



# CHAPITRE I: CINETIQUE CHIMIQUE

## Rappels

$$C = n/V \quad \text{avec} \quad n = m/M$$

$$C = m/M.V$$

C = concentration (mole/L)

m = masse (g)

M = masse molaire (g/mole)

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x; \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

### Objectifs :

-  Détermination des vitesses partielles et vitesse globale.
-  Etre capable de déterminer les ordres partiels et l'ordre total ainsi que la constante de vitesse.
-  Utiliser les équations permettant de déterminer les quantités de réactifs et de produits en fonction du temps.
-  Calculer le temps de demi-réaction.
-  Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction...

2

## I) Introduction

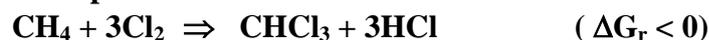
Il existe deux aspects pour une réaction chimique :

\* *Aspect thermodynamique* : la réaction est possible si  $\Delta G_r < 0$ , mais si  $\Delta G_r < 0$ , la réaction ne se produit pas forcément.

De même, cet aspect ne permet pas de prévoir la durée d'une réaction chimique. (voir cours de thermochimie)

\* *Aspect cinétique* : La cinétique se propose d'étudier l'intervention du facteur temps dans les réactions chimiques c'est à dire la vitesse des réactions chimiques.

**Exemple:**



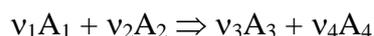
☞ La réaction en l'absence de la lumière (hv) est très lente;

☞ La réaction en présence de la lumière (hv) devient très rapide.

## II) VITESSE DE RÉACTION

### 1) Définition

Soit une réaction chimique :



$$V = -1/v_1 d[A_1]/dt = -1/v_2 d[A_2]/dt = 1/v_3 d[A_3]/dt = 1/v_4 d[A_4]/dt$$

**C'est la variation de la concentration des réactifs(ou produits) par rapport au temps.**

### 2) Définition de temps de réaction

*a-Temps initial ou temps zéro  $t_0$*  : c'est le moment du démarrage d'une réaction chimique;

*b- temps de demi réaction  $t_{1/2}$ : c'est le temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complète;*

*C- temps infini  $t_{\infty}$ : on considère que la réaction a atteint un temps infini lorsque 99,9% des réactifs auront été transformés (c'est une définition abstraite)*

### 3) Mesure de la vitesse d'une réaction chimique

On trace la courbe  $C = f(t)$  en mesurant les concentrations  $C$  d'un réactif qui disparaît ou d'un produit qui apparaît à des instants déterminés et à la température constante. Il existe plusieurs méthodes qui permettent la détermination de la concentration :

↪ **Neutralisation des solutions** : acidimétrie, alcalimétrie, oxydo-réduction, complexométrie,

↪ **Mesures physiques** : densité optique d'une solution (spectrophotométrie), indice de réfraction ...

## III) ORDRE DE LA RÉACTION :

Soit la réaction :  $v_1A_1 + v_2A_2 \Rightarrow v_3A_3 + v_4A_4$

D'une manière générale la vitesse est proportionnelle aux concentrations des réactifs :

$$V = k [A_1]^\alpha \times [A_2]^\beta$$

**K** : constante de vitesse : caractéristique d'une réaction chimique à une température donnée. Elle dépend de la température ( $k = k(T)$ ).

$\alpha$  : Ordre partiel par rapport à  $A_1$ .

$\beta$  : Ordre partiel par rapport à  $A_2$ .

$(\alpha + \beta)$  ordre global de la réaction.

L'ordre de la réaction se détermine expérimentalement :

Soit par le calcul de  $k$ ,

Soit par la représentation graphique.

### III-a- Réaction d'ordre zéro

Soit la réaction de type :  $A \Rightarrow$  produits

$$V = -d[A]/dt = k [A]^0 = k$$

**V** est indépendante de la concentration

$$\Rightarrow d[A] = -k dt$$

$$\square [A] = -kt + cte$$

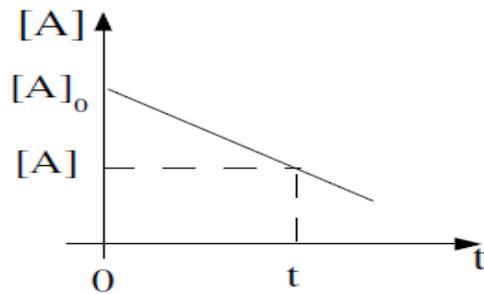
à  $t = 0$  on a  $[A] = [A]_0 \Rightarrow Cte = [A]_0$

$$[A]_0 - [A] = kt \Rightarrow k = ([A]_0 - [A])/t$$

la constante  $k$  s'exprime donc en  $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

**Vérification de l'ordre zéro :**

\*On trace  $[A] = f(t)$ , si c'est une droite, la réaction est d'ordre zéro.



