

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR



ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMINE ELOKKAL EL HADJ MOUSSA AG

AKHAMOUK DE TAMANGHASSET

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



## Polycopié de Cours

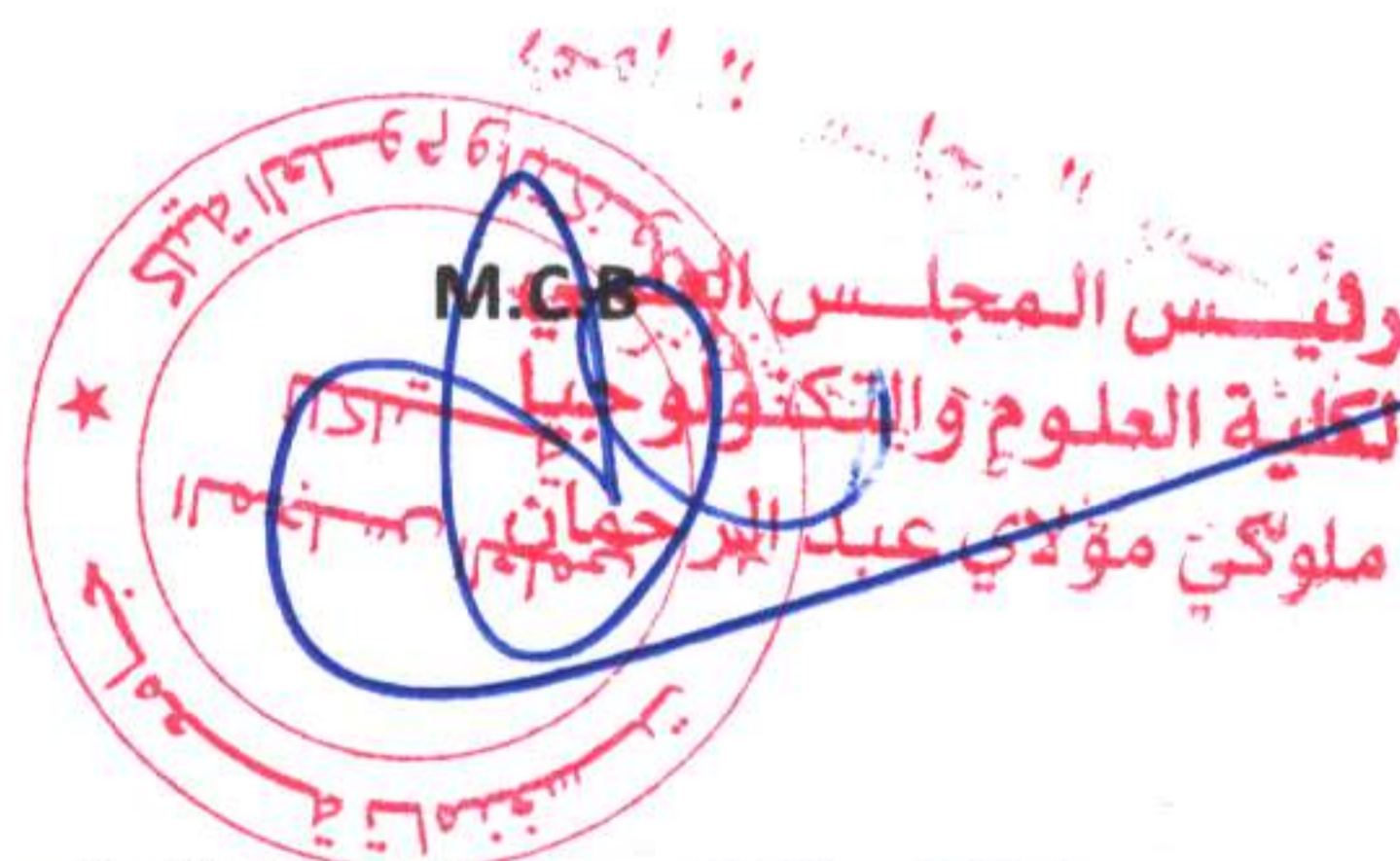
### Chimie II

#### Cours et exercices d'application corrigés

Cours et TD de chimie II pour les étudiants de 1<sup>ère</sup> Licence géologie.

Présenté par :

- Dr. Mebarki Fatiha



Année Universitaire: 2022 - 2023



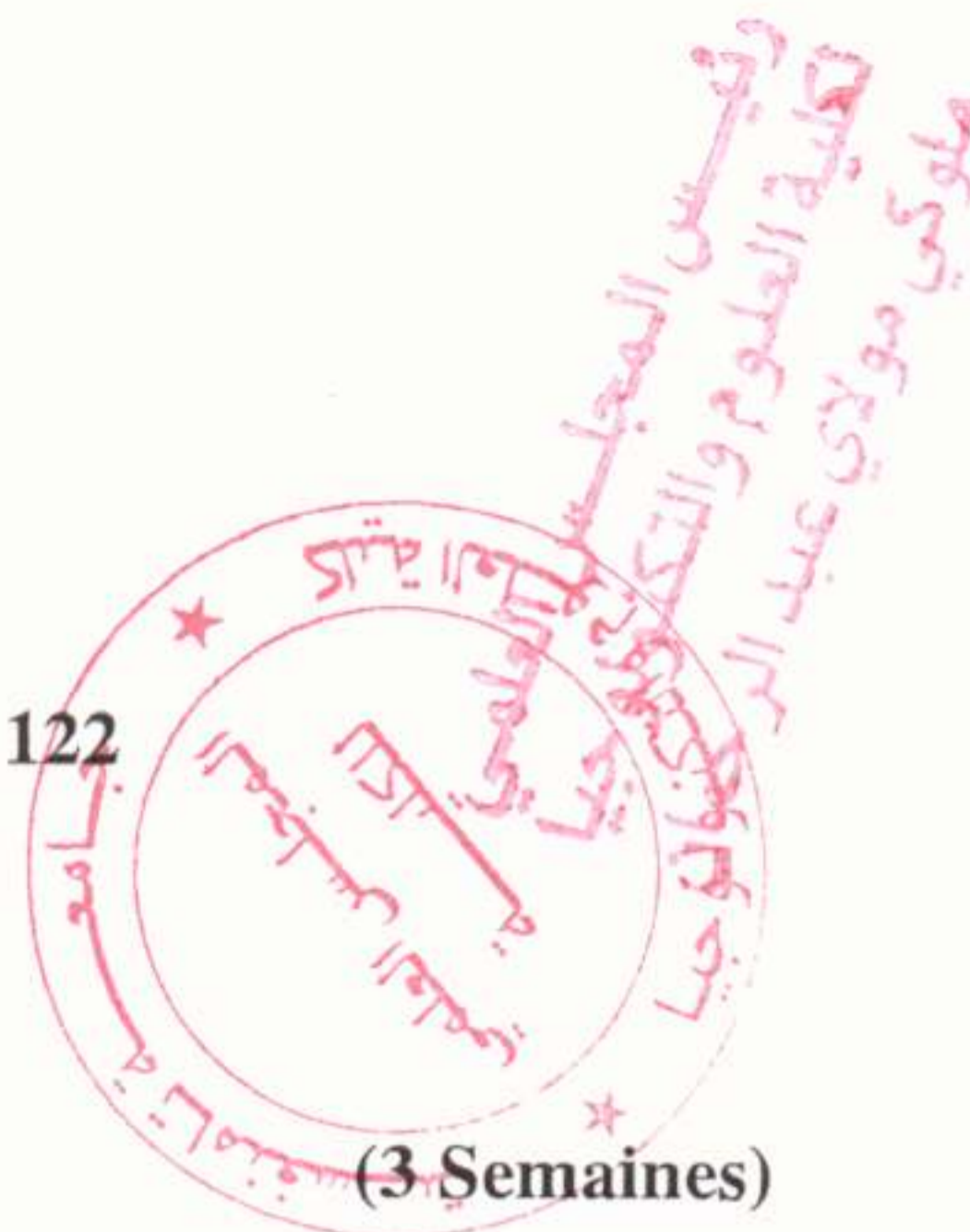
## Contenus pédagogiques

Première Année

Semestre 2

Unité d'Enseignement Fondamentale 122

Chimie II



**Programme de Chimie II (1 cours + 1TD) / semaine :**

### **Chapitre I : Introduction à la thermodynamique**

**(3 Semaines)**

- Notion de système, grandeurs et Fonction d'état (application aux gaz parfait)
- 1ere principe de la Thermodynamique (Energie, Travail et Chaleur) (U, W, Q)
- Thermochimie (Enthalpie et Chaleur de réaction).
- 2eme Principe Thermodynamique : Entropie et Enthalpie Libre.

### **-Chapitre II : La Cinétique Chimique.**

**(3 Semaines)**

- Définition, Vitesse de réaction, les lois de vitesse et ordre d'une réaction.
- Facteurs influençant la vitesse de réaction :
  - Nature des réactants.
  - Concentration des réactants.
- Concentration et temps.
- Vitesse de réaction, Théorie de collision.
- Mécanismes de réaction.
- Les Catalyseurs.

### **Chapitre II : Les équilibre Chimiques.**

**(3 Semaines)**

- Concepts de bases.
- La constante d'équilibre.
- l'utilisation de la constante d'équilibre.
- Facteurs affectant l'équilibre.
- effect de la pression sur un system en équilibre.
- Relation entre KP et KC.

### **Chapitre IV : Méthodes Physiques d'analyse.**

**(3 Semaines)**

- UV visible
- IR
- RX.



Les Titre	page
<b>Chapitre I: Introduction à la thermodynamique.</b>	1
I- 1-Introduction	1
I.1.1. Notion de système	1
a) Définition	1
b) Conventions algébriques	2
I.1.2 Grandeurs et fonctions d'état (application aux gaz parfaits)	3
a) Grandeurs d'état	3
1. Loi de Mariote ARIOTTE	4
2. Loi de Gay-Lussac.	5
3. Loi de Charles (ou 2 <sup>ème</sup> loi de Gay-Lussac).	6
b) Fonctions d'état	7
b.1-Echanges d'énergie: travail, chaleur, énergie interne Enthalpie.	7
b.1.1. L'énergie interne (U)	7
1-Propriétés de l'énergie interne	8
b.1.2. La Chaleur (Q)	9
b.1.3. Le travail (W)	10
b.1.4. Enthalpie (H)	12
b.1.5. Capacité calorifique	13
I-2. Le 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique	14
I-2.1. Enoncé du 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique	15
I.2.2 Application du 1er principe aux gaz parfaits	16
I.2.2.1. Application aux transformations de base	16



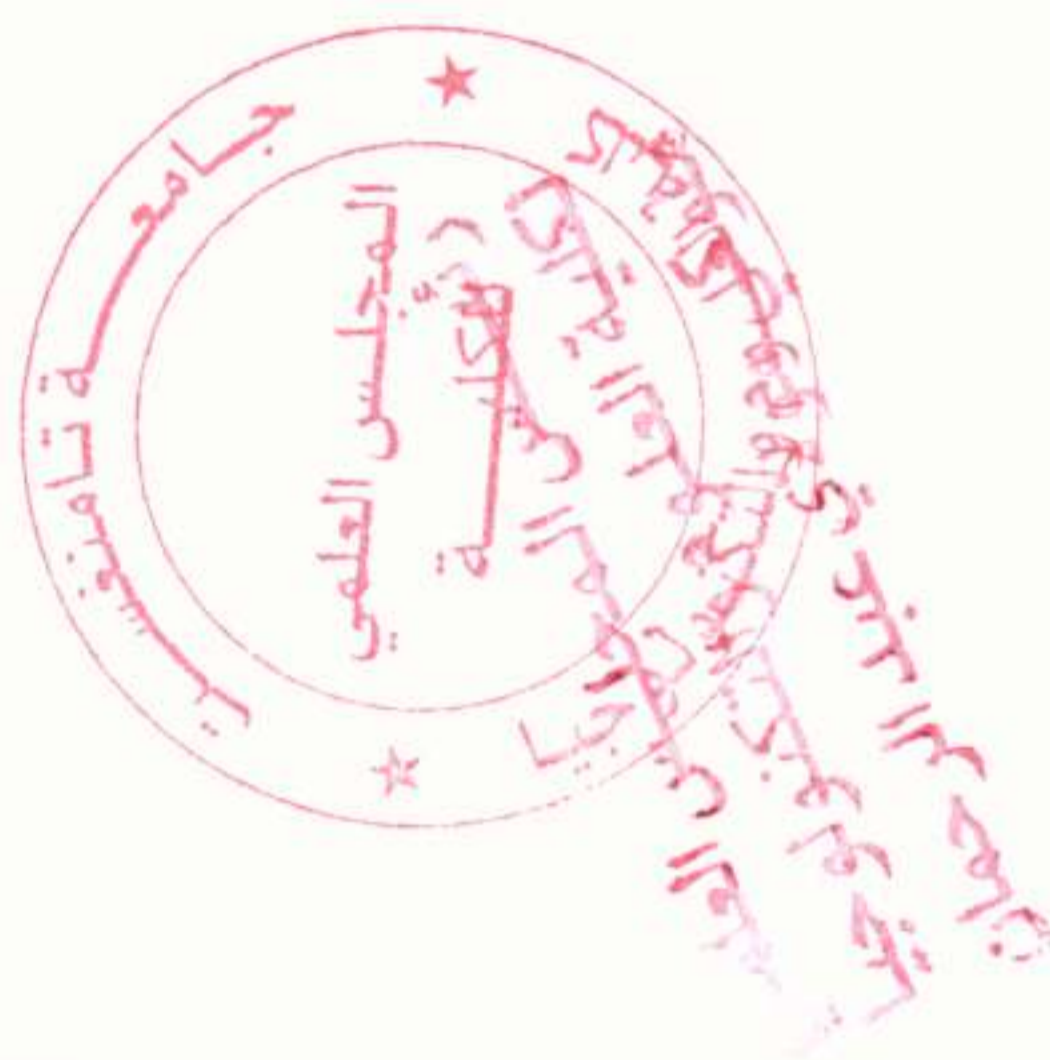
المعهد العلمي والتكنولوجي  
جامعة الجزائر  
1997



I.2.3. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique	17
Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON ( $P, V$ ) et calcul de $W, Q, \Delta U$ .	
II.2.3.1. Transformation isotherme ( $T = \text{Cste}$ )	17
II.2.3.2. Transformation isobare ( $P = \text{Cste}$ )	18
II.2.3.3. Transformation isochore ( $V = \text{Cste}$ )	19
II.2.3.4. Transformation adiabatique réversible ( $dQ = 0$ )	20
Exercice application	24
I.3. Thermochimie Application du 1 <sup>er</sup> principe à la chimie (enthalpie et chaleur de réaction)	26
1. Etat standard et chaleur de réaction	26
2. Relation avec la variation de l'énergie interne $\Delta U$	27
3. Enthalpie standard de réaction	30
3.1. Loi de HESS	30
3.2. Loi de KIRCHOFF (variation de chaleur de réaction avec la température)	33
I.4 -2 <sup>ème</sup> principe de la thermodynamique (entropie et enthalpie libre)	36
I.4.1. Enoncé	36
1. Notion d'entropie	37
2. La variation d'entropie	38
3. L'enthalpie libre	39
Série n° 1	42
<b>Chapitre II: La cinétique chimique</b>	<b>47</b>
II.1. Introduction	47
II-2. Définitions	47



II.2. 2. la vitesse de réaction	47
II.2.3. Loi de vitesse ou loi cinétique et ordre d'une réaction	48
II.2.3.1. Etapes élémentaires	49
II.3. Facteurs influençant la vitesse de réaction	49
II.3.1. Nature des réactants	50
II.3.2. Concentration des réactants	50
II.4. Concentration et temps	51
II.4.1. Cinétique d'ordre 0	51
II.4.2. Cinétique d'ordre 1	52
II.4.3. Cinétique d'ordre 2	53
II.4.4. Cinétique de pseudo-ordre 1	54
II.5. Vitesse de la réaction, Théorie de Collision	54
II.5.1. Vitesse de la réaction	54
II.5.1.1. Méthode de la vitesse initiale $A+B+C \rightarrow$ produits	54
II.5.2. Théorie de collision	55
II.5.2.1. La constante k et la température (L'équation d'Arrhenius)	56
II.6. Mécanismes réactionnels	58
II.6.1. Synthèse du phosgène	58
II.6.2. Synthèse du bromure d'hydrogène.	59
II.7. Catalyse	61
II.7.1. introduction	61
II.7.2 Catalyse homogène	61
II.7.3 Catalyse hétérogène	64
II.7.4. La catalyse enzymatique	65
Série n°2	66





Les Titre	page
<b>Chapitre I: Introduction à la thermodynamique*</b>	1
I- 1-Introduction	1
I.1.1. Notion de système	1
a) Définition	1
b) Conventions algébriques	2
I.1.2 Grandeurs et fonctions d'état (application aux gaz parfaits)	3
a) Grandeurs d'état	3
1. Loi de Mariote ARIOTTE	4
2. Loi de Gay-Lussac.	5
3. Loi de Charles (ou 2 <sup>eme</sup> loi de Gay-Lussac).	6
b) Fonctions d'état	7
b.1-Echanges d'énergie: travail, chaleur, énergie interne Enthalpie.	7
b.1.1. L'énergie interne (U)	7
1-Propriétés de l'énergie interne	8
b.1.2. La Chaleur (Q)	9
b.1.3. Le travail (W)	10
b.1.4. Enthalpie (H)	12
b.1.5. Capacité calorifique	13
I-2. Le 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique	14
I-2.1. Enoncé du 1 <sup>er</sup> principe de la thermodynamique	15
I.2.2 Application du 1er principe aux gaz parfaits	16
I.2.2.1. Application aux transformations de base	16

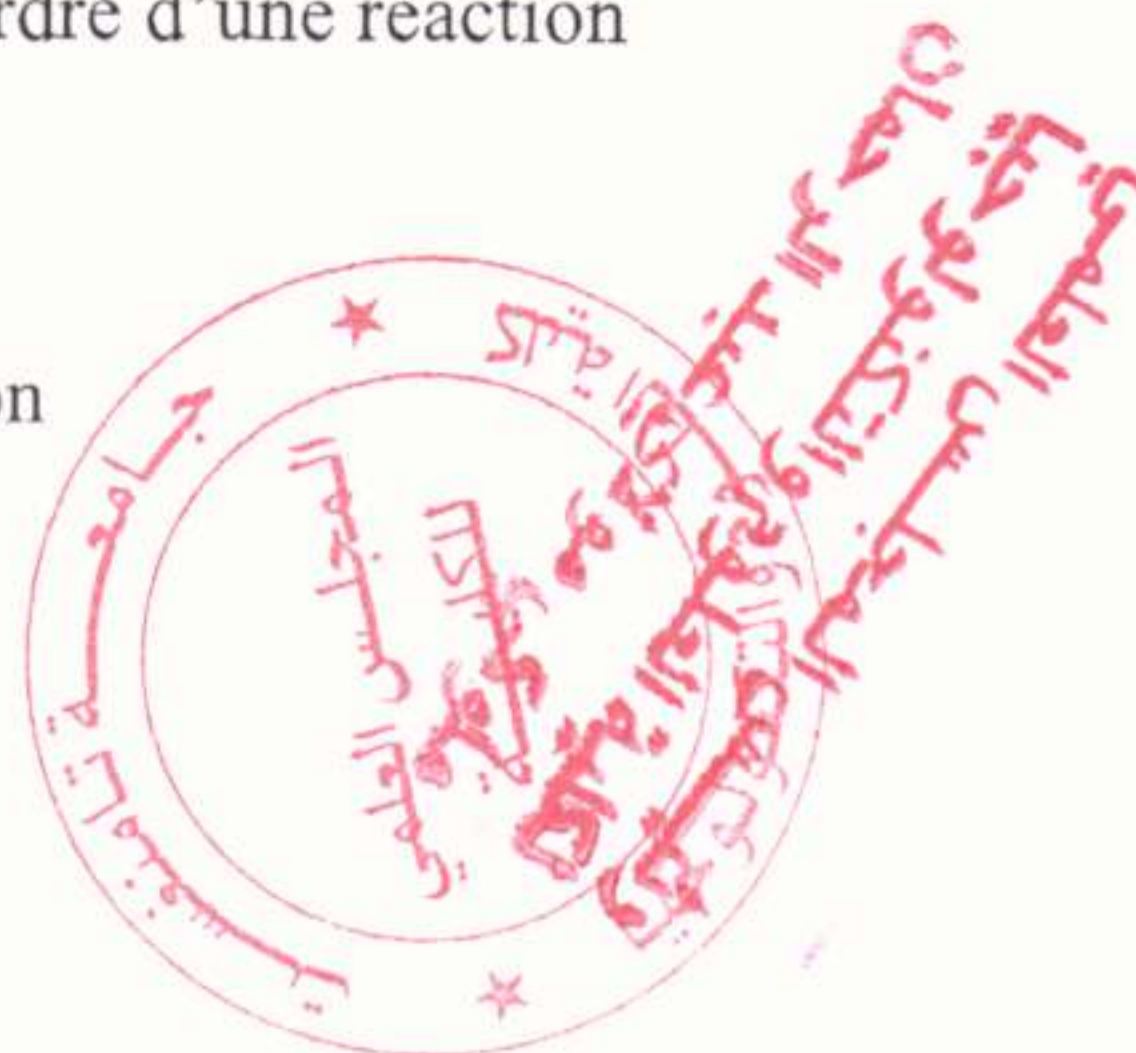




I.2.3. Transformations isobare, isochores, isotherme et adiabatique	17
Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON ( $P, V$ ) et calcul de $W, Q, \Delta U$ .	
II.2.3.1. Transformation isotherme ( $T = \text{Cste}$ )	17
II.2.3.2. Transformation isobare ( $P = \text{Cste}$ )	18
II.2.3.3. Transformation isochores ( $V = \text{Cste}$ )	19
II.2.3.4. Transformation adiabatique réversible ( $dQ = 0$ )	20
Exercice application	24
I.3. Thermochimie Application du 1 <sup>er</sup> principe à la chimie (enthalpie et chaleur de réaction)	26
1. Etat standard et chaleur de réaction	26
2. Relation avec la variation de l'énergie interne $\Delta U$	27
3. Enthalpie standard de réaction	30
3.1. Loi de HESS	30
3.2. Loi de KIRCHOFF (variation de chaleur de réaction avec la température)	33
I.4 -2 <sup>ème</sup> principe de la thermodynamique (entropie et enthalpie libre)	36
I.4.1. Enoncé	36
1. Notion d'entropie	37
2. La variation d'entropie	38
3. L'enthalpie libre	39
Série n° 1	42
<b>Chapitre II: La cinétique chimique</b>	<b>47</b>
II.1. Introduction	47
II-2. Définitions	47



II.2. 2. la vitesse de réaction	47
II.2.3. Loi de vitesse ou loi cinétique et ordre d'une réaction	48
II.2.3.1. Etapes élémentaires	49
II.3. Facteurs influençant la vitesse de réaction	49
II.3.1. Nature des réactants	50
II.3.2. Concentration des réactants	50
II.4. Concentration et temps	51
II.4.1. Cinétique d'ordre 0	51
II.4.2. Cinétique d'ordre 1	52
II.4.3. Cinétique d'ordre 2	53
II.4.4. Cinétique de pseudo-ordre 1	54
II.5. Vitesse de la réaction, Théorie de Collision	54
II.5.1. Vitesse de la réaction	54
II.5.1.1. Méthode de la vitesse initiale $A+B+C \rightarrow$ produits	54
II.5.2. Théorie de collision	55
II.5.2.1. La constante k et la température (L'équation d'Arrhenius)	56
II.6. Mécanismes réactionnels	58
II.6.1. Synthèse du phosgène	58
II.6.2. Synthèse du bromure d'hydrogène.	59
II.7. Catalyse	61
II.7.1. introduction	61
II.7.2 Catalyse homogène	61
II.7.3 Catalyse hétérogène	64
II.7.4. La catalyse enzymatique	65
Série n°2	66





<b>Chapitre III: ÉQUILIBRES CHIMIQUES</b>	75
III.1. Introduction	75
III.2. Définitions	76
III.3. Les Concepts de bases	77
III.3.1. Rappels - La règle des phases	77
III.3.1.1 Définitions	77
III.4. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre	79
III.5. Utilisation de la constante d'équilibre	80
III.6. Facteurs affectant les équilibres	81
III.6. Effet de la pression	86
III.7. Expression de $K_P$ et de $K_C$	86
Série n° 3	88
<b>Chapitre IV : Les méthodes physiques d'analyses- Spectres UV-visibles</b>	<b>92</b>
<b>, IR et RX</b>	
IV.1. Introduction	<b>92</b>
IV.1.1. Définition	<b>92</b>
IV.1.1.1. Les formules des composés chimiques organiques	<b>93</b>
IV. 2. Spectroscopie UV-visible	<b>95</b>
IV. 2. 1.Principe	<b>95</b>
IV. 2. 2. Absorbance et longueur d'onde	<b>95</b>
IV. 2.3. Applications dans la vie courante	<b>98</b>
IV.3. Spectres IR	<b>98</b>
IV.3. 1.Principe	<b>98</b>
IV.3. 2.Exploitation d'un spectre IR	<b>99</b>
IV.4. Le Rayon X	<b>120</b>



IV.4. 1. Générateurs à rayons X	102
IV.4. 2. Sources radio-isotopiques de rayons X	106
IV.4. 3. Autres sources excitatrices	107
IV.4. 4. Détection des Rayons X	109
IV.4. 5. Les diverses catégories d'instruments	111
IV.4. 5.1. Appareils à dispersion en énergie (EDXRF) – Système simultané.	112
IV.4. 5.2 Appareils à dispersion en longueur d'onde (WDXRF)	113
IV.4. 5.3. Appareils à filtres (monocanal fixe)	117
IV.4. 6. Préparations des échantillons	118
IV.4. 7. Absorption des rayons X-densimétrie X	119
Série n° 4	122
Refference	127



## Introduction :

Le but de ce polycopié sous le titre de Chimie II pour permettre à l'étudiant selon chaque chapitre de :

Chapitre I : Introduction à la thermodynamique :

\* Étudier les relations entre les différentes formes d'énergie et la manière dont l'énergie influence la matière.

\* Étudier les énergies mises en jeu lors d'une réaction chimique.

\* Prédire la spontanéité ou non d'une réaction chimique.

Après avoir bien compris les propriétés des principales fonctions thermodynamiques et leurs applications aux corps purs, on peut maintenant envisager l'application de ces fonctions aux réactions chimiques.

Chapitre II : Cinétique chimique :

\* Étudier la vitesse de formation, de

\* Proposer des mécanismes.

\* Définir des chemins réactionnels

Chapitre III : Les équilibres chimiques :

\* l'application des principales fonctions thermodynamiques aux réactions chimiques.

\* relier la variation de l'énergie libre et les concentrations des réactifs et des produits dans un mélange en réaction

Chapitre IV : Les méthodes Physiques d'analyse IR, RX et UV :

\* comprendre l'intérêt et l'application des méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organique et en chimie bio-organique.

Afin de faciliter la compréhension, J'ai renforcé chaque chapitre avec des exemples et des exercices adaptés.



Le cours présenté dans ce polycopié de cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement et J'espère avoir contribué ne serait-ce qu'un peu à enrichir l'aspect scientifique





## Chapitre I : Introduction à la thermodynamique

الجامعة الجزائرية  
الكلية العلمية  
قسم الفيزياء

### Les But :

- Étudier les relations entre les différentes formes d'énergie et la manière dont l'énergie influence la matière.
- Étudier les énergies misent en jeu lors d'une réaction chimique.
- Prédire la spontanéité ou non d'une réaction chimique.

### I- 1-Introduction :

La thermodynamique étudie les lois qui régissent les échanges d'énergie entre les systèmes ou, entre les systèmes et le milieu extérieur.

#### I.1.1. Notion de système :

##### a) Définition :

Un **système** est un ensemble de corps délimités par une surface fermée ou enveloppe. Ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur. Dans tous les cas, il est important, avant de faire un raisonnement thermodynamique de définir le système sur lequel il va s'appliquer.

Un système peut réaliser des échanges avec le milieu extérieur, sous la forme de transfert d'énergie thermique ou chaleur ( $Q$ ), de travail ( $W$ ), ou de matière. On distinguera notamment les cas suivants

- Système ouvert** : tous les types d'échange sont possibles.
- Système fermé** : système n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie et de la chaleur, mais pas de matière.

**Système thermiquement isolé** : le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.



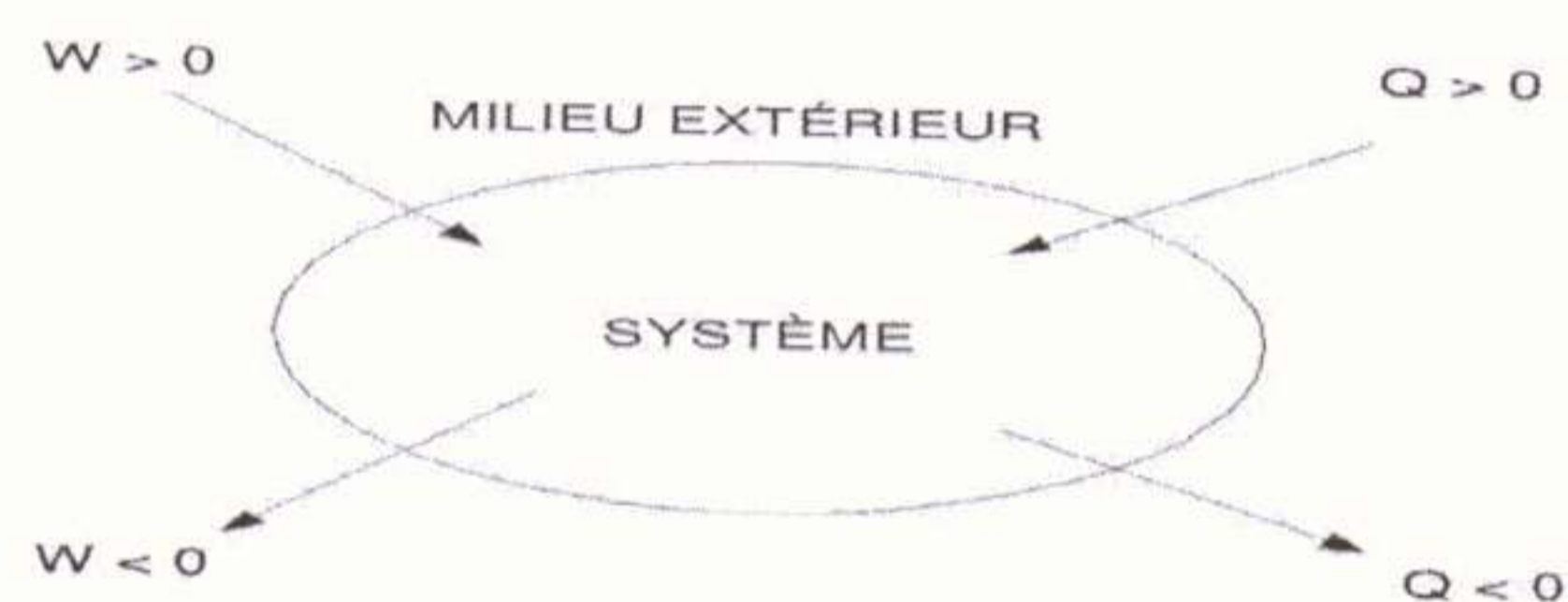
Système	Échange de matière	Echange d'énergie
Ouvert	oui	oui
Fermé	non	oui
Isolé	non	non

-**Système isolé** : il n'y a pas d'échange entre le système et le milieu extérieur. Notamment, on a  $W = Q = 0$ .

### b) Conventions algébriques

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir. Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système. Ainsi, on a :

- $Q > 0$  : la chaleur pénètre dans le système (processus endothermique).
- $Q < 0$  : le système cède de la chaleur au milieu extérieur (processus exothermique).
- $W > 0$  : le système reçoit un travail (système récepteur).
- $W < 0$  : le système fournit un travail (système moteur).







رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

### I.1.2 Grandeurs et fonctions d'état (application aux gaz parfaits)

#### a) Grandeurs d'état

Un système est caractérisé par la donnée de grandeurs qui définissent l'état macroscopique du système. Ces grandeurs sont appelées **variables d'état**. Une relation mathématique qui relie des variables d'état est appelée **équation d'état**.

Le volume V, la pression P, la température T sont des variables d'Etat. La loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ) est une Equation d'Etat.

Un système physico-chimique est défini par la connaissance de toutes les variables d'état. Ces variables sont des variables physiques (P, T, V) et des variables chimiques fixant la composition du système (les quantités de matière de chacune des espèces). On distingue deux types de variables

- **Variables extensives** : variables proportionnelles à la quantité de matière, définies pour l'ensemble du système. Le nombre de moles et le volume par exemple sont des variables extensives.
- **Variables intensives** : variables indépendantes de la quantité de matière, définies en chaque point du système. La pression et la température sont des variables intensives.

On définit une **phase** (liquide, solide, gaz) lorsque, dans tout ou partie d'un système les grandeurs intensives (température, pression, concentration,) sont constantes.

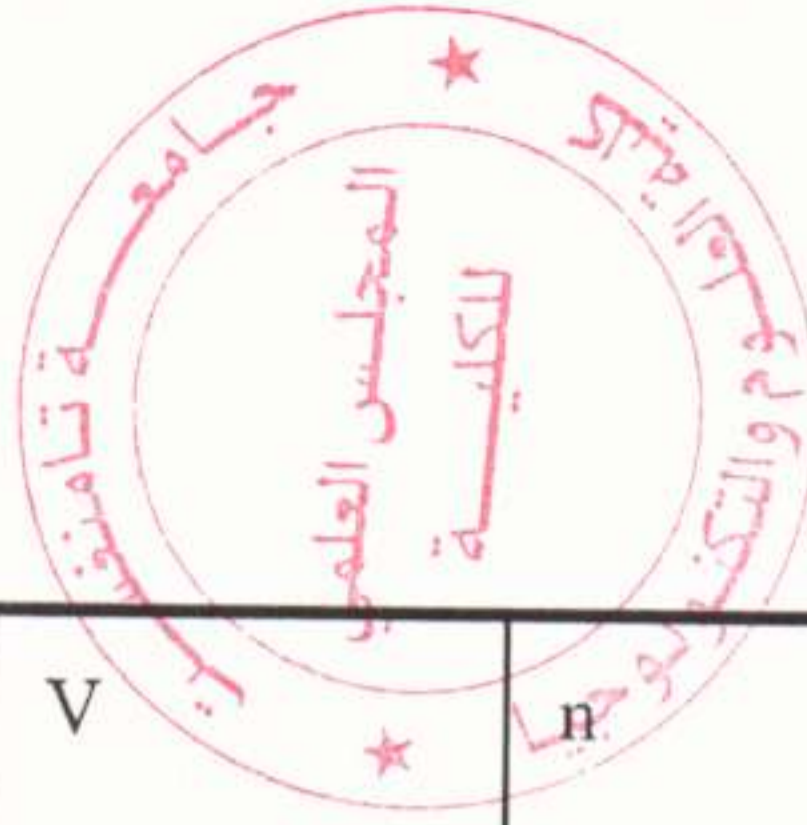
#### Exemple :

Soit un gaz parfait qui obéit à la loi suivante :

$$PV = nRT \quad (I.1)$$

Indiquer dans un tableau les variables intensives et extensives.





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكو، مولاي عبد الرحمان

Variable	P	V	n	R	T
intensive	X				X
extensive		X	X		

En général les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes dans un système donné, elles sont fonction les unes des autres.

### 1. Loi de MARIOTTE.

Enoncé de la loi :

A température constante, le produit de la pression d'une masse gazeuse par son volume est constant (cette loi est d'origine expérimentale)

Sous faibles pressions, tous les gaz se comportent de la même manière quel que soit leur nature.

Par définition, un gaz parfait (G.P) sera un gaz pour lequel,

$$\boxed{P.V = Cte} \text{ loi de MARIOTTE.} \quad (I.2)$$

Pour un gaz parfait, le produit P.V ne dépend que de la température  $P.V = f(T)$ .

La relation précédente à température constante peut s'écrire  $P = \boxed{Cte} / V$ , (I.3)

ce qui conduit à un second énoncé de la loi de MARIOTTE.

A température constante, la pression d'une masse gazeuse est inversement proportionnelle au volume qu'elle occupe.

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse à la même température avec :

$P_1$  et  $V_1$  pression et volume à l'état (1).



$P_2$  et  $V_2$  pression et volume à l'état (2), la loi de MARIOTTE sera alors :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

## 2. Loi de GAY-LUSSAC.

Enoncé de la loi :

A pression constante, l'augmentation de volume d'un gaz parfait (dilatation ou détente) est proportionnelle à la température absolue.

$$\frac{V}{T} = Cte \quad \text{Ou} \quad V = Cte \cdot T \quad \text{loi de GAY-LUSSAC.} \quad (I.4)$$

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse à la même pression avec:

$T_1$  et  $V_1$  température et volume à l'état (1).

$T_2$  et  $V_2$  température et volume à l'état (2). On a la relation :

$$\frac{V_1}{(t_1+273)} = \frac{V_2}{(t_2+273)} \quad \text{ou} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (I.5)$$

Seconde forme de la relation.

Soit une masse gazeuse chauffée à pression constante,

$V_0$  est le volume à  $0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$

$V$  est le volume à  $t^\circ\text{C} = (273+t)^\circ\text{K}$

D'après GAY-LUSSAC on a :

$$\frac{V}{(t+273)} = \frac{V_0}{(t+273)} \quad (I.6)$$

D'où  $V = \frac{V_0 \cdot (t+273)}{273} = V_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  D ou  $V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$  avec  $\alpha = 1/273$  coefficient

de dilatation du gaz.





رئيس المجلس العلمي  
تنظيم العلوم والتكنولوجيا  
ماوكر مولاي عبد الرحمان

### 3. Loi de CHARLES (ou 2<sup>ème</sup> loi de GAY-LUSSAC).

Enoncé de la loi :

A volume constant, l'augmentation de pression d'un gaz parfait est proportionnelle à l'élévation de la température on a :

$$\frac{P}{T} = Cte \quad \text{Loi de Charles.} \quad (I.7)$$

Si on considère deux états différents d'une même masse gazeuse dans lesquelles elle occupe le même volume. La pression et la température sont :

$P_1$  et  $T_1$  pression et température à l'état (1).

$P_2$  et  $T_2$  pression et température à l'état (2). On a la relation

$$\frac{P_1}{(t_1+273)} = \frac{P_2}{(t_2+273)} \text{ ou } \frac{P_1}{(T_1)} = \frac{P_2}{(T_2)} \quad (I.8)$$

Seconde forme de la relation.

Soit  $P_0$  et  $P$  les pressions à  $0^\circ\text{C}$  et  $t^\circ\text{C}$  d'une même masse gazeuse dont le volume est invariant (constant) on a :

$$\frac{P}{(t+273)} = \frac{P_0}{(t+273)} \quad (I.9)$$

$$P = \frac{P_0 * (t + 273)}{273} = P_0 * \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad \text{D ou } P = P_0 * (1 + \alpha * t), \alpha = 1/273 \text{ Coefficient}$$

d'augmentation de pression.



## b) Fonctions d'état

Les **fonctions d'état** sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leur valeur ne dépend donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante.

L'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$ , l'énergie libre  $F$ , l'enthalpie libre  $G$  sont toutes des fonctions d'état.

### b.1-Echanges d'énergie : travail, chaleur, énergie interne Enthalpie.

#### b.1.1. L'énergie interne (U) :

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules, etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique  $E_{ci}$  pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielle  $E_{pi}$  pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne ( $U$ ) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques  $E_{ci}$  et potentielles  $E_{pi}$ , de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n E_{ci} + \sum_{i=1}^n E_{pi} \quad (I.10)$$





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
م. م. مولاي عبد الرحمان

## 1-Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique.

L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

### b.1.2. La Chaleur (Q) :

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en k[cal]. • Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état,

#### Convention de signe :

- $Q < 0$  : réaction exothermique (le système dégage de la chaleur).
- $Q > 0$  : réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur).





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

- $Q=0$  : réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur)

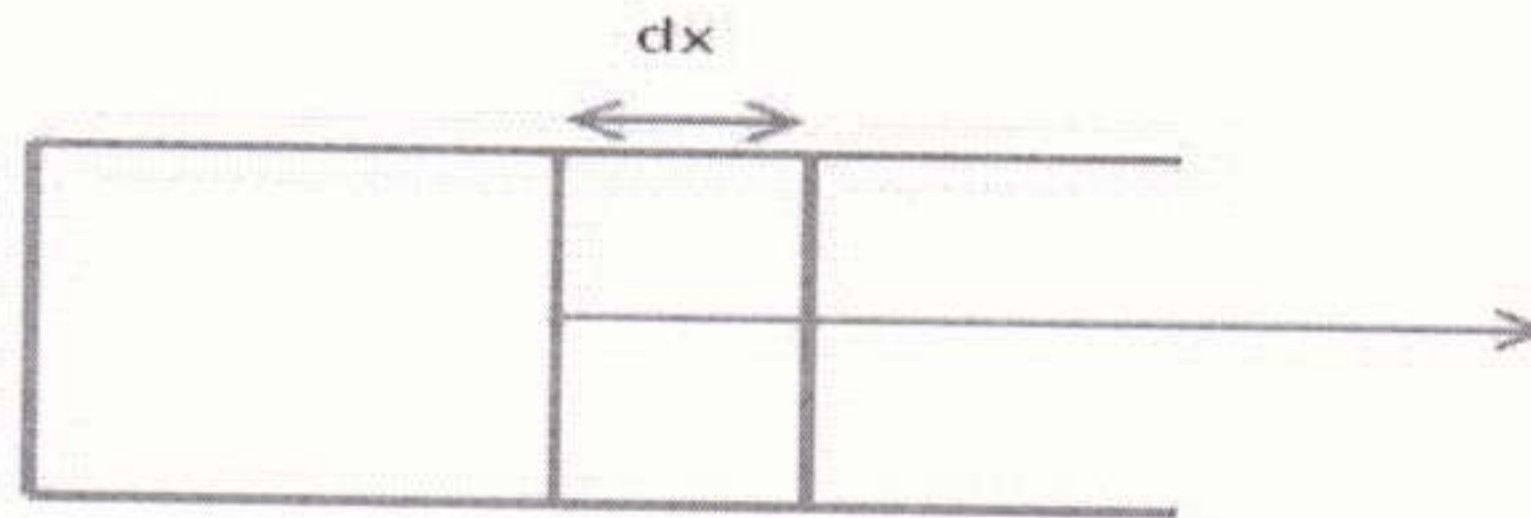
Remarque : Dans ce cas, la chaleur échangée est une chaleur à volume constant ( $QV$ ), égale à la variation de l'énergie interne du système :  $\Delta U = QV$ .

### b.1.3. Le travail (W)

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique ; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système *déformable* (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par



Un travail résultant d'un déplacement de piston

On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :

$$P=F/S.$$

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement ( $dx$ ):

$$dW=F.dx=P.S.=P.S.\frac{dV}{S}=P. dV ;$$



$dW = P \cdot dV$  en  $[N \cdot m]$  ou  $[J]$

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$dW = -P \cdot dV \quad (I.11)$$

**Remarque :** • Le signe (-) est imposé par la convention de signe d'énergie.

- Si le piston se déplace vers la droite ( $dV > 0$ ) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail  $< 0$  (négatif).
- Si le piston se déplace vers la gauche ( $dV < 0$ ) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail  $> 0$  (positif).
- Pour une transformation réversible entre l'état initial (1) et l'état final (2):

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV \quad (I.12)$$

On distingue plusieurs types de transformation, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces évolutions :

- Pour une transformation Irréversible :

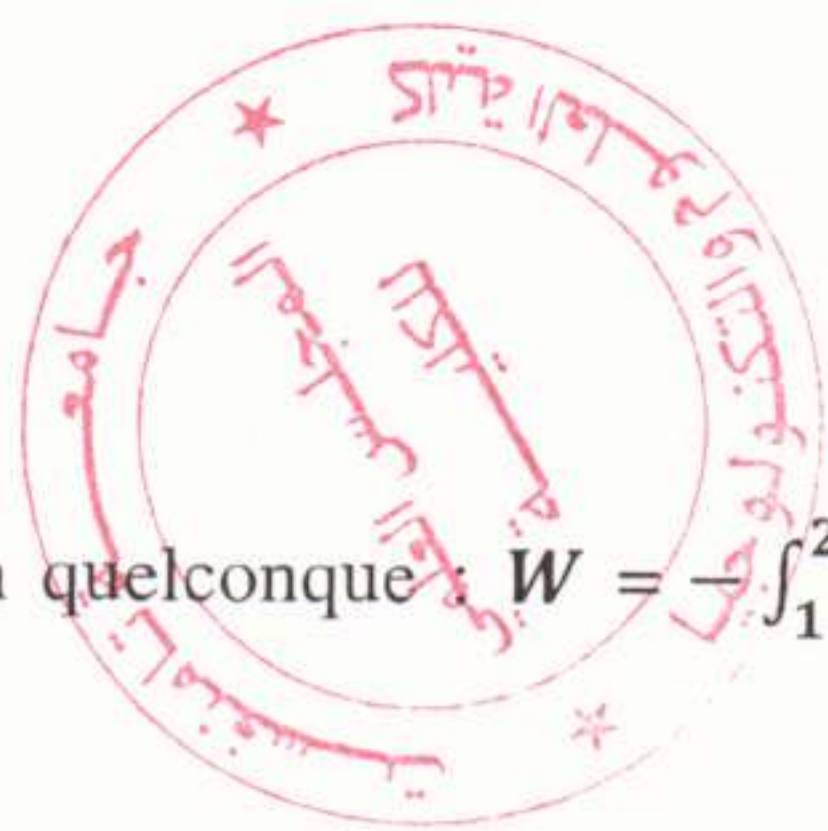
On calcule le travail reçu par un système entre un état initial ( $P_i, V_i$ ) et un état final ( $P_f, V_f$ ) états d'équilibres où  $P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}} = Cst$ .

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

On parle de transformation monobare si pression finale = pression initiale = pression extérieure. Si une transformation se fait à pression extérieure constante, le travail s'exprime par :

$$W_{12} = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i). \quad (I.13)$$





Cas général d'une transformation quelconque :  $W = -\int_1^2 p dV$  Le résultat dépend de la variation de la pression.

$\delta W$  – travail élémentaire, Joule.

$dV$  – changement du volume du système,  $m^3$

$P$  – pression extérieure, Pa

#### b.1.4. Enthalpie (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive. L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante :

$$H=U+PV$$

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]
- C'est aussi une *fonction d'état*, comme l'énergie interne.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale :  $dU=dW+dQ$

$$\text{Or} \quad dU= dQ -PdV$$

$$dH= dU+ d(PV) = dU + PdV +VdP$$

$$dH= dQ - PdV + PdV +VdP$$



Soit

$$dH = dQ + VdP \quad (\text{I.14})$$

### b.1.5. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié.

Son unité en système international est le [J/Kg.K] si elle massique ou bien [J/mol.K] si elle est molaire.

**a) Pour une transformation isochore ( $V = \text{cste}$ ) :**

$$dU = dQ \quad (dV=0, \text{ donc } dw=0)$$

Où

$$\Delta U = Q = mC_v \Delta T = Q_v \quad (\text{I.15})$$

Ce qui donne

$$C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v \quad (\text{I.16})$$

$C_v$ : Capacité calorifique à volume constant.

