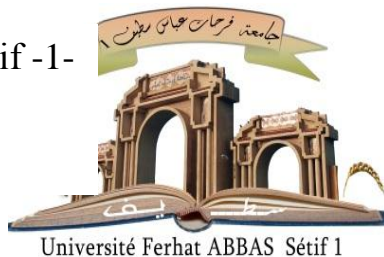


وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université Ferhat Abbas Sétif -1-
Faculté des sciences



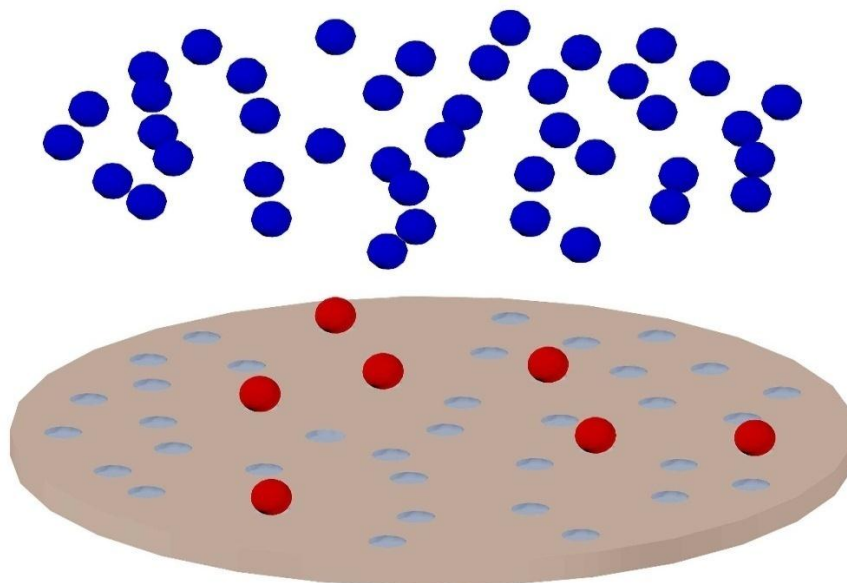
جامعة فرحات عباس سطيف -1-
كلية العلوم

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Polycopié de

Cours de Thermodynamique & Cinétique Chimique

Destinés aux étudiants préparant une licence en chimie fondamentale



Préparé par : Dr Salim MADANI

Année universitaire 2022-2023

Avant-propos

La science des surfaces est une section de la science des matériaux consacrée à l'étude des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à l'interface entre deux phases ou entre une phase et le vide. Les propriétés de la matière en surface sont en effet distinctes de celles du cœur des matériaux.

Ce document est le fruit d'un enseignement de module de thermodynamique et cinétique, au département de chimie de l'université Ferhat Abbas setif -1-

Ce polycopié de cours s'adresse aux étudiants de LMD du niveau du premier cycle universitaire, « Comme Licence chimie, licence Génie des procédés, et pharmacie », il peut aussi être d'une certaine utilité pour les étudiants de deuxième cycle universitaire. « Comme Master I : Chimie de l'environnement, chimie physique, Master II : Chimie pharmaceutique et Master de Génie des Procédés, ».

Ce polycopié de cours est réparti en deux parties sur dix chapitres, le contenu de chaque chapitre est consacré à la présentation des acquisitions fondamentales. Le premier chapitre traite les notions fondamentales de la thermodynamique des systèmes ouverts. Dans le deuxième chapitre, il est question de présenter une étude détaillée des équilibres chimiques. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la phase pure et dans le quatrième chapitre, nous avons exposé : Les solutions.

Les six derniers chapitres correspondent à la cinétique chimique, la première partie concerne les réactions chimiques homogènes et la deuxième partie présente les réactions chimiques hétérogènes

SOMMAIRE

PARTIE THERMODYNAMIQUE

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

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

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

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

PARTIE CINETIQUE CHIMIQUE

I- Réactions Chimiques Homogènes

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

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

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

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

II – Réactions Chimiques Hétérogènes

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

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

I. Le système ouvert

I.1 Le système ouvert

Rappel :

Les **fluides** sont des milieux parfaitement déformables. On regroupe sous cette appellation les gaz qui sont l'exemple des fluides compressibles, et les liquides, qui sont des fluides peu compressibles.

Energie :

En thermodynamique, nous nous intéressons surtout aux variations d'énergie des fluides dans les machines. L'énergie cinétique des gaz varie de façon négligeable dans les moteurs à pistons/cylindres ; mais elle joue le rôle principal au sein des turboréacteurs,

L'expression de l'*énergie potentielle d'altitude*:

$$E_p = mgZ$$

l'*énergie cinétique* :

$$E_c = \frac{1}{2}mC^2$$

Énergie cinétique et potentielle d'altitude sont souvent rassemblées en un seul terme, nommé *énergie mécanique* :

$$E = E_p + E_c = mgZ + \frac{1}{2}mC^2$$

Un système est dit **ouvert** s'il permet des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur, autrement dit un système **ouvert** un sujet d'étude arbitraire dont les frontières sont perméables à la masse, Il est **fermé** s'il peut échanger de l'énergie mais pas de matière. Enfin, il est **isolé** s'il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Dans notre étude de la thermodynamique, nous n'allons utiliser que des systèmes ouverts :

- de volume fixe ;
- ne possédant qu'une seule entrée et qu'une seule sortie ;
- traversés par un débit de masse \dot{m} constant (positif par convention).

Ces systèmes sont dits en *régime continu*.

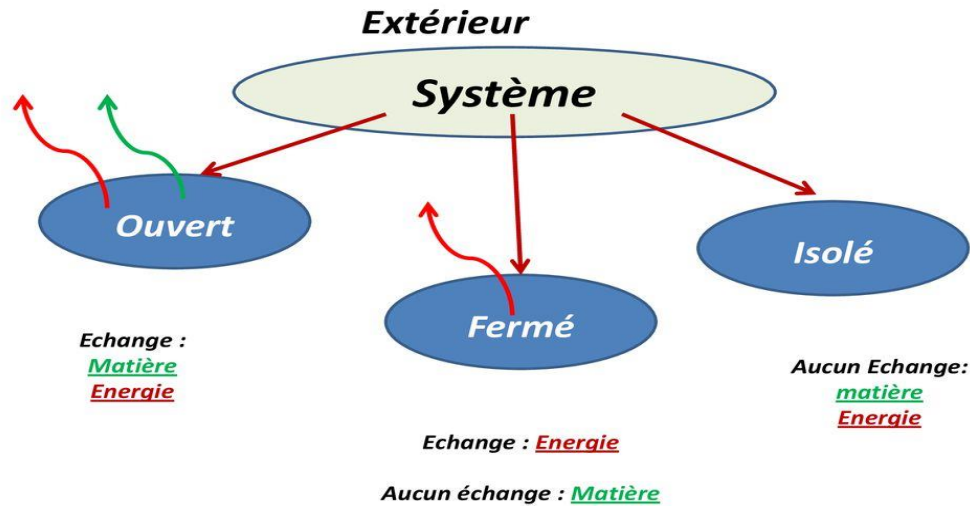


Figure I.1 – Système ouvert. Le système peut recevoir ou émettre du travail ; en plus, il peut recevoir ou perdre de la masse.

Conventions de signe

Tout comme pour les systèmes ouverts, nous allons nous placer du point de vue du système pour quantifier les transferts :

- La réception d'énergie se traduit par un transfert **positif** ;
- La perte d'énergie se traduit par un transfert **négatif**.

Nous additionnons donc tous les transferts comme sur un relevé de compte en banque.

I.2 Rentrer et sortir du système : le travail d'écoulement

Imaginons un système ouvert en régime continu contenant une petite pompe à eau.

Pour insérer l'eau dans la pompe à une pression donnée, il faut fournir au système de l'énergie. Au contraire, pour repousser l'eau à l'extérieur (à une pression plus haute), le système doit fournir de l'énergie. Comment quantifier cette énergie ?

Considérons le cas d'un *élément de fluide* (figure 3.2), c'est-à-dire une petite quantité de fluide en transit, de volume V , et qui pénètre à l'intérieur de notre système à la pression p_1 .

Le travail $W_{\text{insertion}}$ reçu par le système lorsque l'élément est poussé à travers l'insertion est :

$$W_{\text{insertion}} = p_1 \cdot V_{\text{élément}} \quad (I.1)$$

Où $W_{insertion}$ est le travail d'insertion (J),

et $V_{élément}$ est le volume de l'élément de fluide (m^3).

Si un tel volume de fluide pénètre chaque seconde dans le système, alors ce dernier reçoit une puissance sous forme de travail, que nous nommons *puissance d'insertion* $\dot{W}_{insertion}$.

Nous l'exprimons parfois sous forme spécifique :

I.3 La puissance

La *puissance* représente un débit d'énergie dans le temps. Son unité si est le joule par seconde, c'est-à-dire le watt (W) : $1W \equiv 1 J.s^{-1}$

$$\dot{W}_{insertion} = p_1 \cdot \dot{V}_1 = \dot{m} p_1 v_1 \quad (I.2)$$

$$w_{insertion} = p_1 \cdot \dot{V}_1 = p_1 v_1 \quad (I.3)$$

Où $\dot{W}_{insertion}$ est la puissance d'insertion watt(W),

$w_{insertion}$ est la puissance spécifique d'insertion ($J.kg^{-1}$),

\dot{m} est le débit de masse ($kg.s^{-1}$),

\dot{V}_1 est le débit volumique de fluide ($m^3.s^{-1}$).

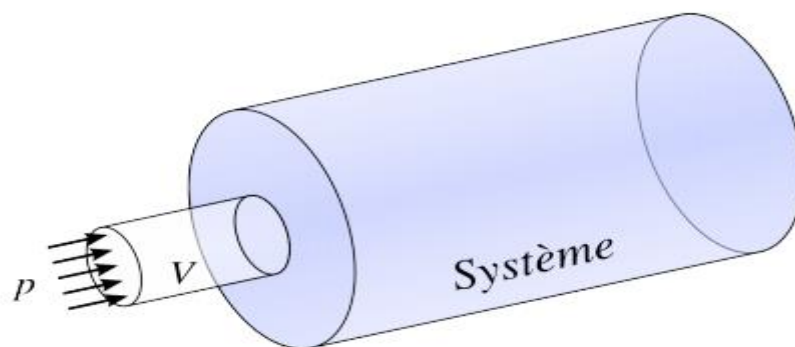


Figure I.2 – Un élément de fluide de volume V pénétrant à la pression p dans le système ouvert.

Et v_1 est le volume spécifique du fluide à l'entrée ($m^3 kg^{-1}$).

De la même façon, pour que le fluide sorte du système à son autre extrémité,

Il faut que le système fournisse continûment une puissance nommée *puissance d'extraction* :

$$\dot{W}_{extraction} = p_2 \cdot \dot{V}_2 = \dot{m} p_2 v_2 \quad (I.4)$$

$$w_{extraction} = p_2 v_2 \quad (I.5)$$

La somme nette de ces deux puissances aux frontières est nommée *puissance d'écoulement*, $\dot{W}_{\text{écoulement}} = \dot{W}_{\text{insertion}} + \dot{W}_{\text{extraction}}$. Son signe dépend des conditions d'opération

I.4 Bilan énergétique

Essayons de concevoir un système ouvert en régime continu de la façon la plus générale possible, comme représenté en figure I.3. Nous allons maintenant y comptabiliser tous les transferts d'énergie.

Lorsqu'il pénètre dans le système, le fluide possède déjà une énergie interne u_1 ; le système voit donc son énergie interne augmenter avec la puissance \dot{U}_1 :

$$\dot{U}_1 = \dot{m} u_1 \quad (\text{I.6})$$

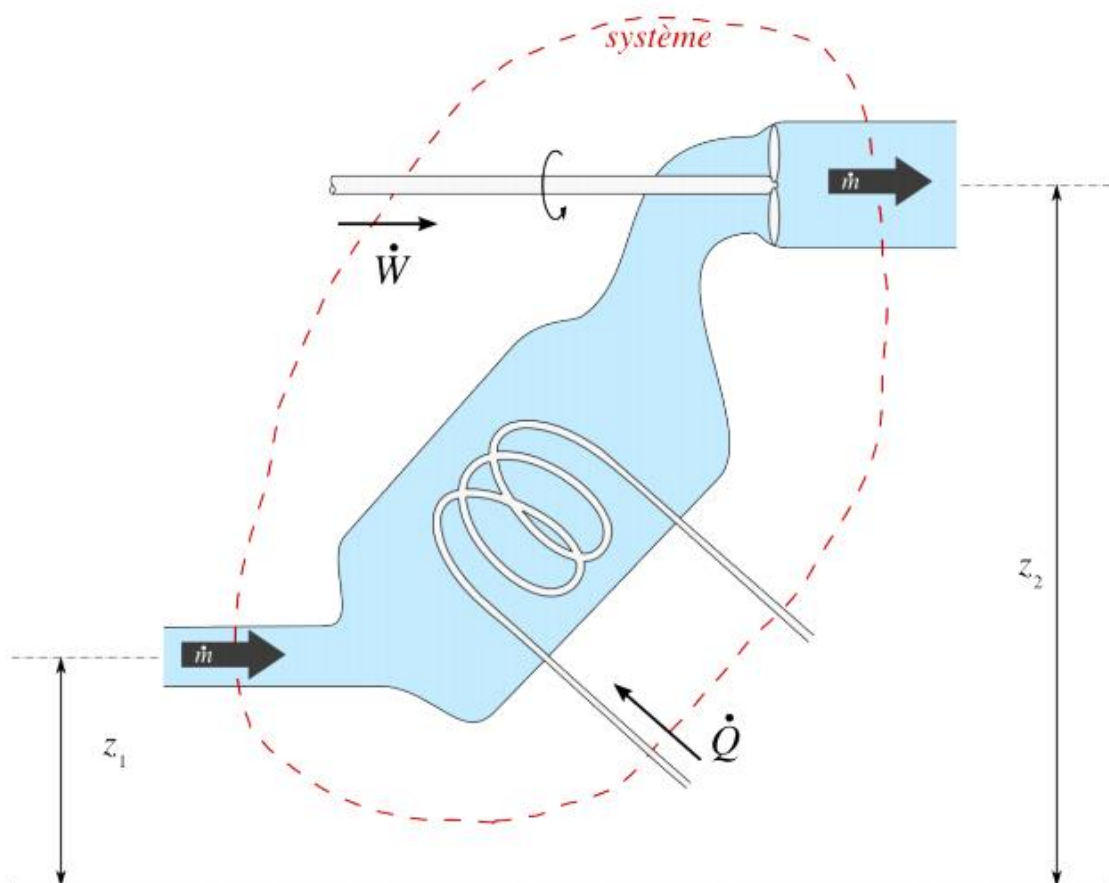


Figure I.3 – Système ouvert arbitraire. Le système (dont les frontières sont en pointillés, en rouge) est traversé de gauche à droite par le fluide qui circule avec un débit de masse \dot{m} constant. Il reçoit une puissance $\dot{W}_{1 \rightarrow 2}$ sous forme de travail et une puissance $\dot{Q}_{1 \rightarrow 2}$ sous forme de chaleur.

De même, le fluide possède une quantité d'énergie mécanique spécifique $e_{méc 1}$, et le système reçoit donc également une puissance $\dot{E}_{méca 1}$

$$\dot{E}_{méca 1} = \dot{m} \cdot e_{méc 1} = \dot{m} \left(\frac{1}{2} C_1^2 + gZ_1 \right) \quad (I.7)$$

Ces expressions I/6 et I/7 sont de signe opposé à la sortie, où nous utilisons l'indice 2. Nous avons donc fait le tour des formes d'énergie que l'on peut observer dans un système ouvert. Puisque le premier principe stipule que l'énergie est indestructible, l'ajout d'une puissance \dot{Q} sous forme de chaleur ou \dot{W} sous forme de travail ne peut faire varier que ces formes-là. Cela se traduit par l'équation :

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} + \dot{W}_{1 \rightarrow 2} + (\dot{W}_{insertion} + \dot{U}_1 + \dot{E}_{méca 1}) + (\dot{W}_{extraction} + \dot{U}_2 + \dot{E}_{méca 2}) = 0 \quad (I.8)$$

Où tous les termes sont exprimés en watts.

Nous pouvons ré-exprimer cette équation I/8 en fonction de grandeurs directement mesurables :

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} + \dot{W}_{1 \rightarrow 2} + \dot{m} \left(p_1 v_1 + u_1 + \frac{1}{2} C_1^2 + gZ_1 \right) = \dot{m} \left(p_2 v_2 + u_2 + \frac{1}{2} C_2^2 + gZ_2 \right) \quad (I.9)$$

Ou encore :

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} + \dot{W}_{1 \rightarrow 2} = \dot{m} \left[\Delta u + \Delta(pv) + \frac{1}{2} \Delta(C^2) + g\Delta Z \right] \quad (I.10)$$

$$q_{1 \rightarrow 2} + w_{1 \rightarrow 2} = \Delta u + \Delta(pv) + \Delta e_{méca} \quad (I.11)$$

Où les symboles Δ indiquent la variation des propriétés entre les points 1 et 2 du système.

Les équations I/9 et I/11 sont extrêmement utiles en thermodynamique, puisqu'elles permettent de quantifier par déduction les puissances en jeu dans les écoulements.

Elles nous permettent notamment de prédire les propriétés du fluide à la sortie d'un dispositif dont on connaît la puissance mécanique et les émissions de chaleur. Par exemple, on peut connaître l'énergie restante dans l'air à la sortie d'une turbine dont on connaît la puissance.

I.5 L'enthalpie

Dans de très nombreux cas, les termes u et pv varient de la même façon avec l'état de fluide. Pour simplifier leur utilisation dans les calculs, ils sont souvent regroupés en un seul terme.

Nous nommons la somme des termes u et pv l'*enthalpie spécifique*, et lui attribuons le symbole h :

$$h = u + pv \quad (I.12)$$

où les termes sont exprimés en J kg^{-1} .

Bien sûr, l'*enthalpie* H se définit simplement comme :

$$H = mh \quad (I.13)$$

Où H est mesuré en joules (J).

En pratique, le terme *enthalpie* est souvent utilisé même s'il s'agit d'enthalpie massique ; le symbole et le contexte permettent de préciser de quelle variable il s'agit.

En faisant usage du concept d'enthalpie, les équations **I/9** et **I/11** s'allègent pour devenir :

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} + \dot{W}_{1 \rightarrow 2} = \dot{m}[\Delta h + \Delta e_{méca}] \quad (I.14)$$

$$q_{1 \rightarrow 2} + w_{1 \rightarrow 2} = \Delta h + \Delta e_{méca} \quad (I.15)$$

Nous voyons ainsi que dans un système ouvert, les transferts de chaleur et de travail font varier l'*enthalpie* du fluide, et non seulement son énergie interne comme dans un système fermé.

I.6 Quantifier le travail avec un système ouvert

I.6.1 Travail d'un fluide en évolution lente

Nous avons vu que lors que le fluide évolue lentement, le travail effectué par un système fermé est quantifiable en effectuant l'intégrale $-\int p dv$. Avec un système ouvert, l'expression est un peu différente. Pour la développer, nous nous proposons d'étudier la compression en continu d'un fluide qui traverse un compresseur.

Pour cela, observons tout d'abord la transformation d'une quantité de masse fixe m_A circulant dans le compresseur. En passant entre les pales en mouvement, sa pression varie de dp et son volume de dv . Il s'agit simplement d'un système fermé qui se déplace : comme le fluide évolue très lentement (évolution réversible), le travail dw_{m_A} qu'elle reçoit sera :

$$dw_{m_A} = -pdv \quad (I.16)$$

Maintenant, observons le déroulement de ce *même* phénomène du point de vue d'un système ouvert (figure I.4). Quelle puissance spécifique dw_{s_0} faut-il donner au compresseur pour que chaque particule de fluide reçoive un travail dw_{m_A} ?

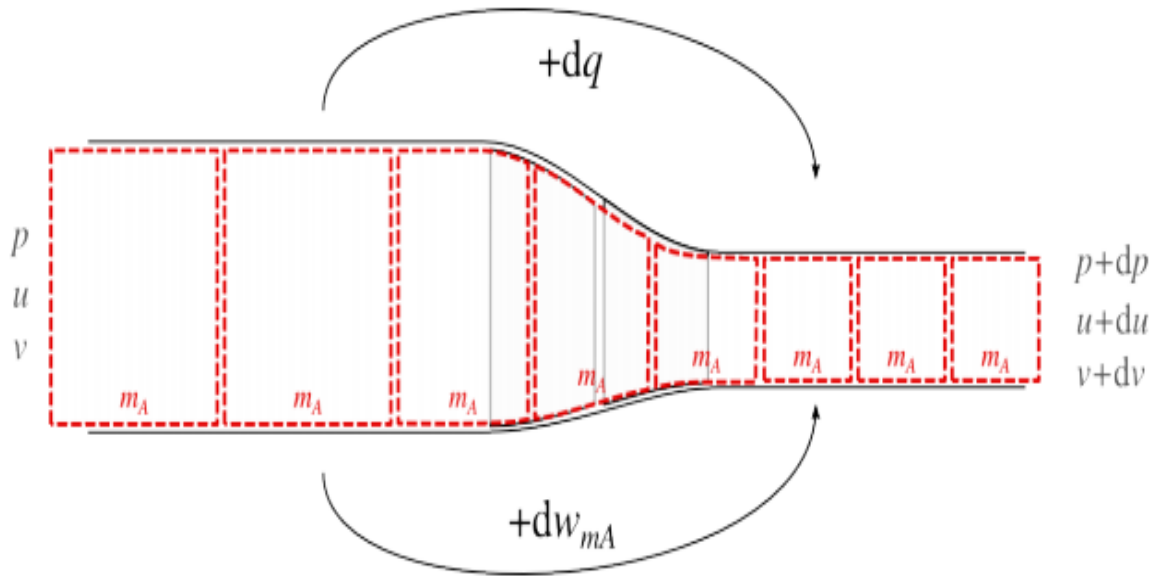


Figure I.4 – Une quantité de masse fixe m_A circule de gauche à droite à travers un compresseur. Elle est comprimée : ses propriétés passent de p et v à $p+dp$ et $v+dv$. Si on se place du point de vue d'un système fermé en transit, le transfert de travail est $dw_{m_A} = -pdv$.

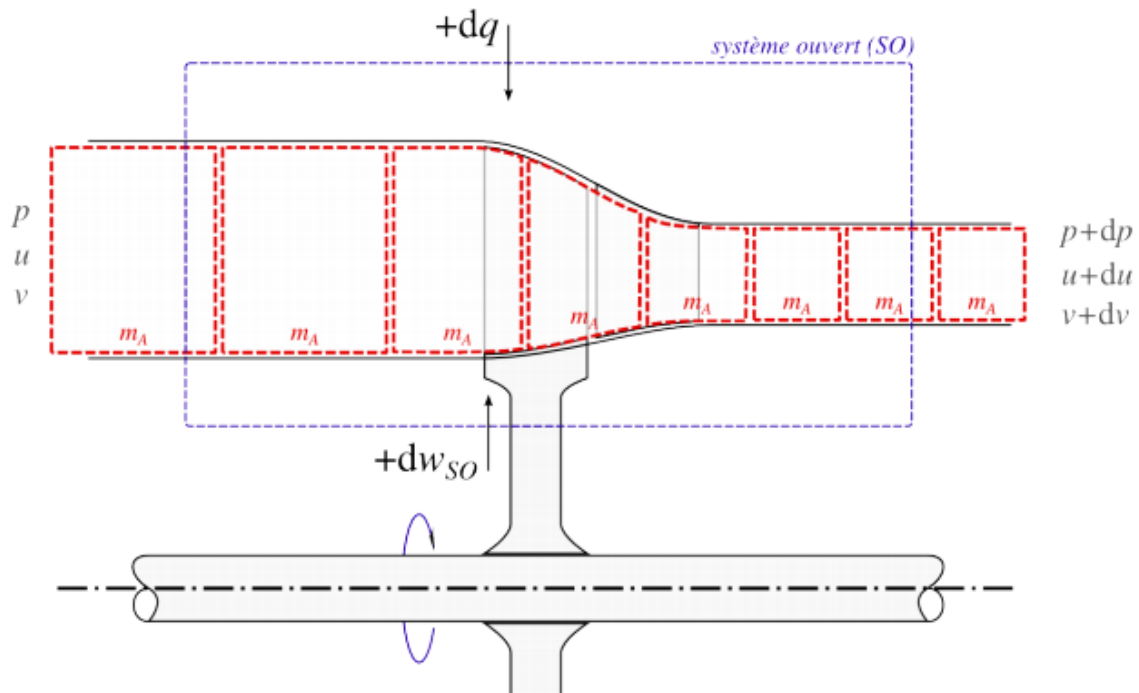


Figure I.5 – Le même écoulement qu’en figure 3.4 observé du point de vue d’un système ouvert immobile traversé de gauche à droite par un flux continu. Nous cherchons à quantifier le travail dw_{s_0} . à fournir au système pour que chaque quantité de masse m_A reçoive un travail dw_{m_A} .

Le système ouvert a, lui, quatre transferts sous forme de travail :

La puissance spécifique d’insertion $w_{insertion}$ (I/3) est due à l’arrivée permanente du fluide à l’entrée du système. On a, du point de vue du système ouvert :

$$w_{insertion} = +pv \quad (3.17)$$

La puissance spécifique de compression $-dw_{m_A}$ est le travail spécifique que le système ouvert doit transférer à chaque quantité de masse m_A pour qu’elle soit effectivement comprimée :

$$-dw_{m_A} = -(-pdv) \quad (I.18)$$

La puissance spécifique d’extraction $w_{insertion}$ est dépensée par le système ouvert pour faire sortir continûment le fluide.

À la sortie, les propriétés du fluide sont devenues $p+dp$ pour la pression, et $v+dv$ pour le volume. On a ainsi :

$$w_{extraction} = -(p + dp)(v + dv) \quad (3.19)$$

La puissance spécifique reçue de l'extérieur dw_{S_0} est la puissance qui alimente la compression, et la grandeur que nous souhaitons quantifier.

Ces quatre puissances s'annulent, car le transfert total de travail en jeu dans l'écoulement ne dépend pas du point de vue adopté :

$$dw_{S_0} + w_{insertion} + dw_{m_A} + w_{extraction} = 0 \quad (I.20)$$

On peut donc quantifier la puissance spécifique dw_{S_0} qu'il faut donner au compresseur :

$$dw_{S_0} = -w_{insertion} - dw_{m_A} - w_{extraction}$$

$$dw_{S_0} = -pv - pdv + (p + dp)(v + dv)$$

$$dw_{S_0} = -pv - pdv + pv + pdv + vdp + dvdp$$

$$dw_{S_0} = vdp + dvdp$$

Et comme le multiple $dv \cdot dp$ tend vers zéro lorsque nous utilisons des quantités infinitésimales, nous obtenons l'expression surprenante :

$$dw_{S_0} = vdp \quad (I.21)$$

Les termes dp et dv dans notre étude ne sont pas nécessairement positifs : cette expression s'applique aussi bien dans les détentes que dans les compressions, tant qu'elles sont réversibles.

En intégrant cette expression I/21 pour l'appliquer au cas général en régime continu, nous obtenons :

$$w_{S_0} = \int vdp \quad (I.22)$$

$$\dot{W}_{A \rightarrow B} = \dot{m} \int_A^B vdp \quad (I.23)$$

lors d'un écoulement en régime continu,
lorsque l'évolution est réversible,
et quel que soit l'apport de chaleur.

Ainsi, lorsque nous voulons quantifier le travail dans un système ouvert, c'est l'intégrale

+ $\int v dp$ et non pas $-\int v dp$ qu'il nous faut calculer.

Sur un diagramme pression-volume, nous pouvons visualiser ce travail en ajoutant le travail d'insertion et le travail d'extraction au travail de compression, comme montré en figure I.5.

Un travail réversible effectué en régime continu se visualise donc par l'aire incluse à gauche de la courbe.

I.6.2. Quantifier la chaleur avec un système ouvert

Avec un système ouvert nous allons utiliser la même méthode qu'avec un système fermé : comme nous ne savons pas quantifier les transferts de chaleur directement, nous allons toujours procéder par déduction. Mathématiquement, nous ne faisons que réutiliser l'équation I/14 pour obtenir :

$$\dot{Q}_{1 \rightarrow 2} = \dot{m}[\Delta h + \Delta e_{meca}] - \dot{W}_{1 \rightarrow 2} \quad (I.24)$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = \Delta h + \Delta e_{meca} - w_{1 \rightarrow 2} \quad (I.25)$$

pour un système ouvert.

Là encore, toute la difficulté pour quantifier un transfert de chaleur est de prédire et quantifier le changement de l'enthalpie, Δh . Pour les gaz, h est quasiment proportionnelle à la température ; pour les liquides et vapeurs, la relation est plus complexe.

I.7 Notion de potentiel chimique

Définition et propriétés

I.7.1 Définition

Le potentiel chimique μ est défini comme la dérivée partielle de la fonction enthalpie libre G relativement à la quantité de matière de celui-ci.

1. Potentiel chimique d'un corps pur monophasé en système ouvert

Définition

Alors que pour un corps pur de composition invariable, de volume V et d'entropie S dont la pression P et de la température T variant, la variation de la l'enthalpie libre est :

$dG = v \cdot dp - S \cdot dT$, cette variation devient, si de plus le nombre de mole n du corps pur varie (système ouvert) :

$$dG = V. dP - S. dT + u. dn \quad (1)$$

On définit ainsi le potentiel chimique

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}$$

Qui apparait comme que grandeur intensive conjuguée du nombre de moles n du corps pur.