\*On calcule  $([A]_0 - [A])/t$  pour différentes valeurs de  $[A]$  et de  $t$ . Si le rapport est constant, la réaction est d'ordre zéro.

**Temps de demi réaction :**

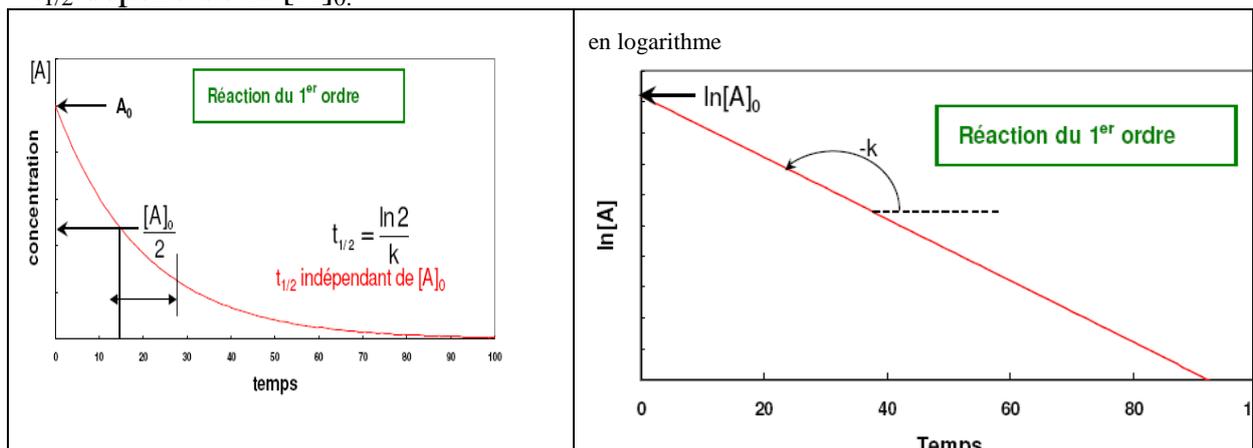
C'est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif.

$$\text{à } t = t_{1/2}, \text{ on a } [A] = [A]_0/2$$

$$\Rightarrow k = ([A]_0 - [A]_0/2)/t_{1/2} ,$$

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

$t_{1/2}$  dépend de la  $[A]_0$ .



4

### III-b- Réaction d'ordre 1

Soit la réaction de type :

$A \Rightarrow$  produits

$$V = - d [A]/dt = k [A]^1$$

$$\Rightarrow d[A]/ [A] = - k dt$$

$$\Rightarrow \ln [A] = - k t + cte$$

$$\Rightarrow \text{à } t = 0 \text{ on a } [A] = [A]_0 \Rightarrow Cte = \ln [A]_0$$

$$\ln([A]_0/[A]) = kt$$

$$\Rightarrow k = (1/t) \ln ([A]_0/[A]).$$

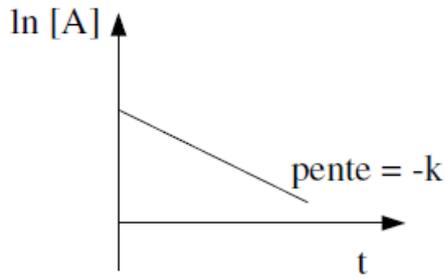
**K s'exprime en temps<sup>-1</sup>**

**vérification de l'ordre 1 :**

\* On calcule  $1/t (\ln ([A]_0/[A]))$  pour différentes valeurs de  $[A]$  et  $t$ ,

si le rapport est cte alors la réaction est d'ordre 1.

On trace  $\ln [A] = f(t)$ , si c'est une droite, la réaction est d'ordre 1.



**temps de demi réaction :**

pour  $t = t_{1/2}$ ,  $[A] = [A]_0/2 \Rightarrow \ln ([A]_0 / ([A]_0/2)) = k t_{1/2}$

$t_{1/2} = (\ln 2) / k$ ,  $t_{1/2}$  est indépendant de  $[A]_0$ .

$t_{1/2} = 0.693/K$   $K$  en  $(s^{-1})$

**Exemple d'application1:**

Le temps de demi-réaction d'une réaction chimique est indépendant de la concentration initiale et est égale à 20secondes.

1- Quel est l'ordre de la réaction?

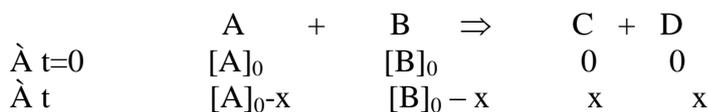
2- Au bout de quel temps 90% du produit initial auront-ils disparu?