**b) Pour une transformation isobare ( $P = \text{cste}$ ) :**

$$dH = dQ \quad (dP=0)$$

Où

$$\Delta H = \Delta Q = mC_p \Delta T \quad (\text{I.17})$$

Ce qui donne

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad (\text{I.18})$$



$C_p$ : Capacité calorifique à pression constante.

**c) Relation entre  $C_p$  et  $C_v$  (relation de MAYER):**

Sachant que :  $dH=dU+ d(PV)$

Et que :  $dH=Q_p = nC_p dT$  et  $dU=Q_v= nC_v dT$

Donc on aura :  $nC_p dT=n C_v dT +d (PV)$

Et :  $PV=nRT$

Donc :  $nC_p dT=n C_v dT +d (nRT) = nC_p dT=n C_v dT +nRdT$

On aura la relation de Mayer :

$$C_p - C_v=R \quad (I.19)$$

**I-2. Le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique**

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie

stipule que : • L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à dire, ne se dégrade pas).

- L'énergie du système est *seulement transformée* d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- L'énergie d'un système *isolé* reste constante ( $\Delta U= 0$ ).
- L'énergie d'un système *non isolé* peut varier par suite d'échange d'énergie ( $Q, W$ ) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**): on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées  $W + Q$ .



- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = W + Q \Rightarrow dU = dW + dQ \quad (\text{I.20})$$

### I-2.1. Enoncé du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail (**W**) et de la chaleur (**Q**) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ( $\Delta U$ ) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation.
- Cette variation *ne dépend que* de l'état initial (1) et de l'état final (2).
- En d'autres termes, l'énergie interne est une *fonction d'état*, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) ».

### I.2.2 Application du 1er principe aux gaz parfaits :

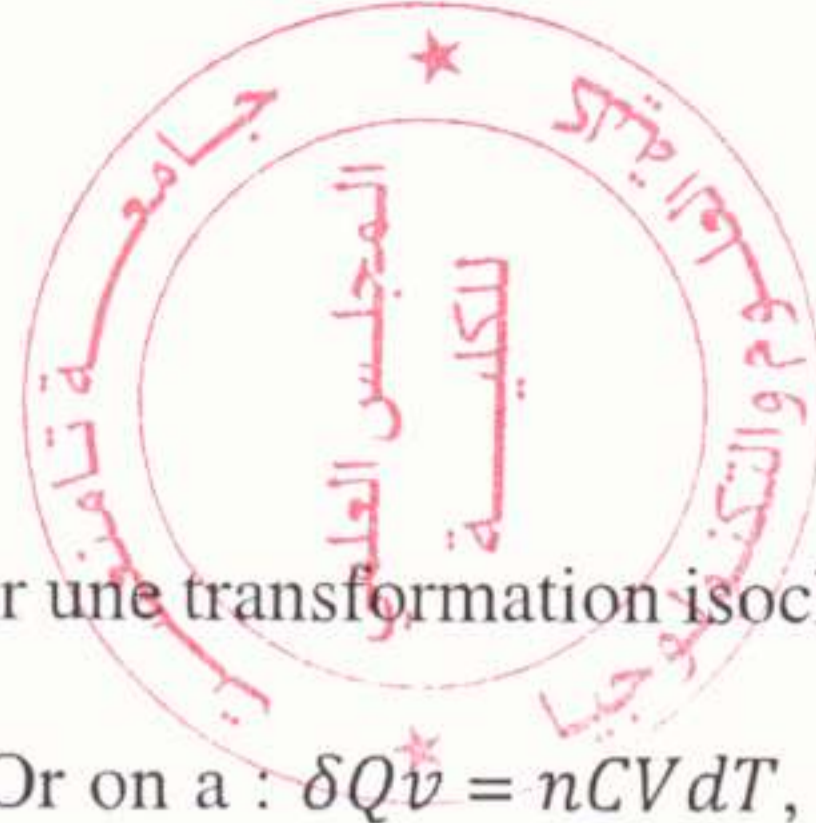
#### I.2.2.1. Application aux transformations de base :

##### a. Transformation isotherme :

D'après la loi de Joule, pour le gaz parfait,  $U = f(T)$ , alors si  $T = \text{constante} \Rightarrow U = \text{constante}$  ; d'où :  $\Delta U = 0$ . Premier principe :  $W + Q = \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$ .

(I.21)





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مودي عبد الرحمان

**b. Transformation isochore :** Pour une transformation isochore :  $\delta w = 0$ , d'où :  $dU = \delta Q_v$ ,  $Q_v$  : chaleur à volume constant. Or on a :  $\delta Q_v = nCVdT$ ,  $CV$  : chaleur molaire du gaz.  $\Rightarrow dU = nCVdT$ , d'où :  $\Delta U = nCVdT = nCV (T_2 - T_1)$  Puisque  $\Delta U$  ne dépend pas de la nature de la transformation, L'expression précédente ( $\Delta U = nCV (T_2 - T_1)$ ) est alors valable pour tout type de transformation de gaz parfait.

### C. Transformation isobare :

Dans ce cas  $P = \text{constante} \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$ , d'où ( $\Delta U = -P(V_2 - V_1) + QP \Rightarrow$

$$QP = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow$$

$$QP = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (I.22)$$

On constate que  $QP$  s'écrit comme une différence d'une fonction d'état ( $U + PV$ ). Cette fonction est appelée Enthalpie notée  $H$  :

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (I.23)$$

### I.2.3. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON ( $P, V$ ) et calcul de $W, Q, \Delta U$ .

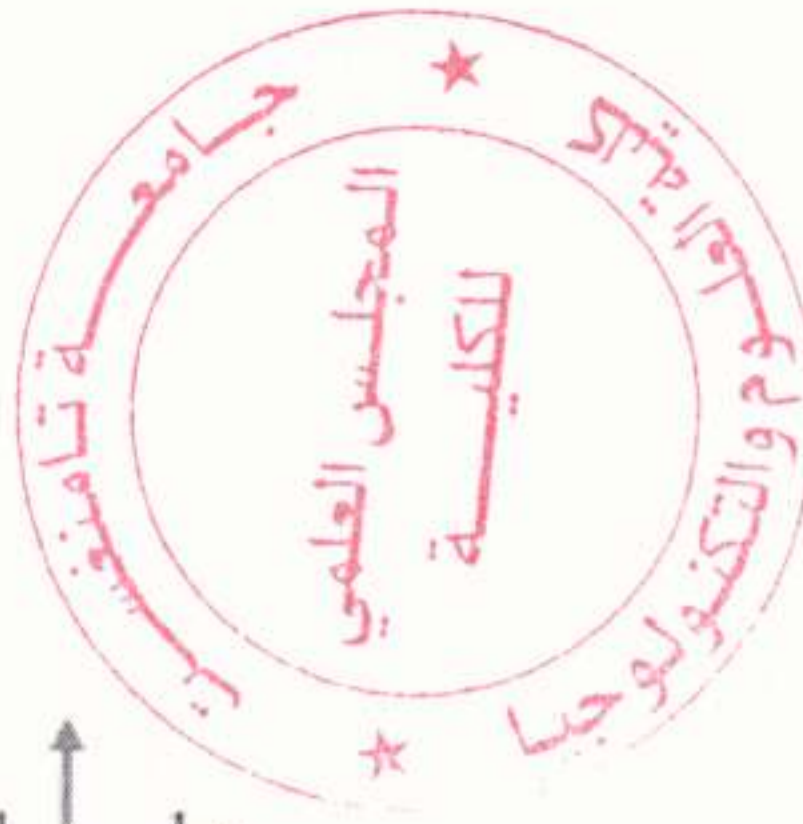
#### I.2.3.1. Pour une transformation isotherme ( $T = \text{cste}$ )

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante.

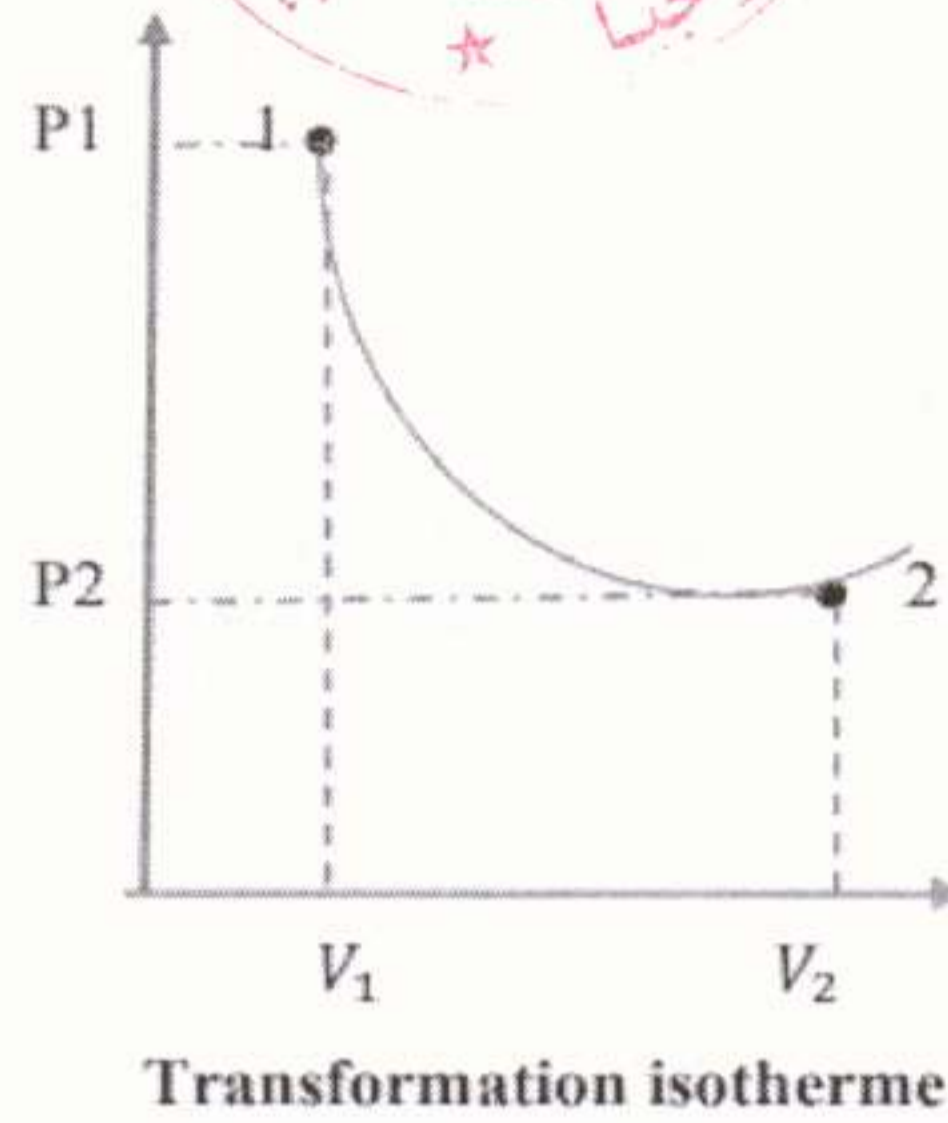
Etat initial ( $T_1, P_1, V_1$ , )                      Etat final ( $T_2, P_2, V_2$ )

Avec :  $T_1 = T_2$  ; donc :  $P_1V_1 = P_2V_2 = \dots P_nV_n = PV = \text{cst}$





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان



• Calcul du travail (W) :

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV$$

$p \neq$  constante : gaz parfait :

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{12} = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_{12} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} \quad (I.24)$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

On a :  $P_1 V_1 = nRT_1$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \text{ , Donc : } W_{12} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

• Calcul de l'énergie interne :

$T = \text{cste}$  ;  $U = f(T)$  ; donc  $\Delta U = 0$

• Calcul de de quantité de chaleur :

$T = \text{cste}$  ;  $U = f(T)$  ; donc  $\Delta U = 0$

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{12} = -W_{12} = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (I.25)$$

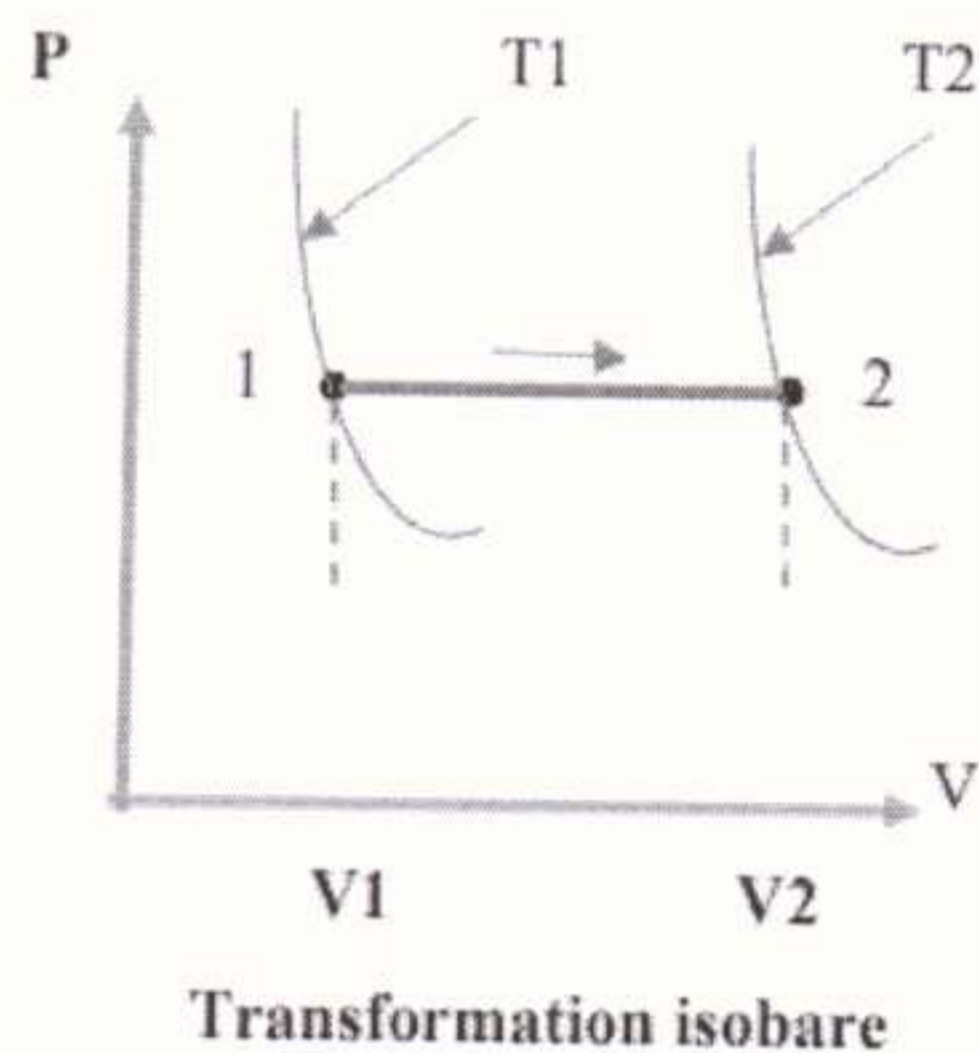


### I.2. 3.2. Pour une transformation isobare ( $P = \text{cste}$ )

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante

**Etat initial**  $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 \dots\dots\dots$  **Etat final**  $(T_2, V_2, P_2) \rightarrow P_2 V_2 = nRT_2$

Puisque :  $P = \text{cste}$  donc ;  $dP = 0$  et  $P_1 = P_2$  , on aura :  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$



• **Calcul du travail (W) :**

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = -p \int_1^2 dV = -p(V_2 - V_1).$$

$$W_{12} = -p(V_2 - V_1) = -(PV_2 - PV_1) = -p(nRT_2 - nRT_1)$$

$$W_{12} = -nR(T_2 - T_1). \tag{I.2 6}$$

• **Calcul de quantité de chaleur (Q) :**

$$Q_{12} = \Delta H = QP = nc_p (T_2 - T_1) \tag{I.27}$$

• **Calcul de l'énergie interne :**

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12}$$



$$\Delta U = Q_V = n c_V (T_2 - T_1) \quad (\text{I.28})$$

**I.2. 3.3. Pour une transformation isochore ( $V = \text{cste}$ ) :**

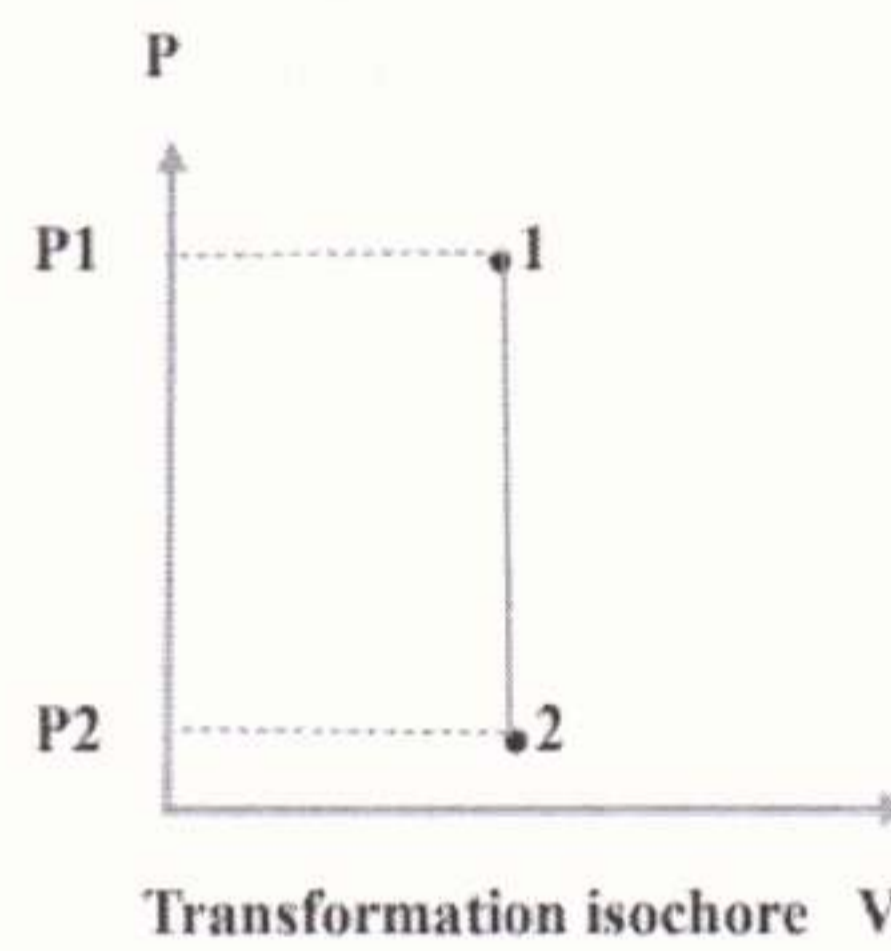
Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ( $dV = 0$ ).

L'équation d'état d'un gaz parfait :  $PV = nRT$  ; donc

Etat initial  $\rightarrow P_1 V_1 = nRT_1$

Etat final  $\rightarrow P_2 V_2 = nRT_2$

Puisque ( $V = \text{cste}$ ) donc  $dV = 0$  ; ( $V_1 = V_2$ ) on aura :  $P_1 T_2 = P_2 T_1$



• Calcul du travail ( $W$ ) :  $V = \text{cst}$

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = 0$$

Donc :  $W_{12} = 0 \quad (\text{I.29})$

• Calcul de quantité de chaleur :

$$dU = dQ + dW$$

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = U_2 - U_1 = m C_V (T_2 - T_1)$$

Donc :  $Q_{12} = m C_V \Delta T = Q_V \quad (\text{I.30})$

• Calcul de l'énergie interne :

$$\Delta U = W_{12} + Q_{12} = m c_V (T_2 - T_1) = Q_V \quad (\text{I.31})$$

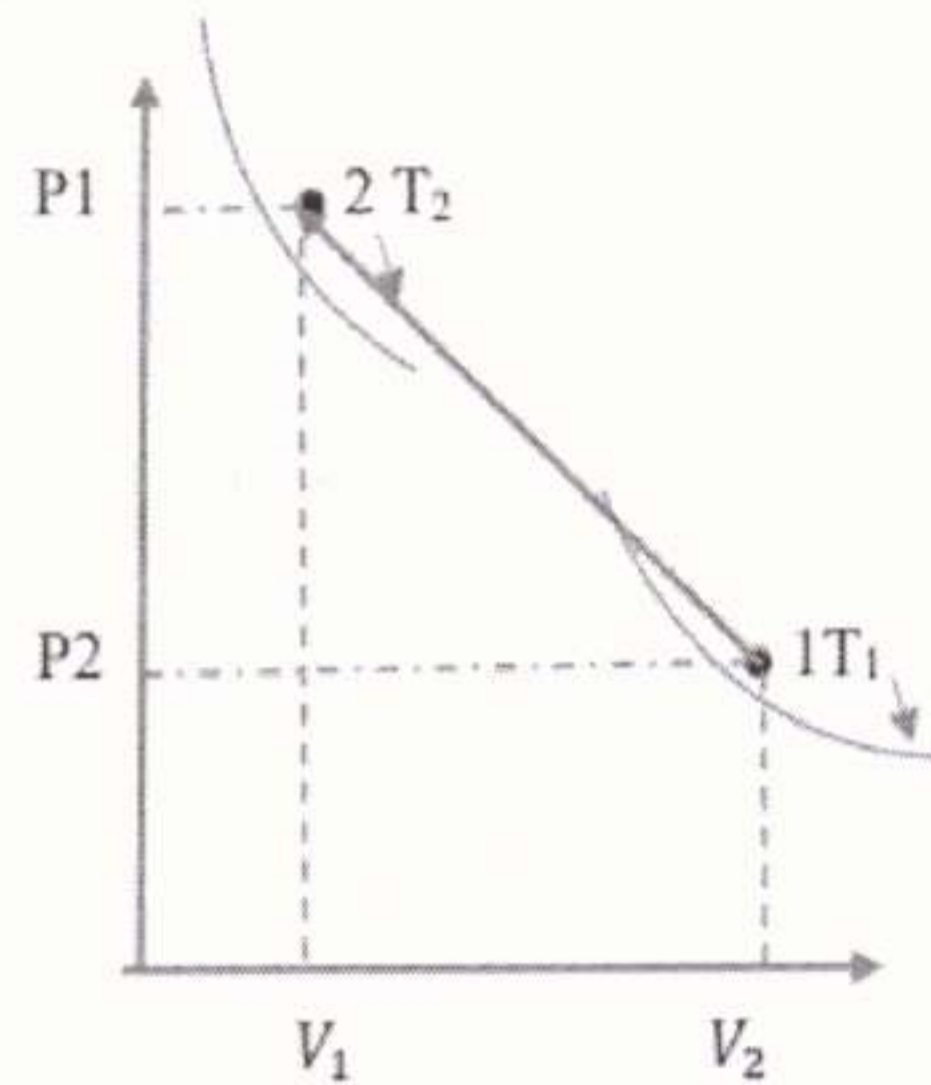
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = m c_p (T_2 - T_1) = Q_p \quad (\text{I.32})$$

**I.2. 3.4. Transformation adiabatique réversible ( $dQ = 0$ ) :**



Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

Etat initial  $(T_1, V_1, P_1)$  → Etat final  $(T_2, V_2, P_2)$ .



Transformation isotherme

La transformation adiabatique est caractérisée par :  $dQ = 0$  il en résulte

$$dU = -PdV \Rightarrow nC_V dT = -PdV$$

$$\Leftrightarrow nC_V dT + PdV = 0 \dots\dots\dots (I.33)$$

On a aussi  $C_P - C_V = R$  et  $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ , on tire  $C_P = R + C_V$  et on remplace dans l'expression de

gamma :  $\gamma = \frac{(R+C_V)}{C_V} \Rightarrow \gamma = \frac{R}{C_V} + 1$

$$\Rightarrow C_V = \frac{R}{(\gamma-1)} \dots\dots\dots (I.34)$$

Par suite (1) et (2)  $\Rightarrow n \frac{R}{\gamma-1} dT + PdV = 0 \dots\dots$

et pour un gaz parfait :  $PV = nRT$  d'où :  $d(PV) = nRdT \Leftrightarrow PdV + VdP = nRdT \dots\dots$

$$\Rightarrow \frac{1}{\gamma-1} (PdV + VdP) + PdV = 0 \Rightarrow PdV + VdP + \gamma PdV - PdV = 0$$

$$\Rightarrow VdP + \gamma PdV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$
 C'est la différentielle logarithmique de la relation

$$PV^\gamma = C_{st} \dots\dots\dots (I.35)$$



Donc on aura cette formule qui décrit l'équation d'état des adiabatiques, appelée aussi la formule de LAPLACE :

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma = \text{Cst}$$

➤ On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de température et volume ainsi que température en fonction de pression :

On a:  $PV = nRT \Rightarrow P = n \frac{RT}{V}$

On a aussi :  $P_2/V_2 = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \Leftrightarrow \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma$

Donc :  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \text{Cst}$  (I.36)

Ou bien :  $PV = nRT \Rightarrow v = n \frac{RT}{P}$  et

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1^\gamma}{v_2^\gamma}$$

$p_2 (nR)^\gamma \frac{T_2^\gamma}{p_2^\gamma} = p_1 (nR)^\gamma \frac{T_1^\gamma}{p_1^\gamma}$  Donc :

$$p_2^{1-\gamma} T_2^{1-\gamma} = p_1^{1-\gamma} T_1^{1-\gamma}$$
 (I.37)

• Calcul du travail :

1. A partir de l'expression du premier principe

$$W_{12} = - \int_1^2 PdV \text{ on a : } dU = dQ + dW ; dQ = 0$$

Donc :  $dW = dU = n c_v dT$

$$\Rightarrow W_{12} = - \int_1^2 dU = \int_1^2 n C_V dT = n C_V \int_1^2 dT = n c_v \Delta T$$

On a :  $C_p - C_V = R$  et  $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$  et d'autre part  $C_V = \frac{R}{\gamma-1}$



$$\Rightarrow W_{12} = n \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma-1} (nRT_2 - nRT_1) \text{ et } PV = nRT$$

Donc : 
$$W_{12} = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1). \quad (\text{I.38})$$

## 2. A partir de l'expression intégrale

$$\begin{aligned} W_{12} &= - \int_1^2 P dV \text{ et } PV^\gamma = \text{Cst} = A \Rightarrow P = \frac{A}{V^\gamma} \Rightarrow W_{12} = - \int_1^2 \frac{A}{V^\gamma} dV = A \int_1^2 \frac{dV}{V} \\ &= -A \left[ \frac{1}{\gamma-1} v^{\gamma-1} \right] = -\frac{A}{\gamma-1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{1}{\gamma-1} [AV_1^{1-\gamma} - AV_2^{1-\gamma}] = \frac{1}{\gamma-1} [P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma} - \\ &P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma}] \\ &= \frac{1}{\gamma-1} [P_1 V_1 - P_2 V_2] \end{aligned}$$

Donc : 
$$W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-\gamma} \quad (\text{I.39})$$

### • Calcul de la quantité de chaleur :

La transformation est adiabatique, donc pas de variation de la quantité de chaleur.

$$Q_{12} = 0 \quad (\text{I.40})$$

### • Calcul de l'énergie interne :

$$\Delta U = W_{12} = nC_V (T_2 - T_1)$$

### Application :

Un mélange (air-essence) subit une transformation de l'état (1) à l'état (2) suivant trois chemins différents (a, b et c) avec : La 1<sup>ère</sup> transformation est isochore puis isobare (chemin a), la 2<sup>ème</sup> est isobare puis isochore (chemin b) et la 3<sup>ème</sup> est telle que  $PV = \text{cst}$  (chemin c).

Etat (1) :  $P_1 = 1 \text{ bar}$  ;  $V_1 = 3 \text{ l}$

Etat (2) :  $P_2 = 3 \text{ bars}$  ;  $V_2 = 1 \text{ l}$

1- Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.

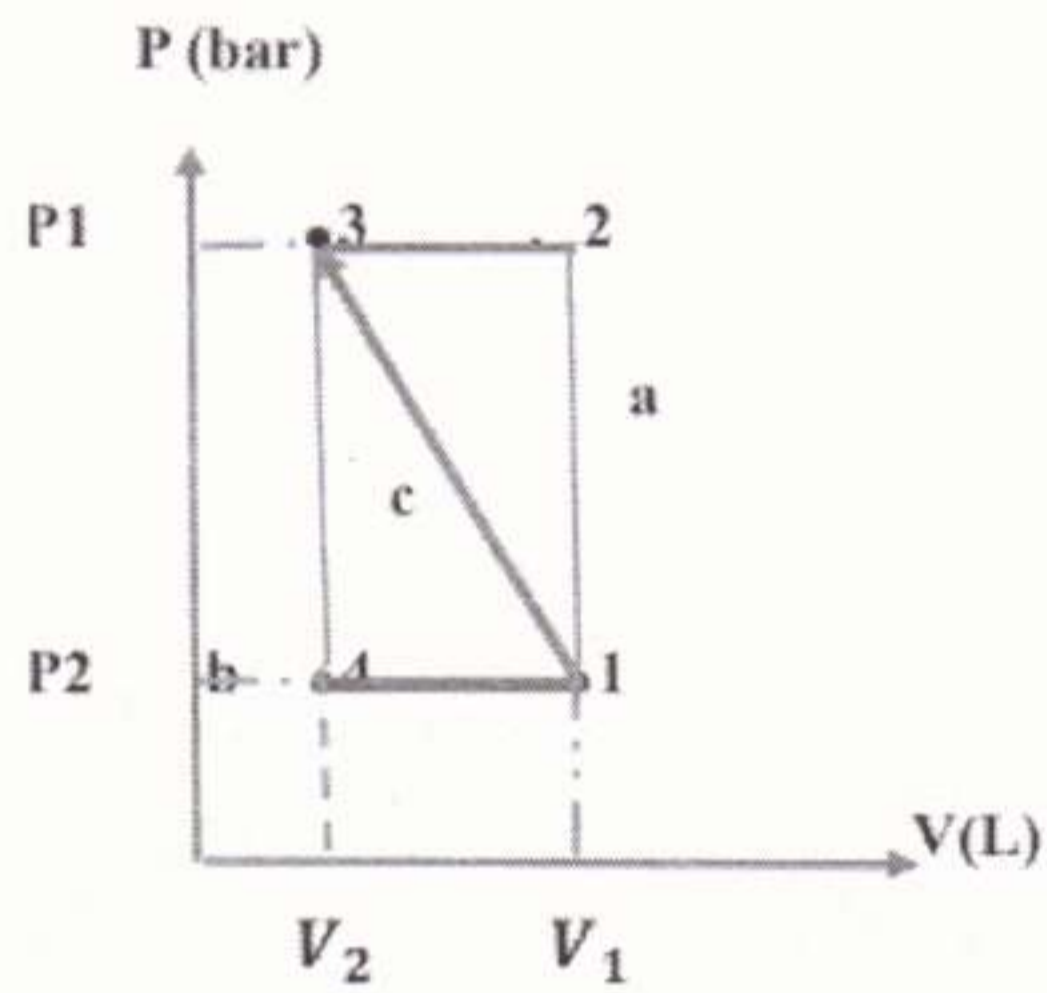
2- Calculer entre l'état (1) et l'état (2).



3- Calculer le travail dans les trois cas et déduisez les chaleurs échangées ; sont-elles reçues ou cédées par le système ?

**Solution :**

1-



2-  $\Delta U$  :

$\Delta U$  : ne dépend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état ; donc :  $\Delta U = \Delta Q = ncP\Delta T$   
 $= 0J$

3- Calcul des travaux au cours des trois chemins (a, b et c).

• Pour le chemin (a) :

$$W_a = W_{1-2} + W_{2-3} = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$W_{1-2}$  (Isochore) et  $W_{2-3}$  (isobare)

Donc :  $W_a = -P_2 (V_2 - V_1) = 3 \cdot 10^5 (3-1) 10^{-3}$

$W_a = 600 \text{ joul}$

• Pour le chemin (b) :

$$W_b = W_{1-4} + W_{4-3} = -P_1 (V_2 - V_1)$$



$$W_{4-3} = 0 \text{ (Isochore) Donc : } W_b = W_{1-4} = -P_1 (V_2 - V_1) = P_1 (V_1 - V_2) = 10^5 (3-1) 10^{-3}$$

$$W_b = 200 \text{ joul.}$$

• Pour le chemin (c) :

$$W_c = -\int_1^2 P dV = -\int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$W_c = 10^5 \cdot 310^{-3} \ln 3 = 227 \text{ joul}$$

**4-Les quantités de chaleur pour les chemins a, b et c :**

$$\text{Puisque : } \Delta U = 0 \text{ donc ; } W = -Q$$

$$Q_a = -600 \text{ joul} < 0 ; Q_b = -200 \text{ joul} < 0 ; Q_c = -227 \text{ joul} < 0$$

### I.3. Thermochimie Application du 1<sup>er</sup> principe à la chimie (enthalpie et chaleur de réaction)

#### 1. Etat standard et chaleur de réaction

Dans le cas général où les réactions chimiques sont effectuées à volume constant ou à pression constante, la quantité de chaleur absorbée ne dépend que de l'état initial et l'état final.

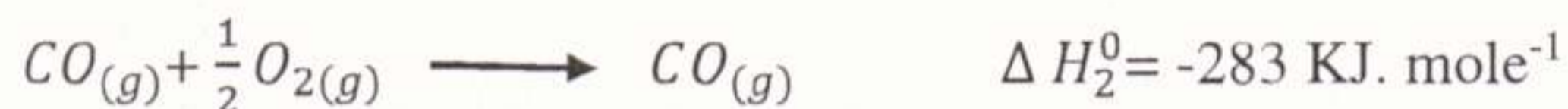
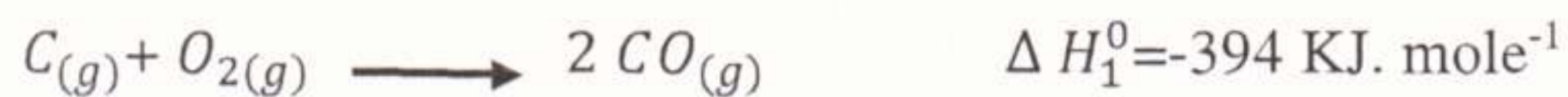
Cette propriété permet de calculer la quantité de chaleur mise en jeu dans certaines réactions où elle n'est pas accessible à la mesure directe.

Exemple :

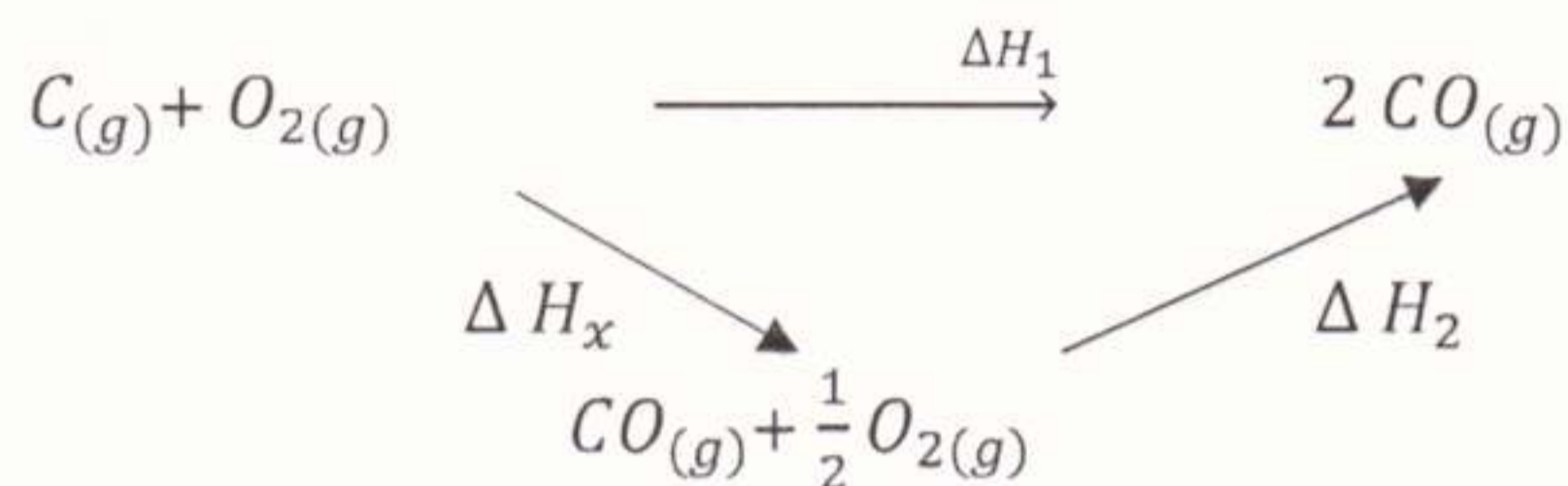


La quantité de chaleur  $\Delta H$  ( mis en jeu de cette réaction ne peut être déterminé expérimentalement car la combustion du carbone conduit également à la formation de la molécule du  $CO_2$  par contre, il est possible de déterminer ( $\Delta H$ ) de cette réaction en connaissant celles des réactions suivantes :





Donc



$$\Delta H_1^0 = \Delta H_x^0 + \Delta H_2^0$$

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = -394 - (-283) = -111 \text{ KJ. mole}^{-1}$$

Pour une transformation à volume constant et à pression constante, la quantité de chaleur est donnée comme suit :

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

Il est aussi nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées ; on définit donc *un état standard*.

Un corps est à **l'état standard** lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression d'une atmosphère (1atm) et à la température standard de 25 °C. L'enthalpie standard de la réaction est notée ( $\Delta H_{298}^0$ ); ceci représente donc la variation d'enthalpie d'une réaction effectuée à la température de 298 K ainsi que les réactifs et les produits sont pris dans leurs états standards à 298 K.

## 2. Relation avec la variation de l'énergie interne $\Delta U$

La relation suivante peut être établie entre l'enthalpie standard d'une réaction et la variation d'énergie interne standard :



Sachant que :

$$dH = dU + d(PV)$$

Alors

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT \quad (I.41)$$

Donc pour une réaction chimique

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \Delta U_{R(298)}^0 + \Delta n RT$$

### Application 1:

Calculer la variation d'enthalpie et de l'énergie interne de 10g de glace dont la température varie de  $-20^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  sous la pression d'une atmosphère. On donne les chaleurs massiques des corps purs :

$$C_{p(H_2O, \text{solide})} = 0,5 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$V_{(H_2O, \text{solide})} = 19,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

1

$$C_{p(H_2O, \text{liquide})} = 1 \text{ cal. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

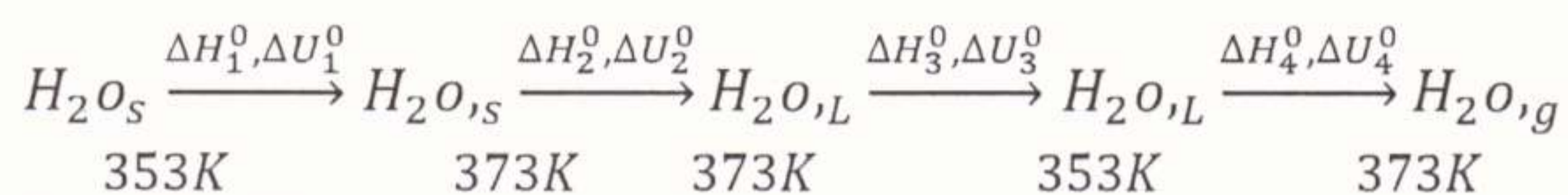
$$V_{(H_2O, \text{liquide})} = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les enthalpies massiques de changement de phases :

$$\Delta H_{\text{fusion}, 273\text{K}}^0 (H_2O, s) = 80 \text{ cal. g}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{vaporisation}, 373\text{K}}^0 (H_2O, \text{liquide}) = 539 \text{ cal. g}^{-1}$$

### Corrigé Application 1 :



a) L'enthalpie d'échauffement de la glace est :

$$\Delta H_1^0 = \int_{253}^{273} m C_p (H_2O_s) dT$$

On note que les chaleurs spécifiques à pression constante sont massiques.

$$\Delta H_1^0 = 10 \times 0,5 \times (273 - 253) = 100 \text{ cal.}$$

b) L'enthalpie de fusion de la glace est :  $\Delta H_2^0 = m \Delta H_{\text{fusion}}^0$



$$H\Delta_2^0 = 10 \times 80 = 800 \text{ cal}$$

c) L'enthalpie d'échauffement de l'eau liquide est :

$$\Delta H_3^0 = \int_{273}^{373} m C_p(H_2O, L) dT$$

$$\Delta H_3^0 = 10 \times 1 \times (373 - 273) = 1000 \text{ cal.}$$

d) L'enthalpie de Vaporisation de l'eau est :

$$\Delta H_4^0 = m \Delta H_{vap}^0$$

$$\Delta H_4^0 = 10 \times 539 = 5390 \text{ cal}$$

La variation d'enthalpie de transformation de l'eau est :  $\Delta H^0 = \sum \Delta H_i^0 = 7290 \text{ cal}$

$$a) \Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta(PV)$$

$$\Delta(PV) = P\Delta(V) = 0 \text{ car a pression constante nous avons : } V(s)_{273} - V(s)_{253} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_1^0 = \Delta U_1^0 = 100 \text{ cal.}$$

$$b) \Delta U_2^0 = \Delta H_2^0 - P(V(L)_{273} - V(s)_{273})$$

$$V(L)_{273} - V(s)_{273} = (18 - 19,6) = -1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta U_2^0 = 800 - [1,013 \times 10^5 (-1,6 \times 10^{-6})] / (4,18 \times 18) = 800 - 2,15 \times 10^{-5} \approx \Delta H_2^0$$

$$\Delta U_2^0 \approx \Delta H_2^0 = 800 \text{ cal.}$$

$$c) \Delta U_3^0 = \Delta H_3^0 = 1000 \text{ cal}$$

On néglige  $\Delta(PV)$  pour les phases condensées (liquides et solides).

$$d) \Delta U_4^0 = \Delta H_4^0 - P(V_g - V_L)$$

$$V_g = nRT/P = (10/18) \cdot 0,082 \cdot 373 = 16,99 \text{ L}$$

$$V_g - V_L \approx V_g = 16,99 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

$$\Delta U_4^0 = \Delta H_4^0 - PV_g$$

$$\Delta U_4^0 = 5390 - [1,013 \times 10^5 \times 16,99 \times 10^{-3} / 4,18] = 4979 \text{ cal.}$$



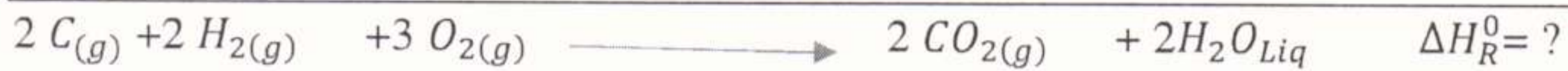
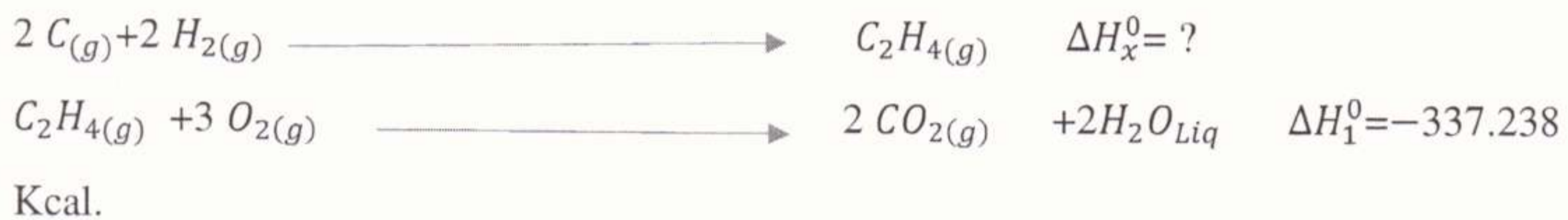
$PV_g$  en calorie 1 cal = 4.18 J.

b) La variation d'énergie interne de transformation de l'eau  $\Delta U^0$  est

$$\Delta U^0 = \sum \Delta U_i^0 = 6879 \text{ cal.}$$

### 3. Enthalpie standard de réaction

Soit l'exemple à déterminer la chaleur de formation de l'Éthylène. On peut considérer les deux chemins de réactions suivantes que nous supposons les effectuer dans les conditions standards : Chemin 1 :



Donc on aura :  $\Delta H_R^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_x^0 \dots\dots\dots(1)$

Chemin 2 :



Donc on aura :  $\Delta H_R^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 \dots\dots\dots(2)$

(1)=(2) donc :  $\Delta H_1^0 + \Delta H_x^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0$$

### 3.1. Loi de HESS

Par définition, on appelle enthalpie standard de formation d'un corps dans un état physique donné, la variation d'enthalpie correspondante à la réaction de sa formation dans les





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

conditions standards d'une mole de ce corps à partir des corps simples pris également dans les conditions standards et symbolisés par ; elle est nulle pour un corps simple tel que :

$$\Delta H_f^0(O_2)_g = 0 ; \Delta H_f^0(H_2)_g = 0 ; \Delta H_f^0(Fe)_s = 0$$

Exemple :

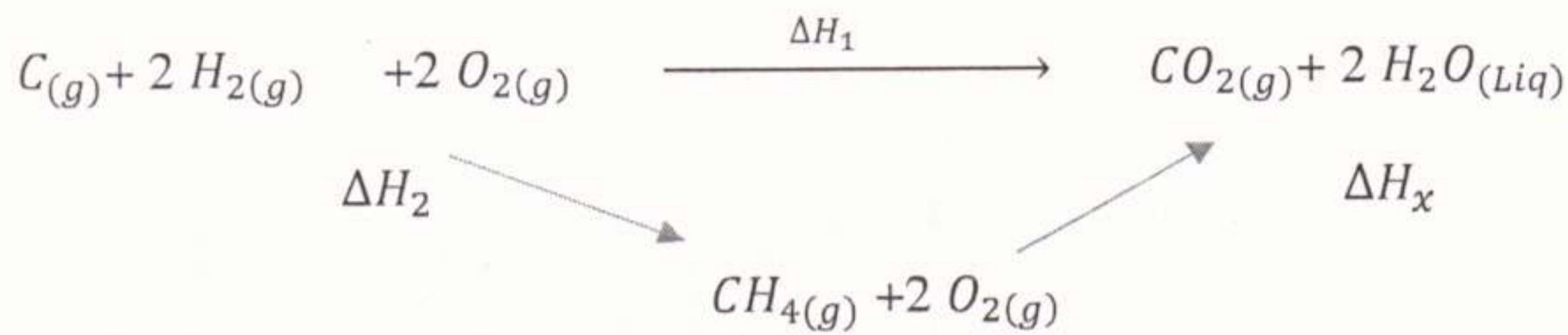
On veut calculer de la réaction suivante en utilisant d'autres réactions chimiques :



Sachant que :



En utilisant les trois réactions, on aura :



Donc en faisant un bilan énergétique on aura :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_x \Rightarrow \Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\text{Or On a : } \Delta H_1 = \Delta H_f^0(CO_2)_{(g)} + 2\Delta H_f^0(H_2O)_{(Liq)}$$

$$\text{Et } \Delta H_2 = \Delta H_f^0(CH_4)_{(g)}$$

Donc :

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_f^0(CO_2)_{(g)} + 2\Delta H_f^0(H_2O)_{(Liq)} - \Delta H_f^0(CH_4)_{(g)}$$

Donc, à partir de cette équation on remarque que l'enthalpie standard d'une réaction chimique ( peut être aussi est égale à la somme des enthalpies de formation des



produits moins celles des réactifs qu'on peut exprimer par la relation générale suivante dite la **Loi de HESS**).

