

# La réaction chimique

## Définition

Il s'agit d'une transformation au cours de laquelle un certain nombre de constituants initiaux appelés **réactifs** donnent dans l'état final des **produits**. Des liaisons inter atomiques sont rompues au niveau des réactifs pendant que de nouvelles apparaissent au sein des produits.

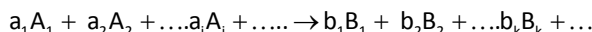
**Remarque** : s'il s'agit d'un changement d'état physique, on parle de transformation physique.

## I - Equation d'une réaction chimique

Le chimiste Lavoisier a énoncé la loi de conservation de la masse au cours d'une réaction :

« rien ne se crée, rien ne se perd »

L'équation de la réaction chimique doit donc être équilibrée. On définit alors les **coefficients stœchiométriques**  $a_i$  (ou  $a_k$ ) de chaque constituant de la réaction :

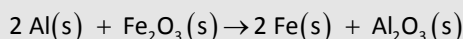


Les **réactifs** ou **réactants** sont les produits de départ et on obtient les **produits** de la réaction. Une réaction peut être réalisée dans les conditions stœchiométriques ou avec un excès de l'un des réactifs. Le calcul du **rendement** ou **taux d'avancement**  $\tau$  d'une réaction se fait à partir du nombre de mole du **réactif limitant** (réactif qui disparaît totalement).

Pour une réaction quelconque :

On définit l'avancement de la réaction :  $\xi = \frac{n(B_k) - n_o(B_k)}{b_k} = -\frac{n(A_i) - n_o(A_i)}{a_k}$  et  $\tau = \frac{n(L) - n_o(L)}{n_o(L)}$  avec L le réactif limitant

**Exemple** : on fait réagir 50g d'aluminium avec 250g d'oxyde ferrique. on obtient 78,6g de Fer. Quel est le rendement de la réaction?



L'aluminium est le réactif limitant : On peut donc obtenir au plus 103,5g de Fer. Le rendement est de 76%

$$\xi = \frac{n(\text{Fe})}{2} = 0,7035 \quad \tau = \frac{n(\text{Al}) - n_o(\text{Al})}{n_o(\text{Al})} = \frac{2\xi}{1,853} = 76\%$$

**Exemple** : L'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$  est le principal composant de la charge d'un airbag : il se décompose de manière explosive lors d'un impact. Quel est le volume de gaz produit à 25°C par 130g de  $\text{NaN}_3$  ?

$2 \text{NaN}_3(s) \rightarrow 2 \text{Na}(s) + 3 \text{N}_2(g)$  le volume produit est  $3 \times 24,5 \text{ L}$  (volume molaire d'un gaz à 25°C) = 73,5 L

## II - Réaction totale ou limitée (rappel du premier semestre)

Quand une réaction est totale : le réactif qui disparaît complètement est appelé **réactif limitant**.

Quand une réaction totale est faite dans les proportions stœchiométriques, tous les réactifs disparaissent à l'issue de la réaction.

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

Dans l'état initial,  $n_A = 0.3 \text{ mol}$ ,  $n_B = 0.8 \text{ mol}$  et  $n_C = 0$

Calculer  $\xi$  sachant que la réaction est totale. Quel est le réactif limitant ?

$t_0 = 0$	<b>A</b>	+	<b>3B</b>	→	<b>2C</b>
	0.3		0.8		0
$t$	$0.3 - \xi$		$0.8 - 3\xi$		$2\xi$

Le réactif limitant est B :  $0.83\xi = 0$  donc  $\xi = 0.8 / 3 = 0.27 \text{ mol}$

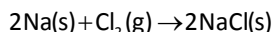
L'état final est donc :  $n_A = 0.03 \text{ mol}$ ,  $n_B = 0$  et  $n_C = 0.54 \text{ mol}$ .

**Remarque** : si on écrit l'équation-bilan :  $1/2 A + 3/2 B \rightarrow C$ , on obtiendra le même résultat final.

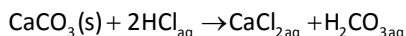
### III - Les différents types de réaction

Les réactions entre phases gazeuses sont en général très rapides et donc violentes. Au contraire, les réactions en phase solide sont généralement lentes. Suivent quelques grands types de réaction :

- réaction d'oxydoréduction : transfert d'électrons et donc changement du nombre d'oxydation des éléments

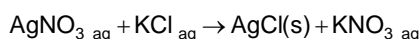


- réaction acide-base: transfert de protons



l'équation ionique nette est :  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+\text{aq}}$

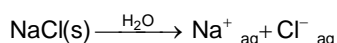
- réaction de précipitation : on forme un composé solide par mélange de 2 solutions.



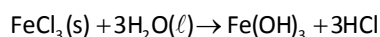
l'équation ionique nette est :  $\text{Ag}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{AgCl(s)}$

le symbole  $\text{Ag}^+_{\text{aq}}$  signifie que les espèces apparaissent en solution aqueuse.

- réaction de solvation: les ions (surtout les cations) provenant d'un solide dissous s'entourent de molécules de solvant



- réaction de solvolysse : décomposition d'une substance par le solvant. Dans le cas où le solvant est l'eau, on parle d'hydrolyse.



### IV - Les réactions en solution

Une solution est un mélange homogène le plus généralement liquide dans lequel un des constituants, **le solvant**, est très majoritaire et les autres constituants, **solutés**, sont minoritaires.

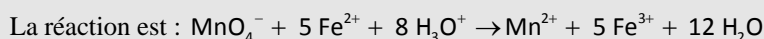
La concentration d'une solution peut s'exprimer soit :

- en concentration massique ( $\text{g L}^{-1}$ )
- en concentration molaire ou **molarité** ( $\text{mol.L}^{-1}$  parfois noté M)

Exemple : On dissout 2g de NaOH de soude dans de l'eau, le volume total de la solution est de 500 mL.

La concentration massique est de  $4\text{g.L}^{-1}$  et la molarité 0,1M.

Exemple : On prélève 20mL d'une solution 0,1M de  $\text{Fe}^{2+}$  que l'on dilue à 100mL. On ajuste le pH à 0 et on ajoute 20mL de solution de permanganate 0,1M.



On a un excès de permanganate

Il reste dans la solution après réaction : 0,002 mole de  $\text{Fe}^{3+}$  , 0,0016 mole de  $\text{MnO}_4^-$  et 0,0004 mole de  $\text{Mn}^{2+}$

### V - Les réactions en phase gazeuse

Dans les réactions en phase gazeuse, on utilise parfois la notion de **pression partielle** (nombre de mole et pression partielle sont proportionnelles). La pression partielle  $P_i$  d'un composé dans un mélange de gaz est la pression qu'il aurait s'il était seul à occuper le volume offert au mélange.

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P_{\text{totale}} \quad P_{\text{totale}} = \sum_i P_i$$

Exemple : synthèse de l'ammoniac :  $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$

On part d'un mélange de 1 mole de  $\text{N}_2$  et 1 mole de  $\text{H}_2$  .

A l'équilibre on obtient 0,16 mole de  $\text{NH}_3$  , la pression totale est de 25 atm.

les pressions partielles à l'équilibre valent :  $P(\text{N}_2)=12,5$  atm       $P(\text{H}_2)=10,35$  atm       $P(\text{NH}_3)=2,25$  atm

# Introduction à la thermodynamique chimique

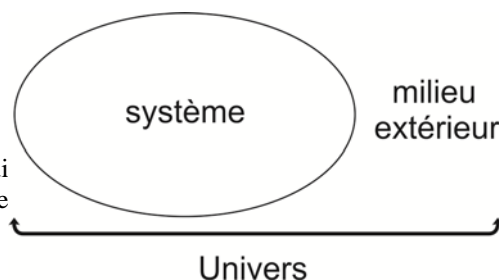
La thermodynamique s'intéresse aux transferts thermiques et de travail. Pour compléter les notions vues au lycée à propos des chaleurs de combustion, de dissolution ou de changement d'états, il est nécessaire de définir un certain nombre de termes.

## I - Notion de système

### 1. Définition

Un **système** est un ensemble d'objets ou de substances qui appartiennent à un domaine de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**.

L'ensemble du système et du milieu extérieur constitue l'**univers**.



### 2. Etat du système

L'état d'un système est défini à un instant donné ; on peut imaginer que cet état puisse être fixé par une photographie instantanée. On le décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que : T, P, n quantité de matière, V... Toutes ces grandeurs sont des variables d'état. Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être reliées par une ou plusieurs équations d'état.

Exemple : l'équation d'état des gaz parfaits :  $PV = nRT$

R Cste des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
 P Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa)  
 avec V Volume du système en  $\text{m}^3$   
 T Température du système en Kelvin (K)  
 n nombre de moles de gaz du système en moles (mol)

Rq : Conditions normales de température et pression (CNTP) :  $P = 1,013.10^5 \text{ Pa}$  à  $0^\circ\text{C}$

, on peut calculer  $V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ L}$

### 3. Grandeurs extensives et intensives.

- Grandeur extensive : Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est définie pour l'ensemble du système.