**III-C- Réaction d'ordre 2 :**

Une réaction d'ordre 2 implique nécessairement une étape bimoléculaire qui contrôle la vitesse de réaction

Soit la réaction :



**1<sup>er</sup> cas  $[A]_0 = [B]_0$**

On a donc  $[A] = [B]$  quel que soit le temps t

Donc  $V = -d[A]/dt = k[A].[B] = -k[A]^2$

$-d[A]/dt = k[A]^2$

$$-\int_{[A]_0}^t \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow 1/[A] = k t + cte$$

à  $t = 0$ ,  $[A] = [A]_0 \Rightarrow 1/[A]_0 = cte$

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0 \Rightarrow 1/[A] - 1/[A]_0 = kt$$

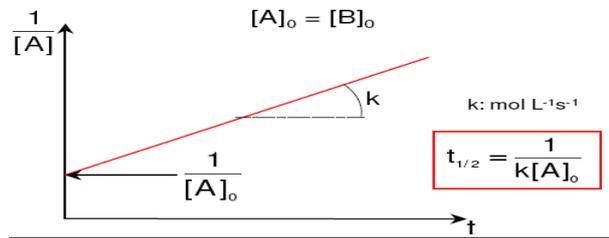
$$k = 1/t (1/[A] - 1/[A]_0)$$

**K s'exprime en L.mol<sup>-1</sup>.temps<sup>-1</sup>.**

➤ **vérification de l'ordre 2 :**

✚ On calcul 1/t (1/[A] - 1/[A]<sub>0</sub>) pour différentes valeurs de t et [A].  
Si cette valeur est constante on a donc l'ordre une cinétique d'ordre 2.

➤ Ou on trace 1/[A] en fonction de t : si c'est une droite on a l'ordre 2



➤ **Temps de demi-réaction :**

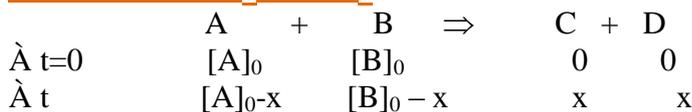
$$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$$

$$\text{À } t=t_{1/2} \Rightarrow [A] = [A]_0/2$$

$$2/[A]_0 - 1/[A]_0 = kt_{1/2} \Rightarrow 1/[A]_0 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 1/(k \cdot [A]_0) \quad t_{1/2} \text{ dépend de } [A]_0$$

**2ème cas [A]<sub>0</sub> ≠ [B]<sub>0</sub>**



$$V = -d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt = d[D]/dt$$

donc  $V = dx/dt$       ([C] = x)

on sait que  $V = k[A].[B]$

Donc  $dx/dt = k([A]_0-x)([B]_0-x)$

⇒  $dx/([A]_0-x)([B]_0-x) = kdt$

Or

$$\frac{1}{(([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x))} = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \left( \frac{1}{[B]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0 - x} \right)$$

Donc:

$$\frac{dx}{(([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x))} = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \left( \frac{dx}{[B]_0 - x} - \frac{dx}{[A]_0 - x} \right)$$

$$kdt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \left( \frac{dx}{[B]_0 - x} - \frac{dx}{[A]_0 - x} \right)$$

$$([A]_0 - [B]_0)kdt = \left( \frac{dx}{[B]_0 - x} - \frac{dx}{[A]_0 - x} \right)$$

$$([A]_0 - [B]_0)kt + cte = \ln \frac{([A]_0 - x)}{([B]_0 - x)}$$

$$([A]_0 - [B]_0)kt + cte = -\ln ([B]_0 - x) - (-\ln ([A]_0 - x))$$

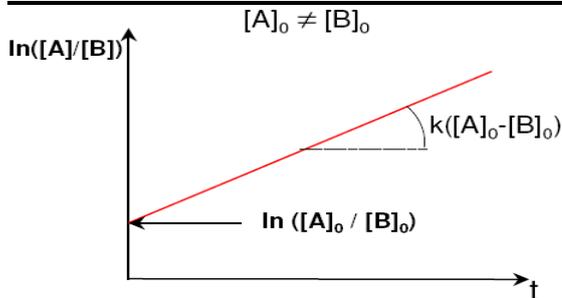
- Or [A]/[B] = ([A]<sub>0</sub>-x)/([B]<sub>0</sub>-x)
- On obtient donc

- à  $t=0$   $[A] = [A]_0$  et  $[B] = [B]_0$

$$\text{cte} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0}$$

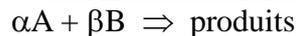
On obtient donc :

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = ([A]_0 - [B]_0)kt + \ln \frac{[A]_0}{[B]_0}$$



### III-d- REACTION BI-MOLECULAIRE

Soit la réaction dont l'ordre est égale à  $p$  par rapport à  $A$  et nul par rapport à  $B$  :

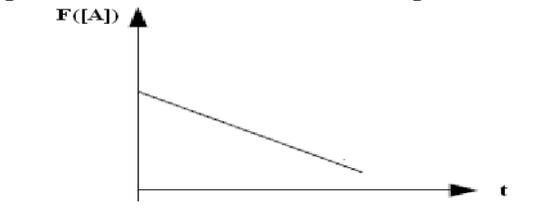


Par conséquent  $V = -1/\alpha d[A]/dt = -1/\beta d[B]/dt = k[A]^p$

Ce qui donne :

$$d[A]/[A]^p = -\alpha kt \quad (1)$$

Pour vérifier l'ordre d'une telle réaction, on doit chercher quelle est la fonction  $F([A])$  dont la représentation en fonction du temps est une droite.