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \sum \Delta H_{f(Produits)}^0 - \sum \Delta H_{f(Réactifs)}^0 \quad (I.42)$$

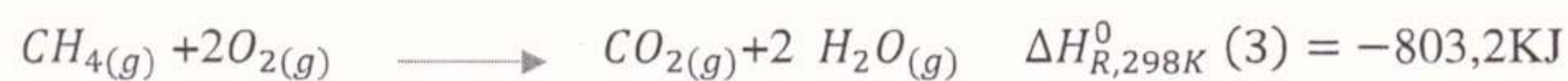
### Application 1 :

Calculer l'enthalpie standard  $\Delta H^{\circ}, 298K$  de la réaction suivante :



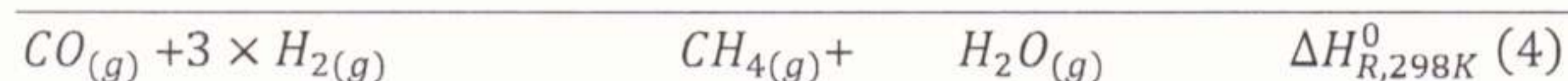
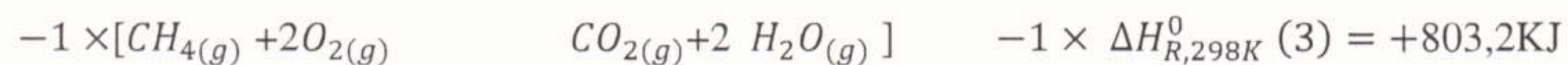
- En déduire la valeur de l'énergie interne  $\Delta U_{R(298K)}^0$  de la même réaction.
- Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

On donne les enthalpies standards des réactions de combustion  $\Delta H_{R(298K)}^0$  de CO, de H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub>:



### Corrigé Application 1

L'enthalpie  $\Delta H_{R,298K}^0$  de la réaction : Méthode algébrique : Il faut combiner ces réactions et leurs équations respectives de façon à obtenir la réaction voulue.



$$\Delta H_{R,298K}^0 (4) = \Delta H_{R,298K}^0 (1) + 3\Delta H_{R,298K}^0 (2) - \Delta H_{R,298K}^0 (3).$$

$$\Delta H_{R,298K}^0 (4) = -283 + 3 \times (-241,8) + 803,2 = -206,23KJ.$$





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

$$\Delta H_{R,298K}^0(4) = -206,23 \text{ KJ}$$

a) l'Energie interne  $\Delta U_{R,298K}^0(4)$  de la réaction :

$$\Delta H_{R,298K}^0 = \Delta U_{R,298K}^0 + \Delta n_g RT ;$$

$\Delta n_g$  est la variation des coefficients stœchiométriques des composés des produits et celui des réactifs gazeux.

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{Produits gazeux}) - \sum n_j (\text{Reactifs gazeux})$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

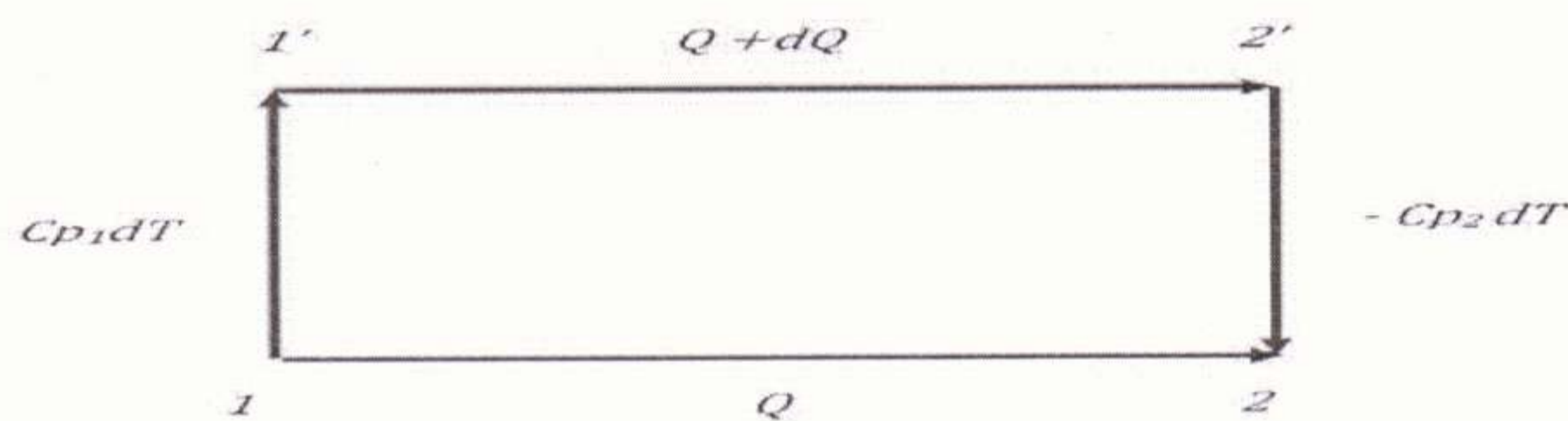
$$\Delta U_{R,298K}^0 = -206,23 - \left(\frac{8,31}{1000}\right) \times (298) \times (-2) = -201,28 \text{ KJ}$$

$$\Delta U_{R,298K}^0 = -201,28 \text{ KJ}$$

b) La réaction est exothermique car  $\Delta H_{R,298K}^0(4) < 0$ .

### 3.2. Loi de KIRCHOFF (variation de chaleur de réaction avec la température) :

Soit une transformation faisant passer un système thermodynamique d'un état initial (1) à un état final (2). Supposant qu'elle s'effectue à pression constante T où elle absorbe une quantité de chaleur Q.



Faisant un bilan énergétique sur ce système, on peut écrire :

$$Q = CP_1 dT + Q + dQ - CP_2 dT \Rightarrow$$

$$dQ = CP_2 dT - CP_1 dT = (CP_2 - CP_1) dT \Rightarrow$$



$$\frac{dQ}{dT} = CP_2 - CP_1 = \Delta CP$$

Si on considère que ce système thermodynamique est une réaction chimique, la quantité de chaleur (Q) n'est que la variation d'enthalpie ; donc

$$\frac{d\Delta H_R^0}{dT} = \Delta CP \Rightarrow (\text{Equation de KIRCHOFF})$$

Avec

$$\Delta CP = \sum cp_{\text{produits}} - \sum cp_{\text{reactifs}} \quad (\text{I.43})$$

L'intégration de l'équation de KIRCHOFF donne :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta CP dT. \quad (\text{I.44})$$

$$\text{Si } Cp = f(T) ; \Delta Cp = a + b.T + c.T_2 \dots\dots$$

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} a dT + \int_{T_1}^{T_2} bT dT + \int_{T_1}^{T_2} cT^2 dT$$

### Application

A 25°C l'enthalpie de la réaction suivante est de -22,08 kcal.



Calculer en fonction de la température l'enthalpie de la réaction sachant que les chaleurs molaires sont

$$C_p N_{2(g)} = 6,85 + 0,28 \times 10^3 T$$

$$C_p NH_{3(g)} = 5,72 + 8,96 \times 10^3 T$$

$$C_p H_{2(g)} = 6,65 + 0,52 \times 10^3 T$$

Nous supposons qu'il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de température.

### Corrigé Application





On applique la loi de Kirchhoff

Il n'y a pas de changement de phases dans cet intervalle de températures.

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT.$$

On trouve  $\Delta C_P = -15,36 + 16,08 \cdot 10^{-3} T$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_P dT = \int_{T_0}^T (-15,36 + 16,08 \times 10^{-3} T) dT$$

$$\int_{T_0}^T \Delta C_P dT = -15,36 (T - T_0) + 8,04 \times 10^{-3} (T^2 - T_0^2) \text{ Cal.}$$

$$\Delta H_T = -18,22 - 15,36 \times 10^{-3} T + 8,04 \times 10^{-6} T^2$$

#### I.4 -2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique (entropie et enthalpie libre)

##### I.4.1. Enoncé

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état **extensive** et **non conservative** : l'entropie, notée  $S$ . Unité : Joule.K<sup>-1</sup>.

Le premier principe reposant sur la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles.

Ainsi, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes (ex : sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles, ou le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid). Il faut donc introduire un deuxième principe dit aussi **principe d'évolution**, déduit des faits expérimentaux, qui va permettre de déterminer le sens vers lequel la réaction va évoluer spontanément et de prévoir les proportions des constituants lorsque la réaction a cessé d'évoluer.

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S**. La notion d'entropie prend en compte le degré d'organisation d'un système et sa valeur est d'autant plus petite que le système est ordonné.



L'entropie est une fonction d'état. Autrement dit, la variation d'entropie qui accompagne l'évolution d'un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Elle ne dépend pas du chemin suivi (au même titre que l'enthalpie H ou l'énergie interne U). La variation d'entropie dS (différentielle exacte) correspond à deux termes.  $dS = \delta S_e + \delta S_i$

$\delta S_e$  due aux échanges entre le système et l'extérieur .

$\delta S_i$  due aux modifications internes du système.

$\delta S_e$  est mesurable à partir des échanges thermiques ( $\delta Q$ ) avec l'extérieur.

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{I.45})$$

L'intégration de  $\delta S_e$  et de  $\delta Q$  nécessite de connaître le chemin suivi :

$\delta S_i$  : Le second principe énonce que l'entropie interne ne peut pas diminuer.

-  $\delta S_i = 0$  pour une transformation réversible

-  $\delta S_i > 0$  pour une transformation irréversible

• Dans le cas d'une **transformation réversible** caractérisée par un état d'équilibre, on a

$\delta S_i = 0$  et donc  $dG = 0$ .

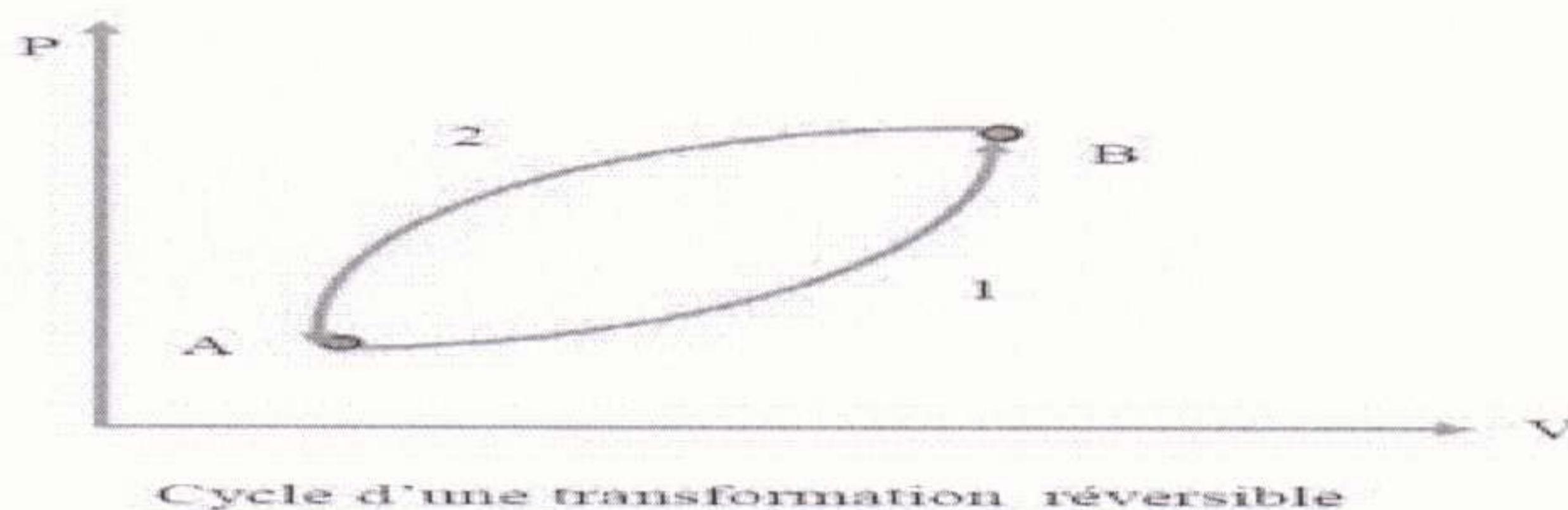
Dans le cas d'une **transformation irréversible**, la réaction évolue spontanément et donc  $\delta S_i > 0$ .

Il vient alors  $dG < 0$  et donc le système subit une diminution de l'enthalpie libre

### 1. Notion d'entropie

Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles allant de A à B (transformation 1) et de B à A (transformation 2).





Faisant un bilan énergétique sur le cycle :

$$\begin{aligned} \sum \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0 \\ &\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} - \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = 0 \\ &\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{(1)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{(2)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \end{aligned}$$

On déduit que l'intégrale  $\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$  Pour une transformation réversible :

- Ne dépend que de l'état initial (A) et l'état final (B).
- Ne dépend pas du chemin suivi.
- Donc ;  $\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$  est une fonction d'état qu'on va nommer entropie (S).

Donc, si on pose que :  $dS = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$ .

Alors la variation d'entropie :  $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$  (I.46)

## 2. La variation d'entropie

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle. Le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle réversible (équilibrée). La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards (P = 1 atm et T = 298K) mise en jeu.



$$\Delta S_{R(298)}^0 = \sum \Delta S_{298}^0(\text{Produits}) - \sum \Delta S_{298}^0(\text{Reactifs}) \quad (\text{I.47})$$

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température est donnée par la relation de Kirchoff :

$$\Delta S_{R(T)}^0 = \Delta S_{R(298)}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P \frac{dT}{T} \quad (\text{I.48})$$

$$\Delta C_P = \sum c_{p\text{produits}} - \sum c_{p\text{reactifs}}$$

### 3. L'enthalpie libre

On peut définir une nouvelle fonction thermodynamique appelée « enthalpie libre ». Cette grandeur a la dimension d'une énergie et prend en compte l'enthalpie de la réaction et l'entropie du système.

$$G = H - TS \quad (\text{I.49})$$

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évolue.

$$dG = dH - TdS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Si la réaction est spontanée,  $\Delta G < 0$ .
- Si la réaction est équilibrée,  $\Delta G = 0$ .
- Si la réaction a besoin d'un catalyseur,  $\Delta G > 0$ .



$\Delta G_R^0$  Peut-être aussi calculé selon l'expression suivante appelée enthalpie libre Standard (la loi de Hess):

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_{298}^0(\text{Produits}) - \sum \Delta G_{298}^0(\text{reactifs}) \quad (I.50)$$

La relation suivante représente la fonction d'état dite de **GIBBS** appelée enthalpie libre.

$\Delta G_R^0$  Peut être calculé aussi à une température T est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (I.51)$$

Avec  $\Delta G_T^0$  et  $\Delta S_T^0$  sont calculées en appliquant la loi de Kirchoff. L'enthalpie libre standard de tous les corps simples est nulle ;  $\Delta G_R^0 = 0$ .

Elle fournit pour les réactions à P et T constants (très fréquents dans le milieu vivant) un critère d'évaluation de la spontanéité de l'évolution de la réaction plus commode que  $\delta S_i$ .

En effet, G étant une fonction d'état, dG est une différentielle exacte qui, là encore, ne dépend pas du chemin suivit. Si, on choisit, par exemple, une variation de G à P et T constants, on a :

$$T = \text{Cte} \Rightarrow dT = 0$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dH - TdS$$

$$P = \text{Cte} \Rightarrow dH = \delta Q_p$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_i = \frac{\delta Q_p}{T} + \delta S_i$$

D'où

$$dG = \delta Q_p - T \frac{\delta Q_p}{T} - T\delta S_i$$

Soit

$$dG = -T\delta S_i$$

Sachant que  $\delta S_i > 0$ , on peut exprimer le second principe en termes d'énergie :



-Dans le cas d'une **transformation réversible** caractérisée par un état d'équilibre, on a

$\delta S_i = 0$  et donc  $dG = 0$ .

-Dans le cas d'une **transformation irréversible**, la réaction évolue spontanément et donc

$\delta S_i > 0$ .

Il vient alors  $dG < 0$  et donc le système subit une diminution de l'enthalpie libre.



## Série n°1 : introduction à la thermodynamique



### Exercice 1 :

#### A/ Constante des gaz parfaits

Calculer la constante des gaz parfaits  $R$  pour 1 mole d'un gaz parfait dans les conditions normales

TPN ( $P= 1\text{atm}$ ,  $T= 0^\circ\text{C}$ ) ? Exprimer le résultat en :  $\text{J. mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\text{L.atm.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\text{cal. mole}^{-1}$

#### $\text{K}^{-1}$ B/ Loi des gaz parfaits

- 1- Quelle est la pression exercée par 2,045g de  $\text{N}_2$  dans un récipient de 2L à  $21^\circ\text{C}$  ?  $M_{\text{N}}= 14\text{gmol}$
- 2- Une mole de  $\text{CO}_2$  occupe un volume de 3 L à la pression de  $10^6 \text{Pa}$ . Quelle est sa température ?
- 3- À une température de  $25^\circ\text{C}$ , 4,0 mol de gaz occupent un volume de 2,8 L. Comment devrait-on modifier la quantité de gaz pour amener le volume à 1,2 L ? Précisez la quantité de gaz qu'il faudra ajouter ou enlever.
- 4- Un gaz occupe un volume de 45 ml à une pression de 680 mm Hg. À température constante, quel sera le volume de ce gaz si on amène la pression à 120 kPa?

### Exercice 2 :

Une mole d'un GP se trouve dans une enceinte de volume modifiable, non isolé thermiquement de l'extérieur, sous une pression  $P_A = 2 \text{atm}$  et à 298 K. Son volume est  $V_A$  (Etat A).

- 1- On amène ce gaz à température constante, dans un état B où sa pression est 1atm et son volume  $V_B$ .
  - 2- Dans une deuxième expérience, à partir du même état initial A, on refroidit le gaz à volume constant, jusqu'à ce que sa pression soit 1 atm (état C). Puis on le laisse se réchauffer à pression constante jusqu'à 298 K.
  - 3- Dans une troisième expérience, toujours à partir de l'Etat A, on chauffe le gaz à pression constante, jusqu'à un état D, où son volume est le même que dans l'état B, puis on le laisse refroidir à volume constant jusqu'à 298 K.
- a) Calculer :  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $T_C$  et  $T_D$
- b) Représenter les trois expériences en diagramme de CLAPEYRON ( $P$ ,  $V$ ).
- c) Calculer en Joule : Les Travaux :  $W_{AB}$ ,  $W_{AC}$ ,  $W_{CB}$ ,  $W_{AD}$  et  $W_{DB}$ .  
Les Chaleurs :  $Q_{AC}$ ,  $Q_{CB}$ ,  $Q_{AD}$  et  $Q_{DB}$ .

On donne :  $R= 8,31 \text{Joules. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$      $1\text{L.atm} = 101,34 \text{Joule}$      $C_p = 7/2$  .

### Exercice 3 :

a. Soit la réaction suivante à  $25^\circ\text{C}$  :                     $\text{C (gr)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$

- 1- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction ?
- 2- Calculer la chaleur de réaction à volume constant ?

**Données :**



$$\Delta H_{f,H_2O(g)}^0 = -242 \text{ KJ.mol}^{-1}, \Delta H_{f,CO(g)}^0 = -110,5 \text{ KJ.mol}^{-1}, R=8,32 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

b. La combustion d'une mole du benzène  $C_6H_6$  (liquide) dégage une quantité de chaleur  $3268 \text{ kJmol}^{-1}$

- 1- Ecrire la réaction de combustion du benzène
- 2- Calculer  $\Delta H_{f,C_6H_6}^0$  (liquide) et  $\Delta S_{comb,C_6H_6}^0$  (liquide) .
- 3- Calculer  $\Delta H_{comb,T}$  et  $\Delta S_{comb,T}^0$  accompagnant la même réaction à  $600^\circ\text{C}$ . En déduire l'énergie interne de la réaction.

	$H_2O$ (l)	$CO_2$ (g)	$C_6H_6$ (l)	$O_2$ (g)
$\Delta H_f^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-285,83	-393,51	?	-
$S_f^0 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	69,91	213,74	173,3	205,38
$C_p \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	75,29	37,11	136,10	29,36

**Solution :**

**Exercice 1 :**

**A/ Constante des gaz parfaits**

Dans les conditions normales (TPN) :  $P= 1\text{atm}$ ,  $T= 0^\circ\text{C}$ , 1mole d'un gaz occupe un volume de  $22,4\text{L}$  :

On applique la loi des gaz parfaits :  $PV = nRT \Rightarrow$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

Unité	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{cal. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<b>Valeur R</b>	$\frac{10.13 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{1 \times 273} = 8.31$	$\frac{1 \times 22.4}{1 \times 273} = 0.082$	$\frac{8.31}{2} = 1.99 \approx 2 \text{ cal}$

**B/ Loi des gaz parfaits**

$$1- PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{v} = \frac{mRT}{M} = \frac{2,045 \times 0,082 \times 294}{28 \times 2} = 0,88 \text{ atm}$$

$$2- PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR} = \frac{3.10^{-3} \times 10^6}{1 \times 8,31} = 361 \text{ K}$$

3- **Etat initial** :  $P=\text{cte}$ ,  $T=\text{cte}$ ,  $V_1=2,8\text{L}$ ,  $n_1= 4,0 \text{ mol}$ ,  $PV_1 = n_1RT$

**Etat final** :  $P=\text{cte}$ ,  $T=\text{cte}$ ,  $V_2=1,2\text{L}$ ,  $n_2=?$ ,  $PV_2 = n_2RT$

$$n_2 = n_1 \frac{V_2}{V_1} = 4 \times \frac{1,2}{2,8} = 1,71 \text{ mole}$$



La quantité du gaz qu'il faudra enlever est :  $n_1 - n_2 = 2,29 \text{ mole}$

4- **Etat initial** :  $T = \text{cte}$ ,  $V_1 = 45 \text{ mL}$ ,  $P_1 = 680 \text{ mmHg}$   $P_1 V_1 = nRT$

**Etat final** :  $T = \text{cte}$ ,  $V_2 = ?$ ,  $P_2 = 120 \text{ kpa}$   $P_2 V_2 = nRT$

$P_1 V_1 = P_2 V_2$  Loi de Boyle-Mariotte

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{91 \times 45}{120} \approx 34 \text{ mL}$$

**Exercice 2 :**

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \times 0,082 \times 298}{2} = 12,22 \text{ L}, \quad V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = 24,44 \text{ L}.$$

$$\frac{T_A}{P_A} = \frac{T_C}{P_C} \Rightarrow T_C = \frac{T_A}{P_A} P_C = \frac{298}{2} \times 1 = 149 \text{ K},$$

$$\frac{T_A}{V_A} = \frac{T_D}{V_D} \Rightarrow T_D = \frac{T_A}{V_A} V_D = \frac{298}{12,22} \times 22,4 = 596 \text{ K}$$

AB est une transformation isotherme :

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dv = nRT \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT \ln \frac{P_B}{P_A} = 1 \times 8,31 \times 298 \ln \frac{1}{2} = -1716,5 \text{ J}$$

AC est une transformation isochore ( $V_C = V_A$ ) :  $W_{AC} = - \int_{V_A}^{V_C} P dv = 0$

CB est une transformation isobare ( $P_C = P_B$ ):

$$W_{CB} = - \int_{V_C}^{V_B} P dv = P_C (V_C - V_B) = 1(12,22 - 22,4) \times 101,34 = -2475,8 \text{ J}$$

AD est une transformation isobare ( $P_D = P_A$ ):

$$W_{AD} = - \int_{V_A}^{V_D} P dv = P_A (V_A - V_D) = 2(12,22 - 22,4) \times 101,34 = -2475,8 \text{ J}$$

DB est une transformation isochore :  $W_{DB} = - \int_{V_D}^{V_B} P dv =$

0 AC est une transformation isochore :

$$Q_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} n C_V dT = n(C_P - R)(T_C - T_A) = \frac{5}{2} \times R(T_C - T_A) = \frac{5}{2} \times 8,31(-149) = -3095,5 \text{ J}$$

CB est une transformation isobare :

$$Q_{CB} = \int_{T_C}^{T_B} n C_P dT = n C_P (T_B - T_C) = \frac{7}{2} \times R(149) = 4333,7 \text{ J}$$

AD est une transformation isobare :



$$\Delta H_{f,H_2O(g)}^0 = -242 \text{ KJ. mol}^{-1}, \Delta H_{f,CO(g)}^0 = -110,5 \text{ KJ. mol}^{-1}, R=8,32 \text{ J. mol}^{-1}K^{-1}$$

b. La combustion d'une mole du benzène  $C_6H_6$  (liquide) dégage une quantité de chaleur  $3268 \text{ kJ mol}^{-1}$

- 1- Ecrire la réaction de combustion du benzène
- 2- Calculer  $\Delta H_{f,C_6H_6(liquide)}^0$  et  $\Delta S_{comb,C_6H_6(liquide)}^0$
- 3- Calculer  $\Delta H_{comb,T}$  et  $\Delta S_{comb,T}^0$  accompagnant la même réaction à  $600^\circ C$ . En déduire l'énergie interne de la réaction.

	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	$C_6H_6(l)$	$O_2(g)$
$\Delta H_f^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$	-285,83	-393,51	?	-
$S_f^0 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	69,91	213,74	173,3	205,38
$C_p \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	75,29	37,11	136,10	29,36

**Solution :**

**Exercice 1 :**

**A/ Constante des gaz parfaits**

Dans les conditions normales (TPN) :  $P=1 \text{ atm}$ ,  $T=0^\circ C$ , 1 mole d'un gaz occupe un volume de  $22,4 \text{ L}$  :

On applique la loi des gaz parfaits :  $PV = nRT \Rightarrow$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

Unité	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{cal. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<b>Valeur R</b>	$\frac{10.13 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{1 \times 273} = 8.31$	$\frac{1 \times 22.4}{1 \times 273} = 0.082$	$\frac{8.31}{2} = 1.99 \approx 2 \text{ cal}$

**B/ Loi des gaz parfaits**

$$1- PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{v} = \frac{mRT}{M} = \frac{2,045 \times 0,082 \times 294}{28 \times 2} = 0,88 \text{ atm}$$

$$2- PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR} = \frac{3,10^{-3} \times 10^6}{1 \times 8,31} = 361 \text{ K}$$

3- **Etat initial** :  $P=\text{cte}$ ,  $T=\text{cte}$ ,  $V_1=2,8 \text{ L}$ ,  $n_1=4,0 \text{ mol}$ ,  $PV_1 = n_1RT$

**Etat final** :  $P=\text{cte}$ ,  $T=\text{cte}$ ,  $V_2=1,2 \text{ L}$ ,  $n_2=?$ ,  $PV_2 = n_2RT$

$$n_2 = n_1 \frac{V_2}{V_1} = 4 \times \frac{1,2}{2,8} = 1,71 \text{ mole}$$



La quantité du gaz qu'il faudra enlever est :  $n_1 - n_2 = 2,29 \text{ mole}$ .

4- **Etat initial** :  $T = \text{cte}$ ,  $V_1 = 45 \text{ mL}$ ,  $P_1 = 680 \text{ mmHg}$   $P_1 V_1 = nRT$

**Etat final** :  $T = \text{cte}$ ,  $V_2 = ?$ ,  $P_2 = 120 \text{ kPa}$   $P_2 V_2 = nRT$

$P_1 V_1 = P_2 V_2$  Loi de Boyle-Mariotte

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{91 \times 45}{120} \approx 34 \text{ mL}$$

### Exercice 2 :

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{1 \times 0,082 \times 298}{2} = 12,22 \text{ L}, \quad V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = 24,44 \text{ L}.$$

$$\frac{T_A}{P_A} = \frac{T_C}{P_C} \Rightarrow T_C = \frac{T_A}{P_A} P_C = \frac{298}{2} \times 1 = 149 \text{ K},$$

$$\frac{T_A}{V_A} = \frac{T_D}{V_D} \Rightarrow T_D = \frac{T_A}{V_A} V_D = \frac{298}{12,22} \times 22,4 = 596 \text{ K}$$

AB est une transformation isotherme :

$$W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dv = nRT \ln \frac{V_A}{V_B} = nRT \ln \frac{P_B}{P_A} = 1 \times 8,31 \times 298 \ln \frac{1}{2} = -1716,5 \text{ J}$$

AC est une transformation isochore ( $V_C = V_A$ ) :  $W_{AC} = - \int_{V_A}^{V_C} P dv = 0$

CB est une transformation isobare ( $P_C = P_B$ ):

$$W_{CB} = - \int_{V_C}^{V_B} P dv = P_C (V_C - V_B) = 1 (12,22 - 22,4) \times 101,34 = -2475,8 \text{ J}$$

AD est une transformation isobare ( $P_D = P_A$ ):

$$W_{AD} = - \int_{V_A}^{V_D} P dv = P_A (V_A - V_D) = 2 (12,22 - 22,4) \times 101,34 = -2475,8 \text{ J}$$

DB est une transformation isochore :  $W_{DB} = - \int_{V_D}^{V_B} P dv =$

0 AC est une transformation isochore :

$$Q_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} n C_V dT = n (C_P - R) (T_C - T_A) = \frac{5}{2} \times R (T_C - T_A) = \frac{5}{2} \times 8,31 (-149) = -3095,5 \text{ J}$$

CB est une transformation isobare :

$$Q_{CB} = \int_{T_C}^{T_B} n C_P dT = n C_P (T_B - T_C) = \frac{7}{2} \times R (149) = 4333,7 \text{ J}$$

AD est une transformation isobare :



$$Q_{AD} = \int_{T_A}^{T_D} n C_P dT = \frac{7}{2} \times R (T_D - T_A) = \frac{7}{2} \times R (298) = 8667,3J$$

DB est une transformation isochore :

$$Q_{BD} = \int_{T_B}^{T_D} n C_V dT = n \frac{5}{2} \times R (T_D - T_B) = \frac{5}{2} \times R (-298) = -6191J$$

Exercice 3 :

A/ La réaction équilibrée est la suivante :  $C (gr) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2 (g)$

1-On applique la loi de Hess pour calculer  $\Delta H_{R,298K}^0$  :

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs}) = \Delta H_{f,CO} - \Delta H_{f,H_2O} = 131,5 \text{ kJmol}$$

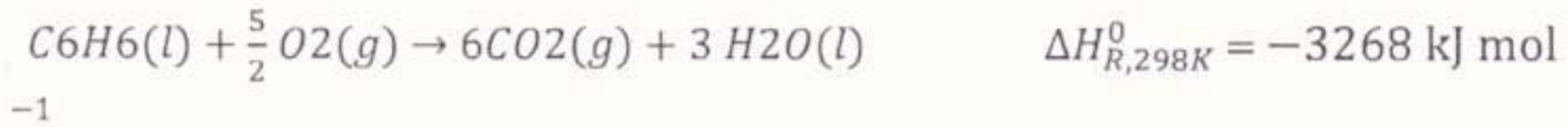
2- La chaleur de réaction à volume constant  $Q_V$  :

La relation entre la chaleur de réaction à volume constant et la chaleur de réaction à pression constante est :  $Q_V = Q_P - \Delta n_g RT$ ,  $Q_P = \Delta H_{R,298K}^0$

$$\Delta n_g = \sum n_i (\text{Produits gazeux}) - \sum n_j (\text{Réactifs gazeux}) = 2 - 1 = 1 \text{ mole}$$

$$Q_V = Q_P - \Delta n_g RT = 129 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1- La réaction de combustion du benzène :



2- On applique la loi de Hess pour calculer  $\Delta H_{comb,T}^0$  et  $\Delta S_{comb,T}^0$  :

$$\Delta H_{R(298)}^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Réactifs})$$

$$\Delta H_{comb,298K}^0 = (3\Delta H_{f,H_2O}^0 + 6\Delta H_{f,CO_2}^0) - (\Delta H_{R,298K}^0 + 7,5\Delta H_{f,O_2}^0)$$

$$\Delta H_{f,C_6H_6}^0 = (3\Delta H_{f,H_2O}^0 + 6\Delta H_{f,CO_2}^0) - (\Delta H_{R,298}^0 + 7,5\Delta H_{f,O_2}^0)$$

A.N :

$$\Delta H_{f,C_6H_6}^0 = (3 \times (-285,83) + 6 \times (-393,51)) - ((-3268) + 7,5 \times 0) = 49,45$$

$$\Delta H_{f,C_6H_6} = 49,45 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta S_{comb,298}^0 = \sum S_{f,produits}^0 - \sum S_{f,réactifs}^0 = (3S_{f,H_2O}^0 + 6S_{f,CO_2}^0) - (S_{f,C_6H_6}^0 + 7,5S_{f,O_2}^0) =$$

$$\Delta S_{comb}^0 = 3 \times 69,91 + 6 \times 213,74 - 173,3 - 7,5 \times 205,38 = -221,48J K^{-1}.mol^{-1}$$

3- On applique la loi de Kirchhoff pour calculer  $\Delta H_{comb,T}^0$  et  $\Delta S_{comb,T}^0$ :

$$T = 600 + 273 = 873K$$

$$\Delta H_{comb,873K}^0 = \Delta H_{comb,298K}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT = \Delta H_{comb,298K}^0 + \Delta C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta H_{comb,298K}^0 + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_P = \sum C_{P,produits} - \sum C_{P,réactifs} = (3C_{P(H_2O)} + 6C_{P(CO_2)}) - (C_{P(C_6H_6)} + \frac{15}{2} C_{P(O_2)})$$

A.N:



$$\Delta C_p = 3 \times 75.29 + 6 \times 37.11 - (136.10 + \frac{15}{2} \times 29.36) = 92.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{comb,873K}^0 = \Delta H_{comb,298K}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1) = -3214.97 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{comb,873K}^0 &= \Delta S_{comb,298K}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{comb,298K}^0 + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= \Delta S_{comb,298K}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -122.34 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{comb,873K} = \Delta S_{comb,298K}$$

Calcul de

$$\Delta U : \quad \Delta U_{comb,873K}^0 = \Delta H_{comb,298K}^0 - \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = \sum n_p - \sum n_r = 6 - 7,5 = -1,5$$

$$\Delta n_g = -1.5 \text{ mol}$$

$$\text{A.N : } \Delta U_{Comb,873K}^0 = -3204.1 \text{ KJ mol}^{-1}$$



## Chapitre II : La cinétique chimique

رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

### Les But :

- Étudier la vitesse de formation, de
- Proposer des mécanismes.
- Définir des chemins réactionnels

### II.1. Introduction :

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Certaines réactions sont totales et très rapides voire violentes, comme les explosions. D'autres sont tellement lentes qu'elles durent plusieurs années (comme la formation de la rouille), voire plusieurs siècles (comme la formation du charbon ou du pétrole). Certaines sont même tellement lentes que les réactifs de départ sont considérés comme stables, par exemple la transformation du diamant en carbone graphite. On parle alors d'états « métastables ».

### II-2. Définitions :

La cinétique chimique est une partie de la chimie qui traite la vitesse des réactions chimiques

#### II.2. 2. la vitesse de réaction :

On définit la vitesse de formation (disparition) d'un constituant par la variation de la concentration de ce constituant en fonction du temps.

Soit la réaction :  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$

#### -Phase liq.

$$V = (1/\nu_A) \cdot (d[A]/dt) = (1/\nu_B) \cdot (d[B]/dt) = (1/\nu_C) \cdot (d[C]/dt) = (1/\nu_D) \cdot (d[D]/dt) \quad (\text{II.1})$$

S'appelle la vitesse de disparition et d'apparition ou de formation du constituant i.

#### -phase gaz:

$$v = - (1/\nu_A) \cdot (dp_A/ dt) \dots \quad (\text{II.2})$$





$p_i$  = pressions partielles des constituants  $i$

On définit une vitesse de réaction unique :  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$  en moles d'avancement ( $\xi$ ) de la réaction par unité de temps

$$\xi(t) = \frac{(n_{i,t} - n_{i,0})}{\nu_i} \Rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\text{II.3})$$

-réaction homogène (1 seule phase): on divise par le volume  $V$  (const.) du système

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{dn_i}{dt}\right) \text{ devient } v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{dn_i}{V}\right) \cdot \left(\frac{1}{dt}\right) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{d[I]}{dt}\right) \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{II.4})$$

-réaction hétérogène:(plusieurs phases): on divise par la surface occupée par le constituant  $i$

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{dn_i}{S}\right) \cdot \left(\frac{1}{dt}\right) = \frac{1}{\nu_i} \cdot \left(\frac{d\sigma_i}{dt}\right) \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{II.5})$$

$\sigma_i$  = concentration surfacique

### II.2.3. Loi de vitesse ou loi cinétique et ordre d'une réaction :

Pour les réactions en système fermé, isochore et homogène.

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{II.6})$$

$$v = k \cdot P_A^\alpha P_B^\beta \quad (\text{II.7})$$

$k$  = constante de vitesse de la réaction

$\alpha, \beta$  = ordres partiels / réactifs A et B       $\alpha + \beta$  = ordre global de la réaction

$\alpha, \beta$  peuvent être entiers, fractionnaires ou nuls.

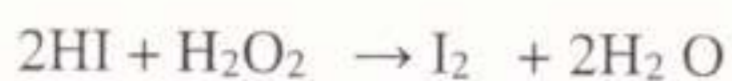
Cette loi fut proposée par van t'Hoff. Elle est déduite de l'expérience.

Ex: Réaction

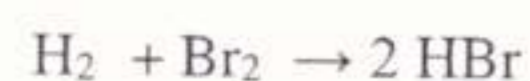
loi de vitesse



$$v = k [\text{NO}]^2 \quad \text{ordres 2}$$



$$v = k [\text{HI}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{ordre 2}$$



$$v = \frac{k [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{\{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]\}} \quad \text{sans}$$

ordre





رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمن

### II.2.3.1. Etapes élémentaires

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

L'ordre par rapport à chaque réactif est alors égal au coefficient stœchiométrique.



Si cette étape était élémentaire, la molécularité (nbre de molécules de réactifs qui entrent en collision) serait de 3. L'ordre de la réaction serait égal à la molécularité et serait de 3.

Mais la loi de vitesse indique : ordre = 2. Mécanisme réactionnel proposé :



étape cinétiquement déterminante (ou limitante): la plus lente impose sa vitesse. C'est pourquoi  $v = k [\text{HI}].[\text{H}_2\text{O}_2]$  et l'ordre global de la réaction est 2.

### II.3. Facteurs influençant la vitesse de 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.

#### II.3.1. Nature des réactants :

Le solvant choisi pour dissoudre des réactifs n'est pas censé participer à la réaction chimique. Cependant, il est susceptible de dissoudre des quantités variables de solutés dont la concentration est un facteur cinétique important. En effet, plus la dissolution est importante, plus la concentration du soluté dans la solution est élevée. Et, comme expliqué un peu plus haut dans le point sur l'influence de la concentration, plus la



concentration du soluté (= réactif) est élevée, plus la vitesse de réaction est élevée. Un bon solvant est un solvant qui dissoudra au mieux les solutés. Indirectement, le solvant a donc une influence sur la vitesse d'une réaction chimique. Par ailleurs, un solvant peut aussi avoir une influence directe sur la vitesse de la réaction. En effet, il peut interagir avec les réactifs, principalement par le biais de sa polarisation, des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ainsi, le solvant peut favoriser le contact entre les différents réactifs en présence dans le milieu réactionnel, ce qui va accélérer la réaction chimique. A l'inverse, le solvant peut aussi empêcher le contact entre les différents réactifs en présence dans le milieu réactionnel, ce qui va alors ralentir la réaction chimique.

### **II.3.2. Concentration des réactants :**

Le déclenchement d'une transformation chimique nécessite que les réactifs présents dans le milieu entrent en contact les uns avec les autres. Or, lorsqu'ils sont introduits, ils sont initialement dispersés dans le solvant et animés de mouvements aléatoires. Ainsi, la rencontre entre deux réactifs sera d'autant plus fréquente que les quantités des réactifs présents dans le milieu seront élevées.

Par conséquent : plus la concentration des réactifs est élevée, plus la vitesse de réaction est élevée.

## **II.4. Concentration et temps :**

### **II.4.1- Cinétique d'ordre 0**



Définition de la vitesse :  $v = -(d[A]/dt)$



loi de vitesse:  $v = k [A]^0 = k$  indépendant de la concentration équation cinétique:  $(d[A]/dt) =$

$k$  loi de vitesse intégrée:

$$\int_0^t d[A] = - \int_0^t k \cdot dt \quad (\text{II.8})$$

$$[A] = -kt + \text{cte} \quad (\text{II.9})$$

si  $t=0$   $\text{cte}=[A]_0$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (\text{II.10})$$

si  $t = t_{1/2} = \text{demi-vie}$   $[A]_0 / 2 = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (\text{II.11})$

$$t_{1/2} = [A]_0 / (2k) \quad (\text{II.12})$$

unités de  $k$ :  $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Pente =  $([A]_0 - [A]) / (0 - t) = -k$  (figure 1)

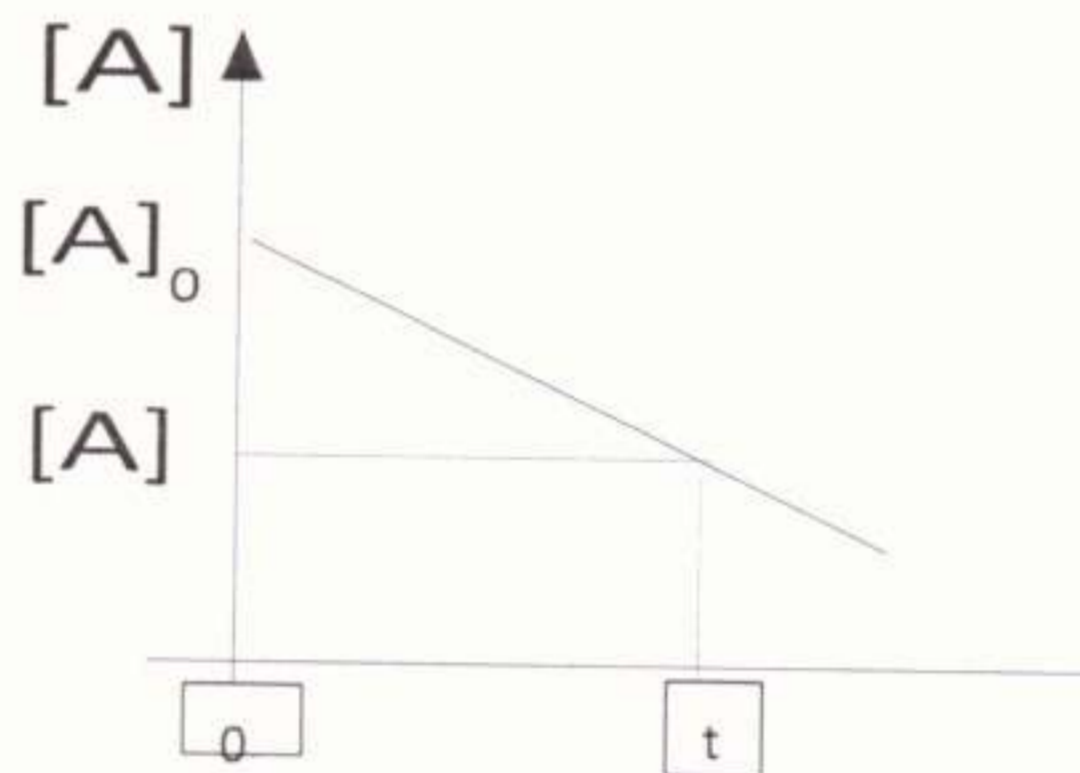


Figure 1 : diagramme de Cinétique d'ordre 0

#### II.4.2 Cinétique d'ordre 1

$$A \rightarrow \text{produits} \Rightarrow v = -(d[A]/dt) \Rightarrow v = k [A]^1 \quad (\text{II.13})$$