Exemples : V, masse, quantité de matière, charge électrique...

- Grandeur intensive

Une grandeur intensive est définie en chaque point d'un système et est indépendante de la quantité de matière.

Elle est définie en chaque point du système.

Exemples : T, P...

### 4. Transferts possibles entre le système et le milieu extérieur

- Différents types de transferts

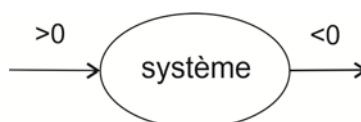
Il peut y avoir **transfert d'énergie** sous forme de chaleur notée **Q** ou sous forme de travail mécanique noté **W** ou de travail électrique noté **W'**. Q, W et W' sont des grandeurs d'échange. Elles s'expriment en joule (J).

Il peut y avoir aussi **transfert de matière**.

- Convention

**Les quantités** (énergie, matière) **reçues par le système** sont comptées **positivement**.

**Les quantités cédées au milieu extérieur** sont comptées **négativement**.



### 5. Différents types de systèmes.

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue différents systèmes :

- système **fermé** : il n'échange pas de matière avec l'extérieur ; exemple : réacteur clos.
- système **isolé** : aucun transfert avec l'extérieur (ni d'énergie, ni de matière) exemple : ampoule scellée (isolée thermiquement), univers
- système **ouvert** : il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur ; exemple : une cellule vivante.
- système **adiabatique** : pas de transfert thermique avec l'extérieur ; exemple : système dans un vase Dewar.

## II - La réaction chimique

### 1. Equation-bilan

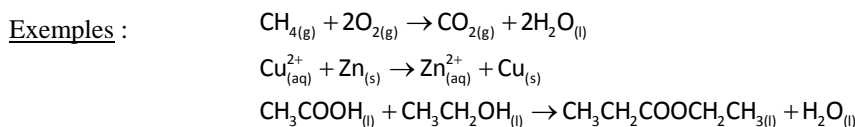


Une équation-bilan traduit la conservation qualitative et quantitative des éléments chimiques.

Les nombres  $\nu_i$  et  $\nu_k$  sont les coefficients stœchiométriques.

Si les proportions des réactifs correspondent aux coefficients  $\nu_i$ , on dit que la réaction est dans les proportions stœchiométriques.

Il est souhaitable de préciser l'état physique des espèces mises en jeu: solide (s), liquide (l), gaz(g), solution aqueuse (aq).



### 2. Avancement d'une réaction

$$\xi = [n(A_k) - n_o(A_k)] / \nu_k = -[n(A_i) - n_o(A_i)] / \nu_i$$

$$d\xi = dn_{A_k} / \nu_k = -dn_{A_i} / \nu_i$$

$\xi$  s'exprime en mole(s) et dépend de l'équation-bilan.

Il est calculé par rapport au réactif limitant. Par définition, le taux d'avancement noté  $\tau$  est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = n_B(\xi) / n_B(0)$$

- $\tau = 0$  au début de la réaction
- $\tau = 1$  à la fin d'une réaction totale
- $\tau < 1$  à la fin d'une réaction limitée.

### 3. Taux d'avancement

Il est calculé par rapport au réactif limitant. Par définition, le taux d'avancement noté  $\tau$  est égal au rapport de la quantité du réactif limitant ayant réagi à sa quantité initiale :

$$\tau = n_B(\xi) / n_B(0)$$

- $\tau = 0$  au début de la réaction
- $\tau = 1$  à la fin d'une réaction totale
- $\tau < 1$  à la fin d'une réaction limitée.

## III - Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur  $Q$ , de travail mécanique de la pression extérieur  $W$  ou autre  $W'$  (électrique/ exemple).

### 1. La chaleur (énergie thermique)

Un système en évolution chimique est le siège de phénomènes thermiques et peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur.

#### Effets physiques de la chaleur

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

#### Expression des quantités de chaleur

Pour une petite transformation  $\delta Q$  quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :

$$\delta Q = C \cdot dT$$

où  $dT$  représente l'accroissement de température et  $C$  la capacité calorifique en  $\text{J.K}^{-1}$ ,  $\delta Q$  est appelé chaleur élémentaire.

Rq : parfois  $C$  capacité calorifique molaire  $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  alors  $\delta Q = nC \cdot dT$ .

Si  $c$ 'est un changement d'état,  $\delta Q = nL$

où  $L$  représente la chaleur de changement d'état en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $n$  le nombre de moles transformées.

### Signe de $Q$

$Q < 0$  le système libère de la chaleur ; la réaction est dite **exothermique** (ex :  $\text{NaOH}$  dans l'eau).

$Q > 0$  le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite **endothermique** (ex :  $\text{KNO}_3$  dans l'eau).

$Q = 0$  pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite **athermique** (équilibre d'estérification).

### Mesure de quantité de chaleur : la calorimétrie

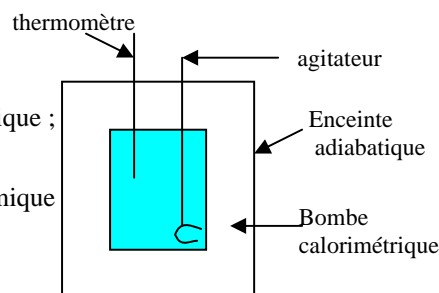
Il faut au préalable l'étalonner (mélange eau chaude /eau froide ou autre réaction qui sera vue en travaux pratiques dissolution de chlorure d'ammonium dans l'eau)

On met un réactif dans le calorimètre ; on attend l'équilibre thermique ; on note  $T_1$

On met le deuxième réactif à la température  $T_2$  ; on attend l'équilibre thermique et on note  $T_3$ .

Les conditions adiabatiques :  $\Sigma$ quantités de chaleur échangées = 0.

On en déduit après calcul la capacité calorifique du calorimètre ou sa masse équivalente en eau.



## 2. Le travail mécanique de la pression extérieure

Les réactions se produisent la plupart du temps à la pression atmosphérique.

Pression atmosphérique (normale)  $P = 101300 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Très souvent,  $P_{\text{ext}} =$  pression atmosphérique.

### Expression du travail reçu par le système

Pour une petite transformation  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  en Joule,

si  $P_{\text{ext}}$  est en Pa et  $dV$  en  $\text{m}^3$ ,  $\delta W$  est appelé travail élémentaire

.Il n'y a échange de travail entre le système et le milieu extérieur que si le volume du système varie :  $\Delta V \neq 0$

Ce travail est à prendre en considération dans le cas des gaz ; il peut être négligé pour les solides ou les liquides.

### Exemples de calculs

On calcule le travail reçu par un système entre un état initial ( $P_i, V_i$ ) et un état final ( $P_f, V_f$ ) états d'équilibres où  $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ .

On parle de transformation **isobare** si à chaque instant,  $P = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ .

On parle de transformation **monobare** si pression finale = pression initiale = pression extérieure.

Si une **transformation** se fait à **pression extérieure constante**, le travail s'exprime par :

$$W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

**Cas général d'une transformation quelconque:**  $W = -\int P \cdot dV$

Le résultat dépend de la variation de la pression.

# Le premier principe de la thermodynamique

## I. Propriétés des grandeurs d'état

On a vu dans le cours précédent qu'un système est décrit macroscopiquement au moyen de grandeurs physiques telles que T, P, n, V... Toutes ces variables sont des grandeurs d'état.

Une équation d'état relie plusieurs grandeurs d'état. Ex :  $PV = nRT$ .

- Si X est une grandeur d'état quelconque, sa variation  $\Delta X$  au cours d'une transformation est indépendante du processus. Elle ne dépend que des états initial et final.
- Toute combinaison de grandeurs d'état est une grandeur d'état.

## II. Premier principe de la thermodynamique. Energie interne et enthalpie.

### 1. Conservation de l'énergie

**L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations.**

$$\Delta E_t = 0$$

### 2. Energie interne

#### Définition

L'énergie totale d'un système est :  $E_t = E_c + E_p + U$

où  $E_c$  représente l'énergie cinétique macroscopique,  $E_p$  représente l'énergie potentielle associée aux forces extérieures (pesanteur) et  $U$  représente l'**énergie interne** liée à la nature propre du système.

Quelle est la nature physique de cette énergie ?

U regroupe deux formes énergétiques trouvant leur origine au sein du système (interne) :

- l'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des particules)
- l'énergie potentielle issue de toutes les forces internes au système : interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

U est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule.

Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne  $\Delta U$  peut être déterminée.