- 1<sup>er</sup> cas

Si  $p=1$  réaction du premier ordre par rapport à  $A$

(1) devient

$$d[A]/[A] = -\alpha kt$$

$$\ln([A]/[A]_0) = -\alpha kt$$

$$\text{Et } t_{1/2} = \ln 2 / \alpha k$$

2<sup>ème</sup> cas :

Si  $p \neq 1$  par rapport à  $A$

$$\frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha \int_0^t k dt$$

Ce qui donne :

$$\frac{1}{1-p} \left( \frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = -\alpha kt$$

7



$$\frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} = \alpha kt(p-1)$$

Par conséquent si le tracé de  $1/[A]^{p-1} = f(t)$  est une droite, alors la réaction est d'ordre p.

**Exemple :**

p	0	2	3
f(t)	[A]	1/[A]	1/[A] <sup>3</sup>

#### IV- DÉTERMINATION DE L'ORDRE PARTIEL :



$$V = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

**Détermination de  $\alpha$  :**

On opère avec un excès de B pour que [B] = cte au cours du temps.

$$\text{On pose } k [B]^\beta = k' \Rightarrow V = -d[A]/dt = k' [A]^\alpha$$

On ramène le problème aux cas traités.

$k'$  : cte de vitesse apparente.

- si  $\alpha = 0 \Rightarrow$  ordre zéro par rapport à A
- si  $\alpha = 1 \Rightarrow$  ordre 1 par rapport à A
- si  $\alpha = 2 \Rightarrow$  ordre 2 par rapport à A

**Détermination de  $\beta$**

On suit la même procédure que pour  $\alpha$  (on opère avec excès de A

$$\Rightarrow [A] = \text{cte. } V = -d[B]/dt = k'' [B]^\beta \text{ avec } k'' = K[A]^\alpha$$

8

#### V-ENERGIE D'ACTIVATION - EQUATION D'ARRHENIUS

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température. Elle augmente si T augmente.

L'influence de la température est exercé par l'intermédiaire de la constante de vitesse K .

Loi d'Arrhénius (1859/1927)

K est dépend de la température selon l'équation :

$$K = C \exp(-E_a/RT)$$

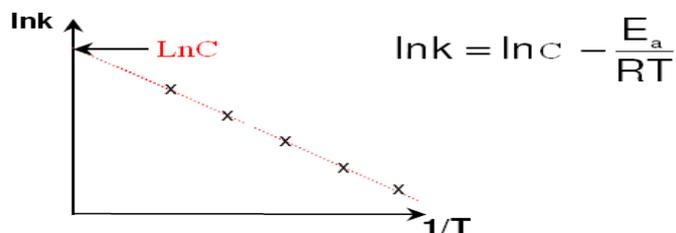
- $E_a$  : énergie d'activation en (J. mole<sup>-1</sup>)
- R : Cte des gaz parfaits (R= 8,31 J/mol/K)
- T : température absolue en Kelvin (K)
- C : cte d'arrhénius

La vitesse augmente de façon exponentielle avec la température.

- **Détermination de l'énergie d'activation :**

$$\ln k = \ln C - (E_a/RT)$$

1- On trace Ln K en fonction de 1/T, on obtient une droite de pente égale (-E<sub>a</sub>/R).



2 - Ou bien on calcule k à 2 températures différentes :

à T1 :  $\ln k_1 = \ln C - E_a/RT_1$   
à T2 :  $\ln k_2 = \ln C - E_a/RT_2$   
 $\ln (k_1/k_2) = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$   
 $E_a = R \cdot (T_1 T_2) / (T_1 - T_2) \ln K_1/K_2$

## CHAPITRE II: THERMOCHIMIE

### Introduction

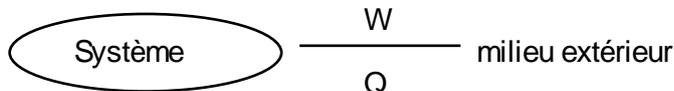
La thermochimie est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques.

Au cours de ce chapitre on va aborder 2 points:

- 1) Etude de l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur (premier principe)
- 2) Prédiction des réactions chimiques (deuxième principe).

### I) Définitions

- 1) Formes d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur



Echange de W: énergie mécanique = travail effectué

Echange de Q: énergie calorifique = chaleur échangée

1 cal = 4,18 J

Convention:

$E > 0$  si l'énergie est reçue par le système.

$E < 0$  si l'énergie est cédée par le système.

Système isolé: n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur.

### 2) Variables d'état

Ce sont les grandeurs qui permettent de définir l'état d'un système (P,V,T, ni...). Il existe pour certains systèmes une relation entre ces variables d'état, c'est le cas d'un gaz parfait.