On a :  $v = -(d[A]/dt) = k [A]^1 \quad (\text{II.14})$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A]/[A] = - \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow \ln ([A]/[A]_0) = -kt \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$$



$$\text{Si } t=t_{1/2}, [A]=\frac{[A]_0}{2} \text{ donc } \frac{[A]_0}{2}=[A]_0 \cdot \exp(-kt) \Rightarrow -kt=\ln(1/2) \quad (\text{II.15})$$

$$\text{Si } t=t_{1/2} \Rightarrow -k t_{1/2} = -\ln 2$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k \quad (\text{II.16})$$

unités de  $k = s^{-1}$

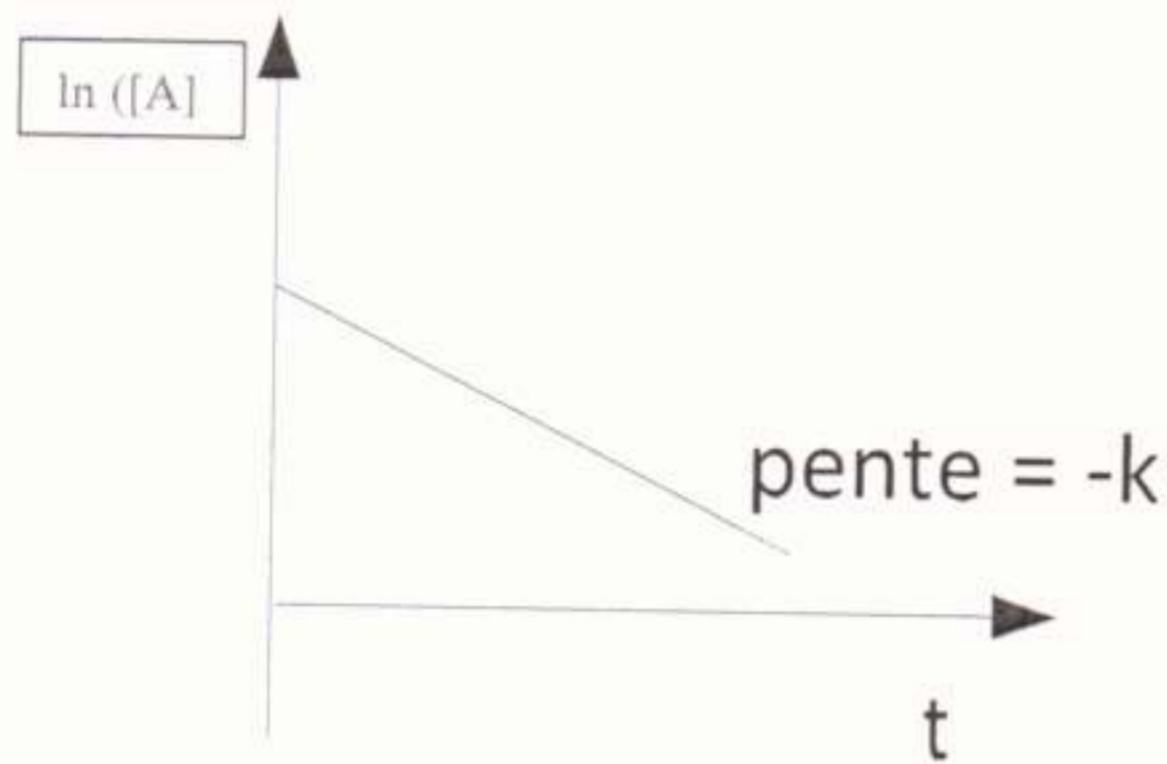


Figure 2 : diagramme de Cinétique d'ordre 1

#### II.4.3. Cinétique d'ordre 2 :

$$1/A \rightarrow \text{produits} \quad \Rightarrow v = -(d[A]/dt) \quad \Rightarrow v = k [A]^2 \quad (\text{II.17})$$

$$-(d[A]/dt) = k [A]^2 \Rightarrow -d[A]/[A]^2 = k dt \text{ donc}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] / [A]^2 = - \int_0^t k \cdot dt \quad \leftrightarrow \text{si } t=t_{1/2}, [A]=\frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{Donc : } -1/[A] + 1/[A]_0 = -kt \leftrightarrow -1/\left(\frac{[A]_0}{2}\right) + 1/[A]_0 = -kt$$

$$\Rightarrow 1/[A] = k t + 1/[A]_0 \quad (\text{II.18})$$

$$1/[A] = k t_{1/2} + 1/[A]_0 \quad \text{et } [A]=\frac{[A]_0}{2}$$

$$\text{Si } t=t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = 1/(k \cdot [A]_0) \quad (\text{II.19})$$

unités de  $k = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$



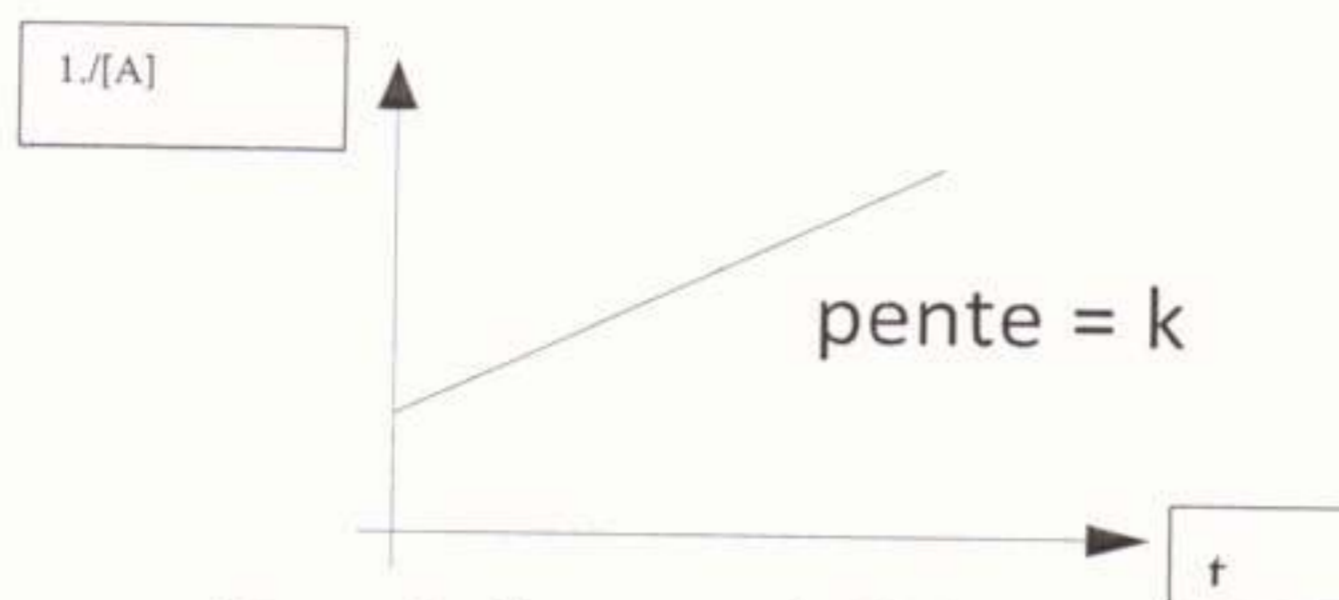


Figure 3: diagramme de Cinétique d'ordre 2

2/  $A + B \rightarrow$  produits  $v = k[A] \cdot [B]$  ordre de la réaction :2

-[Cas général:  $\{1/([B]_0 - [A]_0)\} \cdot \ln \{([A]_0 \cdot ([B]_0 - x)) / ([B]_0 \cdot ([A]_0 - x))\} = kt$  ]

#### II.4.4. Cinétique de pseudo-ordre 1 :

Pour simplifier, les concentrations des réactifs sont considérées en grand excès sauf une :

$$[B] = [B]_0 = \text{cte} \quad , \quad v = k[A] \cdot [B] = k[A] \cdot [B]_0 = k'[A]$$

$$-d[A]/dt = k'[A] \Rightarrow \ln([A]/[A]_0) = -k't \quad [A] = [A]_0 \cdot \exp(-k't) \quad t_{1/2} = \ln 2/k'$$

#### II.5. Vitesse de la réaction, Théorie de Collision :

##### II.5.1. Vitesse de la réaction

##### II.5.1.1. Méthode de la vitesse initiale $A+B+C \rightarrow$ produits :

2 vitesses initiales sont mesurées pour 2 concentrations initiales en A:

$$\text{Vitesse initiale :} \quad v_0 = k[A]_0^\alpha \cdot [B]_0^\beta \cdot [C]_0^\gamma$$

$$v_0' = k[A]_0'^\alpha \cdot [B]_0^\beta \cdot [C]_0^\gamma$$

$$v_0' / v_0 = [A]_0'^\alpha / [A]_0^\alpha \quad ,$$

$$\ln(v_0' / v_0) = \alpha \cdot \ln([A]_0' / [A]_0)$$

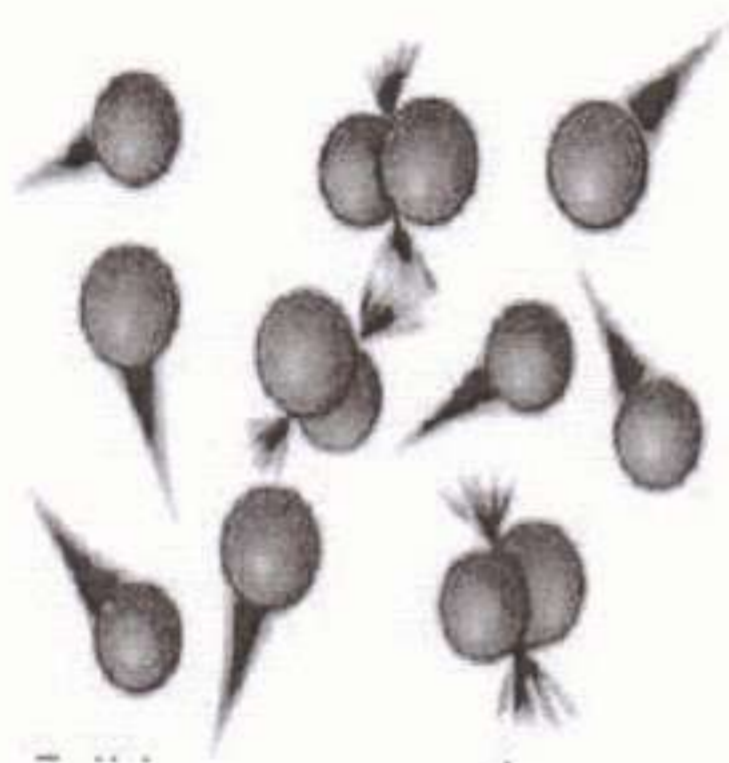
$$\alpha = \ln(v_0' / v_0) / \ln([A]_0' / [A]_0) \quad (\text{II.20})$$



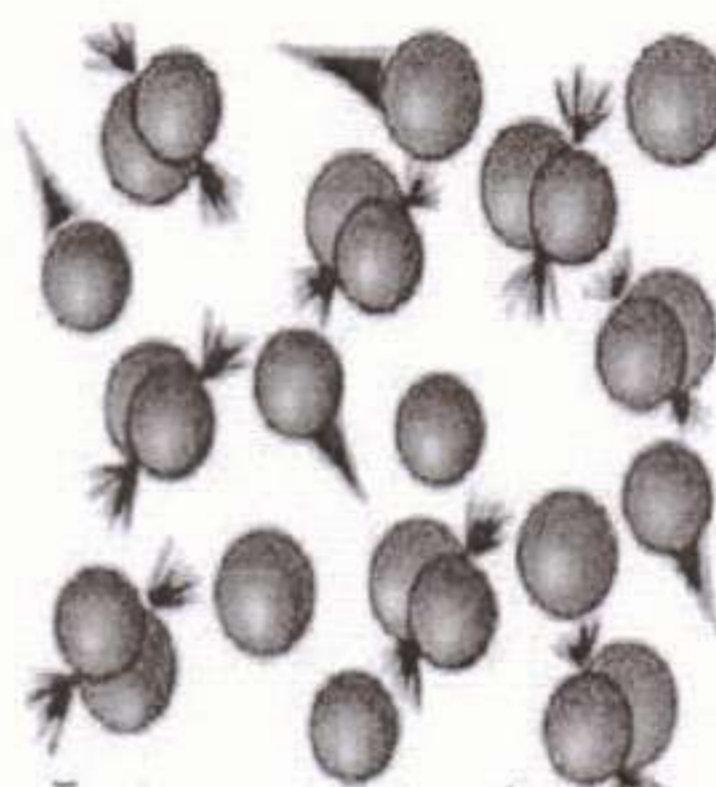
### II.5.2. Théorie de collision

La Théorie des collisions est une théorie qui explique qualitativement comment se produisent les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse et qui rend compte de la dépendance de leur vitesse avec la concentration.

Elle suppose que pour qu'une réaction se produise, les molécules des réactifs doivent entrer en collision. Seulement une fraction des collisions se traduit par la transformation effective des réactifs en produits (on les appelle collisions efficaces). Cela est dû au fait que seulement une partie des molécules ont une énergie suffisamment et la bonne orientation au moment de l'impact pour rompre les liaisons existantes et en former de nouvelles. L'énergie minimale pour que la réaction puisse se produire est appelée énergie d'activation ( $E_a$ )



Faible Concentration=Peu de collisions



Forte Concentration=Plus de

Collisions

- L'énergie d'activation,  $E_a$ , est l'énergie minimale requise pour déclencher une réaction chimique.
- Pour une collision efficace, l'énergie cinétique totale des molécules en collision doit être égale ou supérieure à l'énergie d'activation



- Le complexe activé est l'espèce temporairement formée à la suite de la collision des molécules des réactifs justes avant que se forme le(s) produit(s).
- L'énergie d'activation est la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits (que la réaction soit endothermique ou exothermique).
- Lorsqu'on augmente la température, la fraction des molécules qui possèdent une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'activation augmente.
- Donc lorsqu'on augmente la température, on augmente la chance qu'une collision soit efficace

#### II.5.2.1. La constante k et la température (L'équation d'Arrhenius) :

Svante Arrhénius (1859-1927), suédois, a proposé la Loi empirique :

$$k = A \exp\{-E_a/(RT)\} \quad (\text{II.21})$$

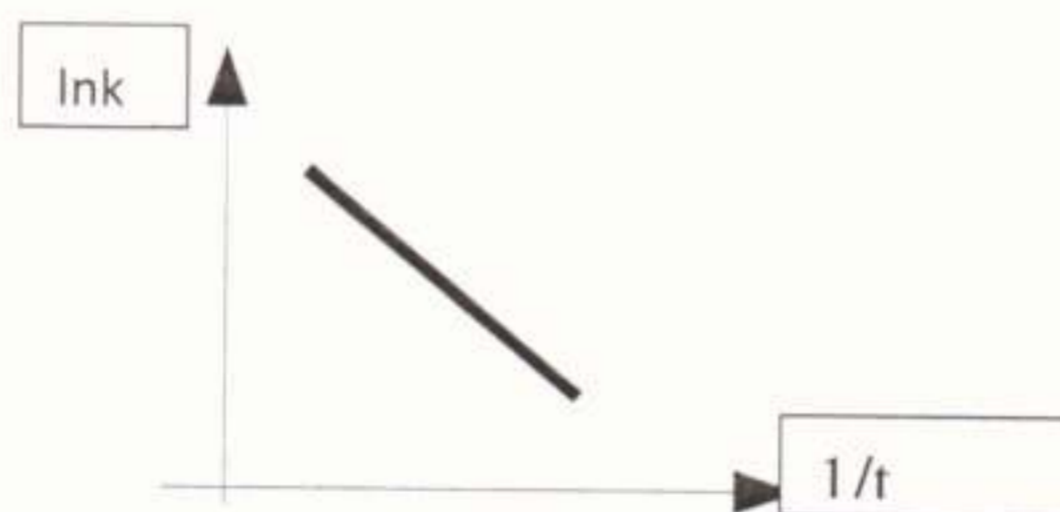
A = facteur pré-exponentiel. Il a la même unité que k.

$E_a$  = énergie d'activation d'Arrhénius. Elle a la même unité que RT.

A et  $E_a$  sont supposés indépendants de la température.

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT) \quad d(\ln k) / d(T) = E_a/RT^2$$

$$d(\ln k) / d(1/T) = - E_a/R \quad (\text{II.22})$$



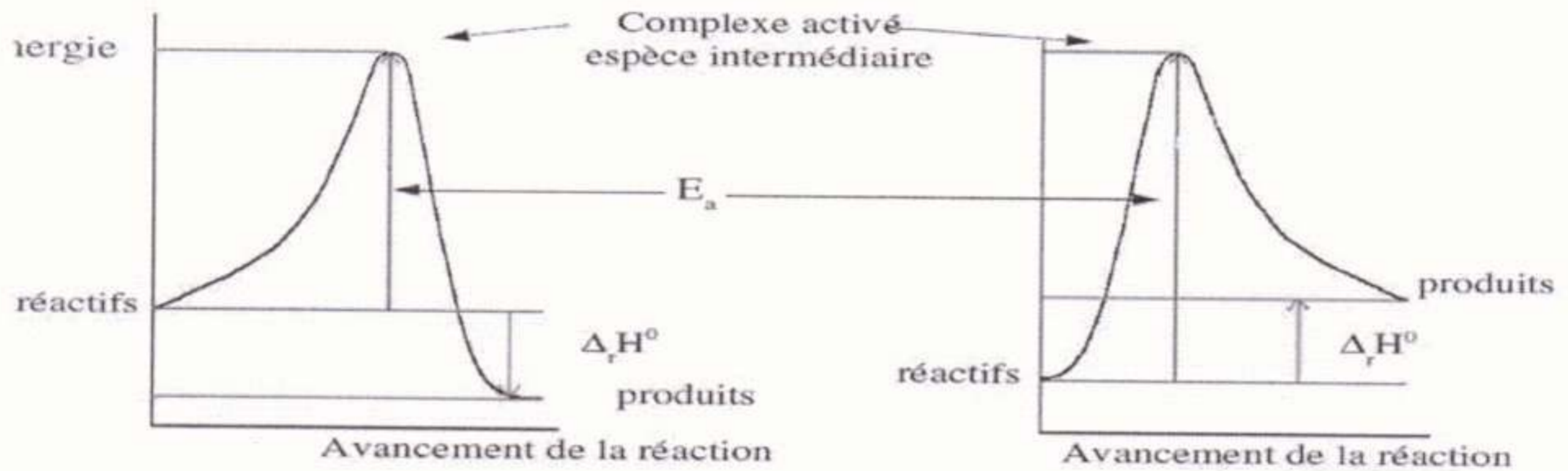
**Figure 4:** diagramme de La constante k et la température

D'autres équations que la loi d'Arrhénius ont été proposées pour la variation de k en fonction de la température : (Sam Logan 1998 p19).



$$k = AT^c \exp(-B/T) \Rightarrow \ln k = \ln A + C \ln T - B/T \quad (\text{II.23})$$

$$k = A \exp(-B/T^c) \Rightarrow \ln k = \ln A - B/T^c \quad (\text{II.24})$$



$\Delta_r H^\circ$  ou  $\Delta_r H^\circ < 0$   
réaction exothermique

$\Delta_r H^\circ$  ou  $\Delta_r H^\circ > 0$   
réaction endothermique

**Figure 5 :** Progression de la réaction

Figure : Modification du profil réactionnel d'une réaction exothermique par la catalyse

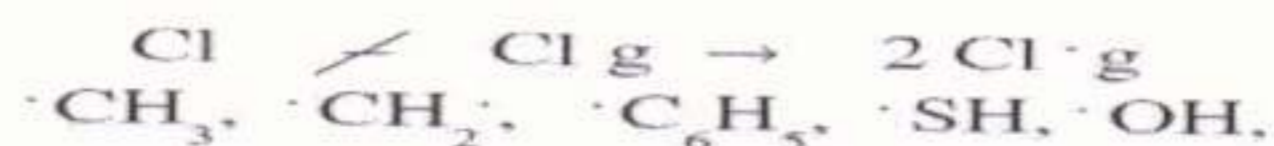
## II.6. Mécanismes réactionnels :

L'étude des vitesses de réactions permet d'imaginer des mécanismes réactionnels et de décomposer la réaction en une série d'étapes élémentaires.

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces qui ne sont ni des réactifs ni des produits.

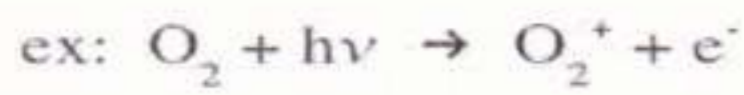
Ils sont des centres actifs de courte durée de vie. Ils peuvent être :

- des atomes ou radicaux obtenus par rupture homolytique d'une liaison, par action de la chaleur: thermolyse ou par absorption d'un photon: photolyse:



- Des ions :





Formés par interaction avec le rayonnement UV, dans l'ionosphère (>90km).

### II.6.1 Synthèse du phosgène :



à l'état gaz (ref. J. Mesplède Chimie I, 1998)

- loi cinétique expérimentale:  $V = d[COCl_2]/dt = k.[CO].[Cl_2]^{3/2}$  • mécanisme réactionnel

proposé:

- 1.  $Cl_2 \longrightarrow 2 Cl\cdot$  rapide
- 2.  $CO + Cl\cdot \rightleftharpoons COCl\cdot$  rapide
- 3.  $COCl\cdot + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl\cdot$

Etape cinetiquement déterminante

$$V = \frac{d[COCl_2]}{dt} = K_3 \cdot [COCl\cdot] \cdot [Cl_2]$$

$$K_1 = \frac{[Cl\cdot]^2}{[Cl_2]} = \frac{K_1}{K_{-1}} \quad K_2 = \frac{[COCl\cdot]}{[CO][Cl\cdot]}$$

$$[COCl\cdot] = K_2 [CO][Cl\cdot] = K_2 [CO] \cdot K_1^{1/2} \cdot [Cl_2]^{1/2}$$

$$V = K_3 \cdot K_2 \cdot [CO] \cdot K_1^{1/2} \cdot [Cl_2]^{3/2} = k \cdot [CO] \cdot [Cl_2]^{3/2} \text{ C'est l'expression expérimentale.}$$

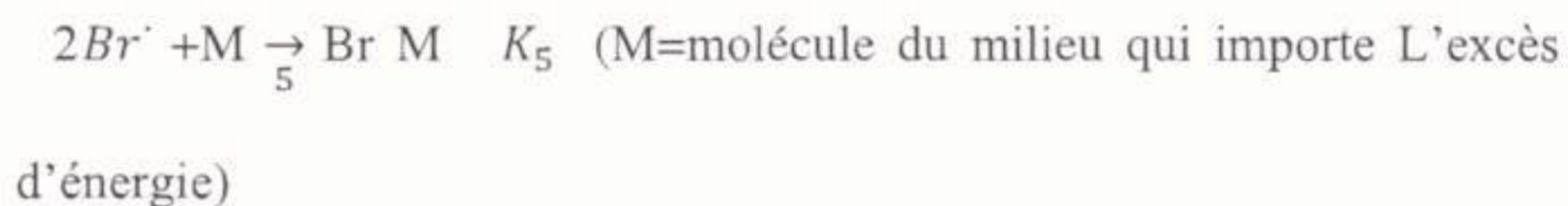
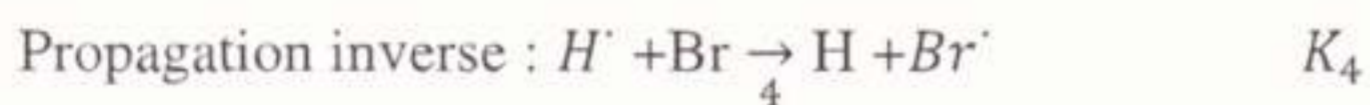
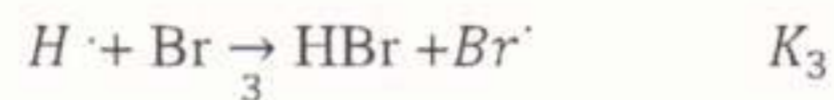
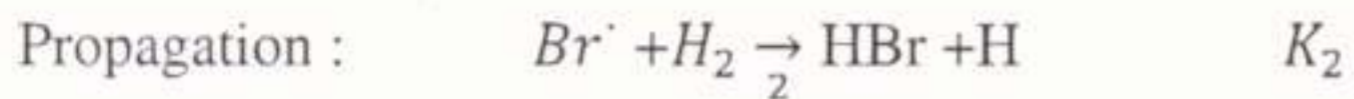
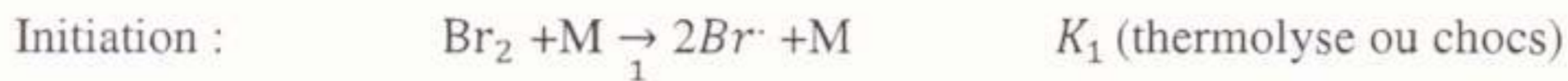
### II.6.2. Synthèse du bromure d'hydrogène



Réaction en chaîne



Mécanisme simplifié :



Les radicaux  $Br\cdot$  et  $H\cdot$  Sont les intermédiaires réactionnels I. Ils sont les centres actifs ou maillons de la chaîne. Les étapes 2 et 3 forment une molécule de produit et une molécule de l'autre maillon de la chaîne. Le bilan de cette séquence de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction. L'étape de terminaison produit un réactif à partir de 2 maillons de la chaîne : les centres actifs disparaissent.

Expression de la vitesse d'une réaction en chaîne

L'Approximation des Etats Quasi-Stationnaires (AEQS) est appliquée aux centres actifs,  $H\cdot$  et  $Br\cdot$ : " Après une période d'induction initiale, durant laquelle les  $[I] \uparrow$ , il est considéré que les espèces intermédiaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi-stationnaire :

$$d[I]/dt = 0 .$$

$$d[H\cdot]/dt = K_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] - K_3 [H\cdot] \cdot [Br_2] - K_4 [HBr] \cdot [H\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$(1/2) d[Br\cdot]/dt = K_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \text{ Donc } d[Br\cdot]/dt = 2K_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] \text{ Selon (1)}$$

$$d [Br\cdot] /dt = 2K_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - K_2 \cdot [Br\cdot] \cdot [H_2] - K_3 [H\cdot] \cdot [Br_2] - K_4 [HBr] \cdot [H\cdot] - 2 k_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \quad (2)$$



$$(1) + (2) : 2K_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - 2K_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \quad \text{et} \quad [Br\cdot] = \left(\frac{K_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2}$$

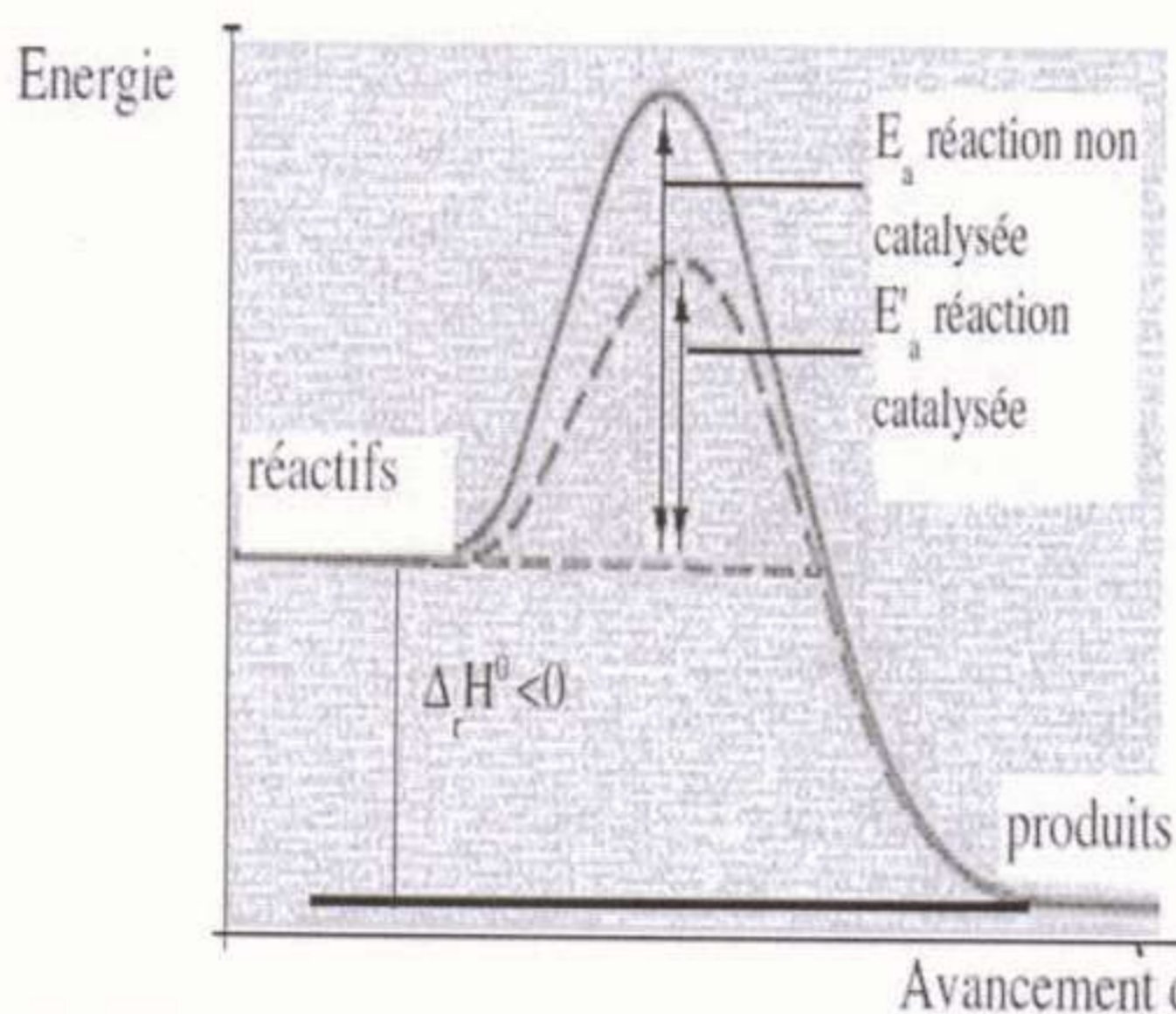
$$[H\cdot] = \frac{\left\{ K_2 \left(\frac{K_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2} \cdot [H_2] \right\}}{\{K_3 \cdot [Br_2] + K_4 [HBr]\}}$$

$$V = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot d[HBr]/dt = \frac{\left\{ K_2 \left(\frac{K_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2} \cdot [H_2] \right\}}{\left\{ 1 + \frac{K_4 [HBr]}{K_3 \cdot [Br_2]} \right\}}$$

Le produit HBr est au dénominateur. Il fait "diminuer" la vitesse de la réaction. Il est appelé "inhibiteur" de la réaction.

## II.7- Catalyse

### II.7.I- introduction

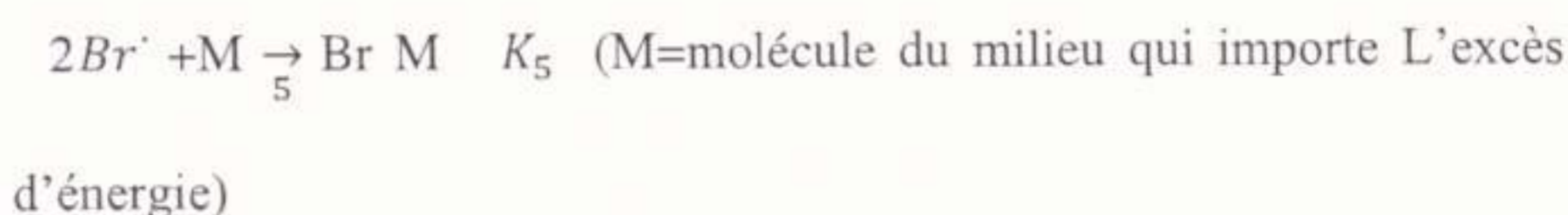
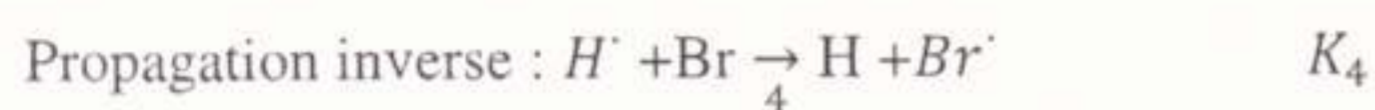
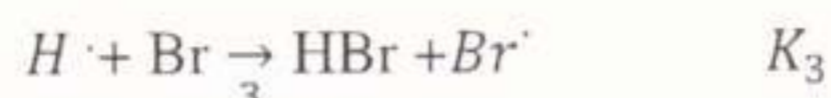
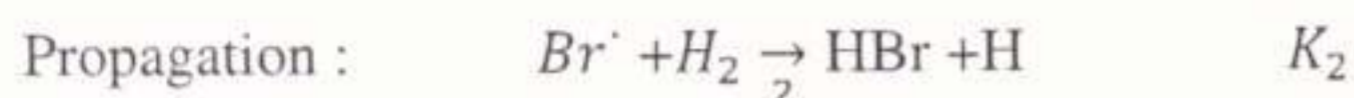
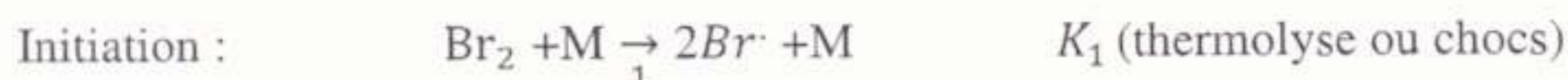


**Figure 6:** Modification du profil réactionnel d'une réaction exothermique par la catalyse  $E'_a < E_a$  mais  $\Delta_r H^0$ , l'enthalpie de réaction standard reste la même.

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction. Il permet à la réaction de se faire avec un autre mécanisme réactionnel en évitant l'étape lente cinétiquement limitante et en abaissant l'énergie d'activation. Il est inchangé en fin de réaction.



Mécanisme simplifié :



Les radicaux  $\text{Br}^\cdot$  et  $\text{H}^\cdot$  sont les intermédiaires réactionnels I. Ils sont les centres actifs ou maillons de la chaîne. Les étapes 2 et 3 forment une molécule de produit et une molécule de l'autre maillon de la chaîne. Le bilan de cette séquence de propagation correspond au bilan macroscopique de la réaction. L'étape de terminaison produit un réactif à partir de 2 maillons de la chaîne : les centres actifs disparaissent.

Expression de la vitesse d'une réaction en chaîne

L'Approximation des Etats Quasi-Stationnaires (AEQS) est appliquée aux centres actifs,  $\text{H}^\cdot$  et  $\text{Br}^\cdot$  : "Après une période d'induction initiale, durant laquelle les  $[\text{I}] \uparrow$ , il est considéré que les espèces intermédiaires disparaissent aussi vite qu'elles se produisent." La concentration du centre actif est alors dans un état quasi-stationnaire :

$$d[\text{I}]/dt = 0$$

$$d[\text{H}^\cdot]/dt = K_2 \cdot [\text{Br}^\cdot] \cdot [\text{H}_2] - K_3 [\text{H}^\cdot] \cdot [\text{Br}_2] - K_4 [\text{HBr}] \cdot [\text{H}^\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$(1/2) d[\text{Br}^\cdot]/dt = K_1 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{M}] \quad \text{Donc } d[\text{Br}^\cdot]/dt = 2K_1 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{M}] \quad \text{Selon (1)}$$

$$d[\text{Br}^\cdot]/dt = 2K_1 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{M}] - K_2 \cdot [\text{Br}^\cdot] \cdot [\text{H}_2] - K_3 [\text{H}^\cdot] \cdot [\text{Br}_2] - K_4 [\text{HBr}] \cdot [\text{H}^\cdot] - 2k_5 \cdot$$

$$[\text{Br}^\cdot]^2 \cdot [\text{M}] = 0 \quad (2)$$



$$(1) + (2) : 2K_1 \cdot [Br_2] \cdot [M] - 2K_5 \cdot [Br\cdot]^2 \cdot [M] = 0 \quad \text{et} \quad [Br\cdot] = \left(\frac{K_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2}$$

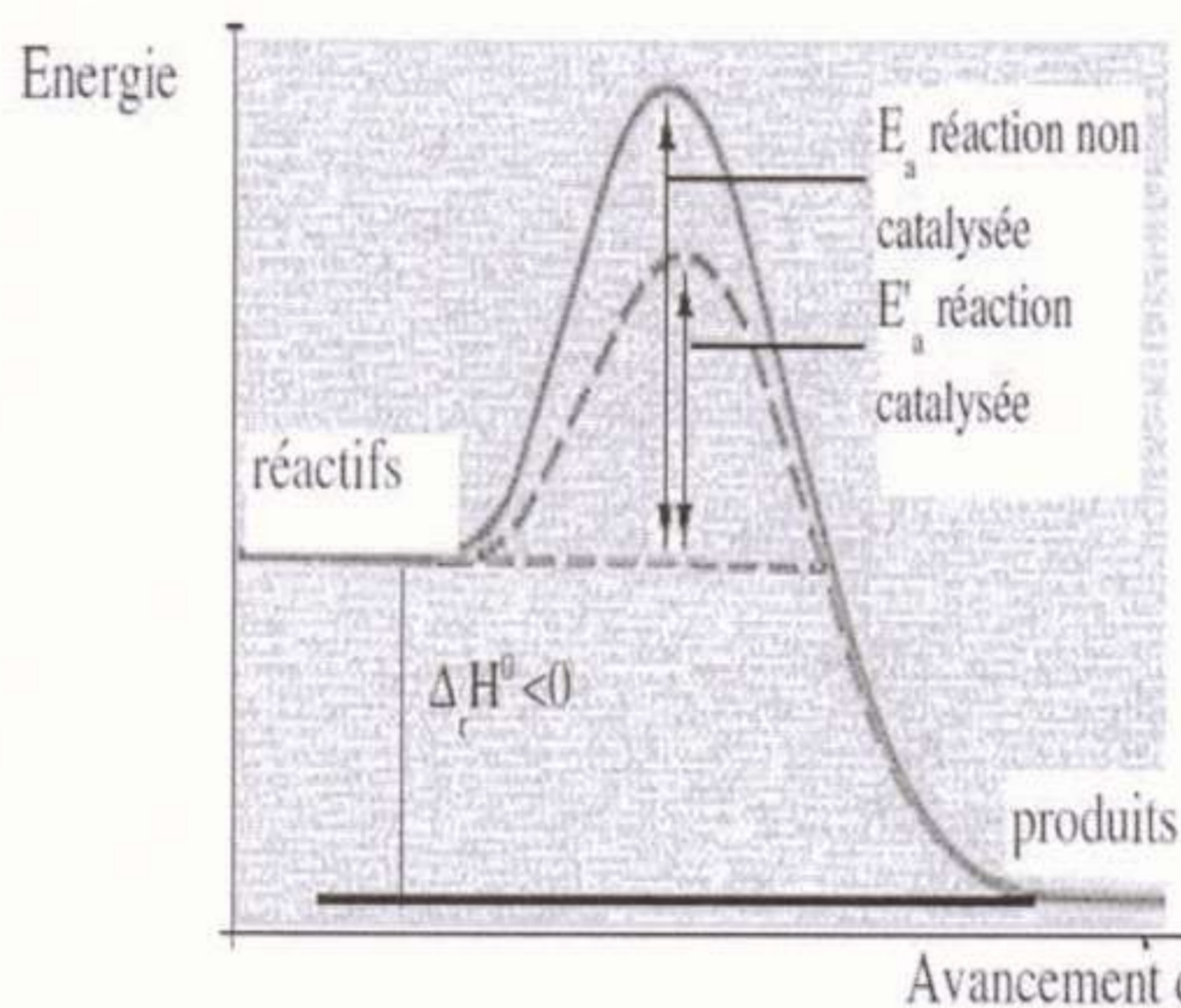
$$[H\cdot] = \frac{\left\{ K_2 \left(\frac{K_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2} \cdot [H_2] \right\}}{\{K_3 \cdot [Br_2] + K_4 [HBr]\}}$$

$$v = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot d[HBr]/dt = \frac{\left\{ K_2 \left(\frac{K_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [Br_2]^{1/2} \cdot [H_2] \right\}}{\left\{ 1 + \frac{K_4 [HBr]}{K_3 [Br_2]} \right\}}$$

Le produit HBr est au dénominateur. Il fait "diminuer" la vitesse de la réaction. Il est appelé "inhibiteur" de la réaction.

## II.7- Catalyse

### II.7.I- introduction



**Figure 6:** Modification du profil réactionnel d'une réaction exothermique par la catalyse

$E'_a < E_a$  mais  $\Delta_r H^0$ , l'enthalpie de réaction standard reste la même.

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction. Il permet à la réaction de se faire avec un autre mécanisme réactionnel en évitant l'étape lente cinétiquement limitante et en abaissant l'énergie d'activation. Il est inchangé en fin de réaction.



## II.7.2 Catalyse homogène

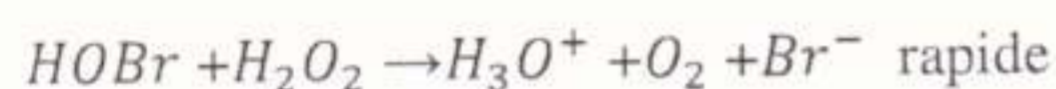
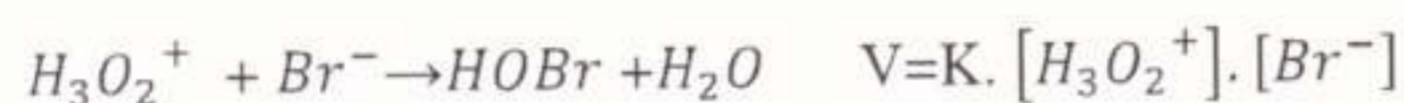
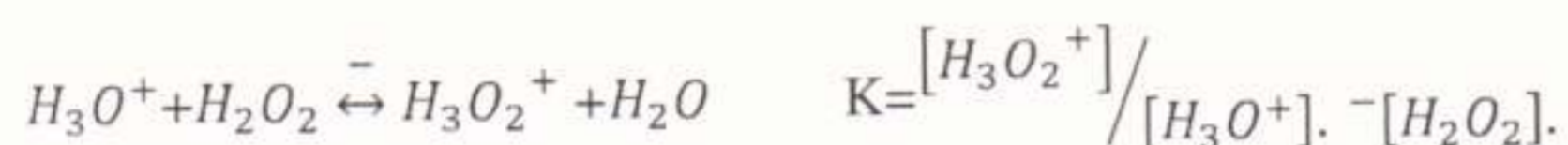
a) Décomposition en solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène, catalysée par les ions

bromure :  $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{g})$  Le mécanisme proposé introduit

un pré équilibre, dans lequel un intermédiaire I ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) est en équilibre avec le réactif.

(Dans un pré équilibre, les vitesses d'apparition et de disparition de I sont  $\gg$  à la vitesse

de formation du produit.



La 2<sup>ème</sup> étape est cinétiquement limitante. Elle impose sa vitesse.

$$V(\text{réaction}) = d[\text{O}_2]/dt = k.K. [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{H}_2\text{O}_2]. [\text{Br}^-] = k'. [\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{H}_2\text{O}_2]. [\text{Br}^-]$$

L'énergie d'activation observée correspond à celle de la constante de vitesse apparente :  $k.K$ .

La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur  $\text{Br}^-$  et dépend

du pH de la solution. En l'absence d'ions bromure, le mécanisme réactionnel est différent et

l'énergie d'activation est supérieure.

b) Hydrolyse des esters en milieu acide

Le catalyseur sert d'intermédiaire au transfert de protons vers un réactif.



hydrolyse du carbocation  $\text{R}'\text{-C}^+\text{OH-OR} \rightarrow \text{R}'\text{-CO-OR} + \text{R}^+\text{OH}_2$  lente, Formation d'un

produit final et régénération du catalyseur :



Globalement :  $\text{R}'\text{-CO-OR} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{R}'\text{-CO-OR (ac. Carboxylique)} + \text{R-OH}$  .



Les ions  $H_3O^+$ , consommés dans la 1<sup>ère</sup> étape sont régénérée dans la 3<sup>ème</sup> étape. Ils sont les catalyseurs de la réaction.  $[H_2O] \approx Cte$  car l'eau est le solvant.

$$V = \frac{d[R' - CO - OR]}{dt} = k_2[R' - C^+OH - OR].[H_2O] = k'_2.[R' - C^+OH - OR].$$

$$v_1 = k_1.[R' - CO - OR].[H_3O^+] \quad v_{-1} = k_{-1}.[R' - C^+OH - OR]$$

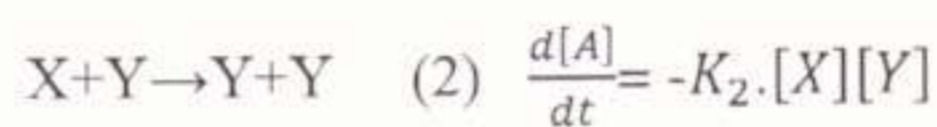
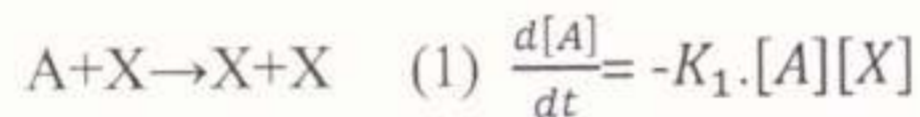
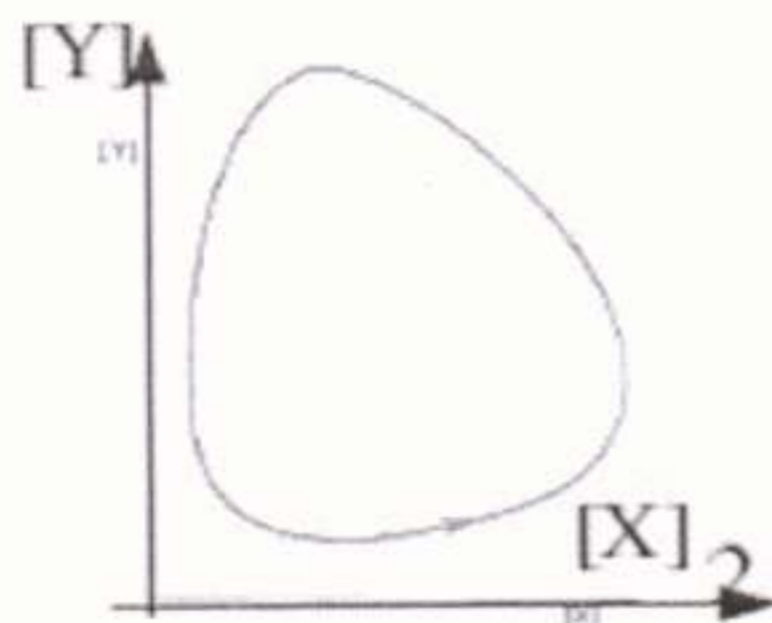
$$Eq. \quad v_1 = v_{-1} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[R' - C^+OH - OR]}{[R' - CO - OR].[H_3O^+]} = k_1$$

$$V = k'_2.[R' - C^+OH - OR] = k'_2.k_1.[R' - CO - OR].[H_3O^+]$$

La vitesse de la réaction dépend de la concentration en catalyseur  $H_3O^+$ , donc du pH de la solution et de la concentration en ester.

- c) Autocatalyse et réactions oscillantes (P. Atkins, J. de Paula, 2004 p916) Il y a autocatalyse quand la réaction est catalysée par les produits.

Ex : Mécanisme de Lotka -Volterra



Sont autocatalytiques.  $[A]$  est maintenue constante par un rapport de A dans le milieu réactionnel. Les concentrations des intermédiaires X et Y sont variables.

### Variation périodique de la concentration des Intermédiaires

La production de X dans (1) autocatalyse la production d'une plus grande quantité de

X.



[X] (2) démarre et l'autocatalyse induit une plus grande quantité de y qui entraîne la disparition de X et un ralentissement de (1). [X] diminuant entraîne un ralentissement de (2) et [Y] ↓. Si [Y] ↓, la disparition de X ↓ et donc [X] ↑. La fig [Y]=f [X] est une boucle

Un mécanisme à 2 étapes autocatalytiques montre des "oscillations périodiques" de la concentration des intermédiaires I réactionnels. Ces I ne suivent pas le principe des états stationnaires. Les réactions sont, par extension, appelées des réactions oscillantes.

### II.7.3 Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, le catalyseur (habituellement solide) et les réactifs (gaz ou liquides) sont dans des phases différentes.

En catalyse homogène, la réaction se déroule de manière uniforme dans tout le milieu réactionnel (notions de volume et concentration). En catalyse hétérogène, la réaction se produit à l'interface des 2 phases (notion de surface d'adsorption, de processus sélectif). Le concept d'adsorption concerne la liaison de molécules sur une surface.

L'adsorption est exprimée par une proportion  $\theta$  de surface couverte :

$\theta = \text{nombre de sites d'adsorption occupés} / \text{nbre de sites d'adsorption disponibles}$   
 vitesse d'adsorption =  $d\theta / dt$

- La physisorption se produit à basse température. Les interactions entre les molécules et la surface induisent des liaisons faibles, de type van der Waals.

Dans le processus de chimisorption (T + élevée), les molécules sont liées chimiquement à la surface par liaison covalente. Il se produit une monocouche alors qu'en physisorption, multicouches peuvent exister.

$$\Delta H^0(\text{phys}) \cong -20 \text{ à } -50 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta H^0(\text{O}_2) \cong -21 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta H^0(\text{chim}) \cong -720 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'adsorbat O<sub>2</sub> sur l'adsorbant molybdène.



Les espèces adsorbées sont identifiées par des techniques spectroscopiques. Pour un processus spontané:  $\Delta G < 0$ . Une molécule adsorbée a une liberté de mouvement réduite. Son entropie est inférieure à celle de la molécule libre:  $S_{\downarrow} \Delta S_{\text{ads}} = S_{\text{ads}} - S_{\text{libre}} < 0$ ; il faut donc  $\Delta H_{\text{ads}} < 0$  pour  $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} < 0$ . le processus d'adsorption est exothermique

- Irving Langmuir (américain, 1881-1957, Nobel 1932) a étudié les gaz adsorbés sur des surfaces métalliques: la quantité de molécules adsorbées croît rapidement avant d'atteindre une valeur caractérisant le recouvrement complet de l'adsorbant par une monocouche de molécules. Isotherme d'adsorption de Langmuir équation qui relie  $\theta$  à la pression partielle du gaz, pour une température donnée.