Propriété :

L'enthalpie libre G du corps pur monophasé est une fonction linéaire de n

$$G = \mu. n \quad (2)$$

Le potentiel chimique d'un corps pur est donc égal à son enthalpie molaire $\mu = G/n$

Relation de Gibbs-Duhem

$$V. dP - SdT - nd\mu = 0$$

Déduit de (1) et (2)

d) cas du gaz parfait à l'état pur

- ✓ l'enthalpie libre est $G = G^0(T) + nRT. \ln P$
- ✓ le potentiel chimique fonction de la pression et de la température est donc

$$G = G^0(T) + nRT. \ln P$$

$$\mu(P, T) = \frac{G}{n} = \mu^0(T) + RT \ln P \quad (3)$$

Ou $G^0(T)$ et $\mu^0(T)$ sont respectivement les potentiels thermodynamique et chimique du corps pur dans l'état de référence (à $p = 1$ atmosphère)

c) cas du gaz réel à l'état pur

Même expression que (3) en remplaçant la pression P par la fugacité f

$$\mu(P, T) = \frac{G}{n} = \mu^0(T) + RT \ln f$$

f) équilibre entre deux phases d'un même corps pur

Si le potentiel chimique μ_1 de la phase (1) est inférieur à celui μ_2 de la phase (2) en présence ($\mu_1 < \mu_2$), il s'établit un transfert de matière de la phase (2) vers la phase (1) jusqu'à ce qu'à l'équilibre ($dG=0$) le potentiel chimique identifie les deux phases

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (4)$$

Le potentiel chimique mesure donc la tendance à quitter une phase

g) cas d'une phase solide ou liquide en équilibre avec sa vapeur (supposée parfaite)

Le potentiel chimique du solide pur (ou du liquide pur) en équilibre avec sa vapeur à la température T , est égal, d'après (4) au potentiel chimique de la vapeur à la pression de vapeur saturante $p_s(T)$ soit d'après (3),

$$\mu_{(\text{solide ou liquide})}(T) = \mu^0(T) + RT \ln p_s(T)$$

Ainsi le potentiel chimique d'une phase condensée ne dépend de la température T

2. potentiel chimique d'un système à N constituant répartis en ϕ phases

a) définition

Désignons $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N$ le nombre de mole de chaque constituant dans une phase donnée et $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i, \dots, \mu_N$ leurs potentiels chimiques. La variation élémentaire de l'enthalpie libre dans la phase considérée (système ouvert) est :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

On définit donc le potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ constituant ($i=1,2,\dots,N$) par

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

Propriétés

L'enthalpie libre du système est

$$G = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

b) Relation su Gibbs-Duhem

$$V \cdot dP - SdT - \sum_i d\mu_i n_i = 0$$

c) Cas d'un mélange idéal de gaz parfaits

L'enthalpie libre et le potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ constituant de pression partielle P_i , sont respectivement

$$G_i = G_i^0(T) + nRT \cdot \ln P_i \quad \text{et} \quad \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$$

- Si on introduit la fraction molaire du $i^{\text{ème}}$ constituant gazeux

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{on a :} \quad X_i = \frac{p_i}{\sum_i p_i} = \frac{P_i}{P}$$

Ou $P = \sum_i P_i$ désigne la pression totale du mélange gazeux, donc

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln (P, X_i) \quad \text{ou} \quad \mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln X_i \quad (5)$$

Avec $\mu_i^0(P, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln P$ potentiel chimique du $i^{\text{ème}}$ constituant pur ($X_i = 1$)

d) Condition d'équilibre

Un constituant présent dans plusieurs phases d'un mélange a tendance à évaluer son potentiel chimique dans toutes les phases en équilibre

Remarque : les propriétés énoncées dans ce sous-paragraphe 2 généralisent celles du corps pur énoncées au sous paragraphe 1.

II. Les équilibres chimiques

II. Les équilibres chimiques

II- Troisième principe de la thermodynamique : Evolution d'un système

II-1- Enthalpie Libre G et Energie libre F :

ΔS ne permet pas de prévoir la spontanéité d'une transformation, donc pour pouvoir discuter le sens d'une transformation, il est nécessaire d'introduire des nouvelles fonctions thermodynamiques **G** et **F**. On définit la fonction enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) **G** et la fonction énergie libre **F**: (Unité : $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$$\checkmark \text{ a } P, T = C^{\text{tes}}: G = H - T.S \text{ et } \Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

$$\checkmark \text{ a } V, T = C^{\text{tes}}: F = U - T.S \text{ et } \Delta F = \Delta U - T.\Delta S$$

G et **F** sont des fonctions d'états, leur variation ΔG et ΔF pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

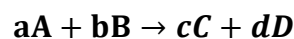
Remarque :

On utilise plus l'enthalpie libre **G** car les réactions chimiques se font plus souvent à $P = C^{\text{te}}$ qu'à $V = C^{\text{te}}$.

La variation d'enthalpie libre ΔG d'une transformation spontanée est toujours négative

II-2- Critères d'évolution (à $P=C^{\text{te}}$)

A pression constante, on peut calculer la variation d'enthalpie libre d'une réaction à partir des enthalpies de formation ΔG_f° :



$$\Delta G_R^0 = \sum n \Delta G_f^0(\text{Produits}) - \sum m \Delta G_f^0(\text{réactifs})$$

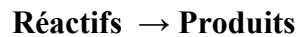
Pour tout corps simple: $\Delta G_f^0 = 0$

- ✓ Si $\Delta G_R > 0$: transformation thermodynamiquement défavorisée. Réaction non spontanée.
- ✓ Si $\Delta G_R < 0$: transformation thermodynamiquement favorisée. Réaction spontanée.
- ✓ Si $\Delta G_R = 0$: C'est l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

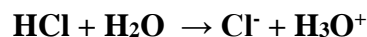
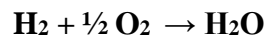
II. 3. Transformations totales et limitées

En chimie les réactions peuvent être classées en deux catégories.

II.3.1 Réaction totale : Une réaction est dite totale si elle évolue jusqu'à disparition complète d'au moins un des réactifs.

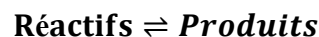


Exemples :



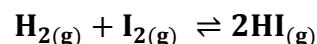
II.3.2 Réaction limitée : Notion d'équilibre stable

Une réaction est limitée ou équilibrée, si aucun des réactifs ne disparaît complètement lorsque le système cesse d'évoluer. C'est l'état d'un système dont les variables intensives (Température, Pression et Concentrations des réactifs et des Produits) sont homogènes et restent constantes au cours du temps



La réaction se fait dans le sens direct (1) et inverse (2) avec des vitesses égales. Même si la concentration d'un constituant à l'équilibre est très faible, elle n'est jamais nulle. L'équilibre chimique est un état très dynamique, les réactifs sont transformés continuellement en produits et vice-versa.

Exemple :



II.3.3 Coefficient de dissociation

On définit le coefficient de dissociation (ou degré de dissociation) α d'un composé comme étant le rapport entre le nombre de moles dissocié à l'équilibre et le nombre de moles initial de ce même composé avant dissociation.

$$\alpha = \frac{\text{le nombre de moles dissociées}}{\text{le nombre de moles initiales}} \quad \text{il résulte que : } 0 < \alpha < 1$$



$t = 0$	n	0	0
$t_{\text{éq}}$	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$

Le nombre de moles du mélange est une fonction de α

$$A : t_{\text{éq}} = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)\text{moles}$$

Exemple:

	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2	n_t
$t = 0$	n		0	n
$t_{\text{éq}}$	$n(1-\alpha)$		$2n\alpha$	$n(1+\alpha)$

2-synthèse de l'ammoniac : sens1

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3	n_T
$t = 0$	n		n		n'	$2n + n'$
$t_{\text{éq}}$	$n - \alpha n$		$n - 3\alpha n$		$n' + 2\alpha n$	$2n + n' - 2\alpha n$

Remarque:

$$a\mathbf{A} + b\mathbf{B} \rightleftharpoons c\mathbf{C} + d\mathbf{D} \quad \text{Avec } \mathbf{P} = \mathbf{P}_A + \mathbf{P}_B + \mathbf{P}_C + \mathbf{P}_D$$

$$\mathbf{n} = n_A + n_B + n_C + n_D$$

$$P/n = P_A/n_A = P_B/n_B = P_C/n_C = P_D/n_D$$

$$P_A = (n_A/n)P \quad P_B = (n_B/n)P \quad P_C = (n_C/n)P \quad P_D = (n_D/n)P$$

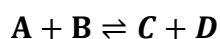
$$X_A = n_A/n \quad X_B = n_B/n \quad X_C = n_C/n \quad X_D = n_D/n$$

$$\mathbf{P}_A = X_A\mathbf{P} \quad \mathbf{P}_B = X_B\mathbf{P} \quad \mathbf{P}_C = X_C\mathbf{P} \quad \mathbf{P}_D = X_D\mathbf{P}$$

II.4 Etat d'équilibre

II.4.1 Définition des équilibres chimiques

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque du système, la thermodynamique chimique indique que ce système va évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre G . Selon l'état de départ, cette évolution pourra se faire soit dans le sens 1 (sens direct), soit dans le sens 2 (sens indirect).

Un système physico-chimique évoluera de manière irréversible jusqu'à ce qu'il atteigne un état dans lequel l'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique.

On peut distinguer deux cas :

- ✓ Le mélange à l'équilibre a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs. On parlera de réaction limitée.
- ✓ Le mélange à l'équilibre a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs. On parlera dans ce cas de réaction totale.

Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).

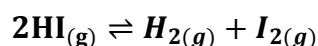
- ❖ Si l'équilibre est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase, il est dit homogène.
- ❖ Si les constituants se trouvent dans des phases différentes, il est dit hétérogène.

Exemples :

Equilibre hétérogène :



Equilibre homogène :



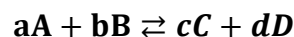
II.5. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

Deux chimistes **Guldberg** et **Waag** ont établis une loi dite loi d'équilibre ou loi d'action de masse.

A l'équilibre, il y a un rapport constant entre la concentration des produits et celle des réactifs dans tout changement chimique.

A l'équilibre les deux réactions se produisent à la même vitesse.

La formule de la constante d'équilibre a pu être mise en évidence sur base de résultats expérimentaux.



A, B : réactifs et **C, D** : produits

a, b, c, d : coefficients stœchiométriques.

[A], [B], [C], [D] : les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits.

P_A, P_B, P_C et P_D : les pressions respectives des réactifs et des produits.

X_A, X_B, X_C et X_D : les fractions molaires des réactifs et des produits.

K peut être exprimé en fonction des concentrations molaires ou des pressions partielles à un instant *t* hors équilibre.

La constante d'équilibre ne dépend que de la température du système considéré, en aucun cas de l'état initial du système.

Les constantes d'équilibre sont des nombres sans unités, parce qu'en réalité elles devraient être exprimées à partir des activités (sans dimension) plutôt qu'à partir des concentrations ou des pressions.

K_c : notation de la constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations.

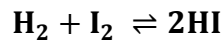
La loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_c ne dépend que de la température.

- ✓ Si **K_c** est grand → on tend vers la réaction complète.
- ✓ Si **K_c** est très petit → on tend vers une réaction impossible.

Exemple :



$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

La loi d'action de masse relative aux pressions partielle s'écrit :

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

K_p ne dépend que de la température

La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_x = \frac{(X_C)^c (X_D)^d}{(X_A)^a (X_B)^b}$$

K_x ne dépend que de la température

II.6 Relation entre les trois constantes K_p , K_c et K_x :

D'après l'équation des gaz parfaits que :

$$PV = nRT$$

Pour un constituant i

$$P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Remplaçons les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des concentrations :

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) RT^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Rightarrow K_p = K_c RT^{(c+d)-(a+b)}$$

D'autre part, on sait que selon la loi des gaz parfaits la pression est donnée par la relation

$$P = \frac{\sum n_i RT}{V}$$

Et la pression partielle P_i relative à un constituant i est donnée par :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

On sait également que X_i , la fraction molaire relative un constituant i est :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\Rightarrow X_i = \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{P_i}{P_T} \Rightarrow P_i = X_i P$$

En remplaçant les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des fractions dans l'expression de K_p , on obtient :

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \left(\frac{(X_C)^c (X_D)^d}{(X_A)^a (X_B)^b} \right) P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = K_X P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Rightarrow K_p = K_C RT^{(c+d)-(a+b)} = K_X P^{(c+d)-(a+b)}$$

Remarque :

Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que K_x et K_c .

Démonstration de la loi de Guldberg et Waage.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p(T) = K_X P^{(c+d)-(a+b)}$$

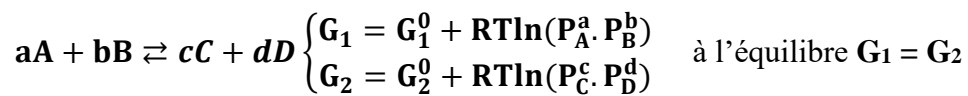
ΔG^0 : la variation d'enthalpie libre standard.

Cette relation montre

Si $\Delta G^0 < 0$ on a $K_p > 1$, donc la réaction est plus avancée (le sens 1)

Si $\Delta G^0 > 0$ on a $K_p < 1$, c'est la réaction inverse qui est plus avancée (le sens 2).

La réaction possible $\Delta G^0 < 0$



II.6 Prédiction du sens du déplacement de l'équilibre

K nous renseigne sur l'évolution d'un système chimique, on peut calculer sa valeur à tout instant d'une réaction chimique. En comparant cette valeur à la constante d'équilibre **K_{éq}** de cette réaction, on peut prédire le sens d'évolution de la réaction.

Un système chimique évolue tant que **K** \neq **K_{éq}**.

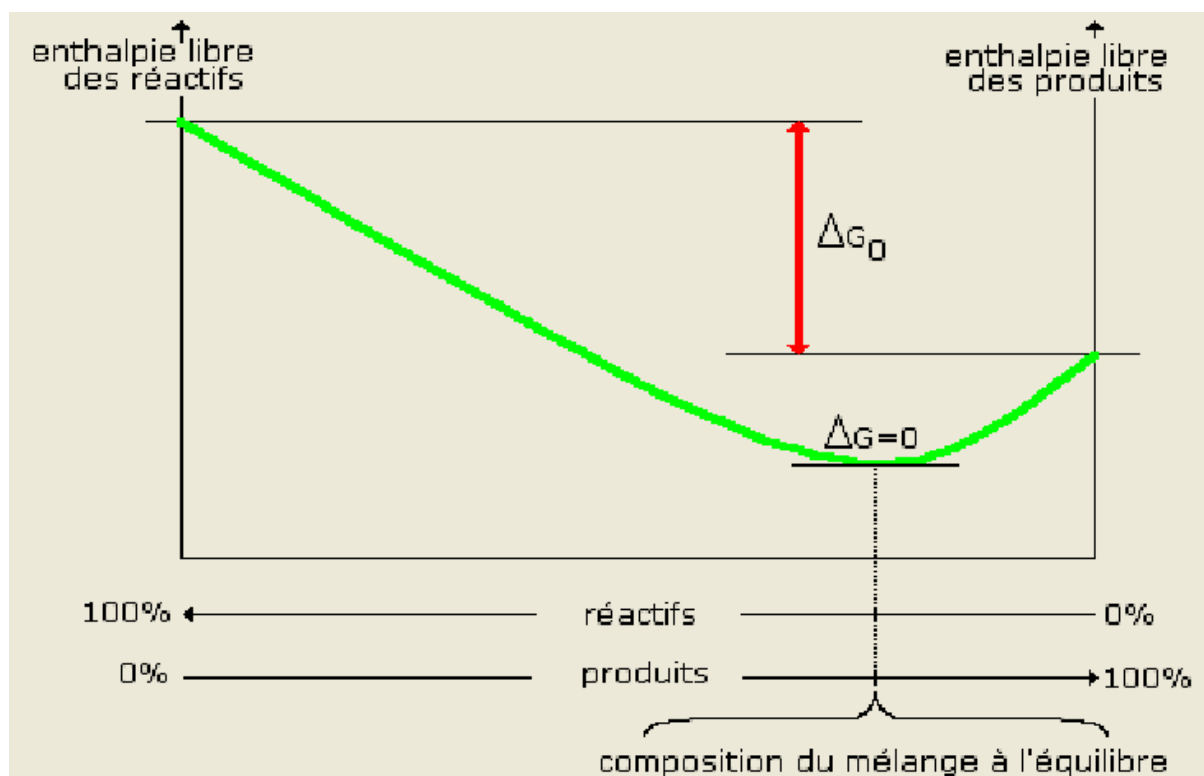
Si **K** = **K_{éq}** : Le système est à l'équilibre.

Si **K** < **K_{éq}** Le système évolue dans le sens de consommation des réactifs et formation des produits sens (1).

Si **K** > **K_{éq}** : Le système évolue dans le sens de consommation des produits et formation des réactifs sens (2).

II.7 Aspect énergétique des équilibres

Quand des réactifs sont mis en présence, ils vont réagir ensemble jusqu'à atteindre leur composition d'équilibre, à ce moment le système atteint son minimum d'enthalpie libre.

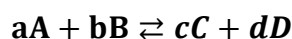


L'enthalpie libre du système passe par un minimum pour une certaine composition du mélange.

II.7. Relation entre l'enthalpie libre et la constante d'équilibre

a) équilibre à $T = C^{te}$

Soit la réaction chimique suivante :



$\Delta G = 0$, le système est en équilibre.

$\Delta G < 0$, le système évolue dans le sens direct (vers les produits) la réaction est dite spontanée (sens 1).

$\Delta G > 0$, le système évolue dans le sens inverse (vers les réactifs) (sens 2).

La variation de l'enthalpie libre molaire partielle des différents composants dans le mélange est donné par :

$$G_i = G_i^0 + nRT \ln P_i$$

La variation d'enthalpie libre dans cette réaction est :

$$\Delta G = \sum G(\text{Produits}) - \sum G(\text{réactifs}) = cG_c + dG_d - aG_a - bG_b$$

$$G_A = G_A^0 + nRT \ln P_A^0$$

$$G_B = G_B^0 + nRT \ln P_B^0$$

$$G_C = G_C^0 + nRT \ln P_C^0$$

$$G_D = G_D^0 + nRT \ln P_D^0$$

Donc

$$\Delta G_A = \Delta G_A^0 + nRT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

ΔG^0 représente l'enthalpie libre standard de la réaction à partir des réactifs purs et jusqu'au produit pur

A l'équilibre, $\Delta G = 0$ et par conséquent : $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

donc $K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$

b) Variation de la constante d'équilibre avec la température :

Loi quantitative de Van't Hoff

A l'équilibre on a : $\Delta G^0 + RT \ln K_p = 0 \Rightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta G_T^0}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-d \left(\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right)}{dT}$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{RT} \frac{d \Delta G_T^0}{dT} + \frac{\Delta G_T^0}{RT^2} \text{ or } \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$

Donc $\frac{d(\Delta G_T^0)}{dT} = -\Delta S_T^0$

Ce qui nous donne $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta S_T^0}{RT} + \frac{\Delta G_T^0}{RT^2} = \frac{T \Delta S_T^0}{RT^2} + \frac{\Delta G_T^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$

D'où la relation $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$ **Equation de Van't Hoff**

Si ΔH^0_T est constante dans l'intervalle de température $[T_1 - T_2]$, la relation de **Van't Hoff** est

utilisée sous sa forme intégrée. $\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$

III-2- Interprétation de la relation de Van't-Hoff

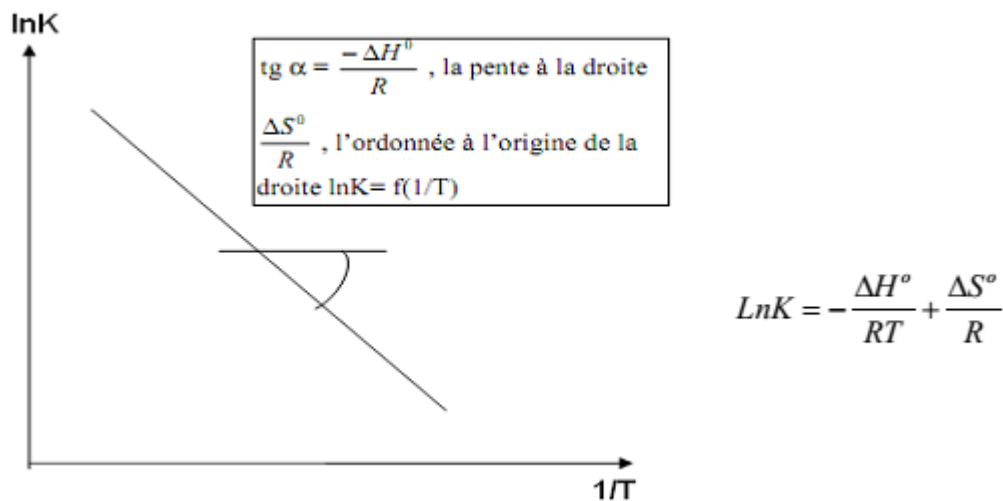
Réaction exothermique : $\Delta H^0 < 0$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} < 0 \Rightarrow \ln K \searrow \text{lorsque } T \nearrow \text{ donc } K \searrow \text{lorsque } T \nearrow$$

Réaction endothermique : $\Delta H^0 > 0$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} > 0 \Rightarrow \ln K \nearrow \text{lorsque } T \nearrow \text{ donc } K \nearrow \text{lorsque } T \nearrow$$

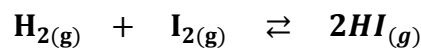
A partir d'étude expérimentale, on peut déterminer la variation de l'enthalpie standard et de l'entropie standard d'un équilibre.



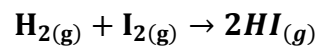
III-8- Expression de la constante d'équilibre :

➤ Constante d'équilibre et constante de vitesse

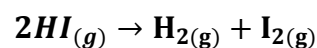
Soit l'équilibre suivant :



Réaction directe



Réaction inverse



Selon la loi de vitesse, on a pour la réaction directe: $V_{\text{directe}} = k_d [\text{H}_2][\text{I}_2]$

Où K_d est la constante de vitesse de la réaction directe.

Pour la réaction inverse on a: $V_{\text{inverse}} = K_i [\text{HI}]^2$

Où K_i est la constante de vitesse de la réaction inverse.

A l'équilibre les deux réactions **se déroulent à la même vitesse**,

on a alors : $V_{\text{directe}} = V_{\text{inverse}}$ donc $K_d [\text{H}_2][\text{I}_2] = K_i [\text{HI}]^2$

Le rapport des constantes de vitesse donne l'équation suivante:

$$K = \frac{K_d}{K_{ci}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

K c'est la constante d'équilibre pour cette réaction. L'expression de la constante d'équilibre **fait référence** à une équation chimique spécifique :

Réaction directe : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$K_{\text{direct}} = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$

Réaction inverse: $cC + dD \rightarrow aA + bB$

$$K_{\text{invers}} = \frac{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}$$

Remarque :

$$K_{\text{direct}} = \frac{1}{K_{\text{invers}}}$$

II.9 Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre)

- ✓ Puisqu'à l'équilibre les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, les facteurs qui modifient les vitesses de réaction auront un effet sur l'équilibre
- ✓ Si : $V_{\text{réaction directe}} > V_{\text{réaction inverse}}$:

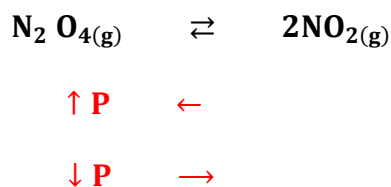
La formation de produit sera favorisée

De même, une diminution de température favorisera la réaction inverse.

Changement imposé	Schématisation
Augmentation de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$
Diminution de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$

II.9.2 Variation de la pression totale.

Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

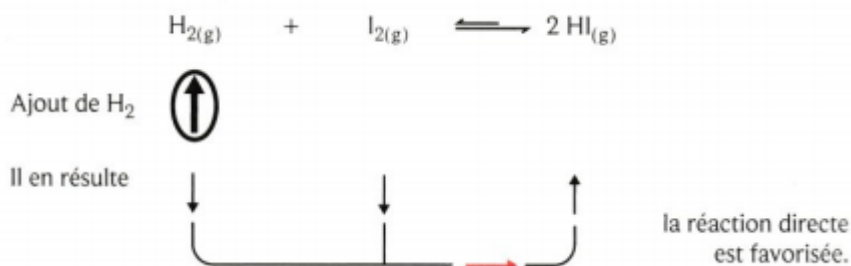


De même, si on diminue la pression, l'équilibre se déplacera du côté où il y a le plus grand nombre de moles afin de ré-augmenter cette pression.

II.9.3 Effet des variations de concentration (ou de pression partielle).

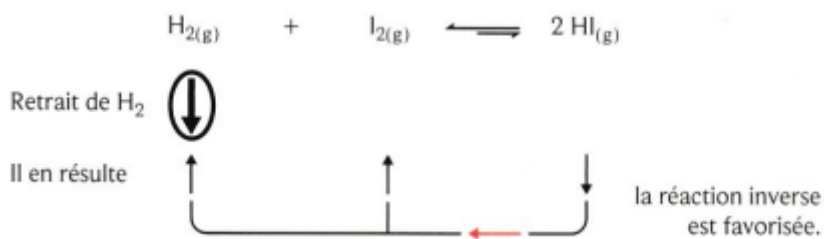
Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

- Il favorise alors la réaction directe, donc la formation de produits.



En réalité, l'augmentation de la concentration d'un réactif augmente la vitesse de la réaction directe.

- À l'inverse, lorsqu'on diminue la concentration d'un des réactifs, le système cherche à l'augmenter et favorise ainsi la réaction inverse (formation de réactifs).



- En réalité, la vitesse de la réaction directe diminue et la réaction inverse devient donc plus rapide ce qui favorise la formation de réactifs.

Influence du catalyseur : Les catalyseurs abaissent l'énergie d'activation de la réaction directe et inverse en augmentant le nombre de molécules possédant assez d'énergie pour réagir. Les catalyseurs permettent donc d'atteindre l'équilibre plus rapidement **sans le modifier.**

III. Le corps pur

III. Le corps pur

III.1 Définition

- ✓ Un *corps pur* est un corps composé d'une seule espèce chimique par exemple : l'eau, le fréon, la paraffine.
- ✓ Un corps pur peut se présenter sous les *phases* solide, liquide et gaz.
- ✓ Les deux phases solide et liquide sont appelées *phases condensées*.

Dans une phase, **tous** les paramètres intensifs varient continument. Autrement dit, pour distinguer deux phases différentes, il faut qu'au moins un des paramètres intensifs subisse une discontinuité.

Par exemple, pour les phases usuelles, il y a des discontinuités de l'indice optique (pour les milieux transparents), de la masse volumique, . . .

Dans ces conditions, il est possible de distinguer autant de phases différentes que de cristallisation possible pour un solide car à chaque type d'arrangement moléculaire correspond une masse volumique différente.

Les différentes manières qu'a un corps de cristalliser sont appelée *variétés allotropiques*.

L'exemple le plus connu est celui du fer α et du fer β car nous l'observerons expérimentalement, mais il y a aussi le carbone avec ses deux variétés allotropique que sont le graphite et le diamant.

III.2 Le gaz parfait et le gaz réel

Un gaz parfait doit répondre aux conditions suivantes :

- ✓ Les particules du gaz n'ont pas de volume propre (autrement dit on négligent leur volume par rapport au volume V de l'enceinte où se trouvent).
- ✓ Les molécules n'ont pas d'interaction à distance entre elles. A haute pression, les molécules de gaz sont très proches les unes des autres et l'espace libre entre chaque molécule se réduit.

L'équation d'état liant la pression P (Pa) le volume V (m^3) la quantité de matière n (mol) et la température du GP en kelvin est :

$$PV = nRT \qquad \text{III. 1}$$

Avec $R=8.31 \text{ J/mol.K}$ constant des gaz parfait

Un gaz réel doit répondre aux conditions suivantes :

- ✓ Les molécules ont un volume propre.
- ✓ Les molécules réagissent entre elles.

Donc, la différence entre un gaz réel et un gaz parfait se résume en : l'attraction intermoléculaire et le volume des molécules de gaz. La pression qu'on mesure, provient de la force avec laquelle les molécules de gaz viennent frapper les parois du contenant. Les forces d'attraction entre les molécules vont permettre de les rapprocher un peu les unes des autres, ce qui va légèrement ralentir chaque molécule avant qu'elle n'aille frapper la paroi du contenant. Il en résulte une diminution de volume lorsque la pression est constante, comparé à ce qu'on attendrait selon l'équation des gaz parfaits. Le volume réduit induit une diminution correspondante de V_m (volume molaire), comparativement à un gaz parfait.

III.3 Comportement d'un gaz réel

III.3.1 Facteur de compressibilité Le facteur de compressibilité est une quantité sans dimension utilisée dans la description d'un gaz réel qui tient compte de la déviation de son comportement par rapport à celui d'un gaz parfait.