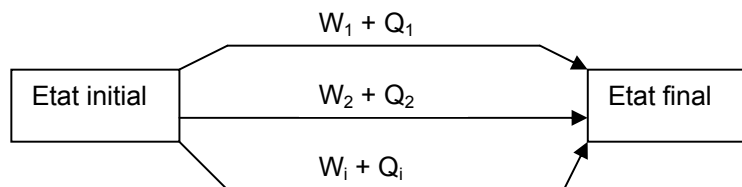
#### Expression de la variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne peut résulter de transferts de travail, de chaleur et de matière entre le système et le milieu extérieur. Lorsqu'un système échange les transferts thermique Q et de travail W avec le milieu extérieur, son énergie interne varie de  $\Delta U$  telle que :

$$\Delta U = W + Q$$

(ou notation différentielle pour une transformation infinitésimale:  $dU = \delta W + \delta Q$ )

$$U_f - U_i = \Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_i + Q_i$$



L'énergie interne est une fonction d'état: sa variation sur une transformation est indépendante du chemin suivi pour aller d'un état 1 à un état 2.

Il n'en est pas de même pour les échanges énergétiques W et Q.

L'énergie interne peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système. Ce n'est le cas ni de W, ni de Q : parler d'échange énergétique en un point d'une transformation n'a pas de signification.

Pour une transformation élémentaire :  $dU = \delta W + \delta Q$

### Conséquences

- Pour un système isolé,  $E_c$  et  $E_p$  sont constantes et par conséquent l'énergie interne d'un système isolé est constante au cours de ses transformations d'où :

$$\Delta U = 0$$

- Pour un système quelconque en transformation chimique :  $\Delta U = Q + W + W'$
- Pour un système adiabatique :  $\Delta U = W$  car  $Q = 0$ .

L'énergie interne n'est pas la seule fonction d'état qui joue un rôle important en thermodynamique. On peut être amené à introduire une autre fonction : l'enthalpie.

### 3. Enthalpie

L'enthalpie est définie par :  $H = U + PV$  Elle s'exprime en Joule.

A l'énergie interne s'ajoute l'énergie PV dont les variations correspondent à l'énergie d'expansion ou de compression du système ; H est toujours supérieure à U.

C'est aussi une fonction d'état.

Si U joue un rôle particulier dans les transformations isochores, H en joue un dans les transformations isobares très utile en chimie.

## III. Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait

### 1. Définition d'un gaz parfait

Gaz constitué de particules de dimensions nulles, sans interactions moléculaires.

C'est un état hypothétique et limite vers lequel tendent les gaz réels aux basses pressions et hautes températures. L'équation d'état  $PV = nRT$  regroupe les trois lois auxquelles obéissent les GP :

- $PV = \text{cste}$  loi de compressibilité isotherme (loi de Boyle Mariotte) à T et n fixés
- $V/T = \text{cste}$  loi de dilatation isobare (loi de Gay-Lussac) à P et n fixés
- $V/n = \text{cste}$  loi d'Avogadro- Ampère ; dans des conditions fixées de température et de pression, le volume molaire d'un gaz est indépendant de la nature de ce gaz.

Dans toutes les applications, les gaz seront considérés comme parfaits.

### 2. Propriété

**L'énergie interne et l'enthalpie d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température :**

$$U = U(T) \text{ et } H = H(T).$$

Elles sont indépendantes de sa pression (donc du volume occupé).

Une petite variation de température dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

- A volume constant :  $dU = C_v dT$  où  $C_v$  est la capacité calorifique à volume constant.
- A pression constante :  $dH = C_p dT$  où  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante.

$C_p$  et  $C_v$  s'expriment en  $J.K^{-1}$ .

La capacité calorifique d'un gaz est une grandeur d'état extensive.

**Rq :** si C capacité calorifique molaire ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) :  $dU = nC_v dT$  ;  $dH = nC_p dT$  ;  $C_p - C_v = nR$ .

## IV. Application aux transformations de matière ; chaleur de réaction

Pour un changement d'état physique ou une réaction chimique, on suppose  $T_i = T_f$ . De plus,  $W' = 0$ .

### 1. Transformation isochore (V cste)

**A volume constant**,  $W = 0$  ou  $\Delta U = W + Q$  donc  $\Delta U = Q_v$

Lorsqu'un système évolue à volume constant, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne.

Exemples :  
 réaction en phase condensée :  $Fe + S \rightarrow FeS$   
 réaction en phase gazeuse :  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$  (même nombre de moles de gaz)

## 2. Transformation isobare (P cste)

A **pression constante** :  $P = P_{\text{ext}} = \text{Cste}$   $\Delta H = Q_p$

C'est le cas le plus fréquent en chimie. Lorsqu'un système évolue à pression constante, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

Exemples :

combustion dans l'air	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	
dissolution d'un sel dans l'eau		$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

## 3. Chaleur de réaction

Dans le cas d'une réaction chimique, à la variation d'énergie interne ou d'enthalpie, correspond une variation de l'état d'avancement de la réaction chimique :  $Q_v$  ou  $Q_p$  respectivement. Rapporté à une mole d'avancement, on les nomme « chaleur de réaction » à volume constant ou pression constante respectivement.

On note :  $\Delta U = Q_v$  et  $\Delta H = Q_p$

## 4. Relation entre $\Delta U$ et $\Delta H$ (entre $Q_p$ et $Q_v$ )

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT \quad \text{avec } \Delta n : \text{variation du nombre de moles de gaz}$$

On observe que lorsque  $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ , les deux grandeurs s'identifient.

Les applications de cette relation sont fréquentes pour les réactions totales et plus particulièrement pour les réactions de combustion.

Exemple : Ecrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone (  $\Delta H = -565,68 \text{ kJ/mol}$  à 298K )

Calculer  $\Delta U$

$$\text{CO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{g}} RT \quad \Delta n_{\text{g}} = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

$$\Delta U = -565,68 \cdot 10^3 - \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 8,314 \cdot 298 = -563,48 \text{ kJ/mol}$$

Sur cet exemple, on remarque que l'écart entre les chaleurs de réactions à pression constante ou à volume constant est relativement faible. Comme en outre, il est plus facile de déterminer expérimentalement  $\Delta H$  que  $\Delta U$ , les chaleurs de réactions à volume constant ne sont que rarement évoquées.

## V. Aspect expérimental . Calorimétrie.

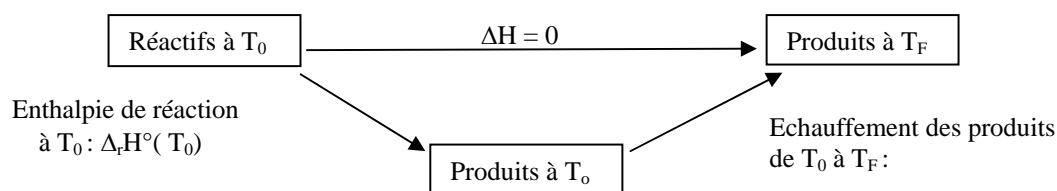
On réalise la réaction chimique dans un calorimètre adiabatique à pression constante. La réaction met en jeu de la chaleur  $Q_p = \Delta H$  qui chauffe ou refroidit le système de capacité calorifique C.

- Condition adiabatique :  $\Delta H + C \Delta T = 0$
- $\Delta T$  représente l'accroissement de température que l'on mesure avec un thermomètre.
- C est déterminée après étalonnage (cf TP)

Connaissant C, on calcule  $\Delta H$  .

## VI . Température de flamme et température d'explosion

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières : la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante et la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant. Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



$T_F$  est donnée par la relation :  $\Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_F} \sum_k v_k \cdot C_{p,k} \cdot dT = 0$

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.



# Grandeurs molaires, état standard et grandeurs de réactions

## I. Grandeurs molaires

### 1. Définition

Soit  $X$  une grandeur extensive (masse, volume...),  $dX = X_m \cdot dn$  où  $dn$  représente la variation de la quantité de matière et  $X_m$  est appelée grandeur molaire.

$$X = \int X_m \cdot dn$$

Dans le cas d'une phase uniforme,  $X_m$  est constante en tous points.

$$X = n \cdot X_m$$

Remarque : si le système comporte plusieurs phases, on définit les grandeurs molaires de chacune des phases. La notation  $X_m$  peut aussi être écrite  $X$ .

### 2. Exemples usuels

Le volume molaire :  $V_m = \frac{V}{n}$  en L/mol      La masse molaire :  $M = \frac{m}{n}$  en g/mol

Remarque : la concentration molaire par exception ne correspond pas à cette définition.

### 3. Propriété

Une grandeur molaire est une grandeur intensive puisque c'est le rapport de deux grandeurs extensives.

## II. Etat standard

L'état standard est un état de référence conventionnel (presque toujours hypothétique).

### 1. Pression de référence ou pression standard

On fait jouer un rôle privilégié à une pression de référence particulière appelée pression standard  $P^0$  dont la valeur vaut  $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

Remarque : les réactions chimiques ont presque toujours lieu à la pression atmosphérique, valeur proche de  $P^0$ .