#### **II.7.4. La catalyse enzymatique :**

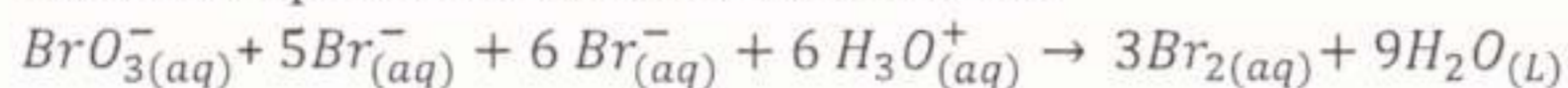
- Les enzymes sont des protéines qui catalysent des réactions biochimiques spécifiques.
- Elles accélèrent les réactions en augmentant le facteur stérique et non pas en diminuant l'énergie d'activation.
- Les enzymes positionnent les réactifs dans une géométrie appropriée pour que les produits se forment.



## Série n°2 : La cinétique chimique

### Exercice 1 :

Données expérimentales et ordres de réaction



On réalise quatre expériences pour découvrir comment la vitesse initiale de consommation des ions dans la réaction varie lorsqu'on change les concentrations des réactifs.

- 1) Utilisez les données expérimentales du tableau ci-dessous pour déterminer l'ordre (initial) de la réaction par rapport à chaque réactif et l'ordre global.

Expériences	$[\text{BrO}_3^-] (\text{mol.L}^{-1})$	$[\text{Br}^-] (\text{mol.L}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+] (\text{mol.L}^{-1})$	$v_d(\text{BrO}_3^-) (\text{mmol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,5
4	0,20	0,10	0,15	5,5

- 2/Écrivez la loi de vitesse de la réaction et déterminez la valeur de  $k$ .

### Exercice 2 : Méthodes des vitesses initiales (Oxydation des ions iodures par le Fe (III))

On considère la réaction  $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{-k} \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$   $v = k.[\text{I}^-]^p[\text{Fe}^{3+}]^q$

Expérience 1 : On travaille avec une concentration initiale  $[\text{I}^-]_0 = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

On détermine la vitesse initiale pour différentes concentrations en Fe (III) :

$[\text{Fe}^{3+}]_0 (\text{mmol.L}^{-1})$	1,67	8,21	18,18	25,15
$v(0) (\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	0,24	1,16	2,56	3,55

Expérience 2 : On travaille avec une concentration initiale  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,67 \text{ mmol.L}^{-1}$ . On détermine la vitesse initiale pour différentes concentrations en ion iodure  $\text{I}^-$  :

$[\text{I}^-]_0 (\text{mmol.L}^{-1})$	4,00	9,60	12,96	13,31
$v(0) (\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$	0,24	1,35	2,47	2,62

→ Déterminer les valeurs numériques de  $p$ ,  $q$  et  $k$ .

### Exercice 3 :

#### A/ Synthèse de Williamson (pour apprendre à se servir de sa calculatrice)

Soit la réaction :  $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$ . Elle est d'ordre total 2 et on note  $k$  sa constante de vitesse. On a établi les résultats expérimentaux suivants :



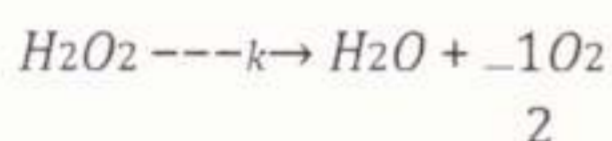
$\theta$ (en °C)	0	6	12	18	24	30
$k$ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$11,8 \cdot 10^{-5}$	$24,5 \cdot 10^{-5}$	$48,8 \cdot 10^{-5}$	$100 \cdot 10^{-5}$	$208 \cdot 10^{-5}$

En déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que son facteur de fréquence.

### B/Dismutation de l'eau oxygénée non stabilisée

Mesures pour la réaction :

$t$ (en h)	0,5	1	2	4	6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062



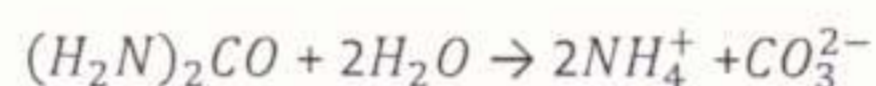
Démontrer que  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ .

Quelle est le temps de demi-réaction et la concentration initiale? Conclusion

### Exercice n°4

#### Etude cinétique de la décomposition de l'urée en solution

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



- 1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres  $p$  et  $q$  les ordres partiels de réaction.
- 2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à  $T_1 = 350 \text{ K}$  est  $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.
- 3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_r$  de l'urée.
- 4) Calculer  $t_1$  la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ .
- 5) Exprimer  $k$  la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  et du facteur de fréquence  $A$ .
- 6) L'énergie d'activation de la réaction est  $E_a = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer  $k_2$  la constante de vitesse de la réaction à  $T_2 = 300 \text{ K}$  et  $t_2$  la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
- 7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à  $T_2 = 300 \text{ K}$  devient  $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction?
- 8) Donner l'expression de l'énergie d'activation  $E'_a$  en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de  $E'_a$ . Donnée



$$: R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

**Solution :**

**Exercice 1 :**

1) La vitesse (volumique) de la réaction est de la forme :  $v = k[\text{BrO}_3^-]^p [\text{Br}^-]^q [\text{H}_3\text{O}^+]^r$

1.a) Ordre partiel (initial) de  $\text{BrO}_3^-$  : entre les expériences (1) et (2), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de  $\text{BrO}_3^-$  qui double. Alors :

$$v_{0(1)} = k[\text{BrO}_3^-]_{0(1)}^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$v_{0(2)} = k[\text{BrO}_3^-]_{0(2)}^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$\Rightarrow \frac{v_{0(2)}}{v_{0(1)}} = \frac{[\text{BrO}_3^-]_{0(2)}^p}{[\text{BrO}_3^-]_{0(1)}^p} \Rightarrow p = \frac{\text{Ln}\left(\frac{v_{0(2)}}{v_{0(1)}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{[\text{BrO}_3^-]_{0(2)}^p}{[\text{BrO}_3^-]_{0(1)}^p}\right)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{2,4}{1,2}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{0,20}{0,10}\right)} = \frac{\text{Ln } 2}{\text{Ln } 2} = 1$$

1.b) Ordre partiel (initial) de  $\text{Br}^-$  : entre les expériences (1) et (3), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de  $\text{Br}^-$  qui triple. Alors :

$$v_{0(1)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_{0(1)}^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$v_{0(2)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_{0(3)}^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$\Rightarrow \frac{v_{0(3)}}{v_{0(1)}} = \frac{[\text{Br}^-]_{0(3)}^q}{[\text{Br}^-]_{0(1)}^q} \Rightarrow q = \frac{\text{Ln}\left(\frac{v_{0(3)}}{v_{0(1)}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{[\text{Br}^-]_{0(3)}^q}{[\text{Br}^-]_{0(1)}^q}\right)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{3,5}{1,2}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{0,30}{0,10}\right)} = \frac{\text{Ln } 2,9}{\text{Ln } 3} \approx 0,969$$

Dans les limites de l'erreur expérimentale, on peut conclure que  $q = 1$

1.c) Ordre partiel (initial) de  $\text{H}_3\text{O}^+$  : entre les expériences (2) et (4), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui est multipliée par 1,5. Alors :

$$v_{0(2)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_{0(2)}^r$$

$$v_{0(4)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_{0(4)}^r$$

$$\Rightarrow \frac{v_{0(4)}}{v_{0(2)}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(4)}^r}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(2)}^r} \Rightarrow r = \frac{\text{Ln}\left(\frac{v_{0(4)}}{v_{0(2)}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(4)}^r}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(2)}^r}\right)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{5,5}{2,4}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{0,15}{0,10}\right)} = \frac{\text{Ln } 2,3}{\text{Ln } 1,5} = 2,045$$

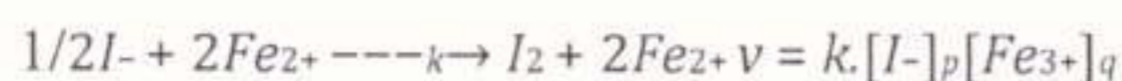
Dans les limites de l'erreur expérimentale, on peut conclure que  $r = 2$

Donc  $p=q=1$  et  $r=2$

2)

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^1 [\text{Br}^-]^1 [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

**Exercice 2 :**



La vitesse initiale s'écrit  $v_0 = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0^p.[\text{OH}^-]_0^q$ .



رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

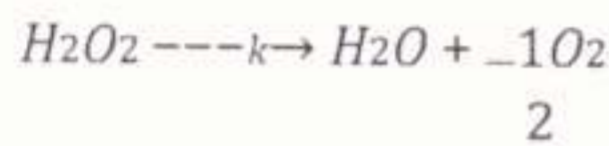
$\theta$ (en °C)	0	6	12	18	24	30
$k$ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$11,8 \cdot 10^{-5}$	$24,5 \cdot 10^{-5}$	$48,8 \cdot 10^{-5}$	$100 \cdot 10^{-5}$	$208 \cdot 10^{-5}$

En déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que son facteur de fréquence.

### B/Dismutation de l'eau oxygénée non stabilisée

Mesures pour la réaction :

$t$ (en h)	0,5	1	2	4	6
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062



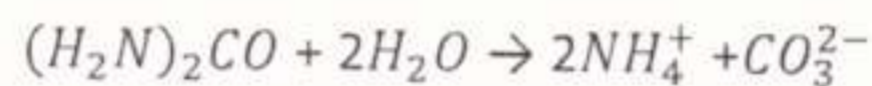
Démontrer que  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ .

Quelle est le temps de demi-réaction et la concentration initiale? Conclusion

### Exercice n°4

#### Etude cinétique de la décomposition de l'urée en solution

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



- Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres  $p$  et  $q$  les ordres partiels de réaction.
- En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à  $T_1 = 350 \text{ K}$  est  $k_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.
- Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_r$  de l'urée.
- Calculer  $t_1$  la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ .
- Exprimer  $k$  la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  et du facteur de fréquence  $A$ .
- L'énergie d'activation de la réaction est  $E_a = 166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer  $k_2$  la constante de vitesse de la réaction à  $T_2 = 300 \text{ K}$  et  $t_2$  la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
- En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à  $T_2 = 300 \text{ K}$  devient  $k'_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction?
- Donner l'expression de l'énergie d'activation  $E'_a$  en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de  $E'_a$ . Donnée



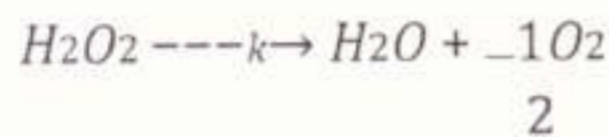
$\theta$ (en ° C)	0	6	12	18	24	30
$k$ (en $mol^{-1}.L.s^{-1}$ )	$5,60.10^{-5}$	$11,8.10^{-5}$	$24,5.10^{-5}$	$48,8.10^{-5}$	$100.10^{-5}$	$208.10^{-5}$

En déduire l'énergie d'activation de cette réaction ainsi que son facteur de fréquence.

### B/Dismutation de l'eau oxygénée non stabilisée

Mesures pour la réaction :

$t$ (en h)	0,5	1	2	4	6
$[H_2O_2]$ (en $mol^{-1}.L^{-1}$ )	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062



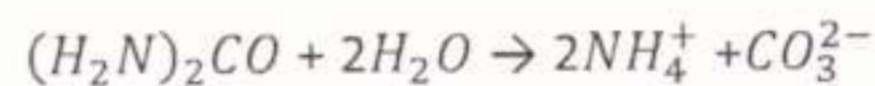
Démontrer que  $v = k.[H_2O_2]$ .

Quelle est le temps de demi-réaction et la concentration initiale? Conclusion

### Exercice n°4

#### Etude cinétique de la décomposition de l'urée en solution

En solution aqueuse, l'urée est susceptible de se décomposer en carbonate d'ammonium selon la réaction :



- 1) Exprimer la vitesse de la réaction. Indiquer par des lettres  $p$  et  $q$  les ordres partiels de réaction.
- 2) En solution diluée, la constante (apparente) de vitesse de la réaction à  $T_1 = 350 K$  est  $k_1 = 4.10^{-5} s^{-1}$ . Justifier, à l'aide de deux arguments, l'ordre 1 de la réaction.
- 3) Exprimer la loi de vitesse effective de la réaction, c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_t$  de l'urée.
- 4) Calculer  $t_1$  la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 K$ .
- 5) Exprimer  $k$  la constante de vitesse de la réaction en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  et du facteur de fréquence  $A$ .
- 6) L'énergie d'activation de la réaction est  $E_a = 166 kJ.mol^{-1}$ . En supposant cette grandeur indépendante de la température, calculer  $k_2$  la constante de vitesse de la réaction à  $T_2 = 300 K$  et  $t_2$  la durée nécessaire pour décomposer 80% de l'urée à cette température.
- 7) En présence de l'enzyme uréase, la constante de vitesse de décomposition de l'urée à  $T_2 = 300 K$  devient  $k'_2 = 3.10^4 s^{-1}$ . Quel est le rôle de l'uréase dans la réaction?
- 8) Donner l'expression de l'énergie d'activation  $E'_a$  en présence d'uréase. On considère que le facteur de fréquence de la réaction est le même qu'en absence d'uréase. Calculer la valeur de  $E'_a$ . Donnée



$$: R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

**Solution :**

**Exercice 1 :**

1) La vitesse (volumique) de la réaction est de la forme :  $v = k[\text{BrO}_3^-]^p [\text{Br}^-]^q [\text{H}_3\text{O}^+]^r$

1.a) Ordre partiel (initial) de  $\text{BrO}_3^-$  : entre les expériences (1) et (2), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de  $\text{BrO}_3^-$  qui double. Alors :

$$v_{0(1)} = k[\text{BrO}_3^-]_{0(1)}^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$v_{0(2)} = k[\text{BrO}_3^-]_{0(2)}^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$\Rightarrow \frac{v_{0(2)}}{v_{0(1)}} = \frac{[\text{BrO}_3^-]_{0(2)}^p}{[\text{BrO}_3^-]_{0(1)}^p} \Rightarrow p = \frac{\text{Ln}\left(\frac{v_{0(2)}}{v_{0(1)}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{[\text{BrO}_3^-]_{0(2)}^p}{[\text{BrO}_3^-]_{0(1)}^p}\right)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{2,4}{1,2}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{0,20}{0,10}\right)} = \frac{\text{Ln } 2}{\text{Ln } 2} = 1$$

1.b) Ordre partiel (initial) de  $\text{Br}^-$  : entre les expériences (1) et (3), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de  $\text{Br}^-$  qui triple. Alors :

$$v_{0(1)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_{0(1)}^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$v_{0(2)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_{0(3)}^q [\text{H}_3\text{O}^+]_0^r$$

$$\Rightarrow \frac{v_{0(3)}}{v_{0(1)}} = \frac{[\text{Br}^-]_{0(3)}^q}{[\text{Br}^-]_{0(1)}^q} \Rightarrow q = \frac{\text{Ln}\left(\frac{v_{0(3)}}{v_{0(1)}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{[\text{Br}^-]_{0(3)}^q}{[\text{Br}^-]_{0(1)}^q}\right)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{3,5}{1,2}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{0,30}{0,10}\right)} = \frac{\text{Ln } 2,9}{\text{Ln } 3} \approx 0,969$$

Dans les limites de l'erreur expérimentale, on peut conclure que  $q = 1$

1.c) Ordre partiel (initial) de  $\text{H}_3\text{O}^+$  : entre les expériences (2) et (4), les concentrations des réactifs restent constantes sauf celle de  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui est multipliée par 1,5. Alors :

$$v_{0(2)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_{0(2)}^r$$

$$v_{0(4)} = k[\text{BrO}_3^-]_0^p [\text{Br}^-]_0^q [\text{H}_3\text{O}^+]_{0(4)}^r$$

$$\Rightarrow \frac{v_{0(4)}}{v_{0(2)}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(4)}^r}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(2)}^r} \Rightarrow r = \frac{\text{Ln}\left(\frac{v_{0(4)}}{v_{0(2)}}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(4)}^r}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0(2)}^r}\right)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{5,5}{2,4}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{0,15}{0,10}\right)} = \frac{\text{Ln } 2,3}{\text{Ln } 1,5} = 2,045$$

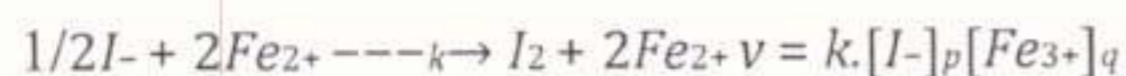
Dans les limites de l'erreur expérimentale, on peut conclure que  $r = 2$

Donc  $p=q=1$  et  $r=2$

2)

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^1 [\text{Br}^-]^1 [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

**Exercice 2 :**



La vitesse initiale s'écrit  $v_0 = k.\text{[C}_2\text{H}_5\text{I]}_0^p.\text{[OH}^-\text{]}_0^q$ .



Déterminer p et q.

L'Expérience de  $[Fe^{2+}]$

Expérience 1 :  $v_{01} = 2 k. [Fe^{2+}]_{01}^q$

Expérience 2 :  $v_{02} = 2 k. [Fe^{2+}]_{02}^q$

Expérience 1 :  $v_{03} = 2 k. [Fe^{2+}]_{03}^q$

$$\frac{v_{02}}{v_{01}} = \frac{[Fe^{2+}]_{02}^q}{[Fe^{2+}]_{01}^q} = \left( \frac{[Fe^{2+}]_{02}}{[Fe^{2+}]_{01}} \right)^q =$$

A.N :  $1,16/0,24 = (8,21/1,67)^q$

$$4,83 = (4,91)^q \leftrightarrow 5 = 5^q \leftrightarrow q=1$$

L'Expérience de  $[I^-]$

Utilisons les résultats des différentes expériences :

Expérience 1 :  $v_{01} = 2 k. [I^-]_{01}^p$

Expérience 2 :  $v_{02} = 2 k [I^-]_{02}^p$

Expérience 1 :  $v_{03} = 2 k [I^-]_{03}^p$

$$\frac{v_{02}}{v_{01}} = \frac{[I^-]_{02}^p}{[I^-]_{01}^p} = \left( \frac{[I^-]_{02}}{[I^-]_{01}} \right)^p$$

A.N :  $1,35/0,24 = (9,6/4)^p$

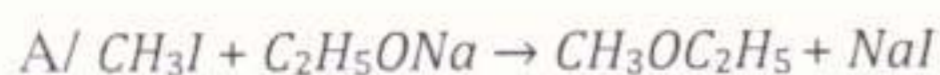
$$5,625 = (2,4)^p \leftrightarrow 5,625 = (2,4)^2 \leftrightarrow p=2$$

Nous avons donc établi la loi de vitesse totale :

$$v_0 = k. [I^-]_0^p [Fe^{3+}]_0^q \leftrightarrow v_0 = k. [I^-]^2 [Fe^{2+}]^1$$

$$K = \frac{v_0}{[I^-]^2 [Fe^{2+}]^1} = \left( \frac{0,24}{(0,4)^2 \times (67)^1} \right) = 0,00898204 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^3 = 89,92 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

### Exercice 3 :



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

$E_a$  = l'énergie d'activation

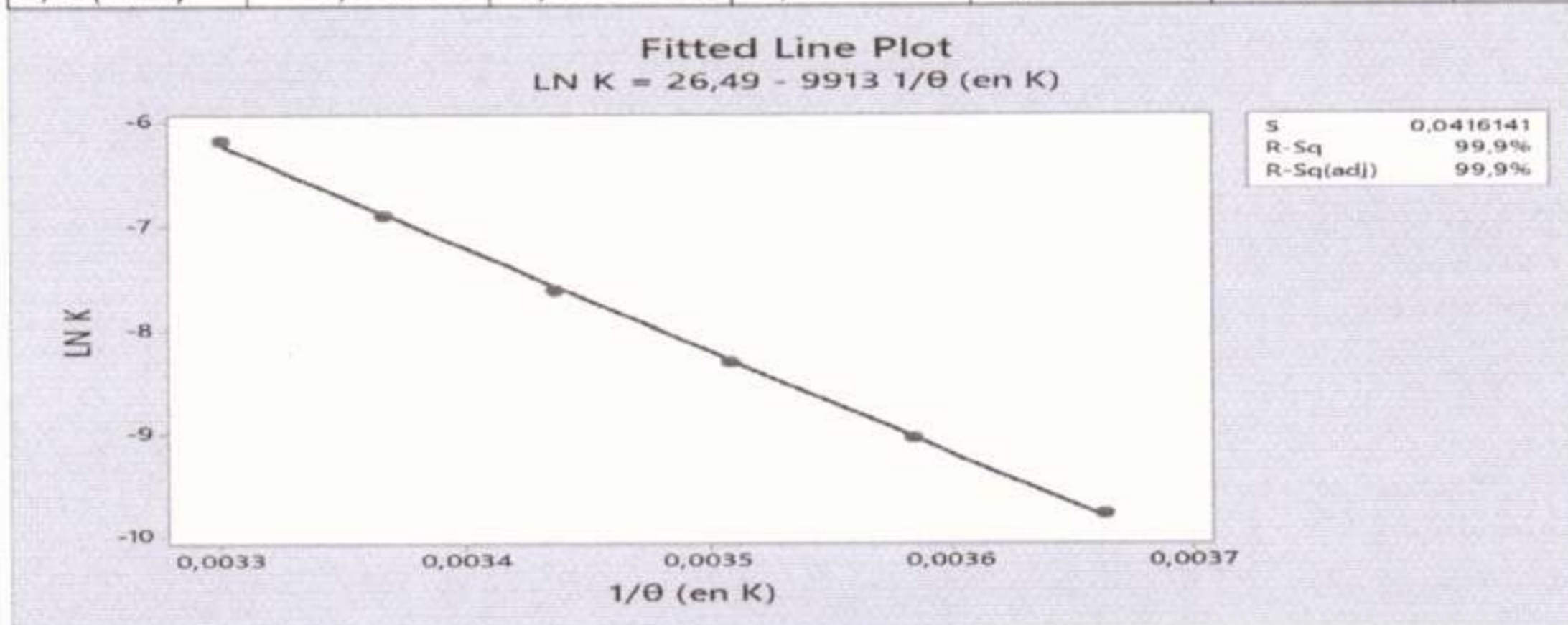
A = le facteur de fréquence

Comme  $\ln(k) = -(E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A$ ,



Traçons  $\ln(k)$  en fonction de  $(1/T)$  : ceci doit être une droite dont la pente est  $(-E_a/R)$ .

LN K	-9,79015887	-9,04482593	-8,31425235	-7,62519515	-6,90775528	-6,17538739
1/θ (en K)	0,003663	0,00358423	0,00350877	0,00343643	0,003367	0,00330033



Les points de la courbe  $\ln(k) = (1/T)$  sont bien alignés.

Pente donc :

$$\text{L'équation : } \ln K = 26,49 - 9913 \cdot 1/\theta \text{ (en K}^{-1}\text{)}$$

On va comparer cet équation avec l'équation théorique

$$\text{Comme } \ln(k) = -(E_a/R) \cdot (1/T) + \ln A$$

On a

$$\text{La Pente} = -9913 = -E_a/R, E = 9913 \cdot R = 9913 \cdot 8,32 = 82476,16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Doù : } E_a = 82476,16 = 82500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 82,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a \approx 82,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**-Le facteur de fréquence**

**Le constante d'équation :**

$$\ln A = 26,49, a = \exp(26,49) = 3,19 \cdot 10^{11} = 3,2 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

**B/**

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

◆ **Première hypothèse la réaction est d'ordre  $q = 0$  :**

Séparons les variables :

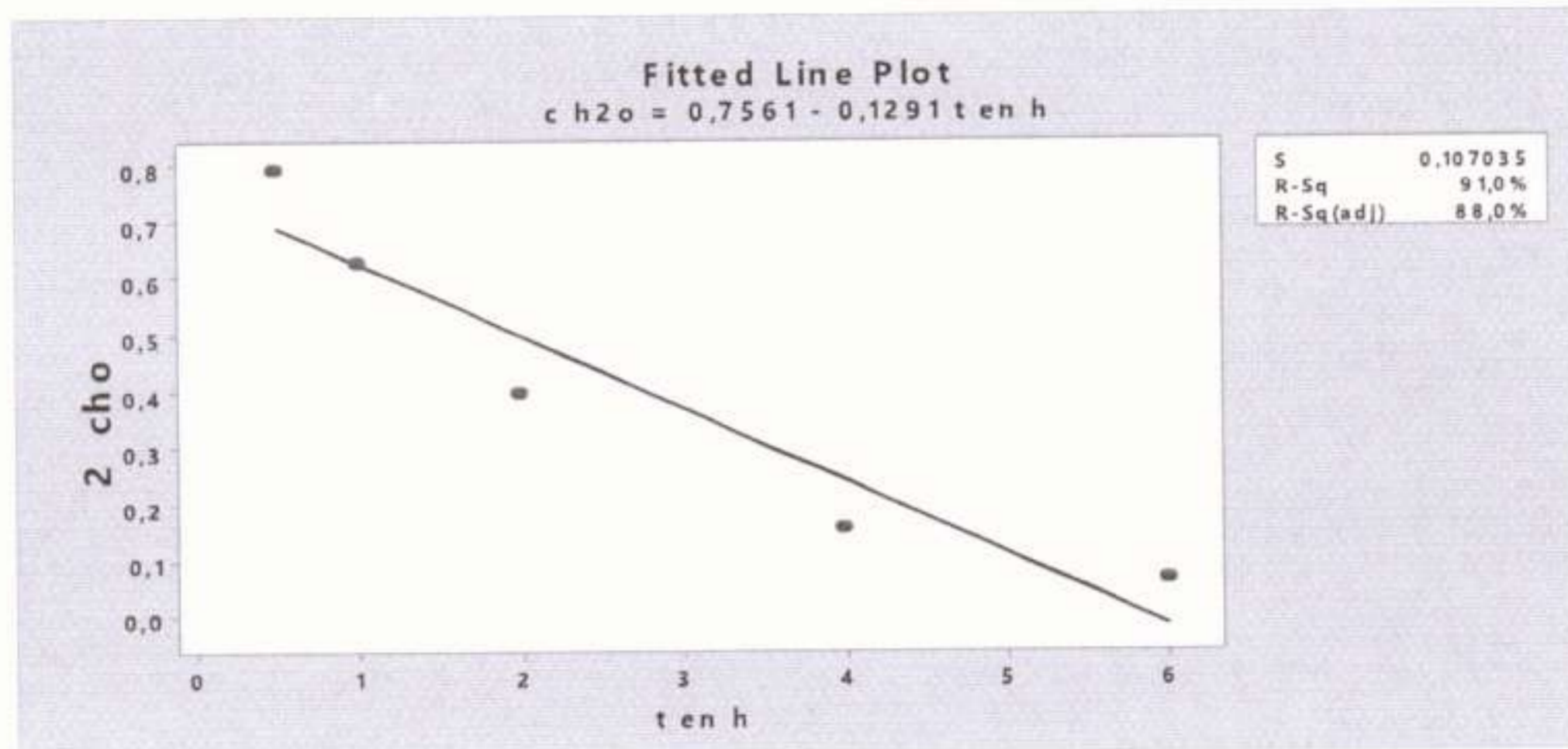
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$



$d[A] = -k dt$  et intégrons :

$$[A] = [A]_0 - k.t$$

Traçons la courbe  $[A] = f(t)$  :



Conclusion : les points ne sont pas alignés, le mauvais coefficient de regression linéaire en rend aussi compte, et  $[A]$  n'est pas une fonction affine du temps.  
Conclusion : **la réaction n'est pas d'ordre 0.**

- **Seconde hypothèse la réaction est d'ordre  $q = 1$  :**

Séparons les variables :

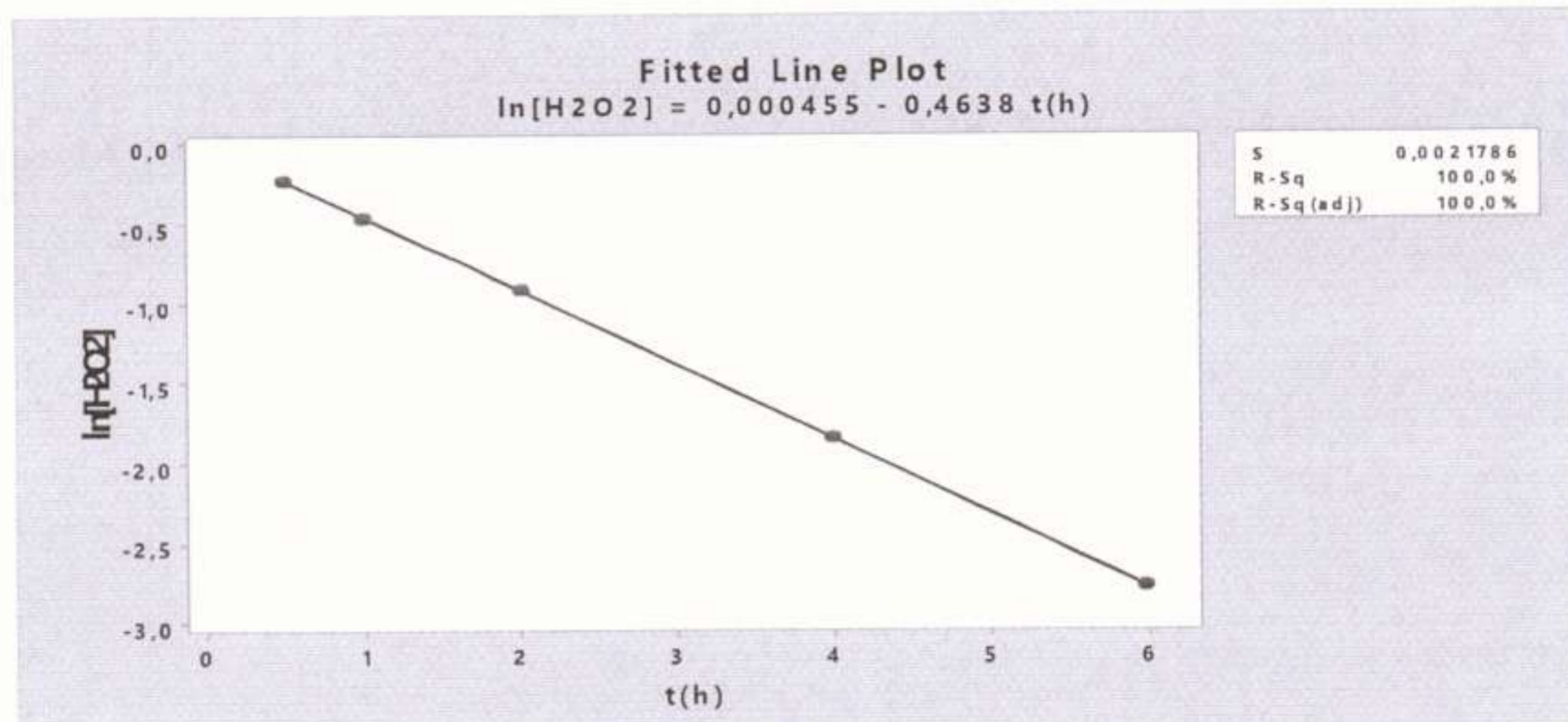
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A], \quad -(d[A]/dt) = k[A] \quad \text{et intégrons :}$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k.t$$

Traçons la courbe  $\ln[A] = f(t)$  :

$t$ (en h)	0,5	1	2	4	6
$[H_2O_2]$ (en $mol^{-1}.L^{-1}$ )	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062
$\ln [H_2O_2]$	-0.23	-0.46	-0.93	-1.86	-2.78





Conclusion : les points sont alignés sur la droite de régression, le coefficient de régression est égal  $1=100\%=R^2$  et  $\ln[A]$  est donc une fonction affine du temps.  
 Conclusion : **la réaction est d'ordre 1.**

Donc la forme de la vitesse  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[(H_2O_2)]$

$$\ln[H_2O_2] = 0,000455 - 0,4638 t(h)$$

On va comparer cette équation avec l'équation théorique

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k.t$$

Donc

$$K = 0.4638 = 0.464 = \text{La pente}$$

$\ln[A]_0 = 0.000455 =$  ci la constante d'équation  $[A]_0 = \exp(0.000455) = 1.000455 \text{ mol} = 1 \text{ mol}$  ci la concentration initial

-lorsque la réaction étudiée est d'ordre 1 directement

Le temps de demi-vie  $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.69 / 0.464 = 1.487 \text{ h} = 1,5 \text{ h}$

#### Exercice n 4

La vitesse de la réaction peut s'exprimer à partir de la disparition de l'urée :

$$V = -\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} = k[(H_2N)_2CO]^2 \cdot [H_2O]^2$$

2) En solution diluée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ , la constante cinétique est  $k_1 = 4.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  On peut affirmer que l'ordre de la réaction est 1, car :

argument 1 : la constante de vitesse est homogène à l'inverse d'un temps (ici, exprimée en  $\text{s}^{-1}$ ), ce qui ne se produit que pour les réactions d'ordre 1.



argument 2 : en solution diluée, la concentration de l'eau  $[H_2O] = \text{constante}$ . Il y a donc dégénérescence de l'ordre de «  $p + q$  » à «  $p$  » :

$$v = k \cdot [(H_2N)_2CO]^p \cdot [H_2O]^q = k_{app} \cdot [(H_2N)_2CO]^p \quad \text{avec } k_{app} = k[H_2O]^q$$

Il apparaît donc évident (à cause de l'unité utilisée pour  $k$ ) que dans l'équation de vitesse ci-dessus,  $p = 1$ .

$p = 1$  est non seulement l'ordre partiel par rapport à l'urée mais, ici, il représente aussi l'ordre global (apparent) de la réaction qui est donc réaction d'ordre 1 :

$$V = - \frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} = k \cdot [(H_2N)_2CO]$$

2) La loi de vitesse effective de la réaction (c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_i$  de l'urée) en fonction du temps est, après intégration de la loi différentielle ci-dessus :

$$\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} + k \cdot [(H_2N)_2CO] = 0 \Leftrightarrow$$

$$[(H_2N)_2CO] = [(H_2N)_2CO]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

$$\Leftrightarrow C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \Leftrightarrow kt = \ln \frac{C_0}{C_t}$$

4) Pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ , il faut une durée  $t_1$  telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_1)} = kt_1 \\ C(t_1) \end{array} \right. \Leftrightarrow$$

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln 5 = 40250 \text{ s}$$

Noter :  $t_1 \approx 11 \text{ h}$

$C_i$  : À  $350 \text{ K}$ , 80% de l'urée est décomposée après  $40250 \text{ s}$ , soit environ 11 heures.

5) Loi d'Arrhénius :

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

6) • La relation précédente, appliquée aux deux températures d'étude :

•  $T_1 = 350 \text{ K}$  et la constante de vitesse à cette température :

$$K_1 = A \exp\left(-\frac{E_0}{RT_1}\right) = 4 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$$

$T_2 = 300 \text{ K}$  et la constante de vitesse à cette température :  $K_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$

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

$$\text{D'où à } T_2 = 300 \text{ K} : K_2 = K_1 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \times \frac{(T_2 - T_1)}{(T_1 \times T_2)}\right) = 2,92 \cdot 10^{-9} \cdot \text{s}^{-1}$$

• Pour décomposer 80 % de l'urée à  $T_2 = 300 \text{ K}$ , il faut une durée  $t_2$  telle que :



$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_2)} \\ C(t_2) = \frac{20}{100} \times C_0 \end{array} \right. \quad t_2 = \frac{1}{k_2} \ln 5 = 4.10^8 \text{ s}^{-1}$$

→ Noter :  $t_2 \approx 10 \text{ ans}(!)$

7) En présence d'uréase, la constante de vitesse à 300 K est :  $k'_2 = 3.10^4 \cdot \text{s}^{-1}$ , c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle trouvée ci-dessus ( $k_2 = 2,92.10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ).

Cl : L'uréase est un catalyseur enzymatique dont le rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction.

9) En présence d'uréase, si la vitesse de la réaction est plus grande, c'est parce que l'énergie d'activation ( $E$ ) est différente (plus faible) :

$$T_2 = 300 \text{ K} : k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) \text{ et } k'_2 = A \exp\left(-\frac{E'_a}{RT_2}\right)$$

A

$$\text{Donc : } \ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{1}{RT_2} (E_a - E'_a) \Rightarrow E'_a = E_a - RT_2 \ln \frac{k'_2}{k_2} = 91.4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



argument 2 : en solution diluée, la concentration de l'eau  $[H_2O] = \text{constante}$ . Il y a donc dégénérescence de l'ordre de «  $p + q$  » à «  $p$  » :

$$v = k \cdot [(H_2N)_2CO]^p \cdot [H_2O]^q = k_{app} \cdot [(H_2N)_2CO]^p \quad \text{avec } k_{app} = k[H_2O]^q$$

Il apparaît donc évident (à cause de l'unité utilisée pour  $k$ ) que dans l'équation de vitesse ci-dessus,  $p = 1$ .

$p = 1$  est non seulement l'ordre partiel par rapport à l'urée mais, ici, il représente aussi l'ordre global (apparent) de la réaction qui est donc réaction d'ordre 1 :

$$V = - \frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} = k \cdot [(H_2N)_2CO]$$

2) La loi de vitesse effective de la réaction (c'est-à-dire la loi de variation de la concentration  $C_i$  de l'urée) en fonction du temps est, après intégration de la loi différentielle ci-dessus :

$$\frac{d[(H_2N)_2CO]}{dt} + k \cdot [(H_2N)_2CO] = 0 \Leftrightarrow$$

$$[(H_2N)_2CO] = [(H_2N)_2CO]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

$$\Leftrightarrow C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \Leftrightarrow kt = \ln \frac{C_0}{C_t}$$

4) Pour décomposer 80% de l'urée à  $T_1 = 350 \text{ K}$ , il faut une durée  $t_1$  telle que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{C_0}{C(t_1)} = kt_1 \\ C(t_1) \end{array} \right. \Leftrightarrow$$

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln 5 = 40250 \text{ s}$$

Noter :  $t_1 \approx 11 \text{ h}$

Cl : À  $350 \text{ K}$ , 80% de l'urée est décomposée après  $40250 \text{ s}$ , soit environ 11 heures.

5) Loi d'Arrhénius :

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

6) • La relation précédente, appliquée aux deux températures d'étude :

•  $T_1 = 350 \text{ K}$  et la constante de vitesse à cette température :

$$K_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) = 4 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$$

$T_2 = 300 \text{ K}$  et la constante de vitesse à cette température :  $K_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$

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

$$\text{D'où à } T_2 = 300 \text{ K} : K_2 = K_1 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R} \times \frac{(T_2 - T_1)}{(T_1 \times T_2)}\right) = 2,92 \cdot 10^{-9} \cdot \text{s}^{-1}$$

• Pour décomposer 80 % de l'urée à  $T_2 = 300 \text{ K}$ , il faut une durée  $t_2$  telle que :



$$\begin{cases} \ln \frac{C_0}{C(t_2)} \\ C(t_2) = \frac{20}{100} \times C_0 \end{cases} \quad t_2 = \frac{1}{k_2} \ln 5 = 4.10^8 \text{ s}^{-1}$$

→ Noter :  $t_2 \approx 10 \text{ ans}(!)$

7) En présence d'uréase, la constante de vitesse à 300 K est :  $k'_2 = 3.10^4 \cdot \text{s}^{-1}$ , c'est-à-dire beaucoup plus grande que celle trouvée ci-dessus ( $k_2 = 2,92.10^{-9} \text{ s}^{-1}$ ).

Cl : L'uréase est un catalyseur enzymatique dont le rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction.

9) En présence d'uréase, si la vitesse de la réaction est plus grande, c'est parce que l'énergie d'activation ( $E$ ) est différente (plus faible) :

$$T_2 = 300 \text{ K} : k_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) \text{ et } k'_2 = A \exp\left(-\frac{E'_a}{RT_2}\right)$$

A

$$\text{Donc : } \ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{1}{RT_2} (E_a - E'_a) \Rightarrow E'_a = E_a - RT_2 \ln \frac{k'_2}{k_2} = 91.4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



## Chapitre III : ÉQUILIBRES CHIMIQUES

### Objectifs :

Après avoir bien compris les propriétés des principales fonctions thermodynamiques et leurs applications aux corps purs, on peut maintenant envisager l'application de ces fonctions aux réactions chimiques.

Comment peut relier la variation de l'énergie libre et les concentrations des réactifs et des produits dans un mélange en réaction ?

Quelles sont les lois qui gouvernent les réactions et en particulier les équilibres chimiques ?

### III.1. Introduction

Soit le mélange de méthanol et d'acide acétique. Laisse à lui-même, il réagit et se transforme partiellement à la température normale en acétate de méthyle et en eau. Si l'on mélange au contraire de l'acétate de méthyle et de l'eau, le système va évoluer vers la formation de méthanol et d'acide acétique. Si, en outre, on a pris soin dans chacun des deux cas de réaliser des mélanges équimoléculaires, on obtient le même mélange final.



Les deux systèmes précédents évoluent l'un vers l'autre et atteindront un état d'équilibre dynamique. Loin d'être figés, les réactifs continuent de réagir. Il y a donc réactions directe (de gauche à droite) et indirecte (de droite à gauche) de façon ininterrompue. On dit aussi qu'il y a équilibre entre deux réactions. Les vitesses des deux réactions étant identiques, on obtient en apparence un état de non réaction.

### III.2. Définitions :

On appelle mélange tout système constitué d'au moins deux corps purs. Cette définition ne présume pas que les corps purs se dissolvent ou non mutuellement l'un dans l'autre. Par

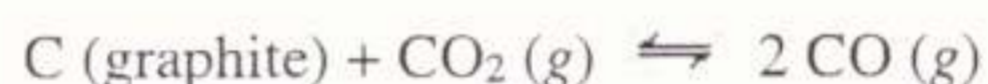


exemple, si la mixtion de l'eau et du pentane forme un mélange, il en est de même du chlorure de sodium, NaCl, immergé et donc solubilisé dans de l'eau.

On appelle équilibre homogène tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase. Par exemple,  $\alpha$ -pinène +  $\beta$ -pinène constitue une phase homogène organique. Comme les réactifs ne réagissent pas entre eux, il n'y pas d'équilibre chimique, mais seulement un équilibre physique. Le mélange de nitrate de potassium et de chlorure de sodium en solution aqueuse conduit à un équilibre chimique :



On appelle équilibre hétérogène tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique faisant intervenir au moins deux phases homogènes. La dissolution d'iode dans le mélange eau - tétrachlorure de carbone conduit à une distribution d'iode entre les deux solvants. Il y a équilibre physique. Par contre, le mélange carbone graphite + bioxyde de carbone gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant :



Donc généralement L'équilibre **chimique** est un **équilibre** dynamique si les réactions inverses continuent à évoluer avec la vitesse de façon que l'une annule l'effet de l'autre. A l'**équilibre** dynamique, la fonction  $\pi$  prend une valeur constante notée K (ou  $\pi_{\text{eq. dyn.}}$  ) appelée constante d'**équilibre** qui ne dépend que de la température .





### III.3. Les Concepts de bases :

#### III.3.1. Rappels - La règle des phases

##### III.3.1.1 Définitions

a- **Phase  $\varphi$**  : Une phase est toute partie homogène d'un système physiquement distinct des autres parties dont elle est séparée par des surfaces de délimitation bien définies.

b- **Nombre de composants  $C$**  :

Chaque phase contient un nombre d'espèces bien défini. Le nombre de composants est ce nombre d'espèces diminué du nombre de relations chimiques qui les relient.

Nota : ne pas confondre composant et composé !

c- **Variance  $\nu$**  : Lorsque le nombre de composants d'un système et les composants de chacune des phases sont précisés, c'est le nombre de facteurs qu'il faut préciser pour que l'équilibre soit défini.

Nota : la variance est aussi appelée le nombre de degré de liberté du système.

#### C1. Calcul théorique de la variance

##### C.1.1. Nombre de facteurs :

i- Température et pression : 2

ii- S'il y a  $C$  composants dans une phase, il a  $C - 1$  concentrations indépendantes puisque

$$\sum_i C_i = 1$$

Si  $\nu$  est le nombre de phases du système, il y aura  $\nu \times (C - 1)$  concentrations indépendantes.

**C.1.2. Nombre de relations** : Pour un composant il y a  $\varphi - 1$  relations thermodynamiques qui relient les quantités molales entre les  $\varphi$  phases. Comme il y a  $C$  composants, il y aura  $C (\varphi - 1)$  relations thermodynamiques (voir tableau 1).



### C1.3.variance

La variance  $v$  est égale au nombre de facteurs diminué du nombre de relations :

$$v = 2 + \varphi(C - 1) - C(\varphi - 1)$$

$$\Rightarrow v = C + 2 - \varphi \quad (III.1)$$

**Tableau 1 :** Représentation schématique d'un système de  $n$  composés en équilibre dans  $\varphi$  phases .

Phase 1		Phase 2		Phase 3		Phase j		Phase $\varphi$
$[A]_1$	$\rightleftharpoons$	$[A]_2$	$\rightleftharpoons$	$[A]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[A]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[A]_r$
$[B]_1$	$\rightleftharpoons$	$[B]_2$	$\rightleftharpoons$	$[B]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[B]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[B]_r$
$[C]_1$	$\rightleftharpoons$	$[C]_2$	$\rightleftharpoons$	$[C]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[C]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[C]_r$
$[D]_1$	$\rightleftharpoons$	$[D]_2$	$\rightleftharpoons$	$[D]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[D]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[D]_r$
$[I]_1$	$\rightleftharpoons$	$[I]_2$	$\rightleftharpoons$	$[I]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[I]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[I]_r$
$[N]_1$	$\rightleftharpoons$	$[N]_2$	$\rightleftharpoons$	$[N]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[N]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[N]_r$

#### 1. Cas particuliers

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

$$v = C + 1 - \varphi$$

C'est le cas des courbes de fusion, des transformations allotropiques.

#### III.4. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre

Soit la réaction  $a A + b B \rightleftharpoons \mathcal{L}L + m M$

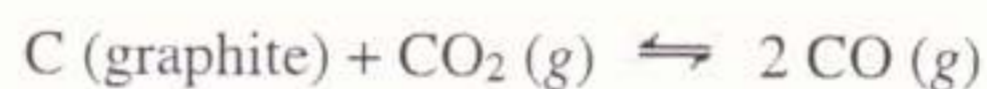


exemple, si la mixtion de l'eau et du pentane forme un mélange, il en est de même du chlorure de sodium, NaCl, immergé et donc solubilisé dans de l'eau.

On appelle équilibre homogène tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase. Par exemple,  $\alpha$ -pinène +  $\beta$ -pinène constitue une phase homogène organique. Comme les réactifs ne réagissent pas entre eux, il n'y pas d'équilibre chimique, mais seulement un équilibre physique. Le mélange de nitrate de potassium et de chlorure de sodium en solution aqueuse conduit à un équilibre chimique :



On appelle équilibre hétérogène tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique faisant intervenir au moins deux phases homogènes. La dissolution d'iode dans le mélange eau - tétrachlorure de carbone conduit à une distribution d'iode entre les deux solvants. Il y a équilibre physique. Par contre, le mélange carbone graphite + bioxyde de carbone gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant :



Donc généralement L'équilibre **chimique** est un **équilibre** dynamique si les réactions inverses continuent à évoluer avec la vitesse de façon que l'une annule l'effet de l'autre. A l'**équilibre** dynamique, la fonction  $\pi$  prend une valeur constante notée K (ou  $\pi_{\text{éq. dyn.}}$  ) appelée constante d'**équilibre** qui ne dépend que de la température .