Pour un gaz parfait $\frac{PV}{nRT} = 1$

Pour un gaz réel, $\frac{PV}{nRT} = Z,$

Z étant le facteur de compressibilité

Le facteur de compressibilité tend vers l'unité pour un gaz réel quand tend vers zéro : $Z \rightarrow 1$ lorsque $m \rightarrow 0$

Z est une fonction d'état propre à chaque substance : la plus utile est $Z = f(P, T)$

III.3.2 Fugacité et coefficient de fugacité

La fugacité d'un corps pur gazeux (ou du corps dans un mélange gazeux) remplace la pression réelle pour exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux par rapport au gaz parfait. La fugacité a la dimension d'une pression et le rapport fugacité/pression est appelé coefficient de fugacité :

$$\varphi = f/P \quad \varphi = \frac{f}{P} \rightarrow 1 \text{ lorsque } P \rightarrow 0 \quad \text{III. 2}$$

Pour le gaz parfait, fugacité et pression sont confondues. La variation d'enthalpie libre ΔG_T à température constante à partir d'un état initial (indice 0) est égal à :

$$\Delta G_T = nRT \ln P/P_0 \quad \text{III.3}$$

Par définition, pour le gaz réel, la variation d'enthalpie libre à température constante est égale à :

$$\Delta G_T = nRT \ln \frac{f}{f_0} \quad \text{III.4}$$

L'ensemble des deux relations (III.3) (III.4) est nécessaire pour définir totalement la fugacité. Si l'on note (*) les grandeurs relatives au gaz parfait, la différence d'enthalpie libre à température constante entre le gaz réel et le gaz parfait est :

$$\begin{aligned} G(T, P) - G^*(T, P) &= \\ &= [G(T, P) - G(T, P_0)] + G(T, P_0) - [G^*(T, P) - G^*(T, P_0)] - G^*(T, P_0) \end{aligned}$$

soit ;

$$G(T, P) - G^*(T, P) = \Delta G_T + G(T, P_0) - \Delta G_T^* - G^*(T, P_0)$$

Si l'on fait tendre P_0 vers 0, alors : $G(T, P_0) \rightarrow G^*(T, P_0)$ et $\varphi_0 = f_0/P_0 \rightarrow 0$

Donc

$$\begin{aligned} G(T, P) - G^*(T, P) &= \Delta G_T - \Delta G_T^* \\ G(T, P) - G^*(T, P) &= nRT \ln \frac{f}{f_0} - nRT \ln \frac{P}{P_0} = nRT \ln \frac{(fP_0)}{(f_0P)} = nRT \ln \frac{\varphi}{\varphi_0} \\ &= nRT \ln \varphi \quad \text{II.7} \end{aligned}$$

Puisque $\varphi_0 \rightarrow 0$ lorsque $P_0 \rightarrow 0$

Si l'on prend comme état standard le gaz parfait sous la pression de 1 atm, les potentiels chimiques du gaz réel égaux aux enthalpies libres molaires sont liés à la fugacité par la

$$\text{relation : } \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f_0} \quad \text{III.9}$$

L'exposant (0) indique le corps pur dans l'état standard (gaz parfait, $P = 1$ atm, nombre de mol constant). On a la relation :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{III.10}$$

Lorsque la transformation se déroule à température $dT = 0$ constante.

$$dG_T = VdP$$

Donc $dG_T^* = V^*dP = nRT \frac{dP}{P}$ ou $V_m^*dP = RT \frac{dP}{P}$

$$dG_T = VdP = nRT \frac{df}{f} \text{ ou } V_m dP = RT \frac{df}{f}$$

En retranchant membre à membre ces deux équations, on obtient :

$$(V_m - V_m^*)dP = RT \ln \frac{f}{P} \quad III. 11$$

D'où l'expression intégrée de la fugacité :

$$f = P \exp \left[\int_0^P \left(\frac{V_m - V_m^*}{RT} \right) dP \right] = P \exp \left[\int_0^P \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \right] \quad III. 12$$

En utilisant les équations d'états des gaz parfaits ou réels :

$$PV_m^* = RT \text{ et } PV_m = ZRT$$

On obtient :

$$f = P \exp \left[\int_0^P (Z - 1) dP \right] = \quad III. 13$$

Comme, dans une majorité de cas, le facteur de compressibilité Z est inférieur à 1, la fugacité est inférieure à la pression et le coefficient de fugacité inférieur à 1. Pour exprimer la variation de la fugacité d'un gaz réel avec la température, utilisons la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{RT} \right) = - \frac{H}{RT^2} \quad II. 13$$

Avec l'équation $G^* = -nRT \ln \varphi$ on obtient alors :

$$n \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T} \right)_P = - \frac{H - H^*}{RT^2}$$

En remplaçant par f/P et en remarquant que la pression est constante, on obtient :

$$n \left(\frac{\partial \ln \frac{f}{f_0}}{\partial T} \right)_P = - \frac{H_m - H_m^*}{RT^2}$$

avec :

H_m : Enthalpie molaire du gaz réel.

H_m^* : Enthalpie molaire du parfait.

III.3.3 Équations d'état

Une équation d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est une relation entre différents paramètres physiques (appelés variables d'état) qui déterminent son état. Il peut s'agir par exemple d'une relation entre sa température, sa pression et son volume.

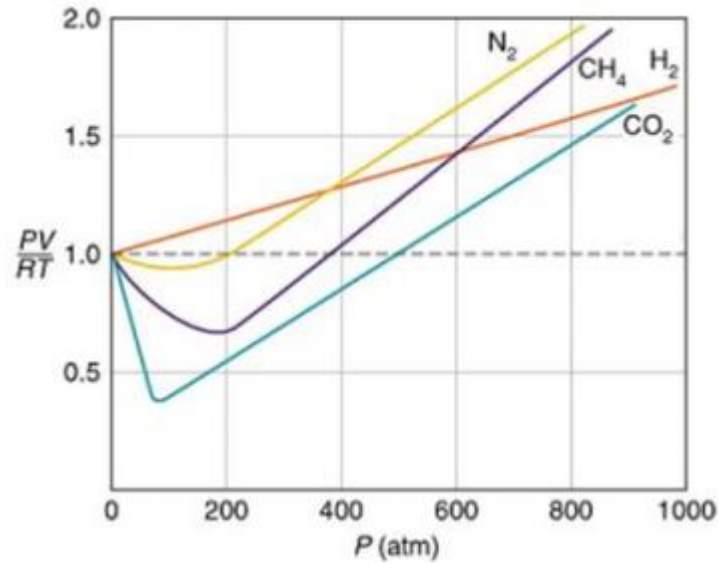
III.3.4 Equation d'état généralisée : loi des états correspondants

Les états correspondants sont généralement définis comme des grandeurs réduites ramenées à un état de référence. L'état de référence retenu est le point critique du corps pur. Le volume molaire V_{mc} à T_c et P_c a la même valeur dans l'état liquide et dans l'état gazeux. Les grandeurs réduites sont :

- ✓ la température réduite : $T_r = \frac{T}{T_c}$
- ✓ la pression réduite : $P_r = \frac{P}{P_c}$
- ✓ le volume molaire réduit : $V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}}$

Lorsqu'elle s'applique, la loi des états correspondants nous indique que tous les gaz ont le même facteur de compressibilité Z dans les mêmes conditions : $Z(T, P)$.

Le diagramme d'**Amagat** représente la variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression à différentes températures.



Facteur de compressibilité (Z) de quelques gaz

Variation du facteur de compressibilité en fonction de la pression réduite
à 273,15K.

III.3.5 L'équation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals est fondée sur l'interprétation moléculaire des écarts à l'idéalité. En prenant compte des interactions répulsives et attractives entre les molécules du gaz.

a. Interaction répulsive

On peut modéliser l'effet des forces répulsives en changeant le volume V par $(V - b)$ dans l'équation d'état du gaz parfait ; on obtient : $P(V - b) = RT$

avec : $V = V_m = V/n$; on aura : $P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$

$P(V - nb) = nRT$; Cette équation est dite **Equation de Clausius**

b : représente le volume exclu et appelé le **covolume**.

b. Interaction attractive

L'effet des forces attractives entre les molécules du gaz réel est de réduire la pression exercée par ce dernier.

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

Avec $V = V_m = \frac{V}{n}$ on aura

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$$

$$\left(P + \frac{n \cdot a}{V_m^2}\right)(V_m - n \cdot b) = nRT \quad \text{III. 14}$$

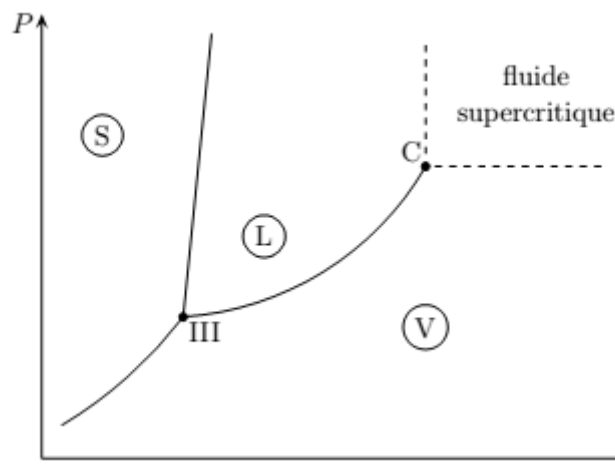
Cette équation est dite **Equation de Van der Waals**

a : constante de proportionnalité appelée **pression de Cohésion**.

b : constante de proportionnalité appelée **covolume**.

III.3.5.1 Les coordonnées du point critique et point triple (Diagramme (P,T))

Le diagramme (P,T) d'un corps pur représente la phase la plus stable d'un corps pur en fonction de la pression et de la température.



Remarquons quelques caractéristiques de ce diagramme :

→ les courbes représentant les états (P,T) où peuvent coexister différentes phases d'un corps pur sont de pente positive

→ la courbe séparant les domaines S et L est quasi-verticale

→ les trois domaines S L et V ont un point commun : **le point triple III**.

→ Seule la courbe séparant L et V s'arrête en un point C, **le point critique**, les autres courbes délimitant deux domaines ne s'arrêtent que pour des raisons de faisabilité expérimentale

Le point triple d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température pour lesquelles le corps pur peut se trouver dans les trois phases simultanément.

Exemple : Ce diagramme de phase de l'eau présente les deux points critique et triple

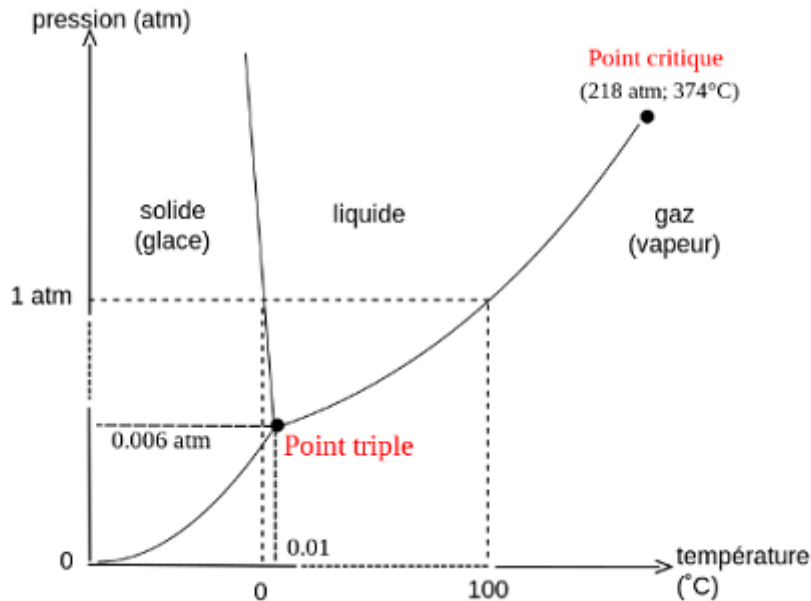


Diagramme de phase de l'eau

a. Point triple Représente le point où les trois états de matière sont possibles simultanément. Généralement, le point triple est atteint à **des températures et pressions assez basses**.

b. Point critique Si on va au contraire vers **les températures et les pressions très hautes** on atteint un autre point dit le point critique. Quand la pression d'un gaz augmente, les molécules sont plus proches les unes des autres et la densité du gaz augmente avec la pression.

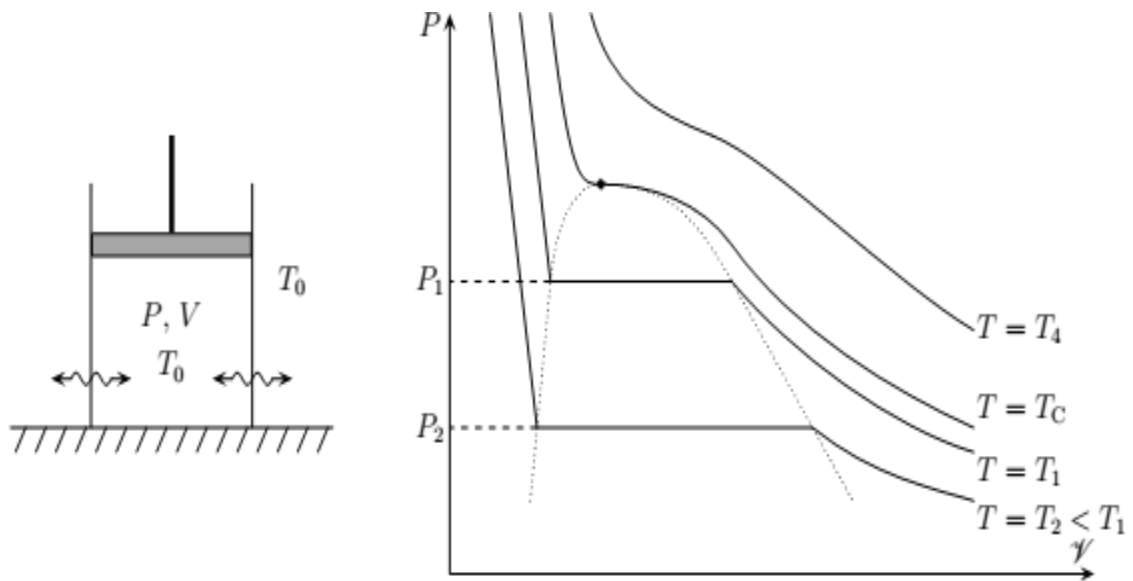
Parallèlement, quand on chauffe un liquide sa densité diminue; la température force les molécules à s'agiter plus vite et ils prennent plus d'espace. Il arrive un moment où à force de chauffer et d'augmenter la pression, la densité du liquide (qui baisse) et la densité du gaz (qui monte) s'égalisent : on a alors atteint **le point critique**. Pour l'eau, ce point est à 374°C et à 218 atmosphères (221 bar). Quand on atteint le point critique, les densités du liquide et du gaz étant égales, il n'y a plus de distinction entre les deux; on obtient une sorte de bouillie de gaz/liquide qui n'est ni l'un ni l'autre : on l'appelle **fluide supercritique**.

I-4• diagramme de Clapeyron

Le *diagramme de Clapeyron* est la représentation de l'état dans lequel existe un corps en fonction de la pression et du volume massique.

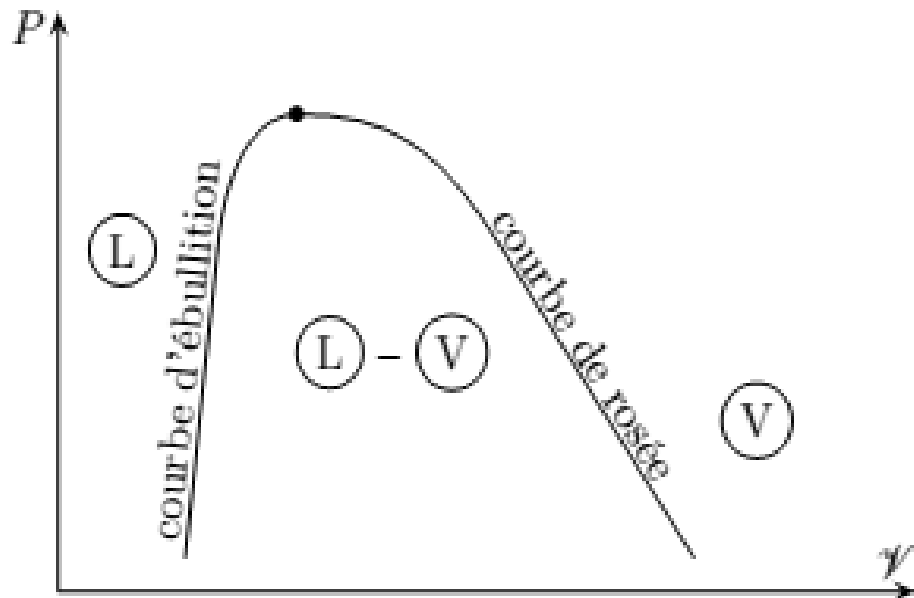
✧ Prenons un récipient thermostaté de volume réglable et faisons varier le volume tout en mesurant la pression P.

✧ Par un relevé des différents volume nous pouvons représenter dans le plan (P,V) l'état du corps le long d'une isotherme



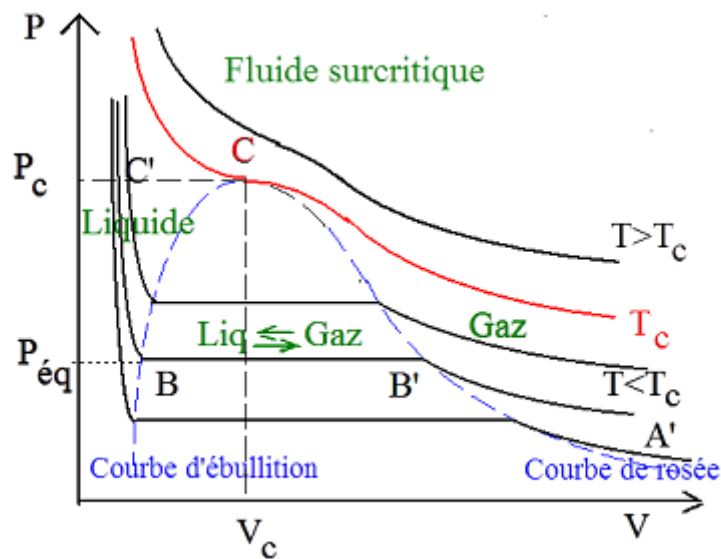
★ description

✧ Pour l'ensemble des corps pur, le diagramme de Clapeyron a l'allure ci-dessous.



La *courbe d'ébullition* est la courbe dans le diagramme de Clapeyron séparant la zone où le corps pur est liquide de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

La *courbe de rosée* est la courbe dans le diagramme de Clapeyron séparant la zone où le corps pur est vapeur de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.



Les coordonnées du point d'inflexion correspondent aux coordonnées du point critique (Pc, Vc et Tc) On remarque que quelles que soient les conditions expérimentales, pourvu que la température soit supérieure à la valeur de la température critique $T > T_c$, il est impossible de liquéfier le gaz. Par contre si $T < T_c$, on observe la liquéfaction du gaz quelque soit la pression exercée. Pour obtenir les coordonnées du point critique, le point d'inflexion observé à la température (T_c), il suffit d'écrire qu'en ce point, non seulement la dérivée première, mais également la dérivée seconde de la fonction $P = f(V)$, sont égales à zéro. Faisons ces calculs de la première dérivée et la deuxième dérivée de la pression à partir de l'équation d'état d'un gaz réel de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V_c - nb} = \frac{an^2}{V_c^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} + \frac{2an^2}{V_c^3} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an^2}{V_c^3} \quad \text{III.24}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2nRT_c}{(V_c - nb)^3} = \frac{6an^2}{V_c^4} \Rightarrow \frac{nRT_c}{(V_c - nb)^3} = \frac{3an^2}{V_c^4} \quad \text{III.25}$$

Equation $\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an^2}{V_c^3} \Rightarrow RT_c = \frac{2an(V_c - nb)^2}{V_c^3}$

On remplace dans l'équation $\frac{n}{(V_c - nb)^3} \left(\frac{2an(V_c - nb)^2}{V_c^3} \right) = \frac{3an^2}{V_c^4} \Rightarrow V_c = 3b$

On remplace ce volume dans l'équation III.25 $\frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an^2}{(3b)^2} \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb}$

On remplace le volume et la température du point critique dans l'équation de Van der Waals :

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{an^2}{V_c^2} = \frac{nR}{3b - nb} \left(\frac{8a}{27Rb} \right) - \frac{an^2}{(3b)^2} \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Ces coordonnées du point critiques ($P_c = \frac{a}{27b^2}$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ et $V_c = 3b$) vont être utilisés pour déterminer l'équation réduite de Van der Waals.

III.6 L'équation réduite de Van der Waals

A partir des coordonnées du point critique, on peut définir les coefficients de proportionnalités (a et b) et la constante des gaz parfaits R :

$$V_c = 3b \Rightarrow b = \frac{V_c}{3}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \Rightarrow a = 27P_c b^2 = 3P_c V_c^2$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \Rightarrow R = \frac{8a}{27bT_c} = \frac{3P_c V_c}{3T_c}$$

Si on remplace ces coefficients (a, b et R) dans l'équation de Van der Waals, on obtient:

$$\left(\frac{P}{P_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2} \right) \left(3 \frac{V}{V_c} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_c} \quad \text{III.26}$$

Si on pose que les variables réduites d'un gaz réel sont:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{et} \quad V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

On les remplace dans l'équation (III.26), on obtient :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad \text{III. 27}$$

Cette équation est dite équation de **Van der Waals réduite**.

III.7 Equation d'état du Viriel

Bien que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits lorsque la pression tend vers zéro (ce qui signifie que les interactions entre molécules tendent vers zéro), des écarts à ce comportement apparaissent rapidement pour la plus part des gaz réels. Pour décrire les faibles écarts par rapport à un comportement de gaz parfait, il est possible d'utiliser un développement du viriel.

L'équation du Viriel est une équation d'état pour les gaz réels qui vise à rendre compte de l'écart à l'idéalité d'un gaz réel au gaz parfait.

A basse pression le gaz réel rejoint l'état parfait, donc :

Un tel développement consiste à exprimer le facteur de compressibilité $Z = PV/RT$ en fonction de $1/V$. Où V est le volume spécifique du gaz réel ; lorsque la pression tend vers zéro, V tend vers l'infini et $1/V$ tend vers zéro. On obtient :

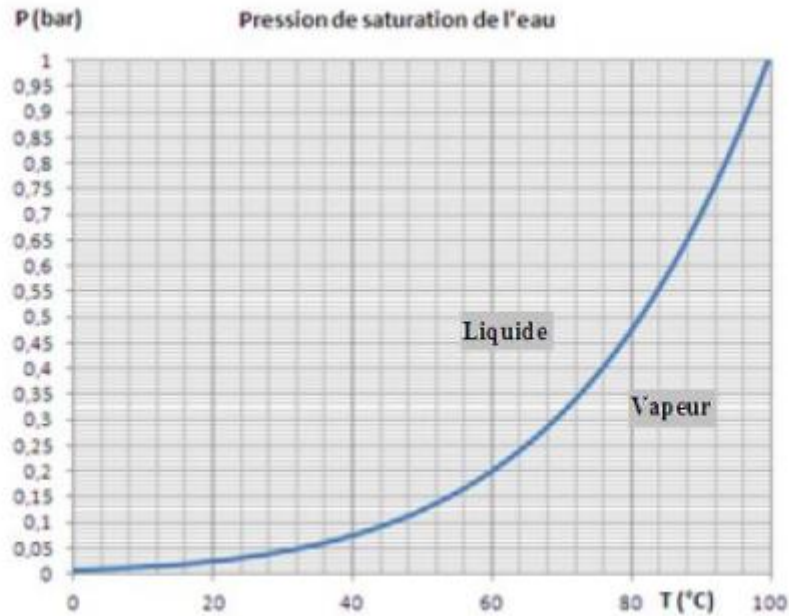
$$Z = \frac{PV}{RT} = \left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2}\right] \quad \text{III. 28}$$

Où $B(T)$ est appelé le second coefficient du viriel, $C(T)$ le troisième coefficient du viriel,..... etc.

Un tel développement, qui n'est valable que pour de petites valeurs de $1/V$ et donc pour de faibles pressions, est un prolongement de la loi des gaz parfaits (valables pour les très faibles pressions) vers des pressions modérées.

III.9 Equation de Clapeyron

La courbe qui représente les variations de la tension de vapeur d'une phase liquide en fonction de la température a l'allure générale présentée dans la figure ci-dessous (Pression de vapeur saturante de l'eau).



Cette courbe est appelée courbe de rosée (la courbe de saturation). L'équilibre liquide-vapeur exige l'égalité des énergies libres molaires du liquide et de la vapeur donc ;

$$G^L = G^V \rightarrow dG^L = dG^V$$

On a

$$dG = VdP - SdT$$

Donc on peut écrire : $V^V dP^{sat} - S^V dT = V^L dP^{sat} - S^L dT$

$$(V^V - V^L) dP^{sat} = (S^V - S^L) dT$$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{(S^V - S^L)}{(V^V - V^L)}$$

Et on a $G^V = H^V - TS^V$ et $G^L = H^L - TS^L$

$$H^V - TS^V = H^L - TS^L \Rightarrow S^L - S^V = \frac{H^V - H^L}{T}$$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V}$$

On a toujours : ($V^V \gg V^L$) $\Rightarrow \Delta V = V^V = \frac{RT}{P}$ (On considère qu'on a un gaz parfait et 1 mole)

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

par intégration

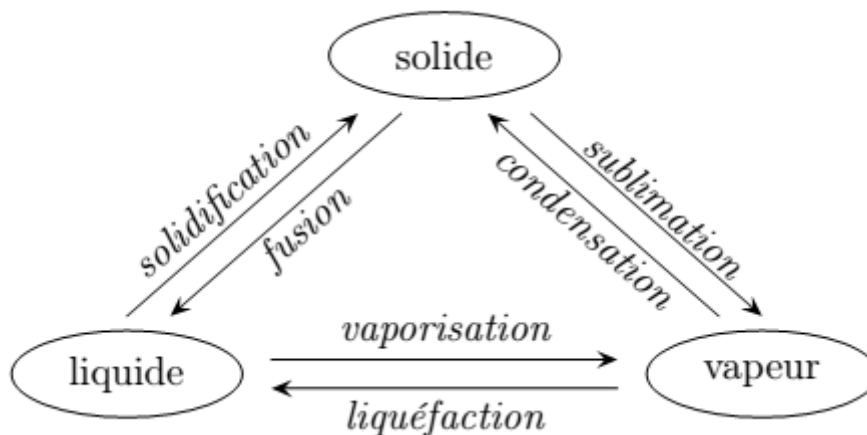
$$\ln \frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{Equation de Clausius-Clapeyron}$$

III.10 – Transitions de phase d'un corps pur

III.10.1 – Variations des fonctions d'état

III.10.1.1 définitions

✧ Les changements de phase d'un corps portent des noms différents suivant le changement qui a lieu.



- ✓ Dans la vie courante, nous avons tendance à différencier l'ébullition de l'évaporation alors que physiquement ce sont toutes les deux des vaporisations.
- ✓ Le fait de donner des noms différents signifie seulement que techniquement, au niveau des contraintes imposées par l'expérimentateur, c'est différent : pour l'ébullition il y a augmentation de température, pour l'évaporation il y a évacuation de la vapeur formée (rappelons qu'un liquide enfermé dans un récipient hermétique ne s'évapore pas).
- ✓ Ceci dit, physiquement parlant il se passe la même chose : un liquide passe sous forme vapeur. Nous ne distinguerons donc pas les deux afin de ne pas créer d'ambiguïté supplémentaire.

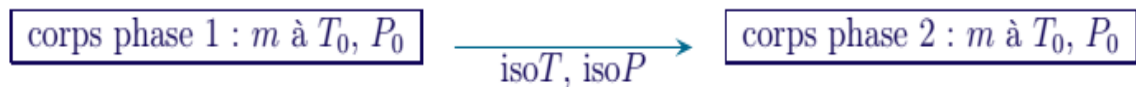
- ✓ Nous allons maintenant chercher ce qu'il advient des fonctions d'état lors du changement de phase d'un corps pur.

III.10.1 .2– la transformation envisagée : l'isobare

✧ Considérons un changement d'état se faisant à pression constante.

✧ Comme il s'agit d'un corps, le fait que le changement d'état se fasse à pression donnée implique que la température soit thermodynamiquement imposée.

- Dans ces conditions la transformation isobare est aussi isotherme.



- Déterminons ΔH , ΔS et ΔU pour cette transformation.

III.10.1 .3– enthalpie de changement de phase

★ définition

Lorsqu'un corps passe de la phase ① à la phase ② à température $T = T_0$ et pression $P = P_0$ constante, sa variation d'enthalpie massique vaut : $\Delta h_{12} \triangleq \ell_{12}(T_0)$,

où $\ell_{12}(T_0)$ est l'*enthalpie de changement de phase* et s'exprime en J.kg^{-1} .

- ✓ Dans le cas d'une vaporisation nous parlerons donc d'enthalpie de vaporisation, pour une fusion, l'enthalpie de fusion, . . .
- ✓ Parce que l'enthalpie est une fonction d'état, la variation d'enthalpie entre les phases ① et ② est l'opposé de la variation d'enthalpie entre les phases ② et ① :

$$\Delta h_{12} = -\Delta h_{21}.$$

- ✓ **L'enthalpie de fusion et l'enthalpie de solidification sont opposées.**

L'enthalpie de changement de phase dépend de la température à laquelle se fait le changement de phase.

✚ Interprétation

- Nous savons que lors des transformations **isobares**, nous pouvons écrire : $\Delta H = Q_P$ lorsque seules les forces pressantes apportent de l'énergie par travail.

- En considérant lors de la transformation envisagée, le système ne reçoive de l'énergie uniquement par transfert thermique, alors nous avons :

$$\Delta H_{12} = m\ell_{12} = Q_p$$

L'enthalpie de changement de phase représente l'énergie à apporter au corps pur pour qu'il change de phase.

✧ Expérimentalement, nous savons qu'il faut « chauffer » pour faire bouillir de l'eau ou faire fondre un glaçon

Les enthalpies de changement de phase de fusion, de vaporisation et de sublimations sont positives.

$$\ell_{S \rightarrow l} > 0 \quad \ell_{l \rightarrow v} > 0 \quad \ell_{S \rightarrow v} > 0$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ vaut :

$$\ell_{vap}(100^\circ\text{C}) = 2.25.10^3 \text{ KJ.Kg}^{-1}$$

✧ Cette énergie à fournir est extrêmement importante. En effet, il faut autant d'énergie **E** = **2,25 MJ** pour vaporiser une masse $m = 1,0 \text{ kg}$ d'eau liquide que pour augmenter de $\Delta T = \mathbf{E/mc_t} = \mathbf{540 \text{ K}}$ la température de la même masse d'eau liquide.

✧ Cela signifie qu'être « brûlé » par de l'eau vapeur à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ est aussi physiologiquement grave que d'être brûlé par de l'eau liquide à $T = 640 \text{ }^\circ\text{C}$.

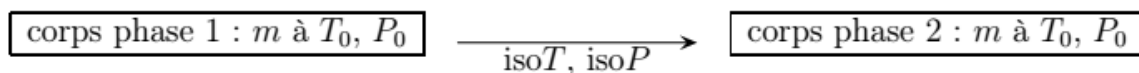
✧ Cette « réserve énergétique » au niveau des changements d'état a donné lieu à une autre dénomination des enthalpies de changement de phase.

Les enthalpies de changement de phase de fusion, vaporisation et sublimation sont aussi appelée *chaleur latente* de fusion, vaporisation et sublimation.

Le vocable « latent » fait référence au fait que l'énergie est bien contenue quelque part, prête à servir.

III.10.1 .3 – entropie de changement de phase

✧ Reprenons la transformation initiale.



✧ Comme le système est homogène en grandeurs intensives (la température et la pression) puisqu'il s'agit d'une transformation isotherme et isobare, nous pouvons utiliser l'identité thermodynamique :

$$dH = TdS + VdP \triangleq TdS \rightsquigarrow dS = \frac{dH}{T} \rightsquigarrow \Delta S = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{dH}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int dH = \frac{\Delta H}{T_0}$$

Lorsqu'un corps passe de la phase ① à la phase ② à température $T = T_0$ et pression $P = P_0$ constante, sa variation d'entropie massique vaut :

$$\Delta S_{12} = \frac{\ell_{12}(T_0)}{T_0}$$

où : $\ell_{12}(T_0)$ est l'enthalpie de changement de phase à la température T_0 du changement de phase.

