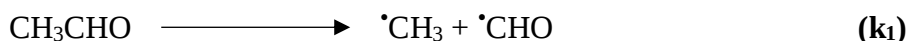
V . Réactions composées

V. 1 : Déterminer le type de réaction de chaque sens



V. 2 : On étudie en phase gazeuse la thermolyse de l'éthanal : $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

Le mécanisme proposé est le suivant



1 - Quelle est la nature de cette réaction complexe ? Identifier dans le mécanisme proposé ci-dessus les intermédiaires réactionnels.

2 - Quel est le maillon de la réaction en chaîne ? Identifier les porteurs de chaîne.

3 - Quelles sont les phases d'initiation et de terminaison ?

4 - Comment s'appellent la deuxième et la troisième étape du mécanisme ?

5 - Comment retrouve-t-on le bilan principal à partir du mécanisme ?

6 - Déterminer l'expression de la vitesse de disparition de CH_3CHO . S'agit-il de la vitesse de formation de CH_4 ?

7 - Exprimer alors la vitesse de disparition de l'éthanal en fonction de k_1 , k_5 , k_6 et $[\text{CH}_3\text{CHO}]$.

V. 3 :

1 – La constante de vitesse de la réaction du dioxyde d'azote avec le monoxyde de carbone gazeux, d'équation : $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ est déterminée à différentes températures.

T (K)	600	650	700	750	800
k (L. mol ⁻¹ . s ⁻¹)	0.028	0.22	1.3	6.0	23.0

a) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction, supposée indépendante de la température.

b) Calculer la constante de vitesse de la réaction à 685 K.

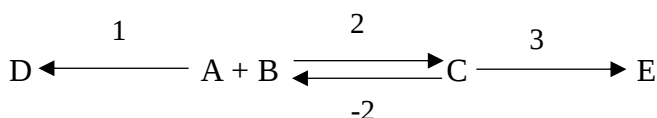
2 – Une réaction se produit par un mécanisme réactionnel correspondant à une énergie d'activation E_{a1} . Un catalyseur remplace ce mécanisme par un autre dont l'énergie d'activation est E_{a2}

a) Par quel facteur multiplie-t-il la réaction ?

b) A quelle température la vitesse de la réaction avec catalyseur est-elle la même que la vitesse sans catalyseur.

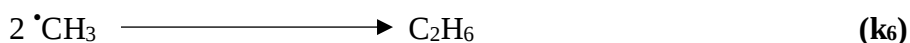
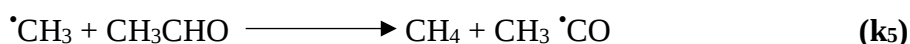
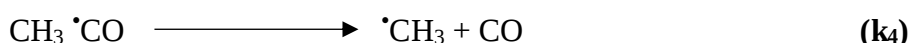
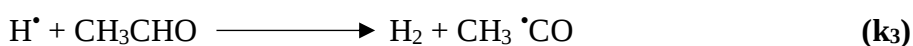
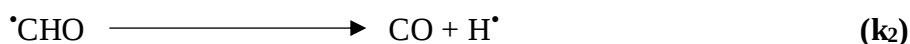
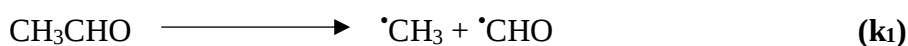
Corrigé

V. 1 :



- Les réactions **(2) et (1)** sont des réactions parallèles jumelles
- Les réactions **(2) et (- 2)** sont des réactions opposées²
- Les réactions **(2) et (3)** sont des réactions successives
- Les réactions **(- 2) et (1)** sont des réactions successives

V. 2 :



1 - Il s'agit d'une réaction en chaîne (séquence fermée) car elle est composée de réactions élémentaires qui donnent des intermédiaires réactionnels pouvant être consommés puis régénérés pour être à nouveau utilisés dans d'autres réactions élémentaires.

Les intermédiaires réactionnels mis en jeu dans le mécanisme sont : $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CHO}$, $\text{H}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$.

2 - Le maillon est constituée par les étapes 4 et 5 au cours desquelles chaque intermédiaire ($\text{CH}_3\cdot\text{CO}$) qui disparaît engendre un autre intermédiaire de nature différente ($\cdot\text{CH}_3$), lequel, en réagissant, fait apparaître à nouveau l'intermédiaire ($\text{CH}_3\cdot\text{CO}$).

Les radicaux porteurs de la chaîne qui participent à la chaîne réactionnelle, sont donc $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ et $\cdot\text{CH}_3$.