**Définition:** Un gaz parfait est un gaz qui obéit à la relation  $PV = nRT$

P: pression du gaz,

T: la température,

V: volume occupé par le gaz,

n: le nombre de moles de gaz

R: Cte des gaz parfaits.

Unités: P en Pascal ou atm, V en litre ( $m^3$ ), T en K,  $R = 8.31 \text{ J/K mole} = 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

Pour un mélange de gaz parfait:  $PV = NRT$  (1)

$P = P_{(O_2)} + P_{(N_2)} + P_{(CO_2)} = \sum P_i$

$P_i$ : pression partielle = pression qu'aurait le gaz i s'il occupait tout seul le volume à la température T.

$N = \sum n_i$ ,  $n_i$  nombre de mole du gaz i

Pour un gaz,  $P_i V = n_i RT$  (2)

$$(2)/(1) \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{N} = x_i \text{ fraction molaire } P_i = x_i P$$

$$\Sigma P_i = \Sigma x_i P = (\Sigma x_i) P = P$$

### 3) Fonction d'état

$F = F(P, V, T, n_i, \dots)$  est une fonction d'état si  $\Delta F = F_f - F_i$  est indépendante du chemin suivi

$$\Delta F_1 = \Delta F_2 = \Delta F_3$$

Pour calculer  $\Delta F$  on exprime

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz, \quad \Delta F = F_f - F_i = \int dF$$

## II) Le premier principe de la thermodynamique

### 1) Énoncé du premier principe - Notion d'énergie interne

Il existe une fonction d'état  $U$  appelée énergie interne telle que:  $\Delta U = W + Q = U_f - U_i$

$$\Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3$$

est indépendante du chemin suivi

Pour calculer  $\Delta U$ , on considère d'abord une transformation infiniment petite:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$\delta W$ : travail élémentaire:  $\delta W = -PdV$

$\delta Q_v = C_v dT$  à volume cte,  $C_v$ : capacité calorifique à  $V$  cte.

$\delta Q_p = C_p dT$  à pression cte,  $C_p$ : capacité calorifique à  $P$  cte.

Cas particulier: Etat initial = Etat final  $\Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = 0 \Rightarrow W + Q = 0$

La variation d'énergie interne d'un système lors d'un cycle est nulle.

### 2) Cas d'une transformation isochore:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV = \delta Q_v \text{ (V cte)}$$

$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q = Q_v$$

$\Delta U$  est donc égale à la quantité de chaleur échangée au cours de la transformation.

### 3) Cas d'une transformation isobare.

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV$$

$$\Delta U = \int dU = \int \delta Q - \int PdV$$

$$\Delta U = Q_p - P \int dV = Q_p - P(V_f - V_i) = U_f - U_i$$

$$Q_p = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i)$$

On introduit une nouvelle fonction  $H$  appelée enthalpie du système.

$$H = U + PV; \quad dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

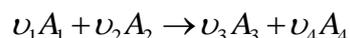
$$dH = \delta Q + VdP$$

Si  $P = \text{Cte}$  alors  $dH = \delta Q_p \Rightarrow Q_p = H_f - H_i = \Delta H$

La variation d'enthalpie du système lors d'une transformation isobare est égale à la quantité de chaleur échangée  $Q_p$

### Application du premier principe aux réactions chimiques.

Transformation = Réaction chimique



$A_1$  et  $A_2$ : réactifs

$A_3$  et  $A_4$ : produits

$\nu_1, \nu_2, \nu_3$  et  $\nu_4$ : Coefficients stoechiométriques

Etat initial:  $\nu_1$  moles de  $A_1, \nu_2$  moles de  $A_2$ .

Etat final:  $\nu_3$  moles de  $A_3, \nu_4$  moles de  $A_4$ .

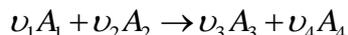
### Calcul de Q:

Si la réaction a lieu à V cte  $\Rightarrow Q_v = \Delta U$

Si la réaction a lieu à P cte  $\Rightarrow Q_p = \Delta H$

On a  $dH = dU + d(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$ , ( $PV = nRT$  pour un gaz parfait)

Soit une réaction chimique s'effectuant à la température T



Etat initial:  $\nu_1$  moles de  $A_1$ ,  $\nu_2$  moles de  $A_2$ .

Etat final:  $\nu_3$  moles de  $A_3$ ,  $\nu_4$  moles de  $A_4$ .

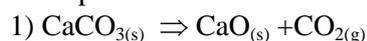
Alors  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

$\Delta(PV) = P_f V_f - P_i V_i = (\nu_3 + \nu_4) RT - (\nu_1 + \nu_2) RT = \Delta \nu RT$

$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT$

$Q_p = Q_v + \Delta \nu_{(g)} RT$

Exemple:

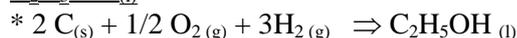


$\Delta \nu = 1$   $Q_p = Q_v + RT$

### 2) Enthalpie de formation

$\Delta H_f$  d'un composé, c'est la variation d'enthalpie de formation de ce composé à partir d'éléments simples pris dans leur état le plus stable à P et T.