### 2. Etat standard d'un gaz

C'est le gaz parfait associé (de même formule chimique) pur et sous la pression de référence  $P^0$ .

### 3. Etat standard d'un solide ou d'un liquide

#### Corps pur solide ou liquide

L'état standard correspond à l'état physique le plus stable du corps pur sous la pression de référence  $P^0 = 1 \text{ bar}$ . Il faut naturellement préciser la température.

Exemples dans tables :  $C_{\text{graphite}}, N_2, H_2, \dots$

#### Solutions

L'état standard d'un composé dans une solution solide ou liquide diffère selon la nature, soluté ou solvant, de ce composé.

→ Le composé est le solvant : l'état standard correspond alors au composé pur à l'état solide ou liquide.

→ Dans une solution diluée, le composé joue le rôle de soluté : son état standard est défini comme l'état de ce composé dans une solution supposée infiniment diluée sous  $P^0$  avec la concentration  $c^0 = 1 \text{ mol/L}$ .

Résumé :

	Etat standard
Gaz	Gaz parfait sous $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Liquide ou solide seul dans sa phase	Corps pur correspondant à l'état physique le plus stable sous $P^0$
Solution liquide ou solide → Cas du solvant → Cas du soluté	→ Corps pur liquide ou solide correspondant sous $P^0$ → solution infiniment diluée de concentration $c^0 = 1 \text{ mol/L}$

**Remarque importante** : il n'y a pas de température standard mais il y a des états standard à chaque température

### III. Grandeurs molaires standard

#### 1. Définition

On appelle grandeur molaire standard d'un constituant la valeur de la grandeur molaire de ce constituant pris à l'état standard c'est-à-dire sous  $P^0$ .

#### 2. Exemples

##### Capacité calorifique molaire standard

- Définition :  $C_p^0 = nC_{p,m}^0$  et  $C_v^0 = nC_{v,m}^0$   
où  $C_{p,m}^0$  et  $C_{v,m}^0$  représentent les capacités calorifiques molaires standard en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

- Propriétés :

Elles dépendent de la nature du corps. Leur valeur est de l'ordre de quelques dizaines de  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

- Cas des gaz parfaits :  $C_p - C_v = R$  (constante des gaz parfaits). Le rapport  $C_p / C_v$  dépend de l'atomicité des gaz.
- Cas de corps à l'état condensé :  $C_p \approx C_v$  car la pression a peu d'influence sur le volume.

$C_p$  et  $C_v$  varient peu avec la température.

- Tables :

Les tables fournissent les valeurs de  $C_{p,298}^0$  pour les corps purs et pour les ions à 298K en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

Convention spéciale pour les ions:  $C_p^0(H_{aq}^+) = 0$ ; toutes les caractéristiques standard de  $H_{aq}^+$  sont nulles.

Pour un corps donné,  $C_{p,298}^0$  (table)  $\approx C_{p,298}^* \approx C_{p,T}^* \approx C_p$  (si T n'est pas trop différent de 298K).

##### Enthalpie molaire standard

- Définition :

Grandeur molaire où  $X = H^0$ ; grandeur molaire standard notée :  $H^0$ , Elle s'exprime en  $J.mol^{-1}$ .

- Propriétés :

Les enthalpies molaires sont peu influencées par la présence d'autres corps.

Les enthalpies molaires varient (peu) avec la température :

$$\text{on peut calculer leur variation avec la loi de Kirchhoff : } \frac{dH}{dT} = C_p$$

L'influence de la pression est négligeable :  $H^0 = H^*$

- Tables et convention :

Les enthalpies molaires standard sont données dans les tables à 298K.

Convention prise: à l'état standard et pour  $T = 298K$  :  $H_{298}^0 = 0$  pour tous les corps purs simples; de même pour

l'ion  $H_{aq}^+$ . Ex :  $C_g, O_2, \dots$

Une correction de température est possible grâce à la relation de Kirchhoff qui donne par intégration :

$$H_T^0 = H_{298}^0 + C_p(T - 298)$$

- Calcul de l'enthalpie d'un système comportant différents corps dans des conditions de T et P :

Pour n moles de corps pur :  $H = n_i \cdot H_i^* \approx n_i \cdot H_i^0$

Pour un système formé de différents corps purs, les enthalpies s'ajoutent :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i^*$

Si les corps sont mélangés, l'enthalpie est peu différente :  $H = \sum_i n_i \cdot H_i \approx \sum_i n_i \cdot H_i^* \approx \sum_i n_i \cdot H_i^0$

## IV. Grandeurs de réaction

### 1. Définition

Soit un système en réaction chimique :  $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_k \nu_k A_k$  et une grandeur d'état extensive  $X$ , la grandeur de réaction notée  $\Delta_r X$  est la variation de  $X$  du système lorsque la réaction progresse de 1 mole.

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$\Delta_r X$  exprimée en joule par mole d'avancement ou plus simplement en joule par mole est une grandeur intensive.

### 2. Energie interne de réaction et enthalpie de réaction

Par analogie :  $\Delta_r U = \left( \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  et de même :  $\Delta_r H = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  en  $J \cdot mol^{-1}$

### 3. Relation entre grandeur molaire et grandeur de réaction

$$\Delta_r X = \sum_k \nu_k X_k - \sum_i \nu_i X_i$$

Exemple :  $\Delta_r H = \sum_k \nu_k H_k - \sum_i \nu_i H_i$

Exemple :  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$  avec  $\Delta_r H = 2H_{NH_3} - H_{N_2} - 3H_{H_2}$

L'enthalpie de réaction est la différence entre les enthalpies molaires des produits et de celles des réactifs, affectés des coefficients stœchiométriques de l'équation-bilan.

### 4. Grandeurs standard de réaction

Lorsque toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on peut définir une énergie interne standard de réaction notée  $\Delta_r U^0$  et une enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ .

Exemple :  $\Delta_r H^0 = \sum_k \nu_k H_k^0 - \sum_i \nu_i H_i^0$

On calcule  $\Delta_r H^0$  avec les valeurs de  $H^0$  prises dans les tables.

### 5. Influence de la température sur les grandeurs de réactions

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \Delta_r C_p \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r C_p^0 \cdot (T - 298)$$

$\Delta_r C_p^0$  se calcule à partir des tables thermodynamiques.

Remarque : Si  $C_p$  est fonction de  $T$ ,  $\Delta_r H(T) = \Delta_r H(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p \cdot dT$

### 6. Application au calcul des quantités de chaleur

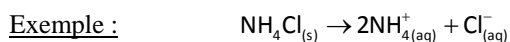
#### Calcul de $Q_p$

Pour la réaction  $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_k \nu_k A_k$  à  $T$  et  $P$  constants,  $Q_p = \Delta H = \int \Delta_r H \cdot d\xi$

Or  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0$  indépendant de  $\xi$  (éventuellement corrigée selon  $T$ ) :  $Q_p = \Delta H \approx \Delta_r H^0 \cdot \xi_f$

On écrit l'équation bilan. On calcule  $\Delta_r H^0$  à partir des tables éventuellement on fait une correction de température.

Compte-tenu des quantités de réactifs et éventuellement du taux de conversion, on calcule  $\xi_f$ . On en déduit  $Q_p$ .



#### Calcul de $Q_v$

On effectue la correction selon :  $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT\Delta_r n$  où  $\Delta_r n$  est la variation du nombre de moles gazeuses dans l'équation bilan.

On en déduit  $Q_v = \Delta_r U^0 \cdot \xi_f$

# Exemples d'enthalpies standard

Un certain nombre de grandeurs sont caractéristiques d'un composé et il faut connaître les réactions qui les définissent.

## I. Enthalpie standard de formation

Notée  $\Delta_f H^\circ$ ; elle correspond à l'enthalpie standard de formation d'un corps composé par la réaction de formation de ce corps à partir des éléments pris dans leur état standard.

**Par convention,  $\Delta_f H^\circ$  corps pur simple dans l'état standard = 0 J.mol<sup>-1</sup> quelque soit T.**

### 1. Choix du corps pur simple

Exemple : pour l'élément oxygène, on prend O<sub>2</sub>.

Pour le fer, il existe deux variétés cristallines. A l'état standard, l'élément fer est constitué par le fer  $\alpha$ .