✧ Étant donné les signes des enthalpies de changement de phase, nous avons :

→ pour une fusion : $\Delta S_{s \rightarrow \ell} > 0$

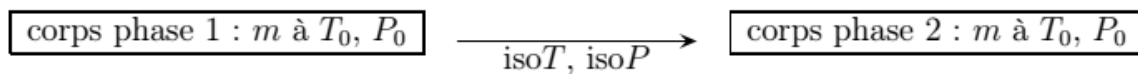
→ pour une solidification : $\Delta S_{\ell \rightarrow s} < 0$

→ pour une vaporisation : $\Delta S_{\ell \rightarrow v} > 0$

→ pour une liquéfaction : $\Delta S_{v \rightarrow \ell} < 0$

III.10.1 .4 – variation d'énergie interne

✧ Reprenons la transformation initiale.



✧ Par définition même de l'enthalpie, nous pouvons écrire :

$$U = H - PV \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

✧ Or, comme nous l'avons vu sur le premier principe, le produit PV est non négligeable uniquement pour la phase vapeur.

✧ Nous obtenons donc :

$$\Delta U_{\text{fusion}} = \Delta H_{\text{fusion}} \quad \text{et} \quad \Delta U_{\text{solidification}} = \Delta H_{\text{solidification}}$$

✧ Lorsqu'il y a une phase vapeur, cela donne, en considérant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait :

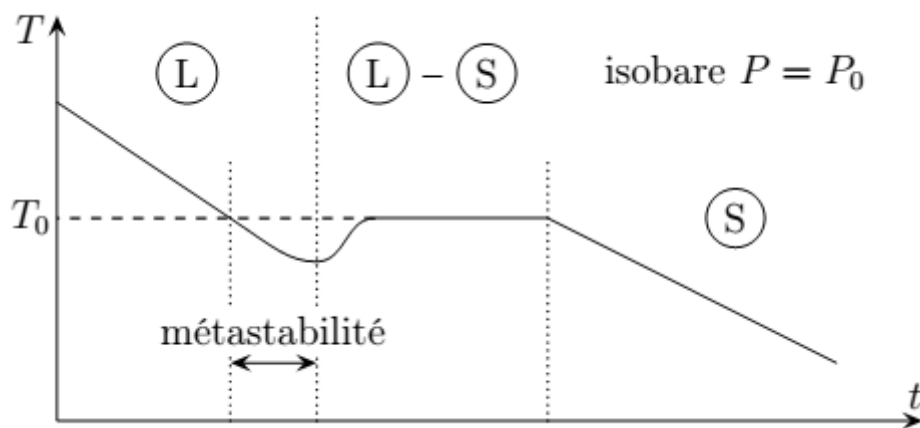
$$\Delta U_{\text{vaporisation}} = \Delta H_{\text{vaporisation}} - ((PV)_{\text{vap}} - (PV)_{\text{liq}}) = m_{\ell} \ell_{\text{vaporisation}} - nRT_0$$

Pour la variation d'énergie interne, il faut retrouver l'expression à chaque fois, contrairement aux variations d'enthalpie et d'entropie qui peuvent être données directement.

III.10.2 – Retard à la transition de phase

III.10.2.1 – résultats

✧ Lorsque le refroidissement est lent, en regardant de près l'évolution de la température, nous pouvons constater qu'elle ressemble plutôt à ce qui est représenté ci-dessous.



✧ Nous pouvons constater qu'il existe un domaine dans lequel du liquide *ne devrait* pas exister car il est à une température où seul le solide devrait être présent.

✧ Dans ces conditions, le liquide est dit *métastable*.

Une phase est dite *métastable* lorsqu'elle n'est pas thermodynamiquement la plus stable mais que des raisons cinétiques empêchent d'évoluer.

III.10.2.2 – interprétation

✧ Il est très coûteux énergétiquement parlant de **faire apparaître** une interface de type solide/liquide.

✧ Il est en revanche beaucoup plus facile au niveau énergétique de faire grossir un solide déjà existant.

✧ Il en est de même pour la vaporisation où la formation de la première bulle est énergétiquement défavorisée.

Un corps est dit *surfondu* lorsqu'il est en phase liquide métastable au lieu d'être en phase solide.

Un liquide est dit *surchauffé* lorsqu'il est en phase liquide métastable au lieu d'être en phase vapeur.

III.10.3 – Transformation avec un changement d'état

III.10.3.1 – méthode

✧ Comment calculer une variation de fonction d'état pour une transformation quelconque durant laquelle il y a un changement de phase ?

✧ Pour ce faire, nous allons utiliser systématiquement la même méthode :

→ nous allons utiliser le pouvoir des fonctions d'état et donc déterminer la variation des fonctions d'état non sur la transformation réelle mais sur une transformation fictive

→ chaque transformation fictive verra **soit** T ou P changer, **soit** un changement de phase se réaliser à T et P constant.

→ Le but étant que l'étape « changement de phase » se fasse à la température et pression de référence, celle pour laquelle nous disposerons de données numériques

IV. Les solutions

VI. Les solutions

Définitions

- Un mélange est une **phase homogène** constituée de plusieurs espèces n'entrant pas en réaction chimique (**Un mélange** est un système contenant au moins deux constituants (gaz, liquide ou solide)).
- Le mélange pourra être solide, liquide ou gazeux. Une partie importante de la thermodynamique des mélanges est l'étude des diagrammes binaires (ou diagrammes de phases).
- Le mélange est appelé **solution** lorsqu'une espèce est nettement majoritaire (le **solvant**); les autres espèces sont les **solutés**.
- L'étude de ces systèmes constitue la **thermodynamique des solutions**. En effet, dans la **thermodynamique des solutions**, on étudie les mélanges où un **soluté** est en très faible concentration dans un **solvant**.
- Un mélange de gaz donne toujours une phase.
- Un mélange de liquide peut donner une phase (miscible) ou plusieurs (non miscible).
- Un système constitué d'une phase est monophasé, de plusieurs il est polyphasé.
- Une solution est diluée lorsque les solutés sont en **très faibles concentrations**.
- Lorsqu'on dissout un solide dans un liquide, on effectue une dissolution. Le mélange obtenu est appelé une solution.
- La limite de solubilité d'un solide est la masse maximale qui peut être dissoute dans 1L d'eau. Si on dépasse cette limite, la solution est dite saturée et le solide ne se dissout plus.
- Les grandeurs extensives d'une solution idéale ou réelle sont calculées à partir des grandeurs extensives des constituants pris à l'état pur et de **grandeurs de mélange** qui traduisent la création d'entropie lors d'une opération de mélange.

On distingue deux grands types de mélanges :

Mélange hétérogène :

- Mélange dont on peut distinguer au moins deux constituants à l'œil nu.
- Un mélange est hétérogène s'il comporte au moins deux phases.
- On peut donc toujours distinguer au moins deux constituants d'un mélange hétérogène

Exemples :

- De l'eau et de l'huile.
- De l'eau et du sable.

- De l'eau et de la terre.
- De l'huile et du sel.
- Des bulles de dioxyde de carbone dans de l'eau.

Mélange homogène :

- Mélange dont on ne peut pas distinguer les constituants à l'œil nu.
- Un mélange est homogène s'il n'est constitué que d'une seule phase.
- On ne peut donc y distinguer qu'un seul constituant qui peut être un liquide, un solide ou un gaz.

Exemples :

- L'air est un mélange de dioxygène, de diazote, de vapeur d'eau et d'autres gaz à l'état de trace.
- L'eau minérale est un mélange d'eau et de minéraux dissous.
- Une eau pétillante est un mélange d'eau et de dioxyde de carbone dissous.
- Le jus de citron est un mélange d'eau, d'acide citrique, de vitamine C et d'autres espèces chimiques.

Les solutions**Solutions idéales**

Une solution est dite **solution idéale** si les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques. Autrement dit, les molécules des différentes espèces s'attirent ou se repoussent entre elles de la même façon que les molécules de chaque espèce à l'état pur s'attirent ou se repoussent entre elles.

Les solutions idéales peuvent être définies pour n'importe quelle phase (gaz, liquide ou solide).

On appelle solution idéale toute solution régie par la loi de Raoult.

Solutions réelles

Quand on mélange deux entités pures, A et B, on détruit tout ou partie des interactions originales présentes dans A pur et B pur pour former de nouvelles interactions.

VI. Introduction pour définir les grandeurs molaires partielles

Imaginons que l'on mélange n_1 moles d'un constituant A_1 et n_2 moles d'un constituant A_2 de façon à obtenir un système homogène. On s'intéresse ici aux grandeurs extensives caractérisant ce système.

Commençons par le cas le plus simple de la masse. La masse se conserve au cours du mélange. On peut donc considérer la masse du système comme la somme des masses des deux constituants purs, tels qu'ils étaient avant le mélange :

$$m = m_1 + m_2$$

Si M_1 et M_2 désignent les deux masses molaires des constituants, la masse m du système peut s'écrire :

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

La situation se complique pour la plupart des autres grandeurs extensives caractérisant le système.

Exemple:

- Imaginons une fiole contenant 152.95 g d'éthanol soit $n_1 = 3.325$ mol d'alcool de volume molaire $V_{1m} = 58.3016$ mL/mol.

Le volume d'alcool dans la fiole est $V_1 = n_1 V_{1m} = 193.85$ mL.

- Imaginons une seconde fiole contenant 120.15 g d'eau soit : $n_2 = 6.675$ mol d'eau de volume molaire $V_{1m} = 18.0524$ mL/mol.

Le volume d'eau dans la fiole est : $V_2 = n_2 V_{2m} = 120.50$ mL.

- La somme des deux volumes est : $V_1 + V_2 = 314.35$ mL.

- Mélangeons dans une grande fiole graduée les deux liquides :

Le volume du mélange vaut : $V_{\text{réel}} = 305.98$ mL $\neq V_1 + V_2 = 314.35$ mL.

Le mélange est entraîné une diminution de volume d'environ 2.7 %.

La situation se complique pour le volume caractérisant le système

Grandeur molaire

Soit un système thermodynamique constitué de n moles d'un même composé, on associe à une grandeur extensive X de ce système une grandeur molaire X_m définie par : $X_m = X/n$
 X_m : appelée grandeur molaire, c'est une variable ramenée à une mole de composé.

$$X = n \cdot X_m$$

Grandeurs molaires

- X peut être : V , U , H , etc...

On considère le système d'étude constitué par un mélange homogène de plusieurs constituants (gazeux, liquide, ou solution solide).

Sa composition est défini par exemple par le nombre de mole n_j de chaque constituant j (Avec j : Nombre de constituants dans le mélange).

Dans le cas général, les fonctions thermodynamiques Z (U, H, S, G, F) peuvent être exprimées en fonction de T, V, P et de n_j .

$$Z = f(T, P, n_1 + n_2 + \dots + n_j) \quad \text{si } Z = H, S, G$$

$$Z = f(T, V, n_1 + n_2 + \dots + n_j) \quad \text{si } Z = U, S, F$$

Considérons une fonction d'état extensive d'un système Z, constitué d'un mélange homogène des constituants 1.....j, en quantités n_1, \dots, n_j . La fonction d'état Z dépend aussi de la température T et la pression P. On a donc :

$$Z = f(T, P, n_1 + n_2 + \dots + n_j) \quad (\text{VI. 1})$$

A température, pression et quantité de matière variables, les grandeurs extensives obéissent à la relation suivante :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j \quad (\text{VI. 2})$$

j : Nombre de constituant dans le système (mélange)

Le dernier terme $\sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$ défini la variation de la fonction d'état en fonction de la composition.

VI.2.1. Définition et calcul des grandeurs molaires partielles

La grandeur molaire partielle \bar{Z}_j d'un constituant j dans un mélange représente la contribution du constituant j à la grandeur totale du mélange Z . Elle est définie par la dérivée partielle de Z par rapport au nombre de moles n_j à température, pression et composition constantes :

$$\bar{Z}_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

\bar{Z}_j : Correspondant à une mole de j dans le mélange.

L'équation (VI.2) devient alors :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (\text{VI.3})$$

A température et pression constantes, une grandeur d'état extensive Z est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière. La relation précédente donne:

$$dZ = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (\text{VI.4})$$

Or, à température et pression constantes, les grandeurs extensives Z (fonctions d'état, volume,...) obéissent à la relation d'**Euler** suivante :

$$Z(\lambda n_1, \lambda n_2 \dots \lambda n_j) = \lambda Z(n_1, n_2 \dots n_j)$$

Théorème d'Euler : En dérivant les deux membres l'équation (VI.5) par rapport à λ , on obtient, d'après le théorème d'Euler, l'expression de la grandeur d'état extensive totale Z en fonction des grandeurs molaires partielles.

$$\frac{dZ}{d\lambda} = \frac{\partial(\lambda Z)}{\partial \lambda} = Z = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \left(\frac{\partial \lambda n_j}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} n_j$$

Cette propriété d'**Euler** est valable quelle que soit la valeur de $\lambda \neq 0$,

Ainsi, pour $\lambda = 1$, on obtient :

$$Z = \sum_j n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{i \neq 1}} + \dots + n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (\text{VI.5})$$

Soit encore :

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j = n_1 \bar{Z}_1 + \dots + n_j \bar{Z}_j \quad (\text{VI.6})$$

Donc, à température et pression constantes, une grandeur d'état extensive est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière.

Les relations (VI.5) ou (VI.6) appellent deux remarques :

a) Les grandeurs molaires partielles \bar{Z}_j sont différentes des propriétés molaires du corps pur :

$$\bar{Z}_j \neq Z_j^* \quad \Rightarrow \quad Z_{T,P} \neq \sum_j n_j Z_j^* \quad (\text{VI.7})$$

Il est important de faire la différence entre la grandeur molaire Z_j^* du corps pur j et la grandeur molaire partielle \bar{Z}_j du corps j dans le mélange.

Z_j^* : est la grandeur molaire du constituant j pur (j seul).

\bar{Z}_j : Est la grandeur molaire partielle du constituant j dans le mélange.

b) Les grandeurs molaires des corps purs Z_j^* ne dépendent que de la température et de la pression, mais les grandeurs molaires partielles \bar{Z}_j dépendent aussi de la composition :

$$Z_j^* = Z_j^*(T, P) \quad \text{et} \quad \bar{Z}_j = \bar{Z}_j(T, P, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_j) \quad (\text{VI.8})$$

c) La grandeur extensive Z peut-être le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S , l'enthalpie de Gibbs G .

Exemple :

Applications aux volumes:

$$Z = V \quad \bar{Z}_j \neq \bar{V}_j$$

On détermine le volume V d'une solution obtenue en mélangeant V_1 d'eau (1) et V_2 d'éthanol (2) à 25 °C.

Dans ce cas, on peut avoir une contraction du volume total V du mélange: le volume V sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs. Cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes (voir modèle ci-dessous):

$$V \neq V_1 + V_2 = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

Avec,

$n_1 V_1^*$: Volume molaire de l'eau pure

$n_2 V_2^*$: Volume molaire de l'éthanol pur.

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée.

La loi d'additivité n'est possible que si l'on affecte à chaque constituant j le volume molaire partiel \bar{V}_j (de j dans le mélange) par définition par :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Avec

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

VI.3. Relation de Gibbs-Duhem

Revenons à l'expression d'une grandeur extensive quelconque Z dans un système fermé évoluant à température et pression constantes :

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j$$

D'où

$$dZ = \sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

Cette différentielle est aussi par définition

$$dZ = \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

En comparant avec les deux expressions précédentes:

$$\sum_j \bar{Z}_j dn_j = \sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

Nous obtenons donc la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\sum_j n_j d\bar{Z}_j = 0 \quad (\text{VI.9})$$

On obtient une relation semblable en termes de fractions molaires en divisant par le nombre total de moles :

$$\sum_j x_j d\bar{Z}_j = 0 \quad (\text{VI.10})$$

La relation de **Gibbs-Duhem** est particulièrement utile dans le cas du mélange binaire de deux composés 1 et 2. La variation de l'une des grandeurs molaires partielles est alors directement liée à l'évolution de la seconde.

Soit par exemple une augmentation du volume molaire partiel $d\bar{V}_1$. Elle s'accompagne d'une diminution du volume molaire partiel $d\bar{V}_2$ de la quantité :

$$d\bar{V}_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1$$

$$\int_{V_2^*}^{V_2} d\bar{V}_2 = -\int \frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1 = -\int_{x_2=1}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d\bar{V}_1$$

VI.4. Grandeur molaire apparente

La grandeur molaire apparente d'un soluté, notée ϕ_2 ou ϕ et associée à la grandeur Z en considérant que la mise en solution a affecté les propriétés du soluté mais pas celles du solvant (solution diluées)

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2 = n_1 Z_{m,1}^* + n_1 \phi_2$$

Pour une solution infiniment diluée, on écrit donc simultanément $\bar{Z}_1 \rightarrow Z_{m,1}^*$ pour le solvant et $\phi_2 \rightarrow Z_2^\infty = Z_2$

La notion de grandeur molaire apparente du soluté peut aussi être utilisée pour caractériser le comportement *d'une solution non diluée*, dans laquelle on a donc pour le solvant $\bar{Z}_1 \neq Z_{m,1}^*$. Dans ce cas, l'application de la définition d'une grandeur molaire partielle donne, pour le soluté :

$$\bar{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (8)$$

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2 = n_1 Z_1^* + n_1 \phi_2$$

$$\bar{Z}_1 = Z_{m,1}^* + \frac{n_2}{n_1} \phi_2 - \frac{n_2}{n_1} \bar{Z}_2$$

$$\bar{Z}_1 = Z_{m,1}^* + \frac{n_2}{n_1} \phi_2 - \frac{n_2}{n_1} \left(\phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \right)$$

$$\bar{Z}_1 = Z_{m,1}^* + \frac{n_2}{n_1} \phi_2 - \frac{n_2}{n_1} \phi_2 + \frac{n_2^2}{n_1} \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

$$\bar{Z}_1 = Z_{m,1}^* - \frac{n_2^2}{n_1} \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (9)$$

L'avantage de cette grandeur réside dans le caractère immédiat de son calcul à partir des données expérimentales et dans le fait qu'on utilise un seul paramètre pour caractériser le comportement d'une solution binaire au lieu de deux. L'équation (8) indique que la grandeur molaire apparente diffère de la grandeur molaire partielle, sauf à dilution infinie.

VI.5. Grandeur de mélange (ΔZ)

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

On a: $Z^* = n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*$ si l'additivité est vérifiée (cas idéal), mais en réalité, on observe:

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$$

Avec,

Z^* : la grandeur du mélange si l'additivité s'applique ;

Z : la grandeur réelle du mélange.

Définition : la grandeur de mélange est la différence entre la grandeur réelle du mélange et sa valeur, si l'additivité s'appliquait, d'où :

$$\begin{aligned} \Delta Z = Z - Z^* &= (n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2) - (n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*) = n_1 (\bar{Z}_1 - Z_1^*) + n_2 (\bar{Z}_2 - Z_2^*) \\ &= n_1 \Delta \bar{Z}_1 + n_2 \Delta \bar{Z}_2 \end{aligned}$$

Avec,

ΔZ : définit la grandeur de mélange.

$\Delta \bar{Z}_1$: la grandeur de constituant (1) pur

$\Delta \bar{Z}_2$: la grandeur de constituant (2) pur

VI.7. Grandeur molaire de mélange (Z_m)

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

Définition: une grandeur molaire de mélange, notée Z_m correspond à une mole du mélange:

$$n_1 + n_2 = 1 \text{ mole}$$

$$\text{On sait que : } Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$$

Donc, $Z \rightarrow (n_1 + n_2)$ moles de mélange.

Par définition : $Z_1 \rightarrow 1$ mole de mélange

$$\text{En conséquence, } Z_m = \frac{Z}{(n_1 + n_2)}$$

Z_m Peut donc être exprimée en fonction de \bar{Z}_1 et \bar{Z}_2 :

$$Z_m = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} \bar{Z}_1 + \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \bar{Z}_2 = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2$$

Avec, x_j est la fraction molaire du constituant j .

VI.6. Calcul des grandeurs molaires partielles \bar{Z}_j à partir de la grandeur molaire du mélange Z_m

$$\text{On sait que: } Z = (n_1 + n_2) Z_m$$

On a donc,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{n_1} = Z_m + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Or :

$$\bar{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right)_{n_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Comme :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right)_{n_1} = \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{x_1}{(n_1 + n_2)}$$

$$\bar{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{n_1} = Z_m - (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_2} \right)_{n_1} \frac{x_1}{(n_1 + n_2)}$$

Alors

$$\bar{Z}_2 = Z_m - x_1 \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right)_{n_1}$$

De même, on a :

$$\bar{Z}_2 = Z_m - x_1 \frac{\partial Z_m}{\partial x_1} = Z_m - x_1 \frac{\partial Z_m}{\partial x_1}$$

$$\bar{Z}_1 = Z_m - x_2 \frac{\partial Z_m}{\partial x_2} = Z_m - x_2 \frac{\partial Z_m}{\partial x_2}$$

VI.7. Equilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire :

Une solution liquide contenant deux corps purs A_1 et A_2 est en équilibre avec sa phase vapeur qui contient également A_1 et A_2 . On suppose la solution idéale.

Si on considère l'équilibre entre une phase liquide et vapeur parfaites.

Liquide idéal $\mu_{i,liq} = \mu_{i,liq}^0 + RT \ln X_{i,liq}$

Gaz parfait $\mu_{i,gaz} = \mu_{i,gaz}^0 + RT \ln P_{i,gaz}$

A l'équilibre : $\mu_{i,liq} = \mu_{i,gaz}$

$$\mu_{i,liq}^0 + RT \ln X_{i,liq} = \mu_{i,gaz}^0 + RT \ln P_{i,gaz}$$

$$\ln \left(\frac{P_i}{X_i} \right) = \frac{\mu_{i,liq}^0 - \mu_{i,gaz}^0}{RT} = \frac{-\Delta G_{vap}^0(T)}{RT}$$

Ou P_i c'est la pression de vapeur partielle de i au-dessus de la solution.

x_i fraction molaire de en phase liquide.

Si on prend un corps pur $\Rightarrow x_i = 1$

$$\ln\left(\frac{P_i}{x_i}\right) = \frac{-\Delta G_{vap}^0(T)}{RT}$$

Donc

$$\ln(P_i^*) = \frac{-\Delta G_{vap}^0(T)}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P_i}{x_i}\right) = \ln(P_i^*)$$

$$\frac{P_i}{x_i} = P_i^* \quad \text{loi de Raoult}$$

Cette loi établit la relation entre la pression partielle d'un composé **i** avec sa fraction molaire dans la phase liquide **i**.

VI.7.1 Equilibre de phase entre deux solutions idéales : Vapeur en équilibre avec une solution binaire parfaite (1 et 2) :

On va essayer d'établir le diagramme

Diagramme : liquide parfait (1et 2) avec la vapeur parfait

Les différents paramètres sont : la température, la pression et la composition (La composition du liquide 1 c'est x_1 , la composition du liquide 2 c'est x_2 , la composition du vapeur 1 c'est y_1 , la composition du vapeur 2 c'est y_2).

Si en trace les courbes $P = f(x)$ et $P = f(y)$ et $T = C^{te}$ on obtient un diagramme isotherme.

Si en trace les courbes $T = f(x)$ et $T = f(y)$ et $P = C^{te}$ on obtient un diagramme isobare.

Dans la phase liquide en trace $P = f(x_1, x_2)$ on obtient une courbe d'ébullition.

Dans la phase vapeur en trace $P = f(y_1, y_2)$ on obtient une courbe de rosée.

Diagramme binaire isotherme :

Pour un mélange binaire 1 et 2 on a la loi de Raoult

$$P_1 = x_1 P_1^*$$

$$P_2 = x_2 P_2^*$$

La pression totale des vapeurs des mélanges est :

$$P = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \text{ et } x_1 + x_2 = 1$$

$$\Rightarrow P = (1 - x_2) P_1^* + x_2 P_2^*$$

donc $P = P_1^* + x_2 (P_2^* - P_1^*)$ c'est la courbe d'ébullition

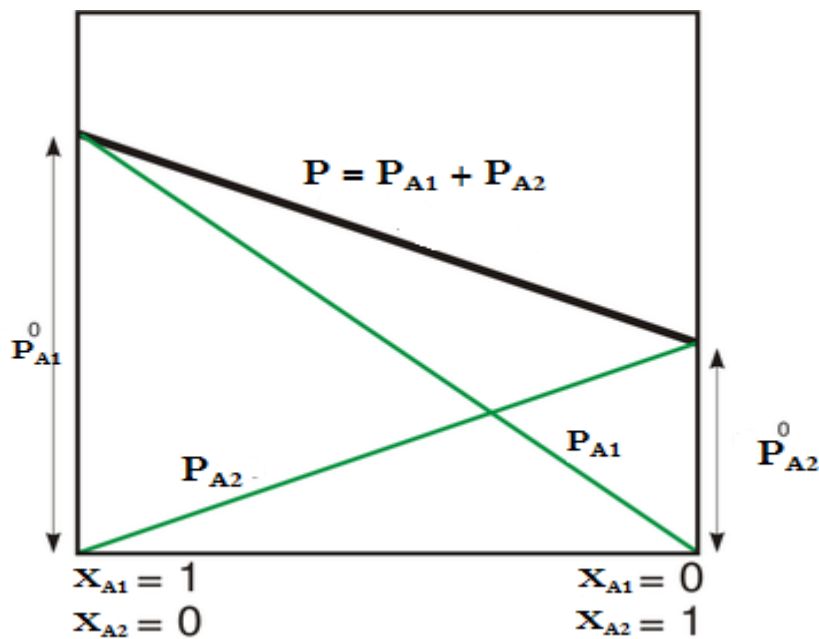


Figure IV.1 : Loi de Raoult

Diagramme binaire isochore :

On a
$$y_1 = \frac{P_1}{P} = x_1 \frac{P_1^*}{P}$$

$$P = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \text{ et } x_1 + x_2 = 1$$

$$\frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} = x_1$$

On reportant ceci dans y_1 on obtient :

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^*}{P} \frac{(P - P_2^*)}{(P_1^* - P_2^*)}$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = x_2 \frac{P_2^*}{P}$$

$$P = x_1 P_1^* + x_2 P_2^*$$

$$\frac{P - P_1^*}{P_2^* - P_1^*} = x_2$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^*}{P} \frac{(P - P_1^*)}{(P_2^* - P_1^*)}$$

La représentation de y_1 et y_2 est un arc d'hyperbole joignant les points P_1 et P_2 et croissant quand on se déplace vers le corps le plus volatil on obtient la courbe de rosée.

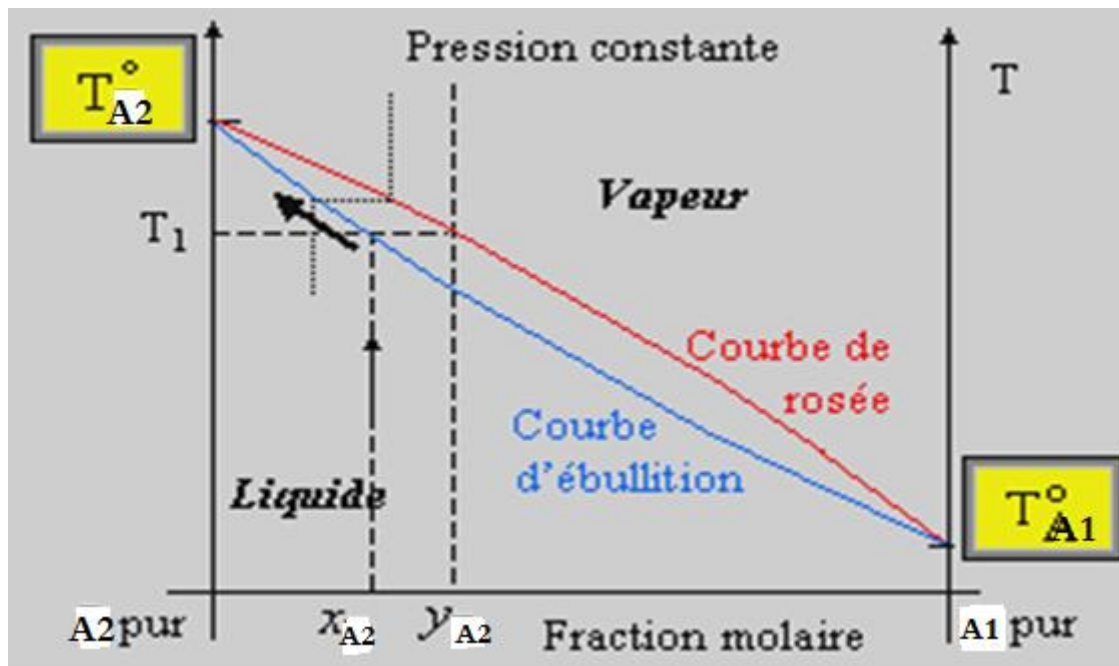


Figure IV.2 : Equilibre liquide-vapeur

VI.8. Equilibre solide-liquide d'un mélange binaire :

La courbe d'ébullition est remplacée par le **solidus** et la courbe de rosée par le **liquidus**. On distingue deux types :

- **A₁ et A₂ sont totalement miscibles** : à l'état solide le diagramme d'équilibre à la même allure que celui de l'équilibre isobare liquide-vapeur.

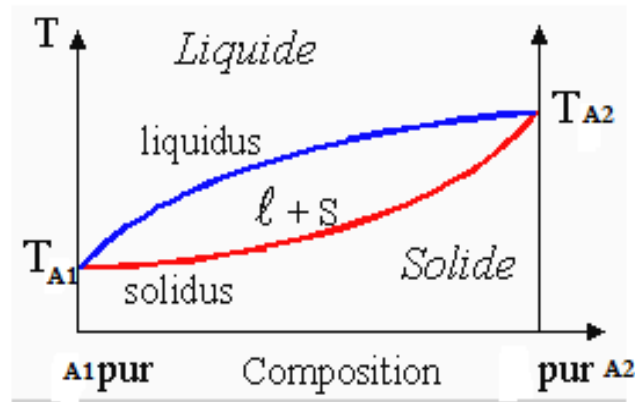


Figure IV.3 : Equilibre Solide-liquide mélange miscible.