### III.3. Les Concepts de bases :

#### III.3.1. Rappels - La règle des phases

##### III.3.1.1 Définitions

a- **Phase  $\varphi$**  : Une phase est toute partie homogène d'un système physiquement distinct des autres parties dont elle est séparée par des surfaces de délimitation bien définies.

b- **Nombre de composants  $C$**  :

Chaque phase contient un nombre d'espèces bien défini. Le nombre de composants est ce nombre d'espèces diminué du nombre de relations chimiques qui les relient.

Nota : ne pas confondre composant et composé !

c- **Variance  $\nu$**  : Lorsque le nombre de composants d'un système et les composants de chacune des phases sont précisés, c'est le nombre de facteurs qu'il faut préciser pour que l'équilibre soit défini.

Nota : la variance est aussi appelée le nombre de degré de liberté du système.

#### C1. Calcul théorique de la variance

##### C.1.1. Nombre de facteurs :

i- Température et pression : 2

ii- S'il y a  $C$  composants dans une phase, il a  $C - 1$  concentrations indépendantes puisque

$$\sum_i C_i = 1$$

Si  $\nu$  est le nombre de phases du système, il y aura  $\nu \times (C - 1)$  concentrations indépendantes.

**C.1.2. Nombre de relations** : Pour un composant il y a  $\varphi - 1$  relations thermodynamiques qui relient les quantités partielles molales entre les  $\varphi$  phases. Comme il y a  $C$  composants, il y aura  $C (\varphi - 1)$  relations thermodynamiques (voir tableau 1).



رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان



### C1.3. variance

La variance  $\nu$  est égale au nombre de facteurs diminué du nombre de relations :

$$\nu = 2 + \varphi(C - 1) - C(\varphi - 1)$$

$$\Rightarrow \nu = C + 2 - \varphi \quad (\text{III.1})$$

**Tableau 1 :** Représentation schématique d'un système de  $n$  composés en équilibre dans  $\varphi$  phases .

Phase 1		Phase 2		Phase 3		Phase j		Phase $\varphi$
$[A]_1$	$\rightleftharpoons$	$[A]_2$	$\rightleftharpoons$	$[A]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[A]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[A]_\varphi$
$[B]_1$	$\rightleftharpoons$	$[B]_2$	$\rightleftharpoons$	$[B]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[B]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[B]_\varphi$
$[C]_1$	$\rightleftharpoons$	$[C]_2$	$\rightleftharpoons$	$[C]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[C]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[C]_\varphi$
$[D]_1$	$\rightleftharpoons$	$[D]_2$	$\rightleftharpoons$	$[D]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[D]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[D]_\varphi$
$[I]_1$	$\rightleftharpoons$	$[I]_2$	$\rightleftharpoons$	$[I]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[I]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[I]_\varphi$
$[N]_1$	$\rightleftharpoons$	$[N]_2$	$\rightleftharpoons$	$[N]_3$	$\rightleftharpoons \dots$	$[N]_j$	$\rightleftharpoons \dots$	$[N]_\varphi$

#### 1. Cas particuliers

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

$$\nu = C + 1 - \varphi$$

C'est le cas des courbes de fusion, des transformations allotropiques.

### III.4. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre

Soit la réaction  $a A + b B \rightleftharpoons \mathcal{L}L + m M$



$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (\text{III.2.})$$

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

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la variation d'énergie libre au cours de la réaction soit nulle :

$$\Delta G_T^p = 0$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (\text{III.3.})$$

À température donnée, la valeur du membre de droite de l'équation est constante.

$$\Rightarrow K_a = \frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \quad (\text{III.4.})$$

$K_a$  est la constante thermodynamique à l'équilibre et

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a \quad (\text{III.5.})$$

À l'équilibre. Il faut noter que

$$K_a (\text{réaction directe}) = \frac{1}{K_a} (\text{réaction inverse})$$

### III.5. Utilisation de la constante d'équilibre :

La valeur de la constante d'équilibre permet de prédire le sens vers lequel s'établira l'équilibre. Étant donné qu'il s'agit d'un rapport entre la concentration des produits au numérateur et celles des réactifs au dénominateur, on peut déterminer quel sens de la réaction sera favorisée.

- Si la constante d'équilibre est supérieure à 1, le numérateur est supérieur au dénominateur. Ainsi, cela indique une plus grande concentration de produits par rapport aux réactifs. On peut donc établir que la réaction favorisant les produits, soit la réaction directe, est privilégiée. À l'inverse,
- la constante d'équilibre est inférieure à 1, le dénominateur du rapport est plus grand que le numérateur. Ce sont alors les réactifs qui sont dominants par rapport aux produits et on peut établir que la réaction inverse est alors favorisée.



- Finalement, si la constante est à peu près égale à 1, le système ne favorise aucun sens de réaction aux dépens de l'autre.

### III.6. Facteurs affectant les équilibres :

Les chimistes français Le-Chatelier et Braun ont proposé certaines généralisations pour expliquer l'influence des changements de température, de concentration ou de pression sur l'état d'un système d'équilibre. Lorsque l'un de ces paramètres change, l'équilibre du système est rompu et le système se réajuste jusqu'à ce qu'il revienne à l'équilibre. Le principe de Le-Chatelier est le nom de la généralisation.

**Le principe de Le-Chatelier** pourrait être décrit comme suit : « un changement dans l'un des composants qui déterminent les conditions d'équilibre d'un système déplacera l'équilibre de telle manière que l'effet du changement est réduit ou contrecarré ».

Le principe est extrêmement utile pour prévoir qualitativement l'effet d'un changement de concentration, de pression ou de température sur un système à l'équilibre. L'équilibre chimique et physique est régi par ce principe. La température, la pression et la concentration du système sont tous des facteurs qui affectent l'équilibre. La section suivante passe en revue certains des facteurs les plus essentiels qui affectent les équilibres.

Considérons un système à deux températures différentes T et T',

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{P,T} \quad \text{et} \quad \Delta G_{T'}^0 = -RT' \ln K_{P,T'}$$

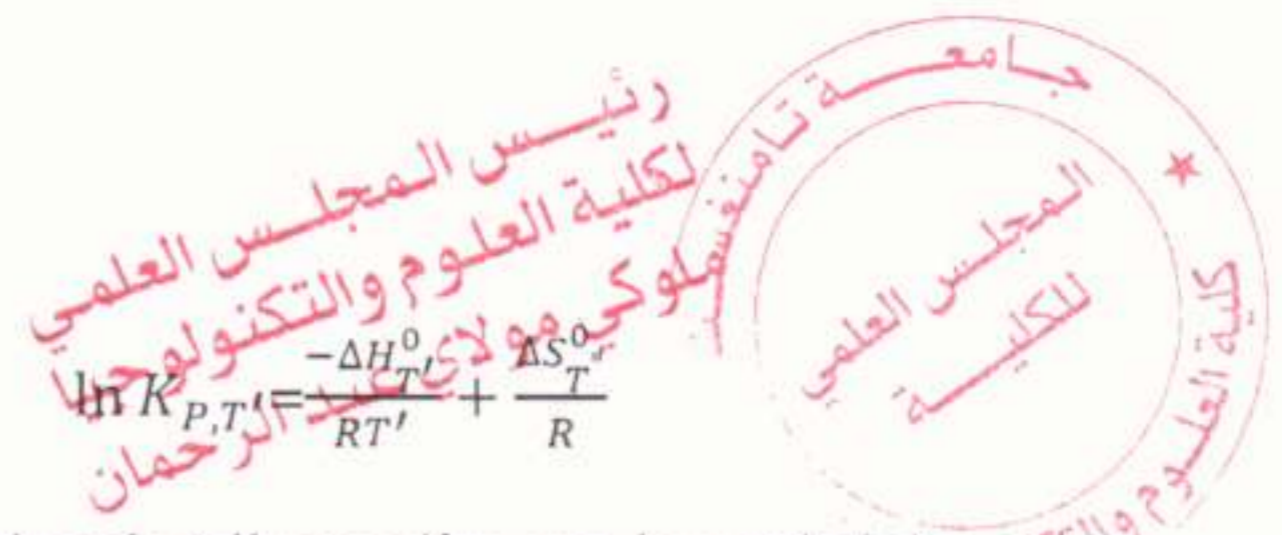
Ou encore

$$\ln K_{P,T} = \frac{-\Delta G_T^0}{RT} \quad \text{et} \quad \ln K_{P,T'} = \frac{-\Delta G_{T'}^0}{RT'}$$

$$\ln K_{P,T} = \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + \frac{T \Delta S_T^0}{RT} \quad \text{et} \quad \ln K_{P,T'} = \frac{-\Delta H_{T'}^0}{RT'} + \frac{T' \Delta S_{T'}^0}{RT'}$$



$$\ln K_{P,T} = \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad \text{et}$$



$$\ln K_{P,T'} = \frac{-\Delta H_{T'}^0}{RT'} + \frac{\Delta S_{T'}^0}{R}$$

Supposons que les températures T et T' soient proches de telle manière que les enthalpies et les entropies de réaction ne changent pas :

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{T'}^0 \quad \text{et} \quad \Delta S_T^0 \approx \Delta S_{T'}^0$$

$$\begin{aligned} \ln K_{P,T} - \ln K_{P,T'} &= \frac{-\Delta H_T^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) + \frac{\Delta S_T^0}{R} - \frac{\Delta S_{T'}^0}{R} \\ \ln K_{P,T} &= \ln K_{P,T'} - \frac{\Delta H_T^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.6.})$$

1-Supposons que la réaction soit exothermique : la variation d'enthalpie est négative,  $\Delta H < 0$  et que  $T' > T$

$$\Rightarrow \quad \ln K_{P,T} > \ln K_{P,T'}$$

Autrement dit, la constante d'équilibre décroît lorsque la température T croît : l'équilibre se déplace vers la gauche quand la température croît.

2- Supposons que la réaction soit endothermique : la variation d'enthalpie est positive  $\Delta H > 0$  et que  $T' > T$

$$\Rightarrow \quad \ln K_{P,T} < \ln K_{P,T'}$$

Autrement dit, la constante d'équilibre croît lorsque la température T croît : l'équilibre se déplace vers la droite quand la température croît.

Dans chaque cas, pour contrer l'élévation de température, le système tend à absorber de l'énergie. *Si l'on applique un stress à un système en équilibre, celui-ci réagit de manière à éliminer ce stress*, de façon à annihiler la déformation imposée. Ce principe est aussi aisément vérifiable dans le cas où la déformation appliquée est une variation de pression (voir aussi LE CHATELIER).



Autrement dit, la constante d'équilibre décroît lorsque la température  $T$  croît : l'équilibre se déplace vers la gauche quand la température croît.

#### a) **Changement de concentration**

Lorsque la concentration de l'un des réactifs ou produits dans une réaction d'équilibre est modifiée, la composition du mélange d'équilibre change afin de minimiser l'effet du changement de concentration. Selon le principe de Le-Chatelier,

- La réaction qui consomme la substance ajoutée réduit la concentration des réactifs ou des produits ajoutés.
- La réaction dans le sens qui reconstitue la substance qui est retirée réduit la concentration des réactifs ou des produits retirés.

On peut en conclure que l'augmentation de la concentration d'une ou de toutes les espèces réactives provoque un déplacement de l'équilibre vers l'avant, entraînant la formation de plus de produits. Lorsque la concentration d'une ou plusieurs des espèces de produits est augmentée, l'équilibre se déplace vers l'arrière, ce qui entraîne la formation de plus de réactifs. Ainsi, la composition du mélange en équilibre chimique change lorsque la concentration du réactif ou du produit est modifiée.

#### b) **Changement de température**

Selon le principe de Le-Chatelier, si la température d'un système à l'équilibre est augmentée, c'est-à-dire lorsque de la chaleur est fournie, l'équilibre se déplacera dans le sens de la chaleur ajoutée. Avec une augmentation de la température, l'équilibre se déplacera dans le sens d'une réaction endothermique. La baisse de température, en revanche, va déplacer l'équilibre dans le sens de la production de chaleur, favorisant les réactions exothermiques. L'effet de la



température sur l'équilibre chimique est déterminé par le signe de la réaction de  $\Delta H$ , selon le principe de Le-Chatelier.



رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي موهبي عبد الرحمان

- Lorsque la température augmente, la constante d'équilibre d'une réaction exothermique diminue.
- La constante d'équilibre d'une réaction endothermique augmente lorsque la température augmente.

La vitesse de réaction est affectée par les changements de température en plus de la constante d'équilibre.

### C) Changement de pression

Le volume change, ce qui provoque un changement de pression. Étant donné que le nombre total de réactifs gazeux et de produits est désormais différent, un changement de pression peut avoir un impact sur la réaction gazeuse. La pression n'a aucun effet sur l'équilibre si le nombre de moles de réactifs gazeux et de produits ne change pas. Le changement de pression dans les liquides et les solides peut être négligé dans l'équilibre chimique hétérogène, selon le principe de Le-Chatelier, car le volume d'une solution est pratiquement indépendant de la pression. En conséquence, le changement de volume affecte l'équilibre de la manière suivante :

- Lorsque la pression augmente, la réaction s'inverse car le nombre de moles de gaz côté réactif diminue.
- Lorsque la pression est réduite, la réaction se poursuit car le nombre de moles de gaz du côté du produit est réduit.

### c) Changement de volume



Puisqu'une augmentation de pression entraîne une diminution de volume, l'effet d'un changement de volume sera exactement l'opposé de celui d'un changement de pression. En conséquence, le changement de volume a l'effet suivant sur l'équilibre :

- Lorsque le volume d'un mélange gazeux à l'équilibre est réduit, l'équilibre se déplace dans le sens d'un plus petit nombre de molécules gazeuses.
- Lorsque le volume d'un mélange gazeux à l'équilibre est augmenté, l'équilibre se déplace dans le sens d'un plus grand nombre de molécules gazeuses.

### III.6. Effet de la pression

Il y a deux façons de modifier la pression totale du système :

Ajout d'un gaz inerte : il ne modifie pas les pressions partielles donc ne modifie pas la composition à l'équilibre

Augmentation de la pression par compression de volume : on modifie les pressions partielles des gaz, la réaction se déplacera dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.

Exemple  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

$$K = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}} \quad (\text{III.7.})$$

$$P_i = x_i p_T \quad (\text{III.8.})$$

- Si on ajoute un gaz inerte,  $P_T$  augmente, les fractions molaires diminuent, les pressions partielles  $p_i$  ne varient pas, pas de déplacement d'équilibre
- Si  $V$  diminue,  $P_T$  augmente, les pressions partielles  $p_i$  augmentent, la réaction se déplacera dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz donc vers la droite

### III.7. Expression de $K_P$ et de $K_C$ :

En phase gazeuse, selon la loi de MARIOTTE,





$$P = (n/V) R T = c R T \quad (III.9)$$

où  $c$  représente le nombre de moles par unité de volume.

$$\text{Où} \quad K_P = \frac{c_L^L \times (RT)^L \cdot c_M^m \times (RT)^m}{c_A^a \times (RT)^a \cdot c_B^b \times (RT)^b} = K_C \times (RT)^{\Delta v} \quad (III.10)$$

Dans cette équation, regroupons les concentrations :

$$K_C = \frac{c_L^L \times c_M^m \dots}{c_A^a \times c_B^b \dots} \quad (III.11)$$

et  $\Delta v$  est la variation de molécularité de la réaction.  $\Delta v = \ell + m + \dots - a - b - \dots$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta v} \quad (III.12)$$

Si  $\Delta v = 0$ ,  $\Rightarrow (RT)^{\Delta v} = 1$  et

$$K_P = K_C, \quad (III.13)$$

La transformation se fait à volume constant.



Série n°3 : EQUILIBRES CHIMIQUES



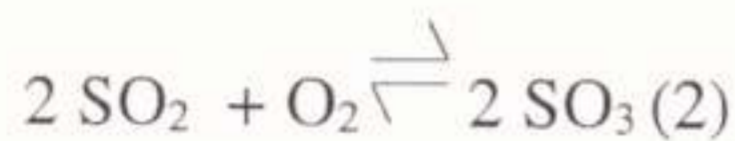
رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

**Exercice 1 : Constante d'équilibre**

Si les équilibres



e  
t

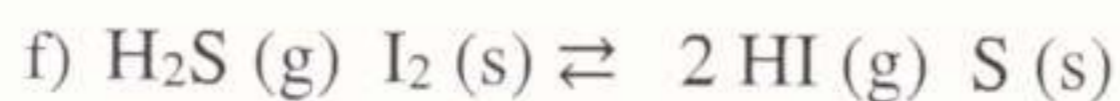
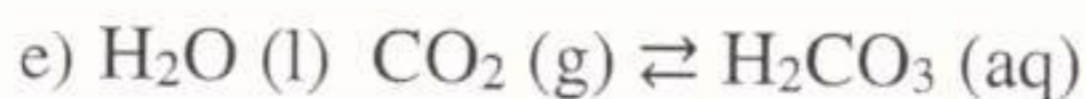
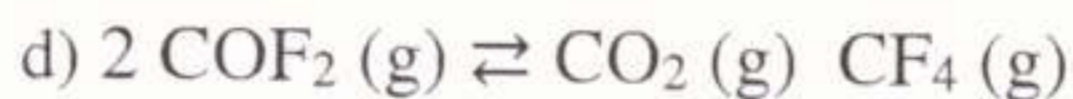
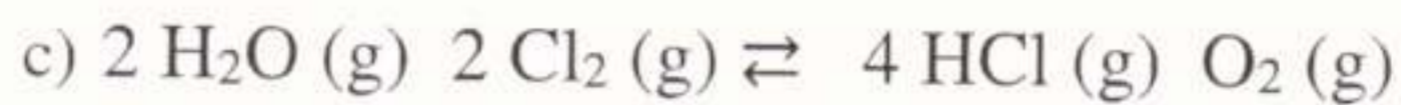
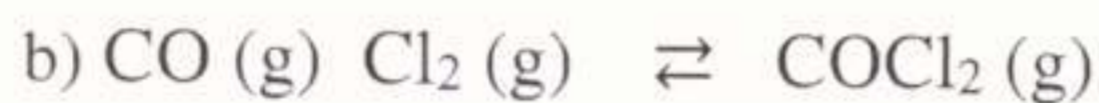
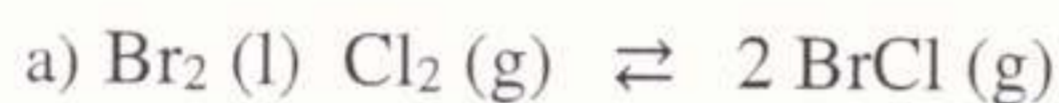


Ont respectivement pour constantes d'équilibre  $K_1$ , et  $K_2$ , quelle serait l'expression de la constante d'équilibre  $K_3$  de l'équilibre.



**Exercice 2 : Principe de Le Chatelier**

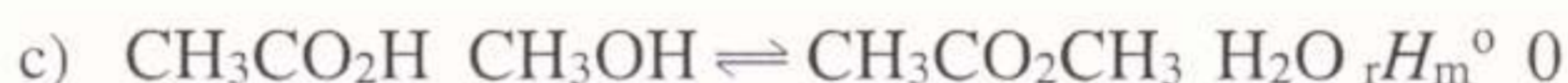
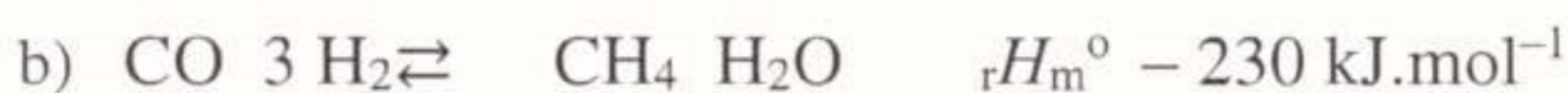
Les équilibres suivants évoluent-ils, et si oui dans quel sens, si on double le volume qui est offert au système ? On appellera *sens 1* celui qui va de gauche à droite et *sens - 1* celui qui va de droite à gauche.





### Exercice 3 :Influence de la température

A/Un abaissement de la température provoquerait-il un déplacement des équilibres suivants ? Si oui, dans quel sens ? ( $\mathcal{A}$  : sens 1 ;  $\mathcal{B}$  : sens - 1)



*Solution*

### Exercice 1

Les équations stœchiométriques (1) et (2) doivent être divisées par deux et écrites pour les réactions opposées (- 1 et - 2).

$K_1 = \frac{[\text{CO}]^2 * [\text{O}_2]^1}{[\text{CO}_2]^2}$  Pour l'équation (1)

$K_2 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 * [\text{O}_2]^1}$  Pour

l'équation (2)  $K_3 = [\text{SO}_2]$  \*

$\frac{[\text{CO}_2]^1}{[\text{SO}_3]^1 * [\text{CO}]^1}$  Pour l'équation (3)

On

$1/k_1 = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 * [\text{O}_2]^1} \dots\dots\dots (1)$





$$1/k_2 = [SO_2]^2 * [O_2]^1 / [S$$

$$O_3]^2 \dots\dots\dots(2) \quad \text{On}$$

multiple l'équation 1\*2

$$1/(k_1 * k_2) = ([CO_2]^2 / [CO]^2 * [O_2]^1) * ([SO_2]^2 * [O_2]^1 / [SO_3]^2)$$

$$= ([CO_2]^2 * [SO_2]^2) / ([CO]^2 * [SO_3]^2) * ([O_2]^1 / [O_2]^1)$$

$$= ([CO_2]^2 * [SO_2]^2) / ([CO]^2 *$$

$$[SO_3]^2) \quad \quad \quad = ([SO_2] *$$

$$[CO_2]) / ([SO_3] * [CO])^2 = K_3^2$$

$$1/(k_1 * k_2) = K_3^2 \quad \leftrightarrow \quad K_3 = 1/(k_1 * k_2)^{1/2}$$

**Exercice 3 :**

**Réponses** a) Sens 1 - b) Sens - 1 - c) Sens 1 - d) Pas d'évolution - e)

Sens - 1 - f) Sens 1.

**Exercice 4**

**Réponses** a) Sens - 1 - b) Sens 1 - c) Pas de déplacement.



## Chapitre IV : Les méthodes physiques d'analyses- Spectres UV-visibles, IR et RX

Les but :

Le but de ce polycopié est d'être un support pour mieux comprendre l'intérêt et l'application des méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organique et en chimie bio-organique

### IV.1. Introduction : qu'est-ce que la spectroscopie ?

**IV.1.1. Définition :** Les spectroscopies sont des méthodes d'identification et de dosage non destructives fondées sur l'absorption quantifiée d'un rayonnement électromagnétique (ou d'un photon) par une substance.

Cette absorption quantifiée d'un rayonnement par une molécule, caractérisée par une bande d'absorption dans un spectre de fréquence, provoque une modification des distances entre les particules (électrons et noyaux) qui la composent : on parle de transition (figure 1)

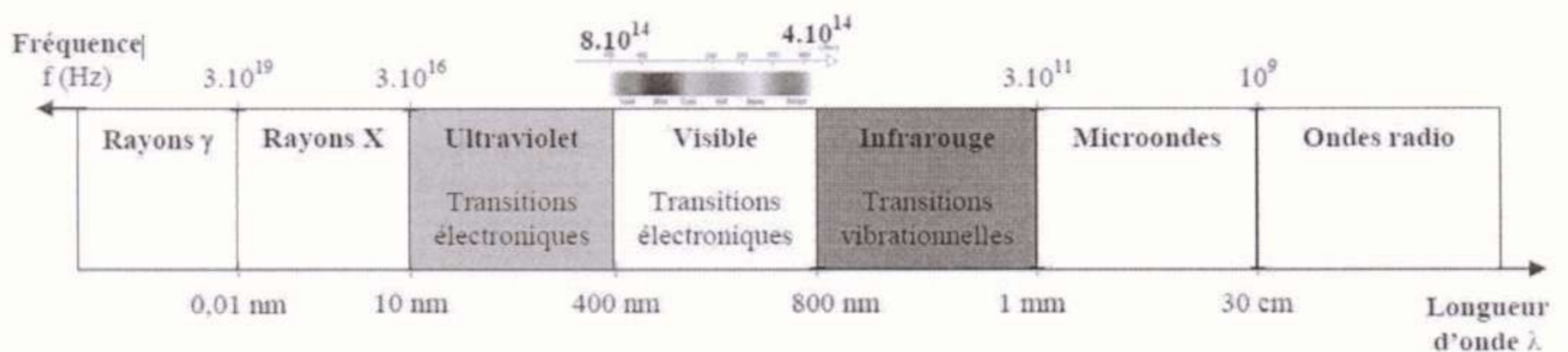


Figure 1 : Spectre électromagnétique.

A chaque plage de rayonnement, correspond un type de transitions. Cette année, nous n'étudierons que deux types de spectroscopie liés aux transitions suivantes

\* les transitions électroniques correspondant au domaine ultraviolet – visible ( $200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) on parle de spectroscopie UV-visible.

\* les transitions de vibration des molécules qui ont lieu dans l'infrarouge ( $800 \text{ nm} < \lambda < 1 \text{ mm}$ ) on parle de spectroscopie infrarouge.

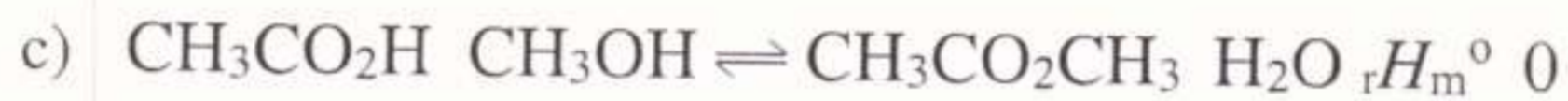
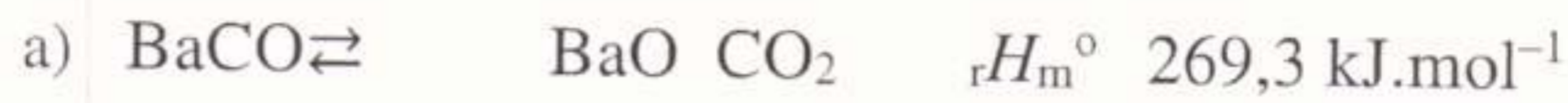




رئيس المجلس العلمي  
لكلية العلوم والتكنولوجيا  
ملوكي مولاي عبد الرحمان

### Exercice 3 :Influence de la température

A/Un abaissement de la température provoquerait-il un déplacement des équilibres suivants ? Si oui, dans quel sens ? ( $\Delta H$  : sens 1 ;  $\Delta H < 0$  : sens - 1)



*Solution*

### Exercice 1

Les équations stœchiométriques (1) et (2) doivent être divisées par deux et écrites pour les réactions opposées (- 1 et - 2).

$$K_1 = \frac{[\text{CO}]^2 * [\text{O}_2]^1}{[\text{CO}_2]^2} \quad \text{Pour l'équation (1)}$$

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 * [\text{O}_2]^1} \quad \text{Pour}$$

$$\text{l'équation (2)} \quad K_3 = [\text{SO}_2] \quad *$$

$$\frac{[\text{CO}_2]^1}{[\text{SO}_3]^1 * [\text{CO}]^1} \quad \text{Pour l'équation (3)}$$

On

$$1/k_1 = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 * [\text{O}_2]^1} \dots\dots\dots (1)$$





$$1/k_2 = \frac{[SO_2]^2 [O_2]^1}{[S$$

$$O_3]^2} \dots\dots\dots(2) \quad \text{On}$$

multiple l'équation 1\*2

$$1/(k_1 * k_2) = \frac{[CO_2]^2 / [CO]^2 * [O_2]^1 * ([SO_2]^2 * [O_2]^1 / [SO_3]^2)}{[SO_3]^2} = \frac{[CO_2]^2 * [SO_2]^2}{[CO]^2 * [SO_3]^2} * \frac{[O_2]^1}{[O_2]^1}$$

$$= \frac{[CO_2]^2 * [SO_2]^2}{[CO]^2 * [SO_3]^2} = [SO_2]^2 * \frac{[CO_2]^2}{[SO_3]^2}$$

$$\frac{[CO_2]^2}{[SO_3]^2} = K_3^2$$

$$1/(k_1 * k_2) = K_3^2 \quad \leftrightarrow \quad K_3 = 1/(k_1 * k_2)^{1/2}$$

**Exercice 3 :**

**Réponses** a) Sens 1 - b) Sens - 1 - c) Sens 1 - d) Pas d'évolution - e) Sens - 1 - f) Sens 1.

**Exercice 4**

**Réponses** a) Sens - 1 - b) Sens 1 - c) Pas de déplacement.



## Chapitre IV : Les méthodes physiques d'analyses- Spectres UV-visibles, IR et RX

### Les but :

Le but de ce polycopié est d'être un support pour mieux comprendre l'intérêt et l'application des méthodes d'analyses spectroscopiques en chimie organique et en chimie bio-organique

### IV.1. Introduction : qu'est-ce que la spectroscopie ?

**IV.1.1. Définition :** Les spectroscopies sont des méthodes d'identification et de dosage non destructives fondées sur l'absorption quantifiée d'un rayonnement électromagnétique (ou d'un photon) par une substance.

Cette absorption quantifiée d'un rayonnement par une molécule, caractérisée par une bande d'absorption dans un spectre de fréquence, provoque une modification des distances entre les particules (électrons et noyaux) qui la composent : on parle de transition (figure 1)

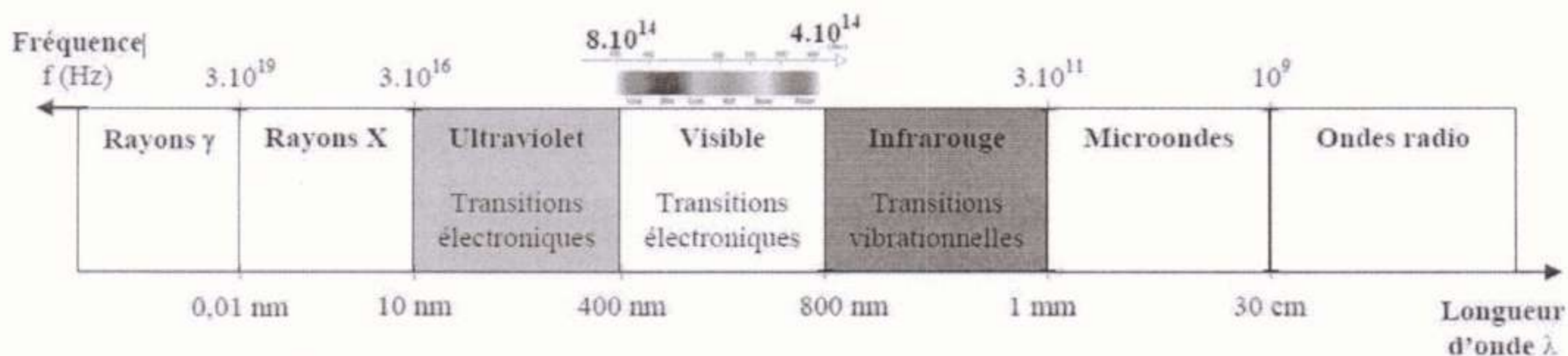


Figure 1 : Spectre électromagnétique.

A chaque plage de rayonnement, correspond un type de transitions. Cette année, nous n'étudierons que deux types de spectroscopie liés aux transitions suivantes

\* les transitions électroniques correspondant au domaine ultraviolet – visible ( $200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) on parle de spectroscopie UV-visible.

\* les transitions de vibration des molécules qui ont lieu dans l'infrarouge ( $800 \text{ nm} < \lambda < 1 \text{ mm}$ ) on parle de spectroscopie infrarouge.



La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption.

Revoyons la nomenclature des diverses espèces chimiques organiques pouvant être testées par spectroscopie.

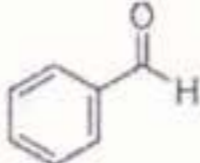
#### IV.1.1.1. Les formules des composés chimiques organiques

a) Composés chimiques étudiés en classe de première

**Tableau 1** : Nombres d'ondes des vibrations de valence des principales fonctions chimiques

Fonction/ Famille	Formule générale	Groupe caractéristique	Formule semi-développée	Nom
Alcane	$C_nH_{2n+2}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	méthylbutane
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-diméthylpentane
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	méthylpropane
Alcool	$C_nH_{2n+1}\text{-OH}$ $R\text{-OH}$ Son nom provient de l'alcane dont il dérive en remplaçant le « e » final par le suffixe « ol » précédé de l'indice de position du carbone fonctionnel (le carbone qui porte le groupe hydroxyle) encadré par deux traits d'union.	hydroxyle  $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH} \\   \end{array}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Ethanol
			$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-méthylbutan-2-ol
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_3\text{-OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-diméthylpentan-1-ol
Aldéhyde	$C_nH_{2n+1}\text{-CHO}$ $R\text{-CHO}$ Son nom s'obtient en remplaçant le « e » de l'alcane dont il dérive	-CHO	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Propanal
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH-C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	2-méthylpropanal



	par la terminaison « al ».	ou $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H} \end{array}$		benzènealdéhyde
Cétone	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-CO}$ $\text{R-CO}$ Son nom s'obtient en remplaçant le « e » de l'alcane dont il dérive par la terminaison « one » précédée éventuellement de l'indice de position du carbone fonctionnel	carbonyle (dans la chaîne) $-\text{CO}-$ ou $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{C} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	propanone (ou acétone)
			$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	one pentan-2-
			$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	butanone
Acide carboxylique	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-COOH}$ $\text{R-COOH}$ Son nom s'obtient en remplaçant le « e » final de l'alcane par la terminaison « oïque »  et en le faisant précéder du mot acide. On numérote la chaîne carbonée à partir du carbone fonctionnel (carbone du groupe carboxyle).	carboxyle $\text{R-COOH}$ ou $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	acide éthanoïque (ou acide acétique)
			$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	acide 2-méthylpropanoïque
			$\text{H-COOH}$	acide méthanoïque

#### IV. 2. Spectroscopie UV-visible

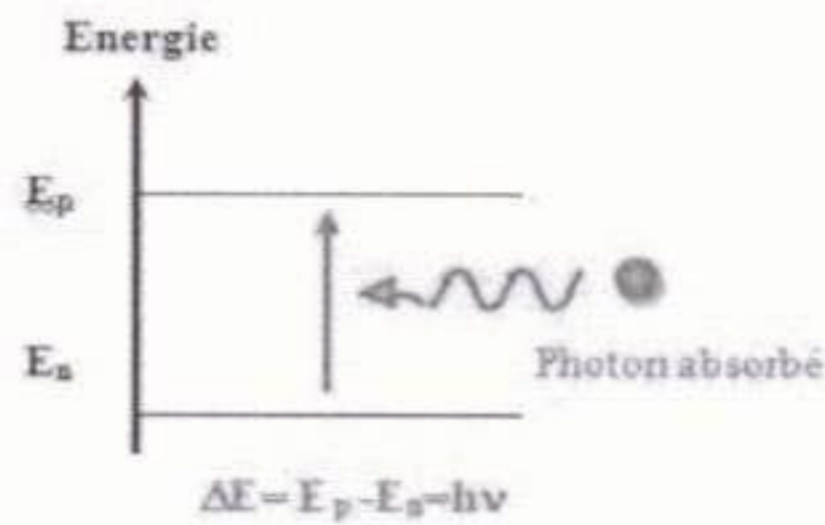
Rappelons que la spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière.

Dans le cas de l'UV-visible, cette lumière est de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 200 et 800 nanomètres (de 200 à 400 pour les UV et 400 et 800 pour le visible).



#### IV. 2. 1.Principe

La spectroscopie UV -visible est une technique d'analyse qui consiste à faire traverser une solution à étudier par de la lumière. Cette lumière subit une réflexion et une diffusion, ce qui signifie qu'une partie est absorbée par la solution alors que l'autre est transmise.



L'objectif est d'identifier la ou les espèces chimiques organiques présentes dans la solution en analysant l'intensité lumineuse (transmise avant) après passage dans le produit (appelée I après passage).

#### IV. 2. 2 .Absorbance et longueur d'onde

Après passage d'un rayon de lumière d'intensité lumineuse  $I_0$  dans le produit, on obtient un rayon de lumière d'intensité I. Mais on n'analyse ni n'observe cette intensité lumineuse. On préfère étudier le spectre issu du passage de cette lumière et tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

**Définition :** l'absorbance A d'un produit en solution

est, d'après la loi de Beer-

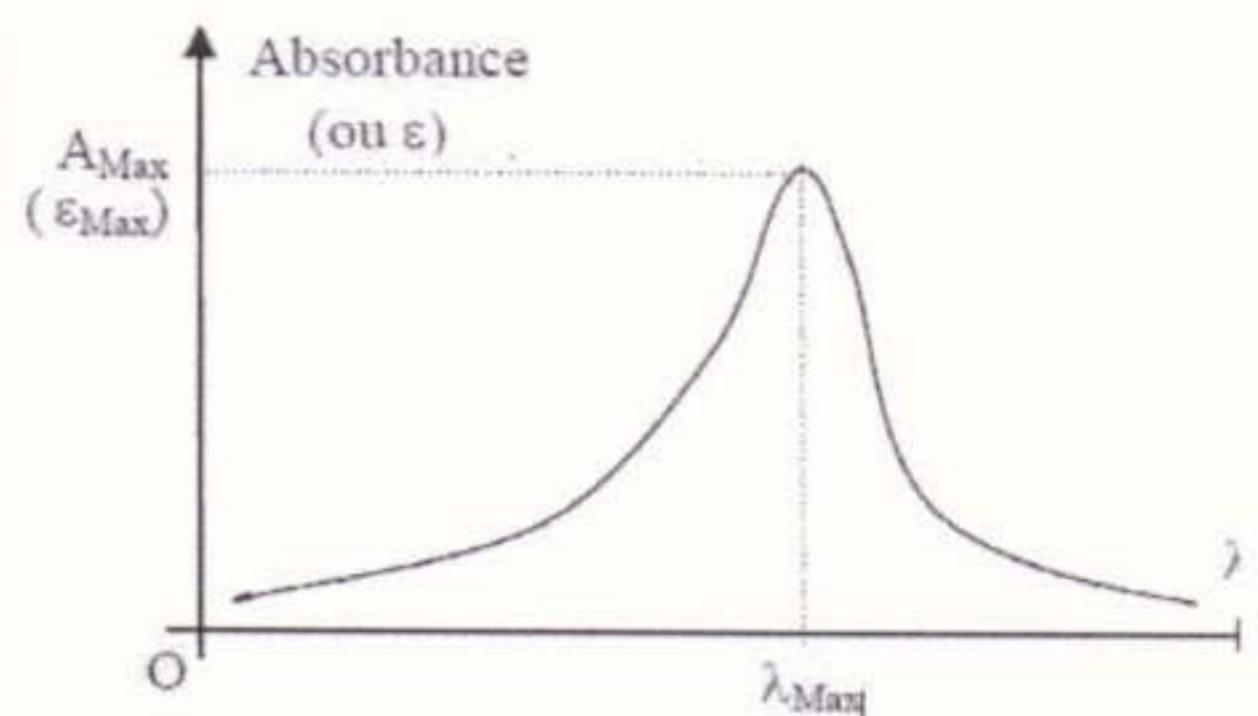
$$A = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

Lambert :

Avec :

$\epsilon(\lambda)$  :coefficient d'absorption molaire en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

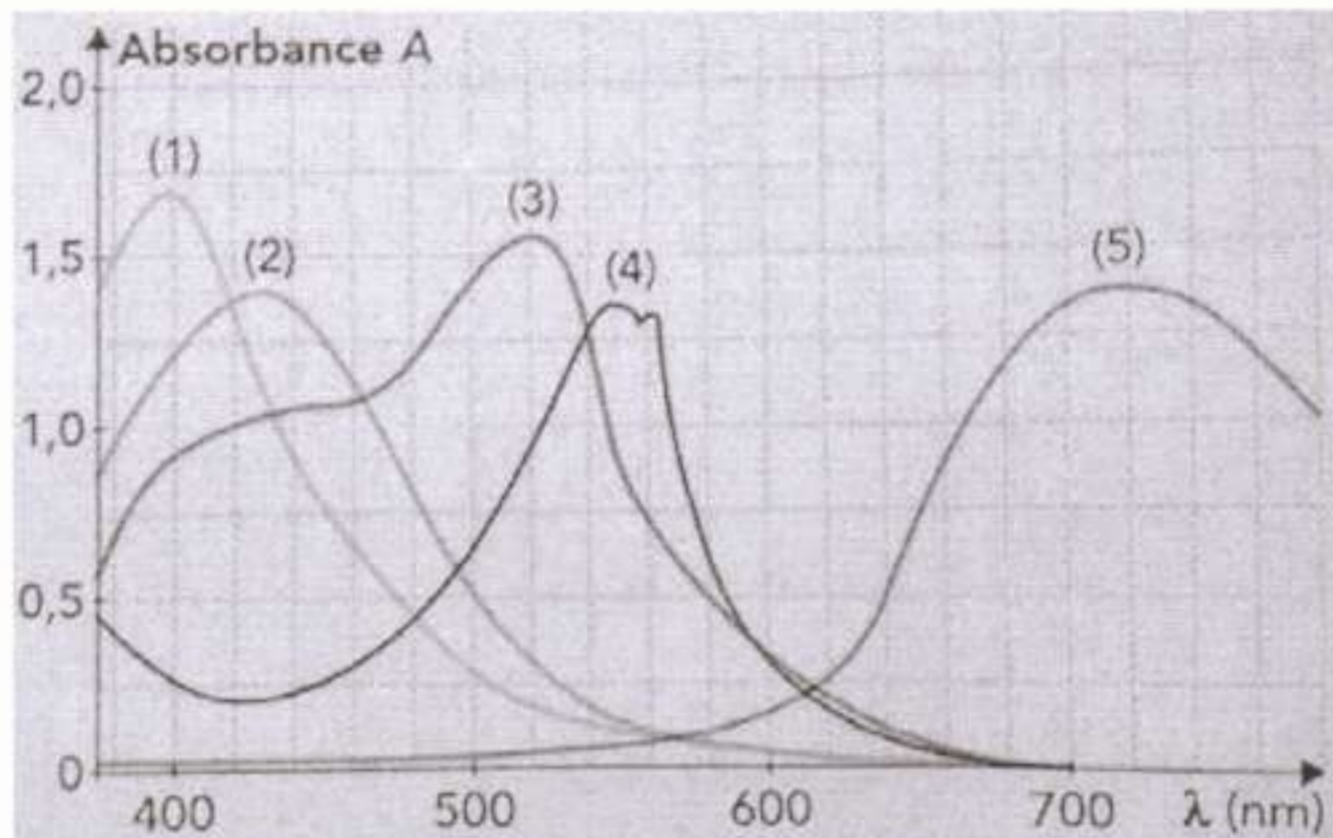
L'épaisseur de la solution en cm





C : Concentration de la solution en mol.L<sup>-1</sup>

Exemples d'absorbances :



Exemples de spectres UV-visible :  
(1) diiode, (2) jaune d'alizarine,  
(3) colorant E124, (4) permanganate de potassium,  
(5) sulfate de cuivre

On remarque que sur chaque graphe de spectre UV-visible, on a un pic donnant une absorbance maximale à une longueur d'onde précise appelée  $\lambda_{\max}$ .

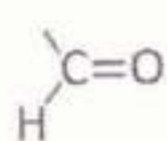
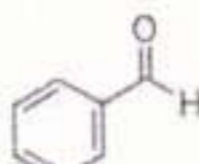
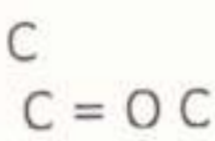
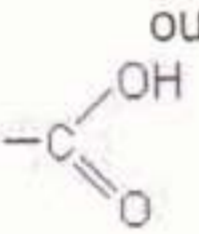
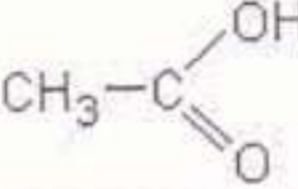
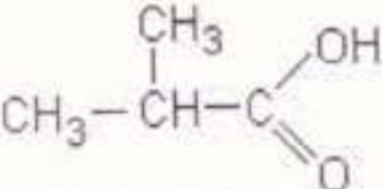
En spectroscopie UV-visible, on définit une espèce par cette longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  du maximum d'absorption donné sur le graphe (le point le plus haut de la courbe) et par son coefficient  $\epsilon(\lambda)$ .

Dans le spectre obtenu, le couple  $(\lambda_{\max}, \epsilon_{\max})$  correspondant à un maximum de la courbe d'absorption est caractéristique de la transition électronique. Dans le visible, on l'appelle chromophore qui correspond au passage d'un électron d'un niveau à un autre dans l'atome.

Outre une analyse quantitative fine et sans dommage pour le produit, la spectroscopie UV visible permet aussi une analyse qualitative basée sur la théorie des couleurs comme nous allons le voir.

Couleur absorbée et perçue



	par la terminaison « al ».	ou 		benzènecaraldéhyde
Cétone	$C_nH_{2n+1}-CO$ $R-CO$ Son nom s'obtient en remplaçant le « e » de l'alcane dont il dérive par la terminaison « one » précédée éventuellement de l'indice de position du carbone fonctionnel	carbonyle (dans la chaîne)  $-CO-$  ou  	$CH_3-C(=O)-CH_3$	propanone (ou acétone)
			$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$	one pentan-2-
			$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3$	butanone
Acide carboxylique	$C_nH_{2n+1}-COOH$ $R-COOH$ Son nom s'obtient en remplaçant le « e » final de l'alcane par la terminaison « oïque »  et en le faisant précéder du mot acide. On numérote la chaîne carbonée à partir du carbone fonctionnel (carbone du groupe carboxyle).	carboxyle  $R-COOH$  ou 		acide éthanoïque (ou acide acétique)
				acide 2-méthylpropanoïque
			$H-COOH$	acide méthanoïque

#### IV. 2. Spectroscopie UV-visible

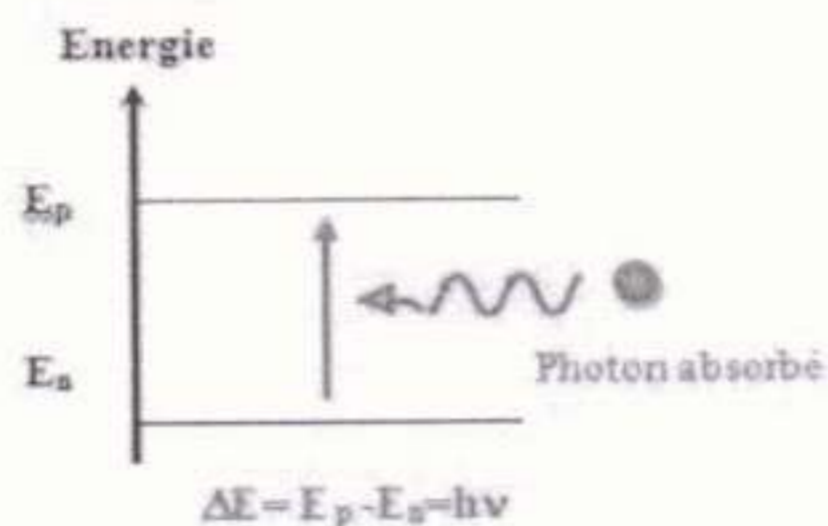
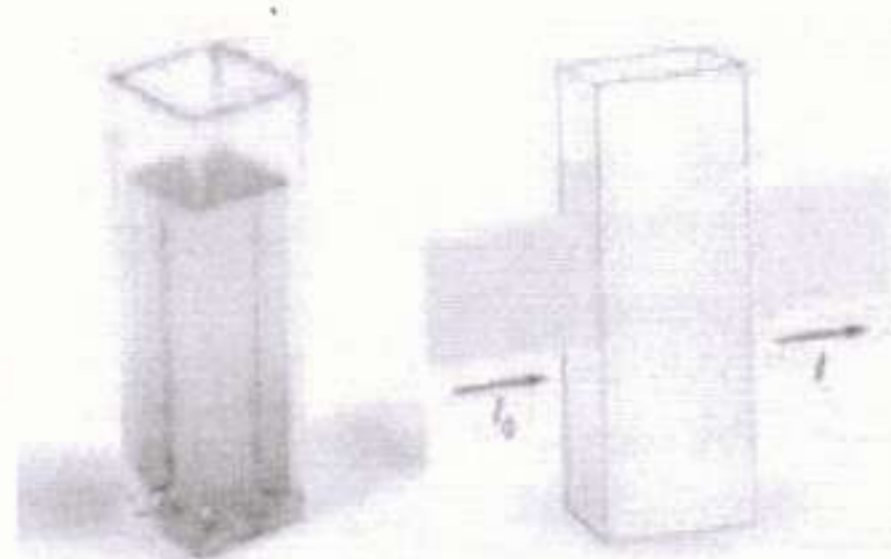
Rappelons que la spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière.