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Corps pur simple	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	S <sub>8</sub>	P <sub>4</sub>	C <sub>graphite</sub>	Na	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Etat physique sous p°	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

**Rq** : à chaque fois dans les tables que  $\Delta_f H^\circ = 0$  corps de référence.

### 2. Exemples d'équations bilans et d'enthalpies de formation

- O<sub>2</sub> pour toute température, O<sub>2</sub> gaz = référence cependant si on veut calculer  $\Delta_f H^\circ$  (O<sub>2</sub> liquide)  
 $O_2(g) = O_2(liq)\Delta_f H^\circ(O_{2liq}) = H^\circ(O_{2l}) - H^\circ(O_{2g})$  or  $H^\circ(O_{2g}) = 0$  donc  $\Delta_f H^\circ(O_{2liq}) \neq 0$   
 Il faut donc faire attention à l'état physique !!!
- Formation de l'éthanol :  $2C_{graphite(s)} + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(l)}$   $\Delta_f H^\circ = -277$  kJ/mol
- Formation de l'oxyde de fer III :  $2FeS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)}$   $\Delta_f H^\circ = -823.5$  kJ/mol

## II. Enthalpie standard de réaction - Loi de Hess

Notée  $\Delta_r H^\circ$

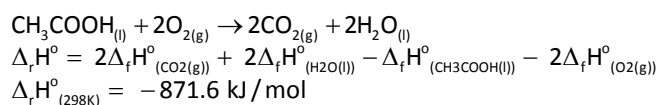
Pour une réaction quelconque symbolisée par:  $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \sum_k \nu_k A_k$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \Delta_f H^\circ(A_k) - \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(A_i)$$

Cette relation est vraie quelle que soit T.

**On peut calculer une grandeur standard de réaction en connaissant les grandeurs standard de formations des produits et des réactifs.**

Exemple : écrire la réaction de combustion de l'acide éthanóïque et calculer la variation d'enthalpie de la réaction :



## III. Enthalpie standard de changement d'état

### 1. Changement d'état

Il s'agit d'une transformation physique.

**Fusion** : passage de l'état solide à l'état liquide ; Ex : H<sub>2</sub>O(s) → H<sub>2</sub>O(l)

L'inverse de cette transformation étant la **solidification**.

**Vaporisation** : passage de l'état liquide à l'état gazeux ; Ex : H<sub>2</sub>O(l) → H<sub>2</sub>O(g)

L'inverse de cette transformation étant la **liquéfaction**.

**Sublimation** : passage de l'état solide à l'état gazeux ; Ex : I<sub>2</sub>(s) → I<sub>2</sub>(g)

L'inverse de cette transformation étant la **condensation**.

Il peut s'agir aussi d'un **changement de structure cristalline** ; Ex : C(g) → C(d)

On dit que ce sont des variétés allotropiques.

## 2. Notation de enthalpies de changement d'état

Elles sont notées  $\Delta_{\text{fus}}H$  où  $L_f$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H$  où  $L_{\text{vap}}$ . encore appelées **chaleurs latentes de changement d'état**.

Si la  $\Delta_{\text{fus}}H$  où  $L_f$  vaut -248 kJ/mol par exemple, l'enthalpie de la transformation inverse vaut +248kJ/mol.

## IV. Enthalpie standard d'ionisation

Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'ionisation d'un atome gazeux en ion positif (gazeux) :  $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$   $\Delta_{\text{ion}}H^\circ > 0$  (il faut fournir de l'énergie pour arracher un électron).

Il s'agit en toute rigueur de l'énergie interne à 0K de cette réaction.

## V. Enthalpie standard d'attachement électronique (AE)

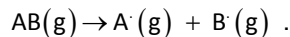
Il s'agit de l'enthalpie standard de la réaction associée à l'addition d'un électron à l'atome gazeux pour former un ion négatif gazeux :  $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$ , c'est en fait l'opposé de l'énergie interne à 0K.

$E_{\text{att}} = E_x^- - E_x$  si  $E_{\text{att}} > 0$   $E_x^- > E_x$  donc  $X^-$  est moins stable que  $X$  et inversement si  $E_{\text{att}} < 0$   $E_x^- < E_x$  donc  $X^-$  est plus stable que  $X$ . On définit l'affinité électronique  $A_e$  comme l'opposé de l'enthalpie d'attachement électronique.  $A_e$  est d'autant plus grande que l'anion  $X^-$  est stable. Valeur élevée pour les halogènes (ion halogénure  $X^-(g)$  ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup> [Gaz rare]).

## VI. Energie de liaison

### 1. Définition

L'énergie de liaison de la liaison A-B est l'énergie interne à 0K de la réaction :

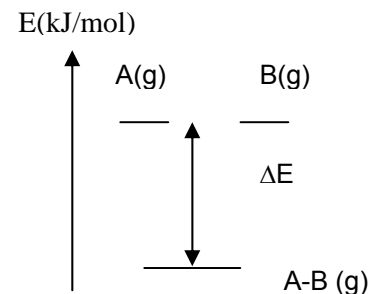


On l'assimile à l'enthalpie de réaction. Elle est caractéristique d'une liaison chimique. Elle est positive car il faut fournir de l'énergie pour rompre une liaison. On la note  $E_l$ . En pratique, il n'est pas possible d'isoler les atomes et une telle réaction est purement hypothétique. La réaction inverse est la réaction de dissociation.

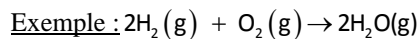
### 2. Distinction liaison faible/liaison forte

Suivant la valeur de  $\Delta E = E_{\text{liaison}}$  on distingue les liaisons fortes des liaisons faibles.

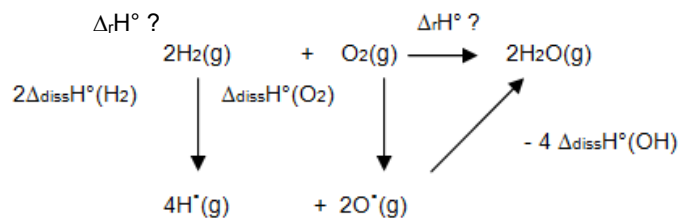
- Liaison forte : plusieurs centaines de kJ/mol (exemple : la liaison covalente, ionique)
- Liaison faible : quelques dizaines de kJ/mol (exemple: liaison hydrogène, de Van Der Waals).



### 1. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison



Il y a rupture de deux liaisons H-H et O=O pour donner des atomes isolés 4H et 2O puis formation de 4 nouvelles liaisons H-O (2 H<sub>2</sub>O). Données :  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) = 428$  kJ/mol ;  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) = 436$  kJ/mol ;  $\Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = 495$  kJ/mol

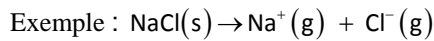


$$\Delta_r H^\circ = -4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(OH) + 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(H_2) + \Delta_{\text{diss}}H^\circ(O_2) = -345 \text{ kJ/mol}$$

## VII. Energie réticulaire: cas des composés ioniques

### 1. Définition

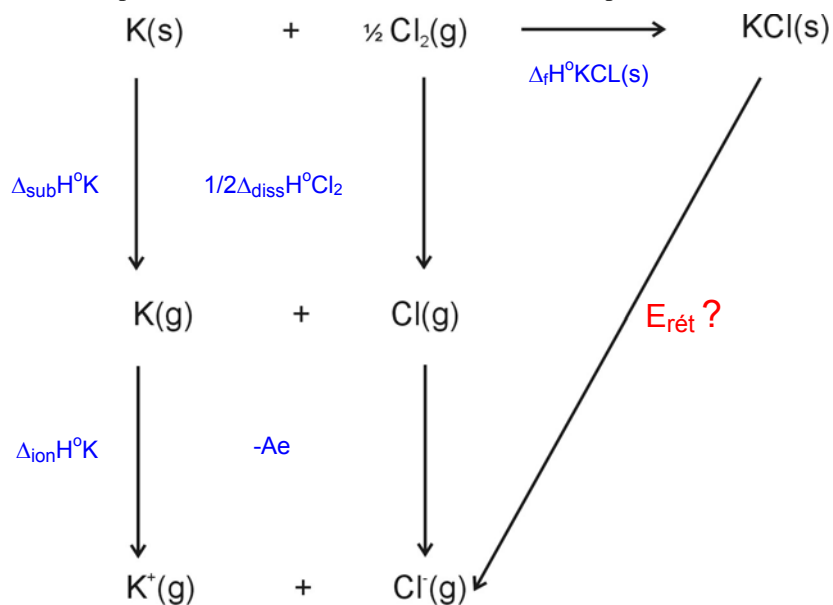
L'énergie réticulaire est l'énergie interne à 0K de la réaction de dissociation d'une mole de cristal en ses ions constitutifs à l'état gazeux supposés immobiles et séparés.