3 - La phase d'initiation est l'étape 1 : apparition des premiers radicaux (intermédiaires).

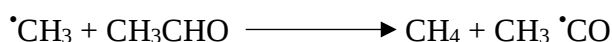
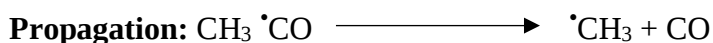
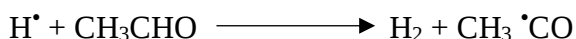
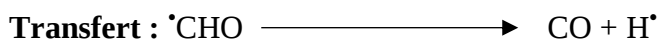
La phase de terminaison est l'étape 6 : cette phase consomme le radical $\cdot\text{CH}_3$, mettant fin à la phase de propagation.

4 - Les étapes 2 et 3 correspondent à la phase de transfert d'intermédiaires : cette phase permet de transformer un (ou plusieurs) intermédiaire(s) de réaction non porteur de chaîne en un radical porteur de chaîne. Ici :

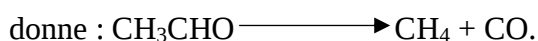
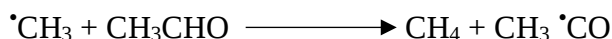
- le radical $\cdot\text{CHO}$ conduit au radical $\text{H}\cdot$ (étape 2),

- lequel conduit finalement au radical porteur de chaîne $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ (étape 3).

Les étapes du mécanisme réactionnel sont



5 - Le bilan principal s'obtient par la phase de propagation en faisant 4 + 5



6 - Vitesse de disparition de CH_3CHO

$$V_d(\text{CH}_3\text{CHO}) = - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = v_1 + v_3 + v_5 = k_1.[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3.[\text{H}\cdot].[\text{CH}_3\text{CHO}] +$$

$$k_5.[\cdot\text{CH}_3].[\text{CH}_3\text{CHO}].$$

- Vitesse de formation de CH_4

$$V_f(\text{CH}_4) = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_5.[\cdot\text{CH}_3].[\text{CH}_3\text{CHO}]$$

7 - Pour exprimer la vitesse de disparition de l'éthanal ($v_{(\text{CH}_3\text{CHO})}$), il a fallu d'abord développer les vitesses des mécanismes, 1, 3 et 5, ce qui a fait apparaître la concentration des intermédiaires réactionnels $\text{H}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$. Comme les intermédiaires sont des radicaux libres, donc très réactifs, on applique donc la méthode de l'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S).

$$v_{(\text{CH}_3\text{CHO})} = k_1.[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3.[\text{H}\cdot].[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5.[\cdot\text{CH}_3].[\text{CH}_3\text{CHO}].$$

$$\frac{d[\dot{\text{H}}]}{dt} = k_2 [\dot{\text{CHO}}] - k_3 [\dot{\text{H}}] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \Rightarrow [\dot{\text{H}}] = \frac{k_2 [\dot{\text{CHO}}]}{k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}]} \quad (*)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\dot{\text{CH}}_3]}{dt} &= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_5 [\dot{\text{CH}}_3] [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 k_6 [\dot{\text{CH}}_3] \\ &= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - (k_5 [\text{CH}_3\text{CHO}] + 2 k_6) [\dot{\text{CH}}_3] = 0 \Rightarrow [\dot{\text{CH}}_3] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_5 [\text{CH}_3\text{CHO}] + 2 k_6} \quad (**) \end{aligned}$$

$$\frac{d[\dot{\text{CHO}}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\dot{\text{CHO}}] = 0 \Rightarrow [\dot{\text{CHO}}] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_2} \quad (***)$$

$$\text{Remplaçons (***) dans (*) on trouve : } [\dot{\text{H}}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_2} \right)}{k_3 [\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{k_1}{k_3} \quad (****)$$

Remplaçons (****) et (**) dans la relation de vitesse on trouve

$$v_{(\text{CH}_3\text{CHO})} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 \left(\frac{k_1}{k_3} \right) [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5 \left(\frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_5 [\text{CH}_3\text{CHO}] + 2 k_6} \right) [\text{CH}_3\text{CHO}].$$