Dans le cas de l'UV-visible, cette lumière est de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 200 et 800 nanomètres (de 200 à 400 pour les UV et 400 et 800 pour le visible).



## IV. 2. 1.Principe

La spectroscopie UV -visible est une technique d'analyse qui consiste à faire traverser une solution à étudier par de la lumière. Cette lumière subit une réflexion et une diffusion, ce qui signifie qu'une partie est absorbée par la solution alors que l'autre est transmise.



L'objectif est d'identifier la ou les espèces chimiques organiques présentes dans la solution en analysant l'intensité lumineuse (transmise avant) après passage dans le produit (appelée I après passage).

## IV. 2. 2 .Absorbance et longueur d'onde

Après passage d'un rayon de lumière d'intensité lumineuse  $I_0$  dans le produit, on obtient un rayon de lumière d'intensité  $I$ . Mais on n'analyse ni n'observe cette intensité lumineuse. On préfère étudier le spectre issu du passage de cette lumière et tracer le graphe de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

**Définition :** l'absorbance  $A$  d'un produit en solution

est, d'après la loi de Beer-

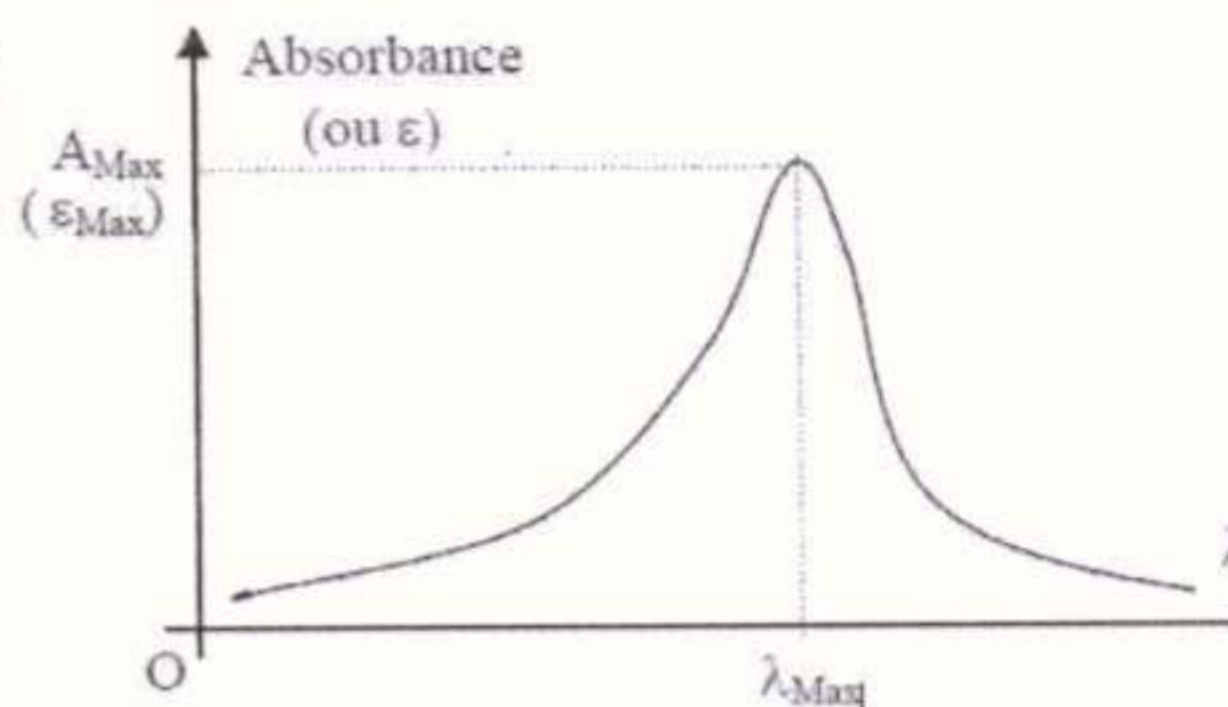
$$A = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

Lambert :

Avec :

$\epsilon(\lambda)$  : coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

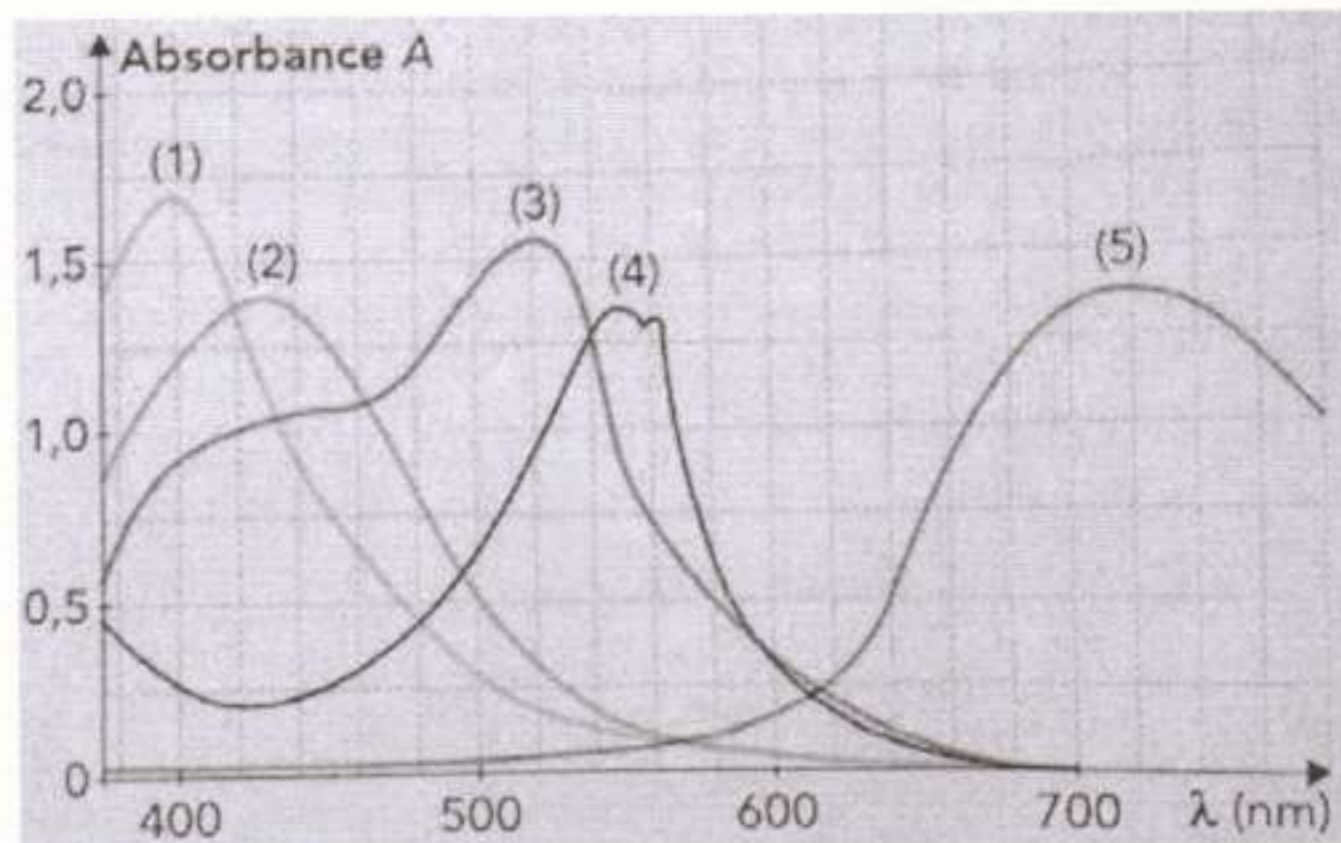
$l$  : l'épaisseur de la solution en cm





C : Concentration de la solution en mol.L<sup>-1</sup>

Exemples d'absorbances :



Exemples de spectres UV-visible :  
(1) diiode, (2) jaune d'alizarine,  
(3) colorant E124, (4) permanganate de potassium,  
(5) sulfate de cuivre

On remarque que sur chaque graphe de spectre UV-visible, on a un pic donnant une absorbance maximale à une longueur d'onde précise appelée  $\lambda_{max}$ .

En spectroscopie UV-visible, on définit une espèce par cette longueur d'onde  $\lambda_{max}$  du maximum d'absorption donné sur le graphe (le point le plus haut de la courbe) et par son coefficient  $\epsilon(\lambda)$ .

Dans le spectre obtenu, le couple  $(\lambda_{Max}, \epsilon_{Max})$  correspondant à un maximum de la courbe d'absorption est caractéristique de la transition électronique. Dans le visible, on l'appelle chromophore qui correspond au passage d'un électron d'un niveau à un autre dans l'atome.

Outre une analyse quantitative fine et sans dommage pour le produit, la spectroscopie UV visible permet aussi une analyse qualitative basée sur la théorie des couleurs comme nous allons le voir.

Couleur absorbée et perçue

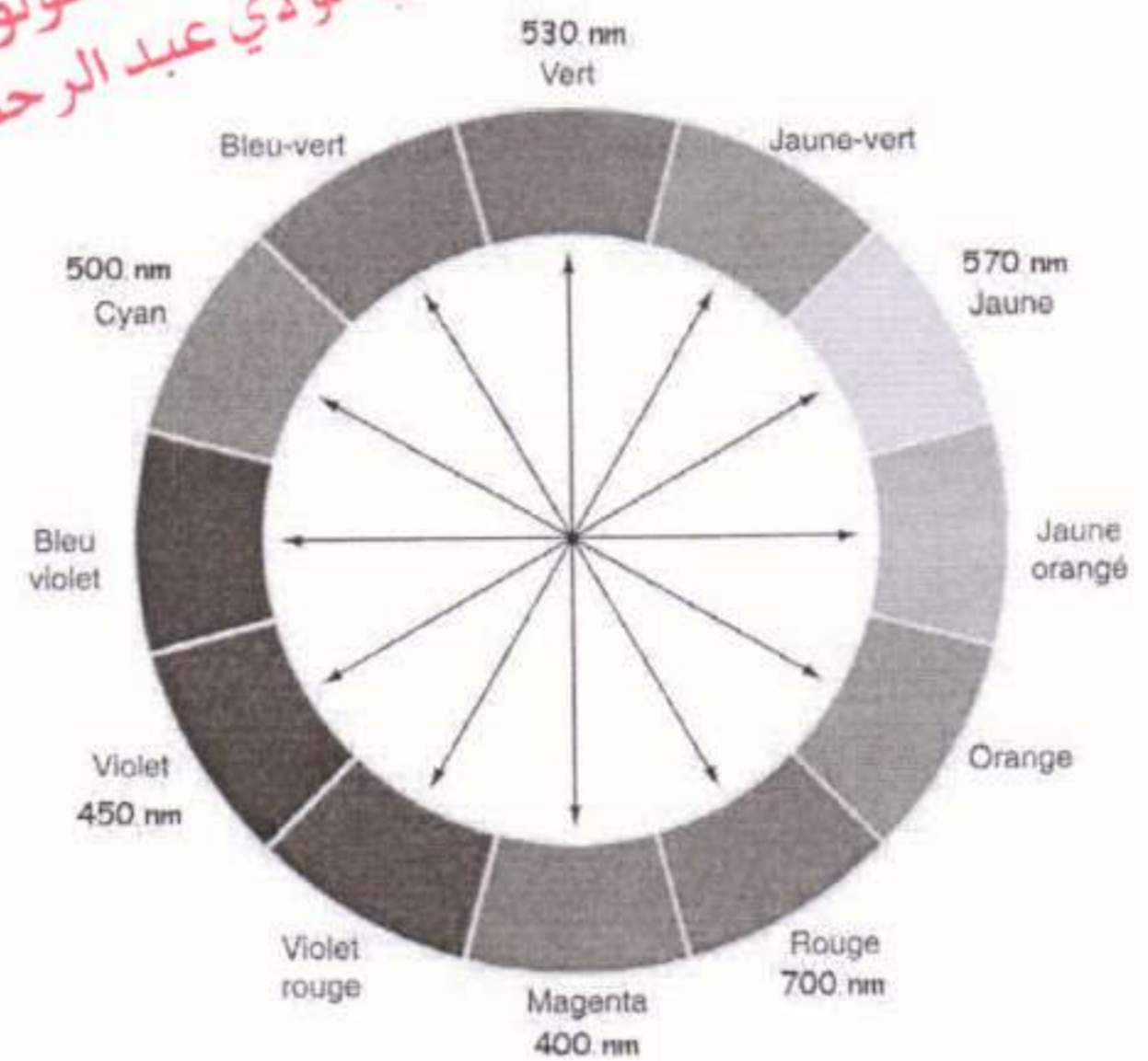


Nous allons utiliser nos connaissances sur la théorie des couleurs pour analyser qualitativement un spectre UV-visible.

Pour une substance, il existe un lien entre sa couleur perçue (à l'œil nu) et la longueur d'onde au maximum d'absorption.

Substance n'est colorée que si elle absorbe certaines radiations du visible ; elle prend alors la couleur complémentaire de la radiation absorbée.

On utilise le disque de couleurs complémentaires ci-contre.



#### IV. 2.3. Applications dans la vie courante :

On utilise la spectroscopie UV-visible pour :

- Les mesures au laboratoire de chimie
- Des enquêtes de police scientifique
- La lutte anti-dopage
- Les dosages en pharmacie
- L'industrie des parfums, cosmétiques
- Le contrôle des aliments en agroalimentaire

#### IV.3. Spectres IR

##### IV.3. 1. Principe

Comme pour le domaine des UV-visible, la spectroscopie infrarouge est un outil pour caractériser une molécule. Cette technique d'analyse (non destructrice) est elle-aussi particulièrement fine : elle permet de caractériser les liaisons entre atomes et leur mode de vibration. On peut ainsi faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule en déterminant l'ensemble des groupes chimiques qui la constitue.



La spectroscopie infrarouge utilise l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le produit analysé. Elle utilise le fait que les liaisons électroniques entre les atomes d'une molécule vibrent (élongation, déformation). Lorsque l'on fait passer un rayonnement infrarouge, on excite ces modes de vibrations et l'on peut analyser en les détectant ces vibrations caractéristiques de liaisons chimiques.

#### IV.3. 2. Exploitation d'un spectre IR

a) Description du graphe du spectre infrarouge

**En abscisse : nombre d'onde  $\sigma$**

Un spectre infrarouge donne en abscisse le nombre d'onde  $\sigma$  tel que :

$$\sigma = 1 / \lambda \quad \text{avec } \sigma \text{ en cm}^{-1} \text{ et } \lambda$$

en cm Pourquoi avoir choisi un tel paramètre en abscisse ?

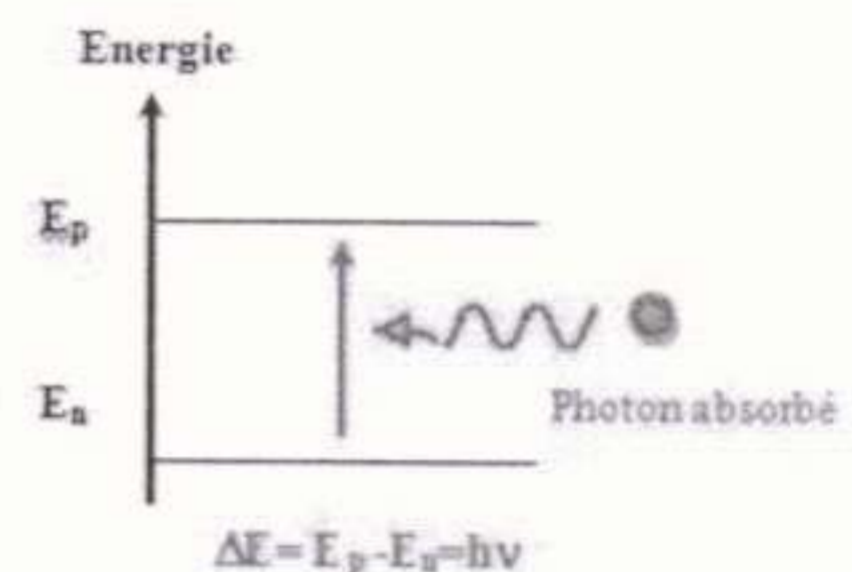
Rappelons qu'un atome peut changer d'état énergétique selon qu'il reçoit ou libère un photon (une particule de lumière), ce qui correspond pour lui au fait qu'un de ses électrons va passer d'une couche à une autre en son sein.

Du coup, le nombre d'onde est proportionnel à l'énergie du rayonnement absorbé par le produit car :

$$\sigma = 1 / \lambda = \Delta E / hc \quad \text{avec } \Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

**En ordonnée : transmittance T**

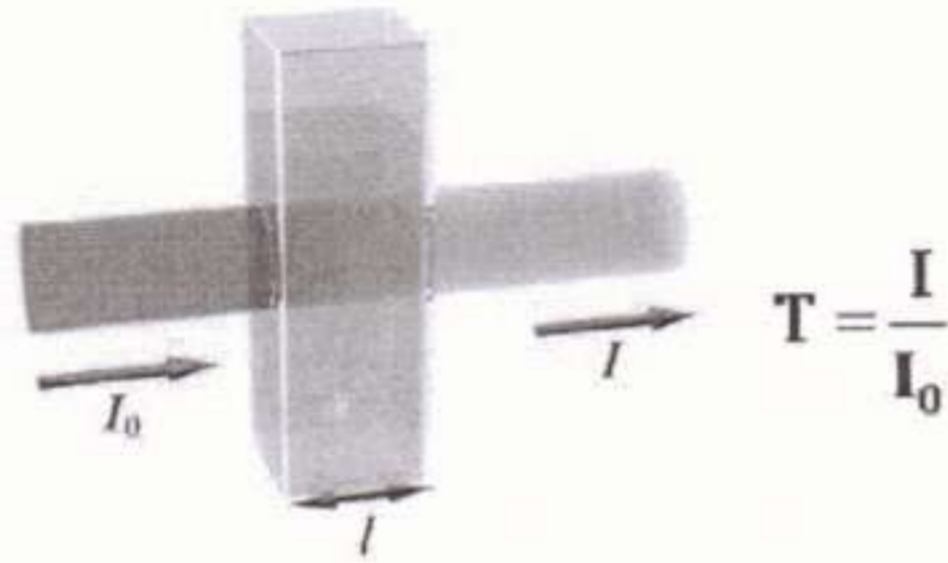
Un spectre infrarouge donne en ordonnée la transmittance T telle que :





$$T = I / I_0 \times 100 \quad (\text{en } \%)$$

I et  $I_0$  intensités de la radiation avant et après passage dans la solution à analyser.



Le graphique de spectroscopie infrarouge part toujours d'une transmittance de 1 et descend vers 0 par pics car une transmittance de 100% veut dire que  $I = I_0$  c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'absorption.

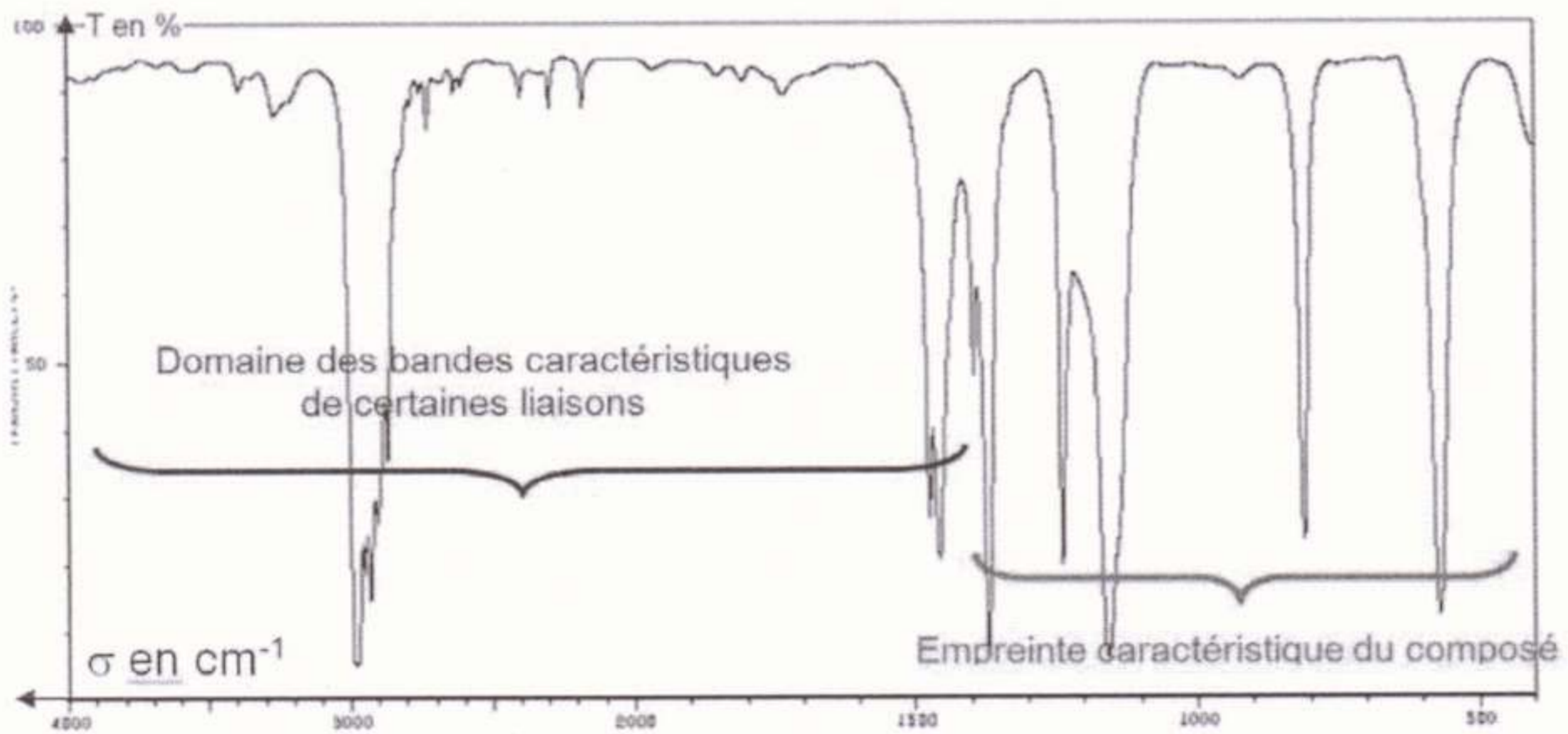


Figure 2 : Allure d'un spectre infrarouge.



Comme spécifié ci-dessus, deux zones sont à différencier dans un spectre IR :

- La zone de droite ( $\sigma < 1\,500\text{ cm}^{-1}$ ) qui est une empreinte digitale de la molécule étudiée mais qui ne peut donc donner de résultats probants qu'en comparant avec d'autres spectres connus car il y a trop de bandes verticales dans le spectre.
- La zone de gauche plus large et pour  $\sigma > 1\,500\text{ cm}^{-1}$ . C'est dans cette zone qu'on observe des pics vers le bas. Il s'agit le plus souvent d'un nombre limité de bandes qui, chacune d'elle, permet de définir les liaisons chimiques particulières du composé analysé.

b) Exploitation d'un spectre infrarouge : le tableau des absorptions IR

C'est donc la zone de gauche (en bleu dans l'exemple précédent) qui est utilisée le plus souvent.

Chaque bande verticale de cette zone se caractérise par sa position en abscisse (son nombre d'onde  $\sigma$  dans le spectre), sa largeur (fine ou large) et son intensité (faible, moyenne, forte). Il suffit ensuite de chercher dans le tableau des Absorptions caractéristiques IR pour savoir quelle liaison chimique est caractérisée par une bande :

**Tableau 2 :** Quelques exemples de groupements chromophores.

Type de liaison	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur de la bande	Intensité d'absorption
O-H en phase gazeuse	3 500 - 3 700	Fine	Moyenne
O-H en phase condensée	3 200 - 3 400	Large	Forte
N-H en phase gazeuse	3 300 - 3 500	Fine	Faible
N-H en phase condensée	3 100 - 3 300	Large	Forte
C-H	2 800 - 3 100	Large	Moyenne à forte
C=O	1 700 - 1 800	Fine	Forte
C=C	1 500 - 1 700	Variable	Moyenne à forte

Remarque : ce tableau n'est pas à apprendre, il est donné pour chaque exercice.

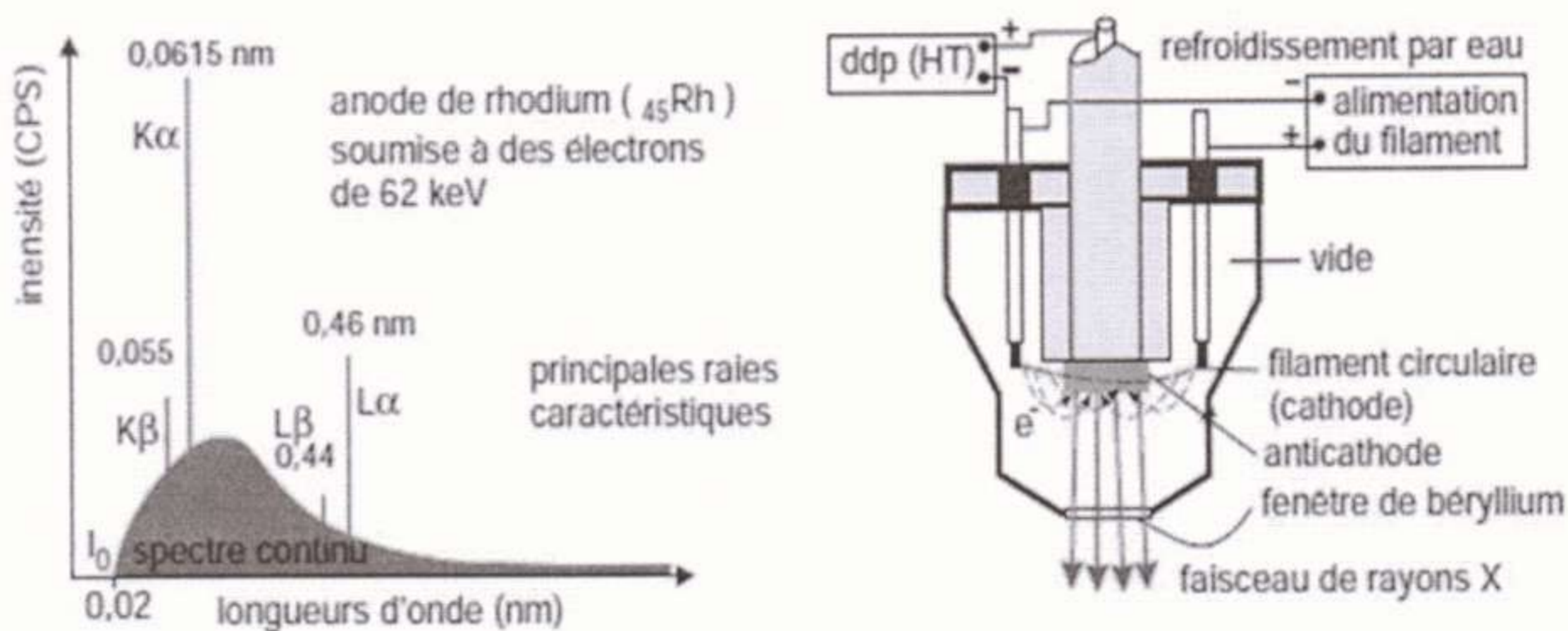


### c) La liaison hydrogène

Dans le cas particulier des molécules possédant une liaison O-H, notamment les alcools, la présence d'une liaison hydrogène peut donner dans certains cas une large bande d'absorption dans le spectre de la molécule. Celle-ci se situe autour de  $\sigma = 3500 \text{ cm}^{-1}$  mais uniquement lorsque l'alcool est à l'état liquide car il n'y a pas de liaisons hydrogènes à l'état gazeux

## IV.4. Le Rayon X

### IV.4. 1. Générateurs à rayons X



**Figure 3 :** Spectre d'émission X d'une anticathode et schéma d'un tube à rayons X.

On distingue le spectre continu et le spectre de raies de l'anode. La partie continue de ce rayonnement qui dépend de la tension appliquée, est utile pour les applications nécessitant des puissances élevées. En revanche ce sont les raies, isolées au moyen de filtres, qui sont exploitées pour constituer les sources monochromatiques. Le refroidissement par eau est indispensable si le tube est de forte puissance (1-4kW), ce qui n'est pas nécessaire pour les tubes de quelques

Watts des appareils de routine. Pour faire des sources monochromatiques (sans le rayonnement continu), on associe un monochromateur adapté ou on se sert d'un tube de ce type pour exciter une seconde cible dont la fluorescence relaie la première, sans rayonnement de freinage cette fois.



Dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons, accéléré par une ddp pouvant atteindre 100 kV, frappe une cible servant d'anode (encore appelée *anticathode*) constituée d'un métal de numéro atomique compris entre 25 et 75. Celle-ci devient la source de rayons X *primaires*.

Le spectre d'émission comporte une partie continue (rayonnement blanc, dit *de freinage*), dû aux électrons ralentis dans la cible et des radiations de fluorescence, très intenses, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques du matériau de l'anode (figure 1). La limite du spectre vers les courtes longueurs d'onde,  $\lambda_0$ , dépend de la ddp. Elle peut être calculée à partir des expressions Pour disposer de raies d'émission énergétiques, utiles pour certaines applications, on trouve un choix de ces *tubes à RX* qui diffèrent par l'anode : rhodium (raie *Ka* à  $\lambda = 0,061$  nm;  $E = 20,3$  keV), tungstène (raie *Ka* à  $\lambda = 0,021$  nm;  $E = 59$  keV), gadolinium, etc.

Sachant que les détecteurs de rayons X sont devenus très sensibles, la puissance des générateurs classiques a tendance à diminuer.

■ Comme on le voit, un tel générateur de rayons X constitue lui-même une application de la fluorescence X. On ne s'étonnera donc pas que dans le passé, des spectromètres appelés à « excitation directe » ont été conçus en utilisant comme anticathode l'échantillon, pourvu qu'il soit conducteur du courant électrique ; la puissance requise pour faire apparaître la fluorescence, par action des électrons, est inférieure à celle qu'il faut fournir par impact de photons.

Pour les appareils portables (figure 2), ont été développés des générateurs de *RX* miniaturisés de faible puissance ( $< 1$  W). Les électrons nécessaires sont produits différemment soit par impact laser soit à partir d'un cristal pyroélectrique.



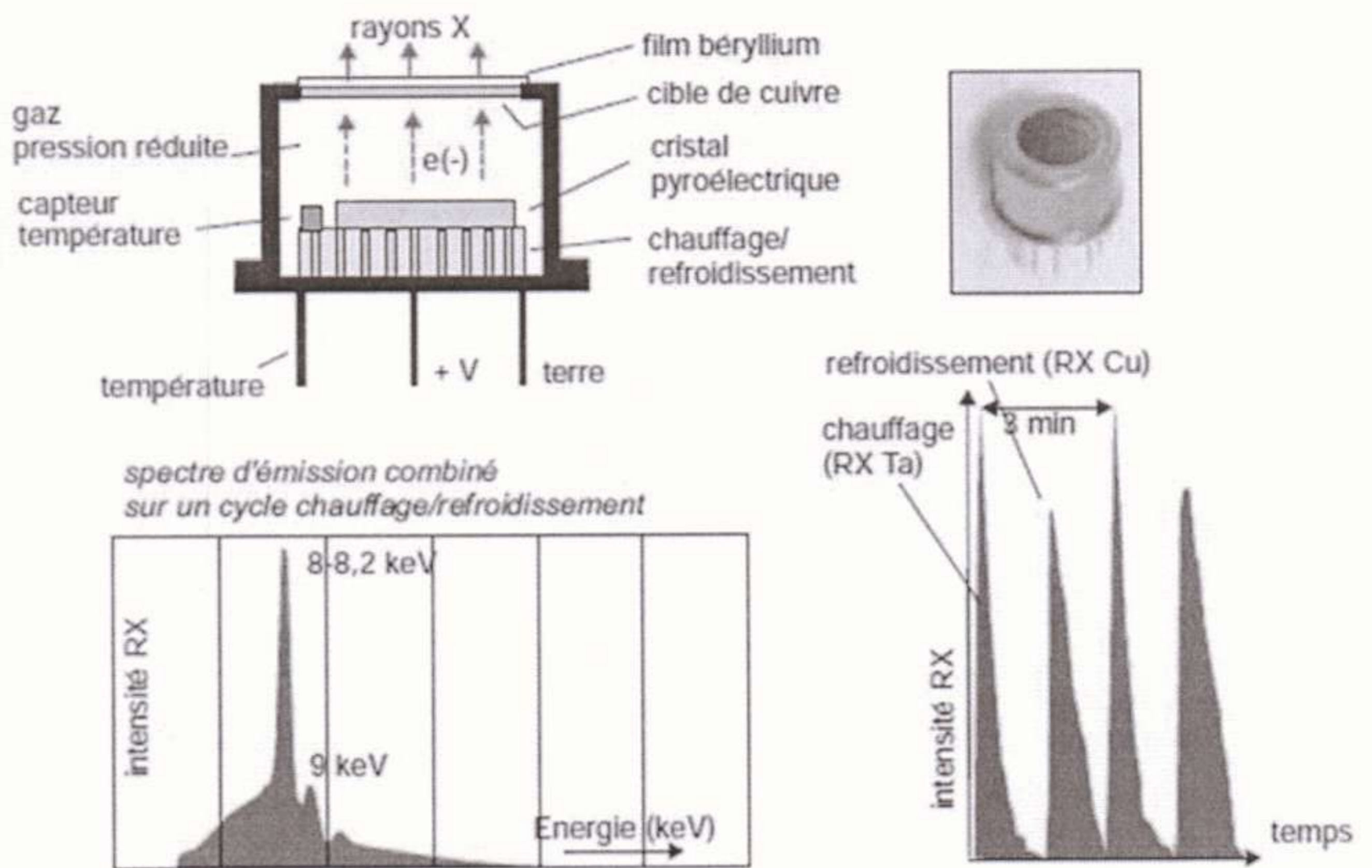


**Figure 4 :** Générateur et détecteur de rayons X miniaturisés.

Ces sondes sont réservées aux appareils portables. Les modules de contrôle ou d'alimentation de ces sondes sont néanmoins plus volumineux (reproduit avec l'autorisation de la société Amptek).

Le générateur pris comme exemple (figure 3) comporte un cristal pyroélectrique (contenant du tantale) orienté de telle sorte que sa face supérieure se dépoliarise par chauffage et se re-polarise par refroidissement. Ainsi quand la température augmente, la face supérieure devient positive et attire les électrons du gaz de remplissage ionisé. Il apparaît un rayonnement blanc avec les raies de fluorescence du tantale ( $La$  du  $^{73}La$ ). Au refroidissement la face devient négative. Les électrons sont accélérés vers une électrode de cuivre. Le rayonnement comporte cette fois les raies de cet élément. La production de rayons X s'effectue de manière cyclique.

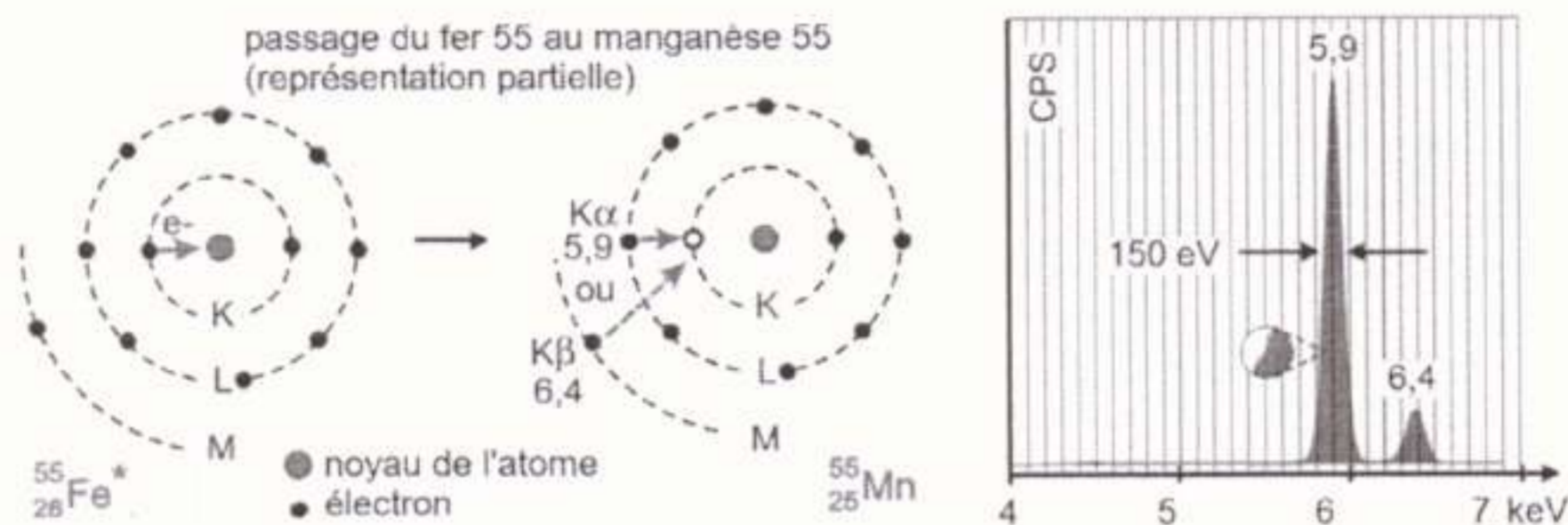




**Figure 5 :** Générateur de rayons X de faible puissance.

Réservé aux appareils portables, de par leur faible encombrement (diam.15mm). La production de RX correspond sur le dessin à la phase refroidissement. Le cycle chauffage /refroidissement dure environ 3 min. Caractéristiques du modèle Amptek Cool-X.

#### IV.4. 2- Sources radio-isotopiques de rayons X



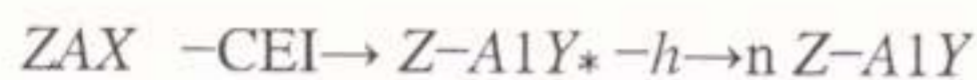
**Figure 6 :** Source radioactive  $^{55}\text{Fe}$ .

Enregistrement du spectre d'émission d'une source de  $^{55}\text{Fe}$  obtenu en plaçant cette source dans le compartiment échantillon d'un spectromètre à dispersion en énergie. Les signaux correspondent à la fluorescence X du  $^{55}\text{Mn}$ , c'est à dire au noyau fils du  $^{55}\text{Fe}$ .



La résolution de ce spectre, mesurée à mi-hauteur du pic principal est d'environ 150 eV.

À côté des générateurs précédents, il existe des sources de rayons X basées sur l'emploi d'un radio-nucléide qui se transforme par capture électronique interne (CEI). Ce mode de décomposition correspond au passage d'un des deux électrons du niveau *K* dans le noyau de cet atome. Il apparaît ainsi une lacune électronique, vite comblée par un électron plus externe avec émission d'un photon de fluorescence X du noyau fils Y (fig.4). Cette transformation s'écrit :



On connaît plusieurs radio-nucléides de ce type, dont les périodes suffisamment longues les rendent aptes à constituer des sources dont les énergies diffèrent (tableau .4). L'activité de ces sources isotopiques est généralement de quelques mCi, générant un flux de  $10^6$  à  $10^8$  photons/s/stéradian. Elles sont peu encombrantes et réservées aux instruments portables. Cependant elles nécessitent une autorisation de détention et peuvent poser des problèmes de transport, de stockage ou pour leur remplacement sachant qu'elles émettent en continu à la différence d'un générateur classique.

**Tableau 3 :** Quelques sources radio-isotopiques à rayons X

transition	période (ans)	raie X	λ (nm)	E (keV)
<sup>55</sup> Fe → <sup>55</sup> Mn	2,7	MnKa	0,21	5,9
<sup>57</sup> Co → <sup>57</sup> Fe	0,7	FeKa	0,19	6,4
	1,3		22,0	
<sup>109</sup> Cd →		AgKa		
0,056	<sup>109</sup> Ag			

Il est également possible d'associer un radionucléide  $\beta^-$  avec un second élément à usage de cible qui fait office de l'anode d'un tube de rayons X conventionnel. Ainsi l'association <sup>147</sup>Pm/Al (t= 2,6 ans) émet un rayonnement X continu exploitable entre 12 et 45 keV.

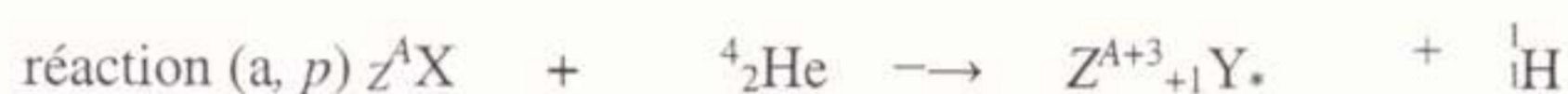


#### IV.4. 3. Autres sources excitatrices

► **Emetteurs  $\alpha$ .** Pour générer les rayons X, on utilise également des radionucléides  $\alpha$  tel l'américium  $^{244}\text{Am}$  ( $t = 430$  années) ou le curium  $^{244}\text{Cm}$ . Au cours des collisions  $\alpha$ , des électrons internes sont éjectés, provoquant la fluorescence X de la cible. L'intensité est de quelques dizaines de mCi. Cette source produit aussi un rayonnement  $\gamma$  de 60 keV.

■ Les sondes martiennes lancées en 1996 et durant l'été 2003 par le Jet Propulsion Laboratory ont porté sur la planète Mars des petits véhicules robotisés munis chacun d'un spectromètre APXS (Alpha Particule X-ray Spectromètre) dont la source contient du  $^{244}\text{Cm}$  (30 mCi).

L'ensemble source/détecteur est monté sur un bras télescopique pour s'approcher suffisamment des roches à analyser. Ce radioisotope provoque sur les éléments légers une réaction nucléaire de type ( $\alpha p$ ) faisant apparaître des protons d'énergie caractéristique et sur les plus lourds, la fluorescence X, apportant ainsi des renseignements se complétant pour la détermination de tous les éléments. Pour améliorer la résolution des détecteurs qui sont du type semi-conducteur les spectres de fluorescence X sont enregistrés durant la nuit martienne, la température étant plus basse.

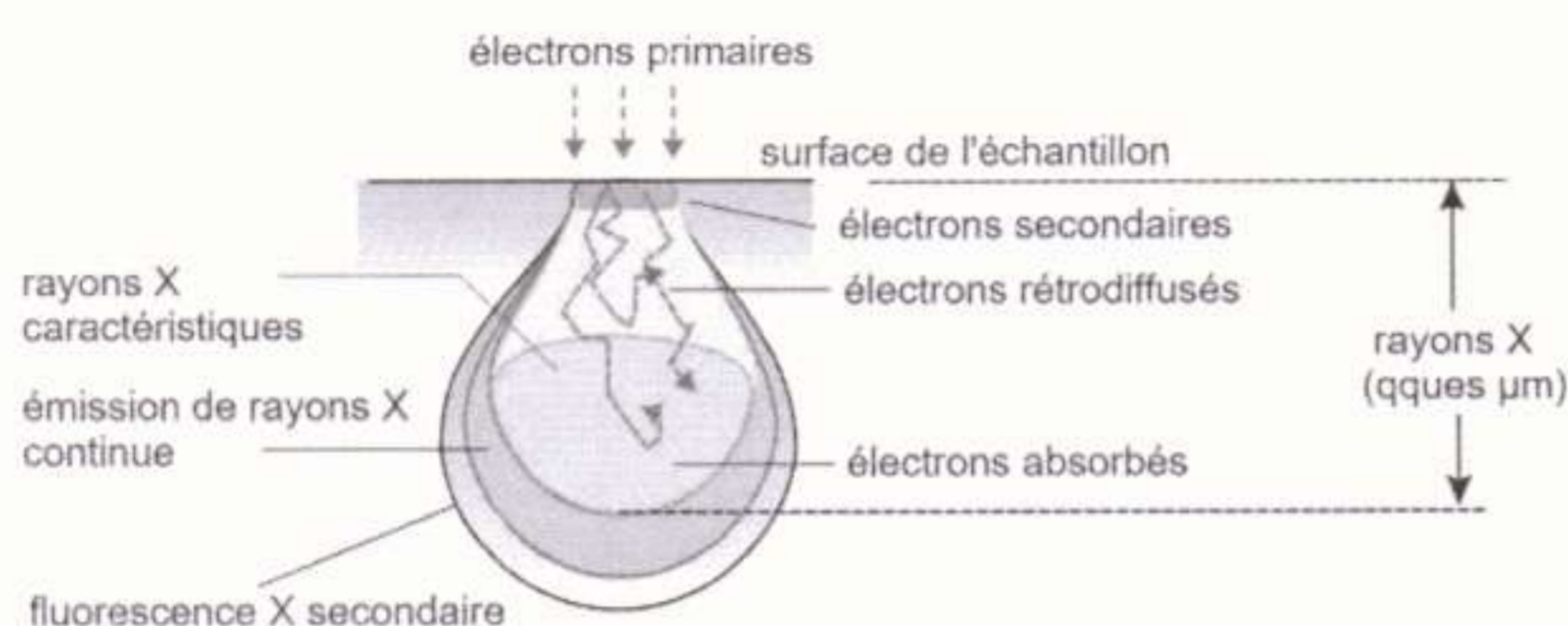


► **Électrons rapides.** L'émission de fluorescence X pouvant être provoquée par des électrons, il n'est pas étonnant que l'on puisse réaliser des analyses chimiques à partir des microscopes électroniques à balayage (MEB).

Quand l'objet est « éclairé » par le fin pinceau d'électrons très énergétiques nécessaires à la production d'une image, il se produit un certain nombre d'interactions, dans un petit volume en forme de poire qui entoure l'impact du faisceau (fig. 5). Il apparaît en particulier une émission de rayons X caractéristiques des atomes, en provenance de la zone située sous la surface soumise au bombardement des électrons. L'échantillon joue donc le rôle de l'anode d'un tube à rayons X.