- **A₁ et A₂ sont totalement immiscibles** : à l'état solide le diagramme d'équilibre délimite 4 régions :

La phase liquide ; le solide A₁ et A₂ coexistant en **E** (point d'eutectique) en ce point **E** le liquide est en équilibre avec un solide de même composition, et dont la structure microscopique s'explique par le fait que A₁ cristallise dans une zone en rejetant A₂ qui cristallise dans une zone voisine, etc. soit une cristallisation alternée. Pour une composition différente, les cristaux de **E** sont plus ou moins dilués dans des cristaux de A₁ pur ou de A₂ pur.

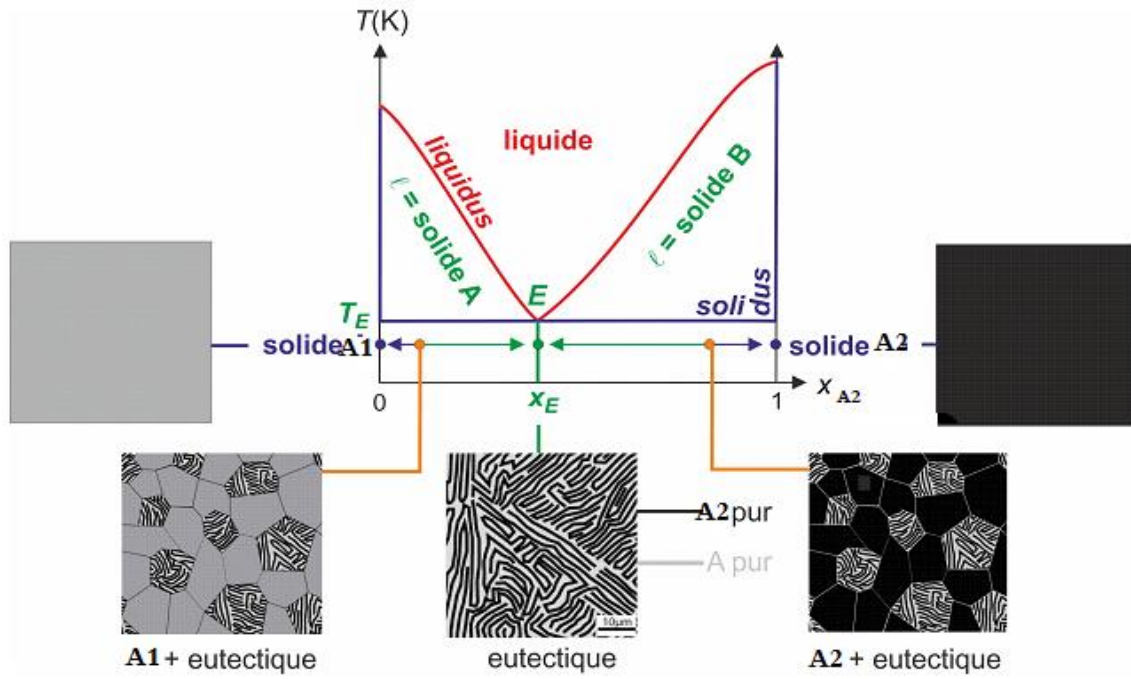


Figure IV.4 : Equilibre Solide-liquide mélange immiscible.

V. Vitesse des réactions

V. Vitesse des réactions

V. 1. Les types des réactions

a)- Réactions rapides.

- Une réaction chimique est rapide si sa durée est inférieure à la seconde.
- On ne peut pas observer l'évolution de la réaction à l'œil, elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact.

Exemple le cas de quelques réactions d'oxydo-réduction et des réactions acido-basiques.

b)- Réactions lentes.

- Une réaction est lente si sa durée est de l'ordre de quelques secondes à plusieurs minutes.
- On peut observer l'évolution de la réaction.

Exemple : les réactions d'estérification

V. 2. Définitions de temps:

-Temps zéro t_0 (temps initial): C'est le moment du départ d'une réaction chimique.

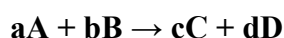
-Temps de demi-réaction $t_{1/2}$: C'est le temps nécessaire pour que la moitié d'une réaction soit complétée.

-Temps infini t_∞ : En générale la détermination de ce temps est théorique, on considère que la réaction a atteint un temps infini lorsque 99,9 % des réactifs auront été transformés.

V. 3. Définitions des vitesses

V. 3.1 Vitesse : En générale c'est la variation d'une grandeur en fonction du temps.

V. 3.3 Vitesse d'une réaction chimique V_r : est exprimée par le rapport entre la variation de la concentration et le temps. Soit la réaction chimique suivante :



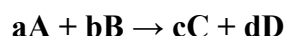
Où **A** et **B** sont les réactifs et **C** et **D** sont les produits.

Et **a**, **b**, **c** et **d** sont les coefficients stœchiométrique. La vitesse de cette réaction s'écrit comme suit :

$$v_r = - \frac{A_{t_1} - A_{t_2}}{t_1 - t_2} = \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

Avec A_{t_2} et A_{t_1} représentent les concentrations du réactif A à l'instant t_2 et t_1 respectivement.

V.3.4 Vitesse de formation et de disparition : on considère une réaction :



La présentation graphique de la variation des concentrations du réactifs A celle du produit C durant la réaction chimique est suit

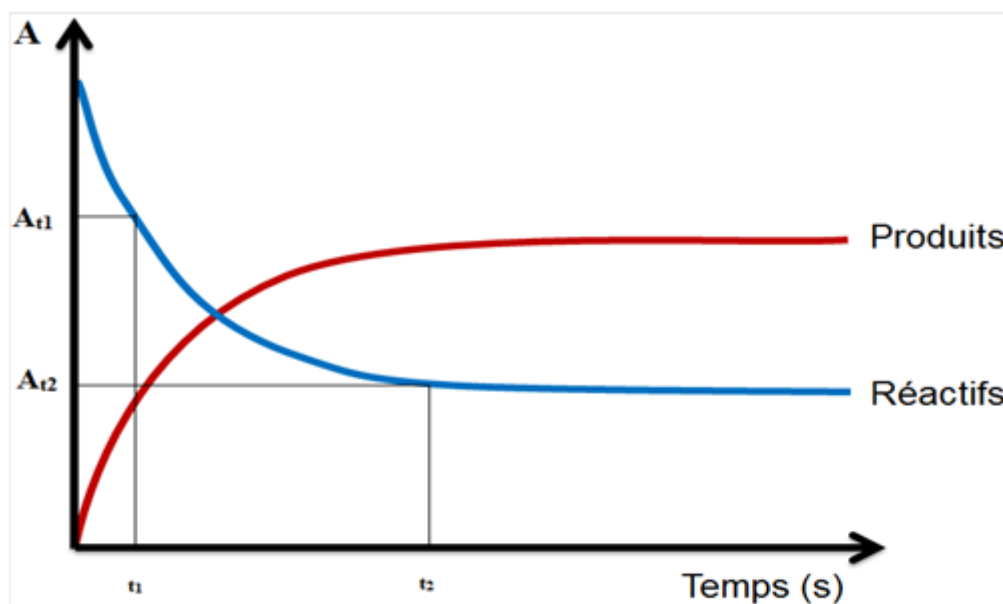


Figure 1. Vitesse de formation et de disparition

v_{fc} : vitesse de formation du produit C

$$v_{fc} = \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

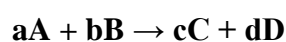
v_{dA} : vitesse de disparition du réactif A

$$v_{dA} = -\frac{\Delta A}{\Delta t}$$

V.3.4 Vitesse globale

L'expression de la vitesse globale de réaction est la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stœchiométrique dans l'équation chimique équilibrée.

Considérons la forme générale de toute réaction chimique:



L'expression de la vitesse générale de réaction est définie par :

$$V_r = -\frac{1\Delta A}{\Delta t} = -\frac{1\Delta B}{\Delta t} = \frac{1\Delta C}{\Delta t} = \frac{1\Delta D}{\Delta t}$$

V. 3.5 Vitesse de réaction moyenne et instantanée

Il existe deux types de vitesses de réaction. L'une est appelée vitesse moyenne de réaction, tandis que l'autre est appelée vitesse instantanée de réaction, désignée soit par:

La **vitesse moyenne de réaction**, comme son nom l'indique, est une vitesse moyenne, obtenue en prenant le changement de concentration sur une période de temps, *par exemple*: $-0,5M / 10minutes$. Il s'agit d'une approximation de la vitesse de réaction dans l'intervalle; cela ne signifie pas nécessairement que la réaction a cette vitesse spécifique tout au long de l'intervalle de temps ou même à tout instant pendant ce temps.

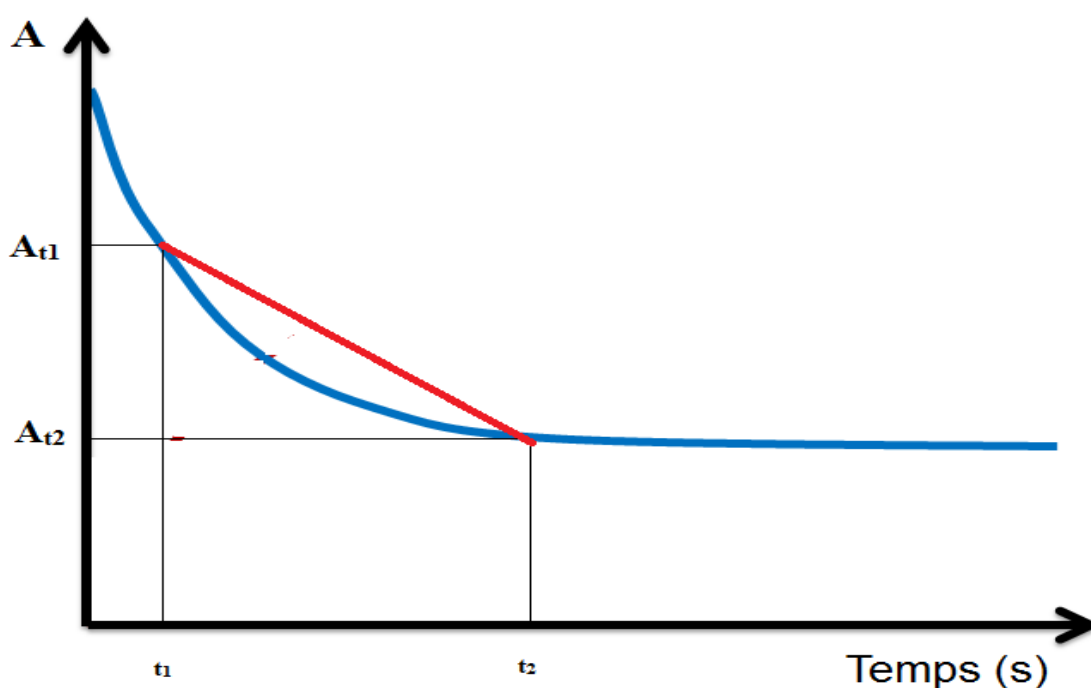


Figure 2. Vitesse de réaction moyenne et instantanée

La vitesse instantanée de réaction : est définie comme le changement de concentration d'un intervalle de temps infiniment petit, exprimé par l'expression limite ou dérivée. En d'autres termes, il s'agit de la vitesse à laquelle une réaction se déroule à un moment donné.

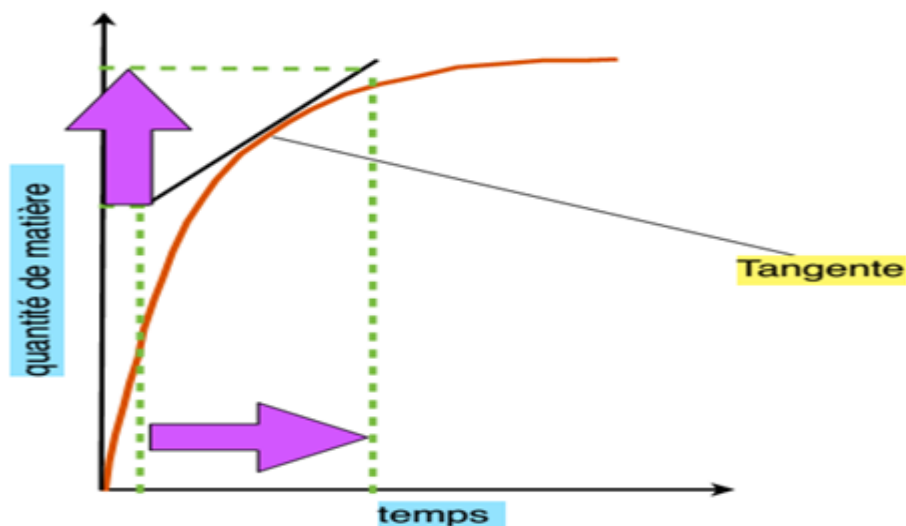


Figure 3. La vitesse instantanée de réaction

V. 4. Avancement de la réaction (la conversion) ξ :

L'avancement de la réaction est défini selon la relation ci-dessous. Il est représenté par la lettre grecque ξ . Son unité est la mole (mol).

$$\xi = \frac{n_{0(A)} - n_{(A)}}{a} = \frac{n_{0(B)} - n_{(B)}}{b}$$

Il peut s'écrire sous une forme différentielle :

$$d\xi = \frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} \dots \dots \dots \text{etc}$$

$n_{0(i)}$: est la quantité initiale de l'espèce i ;

$n_{(i)}$: étant sa quantité dans l'état d'avancement considéré

a, b, c, d : les coefficients stœchiométriques.

V. 5. Taux de conversion Le taux de conversion X permet de mesurer la qualité de la transformation chimique. Il définit la fraction d'un réactif qui a été transformé (consommé).

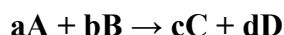
$$X_A = \frac{n_{0(A)} - n_{(A)}}{n_{0(A)}}$$

$n_{0(A)}$ Nombre de moles initial de l'espèce A.

$n_{(A)}$ Nombre de moles de A à l'instant t.

V. 6. Loi de vitesse, l'ordre d'une réaction et constante de vitesse pour une réaction chimique :

Soit la réaction :



Et supposons qu'**expérimentalement** on ait trouvé que la vitesse de la réaction pouvait se mettre sous la forme :

$$v = -\frac{1d[A]}{adt} = -\frac{1d[B]}{bdt} = \frac{1d[C]}{cdt} = \frac{1d[D]}{ddt} = k[A]^\alpha[B]^\beta$$

Ou:

k : est appelée **constante de vitesse**.

α : est l'**ordre partiel** par rapport à A

β : est l'**ordre partiel** par rapport à B

La somme des ordres partiels (**$\alpha + \beta$**) donne l'ordre globale de la réaction **$n = \alpha + \beta$**

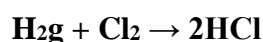
Les ordres partiels de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique.

L'ordre d'une réaction chimique est généralement une valeur entier positif (0, 1, 2, 3...), ou fractionnaire (1/2, 1/3, 3/4, ...) ou extrêmement compliqué (sans ordre).

V.6.1 Loi de Van't Hoff

Une réaction suit la loi de **Van't Hoff** lorsque l'ordre partiel de chacun des réactifs est égal à son nombre stœchiométrique

Exemple 1 :

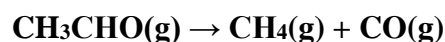


La vitesse expérimentale de cette réaction est : $v = k[H_2][Cl_2]$

On dit que cette réaction obéit à la loi de **van't Hoff** car les ordres partiels sont identiques aux coefficients stœchiométriques. L'ordre partiel par rapport à H_2 est égal à 1 L'ordre partiel par rapport à Cl_2 est égal à 1 L'ordre global de la réaction est égal à la somme des deux ordres

partiels est 2.

Exemple2:



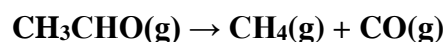
La vitesse expérimentale de cette réaction est: $v = k.[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

La réaction ne suit pas la loi de **van't Hoff** car les ordres partiels sont différents aux coefficients stœchiométriques. Le coefficient stœchiométrique de CH_3CHO est égal à 1 et l'ordre partiel par rapport à CH_3CHO égal à 3/2 et l'ordre global est égal à 3/2.

V. 6.2. Ordre et moléularité

Moléularité : c'est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire. C.-à-d. le nombre d'entités (atomes, molécules, ions...) qui participent à une réaction élémentaire. Pour simplifier la moléularité représente le nombre de particules réelles qui participe à l'acte chimique.

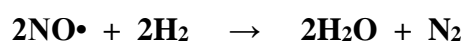
Une réaction impliquant une seule entité moléculaire est dite **unimoléculaire**.



Une réaction impliquant deux entités moléculaires est dite **bi-moléculaire**.



Cette réaction,

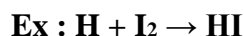


Si elle était élémentaire impliquerait que quatre molécules (les réactifs) se rencontrent en même temps pour donner lieu à une réaction

V. 7. Réactions élémentaires et réactions complexes.

II. 7.1 Les réactions élémentaires

Des réactions sont élémentaires lorsqu'elles s'effectuent sans étapes intermédiaires.



Règle de VAN'T HOFF

Si les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux à leurs coefficients stœchiométriques on dit une réaction élémentaire, ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait

en plusieurs étapes.

Soit la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La vitesse de cette réaction est donnée par $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$

Si $a = \alpha$ et $b = \beta$ on dit que cette réaction est élémentaire, mais l'inverse n'est pas toujours vérifiée.

V. 7.2 Les réactions complexes : Une réaction complexe est composée d'une succession de réactions élémentaires.

Esemple :



V. 7.3. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction

On appelle facteurs cinétiques les différents paramètres qui agissent sur la vitesse d'une réaction. Parmi les facteurs cinétiques les plus importants on trouve **la nature du solvant, la concentration, la présence de sels ou de catalyseurs** dans le milieu, ou l'éclairement et **la température**.

Presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température. L'équation **d'Arrhenius** permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.

$$k = A. \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A : un facteur pré-exponentiel;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) ;

T : température absolue (en K) et

E_a: énergie d'activation en kJ/mol.

V.7.3.1.L'énergie d'activation est l'énergie qui doit être apportée au système chimique pour que la réaction ait lieu. Elle est supérieure ou égale à 0 et indépendante de la température.

Loi d'Arrhénius

$$\boxed{\text{Ln}k = \text{Ln}A_0 - \frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{Ln}k_1 = \text{Ln}A_0 - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\text{Ln}k_2 = \text{Ln}A_0 - \frac{E_a}{RT_2}$$

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

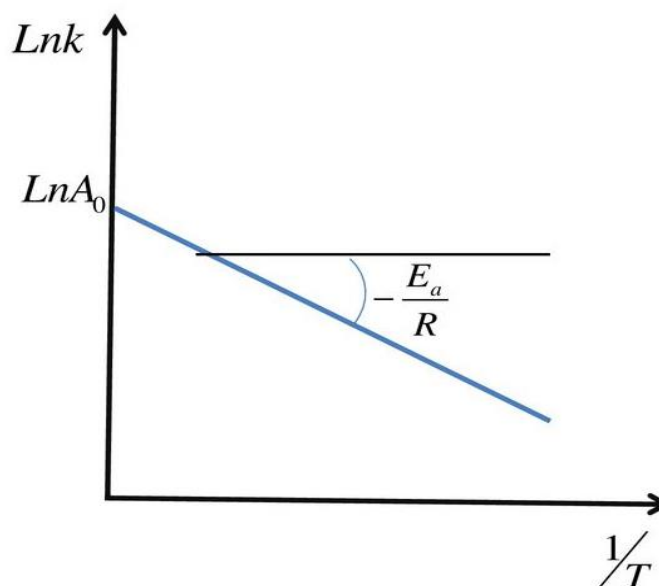


Figure 4. Loi d'Arrhenius

V. 7.3.2 Interprétation des paramètres : Energie d'activation

Coordonnée de réaction : coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente la progression de la réaction associée à la variation des distances interatomiques

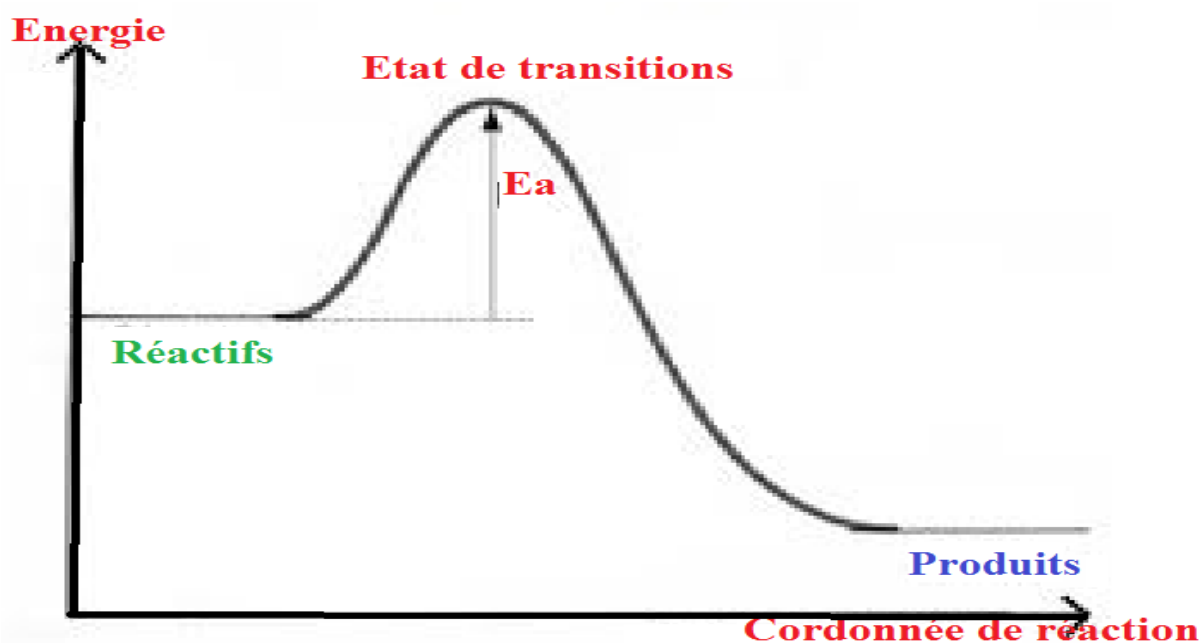
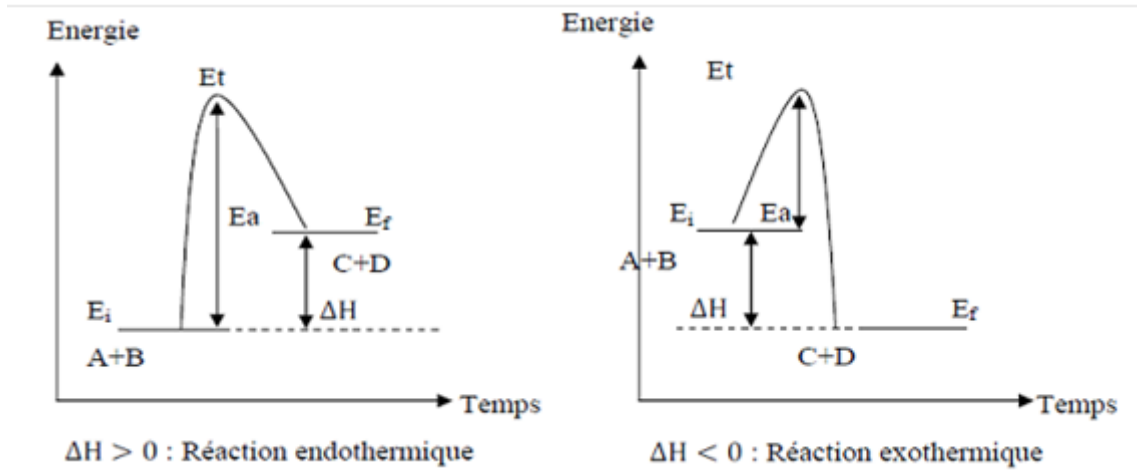


Figure 5. Interprétation des paramètres

Le profil énergétique d'une réaction exothermique est différent à celui d'une réaction endothermique.

**Figure 6.** Profil énergétique pour une réaction exothermique et une réaction endothermique.

Pour les valeurs E_a très importante la réaction est dite difficile.

Pour les valeurs E_a petite la réaction est dite facile.

Pour les réactions spontanées E_a très faible.

VI. Réactions d'ordre simple

VI. Réactions d'ordre simple

VI.1- Détermination de l'ordre d'une réaction

Différentes méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesses quand elles existent ont été mises au point. Le choix de la méthode expérimentale dépend de deux choses :

- ✚ **L'exploitation des résultats expérimentaux** : méthode différentielle, méthode d'intégration, méthode des temps de demi-réaction.
- ✚ **Les conditions initiales utilisées** : conditions stoechiométriques (détermination de l'ordre global) ou méthode de dégénérescence de l'ordre (un réactif en large défaut par rapport aux autres : détermination de l'ordre partiel de ce réactif).

Comme on le verra chaque méthode d'exploitation peut être combinée à l'une ou l'autre des conditions initiales.

VI.1.1 Méthode différentielle.

Soit la réaction :



On travaille avec des conditions initiales stœchiométriques (détermination de l'ordre global). L'écriture du bilan en moles permet de montrer, qu'à chaque instant, les conditions sont stœchiométriques :

	A	2B	⇌	C
à t=0	c ₀	2c ₀		0
à t	c ₀ -x	2(c ₀ -x)		x

Donc à chaque instant $[B] = 2[A]$ (les conditions sont stœchiométriques) $\frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b} \Rightarrow \frac{[A]}{1} = \frac{[B]}{2}$

On suppose qu'il a été mesuré expérimentalement $[A]$ à différents instants. La courbe tracée nous permet donc d'obtenir la vitesse de la réaction pour différentes valeurs de t par tracé des tangentes.

Hypothèse : la réaction admet un ordre et donc la vitesse s'écrit

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

On a alors d'après les conditions initiales :

$$v = k \cdot 2^\beta \cdot [A]^{\alpha+\beta}$$

Afin d'obtenir une relation affine, on applique \ln à cette équation :

$$\ln v = (\alpha+\beta) \cdot \ln[A] + \beta \ln 2 + \ln k$$

On trace $[A]=f(t)$ et par tracé des tangentes en différents points de cette courbe, on obtient des couples de valeur $(v, [A])$ pour différents temps. On trace alors $\ln v = f(\ln [A])$.

* **Si on obtient une droite** alors cette réaction admet un ordre et l'ordre global de cette réaction est la pente de la droite tracée. L'ordonnée à l'origine donne une relation entre β et k .

Si une deuxième expérience permet d'obtenir α ou β alors la loi cinétique sera complètement déterminée.

* **Si on n'obtient pas une droite** alors cette réaction n'admet pas d'ordre.

VI.1.2. Méthode d'intégration.

Pour cette méthode, il vaut mieux avoir une idée à priori de la valeur de l'ordre (déterminé au préalable par une méthode différentielle par exemple) sinon on risque de chercher longtemps. Dans cette méthode on suppose une valeur précise de l'ordre de la réaction puis on regarde si l'hypothèse est vérifiée après calcul.

En général on commence par essayer 1, 2, 0 puis éventuellement des ordres demi-entiers.

On fait une hypothèse sur la valeur de α (0, 1 ou 2), on intègre l'équation différentielle obtenue :

$$\frac{-1d[A]}{a \cdot dt} = k[A]^\alpha$$

Puis on cherche la représentation de $f([A])$ en fonction du temps qui est linéaire.

Les conditions initiales de l'étude cinétique sont stœchiométriques, donc à chaque instant les concentrations en **A** et **B** sont égales.

Cas de l'ordre 1.

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad \text{avec } \alpha + \beta = 1.$$

Les conditions stœchiométriques impliquent alors : $v = k[A]$

Il faut donc intégrer l'équation différentielle :

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

Équation à variables séparables

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

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

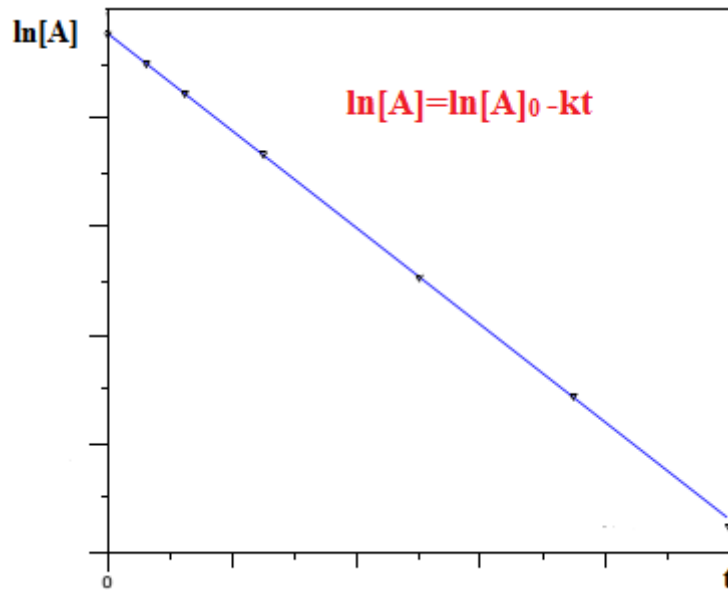
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

On trace $\ln[A] = f(t)$:

* **Si on obtient une droite**, la réaction admet un ordre **1** par rapport à **A** et la pente de la droite est l'opposé de **k**.

* **Si on n'obtient pas de droite**, la réaction n'admet pas d'ordre **1**.



Cas de l'ordre 2.

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k [A]^2$.