Exemple:



Remarques:

\* Lorsque les constituants (réactifs et produits) sont pris à pression atmosphérique ( $P = 1 \text{ atm}$ ) et à la Température T, on est dans les conditions standard:

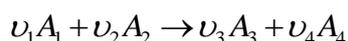
$\Delta H_f = \Delta H_f^\circ$ : Enthalpie standard de formation

\*  $\Delta H_f$  (composés simples) = 0 (par convention)

exemple:  $\Delta H_f(\text{O}_2) = 0$ ,  $\Delta H_f(\text{N}_2) = 0$ ,  $\Delta H_f(\text{C}_{(s)}) = 0$

### 3) Loi de HESS

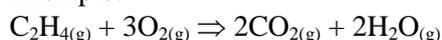
Elle permet le calcul de la variation d'enthalpie d'une réaction chimique à partir des enthalpies de formation des différents constituants



$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H_f(\text{réactifs})$  LOI DE HESS

$\Delta H_r = \nu_3 \Delta H_f(A_3) + \nu_4 \Delta H_f(A_4) - \nu_1 \Delta H_f(A_1) - \nu_2 \Delta H_f(A_2)$

Exemple:



$\Delta H_r = 2 \Delta H_f(\text{CO}_2(g)) + 2 \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(g)) - \Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_4(g))$

### 4) Influence de la température sur les chaleurs de réactions

#### a) Capacité calorifique à V = Cte ( $C_v$ )

La  $C_v$  d'un corps pur est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à V cte, la température de ce corps de  $1^\circ\text{C}$ .

$C_v$  dépend en général de T et de l'état physique du corps (liquide, gaz, solide).

$\delta Q_v = C_v dT \Rightarrow$

$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$  Si  $C_v$  est indépendante de T, ( $C_v = \text{Cte}$ ),  $Q_v = C_v (T_2 - T_1)$ .

#### b) Capacité calorifique à P = Cte ( $C_p$ )

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever à P = cte, la température d'un corps de  $1^\circ$ .

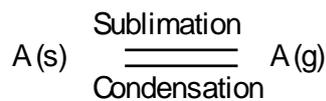
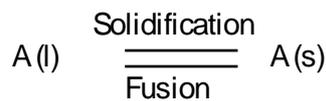
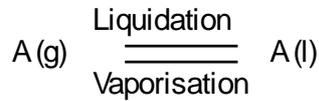
$$\delta Q_p = C_p dT \Rightarrow Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \text{ Si } C_p \text{ est indépendante de } T (C_p = \text{Cte})$$

$$Q_p = C_p (T_2 - T_1).$$

### C) Chaleur latente de changement d'état : L

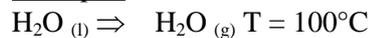
C'est la quantité de chaleur échangée au cours du changement d'état d'un corps pur.

Soit A un corps pur:



Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à  $T = \text{Cte}$

#### Exemple:



$L_v$ :  $\Delta H_{\text{vap}}$ : chaleur latente de vaporisation.

Le passage de  $H_2O_{(l)}$  à  $H_2O_{(g)}$  nécessite une quantité de chaleur  $L_v$ : Chaleur latente de vaporisation à la température  $100^\circ\text{C}$ .

Si  $P = \text{Cte}$  alors  $L_v = \Delta H_v$ : variation d'enthalpie de vaporisation.

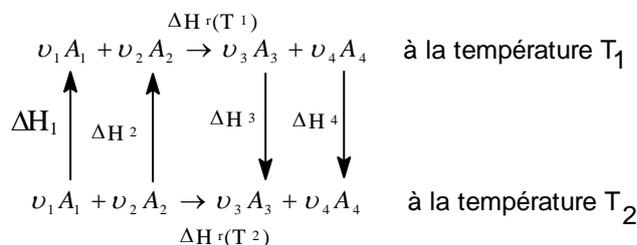
Remarque:

Le changement d'état d'un corps pur s'effectue à  $T = \text{Cte}$ .



### a) Influence de la Température sur les chaleurs de réaction

Soit la réaction :



On supposera que les constituants ne subissent pas de changement d'état.