### 2. Détermination expérimentale: cycle de Born Haber

Sur l'exemple de KCl :

On construit deux chemins différents menant du même état initial  $\text{K}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$  au même état final  $\text{KCl}(s)$ . Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ; le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :

$$\Delta_f H_{\text{KCl}(s)}^\circ = -453 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_{\text{sub}} H_{\text{K}}^\circ = 89 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_{\text{ion}} H_{\text{K}}^\circ = 418 \text{ kJ/mol} ; ;$$

$$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{Cl}_2}^\circ = 244 \text{ kJ/mol} \quad Ae = 349 \text{ kJ/mol} ;$$

$$E_{\text{rét}} = \Delta_f H_{\text{KCl}(s)}^\circ + \Delta_{\text{sub}} H_{\text{K}}^\circ + \Delta_{\text{ion}} H_{\text{K}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H_{\text{Cl}_2}^\circ - Ae = 715 \text{ kJ/mol}$$

# Le deuxième principe et l'entropie

Le premier principe traduit le très général principe de conservation de l'énergie dans un système mais l'expérience montre que certaines transformations qui satisferaient le premier principe ne se produisent pas en réalité.

Exemple : l'énergie thermique n'est pas transférée d'un corps froid à un corps chaud ; le transfert se fait toujours spontanément du chaud vers le froid.

Le premier principe est donc insuffisant pour rendre compte de tous les phénomènes thermodynamiques.

## I. L'entropie

### 1. Définition

Il existe une grandeur d'état extensive appelée **entropie notée S qui caractérise l'état de désordre du système.**

### 2. Cas d'un système monophasé formé d'un corps pur.

L'entropie est proportionnelle à la quantité de matière.  $S = nS_i^*$  entropie molaire.

L'entropie molaire est une caractéristique d'un corps pur dans des conditions données.

Sous  $P = P^\circ = 1 \text{ Bar}$  :  **$S_i^\circ$  entropie molaire standard.**

Les tables thermodynamiques donnent les entropies molaires standard à 298K.

Unité :  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### 3. Principe de Nernst (3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique)

L'entropie molaire de tous les corps purs cristallisés tend vers 0 lorsque la température tend vers 0K.

$$\boxed{T = 0\text{K} \quad S_{0\text{K}}^0 = 0}$$

**Rq** : ceci découle de la signification statistique de l'entropie. L'état cristallisé constitue l'état le plus ordonné d'un système. L'agitation de la matière diminue lorsque la température diminue.

### 4. Influence de la température.

- Aspect qualitatif : S augmente quand T augmente. Passage de solide à liquide puis gaz, S augmente.
- Aspect quantitatif : à P constante et en l'absence de transformation de matière  $dS = C_p.dT / T$

Soit pour une mole de corps pur  $dS_i^* = C_{p,i}.dT/T$

$$\text{Par intégration : } S_i^*(T) = S_i^*(298\text{K}) + C_{p,i} \cdot \ln T / 298$$

$$\text{à } P = P^\circ \quad S_i^0(T) = S_i^0(298\text{K}) + C_{p,i} \cdot \ln T / 298$$

### 5. Cas d'un système formé de plusieurs corps purs mélangés dans une phase

L'entropie d'un système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

Conséquence : difficulté pour calculer la variation d'entropie accompagnant une réaction chimique.

## II. Le second principe de la thermodynamique

### 1. Enoncé général

L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'Univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

### 2. Enoncé « pratique »

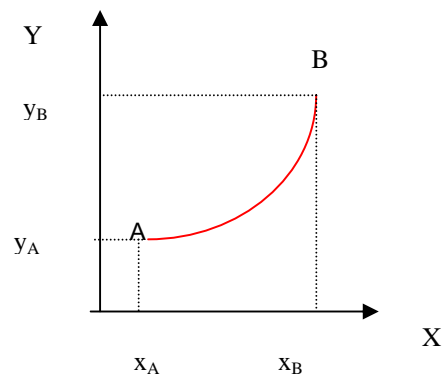
Au cours d'une transformation de matière, la variation d'entropie  $\Delta S$  est :  $\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$

- $\Delta S_e$  : variation d'entropie d'échange qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges de chaleur avec le milieu extérieur).
- $\Delta S_c$  : variation d'entropie de création due aux transformations internes liées à des évolutions microscopiques du système.  $\Delta S_c \geq 0$ .

### 3. Transformations réversible/ irréversible.

Transformation réversible : Les variables d'état ont à tout instant des valeurs connues de sorte que la transformation de A vers B peut-être représentée par une courbe. Par une évolution en sens inverse des variables d'état, il serait possible de revenir de B en A.  $\Delta S_c = 0$  donc  $\Delta S = \Delta S_e$

Transformation irréversible : on ne peut pas retourner de B vers A. C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonnée à lui-même.  $\Delta S_c > 0$ .



#### Conséquences immédiates :

- Calcul d'une variation d'entropie à partir des échanges de chaleur avec le milieu extérieur en considérant une transformation réversible :  $\Delta S = \Delta S_e = \delta Q_r / T$ .
- On peut définir la température à partir de cette expression.

### 4. Exemple de calcul de variation d'entropie :

mélange eau chaude ( $\sum_1$ ) / eau froide ( $\sum_2$ )

## III. Entropie d'un gaz parfait

En raisonnant sur un chemin réversible :  $dS = \delta Q_r / T = n C_p / T dT + n R dV / V$

## IV. Variation d'entropie dans une transformation de matière

### 1. Entropie de réaction

$$\Delta_r S = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \text{ en } J.K^{-1}.mol^{-1} \text{ grandeur intensive}$$

### 2. Entropie standard de réaction

$\Delta S^0$  correspond à tous les corps, réactifs et produits purs et seuls dans leur phase sous la pression de référence 1 Bar.

Pour une réaction chimique d'équation-bilan :  $\sum_k \nu_k A_k = \sum_i \nu_i A_i$

$$\Delta_r S^0(298K) = \sum_k \nu_k S^0(298K).(A_k) - \sum_i \nu_i S^0(298K).(A_i)$$

Pour la calculer à une température différente:

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298K) + \Delta_r C_p^0 \ln T / 298 \quad (\text{si pas de changement d'état})$$

### 3. Signe d'une entropie standard de réaction

On peut évaluer de façon qualitative le signe d'une entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage d'un solide à un liquide puis à un gaz.

Exemple :  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$  4 moles de gaz  $\rightarrow$  2 moles de gaz, le désordre diminue  $\Delta S^0 > 0$

### 4. Détermination de l'entropie molaire standard d'un corps à une température T.

Changement d'état physique à  $T_e$  ( température de changement d'état)

$$\text{A } T_e, \text{ le changement d'état est réversible} \quad \Delta_r S = \Delta_r H / T_e$$



# Enthalpie libre ; évolution et équilibre

## I. Enthalpie libre

### 1. Définition

$$G = H - TS$$

$G$  fonction d'état extensive s'exprime en joule.

$R_g$  : elle se calcule à l'aide des potentiels chimiques  $\mu$  (sera vu en licence).

### 2. Influence de la température

Toutes autres variables étant maintenues constantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

relation de Gibbs-Helmholtz

### 3. Enthalpie libre et réaction chimique

#### Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_P$$

en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  grandeur intensive.

#### Enthalpie libre standard

$\Delta_r G^0$  est calculée :

- soit à partir des  $\Delta_r G^0$  enthalpie libre de formation données dans les tables thermodynamiques (remarque : même convention que pour  $\Delta_r H^0$  c'est-à-dire  $\Delta_r G^0 = 0$  pour les corps purs simples)
- soit à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - T \cdot \Delta_r S^0(298)$$

Pour une température différente de 298K, on calcule

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 / T \cdot dT$$

On en déduit  $\Delta_r G^0(T)$ .

- Si  $\Delta_r H^0(T)$  connue, on applique Gibbs-Helmoltz  $\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$  puis on intègre pour accéder à la variation d'enthalpie libre standard.
- Si  $\Delta_r S^0(T)$  connue, on applique  $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\Delta_r S^0$

#### Aspect expérimental

Mesure directe d'une enthalpie libre de réaction : construction d'une pile fonctionnant réversiblement ; mesure de la fem  $\Delta E$ .

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Exemple : pile Daniell

Etude de  $\Delta E$  en fonction de  $T$  d'où accès à  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$ .

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -nF \cdot \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{\Delta_r H}{-nF} + \frac{T\Delta_r S}{nF}$$

En traçant,  $\Delta E = f(T)$ , l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à  $\Delta_r H$  et la pente à  $\Delta_r S$ .

## II. Evolution et équilibre

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique :

$$\sum_k \nu_k A_k = \sum_i \nu_i A_i$$

Lorsqu'on part d'un état initial quelconque, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) de façon à diminuer son enthalpie libre.

Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : **état d'équilibre chimique du système.**

L'équilibre atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

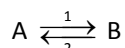
## III. Condition d'évolution et condition d'équilibre.

Toute évolution spontanée se fait avec création d'entropie donc diminution d'enthalpie libre  $\Delta_r G \leq 0$ .

$$\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer, il est à l'**équilibre**  $\Delta_r G \cdot d\xi = 0$  soit  $\Delta_r G = 0$ .