Il faut donc intégrer l'équation différentielle à variables séparables

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

Équation à variables séparables

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

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

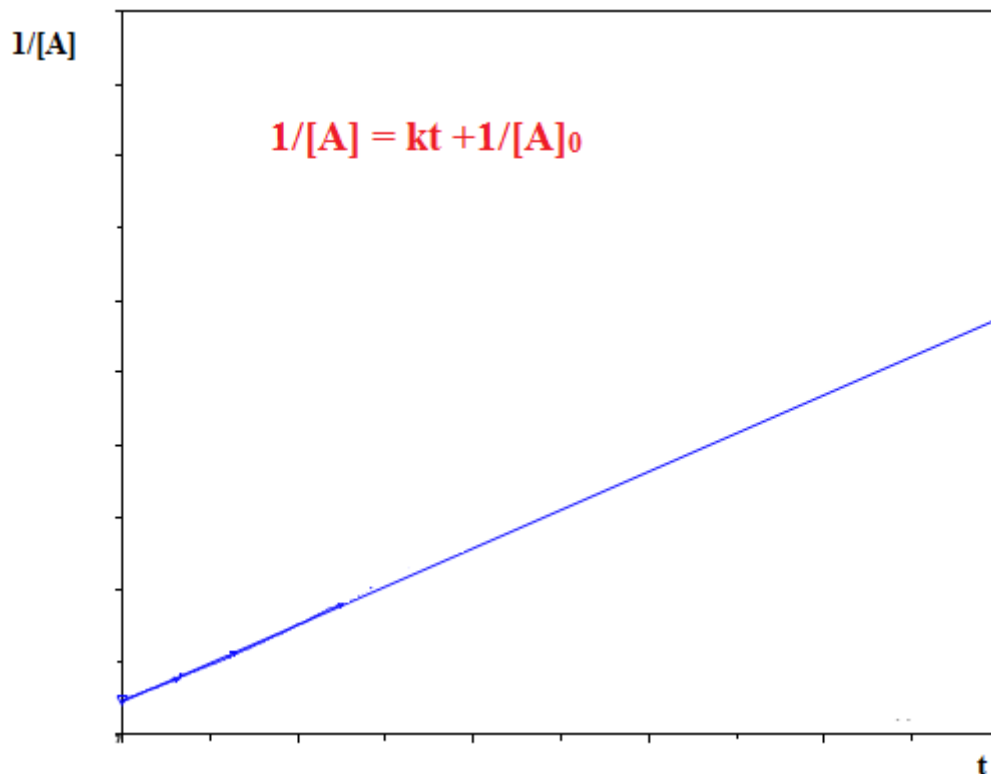
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

On trace $1/[A] = f(t)$:

* **Si on obtient une droite**, la réaction admet un ordre 2 par rapport à A et la pente de la

droite est k .

* Si on n'obtient pas de droite, la réaction n'admet pas d'ordre 2.



Cas de l'ordre 0.

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k$.

Il faut donc intégrer l'équation différentielle :

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

$$-d[A] = kdt$$

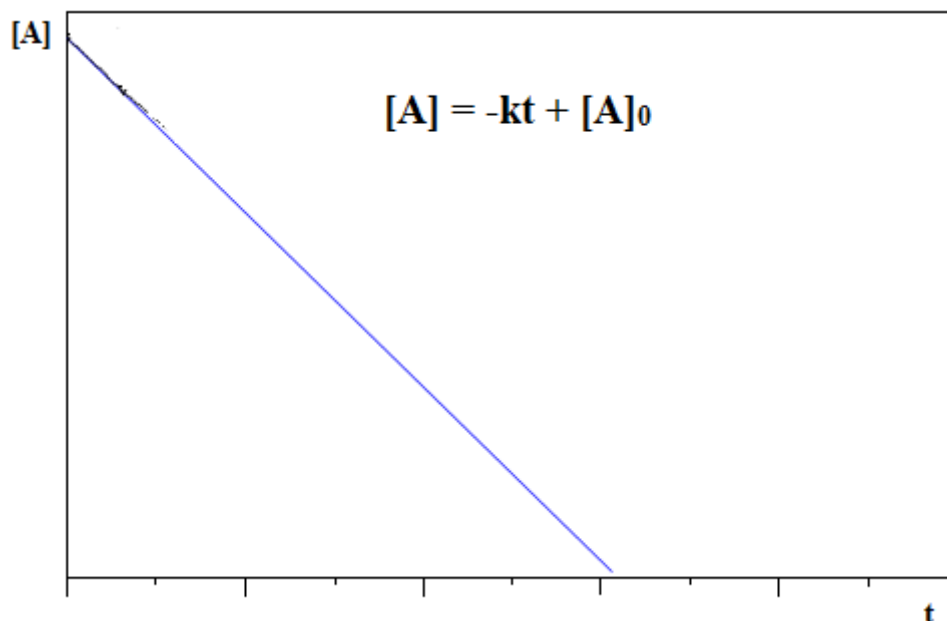
$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] = k \int_0^t dt$$

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

On trace $[A] = f(t)$:

* Si on obtient une droite, la réaction admet un ordre 0 par rapport à A et la pente de la droite est $-k$.

* Si on n'obtient pas de droite, la réaction n'admet pas d'ordre 0.



Remarque : on peut procéder ainsi pour n'importe quel ordre n différent de 1. La relation linéaire est alors :

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

Le fait de ne pas avoir formulé la bonne hypothèse n'implique pas que la réaction n'admet pas d'ordre mais seulement que la valeur d'ordre choisie n'est pas la bonne. Cette méthode ne permet donc pas de montrer qu'une réaction n'admet pas d'ordre.

VI.1.3 Méthode des temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif initial est consommé.

Cette méthode ne nécessite pas forcément d'avoir une idée à priori de l'ordre, puisqu'il y a au maximum deux hypothèses à faire, l'ordre 1 et l'ordre différent de 1.

Cas de l'ordre 1 : $A \rightarrow B$

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit $v = k[A]$.

On a démontré précédemment que la résolution de

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A] \text{ donne : } \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Pour le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ on a donc : $[A] = [A]_0/2$.

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

On étudie donc $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A.

* **Si ce temps ne varie pas** alors la réaction admet un ordre 1 et on déduit k en divisant $\ln 2$ par le temps de demi réaction.

* **Si ce temps dépend de la concentration initiale en A** alors la réaction n'est pas d'ordre 1.

Remarque : si les données montrent une variation du temps de demi-réaction avec la concentration initiale, alors ce n'est pas la peine de perdre du temps à faire l'hypothèse d'ordre 1.

Cas de l'ordre $n \neq 1$: $2A \rightarrow B$

Hypothèse : La loi de vitesse s'écrit : $v = k[A]^n$ avec $n \neq 1$

On peut démontrer que la résolution de $\frac{-d[A]}{2dt} = k[A]^n$ donne

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = 2(n-1)kt + \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Pour le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ on a donc : $[A] = [A]_0/2$.

$$\text{Soit : } \frac{2^{n-1}-1}{[A]_0^{n-1}} = 2(n-1)kt_{1/2}$$

Soit on se doute de la valeur de n et on trace $t_{1/2} = f(1/[A]_0^{n-1})$

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre n et on déduit k à l'aide de la pente de cette droite.

* **Si on n'obtient pas de droite** alors la réaction n'est pas d'ordre n.

Soit on n'a aucune idée de la valeur de n. On peut alors écrire :

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = (1-n)\ln[A]_0 + \ln \frac{2^{n-1}-1}{n-1} - \ln 2k$$

On trace alors $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{\ln[A]_0}\right)$

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre n , la pente de la droite est $(1-n)$ et on déduit k à l'aide de l'ordonnée à l'origine de cette droite.

* **Si on n'obtient pas de droite** alors la réaction n'admet pas d'ordre différent de 1.

VI.1.4 Méthode d'isolement ou de dégénérescence de l'ordre.

Cette méthode est aussi appelée méthode d'Ostwald.

Plus qu'une méthode c'est un type de conditions initiales, permet de déterminer les ordres partiels en la combinant avec les trois méthodes précédentes. On s'arrange dans cette méthode pour réaliser une expérience au cours de laquelle une seule des concentrations intervenant dans la loi de vitesse a une variation non négligeable. On met tous les réactifs en excès sauf un. Soit une réaction quelconque :

Soit une réaction quelconque : $a \mathbf{A} + b \mathbf{B} + c \mathbf{C} \rightarrow \dots\dots\dots$

Hypothèse : cette réaction admet un ordre et sa vitesse s'écrit donc $\mathbf{v} = \mathbf{k}[\mathbf{A}]^\alpha[\mathbf{B}]^\beta[\mathbf{C}]^\gamma$

On travaille dans des conditions expérimentales pour lesquelles **B** et **C** sont en gros excès par rapport à **A**. On négligera donc les variations des concentrations de B et C au cours de l'expérience. En effet :

$$[\mathbf{B}] = [\mathbf{B}]_0 - \frac{\beta}{\alpha}([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{A}]) \approx [\mathbf{B}]_0$$

$$[\mathbf{C}] = [\mathbf{C}]_0 - \frac{\gamma}{\alpha}([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{A}]) \approx [\mathbf{C}]_0$$

La loi de vitesse hypothétique s'écrit donc maintenant :

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

Où \mathbf{k}' est une constante apparente

On applique alors une des méthodes précédentes (différentielles, d'intégration, des temps de demi-réaction) à ces conditions expérimentales initiales et on détermine ainsi si c'est possible \mathbf{a} et \mathbf{k}' .

On pourra ensuite appliquer cette méthode pour déterminer \mathbf{b} et \mathbf{k}'' , puis \mathbf{c} et \mathbf{k}''' , le principe étant toujours le même.

VI. 1.5 Méthode des vitesses initiales.

Ceci est une méthode utilisable pour des réactions pas trop rapides.

Cette méthode permet d'obtenir les ordres partiels initiaux directement. Ces ordres partiels peuvent être différents des ordres courants mais cela donne déjà une bonne idée.

Hypothèse : La réaction $A + B \rightarrow C + D$ admet un ordre initial. On peut donc écrire :

$$v_0 = k_0 [A]_0^{\alpha_0} \cdot [B]_0^{\beta_0}$$

$$\ln v_0 = \ln k_0 + \alpha_0 \ln [A]_0 + \beta_0 \ln [B]_0$$

Expérimentalement on mesure v_0 pour différentes valeurs de la concentration initiale en A celle de B étant fixe, puis pour différentes valeurs de la concentration initiale en B celle de A étant fixe.

On trace $\ln v_0 = f(\ln [A]_0)$ pour la première série de mesures :

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre initial par rapport à A, cet ordre étant la pente de la droite tracée. L'ordonnée à l'origine donne une relation entre l'ordre initial de B et la constante cinétique.

* Si on n'obtient pas de droite alors la réaction n'admet pas d'ordre initial par rapport à A.

On trace $\ln v_0 = f(\ln [B]_0)$ pour la première série de mesures :

* **Si on obtient une droite** alors la réaction admet un ordre initial par rapport à B, cet ordre étant la pente de la droite tracée. L'ordonnée à l'origine donne une relation entre l'ordre initial de A et la constante cinétique.

* Si on n'obtient pas de droite alors la réaction n'admet pas d'ordre initial par rapport à B.

Les deux ordonnées à l'origine permettent d'obtenir alors la constante cinétique. La plupart des réactions admettent un ordre initial, et parmi celles-ci les plus complexes n'admettent pas d'ordre courant.

VII. Réactions complexes

VII. Réactions complexes

VII.1 Introduction

La réalisation des réactions composées passe par des mécanismes réactionnels ou les réactions élémentaires se combinent de manières différentes. Dans ce cadre on distingue les types suivant :

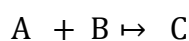
- Les réactions réversibles (équilibré ou opposé) : c'est une réaction présentée par deux flèches dans les deux sens. $A \rightleftharpoons B$

- Les réactions parallèles : il existe deux types

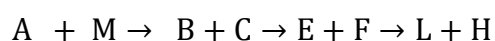


1- Les réactions jumèles : se sont des réactions qui ont les mêmes réactifs mais donnent des produits différents.

2- Réactions parallèles compétitives : se sont des réactions qui ont un réactif commun.

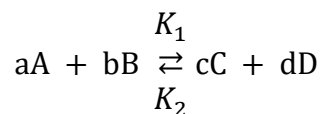


Les réactions consécutives (successives) : ce sont les réactions composées par une série des réactions élémentaires.



VII.2 Réactions opposés

Ces réactions correspondent au cas où une réaction directe et sa réaction inverse se produisent simultanément. L'existence d'un équilibre chimique est indiscutablement l'indice de réactions réversibles. On note une constante k_1 dans le sens direct et k_2 dans le sens inverse.



La vitesse globale de la réaction est :

$$V = \frac{-d[A]}{adt} = \frac{-d[B]}{bdt} = \frac{d[C]}{cdt} = \frac{d[D]}{ddt} = K_1[A]^{\alpha_1}[B]^{\beta_1} - K_2[C]^{\alpha_2}[D]^{\beta_2} \quad (1)$$

Pour obtenir l'équation cinétique du problème, il suffira d'exprimer les concentrations instantanées des produits en fonction des concentrations initiales et du degré d'avancement de la réaction. Il est important de noter que lorsque l'équilibre chimique est atteint, la concentration de tous les produits demeure constante. Donc pour les conditions simples :

	A	B	\rightleftharpoons	C	D
à t=0		a		0	0
a					
à t	a-x	a-x		x	x
x					
à l'équilibre	a - x _{eq}	a - x _{eq}		x _{eq}	x _{eq}
x _{eq}					
t → ∞					

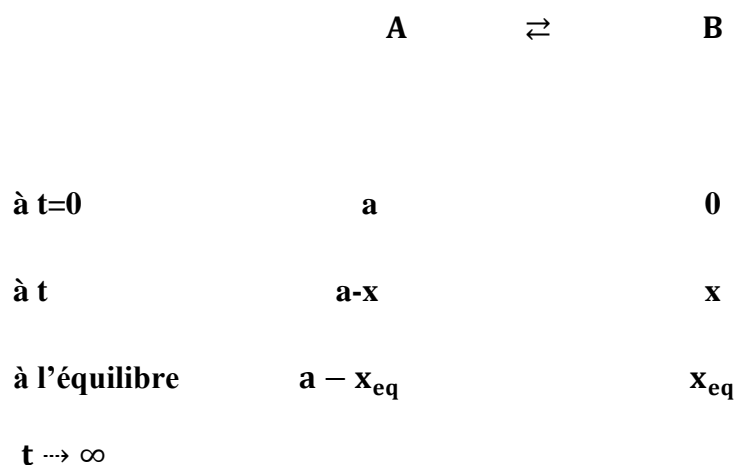
$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^{\alpha_1+\beta_1} - K_2(x)^{\alpha_2+\beta_2}$$

Quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $V = 0 = K_1(a-x_{\text{eq}})^{\alpha_1+\beta_1} - K_2(x_{\text{eq}})^{\alpha_2+\beta_2}$

$$\text{D'où : } \frac{K_1}{K_2} = \frac{(x_{\text{eq}})^{\alpha_2+\beta_2}}{K_1(a-x_{\text{eq}})^{\alpha_1+\beta_1}} = \frac{[C]^{\alpha_2}[D]^{\beta_2}}{[C]^{\alpha_1}[D]^{\beta_1}} = K$$

VII-2-1- réaction d'ordre 1/1

Elle correspond à la réaction :



La vitesse globale de la réaction :

$$V = K_1 a - (K_1 + K_2)x$$

Quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $V = 0 = K_1(a - x_{\text{eq}}) - K_2 x_{\text{eq}} \Rightarrow K_1 a = (K_1 + K_2)x_{\text{eq}}$

A l'équilibre, la mesure des concentrations donne :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_{\text{eq}}}{a - x_{\text{eq}}} = \frac{[B]}{[A]} = K \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{K_1 a - x_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}} = \frac{[B]}{[A]} = K$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1 a - \left(K_1 + \frac{K_1 a - x_{\text{eq}}}{x_{\text{eq}}}\right)x$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1 a \left(1 - \frac{1}{x_{\text{eq}}} x\right)$$

$$\frac{dx}{\left(1 - \frac{1}{x_{\text{eq}}} x\right)} = K_1 a dt = K' dt$$

VII.2.2 Réaction d'ordre 2

	A	B	\rightleftharpoons	C	D
à t=0		a		0	0
a					
à t	a-x	a-x		x	x
x					
à l'équilibre	a - x _{eq}	a - x _{eq}		x _{eq}	x _{eq}
x _{eq}					
t → ∞					

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_2x^2$$

Quand $t \rightarrow \infty$ (l'équilibre) $V = 0 = K_1(a-x_{eq})^2 - K_2x_{eq}^2$

$$K_2 = \frac{K_1(a-x_{eq})^2}{x_{eq}^2}$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_2x^2 = K_1(a-x)^2 - \frac{K_1(a-x_{eq})^2}{x_{eq}^2}x^2$$

Après l'intégration, on obtient :

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{K_1a(2x_{eq}-a)}{x_{eq}^2}(x_{eq}-x) \left[\frac{ax_{eq}}{2x_{eq}-a} - x \right], V = K(a-x)(b-x)$$

$$\text{Avec : } K = \frac{K_1a(2x_{eq}-a)}{x_{eq}^2}, \quad a = x_{eq}, \quad b = \left[\frac{ax_{eq}}{2x_{eq}-a} \right]$$

$$t = \frac{x_{eq}}{2K_1a(a-x)} \ln \frac{x(a-2x_{eq}) + ax_{eq}}{a(x_{eq}-x)}$$

$$V = \frac{dx}{dt} = K(x_{\text{éq}} - x) \left(\frac{ax_{\text{éq}}}{2x_{\text{éq}} - a} - x \right)$$

La courbe de vitesse obtenue est une parabole :

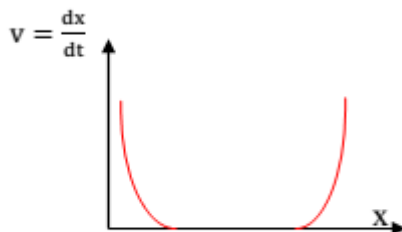


Figure 1 : La courbe de vitesse

VII.2.3 Réaction d'ordre 2 opposée à une réaction d'ordre 1

	A	B	\rightleftharpoons	C
à t=0	a	a		0
à t	a-x	a-x		x
à l'équilibre	$a - x_{\text{éq}}$	$a - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$
t $\rightarrow \infty$				

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a - x)^2 - K_2x$$

Quand t $\rightarrow \infty$ (l'équilibre) $V = 0 = K_1(a - x_{\text{éq}})^2 - K_2x_{\text{éq}}$

$$K_2 = \frac{K_1(a - x_{\text{éq}})^2}{x_{\text{éq}}}$$

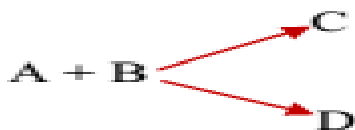
$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^2 - K_2x = K_1(a-x)^2 - \frac{K_1(a-x_{\text{éq}})^2}{x_{\text{éq}}^2}x = K_1\left[(a-x)^2 - \frac{(a-x_{\text{éq}})^2}{x_{\text{éq}}^2}x\right]$$

Après l'intégration, on obtient :

$$t = \frac{x_{\text{éq}}}{K_1(a^2 - x_{\text{éq}}^2)} \ln \frac{x_{\text{éq}}(a^2 - x_{\text{éq}}x) + ax_{\text{éq}}}{a^2(x_{\text{éq}} - x)}$$

VII-3 Réactions parallèles

Les réactions parallèles correspondent au cas où les produits initiaux réagissent suivant deux ou plusieurs processus réactionnels indépendants.

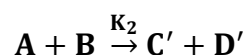
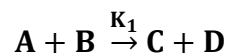


VII.3.1 cas d'une réaction parallèle jumelle

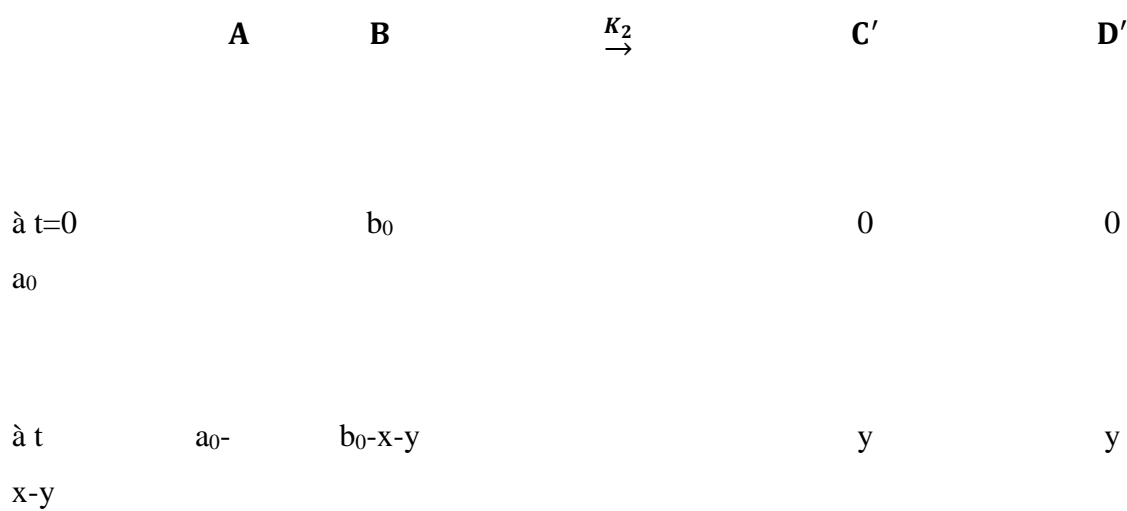
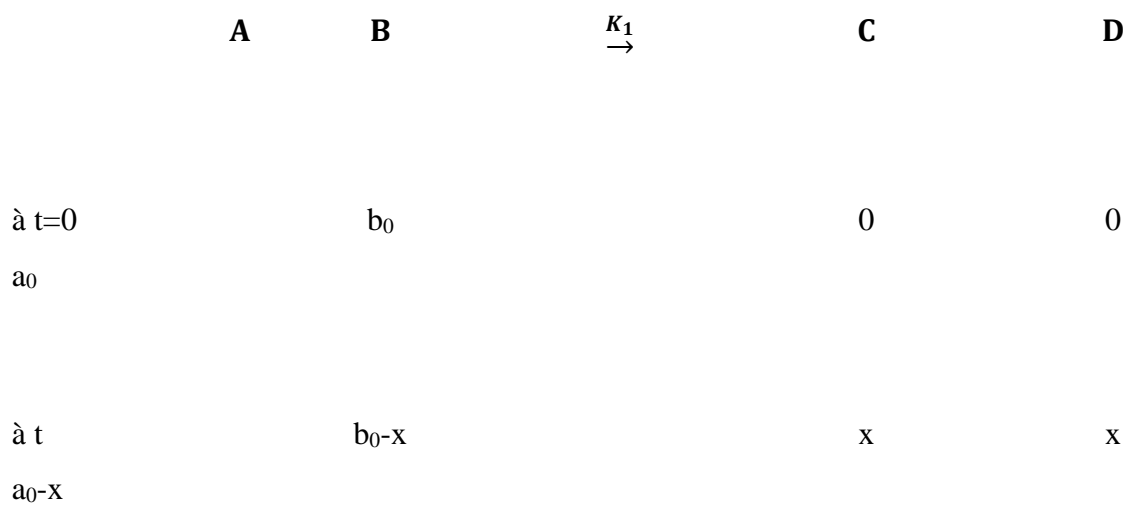
Dans ces réactions parallèles, on distingue deux types de réactions :

a) Réactions jumelles

Soit la réaction globale suivante :



On considère deux réactions chimiques dont les ordres partiels sont égaux à 1. On définit un avancement pour chaque réaction. La difficulté est que A et B appartiennent aux deux réactions chimiques. On peut commencer par faire deux tableaux de matière « comme si » les réactions étaient indépendantes. Pour regrouper les deux, il suffit de remarquer que la réaction (1) consomme x moles par litre de B et la réaction (2) consomme y moles par litre de B.



$$\frac{d[A]}{dt} = -K_1[A][B] - K_2[A][B] = -(K_1 + K_2)[A][B] \text{ d'ou}$$

$$\frac{d(x+y)}{dt} = (K_1 + K_2)(a_0 - x - y)(b_0 - x - y)$$

Il reste à trouver une relation entre x et y .

Dans le cas de réactions jumelles, on aura une relation simple en écrivant $\frac{d[C]}{dt}$ et $\frac{d[C']}{dt}$

$$\frac{d[C]}{dt} = K_1[A][B] \text{ et } \frac{d[C']}{dt} = K_2[A][B]$$

En faisant le quotient des deux réactions, on a $\frac{d[C]}{d[C']} = \frac{K_1}{K_2}$ on sépare les variables $d[C] =$

$$\frac{K_1}{K_2} d[C']$$

En intégrant entre $t = 0$ et t , on obtient : $[C] = \frac{K_1}{K_2} [C']$

$$\frac{[C]}{[C']} = \frac{x}{y} = \frac{K_1}{K_2}$$

Le tracé des équations (1) et (2) donne des droites des pentes : K_1+K_2 et K_1/K_2

Les concentrations de C et C' sont dans un rapport constant. On dit que l'on a un contrôle cinétique.

Si l'ordre $\neq 1$

On suppose $z = x+y$

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a_0 - x - y)^m(b_0 - x - y)^n, \text{ m et n ordres partielles}$$

$$\frac{dy}{dt} = K_2(a_0 - x - y)^p(b_0 - x - y)^q, \text{ p et q ordres partielles}$$

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = K_1(a_0 - x - y)^m(b_0 - x - y)^n + K_2(a_0 - x - y)^p(b_0 - x - y)^q$$

Pour résoudre ces équations, il suffit de calculer : $\frac{dy}{dy+dx}$

$$\frac{dy}{dy + dx} = \frac{K_1(a_0 - x - y)^m(b_0 - x - y)^n}{K_1(a_0 - x - y)^m(b_0 - x - y)^n + K_2(a_0 - x - y)^p(b_0 - x - y)^q}$$

Donc, on détermine le rapport des deux constantes de vitesse :

$$\frac{dy}{dy + dx} = \frac{K_1}{K_1 + K_2 \frac{(a_0 - x - y)^p(b_0 - x - y)^q}{(a_0 - x - y)^m(b_0 - x - y)^n}}$$

$$\begin{cases} m \neq p \text{ et } n \neq q \\ a_0 = b_0 \end{cases}, \quad \begin{cases} m + n = \alpha \\ p + q = \beta \end{cases}$$

$$\frac{dy}{dy + dx} = \frac{K_1}{K_1 + K_2 \frac{(a_0 - x - y)^p (b_0 - x - y)^q}{(a_0 - x - y)^m (b_0 - x - y)^n}} = \frac{K_1}{K_1 + K_2 (a_0 - x - y)^{\beta - \alpha}}$$

$$\frac{dy}{dy + dx} = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_1} (a_0 - x - y)^{\beta - \alpha}}$$

Supposons que : $\beta - \alpha = 1$, $\frac{K_2}{K_1} = r$, $x + y = z \Rightarrow dz = dx + dy$

$$\frac{dy}{dz} = \frac{1}{1 + r(a_0 - z)^{\beta - \alpha}} \Rightarrow dy = \frac{dz}{1 + r(a_0 - z)^{\beta - \alpha}}$$

$$\int dy = \int \frac{dz}{1 + r(a_0 - z)^{\beta - \alpha}}$$

D'où :

$$y = \int \frac{dz}{1 + r(a_0 - z)^{\beta - \alpha}}$$

On pose : $u = 1 + r(a_0 - z) \Rightarrow du = -rdz \Rightarrow dz = \frac{-du}{r}$

$$y = \int \frac{-du}{ru} = -\frac{1}{r} \ln u + Cste \Rightarrow y = -\frac{1}{r} \ln[1 + r(a_0 - z)] + Cste$$

$$\text{à } t = 0, y = 0 \Rightarrow Cste = \frac{1}{r} \ln(1 + ra_0)$$

D'où :

$$y = -\frac{1}{r} \ln[1 + r(a_0 - z)] + \frac{1}{r} \ln(1 + ra_0)$$

Détermination de K_1 et K_2 :

Tangente à l'origine :

$$\frac{dy}{dz} = -\frac{1}{r} \frac{-r}{r[1+r(a_0-z)]} = \frac{1}{1+r(a_0-z)}$$

$$x=0 \Rightarrow \text{pente} = \frac{1}{1+ra_0}; \quad r = \frac{K_2}{K_1}$$

a_0 : concentration initiale

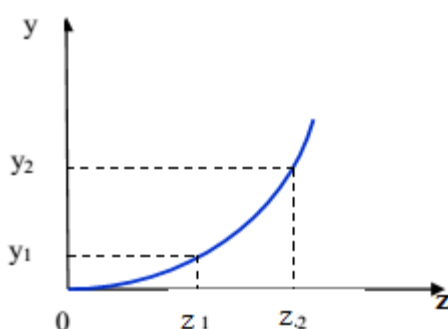


Figure 2 : La courbe de vitesse des réactions jumelles

Supposons que : $m = p$ et $n = q$

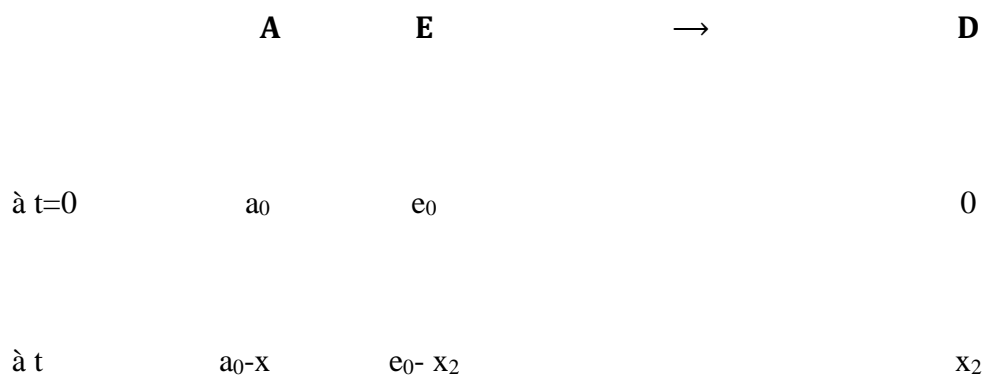
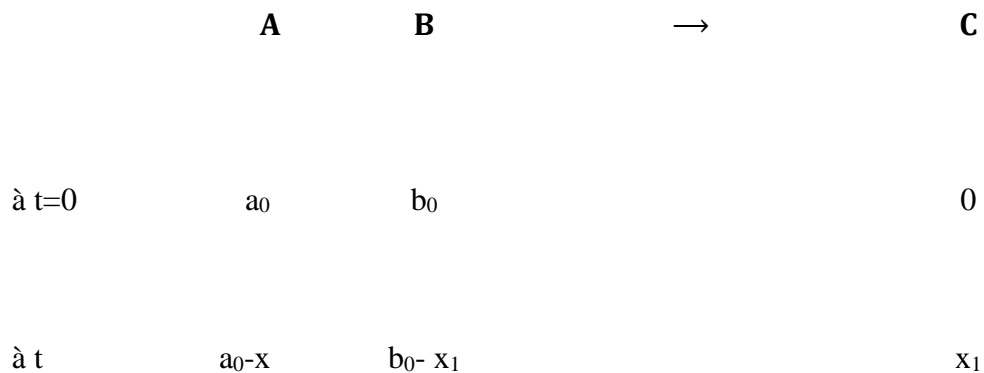
$$\frac{dy}{dz} = \frac{K_1(a_0-z)^m(b_0-z)^n}{K_1(a_0-z)^m(b_0-z)^n + K_2(a_0-z)^p(b_0-z)^q} \Rightarrow \frac{dy}{dz} = \frac{K_1}{K_1 + K_2} = \frac{1}{1+r}$$