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 =$$

$$\int_{T_2}^{T_1} v_1 C_p(A_1) dT + \int_{T_2}^{T_1} v_2 C_p(A_2) dT + \int_{T_1}^{T_2} v_3 C_p(A_3) dT + \int_{T_1}^{T_2} v_4 C_p(A_4) dT + \Delta H_r(T_1)$$

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [v_3 C_p(A_3) + v_4 C_p(A_4) - v_1 C_p(A_1) - v_2 C_p(A_2)] dT$$

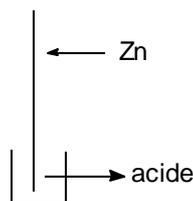
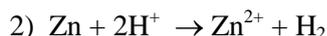
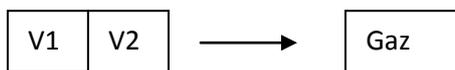
$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{Loi de KIRCHOFF}$$

## III) Deuxième principe de la thermodynamique

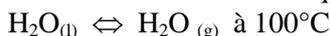
### 1) Introduction

Dans la nature, les transformations physico-chimiques se font dans un sens bien déterminé.

1) Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz qui se trouve initialement dans  $V_1$  va occuper  $V_1 + V_2$ , mais pas l'inverse.



- On a une transformation spontanée (irréversible) qui s'effectue dans un seul sens
- Une transformation réversible : dans les deux sens donne un équilibre.



Le deuxième principe étudie les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et dans l'affirmative de pouvoir déterminer les proportions des produits formés. Ceci nécessite l'introduction d'une nouvelle fonction : L'entropie.

### 2) Fonction entropie - Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique.

Il existe une fonction d'état  $S$  : appelée entropie telle que sa différentielle  $dS$  est :  
 $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$   $\delta Q_{\text{rev}}$  : Quantité de chaleur échangée pour une transformation infinitésimale (réversible).

Pour une transformation de l'état initial à l'état final :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Si  $T = \text{Cte}$ ,  $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$

Dans le cas d'une transformation irréversible (spontanée) s'effectuant à  $T = \text{Cte}$ .

$$dS' > \delta Q_{\text{irrev}}/T \Rightarrow \Delta S > Q_{\text{irrev}}/T$$

Remarque :  $S$  est une fonction d'état donc  $\Delta S$  est indépendante de chemin suivie :

$$\Delta S_{\text{irrev}} = \Delta S_{\text{rev}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Cas particulier: Système isolé

Aucun échange d'énergie avec le milieu extérieur :

Transformation réversible  $\Rightarrow \Delta S_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}}/T = 0$ .

Transformation irréversible  $\Rightarrow \Delta S_{\text{irrev}} > Q_{\text{irrev}}/T = 0$ .

Donc pour un système isolé qui peut être considéré comme : système + milieu extérieur.

$\Delta S_{\text{univers}} > 0$  pour une transformation irréversible

$\Delta S_{\text{univers}} = 0$  pour une transformation réversible.

### 3) Exemple de calcul de $\Delta S$

a) **Considérons une mole de gaz parfait subissant une transformation de l'état initial à l'état finale.**

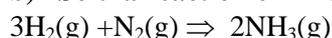
G.P.:  $P_1V_1 = RT_1$  et  $P_2V_2 = RT_2$  ,  $T_1 = T_2 \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 = \text{Cte}$

Calculons  $Q_{\text{rev}}$  :  $dU = \delta Q + \delta W$

$U$  d'un gaz parfait ne dépend que de  $T$ ,  $T = \text{Cte} \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W = PdV = RT dV/V$ .

$$\Delta S_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}}/T = R \ln V_2/V_1$$

b) **Soit la réaction chimique**



$$\Delta S^\circ_r = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$$

$S^\circ_i$  : entropie absolue du constituant  $i$ .

$S^\circ_i = 0$  à  $0 \text{ K}$  par convention.

$$\Delta S^\circ_r = 2S^\circ(\text{NH}_3) - 3S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{N}_2).$$

#### 4) Enthalpie libre G

Pour étudier la spontanéité des transformations pour les systèmes non isolés, on introduit une nouvelle fonction d'état G appelée enthalpie libre.

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

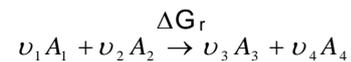
$$\text{Si } P = \text{cte, } dH = \delta Q_p \Rightarrow dG = \delta Q_p - TdS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = Q_p - T\Delta S$$

$$\text{- Transformation réversible : } dS = \delta Q_p/T \Rightarrow \delta Q_p - TdS = 0 \Rightarrow \Delta G = 0.$$

$$\text{- Transformation irréversible : } dS > \delta Q_p/T \Rightarrow \delta Q_p - TdS < 0 \Rightarrow dG < 0$$

Applications aux réactions chimiques

Si  $\Delta G_r = 0$  réaction réversible équilibre



Si  $\Delta G_r = 0 \Rightarrow$  réaction réversible  $\Rightarrow$  équilibre

Si  $\Delta G_r < 0 \Rightarrow$  réaction irréversible  $\Rightarrow$  la réaction ne pourra se produire dans l'autre sens.