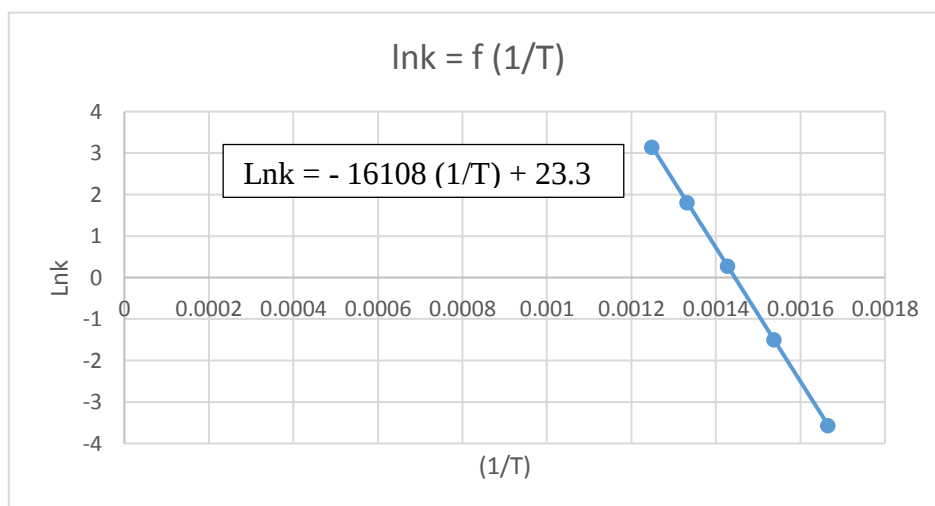
$$v_{(\text{CH}_3\text{CHO})} = 2 k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5 \left(\frac{k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]^2}{k_5 [\text{CH}_3\text{CHO}] + 2 k_6} \right)$$

V. 3 : Déterminer l'énergie d'activation de la réaction

Comme $\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$, traçons $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$

Ceci doit être une droite dont la pente est $-\frac{E_a}{R}$.

T	K	1/T	Ln k
600	0.028	0,00166667	- 3,57555077
650	0.22	0,00153846	- 1,51412773
700	1.3	0,00142857	0,26236426
750	6	0,00133333	1,79175947
800	23	0,00125	3,13549422



Les points de la courbe $\ln(k) = (1/T)$ sont bien alignés.

La pente = - 16108 = - E_a / R

Ce qui donne : $E_a = 134018 \text{ J.mol}^{-1} = 134 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Calcule de la constante de vitesse de la réaction

$$\ln k = - 16108 \left(\frac{1}{T} \right) + 23.3 = - 16108 \left(\frac{1}{685} \right) + 23.3 = - 0.2153 \Rightarrow k = 0.80 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

2 –

$$\text{a) } \frac{v_{\text{avec catalyseur}}}{v_{\text{sans catalyseur}}} = \frac{k_{\text{avec catalyseur}}}{k_{\text{sans catalyseur}}}$$

D'après la loi d'arrhénius $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ ce qui donne à une température constante

$$\frac{k_{\text{avec catalyseur}}}{k_{\text{sans catalyseur}}} = \exp \left[- \frac{1}{RT} \left(E_a^{\text{avec catalyseur}} - E_a^{\text{sans catalyseur}} \right) \right]$$

b) Si la vitesse de la réaction avec catalyseur est égale à la vitesse sans catalyseur veut dire

$$\exp \left(- \frac{E_a^{\text{avec catalyseur}}}{RT_1} \right) = \exp \left(- \frac{E_a^{\text{sans catalyseur}}}{RT_2} \right) \Rightarrow T_1 = \left(\frac{E_a^{\text{avec catalyseur}}}{E_a^{\text{sans catalyseur}}} \right) T_2$$

VI. Catalyse hétérogène

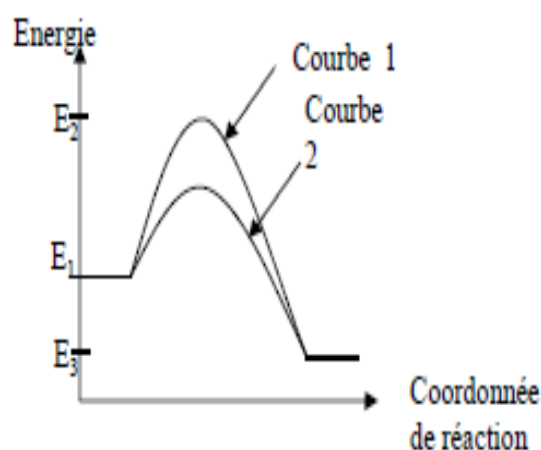
VI. 1 :

1 - Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :

- A. Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve transformée chimiquement en fin de réaction.
- B. Un catalyseur peut modifier les conditions thermodynamiques et cinétiques d'une réaction.
- C. La dissociation photochimique, ou photolyse, forme des radicaux libres très réactifs.
- D. Aucune des propositions n'est juste.