Supposons que : $\beta = 2$ et $\alpha = 1$, $r = K_1/K_2$

$$\frac{dz}{dt} = K_1(a_0-z) + K_2(b_0-z)^2 \Rightarrow K_1 t = \ln \frac{1+r(a-x)}{(\frac{1}{a}+r)(a-x)}$$

VII.3.2 Réactions concurrentes

Soit les deux réactions compétitives



La vitesse par rapport à C s'écrit :

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1(a_0 - x)(b_0 - x_1)$$

La vitesse par rapport à D s'écrit :

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2(a_0 - x)(e_0 - x_2)$$

On divise la vitesse de C sur celui de D, on obtient :

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{K_1(b_0 - x_1)}{K_2(e_0 - x_2)}$$

$$\frac{dx_1}{K_1(b_0 - x_1)} = \frac{dx_2}{K_2(e_0 - x_2)}$$

On intègre :

$$\ln \frac{(b_0 - x_1)}{b_0} = \frac{K_1}{K_2} \ln \frac{(e_0 - x_2)}{e_0}$$

Le tracé de $\ln x_1 = f(\ln x_2)$ c'est une droite de pente K_1/K_2

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1(a_0 - x)^n(b_0 - x_1)^m$$

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2(a_0 - x)^p(e_0 - x_2)^q$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = K_1(a_0 - x)^n(b_0 - x_1)^m + K_2(a_0 - x)^p(e_0 - x_2)^q$$

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{K_1}{K_2} (a_0 - x)^{n-p} \frac{(b_0 - x_1)^m}{(e_0 - x_2)^q}$$

1. Premier cas : $n=p$ et $m=q=1$

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{K_1(b_0 - x_1)}{K_2(e_0 - x_2)} \Rightarrow \frac{dx_1}{(b_0 - x_1)} = \frac{K_1 dx_2}{K_2(e_0 - x_2)}$$

$$\int \frac{dx_1}{b_0 - x_1} = \frac{K_1}{K_2} \int \frac{dx_2}{e_0 - x_2} \Rightarrow -\ln(b_0 - x_1) + cste = -\frac{K_1}{K_2} \ln(e_0 - x_2)$$

à $t = 0 \Rightarrow x_1 = 0$ et $x = 0$

$$\Rightarrow -\ln b_0 + cste = -\frac{K_1}{K_2} \ln e_0 \Rightarrow cste = \ln b_0 - \frac{K_1}{K_2} \ln e_0$$

$$-\ln(b_0 - x_1) + \ln b_0 - \frac{K_1}{K_2} \ln e_0 = -\frac{K_1}{K_2} \ln(e_0 - x_2)$$

$$\ln(b_0 - x_1) - \ln b_0 + \frac{K_1}{K_2} \ln e_0 = \frac{K_1}{K_2} \ln(e_0 - x_2) \Rightarrow \left[\ln \frac{b_0 - x_1}{b_0} = \frac{K_1}{K_2} \ln \frac{e_0 - x_2}{e_0} \right]$$

2. Deuxième cas : $n=p$ et $m=q=2$

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{K_1(b_0 - x_1)^2}{K_2(e_0 - x_2)^2} \Rightarrow \frac{dx_1}{(b_0 - x_1)^2} = \frac{K_1 dx_2}{K_2(e_0 - x_2)^2} \Rightarrow \frac{1}{(b_0 - x_1)} + Cste = \frac{K_1}{K_2(e_0 - x_2)}$$

à $t = 0 \Rightarrow x_1 = 0$ et $x = 0$

$$\frac{1}{b_0} + \text{Cste} = \frac{K_1}{K_2 e_0} \Rightarrow \text{Cste} = \frac{K_1}{K_2 e_0} - \frac{1}{b_0}$$

$$\left(\frac{1}{b_0 - x_1} - \frac{1}{b_0} \right) = \frac{K_1}{K_2} \left(\frac{1}{e_0 - x_2} - \frac{1}{e_0} \right)$$

VII.4 Les réactions consécutives (successives)

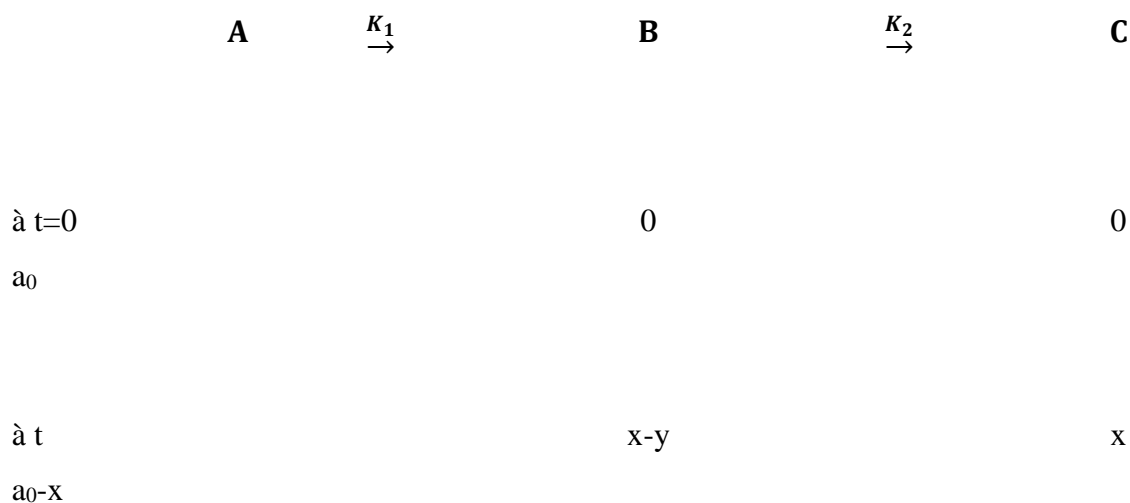
La réaction globale résulte d'un ensemble de réactions au cours desquelles les réactifs fournissent des produits

Intermédiaires qui se décomposent eux-mêmes en d'autres réactifs.

Exemple : filiation radioactive (désintégration $(\beta^{-1} = {}_{-1}^0\text{e})$) ${}_{92}^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^{-1}} {}_{93}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^{-1}} {}_{94}^{239}\text{Pu}$

VII.4.1 Calcul général

On considère les réactions successives



La vitesse de disparition de A

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A]$$

L'intégration de cette équation donne :

$$[A] = [A]_0 e^{-K_1 t}$$

Pour B il y a disparition et formation la vitesse dans ce cas est :

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B]$$

On remplace la concentration de A par sa formule :

$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A]_0 e^{-K_1 t} - K_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} + K_2[B] = K_1[A]_0 e^{-K_1 t}$$

C'est une équation différentielle du premier degré de type : $y' + y = C$.

On pose $[B] = U \cdot H$

$$\frac{d[B]}{dt} = y' = (U \cdot H)' = U'H + UH'$$

Donc l'équation précédente devient :

$$U'H + UH' + K_2 U \cdot H = K_1[A]_0 e^{-K_1 t}$$

$$U'H + U(H' + K_2 H) = K_1[A]_0 e^{-K_1 t}$$

La comparaison les nombres de cette égalité on trouve :

$$H' + K_2 H = 0 \dots \dots \dots (1)$$

$$U'H = K_1[A]_0 e^{-K_1 t} \dots \dots \dots (2)$$

La résolution de l'équation (1) donne :

$$\frac{d[H]}{dt} = H'$$

$$\frac{d[H]}{dt} + K_2[H] = 0 \text{ donc } \frac{d[H]}{[H]} = -K_2 dt$$

Et après intégration on obtient

$$\ln[H] = -K_2 t \text{ donc } [H] = e^{-K_2 t}$$

Et à partir de l'équation (2) on obtient

$$U' = \frac{K_1[A]_0 e^{-K_1 t}}{H} = \frac{K_1[A]_0 e^{-K_1 t}}{e^{-K_2 t}} = K_1[A]_0 e^{(K_2 - K_1)t}$$

L'intégration de cette équation donne :

$$U = \frac{K_1[A]_0 e^{(K_2 - K_1)t}}{(K_2 - K_1)} + \text{Cste}$$

Au départ on a mis $B = U.H$ en remplaçant U et H par ces valeurs on obtient :

$$U = \frac{K_1[A]_0 e^{(K_2 - K_1)t}}{(K_2 - K_1)} + \text{Cste}$$

$$B = \left(\frac{K_1[A]_0 e^{(K_2 - K_1)t}}{(K_2 - K_1)} + \text{Cste} \right) e^{-K_2 t}$$

Pour trouver la constante de cette formule on pose les conditions initiales

$$\text{A } t=0 \text{ [B]}_0 = 0 \text{ qui implique que } \text{Cste} = \frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)}$$

Donc la concentration de B est égale :

$$B = \left(\frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)} \right) (e^{K_1 t} + e^{-K_2 t})$$

La vitesse de formation de C est :

$$\frac{d[C]}{dt} = K_2[B]$$

En séparant les variables on obtient :

$$d[C] = K_2[B]dt$$

On remplace B par sa formule :

$$d[C] = K_2 \left(\frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)} \right) (e^{(K_2 - K_1)t} + e^{-K_2 t}) dt$$

On intègre :

$$\int d[C] = K_2 \left(\frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)} \int (e^{(K_2 - K_1)t} + e^{-K_2t}) dt \right)$$

$$\int d[C] = K_2 \left(\frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)} \int e^{(K_2 - K_1)t} dt + K_2 \left(\frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)} \int e^{-K_2t} dt \right) \right)$$

On appliquant les conditions initiales à $t=0$ on trouve :

$$[C] = [K_2 \left(\frac{K_1[A]_0}{(K_2 - K_1)} \left[-\frac{1}{K_1} e^{-K_1t} + \frac{1}{K_2} e^{-K_2t} \right] \right) - \frac{K_2 K_1 [A]_0}{(K_2 - K_1)} \left(\frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_1} \right)]$$

Cette formule est simplifiée :

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{K_1 e^{-K_2t} - K_2 e^{-K_1t}}{(K_2 - K_1)} \right)$$

Cette valeur on peut la trouver en appliquant la loi de conservation de masse.

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

On remplace la concentration de A et celle de B par ces formules :

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{K_1 e^{-K_2t} - K_2 e^{-K_1t}}{(K_2 - K_1)} \right)$$

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-K_1t} - \left(\frac{K_1 [A]_0}{(K_2 - K_1)} (e^{K_1t} + e^{-K_2t}) \right)$$

$$[C] = [A]_0 \left(1 + \frac{K_1 e^{-K_2t} - K_2 e^{-K_1t}}{(K_2 - K_1)} \right)$$

C'est une méthode plus simple que l'intégration

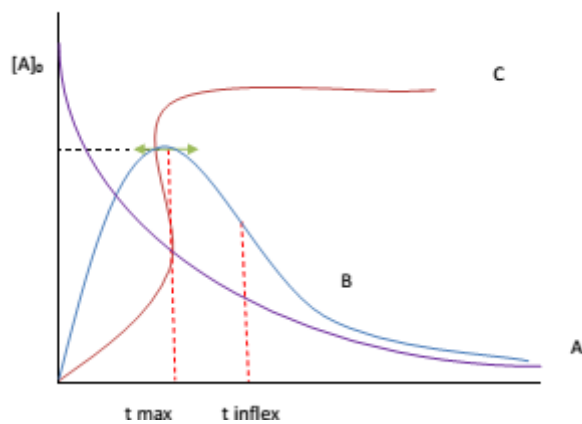


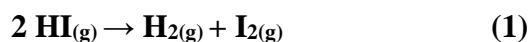
Figure 3 : La courbe de vitesse d'une réaction concurrente

VIII. Théorie de l'acte élémentaire

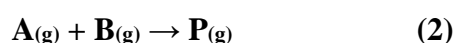
VIII. Théorie de l'acte élémentaire

VIII.1. Cadre du modèle et hypothèses

Le modèle en question ne se focalise que sur les réactions bimoléculaires en phase gazeuse, à l'image de la réaction de décomposition de l'iodure d'hydrogène $\text{HI}_{(g)}$, étudiée historiquement par Max TRAUTZ et William C. M. LEWIS,



Dans le cadre du modèle, on considèrera l'acte élémentaire générique mettant en jeu deux réactifs gazeux $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$ formant un produit gazeux $\text{P}_{(g)}$



selon de loi de vitesse $v = k [\text{A}][\text{B}]$ d'après la loi de VAN'T HOFF.

Pour que la réaction ait lieu, deux conditions doivent être remplies, à savoir

- une nécessaire rencontre par collision entre les espèces $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$;
- une énergie cinétique suffisante des espèces $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$ pour que le choc soit considéré comme efficace et qu'il puisse aboutir à la formation de $\text{P}_{(g)}$.

VIII.1.1 Hypothèses de la théorie des collisions.

- Les entités chimiques sont modélisées par des sphères rigides, c'est-à-dire des sphères dures impénétrables, de sorte que leur distance minimale d'approche vérifié

$$d = \frac{d_A + d_B}{2}$$

avec d_i la diamètre de la sphère i .

- La réaction ne peut avoir que si les sphères sont au contact l'une de l'autre ;
- L'efficacité de la collision ne dépend pas de la vitesse individuelle de chaque entité mais uniquement de la vitesse relative moyenne de l'ensemble des couples entrant en collision

VIII.2. Survol de la mise en place de la théorie des collisions

Dans l'objectif de déterminer le nombre de collisions efficaces par unité de temps et de volume, on se propose dans un premier temps d'estimer la fréquence des collisions en phase gaz sans prendre en compte le critère énergétique.

VIII.2.1 Détermination de la fréquence des collisions

Pour un gaz composé d'entités $\mathbf{A}_{(g)}$ et $\mathbf{B}_{(g)}$, il ne peut y avoir de choc entre A et B que si B (ou respectivement A) se trouve dans le cylindre de collision de A (ou respectivement B) défini par la section efficace de collision $\sigma_{AB} = \pi d^2$ où $d = \frac{d_A + d_B}{2}$ (figure 1)

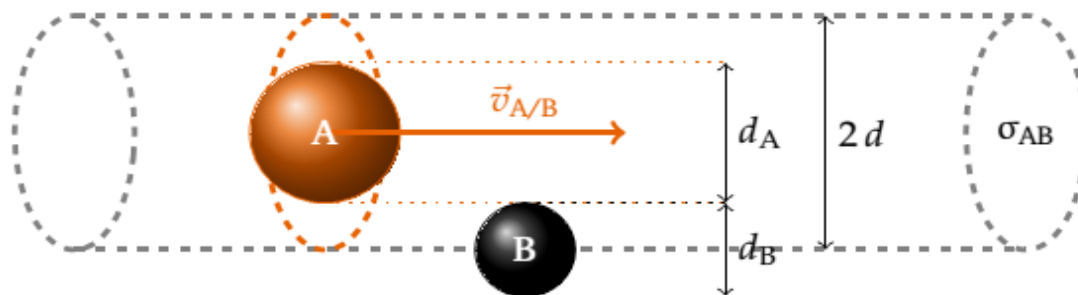


Figure 1 – Illustration de la section efficace de collision σ_{AB} entre deux entités A et B

En prenant en compte la vitesse relative moyenne \bar{V} de déplacement des couples A/B ainsi que leurs densités volumiques respectives N_A et N_B , la densité de collision par unité de temps et par unité de volume, notée Z_{AB} , vérifié

$$Z_{AB} = \sigma_{AB}^2 \cdot \bar{V} \cdot N_A \cdot N_B$$

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}}$$

$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ la masse réduite du système A/B, si bien que la densité de collision devient

$$Z_{AB} = N_A \cdot N_B \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}}$$

À ce stade, la densité de collision prend en compte toute collision, qu'elle soit suffisamment énergétique ou non pour aboutir à la formation des produits.

VIII.2.3. Prise en compte de la condition énergétique

Seules les collisions dont l'énergie cinétique relative est supérieure à une énergie seuil microscopique E_{seuil} correspondent à des collisions efficaces. En conséquence, la densité de collision efficace $Z_{AB, \text{eff}}$ découle de la densité de collision Z_{AB} déterminée précédemment via

$$Z_{AB, \text{eff}} = Z_{AB} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{eff}}}{RT}\right)$$

où la pondération par le facteur de **BOLTZMANN** permet de ne prendre en compte que les chocs d'énergie cinétique supérieure à l'énergie seuil E_{seuil} . Aussi, en supposant que l'énergie

seuil microscopique E_{seuil} peut être corrélée à l'énergie molaire d'activation via $E_a = N_A \cdot E_{\text{seuil}}$, il vient

$$Z_{AB,eff} = N_A \cdot N_B \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Soit encore, en se ramenant à des concentrations molaires en A et B et en divisant par \mathcal{N}_A de sorte à pouvoir définir une vitesse volumique de réaction v , il vient

$$v = \frac{Z_{AB}}{\mathcal{N}_A} = \mathcal{N}_A \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [N_A] \cdot [N_B]$$

On en déduit donc l'expression de la constante de vitesse $k_{\text{th.coll}}$ dans le cadre de la théorie des collisions

$$k_{\text{th.coll}} = \mathcal{N}_A \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

VIII.2.4. Corrélation avec la loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse $k_{\text{th.coll}}$ dans le cadre de théorie des collisions est en accord avec la loi phénoménologique d'ARRHÉNIUS, conformément à

$$k_{\text{th.coll}} = A_{\text{th.coll}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

En posant

$$A_{\text{th.coll}} = \mathcal{N}_A \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}}$$

Par le biais du modèle des collisions, on valide par ailleurs une interprétation plus fine des paramètres énergie molaire d'activation E_a et facteur de fréquence A . On dispose donc d'une expression théorique de la constante de vitesse $k_{\text{th.coll}}$ que l'on peut confronter aux données expérimentales, moyennant la connaissance des diamètres moléculaires issue de mesures de diffusion ou de viscosité.

VIII.3. Confrontations expérimentales et faiblesses de la théorie des collisions

VIII.3.1. Accord avec les résultats expérimentaux.

En plus de présenter une expression en accord l'expression de la loi d'ARRHÉNIUS, l'expression du facteur de fréquence $A_{th. coll}$ permet d'appréhender la dépendance en température en $T^{1/2}$ observée expérimentalement pour un grand nombre de réactions en phase gazeuse.

En appliquant l'expression du facteur de fréquence à la réaction historique modèle (1),

William C. M. LEWIS a trouvé $A_{th. coll} = 3,5 \cdot 10^7 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $T = 556 \text{ K}$ pour une valeur expérimentale $A_{exp} = 3,52 \cdot 10^7 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cet excellent accord avec l'expérience ne doit cependant

pas masquer de grands écarts constatés à la suite de l'application de la théorie des collisions à d'autres réactions.

VIII.3.2. Écart au modèle et introduction du facteur stérique P

La confrontation de résultats expérimentaux au modèle des collisions pour quelques réactions est donnée dans le Tableau 1

Réaction	A_{exp}	$A_{th. coll.}$	$P = A_{exp} / A_{th. coll.}$
$2 \text{ HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$3,52 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1,01
$2 \text{ NOCl} \longrightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ NO}$	$9,4 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^{10}$	0,16
$2 \text{ ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Br}_2 + \text{K} \longrightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	10^{12}	$2,1 \cdot 10^{11}$	4,8

Table 1 – Confrontation des résultats expérimentaux et de la prédiction du facteur de fréquence A dans le cadre de la théorie des collisions. Données issues de P. ATKINS, J. DE PAULA, *Chimie physique*, 2013, 4ème édition, De Boeck

Dans certains cas, des écarts importants – parfois de plusieurs ordres de grandeur – entre modèle et expérience apparaissent, traduisant le fait que seule une part des collisions prédite par le modèle n'est en pratique efficace. De fait, le seul critère énergétique ne peut être à l'origine de cet écart puisque déjà intégré au modèle. En revanche, en modélisant les entités par des sphères dures, il n'était pas envisageable de prendre en compte l'*orientation relative*

des entités impliquées dans la collision. Ce critère est donc intégré artificiellement au modèle via l'introduction d'un facteur stérique P défini par

$$P = \frac{A_{exp}}{A_{th,coll}}$$

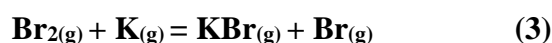
Si bien que

$$k_{th,coll} = P \cdot \mathcal{N}_A \cdot \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

On introduit parfois aussi la section efficace de réaction σ^* définie par $\sigma^* = P \cdot \sigma_{AB}$.

Si le facteur $P < 1$ permet bien de rendre compte des faiblesses du modèle et notamment des contraintes géométriques, il a aussi été introduit comme paramètre permettant d'expliquer les écarts avec le modèle dans le cadre des réactions en solution, où les collisions avec le solvant sont également à prendre en compte. Quoiqu'il en soit, avec l'introduction du facteur stérique P , la théorie des collisions perd de sa force puisque P ne peut être estimé par un modèle.

En plus de présenter des faiblesses certaines, la théorie des collisions échoue dans certains cas à décrire une réalité expérimentale, comme dans le cas de la réaction entre le dibrome $\text{Br}_{2(g)}$ et le potassium $\text{K}_{(g)}$ selon

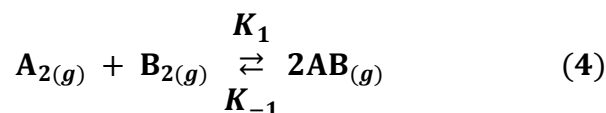


pour laquelle $P = 4, 8$. Cette observation contredit complètement l'introduction du facteur stérique P qui devrait être inférieur à 1 et invite à développer un autre modèle.

VIII.3.3. Au-delà de la théorie des collisions

Au-delà du désaccord entre modèle et résultats expérimentaux, l'application de la théorie des collisions à un exemple aussi fondamental qu'une réaction équilibrée ouvre la voie à l'introduction de paramètres thermodynamiques dans les modèles cinétiques.

Considérons la réaction équilibrée de constantes de vitesse directe et inverse, k_1 et k_{-1} , et de constante d'équilibre K



À l'équilibre chimique, $v_1 = v_{-1}$ si bien que

$$k^0 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_1 A_1}{P_{-1} A_{-1}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT}\right)$$

En supposant le modèle des collisions valable.

Or,

$$k^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r S^0}{RT}\right)$$

et, en première approximation, $E_{a,1} - E_{a,-1} = \Delta_r U^\circ \approx \Delta_r H^\circ$ puisque l'énergie interne intègre toutes les formes d'énergie potentielle

Si bien que

$$\frac{P_1 A_1}{P_{-1} A_{-1}} \sim \exp\left(-\frac{\Delta_r S^0}{RT}\right)$$

Aussi, le facteur de collision refermerait une composante entropique, non prise en compte dans le cadre de la théorie des collisions mais qui sera intégré une vingtaine d'années plus tard dans la théorie de l'état de transition.

VIII.4. Au cœur de la théorie de l'état de transition

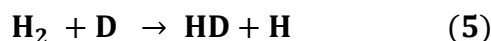
Avec l'échec de la théorie des collisions, une vision plus fine de la réaction chimique, abordée désormais en termes de rupture et de formation de liaisons chimiques, s'impose peu à peu. Le développement de modèles de la liaison chimique permet ainsi d'aborder la réaction chimique énergétiquement à travers des surfaces d'énergie potentielle, sur lesquelles s'appuie d'ailleurs la théorie de l'état de transition.

VIII.4.1 Aux origines de la théorie de l'état de transition

A. Surface d'énergie potentielle, état de transition et complexe activé

Une *surface d'énergie potentielle*, comme mode de représentation de l'énergie potentielle des édifices moléculaires en fonction de leur géométrie, permet de suivre le cours d'une réaction chimique.

Un exemple de surface d'énergie potentielle est donné en figure 2 pour la réaction chimique



Pour la surface d'énergie potentielle, la paramétrisation retenue suppose un alignement des atomes

H1, H2 et D, comme suit



de sorte que seules les distances d_{HH} et d_{HD} soient à prendre en compte

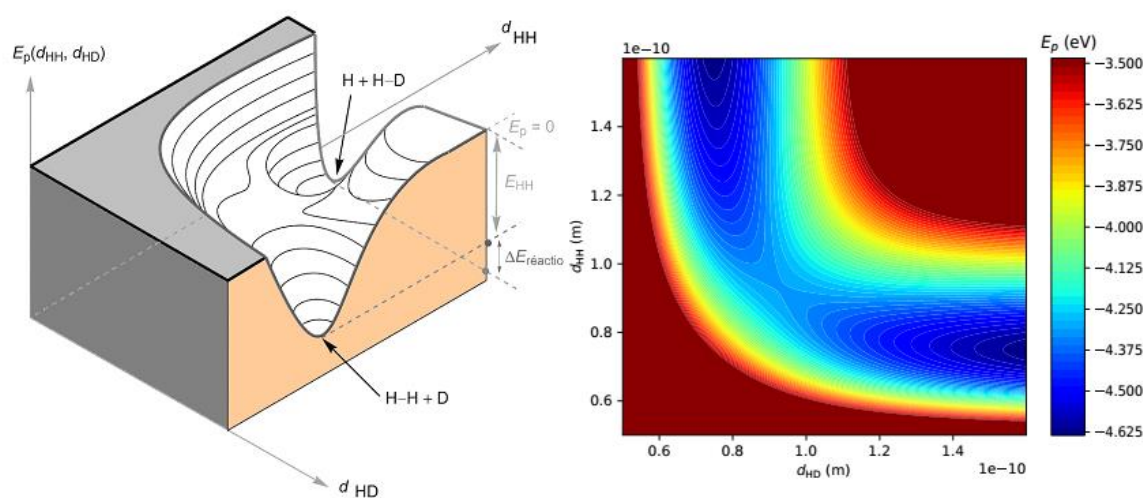


Figure 2 – Surface d'énergie potentielle de la réaction $\mathbf{H}_2 + \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{HD} + \mathbf{H}$ en fonction des paramètres d_{HD} et d_{HH} . (À gauche) Représentation tridimensionnelle schématique. Figure conçue par Valéry PRÉVOST. (À droite) Représentation bidimensionnelle avec l'énergie potentielle avec une troncature pour $E_p > -3,5 \text{ eV}$.

L'évolution des réactifs en produits peut ainsi être décrite par une trajectoire sur la surface d'énergie potentielle : on parle alors de *chemin réactionnel*. Une infinité de chemins réactionnels peut être envisagé en fonction de l'énergie cinétique initiale du système. Pour autant, un intérêt tout particulier est porté au *chemin réactionnel d'énergie minimale*, passant par le « col », pour lequel la barrière d'énergie potentielle à franchir entre les réactifs et les produits est la plus faible. Ce chemin d'énergie minimale définit une abscisse curviligne à partir de laquelle le passage des réactifs aux produits peut être représenté graphiquement. Le *profil réactionnel* résultant traduit ainsi l'évolution de l'énergie potentielle le long de l'abscisse curviligne, appelée *coordonnée de réaction*. (Figure 3)

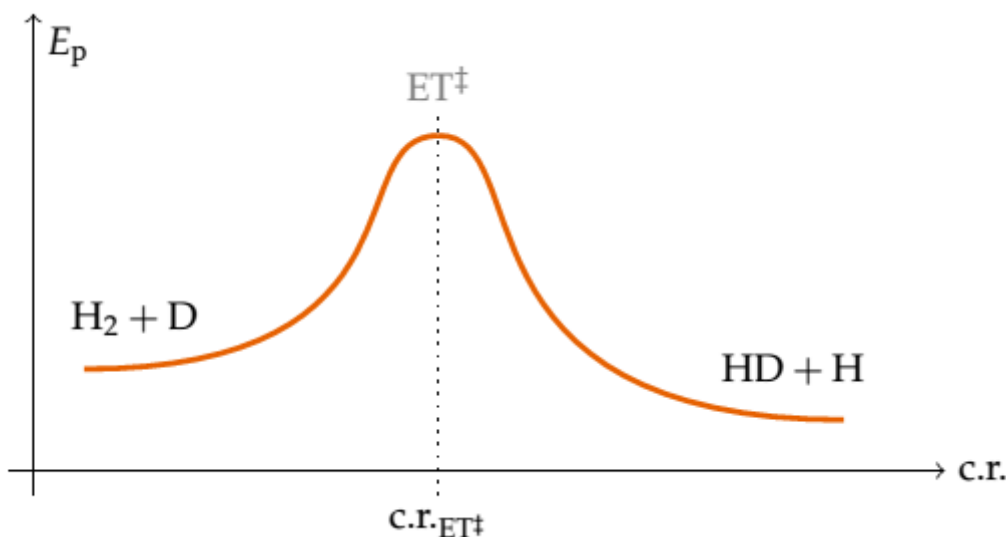


Figure 3. Profil réactionnel de la réaction $\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ en fonction de la coordonnée de réaction.

En plus des réactifs et des produits, le profil réactionnel – tout comme la surface d'énergie potentielle – comporte un point singulier appelé état de transition et noté ET^\ddagger , où le symbole \ddagger lui est toujours associé.

B.État de transition et complexe activé.

On appelle **état de transition** le point singulier extremum d'énergie – ou la portion d'énergie potentielle extrémale équivalente – le long du chemin réactionnel d'énergie minimale menant des réactifs aux produits. À l'état de transition, en tant que point selle d'ordre 1 associé à un équilibre instable, le système évolue équiprobablement vers les réactifs ou les produits. On appelle **complexe activé** la structure des entités chimiques correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état de transition.

VIII.4.2. Hypothèses de la théorie de l'état de transition.