$\Delta S$  ne permet pas de prévoir la spontanéité de la transformation que pour les systèmes isolés :

$\Delta S > 0 \rightarrow$  processus spontané

$\Delta S = 0 \rightarrow$  processus réversible (équilibre)

Pour étudier la spontanéité de la transformation d'un système quelconque on introduit une nouvelle fonction thermodynamique: enthalpie libre G,  $G = H - TS$

14

Pour un processus irréversible:

$$\Delta S > \frac{\Delta Q_{irr}}{T} \Rightarrow \Delta S > \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T\Delta S > \Delta H \text{ et } \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ donc } \Delta G < 0$$

Pour un processus réversible:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta G = 0$$

Si  $\Delta G > 0$  la réaction est impossible de point de vue thermodynamique

Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique :



$$\Delta G_r^0 = \gamma_3 \Delta G_f^0(A_3) + \gamma_4 \Delta G_f^0(A_4) - \gamma_1 \Delta G_f^0(A_1) - \gamma_2 \Delta G_f^0(A_2)$$

$v_i > 0 \rightarrow$  Produits

$v_i < 0 \rightarrow$  Réactifs

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \gamma_i \Delta G_f^0$$

$\Delta G_f^0$  : enthalpie standard de formation d'une mole de constituant

$$\Delta G_r^0 = \sum \gamma_i \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum \gamma_f \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

#### IV) Troisième principe de la thermodynamique - Entropies absolues :

##### 1) Enoncé

Pour les corps purs, parfaitement cristallisés,  $S = 0$  à 0K car il existe un ordre parfait au zéro absolu. Donc pour tout corps pur, on peut calculer son entropie absolue à une température T.

Dans les tables on trouve les valeurs de  $S^\circ$  (état standard) exprimées en  $\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$

15

##### 2) Variation de l'entropie avec la température

Sans changement d'état du corps pur

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (\text{à } p = \text{Cte})$$

$$\text{Si } C_p = \text{Cte} [T_1, T_2] \quad \Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{De même à } v = \text{Cte} \quad \Delta S = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

### Avec changement d'état

On fait intervenir la chaleur latente de changement d'état .

#### Exemple :

Calculer  $\Delta S$  qui intervient lors du chauffage d'une mole de  $\text{NH}_3$  de  $-50^\circ\text{C}$  à  $+60^\circ\text{C}$  sous pression de 1 atm

On donne :  $C_p(\text{NH}_3(\text{l})) = 41,59 \text{ JK}^{-1}$                        $C_p(\text{NH}_3(\text{g})) = 34,48 \text{ JK}^{-1}$   
 $L_v = 61,95 \text{ KJ mole}^{-1}$                                        $T_v = -33^\circ\text{C}$

### EQUILIBRES CHIMIQUES

#### A) Aspect thermodynamique :

##### 1) Définition



Equilibre , à la température T, lorsque les  $[A_i]$  ne changent pas

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[A_3]^{\gamma_3} \times [A_4]^{\gamma_4}}{[A_1]^{\gamma_1} \times [A_2]^{\gamma_2}} \quad \text{réaction en solution}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{P_3^{\gamma_3} \times P_4^{\gamma_4}}{P_1^{\gamma_1} \times P_2^{\gamma_2}} \quad \text{réaction en phase gazeuse}$$

à l'équilibre  $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{[A_3]^{\gamma_3} \times [A_4]^{\gamma_4}}{[A_1]^{\gamma_1} \times [A_2]^{\gamma_2}} = -RT \ln K_c$$

Ou bien

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln \frac{P_3^{\gamma_3} \times P_4^{\gamma_4}}{P_1^{\gamma_1} \times P_2^{\gamma_2}} = -RT \ln K_p$$

Loi d'action de masse :

$$K_c = \pi_i [A_i]^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \text{ Cte de l'équilibre relative aux concentrations}$$

$$K_p = \pi_i P_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right) \text{ Cte de l'équilibre relative aux pressions partielles}$$

Avec :  $\nu_i > 0$  produits et  $\nu_i < 0$  réactifs

## 2/ Relation entre $k_p$ et $K_c$ :

$$k_p = k_p(T); \quad k_c = k_c(T)$$

$$k_p = \pi_i P_i^{\nu_i}; \quad P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT = [A_i] RT$$

$$K_p = \pi_i ([A_i] \cdot RT)^{\nu_i} = (\pi_i [A_i]^{\nu_i}) \times (RT)^{\Delta \gamma}$$

$$k_p = k_c \cdot (RT)^{\Delta \gamma}$$

$$\Delta \gamma = \sum \nu (\text{produits}) - \sum \nu (\text{réactifs})$$

Si  $\Delta \gamma = 0$ , alors  $k_p = k_c$

Constante d'équilibre relative aux fractions molaires  $x_i$  :

$$\text{On a: } P_i V = n_i RT$$

$$\Rightarrow \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{N} = x_i \Rightarrow P_i = x_i P$$

$$PV = NRT$$

$$k_p = \pi_i P_i^{\nu_i} = \pi_i (x_i)^{\nu_i} \times P^{\Delta \gamma} = k_x \times P^{\Delta \gamma} \Rightarrow k_x = k_p \times P^{-\Delta \gamma}$$

$$k_x = k_x(T, P)$$