2 - A partir de la figure 1 représentant l'énergie potentielle d'une réaction en fonction de la coordonnée de réaction, indiquer parmi les propositions suivantes, celle(s) qui est (sont) juste(s) :

- A. La courbe (1) correspond au profil énergétique d'une réaction élémentaire.
- B. La courbe (2) peut correspondre au profil énergétique de la même réaction en présence d'un catalyseur.
- C. L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire pour produire une collision efficace.
- D. L'énergie d'activation dépend ici de E_1 , E_2 et E_3 .
- E. Aucune des propositions n'est juste.



VI. 2 :

- 1) Ecrire la réaction entre 25 ml d'iodure de potassium et 25 ml peroxodisulfate de potassium (0.1 M).
- 2) Ajoutant à la réaction précédente 10 gouttes d'une solution de chlorure de fer III de concentration (1,0 M). Le suivi de l'évolution au cours du temps des deux mélanges réactionnels montre que la première réaction est plus lente expliquer cette différence de vitesse.

Données : $E_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}^0 = 2.01 \text{ V}$

$E_{I_2/I^-}^0 = 0.54 \text{ V}$

VI. 3 : Soit un catalyseur permettant d'accélérer la réaction $A_{(g)} + B_{(g)} \longrightarrow C_{(g)}$ d'un facteur 1000. On se place à une température de 25 °C. On note E_a l'énergie d'activation de la réaction non

catalysée et $E_{a(\text{cat})}$ l'énergie d'activation de la réaction catalysée. Indiquer quel(s) item(s) est (sont) juste(s) ?

- A. $E_{a(\text{cat})}$ est supérieur à E_a .
- B. $E_{a(\text{cat})}$ est 1000 fois plus petit que E_a
- C. $E_{a(\text{cat})}$ est de 1.4 KJ mol^{-1} inférieur à E_a
- D. $E_{a(\text{cat})}$ est de 17 KJ mol^{-1} inférieur à E_a
- E. Les items A, B, C et D sont faux.

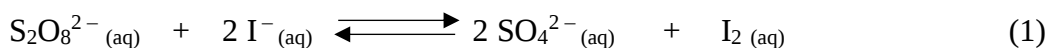
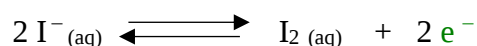
Corrigé

VI. 1 :

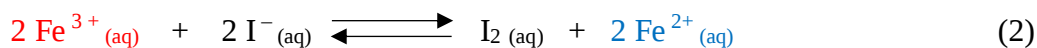
- A. Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction et que l'on retrouve transformée chimiquement en fin de réaction. **F**
- B. Un catalyseur peut modifier les conditions thermodynamiques et cinétiques d'une réaction. **F**
- C. La dissociation photochimique, ou photolyse, forme des radicaux libres très réactifs. **V**
- D. Aucune des propositions n'est juste. **F**
- A. La courbe (1) correspond au profil énergétique d'une réaction élémentaire. **V**
- B. La courbe (2) peut correspondre au profil énergétique de la même réaction en présence d'un catalyseur. **V**
- C. L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire pour produire une collision efficace. **V**
- D. L'énergie d'activation dépend ici de E_1 , E_2 et E_3 . **F**
- E. Aucune des propositions n'est juste. **F**

VI. 2 :

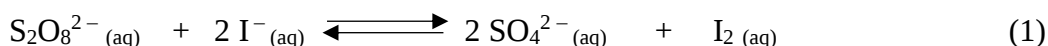
$$1) E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2.01 \text{ V} \quad E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.54 \text{ V}$$



2) Pour le deuxième mélange réactionnel on a deux réaction



L'association des réactions (2) et (3) donne la réaction (1)



Nous remarquons que les ions fer III participent aux réactions intermédiaires mais sont régénérés à la fin de la réaction, donc ils n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction (1).

⇒ les ions fer III catalysent la réaction (1).

On a remplacé la réaction (1) qui est lente par deux réactions rapides, donc le couple $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ intervient comme catalyseur.

VI. 3 :

- | | |
|---|----------|
| A. $E_{a(\text{cat})}$ est supérieur à E_a . | F |
| B. $E_{a(\text{cat})}$ est 1000 fois plus petit que E_a | F |
| C. $E_{a(\text{cat})}$ est de 1.4 KJ mol^{-1} inférieur à E_a | F |
| D. $E_{a(\text{cat})}$ est de 17 KJ mol^{-1} inférieur à E_a | V |
| E. Les items A, B, C et D sont faux. | F |