- *Hypothèse de quasi-équilibre entre complexe activé et réactifs.* On suppose que les réactifs et le complexe activé sont en pré-équilibre rapide ;
- *Hypothèse de non-retour.* On suppose que toute entité moléculaire arrivée à l'état de transition poursuit le chemin réactionnel sans retour en arrière ;
- *Hypothèse d'équiprobabilité à l'état de transition.* Toute entité moléculaire à l'état de transition présente une équiprobabilité d'évoluer vers les réactifs ou vers les produits ;
- *Hypothèse de séparation des mouvements.* Un mouvement spécifique, mis en jeu au moment du passage de l'état de transition et responsable de la réaction, peut être traité séparément

des autres mouvements moléculaires;

• *Hypothèse du traitement en mécanique classique.* La description de la réaction chimique fait appel au modèle de la mécanique classique, si bien que les effets quantiques sont ignorés.

VIII.4.3. Survol de la mise en place de la théorie de l'état de transition

On considère une réaction bimoléculaire entre deux espèces A et B dans une phase commune ϕ , non nécessairement gazeuse, qui peuvent évoluer vers un produit P selon l'acte élémentaire



D'après la loi de **VAN'T HOFF**, la vitesse de la réaction vérifiée

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k [A] [B] \quad (8)$$

On cherche à déterminer l'expression de la constante de vitesse k dans le cadre de la théorie de l'état de transition, en prenant en compte les différentes hypothèses du modèle.

VIII.5. Activation photochimique

VIII.5.1. Réactions photochimiques

Réaction déclenchés ou accélérer par la lumière

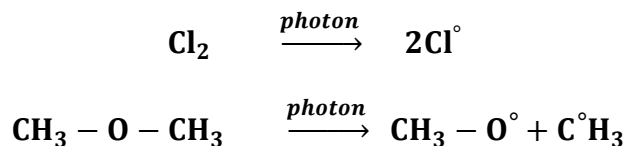


- ✓ Dans le domaine spectral du visible et de l'ultraviolet, l'énergie d'un photon est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation des réactions.
- ✓ L'absorption du photon par une molécule peut donc fournir l'énergie d'activation d'une réaction et l'accélérer

Dissociation photochimique ou pyrolyse

Formation de radicaux libres

Exemple :



Les radicaux libres sont très réactifs.

Exemple réaction photosynthèse.

IX. Catalyse hétérogène

IX. Catalyse hétérogène

IX.1 Adsorption

Les applications diverses et variées de la catalyse hétérogène constituent une des bases de notre société technologique. Ce domaine pluridisciplinaire nécessite à la fois des connaissances sur les catalyseurs (solides, liquide et gaz), allant de leur préparation à leur caractérisation et sur les réactions : cinétique et mécanismes et leur mise en œuvre. Le pot catalytique est probablement l'exemple le plus connu de la catalyse, mais ce domaine de la chimie possède des retombées quotidiennement pour le grand public. Un très grand nombre de procédés chimiques comporte au moins une étape utilisant la catalyse que ce soit dans le domaine des fibres synthétiques, les médicaments, les additifs alimentaires.

IX.2. Adsorption

IX.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

IX.2.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption, est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées.

IX.3 Définition de catalyseur

En chimie, un catalyseur est une substance solide, liquide ou gaz qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux (Il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction). Il ne fait par conséquent partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation

IX.3.1 Catalyse homogène : Le catalyseur et les réactifs se retrouvent dans la même phase.

Exemple : La dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 , Les deux couples redox sont : H_2O_2 / H_2O et O_2 / H_2O_2

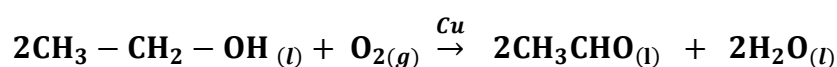
La décomposition est lente d'équation :



On utilise donc un catalyseur tel que l'ion Fe^{+2} (Couple $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$)

IX.3.2 Catalyse hétérogène : Le catalyseur ne se trouve pas dans la même phase que les réactifs. Il est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit sur la surface du solide.

Exemple : Oxydation ménagée de l'éthanol en présence de cuivre métallique en éthanal et eau :



IX.4 Caractéristiques des catalyseurs

Les propriétés les plus importants en catalyse sont: **l'activité catalytique, sélectivité et stabilité.**

- **L'activité catalytique**

L'activité catalytique est mesurée par le taux de transformation des réactifs en produits de réaction par unité de temps. La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée. Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur et les conditions opératoires peu sévères.

Ostwald permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{C}$$

Avec :

A : Activité catalytique ; **K** : constante de vitesse ; **C** : la concentration du catalyseur.

Elle s'exprime aussi par la relation :

$$A = RT \frac{\ln V_c}{\ln V}$$

Où :

V_c et **V** sont respectivement la vitesse des réactions catalysée et non catalysée et **R**, la constante des gaz parfaits.

L'activité catalytique exprime aussi l'activité en fonction du rendement pratique par la relation suivant:

$$A = \frac{R}{Q} * 100$$

R : rendement pratique du produit final. **Q** : quantité de catalyseur utilisé.

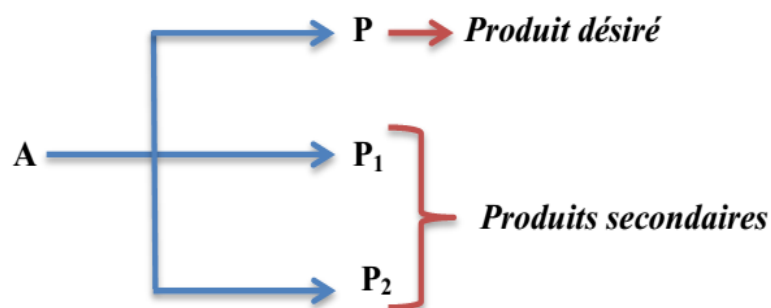
Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de constantes physiques (conductivité électrique, travail d'extraction électronique, la plus utilisée est celle du microscope à émission de champ).

- **La sélectivité**

La sélectivité: mesurée par la proportion d'un produit donné par rapport à l'ensemble des produits de réaction, où une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables. Un catalyseur sélectif va faciliter la production du produit désiré comparer aux produits secondaires.

Sélectivité S_P (%) : fraction du réactif A converti en produit voulu P Exemples :

➤ **Réactions parallèles :**



$$S_P = \frac{\left(\frac{n_P}{V_P}\right)}{\frac{n_{A,0} - n_A}{V_A}} = \frac{n_P V_A}{(n_{A,0} - n_A) V_P}$$

Où : V_i est coefficient stœchiométrique.

- **Stabilité :**

mesure du taux de désactivation, temps de vie chimique, thermique, mécanique, où la stabilité nous renseigne sur l'obtention des propriétés du catalyseur en fonction du temps dans des conditions de mise en service et en régénération.

IV.5 Classification des catalyseurs

La première classification des catalyseurs a été proposée par **Roginski** qui divise les solides actifs en deux grandes catégories:

IV.5.1 les conducteurs du courant électrique

Métaux, semi-conducteurs qui sont actifs dans les réactions d'oxydoréduction. Leur action catalytique peut être liée à un rôle de réservoir d'électrons qu'ils peuvent fournir ou retirer aux réactifs.

IV.5.2 les isolants

Qui catalysent des réactions généralement attribuables aux acides ou aux bases en catalyse homogène : isomérisation, déshydratation, craquage, etc. L'action catalytique est liée aux propriétés acido-basiques de leur surface.

Il existe d'autres classement comme ;

(i) **Le classement selon le type de réaction activée :**

Catalyse acido-basique, catalyse d'oxydo-réduction, catalyse par transfert de phase, catalyse nucléophile et catalyse spécifique....ect.

(ii) **Un classement qui consiste à grouper les catalyseurs par famille des solides ayant des propriétés physico-chimiques communes :**

Métaux, oxydes de métaux de transition, sulfures, solides acides ou basiques.

IV.6 Mécanismes élémentaires en catalyse hétérogène

BALANDIN considère que dans une réaction catalytique hétérogène il y a six étapes consécutives, il admet que les processus élémentaires sont indispensables au déroulement de la réaction (Figure 1).

1. Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur.
2. L'orientation des molécules régissantes dans le « champ » de la surface du catalyseur.
3. L'adsorption chimique d'un ou plusieurs réactifs à la surface du catalyseur.
4. La réaction chimique entre les molécules adsorbées.

5. La désorption des produits de la réaction.

6. La diffusion des produits formés loin de la surface du catalyseur.

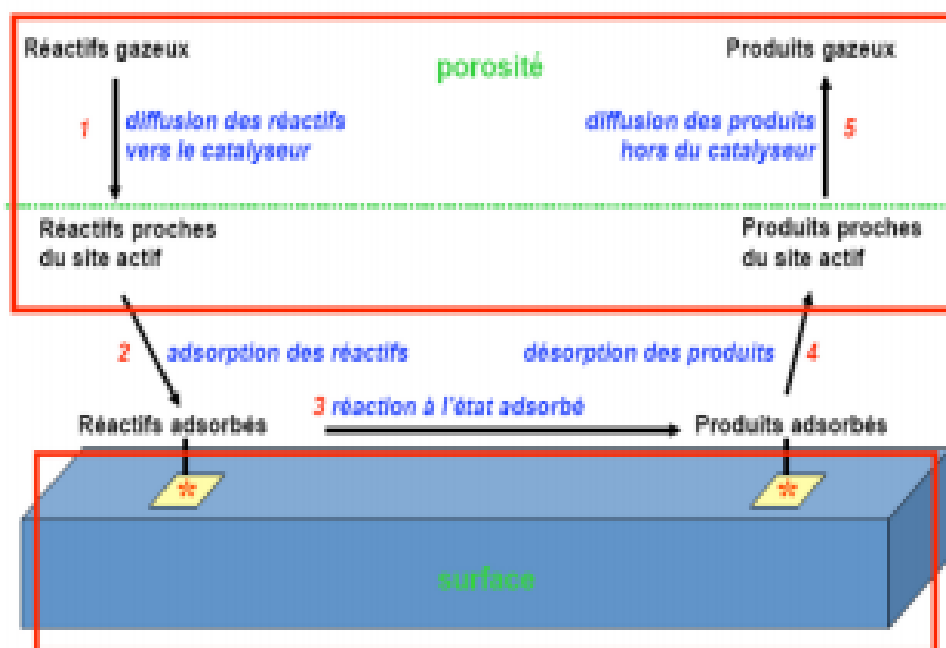


Figure. 1: Schéma du mécanisme réactionnel.

IV.7 Cinétique chimique en catalyse hétérogène

La cinétique chimique consiste à étudier l'évolution temporelle des réactions chimiques. Une réaction chimique évolue suivant une disparition des réactifs et l'apparition des produits en fonction du temps. Il est bien connu que pour accélérer la vitesse d'une réaction chimique, il faut : augmenter la concentration initiale des réactifs, accroître l'énergie cinétique des molécules en élevant la température et l'utilisation d'un catalyseur qui a pour rôle d'abaisser l'énergie d'activation.

IV.8 Influence de la Température

Une réaction chimique ait lieu suite à des collisions efficaces entre les réactifs. Sa vitesse est proportionnelle à la fréquence de ces collisions. Le mot efficace est utilisé ici pour signifier que ce n'est pas n'importe quel choc qui donne lieu à une réaction chimique. En effet, les réactifs doivent présenter une énergie suffisante et une orientation favorable. La théorie

cinétique des gaz permet de calculer le nombre de collisions entre les molécules A et B par unité de temps, soit :

$$Z_{A,B} = \frac{n_A}{V} \cdot \frac{n_B}{V} \cdot 2\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot v_{A,B}$$

Avec, $v_{A,B}$ est la vitesse relative, car les deux réactifs sont en mouvement l'un par rapport à l'autre. Cette vitesse est liée à la température via la relation :

$$v_{A,B} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}}$$

$$Z_{A,B} = 2\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} [A][B]$$

La vitesse (v) de réaction chimique peut se déduire à partir :

$$v_{A,B} \cong Z_{A,B} = 2\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} [A][B] \underbrace{\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}_{\text{terme de Boltzmann}}$$

Ce terme de **Boltzmann** exprime la probabilité de trouver une collision qui mobilisera une énergie suffisante ($\geq E_c$ des réactifs) pour que cette collision donne lieu à une réaction chimique. E_a est l'énergie d'activation (J/mol), c'est l'énergie cinétique minimale requise pour qu'une collision aboutisse à une réaction chimique. La constante des gaz parfaits, R vaut : $R = N_A \times k_B$. Avec $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est le nombre Avogadro et $k_B = 1.23 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann. Ainsi, le terme de Boltzmann peut être exprimé en fonction de $k_B \cdot T$ ou bien en RT (exprimé en moles)

- **Explication du terme de Boltzmann**

Les deux réactifs (molécules, atomes ou ions) possèdent une énergie cinétique $E_A + E_B$. La réaction chimique aura lieu (formation du produit) si et seulement si $E_A + E_B \geq E_a$. Ainsi, le nombre de particules des réactifs ayant une énergie supérieure ou égale à l'énergie d'activation est donné par la probabilité de Boltzmann.

$$P = \frac{\int_{E_a}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dE}$$

Le numérateur exprime les états énergétiques ayant une énergie au moins égale à l'énergie d'activation (E_a). Le dénominateur représente le nombre d'états (chaque état est associé à son énergie) du système qui sont susceptibles d'être occupés par les particules de réactifs.

Commençons par évaluer l'intégrale du dénominateur :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dE &= -RT \left[\lim_{E \rightarrow +\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-E=0}{RT}\right) \right] \\ &= -RT[0 - 1] = RT \end{aligned}$$

Calculons désormais la probabilité P :

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dE &= \frac{-RT}{RT} \left[\lim_{E \rightarrow +\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-E=E_a}{RT}\right) \right] \\ &= - \left[0 - \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right] \Rightarrow P = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \end{aligned}$$

Il vient, la probabilité pour que les réactifs disposent d'une énergie au moins égale à E_a diminue exponentiellement quand cette énergie d'activation augmente. D'un autre côté, cette probabilité croît rapidement avec l'élévation de la température, ce qui est logique car plus T augmente l'agitation thermique (RT) des molécules augmente \Rightarrow l'augmentation de nombre de chocs entre les réactifs \Rightarrow la probabilité qu'un choc soit efficace est élevée.

À titre informatif, l'équation (densité de probabilité) de Maxwell-Boltzmann donne la distribution des énergies des particules (molécules, atomes ou ions) pour une température donnée, soit :

$$\rho(E) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{2/3} \cdot E^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$$

La surface (est donc la probabilité) sous cette courbe augmente avec l'élévation de la température. On retrouve ainsi les conclusions précédentes.

$$v = k(T) \cdot [N_A] \cdot [N_B]$$

Avec $k(T)$ est une constante de vitesse,

$$k(T) = 2\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

On retrouve ainsi la loi d'Arrhenius,

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Avec A est un facteur pré-exponentiel,

$$A = 2\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu_{AB}}}$$

À partir de cette loi d'Arrhenius, on observe une corrélation positive entre la vitesse de réaction et la température, avec $E_a \geq 0$. Plus la température est élevée plus la réaction est accélérée. k_B est la constante de Boltzmann ($1.23 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Le facteur pré-exponentiel A a la même unité que la constante de vitesse k.

L'élévation de la température s'exprime à l'échelle microscopique par l'augmentation de l'agitation moléculaire. Ceci se traduit par un accroissement de l'énergie cinétique des réactifs. Les chocs seront donc plus énergétiques et plus fréquents.

X-Réaction Hétérogène

X-Réaction Hétérogène

X.1 Généralités

Toute réaction catalytique hétérogène implique la chimisorption d'au moins un des réactifs sur le catalyseur sur lequel a lieu la réaction proprement dite.

X.2 Définition de la vitesse r

$$r_m = \frac{d\xi}{dt} [\text{mol. s}^{-1}]$$

X.3 La vitesse spécifique massique r_m : vitesse de la réaction ou nombre de réaction par unité de temps et de masse de catalyseur (ex : mol.s⁻¹.g⁻¹)

$$r = \frac{r_m}{m} = \frac{d\xi}{mdt} [\text{mol. s}^{-1}. \text{g}^{-1}]$$

X.4 La vitesse intrinsèque (vitesse spécifique superficielle) r_A (A : aire)) vitesse par m² de surface catalytique

$$r_A = \frac{r}{A} = [\text{mol. s}^{-1}. \text{m}^{-2}]$$

X.5 Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène

- 1- Transport externe (diffusion en phase gaz extra granulaire) du réactif vers surface du catalyseur.
- 2- Diffusion interne du réactif à travers les pores du catalyseur vers le site actif
- 3- Adsorption moléculaire ou dissociative) du réactif à la surface du catalyseur
- 4- Réaction en surface
- 5- Désorption du produit de réaction
- 6- Diffusion interne du produit à travers le catalyseur
- 7- Transport externe (diffusion extra-granulaire) du produit de la réaction.

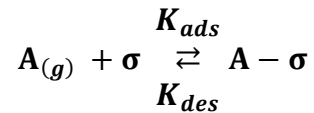
Les « tapes 1, 2, 6, et 7 sont des processus de diffusion. Si l'une de ces étapes gouverne la vitesse globale de la réaction (c'est-à-dire est plus lente que les étapes 3, 4, et 5 on dit que la vitesse est limitée par les phénomènes de diffusion (cinétique physique)

Par conséquent il est important de se positionner dans des conditions expérimentales convenables de manière à ce que les processus physique soient rapides.

X.6 Formulation générale de la vitesse : cas d'une réaction monomoléculaire :

Notation :

Vitesse d'un équilibre d'adsorption dans le cas où A est le seul gaz qui s'adsorbe :



$$r = k_{ads}P_A[\sigma] - k_{des}[A - \sigma]$$

$$\theta_A = k_{ads}P_A[\sigma] - \frac{[A - \sigma]}{[\sigma_r]}$$

$$\begin{cases} [\sigma_r] = [A - \sigma] + [\sigma] \\ [\sigma] = [\sigma_r] - [A - \sigma] \\ [\sigma] = [\sigma_r] - \theta_A[\sigma_T] = [\sigma_T](1 - \theta) \end{cases}$$

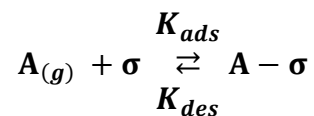
$$r = k_{ads}P_A[\sigma_T](1 - \theta_A) - k_{des}\theta_A[\sigma_T]$$

On pose

$$r = k_{ads}[\sigma_T] = K_1 \text{ et } k_{des}[\sigma_T] = K_2$$

$$r = K_1P_A(1 - \theta_A) - k_2[A - \sigma]$$

Vitesse d'un équilibre d'adsorption désorption dans le cas où deux gaz qui s'adsorbent :



$$r = k_{ads}P_A[\sigma] - k_{des}[A - \sigma]$$

$$\begin{cases} \theta_A = \frac{[A - \sigma]}{[\sigma_r]} \\ \theta_B = \frac{[B - \sigma]}{[\sigma_r]} \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\sigma_r] = [A - \sigma] + [B - \sigma] + [\sigma] \\ [\sigma] = [\sigma_r] - [A - \sigma] - [B - \sigma] \\ [\sigma] = [\sigma_r] - \theta_A[\sigma_T] - \theta_B[\sigma_T] = [\sigma_T](1 - \theta_A - \theta_B) \end{cases}$$

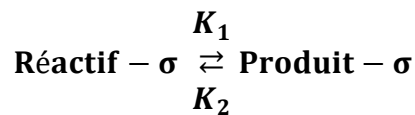
$$r = k_{\text{ads}} P_A [\sigma_T] (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{\text{des}} \theta_A [\sigma_T]$$

On pose

$$r = k_{\text{ads}} [\sigma_T] = K_1 \text{ et } k_{\text{des}} [\sigma_T] = K_2$$

$$r = K_1 P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_2 \theta_A$$

Réaction de surface



$$r = k[\text{Réactif} - \sigma] - k'[\text{Produit} - \sigma]$$

$$\begin{cases} \theta_{\text{Réactif}} = \frac{[\text{Réactif} - \sigma]}{[\sigma_T]} \\ \theta_{\text{Produit}} = \frac{[\text{Produit} - \sigma]}{[\sigma_T]} \end{cases}$$

$$r = k[\sigma_T] \theta_{\text{Réactif}} - k' \theta_{\text{Produit}} [\sigma_T]$$

$$r = k_1 \theta_{\text{Réactif}} - k_2 \theta_{\text{Produit}}$$

Le mécanisme

Il est constitué des étapes adsorption – réaction des surfaces – désorption

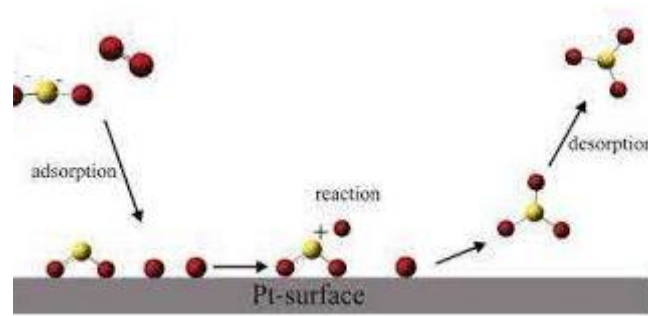
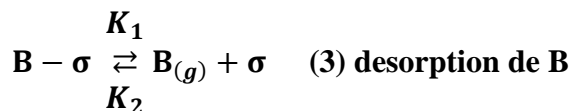
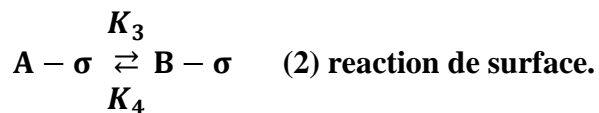
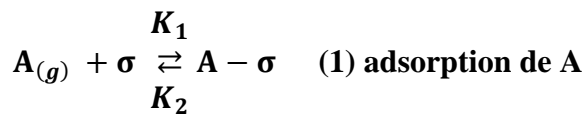


Figure X 1. Les étapes : adsorption –réaction des surfaces –désorption



σ : site catalytique

$A - \sigma$ et $B - \sigma$; especes adsorbées.

Expression des vitesses pour chacune des étapes:

$$r_1 = K_1 P_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_2 \theta_A$$

$$r_2 = K_1 \theta_A - k_2 \theta_B$$

Système d'équation très compliqué

$$r_3 = K_5 \theta_B - K_6 P_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

Système cinétique des reactions catalytiques

X.6 Modèle de langmur-Hinshelwood

La base

Ce modèle repose sur trois hypothèses :

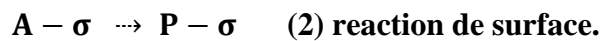
-l'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir.

- les étapes d'adsorption et de désorption sont des équilibres rapides par rapport à celle de la transformation chimique est l'**edv** : **l'étape déterminante de la vitesse**

-la transformation chimique n'implique que les espèces adsorbées.

X.6.1.Réaction monomoléculaire

a. Mécanisme



b) Expression de la vitesse :

Dans le cas générale A et P s'adsorbent : on utilise l'expression de θ_A obtenue dans le cas d'une adsorption compétitive :

$$r = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

En cinétique initiale : très peu de P formé

$$r = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{devient} \quad r = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

Cas limites

- Le recouvrement en A est faible
($b_A P_A \ll 1$) $\Rightarrow r = k b_A P_A = k_{app} P_A \Rightarrow$ réaction d'ordre 1.
- Le recouvrement en A est important
($b_A P_A \gg 1$) $\Rightarrow r = k \Rightarrow$ réaction d'ordre 0.

2^{ème} cas : A fort taux de conversion : quantité de P formé important : $b_P P_P \gg 1 + b_A P_A$

$$\Rightarrow r = k \frac{b_A P_A}{b_P P_P}$$

c. interprétation de l'équation de vitesse d'une réaction monomoléculaire dans le cas où le produit P ne s'adsorbe pas et/ou à cinétique initiale :

$$r = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{transformation linéaire} \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{k b_A} \cdot \frac{1}{P_A} + \frac{1}{k} \quad \text{ou} \quad \frac{P_A}{r} = \frac{1}{k b_A} + \frac{P_A}{k}$$

Si le tracé de $1/r = f(1/P_A)$ ou $P_A/r = f(P_A)$, on peut affirmer que le modèle est suivi.



Figure X 2. Le modèle suivi d'une réaction monomoléculaire

La vitesse r est proportionnelle à chacune des fractions de surface recouvertes par des gaz A et B $r = k \cdot \theta_A \theta_B$

On peut distinguer deux cas:

a/ les réactifs s'adsorbent sur le même type de sites : adsorption compétitive de A et B

adsorption compétitive : le taux de recouvrement de A et B sont :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad \text{et} \quad \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

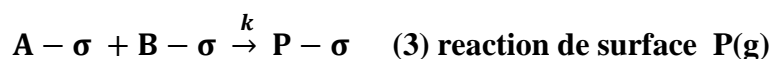
$$\Rightarrow r = \frac{k b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad \text{on se limitera à ce cas dans des discussions ci-dessous}$$

b/ si les deux réactifs s'adsorbent sur des sites différents, il n'y a pas de compétition entre A et B

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B}$$

$$r = \frac{k b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)}$$

a) **Le mécanisme** : il est constitué des étapes adsorption



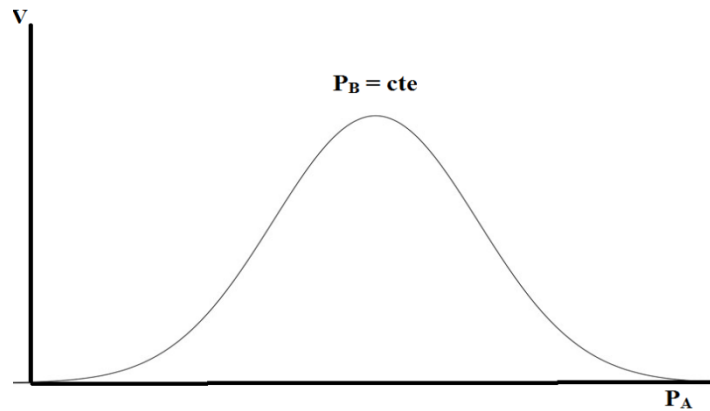
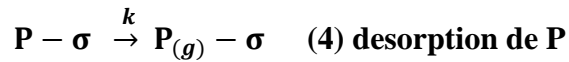


Figure X 3. Adsorption sur des sites différents

b/équation de vitesse : dans le cas où les deux réactifs s'adsorbent sur le même type de site :

$$r = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)}$$

1^{er} cas : les deux réactifs A et B sont fortement adsorbés

$$b_A P_A + b_B P_B \gg 1 \rightarrow r = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

2^{ème} cas : les deux réactifs A et B sont faiblement adsorbés

$$b_A P_A + b_B P_B \ll 1 \rightarrow r = kb_A P_A b_B P_B$$

3^{ème} cas ou l'un des réactifs est faiblement adsorbé prenons pour exemple B

$$b_B P_B \ll 1 + b_A P_A$$

$$r = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2}$$

l'ordre de réaction par rapport au réactif B est de 1, et il y a 2 cas limites pour le réactif A :

$$r = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)^2}$$

1^{er} cas : faible concentration de A $P_A \ll 1 \rightarrow r = kb_A P_A b_B P_B$

donc l'ordre est de 1 par rapport au réactif A et l'ordre global de la réaction de 2.

2^{ème} cas : forte concentration de A $P_A \gg 1 \rightarrow r = \frac{kb_B P_B}{b_A P_A}$

donc l'ordre est de (-1) par rapport au réactif A, plus la pression ou concentration de A augmente, plus la réaction ralentit, dans ce cas A inhibe la réaction.

d/modèle L-H, condition aux limites et représentation graphique de la vitesse r

$$r = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

{ si P_A ou P_B tendent vers 0, r tend vers 0
 { si P_A ou P_B tend vers l'infini, r tend vers 0 | la vitesse passe donc par un maximum

3.2 linéarisation de l'équation de vitesse d'une réaction bimoléculaire dans le modèle langmuir-hinshelwood(L-H)

Pour vérifier si la réaction suit le mécanisme de L-H est suivi, on utilise une transformation linéaire de l'équation de vitesse.

$$r = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}{kb_A P_A b_B P_B} \Rightarrow$$

$$\sqrt{\frac{1}{r}} = \frac{(1 + b_A P_A + b_B P_B)}{\sqrt{kb_A P_A b_B P_B}}$$

$$\sqrt{\frac{1}{r}} = \frac{1 + b_B P_B}{\sqrt{kb_A P_A b_B P_B}} + \frac{b_A P_A}{\sqrt{kb_A P_A b_B P_B}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{1}{r}} = \frac{1 + b_B P_B}{\sqrt{kb_A P_A b_B P_B}} + \frac{\sqrt{b_A P_A}}{\sqrt{kb_B P_B}} \cdot \sqrt{P}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{P_A}{r}} = \frac{1 + b_B P_B}{\sqrt{kb_A P_A b_B P_B}} + \frac{\sqrt{b_A}}{\sqrt{kb_A P_A b_B P_B}} P_A$$

- On peut utiliser une série de mesures à pression de B constante et en utilisant diverses valeurs de P_A . On trace alors $\sqrt{\frac{P_A}{r}} = f(P_A)$ on fait ensuite une série de mesures à P_B variable en maintenant P_A constante.
- On peut travailler avec les vitesses initiales : à pression totale $P = P_A + P_B = \text{constante}$, on peut par exemple exprimer $P_A = f(P_B)$

Références bibliographiques :

- M. CHABANEL et B. ILLIEN, Thermodynamique chimique, Ed. Ellipses, Paris, (2011).
- J. M. SMITH, H. C. van NESS, A. M. ABBOTT, Introduction to chemical Engineering thermodynamics, 2nd ed., McGraw-Hill, (1989).
- A. GRUGER, Thermodynamique et équilibres chimiques, Cours et exercices corrigés, 2nd éd., Dunod, (2004).
- J-C. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE, Problèmes de cinétique chimique, Ed. Masson & Armand Colin, Scientifique Inter éditions
- R. BEN-AIME, M. DESTRIAU, Introduction à la Cinétique Chimique, Ed.. Dunod, Paris
- B. FREMAUX, Éléments de cinétique et de catalyse, Éd. Tec. & Doc
- G. SCACCHI, M. BOUCHY, J.-F. FOUCAUT, O. ZAHRAA, Cinétique et Catalyse, Ed. Tec & Doc.