Condition d'évolution :



$\Delta_r G$	$d\xi$	Sens d'évolution
$< 0$	$> 0$	1
$> 0$	$< 0$	2
$= 0$	$= 0$	équilibre

## IV. Constante d'équilibre et quotient de réaction

### 1. Définition de la constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre thermodynamique notée  $K^\circ$  est définie par la relation :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \cdot \ln K^\circ(T)$$

Et

$K^\circ$  est sans dimension et ne dépend que de la température

$$K^\circ = \left[ \prod_k a_k^{\nu_k} / \prod_i a_i^{\nu_i} \right]_{\text{éq}}$$

### Exemple d'application:

Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{graphite}) = 2\text{CO}(\text{g})$

Données :

Espèces	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_r G^\circ(298)$ kJ/mol	-137,1	-393,5

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_r G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_r G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_r G^\circ(\text{C}, \text{graphite}) = 119,3 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = \exp(-119,3 \cdot 10^3 / 8,314 \cdot 298) = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

valeur très faible qui indique un équilibre très peu favorable à la formation de CO.

## 2. Définition du quotient de réaction

$$Q_r = \frac{\prod_k a_k^{\nu_k}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \quad \text{hors équilibre}$$

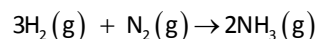
$$Q_r = K^\circ \quad \text{à l'équilibre} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q_r = RT \cdot \ln(Q_r / K^\circ)$$

La comparaison de  $Q_r$  et  $K^\circ$  permet de trouver le signe de la variation d'enthalpie libre de la réaction et de connaître l'évolution.

**Exemple d'application :** Soit un système à 298K contenant du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac avec les pressions partielles respectives : 2 bar, 1 bar et 3 bar. Ce système est-il en équilibre ? Sinon comment doit-il évoluer ?

Donnée :  $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3\text{g}) = -16,6 \text{ kJ/mol}$

- Calcul de  $K^\circ$  :



$$\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) - 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2) = -33,2 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 6,6 \cdot 10^5$$

- Calcul de  $Q_r$  :

$$Q_r = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 \cdot a(\text{N}_2)} = \frac{\frac{P(\text{NH}_3)^2}{p^\circ}}{\frac{P(\text{H}_2)^3}{p^\circ} \cdot \frac{P(\text{N}_2)}{p^\circ}} = \frac{P(\text{NH}_3)^2 p^\circ}{P(\text{H}_2)^3 \cdot P(\text{N}_2)} = \frac{3^2 \cdot 1^2}{1^3 \cdot 2} = 4,5$$

$Q_r \neq K^\circ$  le système n'est donc pas à l'équilibre. Il doit évoluer tel que  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ .

$$\Delta_r G = RT \cdot \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = -29500 \text{ kJ/mol} < 0 \quad \text{donc évolution dans le sens de la formation de } \text{NH}_3 \text{ (gauche vers droite).}$$

## V. Notion d'affinité

On peut aussi raisonner avec l'affinité définie par :

$$A = -\Delta_r G$$

$$d\xi > 0 \quad \text{évolution}$$

$$A = 0 \quad \text{équilibre}$$

### Exemple d'application :

Soit l'équilibre en phase gazeuse :  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

L'affinité standard de cette réaction est donnée par la relation :

$$A^\circ = 495000 - 7,80 T \cdot \ln T - 33T - 0,01T^2$$

A la température  $T$ , sous la pression totale  $P = 1 \text{ bar}$  des quantités  $n_1$  de dihydrogène,  $n_2$  de dioxygène et  $n_3$  d'eau sont mélangées.

Calculer l'affinité de ce mélange dans les trois cas suivants :

a)  $n_1 = n_2 = n_3 = 0,333 \text{ mol}$  et  $T = 1500\text{K}$ .

b)  $n_1 = n_2 = 0,050 \text{ mol}$ ,  $n_3 = 0,900 \text{ mol}$  et  $T = 1500\text{K}$ .

c)  $n_1 = 0,066 \text{ mol}$ ,  $n_2 = 0,033 \text{ mol}$ ,  $n_3 = 0,900 \text{ mol}$  et  $T = 3000\text{K}$

$$A = A^\circ - RT \cdot \ln Q_r \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P^\circ}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{n_3^2 \cdot n_{\text{total}} \cdot P^\circ}{n_1^2 \cdot n_2 \cdot P}$$

Evolution spontanée si  $A \cdot d\xi > 0$ . Il faut donc regarder le signe de  $d\xi$ .

	T(K)	A°	A	dξ	Sens d'évolution
a)	1500	337,4	323,7	> 0	→
b)	1500	337,4	227,95	> 0	→
c)	3000	118,6	-96,05	< 0	←

## VI. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température.

### 1. Relation de Van't Hoff

Compte tenu de la relation  $\frac{\partial \frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$  et de la définition de la constante d'équilibre, il en résulte la relation suivante appelée relation de Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

Lorsque T augmente :

- Si  $\Delta_r H^\circ < 0$  (réaction exothermique),  $d(\ln K^\circ(T)) < 0$ ,  $K^\circ$  diminue.
- Si  $\Delta_r H^\circ > 0$  (réaction endothermique),  $d(\ln K^\circ(T)) > 0$ ,  $K^\circ$  augmente.

Connaissant la constante d'équilibre à une température  $T_1$ , il faut connaître la variation d'enthalpie standard de réaction à une température quelconque pour déterminer la constante d'équilibre à une température  $T_2$ .

### 2. Evolution de l'équilibre avec la température

Une augmentation de température tend à faire évoluer le système réactionnel dans le sens endothermique de la réaction.

Ceci découle directement de la relation de Van't Hoff.

**Remarque** : Les effets de la pression, de l'ajout de constituants actifs ou inertes sur un système en équilibre seront vus en 2<sup>ème</sup> année.

# Cinétique chimique – vitesse de réaction.

La cinétique chimique s'intéresse à l'évolution au cours du temps d'une réaction.

## I. Vitesse d'une réaction chimique

### 1. Définition des vitesses

#### Vitesse de disparition et de formation d'un corps

La vitesse de formation d'un constituant chimique A est égale à la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Sa vitesse de disparition est égale à l'opposé de sa vitesse de formation.

$$v_f(A) = \frac{dn(A)}{dt} \qquad v_d(A) = -\frac{dn(A)}{dt}$$

Ces vitesses sont algébriques et sont définies quelque soit les rôles tenus par le constituant (réactif ou produit).

Si A produit de la réaction  $v_f > 0$  et  $v_d < 0$  et inversement si A réactif,  $v_d > 0$  et  $v_f < 0$ . Unité :  $\text{mol.s}^{-1}$

#### Vitesse de réaction

Par définition, la vitesse d'une réaction est la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction soit :

$$v_r = \frac{d\xi}{dt}$$

#### Relation entre vitesse de réaction et vitesse de formation d'un constituant

Lors d'une réaction chimique, la quantité de matière du constituant A à l'instant t est :  $n_A(t) = n_A(0) + n_A \cdot x(t)$

Par dérivation, on obtient :

$$v_{fA} = \frac{dn_A}{dt} = v_A \cdot \left( \frac{d\xi}{dt} \right) = v_A \cdot v_r$$

#### Vitesse volumique

Pour un système fermé de composition uniforme et de volume V, la vitesse v de la réaction est égale au quotient par V de la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction : Unité :  $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \cdot v_r$$

$$v_{fA} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{v_A}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = v_A \cdot v$$

#### Cas particulier des systèmes monophasés isochores

Soit un système dont le volume V est constant et comportant une seule phase :

$$v = \frac{1}{v_A} \cdot v_{fA} = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

#### Facteurs cinétiques

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. Les principaux facteurs sont :

- la concentration des réactifs,
- la température du milieu réactionnel,
- la présence d'autres substances telles que catalyseur, initiateurs...)

Nous n'étudierons cette année que les facteurs concentrations et température.

## II. Le facteur concentration

### 1. Loi de vitesse

D'une façon générale, le vitesse de réaction diminue quand la concentration des réactifs diminue c'est-à-dire au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

La loi de vitesse est la relation entre la vitesse et les quantités de réactifs, produits ou autres corps présents dans le système.

En concentration,  $V = f([A_i], [A_k])$

### 2. Ordre d'une réaction

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à une température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction des concentrations en réactifs du type :

$$V = k [A_{i_1}]^p \cdot [A_{i_2}]^q$$

Avec  $k$ : constante de vitesse et  $p, q$  ordres partiels par rapport aux réactifs  $A_{i_1}$  et  $A_{i_2}$ . La somme  $p + q = \alpha$  ordre global de la réaction.

Remarques :

- l'ordre partiel  $p$  par rapport au réactif  $A$  n'a a priori aucun lien avec le coefficient stœchiométrique de ce réactif.
- Les ordres partiels sont des nombres quelconques, entier ou non.

L'ordre est une caractéristique expérimentale. Les cas les plus simples sont ceux pour lesquels seuls interviennent les réactifs et qui correspondent à  $\alpha = 0, 1, 2$ , pour lesquels on peut aisément exprimer l'avancement (ou autre variable) en fonction du temps.

### 3. Ordre initial ou ordre courant

Il peut arriver que la relation de définition de l'ordre ne soit pas satisfaite à tout instant mais seulement pour les instants proches de l'instant origine. On dit alors que la réaction n'admet pas d'ordre courant mais seulement un ordre initial.

Exemple :

$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$  est une réaction complexe dont l'ordre initial et l'ordre dans le temps différent.

- Pour  $t = 0$ ,  $V_0 = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}$
- Pour  $t \gg 0$ ,  $V = k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$

### 4. Exemples

- $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   $V = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$   
ordre partiel 1 par rapport à  $\text{N}_2\text{O}_5$ , ordre global 1
- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\Gamma(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$   $V = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^1 \cdot [\Gamma]^1$   
ordre partiel de 1 par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et 1 par rapport à  $\Gamma$ ; ordre global 2.
- $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$   $V = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]^1$   
ordre partiel de 2 par rapport à  $\text{NO}$  et 1 par rapport à  $\text{O}_2$ ; ordre global de 3.

### III. le facteur température

#### 1. Aspect qualitatif

Une élévation de température augmente très largement la vitesse des réactions.

#### 2. Aspect quantitatif

k, la constante de vitesse est une fonction croissante de la température. A partir de nombreuses expériences, Arrhénius a montré que :

$$k = A^0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

A : constante de même dimension que k appelée facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence.

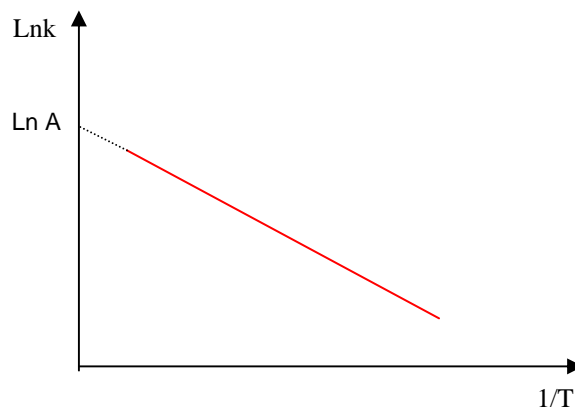
$E_a$  représente l'énergie d'activation (>0) : en kJ/mol. C'est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour se transformer en produits.  $E_a$  est une caractéristique d'une réaction quelle que soit la température à laquelle se fait la réaction.

R : constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )

T : température (K)

La courbe  $\ln(k) = f(1/T)$  a une pente égale à  $-E_a/R$ .

Connaissant k à deux températures, on peut accéder à l'énergie d'activation  $E_a$  d'une réaction.



$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow E_a = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

### IV. Etude de quelques réactions d'ordre simple

#### 1. Généralités

- soit une réaction :  $\alpha A + \beta B + \dots \rightarrow$  produits  
d'ordre p par rapport à A et d'ordre 0 par rapport aux autres constituants.

La vitesse v est par définition :  $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \dots$  et  $v = k[A]^p$

D'où l'équation différentielle  $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$  dont la résolution donne  $[A] = f(t)$ .

- Définition du temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction le temps au bout duquel la moitié du réactif est consommé. Il est noté  $t_{1/2}$ .

#### 2. Réaction d'ordre zéro par rapport à un réactif A

- en supposant une réaction type  $A + B \rightarrow C$

$$p = 0 \quad v = k[A]^0 = k = -d[A]/dt \Rightarrow [A] = kt + \text{cste} \quad (\text{déterminée avec les conditions initiales})$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$[A] = f(t) \text{ est une droite de pente } k, \text{ unité de } k : \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

- temps de demi-réaction

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{or à } t_{1/2} \quad [A] = [A]_0 / 2 \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$$

Le temps de demi-réaction est dépendant de la concentration initiale

### 3. Réaction du premier ordre par rapport à A

- $p = 1$        $V = k[A] = -d[A]/dt \Rightarrow -d[A]/[A] = k \cdot dt$   
 $\ln[A]/[A]_0 = -kt$  (ou  $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ )

On trace  $\ln[A] = f(t)$  droite de pente  $-k$ . unité de  $k$  :  $s^{-1}$

.Par un même raisonnement avec  $\ln[A]/[A]_0 = -kt$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

### 4. Réaction du deuxième ordre par rapport à A

- $p = 2$        $V = k[A]^2 = -d[A]/dt \Rightarrow -d[A]/[A]^2 = k \cdot dt$   
 $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$

On trace  $1/[A] = f(t)$  droite de pente  $k$  unité de  $k$  :  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

- Avec  $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$ , on a  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale

## V. Etude expérimentale

Elle s'effectue à partir de la représentation graphique d'une variable  $\xi$ , ou  $\tau$  (taux d'avancement) en fonction du temps.

### 1. Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration repose sur une réaction chimique de dosage.

On prélève des échantillons dans le milieu réactionnel à différents instants ; on « gèle » le système dans son état par trempe (dilution ou brusque refroidissement) et on dose.

Inconvénients : des quantités importantes de réactifs sont nécessaires ; il faut disposer d'une réaction de dosage auquel participe un des réactifs, la réaction de dosage doit être rapide par rapport à la réaction étudiée ; les mesures se font de manière discontinue. C'est une méthode destructive.

### 2. Méthodes physiques

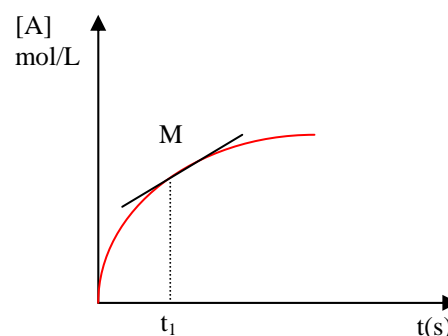
La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique. Ce peut être par mesure d'un volume de gaz dégagé, mesure de pH, mesure de conductance, mesure d'absorbance, mesure de pression... (possibilité d'enregistrer directement le graphique avec des appareils automatisés).

Avantages : mesures en continu, nécessitent que de faibles quantités de réactifs, ne perturbent pas généralement le système réactionnel, très grande sensibilité des appareils ce qui permet de faibles concentrations de réactifs...

### 3. Obtention de la vitesse

On obtient la vitesse volumique de formation à chaque instant à partir du coefficient directeur de la tangente à la courbe à cet instant.

Le coefficient directeur de la tangente à la courbe rouge représentative de  $[A](t) = f(t)$  au point M d'abscisse  $t_1$  donne la vitesse de la réaction à un instant donné.





## 4. Détermination des ordres partiels

### Utilisation de mélanges stœchiométriques

Soit  $A + B = \text{produits}$ , si  $[A]_0 = [B]_0$  alors à tout instant,  $[A]_t = [B]_t$ ,

$$v = k[A]^p \cdot [B]^q = k[A]^{p+q}$$

Ceci permet la détermination de l'ordre global  $p+q$ .

### Dégénérescence de l'ordre

Si le mélange initial contient un excès du réactif A par rapport au réactif B

⇒ la concentration de A au cours du temps est pratiquement constante

⇒  $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k' \cdot [B]^q$  avec  $k'$  constante de vitesse apparente =  $k \cdot [A]^p$

on peut alors déterminer q. On dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

### Détermination de l'ordre

- à partir des temps de demi-réaction
 

L'expression du temps de demi-réaction est une caractéristique de l'ordre de la réaction et permet de déterminer son ordre (cf IV)
- par méthode différentielle
 

Si la réaction admet un ordre, on doit avoir  $v = k \cdot [A]^p$ ; la courbe représentant  $\ln v$  en fonction de  $\ln [A]$  est une droite de pente p
- par méthode intégrale
 

Dans cette méthode, on fait une hypothèse sur l'ordre de la réaction. On intègre l'équation différentielle obtenue  $d[A]/dt = k \cdot [A]^p$ .

On détermine ainsi une fonction linéaire que l'on trace en fonction du temps. Si l'on obtient une droite, l'hypothèse est vérifiée. (cf IV)
- par la méthode des vitesses initiales
 

On réalise une série d'expériences à la même température; pour chacune d'elles, on étudie l'évolution de A à partir d'une concentration initiale  $[A]_0$  connue. On en déduit la vitesse initiale  $V_0$  en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe  $[A] = f(t)$ .

Or  $V_0 = k \cdot [A]_0^p \Rightarrow \ln V_0 = \ln k + p \cdot \ln [A]_0$  droite de pente k et d'ordonnée à l'origine  $\ln k$ .

Cette méthode permet de déterminer l'ordre initial mais pas l'ordre courant d'une réaction.

L'étude des mécanismes réactionnels faisant intervenir des réactions consécutives sera vue en deuxième année.