C'est pourquoi beaucoup de microscopes électroniques comportent les accessoires nécessaires permettant d'analyser ce rayonnement de fluorescence. L'énergie du faisceau d'électrons est ajustée entre 20 et 30 keV, un compromis qui permet de faire apparaître les raies *K* ou *L* caractéristiques des éléments. Cette analyse, qui peut être quasiment ponctuelle (étude d'un volume d'environ  $1 \text{ mm}^3$ ), est appelée *microanalyse X*.



**Figure 7 :** Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau.

Différents phénomènes se produisent au sein du matériau. Il en résulte une émission complexe dans laquelle on peut différencier l'origine des divers rayonnements recueillis. Si l'énergie est élevée, les rayons X sont formés plus profondément dans la matière. Il sera donc plus difficile de les détecter.

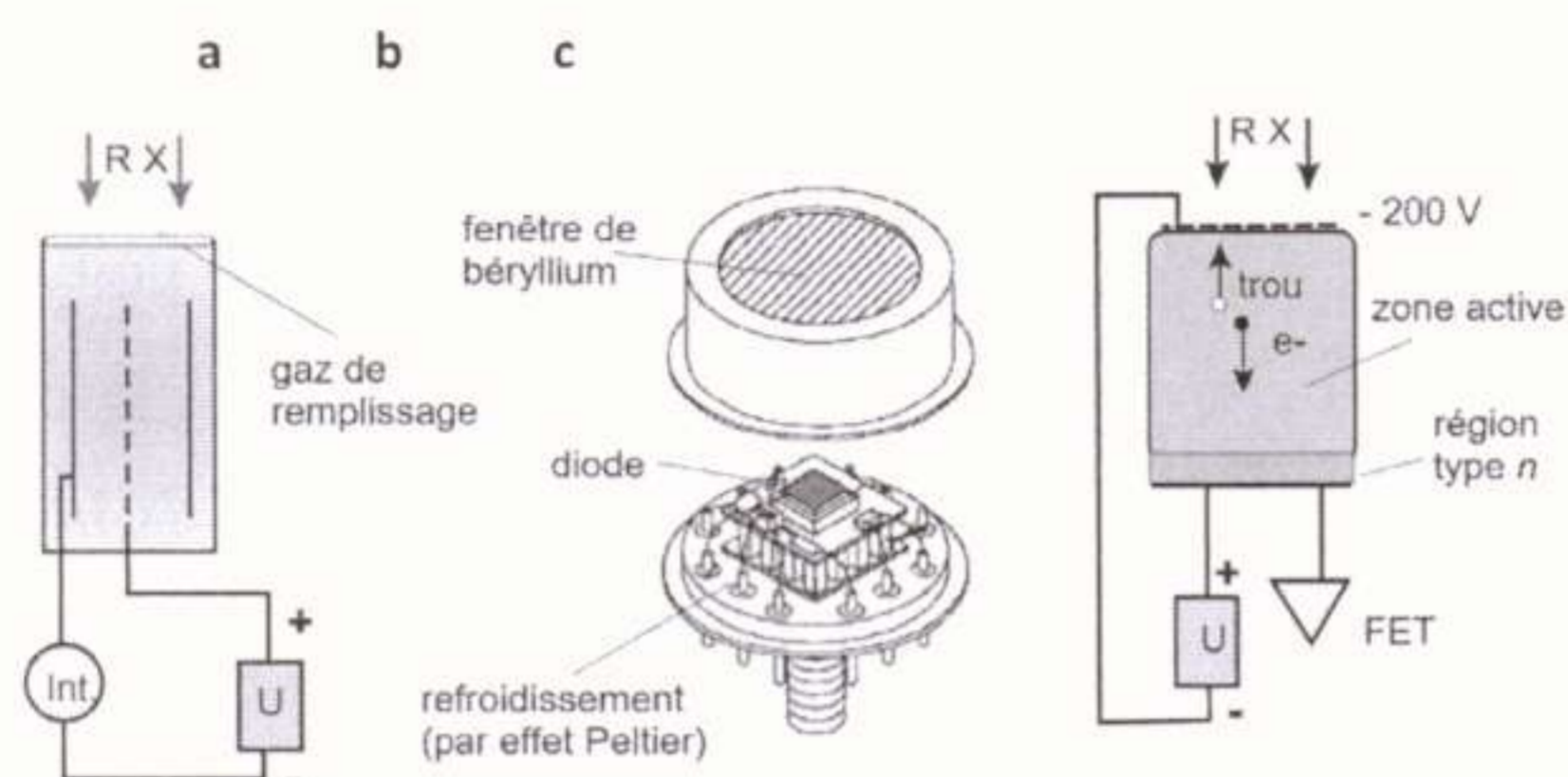
#### IV.4.4. Détection des Rayons X :

Contrairement aux détecteurs photoélectriques, les détecteurs pour rayons X sont des transducteurs qui comptent les photons individuels. Ils fonctionnent avec d'autant plus d'exactitude que le flux de photons est faible. Les deux types les plus courants sont :

- le **transducteur à gaz** fonctionnant comme un *compteur proportionnel*. Chaque photon X provoque une ionisation dans un mélange de gaz (ex. argon/méthane) donnant une *hauteur d'impulsion* qui est proportionnelle à son énergie (fig.6).
- le **transducteur à semi-conducteur** (*compteur à scintillations*). Chaque photon X augmente la conductivité de la zone active (la jonction) d'un capteur au silicium dopé avec du lithium (1 électron



pour environ 3,6 eV). On diminue son bruit de fond en le maintenant à basse température par de l'azote liquide ou par effet thermoélectrique (effet Peltier). Sa face d'entrée est protégée par un film de béryllium de quelques mm (transparent pour  $Z > 11$ ) (fig. 6). Dans l'un ou l'autre cas l'impulsion fournie par le détecteur permet de remonter à l'énergie du photon incident.



**Figure 8 :** Les deux catégories de détecteurs utilisés pour la spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie.

a) Compteur proportionnel utilisé en mode impulsif ; b) modèle de détecteur à diode Si/Li refroidie (détecteur modèle XRT 100T de la société Amptek); c) principe de fonctionnement d'un détecteur à scintillation comportant un cristal semi-conducteur polarisé en inverse et présentant une zone active de volume important. Chaque photon incident génère un nombre variable de paires électron-trou. Le rendement quantique très élevé autorise l'emploi de sources primaires de rayons X de faible puissance (quelques watts ou sources radio-isotopiques).

■ Pour classer les photons avec une meilleure précision on en limite le nombre (environ 10 000/s) en diminuant, si nécessaire, l'intensité de la source. L'informatique de l'appareil doit en particulier identifier sans erreur l'énergie des photons « empilés », c'est-à-dire arrivant ensemble. La résolution des appareils est mesurée par la largeur à mi-hauteur de la raie  $K\alpha$  du manganèse émise par une source radioactive de  $^{55}\text{Fe}$ . La résolution des appareils à dispersion d'énergie est d'une centaine d'eV, bien supérieure à la largeur naturelle des raies.



Après avoir défini une largeur d'acquisition de 10 à 20 keV, l'analyseur multi-canaux (2 000 par exemple), va comptabiliser pendant toute la durée de la mesure (plusieurs minutes) les impulsions libérées par les photons reçus. Chaque photon sera classé dans un canal d'énergie correspondant à un intervalle de quelques eV. Il va en résulter un spectre construit comme un histogramme. Ces détecteurs conduisent à faire une analyse simultanée sur toute l'étendue spectrale, d'autant meilleure que l'acquisition des signaux est faite sur un laps de temps  $t$  plus important (la sensibilité croît comme  $\sqrt{t}$ ). L'étalonnage en énergie des radiations est souvent effectué avec la transition  $K\alpha$  du cobalt utilisé comme référence externe.

#### IV.4. 5. Les diverses catégories d'instruments :

Les spectromètres de fluorescence X sont classés en deux catégories suivant que le spectre est obtenu par un procédé classique d'analyse des longueurs d'onde (« WD-XRF ») ou au contraire basé sur l'énergie des photons émis par l'échantillon (« ED-XRF ») (fig. 7). À la première catégorie appartient un groupe particulier d'appareils munis de filtres (type monocanal) dédiés à des mesures spécifiques.

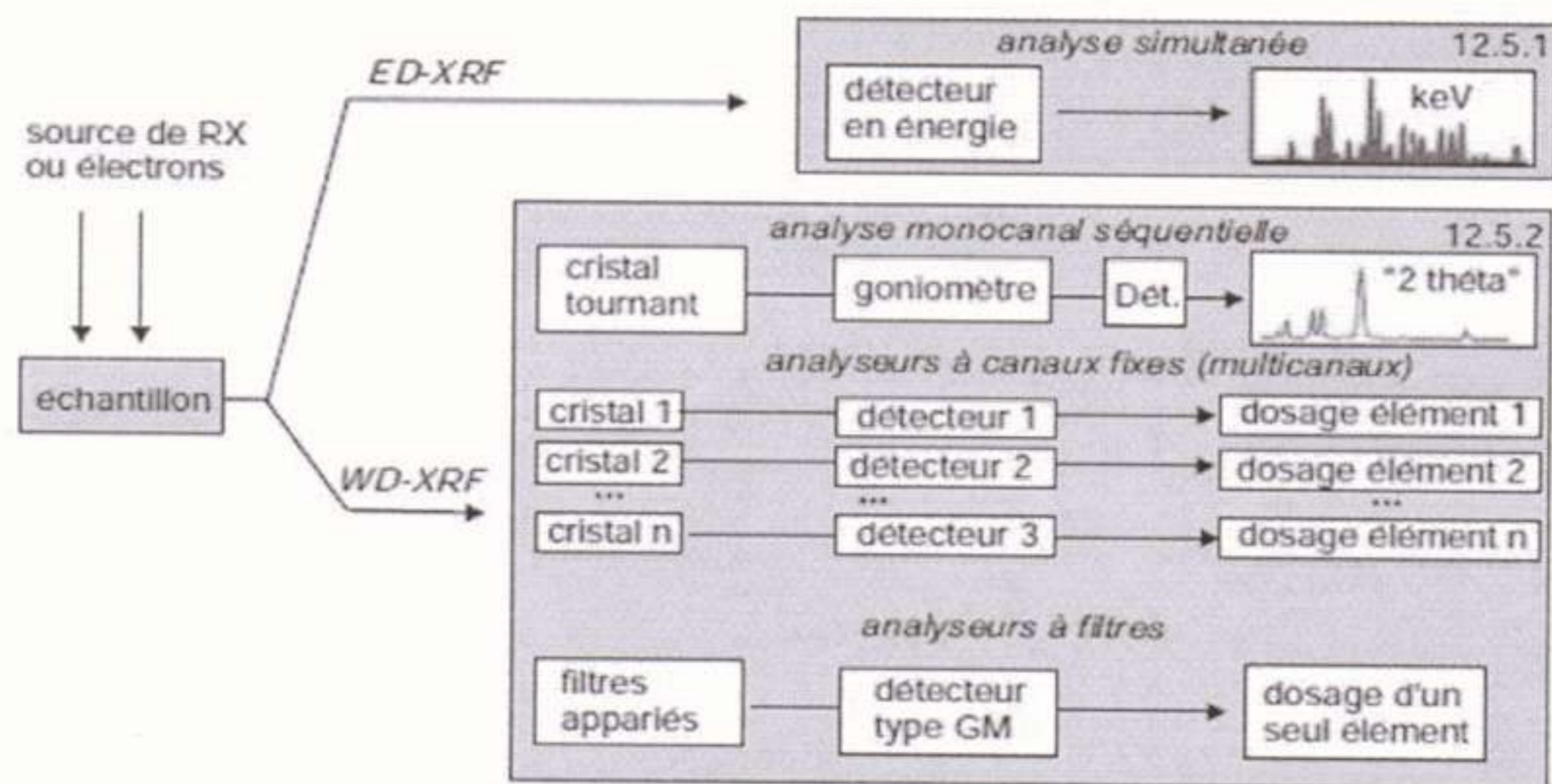


Figure 9 : Les diverse approches permettant d'obtenir des spectres ou des résultats de fluore X



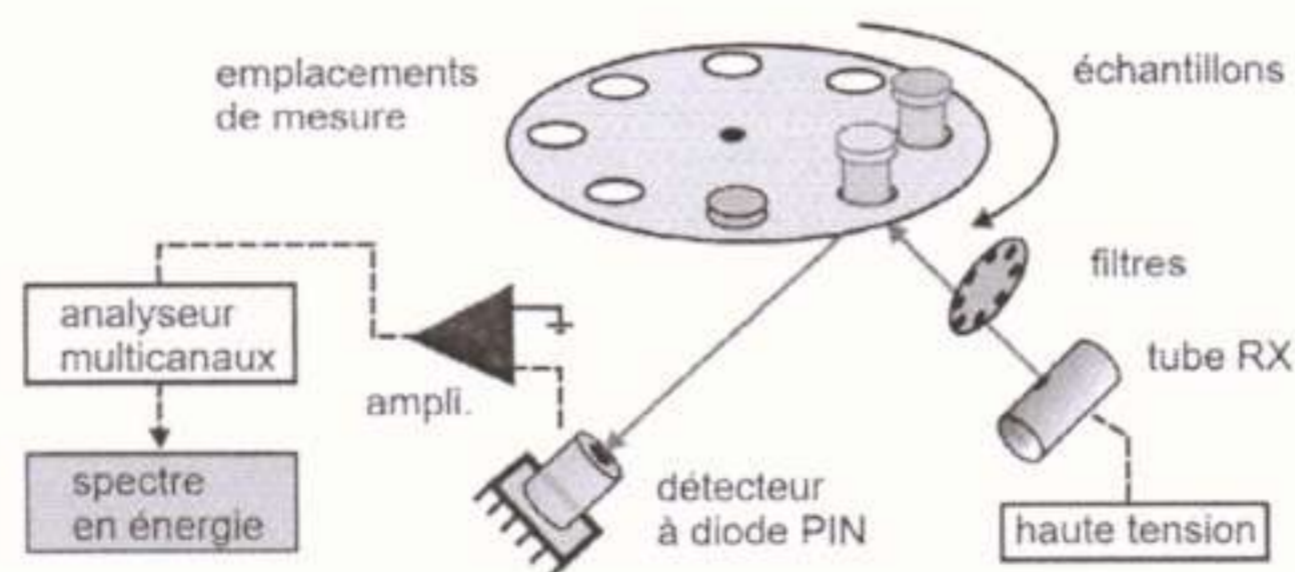
#### IV.4. 5.1 Appareils à dispersion en énergie (EDXRF) – Système simultané :

Ayant un faible encombrement, ces appareils sont réservés à l'analyse qualitative et aux dosages de routine (figures. 8 et 9). Le spectre est obtenu en faisant appel à un détecteur installé à proximité de l'échantillon, qui permet de déterminer l'énergie de chaque photon de fluorescence capté sous forme d'une impulsion. Ces appareils sont équipés d'un tube à rayons X de faible puissance (environ 10 W) ou d'une source radioactive pour les appareils de terrain.



**Figure 10 :** Appareil à dispersion d'énergie.

Spectromètre comportant un tube à rayons X de faible puissance, représentatif de nombreux appareils de ce type (modèle EX-310S reproduit avec l'autorisation de la société Jordan Valley - USA). Le détecteur utilisé est un compteur proportionnel à gaz.



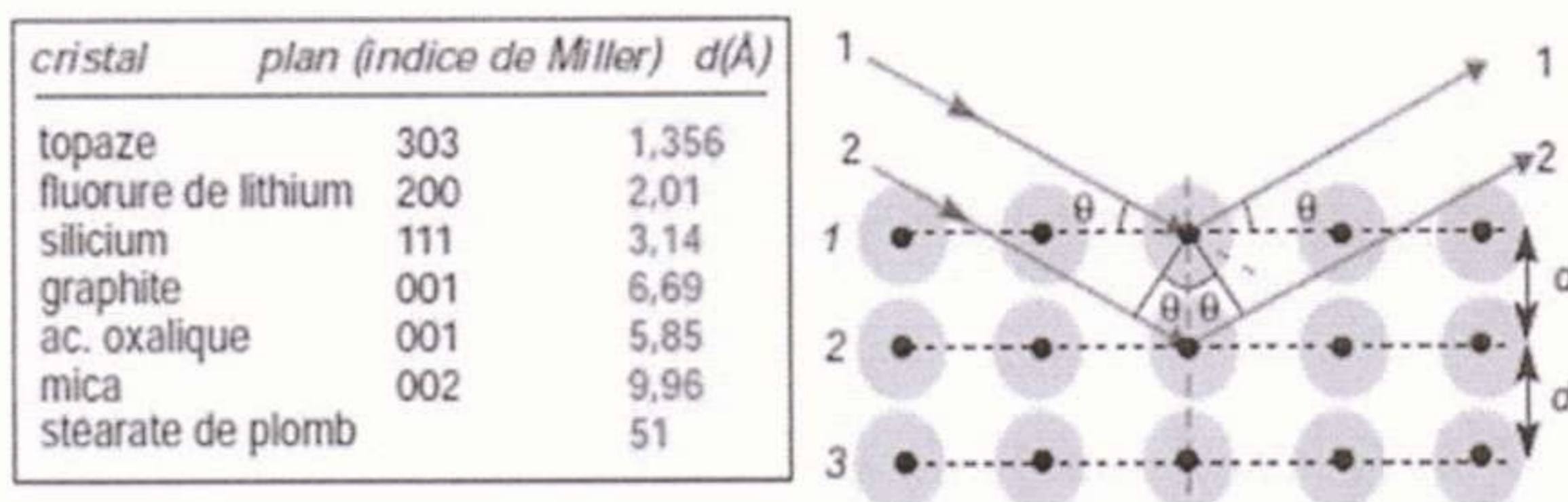
**Figure 11 :** Agencement des différentes parties d'un spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie, en prenant comme exemple le modèle MiniPal de la société Philips analytical.



#### IV.4. 5.2 Appareils à dispersion en longueur d'onde (WDXRF) :

Dans cette seconde catégorie de spectromètres, connus pour leur très bonne résolution spectrale, le rayonnement de fluorescence de l'échantillon, traverse un collimateur constitué par de longs feuillets métalliques (fentes de Sollers), puis vient frapper un cristal taillé de telle façon que les atomes constitutifs forment des plans parallèles à la surface. Ces plans distants entre eux de  $d$ , se comportent comme une succession de miroirs parallèles, dont chacun permet d'atteindre presque 100 % de réflexion si l'angle d'incidence  $\theta$  est le même que l'angle d'observation de la lumière réfléchi. La combinaison de ces miroirs décalés de la distance  $d$  a le même effet qu'un réseau : seules seront observées les radiations dont la longueur d'onde satisfait à la condition de Bragg ( $n$  étant un entier appelé ordre de diffraction).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



**Figure 12 :** Quelques cristaux réflecteurs montrés dans les goniomètres des spectromètres dispersifs en longueur d'onde et relation de Bragg.

Pour que les deux rayons 1 et 2 soient en phase, la différence de trajet optique doit être un multiple de  $\lambda$ . Quand cette condition est respectée entre les plans 1 et 2, elle l'est aussi pour tous les autres plans et l'effet global est donc renforcé. C'est le principe des interférences constructives. Chaque cristal permet d'explorer une plage de longueurs d'onde. Plus celle-ci est grande, plus le cristal choisi doit avoir une distance inter réticulaire importante, mais plus sa dispersion angulaire est petite.



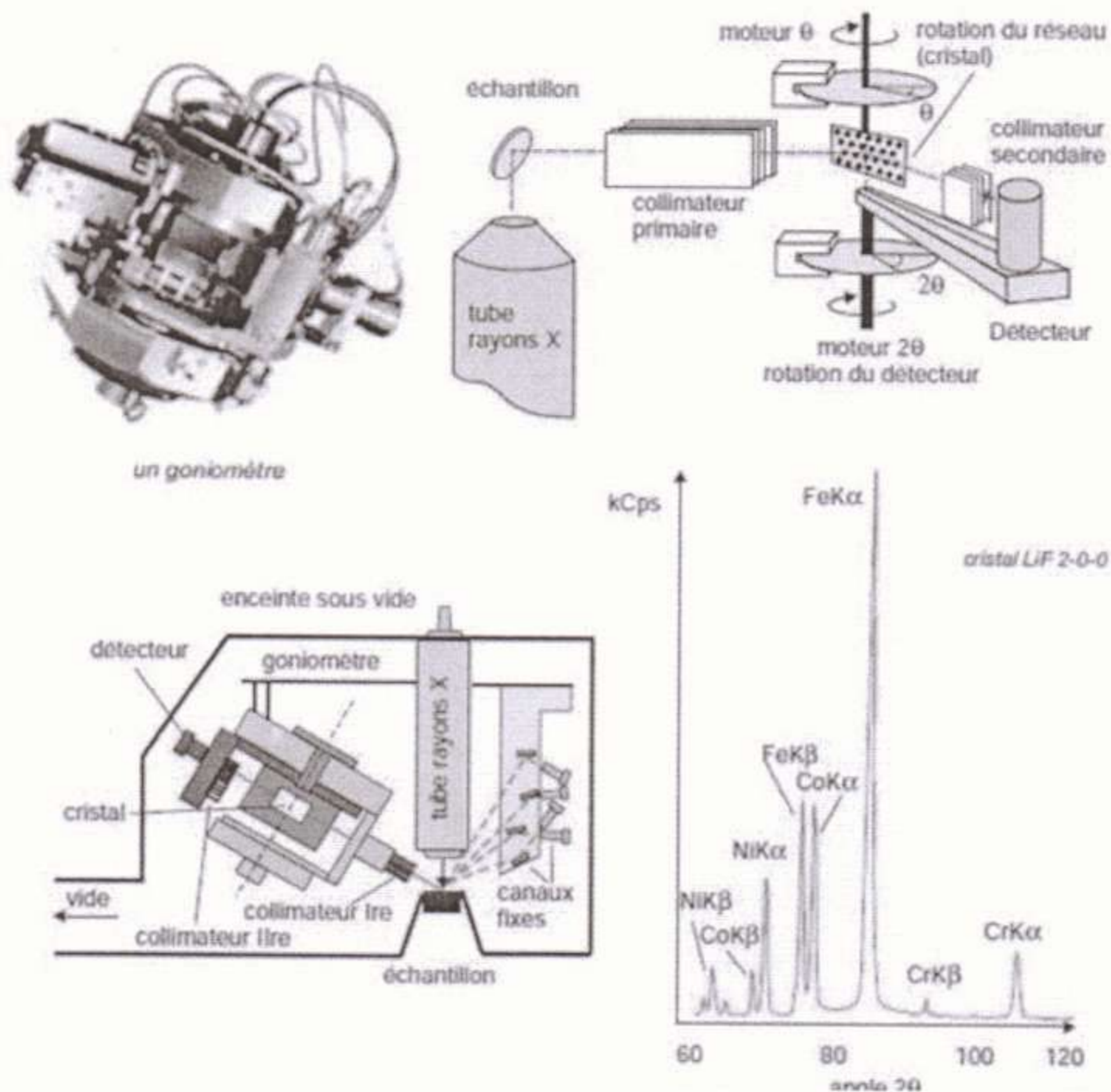
Pour des raisons de construction,  $u$  peut varier en général de 5 à 80°. Une valeur élevée de  $d$  permet d'observer de plus grandes longueurs d'ondes, mais cependant la résolution de l'instrument est liée au pouvoir dispersif  $du/d\lambda$ , que l'on calcule en différentiant l'expression. Celui-ci est inversement proportionnel à  $d$  :

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta}$$

Parmi les spectromètres de ce type on distingue :

► **les *analyseurs séquentiels*** qui comportent un montage goniométrique permettant au détecteur et au cristal d'effectuer des rotations synchronisées  $2u$  et  $u$ , au 1/1 000 de degré d'angle). Ces appareils sont réservés aux dosages des éléments non routiniers.





**Figure 13 :** Deux modèles de spectromètre séquentiels à cristal.

En haut, dessin inspiré de l'appareil SR300 de la société Siemens. Le collimateur primaire canalise le faisceau de rayons X, produits par une source puissante. Le collimateur secondaire sert à éliminer toute la lumière diffractée qui ne serait pas parallèle à la direction  $2\theta$  dans laquelle se trouve le détecteur. Ces pièces sont constituées de feuilletés métalliques parallèles. En bas, dessin inspiré du modèle ARL 9800, réunissant à la fois un montage goniométrique et des canaux fixes formés d'un couple cristal/détecteur pour doser des éléments prédéfinis ; à droite aspect enregistré en fonction de l'angle  $2\theta$ . Les détecteurs sont des compteurs à flux gazeux.

► **les appareils à canaux fixes.** La relation de Bragg montre qu'en choisissant un cristal (donc  $d$ ) et en fixant l'angle de détection (donc la valeur de  $\theta$ ), on isole les radiations de longueur d'onde  $\lambda$  qui satisfont la condition de Bragg. Partant de ce principe on peut installer autour de l'échantillon



plusieurs dizaines d'ensembles cristal-détecteur, chaque couple ( $d,u$ ), permettant d'isoler une longueur d'onde, donc de repérer un élément prédéfini avec une grande sensibilité. Ces appareils permettent alors des analyses simultanées de plusieurs éléments (fig. 12.13).

Les transitions peu énergétiques des éléments jusqu'au phosphore ( $Z = 15$ ), imposent d'opérer sous vide d'air. La résolution (en eV), peut atteindre quelques dixièmes d'électronvolt. Il existe des modèles de ce type qui sont adaptés aux microscopes à balayage.

#### **IV.4. 5.3 Appareils à filtres (monocanal fixe) :**

Il s'agit d'instruments robustes souvent installés sur site pour le contrôle en continu d'une production industrielle.

Pour doser un élément en ligne de fabrication à partir d'une seule transition caractéristique, la méthode consiste à relier la concentration cherchée à la différence entre deux comptages. Le premier est obtenu en interposant un filtre de transmission entre l'échantillon et le détecteur, pour laisser passer la radiation caractéristique de l'élément cherché et le second en interposant un *filtre d'absorption*, pour arrêter cette même radiation. On pourra, par exemple, quantifier le cuivre à partir de sa raie  $K\alpha$ , en utilisant deux filtres l'un de nickel et l'autre de cobalt.

La fluorescence propre des filtres apporte des limitations à cette méthode réservée aux dosages de routine.

#### **IV.4. 6. Préparations des échantillons :**

Il y a lieu de tenir compte de l'absorption des rayons X primaires et de la fluorescence qui est partiellement réabsorbée (le *quenching* optique par les éléments présents).

■ L'absorption de la matrice peut provoquer soit une sous-évaluation du résultat par quenching optique, soit une surévaluation lorsque certaines radiations de fluorescence provoquent une excitation secondaire d'autres éléments présents. Par exemple, la présence de fer avec de l'aluminium provoque



une intensification de la fluorescence de ce dernier parce que la fluorescence du fer excite à son tour celle de l'aluminium.

► Pour les échantillons liquides, il n'y a pas de préparation particulière avant analyse. Un petit volume d'échantillon est placé dans une coupelle dont le fond est constitué d'un film de polypropylène ou de mylar (polyester) très peu absorbant aux rayons X. Ainsi la profondeur d'absorption atteint 1 cm pour les hydrocarbures.

► Pour les échantillons solides, en revanche, surtout si les matrices sont mal connues, une transformation préalable est souhaitable. En effet la fluorescence mesurée pour les matériaux massifs ne concerne qu'une épaisseur de quelques micromètres sous la surface. Cette épaisseur analysée dépend à la fois de la composition du solide et de l'angle d'incidence des rayons X primaires : elle va de quelques angströms (si incidence rasante), à un demi-millimètre. Toute hétérogénéité superficielle se traduit donc par des variations importantes sur le résultat. C'est la raison principale du surfaçage avant analyse.

■ Les deux techniques de préparation des échantillons solides sont la minéralisation et le pastillage. La minéralisation consiste à mélanger un peu de l'échantillon réduit en poudre avec du tétraborate de lithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), et divers additifs. Le verre obtenu par fusion dans un creuset électrique à chauffage par induction, appelé perle, constitue une matrice d'éléments légers, donc transparente aux rayons X. Le pastillage avec une presse hydraulique est une alternative à la fusion. Pour assurer la cohésion de la pastille, on ajoute une cire (polymère organique formé d'éléments légers).

#### **IV.4. 7. Absorption des rayons X-densimétrie X :**

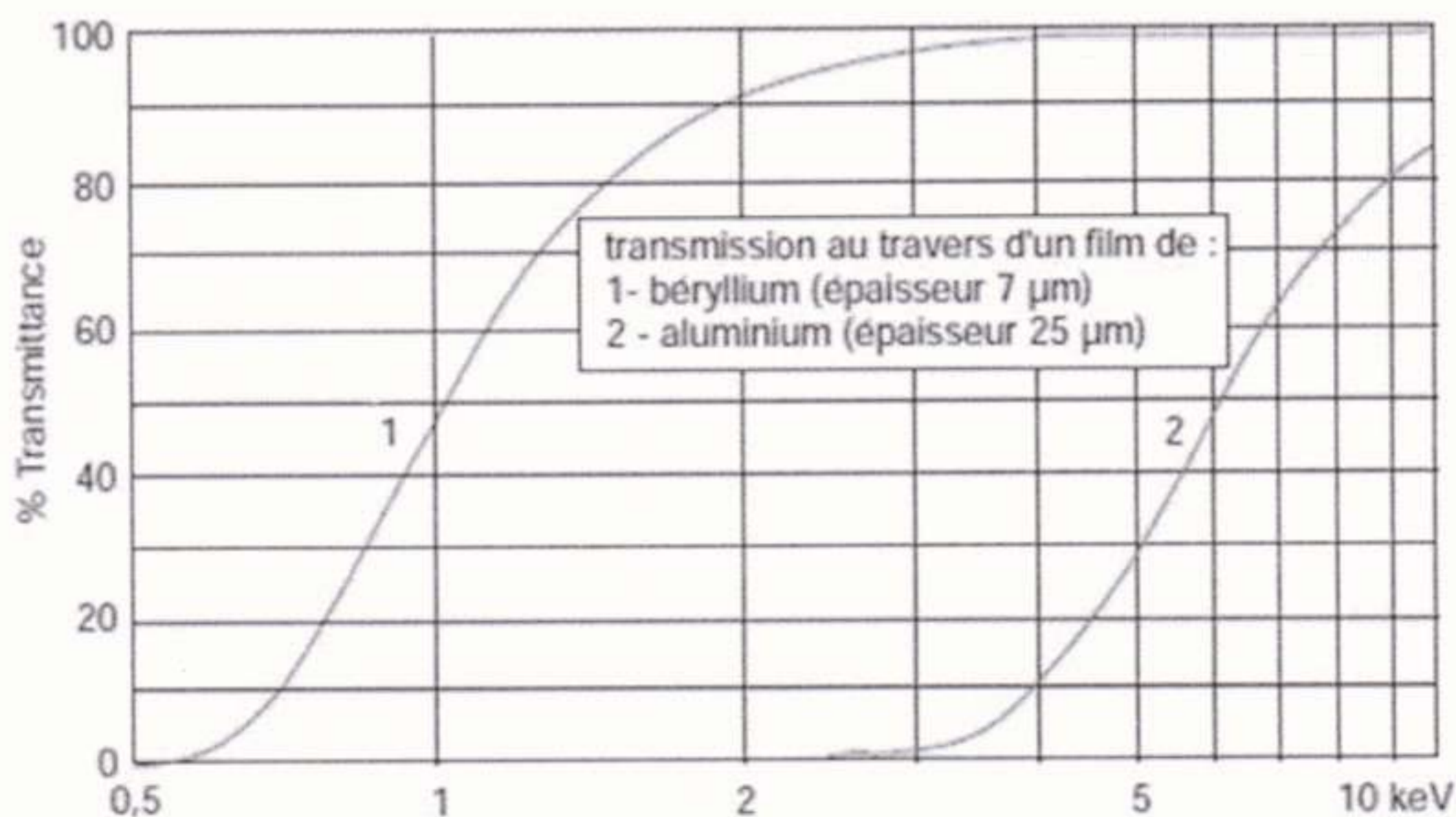
La pénétration des rayons X dans la matière conditionne indirectement l'analyse par fluorescence X. Il est donc utile de rappeler la loi qui régit cette absorption.



L'intensité  $P$  du rayonnement qui émerge après avoir traversé un matériau dont l'épaisseur est  $x$  (cm) et dont le *coefficient d'absorption linéique* est  $m$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour la longueur d'onde considérée, vaut, par rapport à sa valeur initiale  $P_0$  et pour un angle de pénétration de  $90^\circ$  :

$$p = P_0 \exp[-\mu x]$$

Cette expression découle de l'intégration de la forme élémentaire  $dP = -\mu P dx$ , semblable au postulat posé en ce qui concerne la loi de Beer-Lambert. On peut calculer  $\mu$  pour tout matériau dont on connaît  $\rho$ , masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ ) et la composition, à partir d'une table donnant les coefficients d'absorption (ou d'atténuation) *massiques* des éléments qui le compose. On commence par établir le coefficient massique pondéré  $\mu_M$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) du matériau étudié. Ensuite on fait intervenir la densité du matériau, ce qui donne  $m = \mu_M \rho$ .



**Figure 14 :** Densimétrie X.% de transmittance de deux films d'éléments légers.

Le film de  $7 \mu\text{m}$  de béryllium est souvent utilisé comme pour confectionner les fenêtres des détecteurs en énergie. On remarque que pour une radiation de 1 keV. (Na K par ex.) l'atténuation apportée par ce film est encore de 50% montre qu'un film de béryllium, tel ceux servent de fenêtre pour les détecteurs est opaque au rayonnement émis par les éléments les plus légers ( $E < 1 \text{KeV}$  pour  $Z < 10$ ).

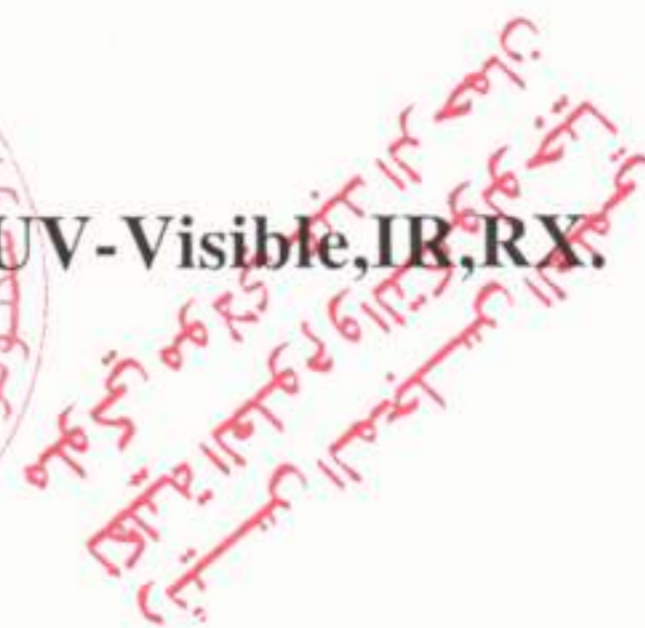


Le coefficient d'absorption linéique d'un matériau décroît lorsque la longueur d'onde diminue. On comprend mieux pourquoi pour améliorer le dosage des éléments légers dans les liquides on opère sous atmosphère d'hélium et sous vide dans le cas des solides.

■ La relation  $p = P_0 \exp[-\mu x]$  permet de calculer qu'un film d'aluminium ménager de 12 mm d'épaisseur ( $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) absorbe 57 % de l'intensité de la transition : TiKa ( $\mu_M = 264 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) mais 1 % seulement pour la transition AgKa ( $\mu_M = 2,54 \text{ cm}^2/\text{g}$ ).



Série n° 4 : Méthodes Physiques d'analyse : UV-Visible, IR, RX.



1/UV

Exercice n°1 :

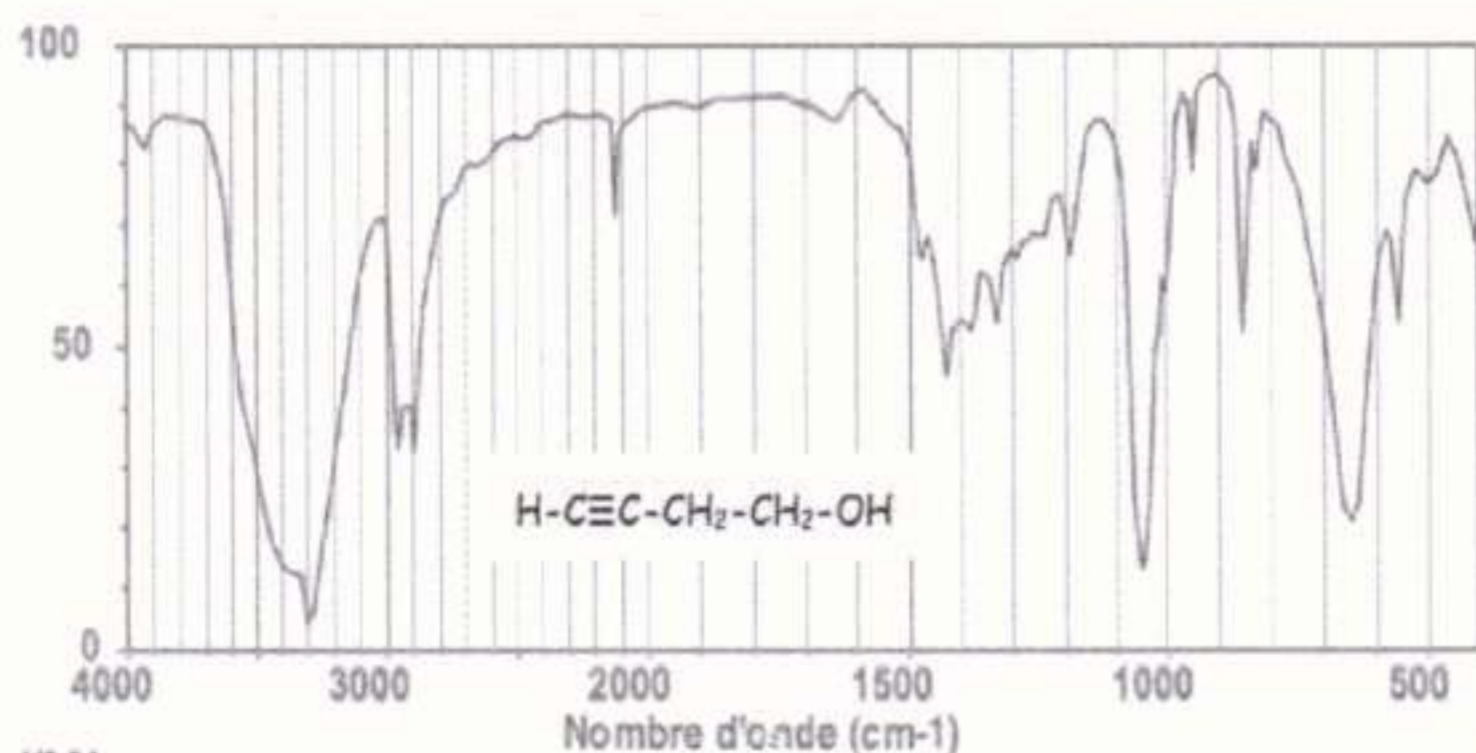
Une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $c=1.28 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ) a une transmittance de 0.5 à 525nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

1) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde ?

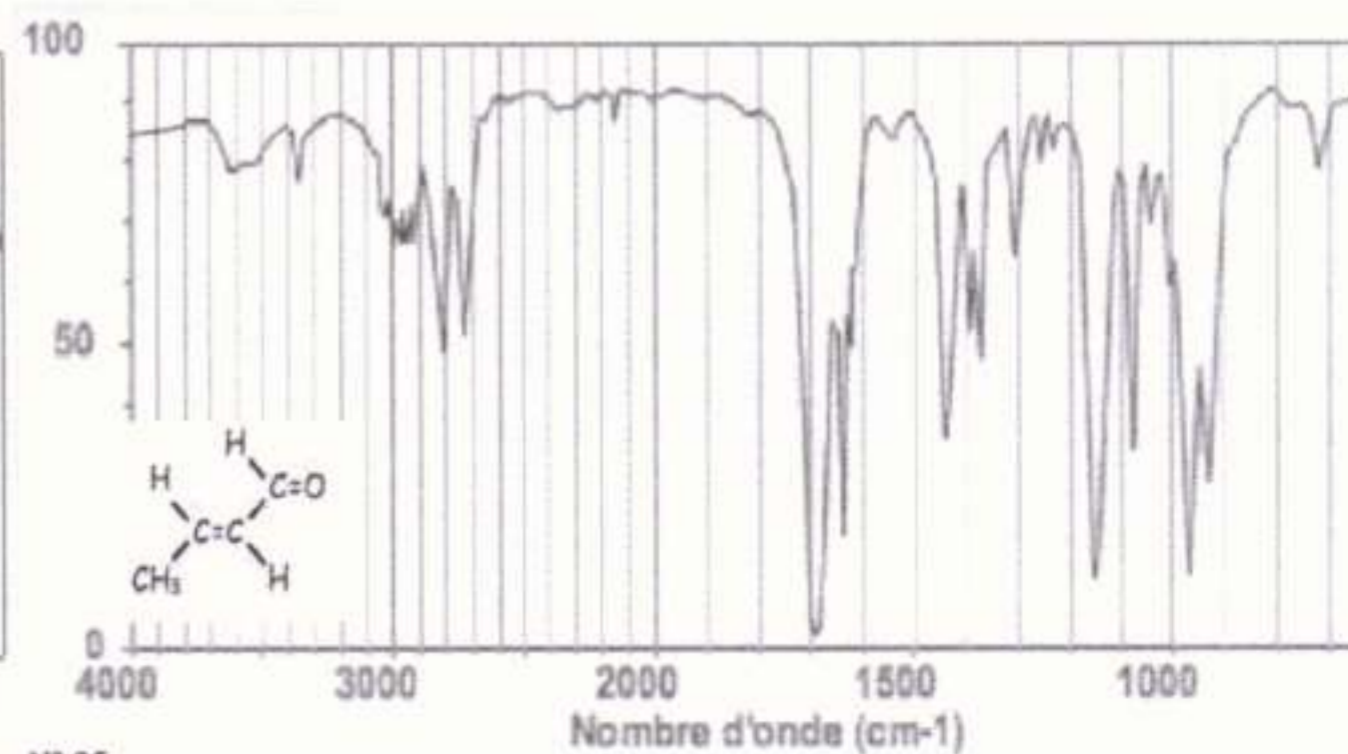
2) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution ?

Exercice n° 2 : IR : Même formule brute mais spectres différents...

Retrouver les bande caractéristiques relatives aux fonction des deux composés ci---dessous, de même formule brute  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ .



N° 01



N° 05



### Exercice n° 3 : RX

Un tube à rayons X dont l'anticathode est en tungstène, sert de source dans un spectromètre de fluorescence X comportant un goniomètre équipé d'un cristal de tartrate d'éthylène diamine. Le plan de réflexion mis en jeu correspond à une distance interarticulaire de  $d=4.404$ .

- a) Calculer l'angle de déviation mesure par rapport à la direction du rayon incident pour recueillir la raie de fluorescence  $L\beta$  du brome ( $\lambda=8.126$ ) émise par un échantillon de bromure de sodium (on considère que l'observation se fait en réflexion du premier ordre).
- b) Sachant que la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  de l'anticathode de tungstène est de  $0.209$ , calculer la tension accélératrice minimum des électrons du tube à rayons X pour faire apparaitre cette raie.

### Solution

#### Exercice n°1

$\varepsilon$  : le coefficient d'absorption

T : transmittance

A : la grandeur d'absorption

C : la concentration

$$A_{réfa} = \varepsilon_a \cdot C_{réfa}$$



L'absorbance est la longueur définie par :  $A = -\log T$

1) Calculer le coefficient d'absorption.

$T = 0.5$  à  $525\text{nm}$  donc  $T = 0.5$

$$A = -\log T = -\log 0.5 = -(-0.3) = 0.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$A = \varepsilon * C \leftrightarrow \varepsilon = A/C = (0.3 / (1.28 * 10^{-4}))$$

$$= 2343.75 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \quad \varepsilon = 2343.75 \text{ L.mol}^{-1}.$$

$\text{cm}^{-1}$  (le coefficient d'absorption).

2) si on double la concentration  $c' = 2c = 2 * 1.28 * 10^{-4}$

$= 2.56 * 10^{-4} \text{ mol/L}$  a) calculer l'absorption du

nouvelle Solution  $A' = \varepsilon * C' = \varepsilon * 2C$

$$2C = 2A = 0.3 * 2 = 0.6 \text{ cm}^{-1}$$

b) calculer transmittance du nouvelle Solution

$$A' = -\log T' \leftrightarrow 2A = -\log T'$$

$$2 * (-\log 0.5) = -\log T'$$

$$-\log(0.5)^2 = -\log T'$$

$$T' = (0.5)^2 = 0.25 \text{ cm} = T^2$$



## Exercice n°2

### Le composé A(droite)

Une bande large de 3200cm<sup>-1</sup> à 3400cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la liaison OH(O-H liée )

Une petite bande de 3000cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la liaison (C≡C).

### Le composé B(gauche).

Une bande longue de 1700cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la liaison (C=O).

Deux petites bandes entre 2700-2800(est caractéristique de la liaison C-H)

## Exercice n°3

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos\theta} \quad \leftrightarrow \quad \cos\theta \quad d\theta = \frac{n}{2d} d\lambda \quad \text{on intègre} \quad \leftrightarrow$$
$$\int_0^\theta \cos\theta \quad d\theta = \int_0^\lambda \frac{n}{2d} d\lambda$$

Donc :

$$\sin\theta = \frac{n}{2d} \times \lambda$$

Le couche L ↔ n=2,

$$\sin\theta = \frac{n}{2d} \times \lambda = \frac{2}{2 \times 4.404} \times 8.126 = 1.845$$

$$\text{DONC : } \theta = 134,62^\circ$$

$$b/ \quad E = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{0.209 \times 10^{-9}} \times 3 \times 10^8 = 9,50239 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Où

Compte tenu de la relation  $E = \frac{h \times c}{\lambda}$  reliant l'énergie E d'un photon a sa longueur d'onde on caractérise le rayonnement émis indifféremment par l'une ou l'autre de ces grandeurs (nm ou Å ou E (eV ou keV). Les deux relations numériques de conversion les plus courantes sont :

$$\lambda_{(nm)} = \frac{1240}{E_{(eV)}} \quad \text{ou} \quad \lambda_{(nm)} = \frac{1,24}{E_{(keV)}} \quad \text{ou} \quad \lambda_A = \frac{1,24}{E_{(KeV)}}$$



$$\lambda \text{ en (nm)} \leftrightarrow \lambda = 0.209 \text{ nm}$$

$$\lambda_{(nm)} = \frac{1240}{E(eV)} \quad \leftrightarrow \quad E(eV) = \frac{1240}{\lambda_{(nm)}} = \frac{1240}{0,209} = 5933 \text{ eV}$$



## Références :

- [1] Sihem Boutmedjed.2020-2019. Chapitre 1,2\_Thermodynamique. Premier Cycle des Etudes SNV Faculté de Sciences Université Annaba
- [2] Henni Mansour Zoubir.2019.2020. Chapitre IV. Gaz parfaits. Premier Cycle des Etudes Science de la matière SM, Université SAAD DAHLEB de Blida
- [3] Maazouzi Abdelhak 2019-2020. Cours et Exercices de Thermodynamique. Département des Sciences de la Matière. Faculté des Sciences Exactes, Université Tahri Mohammed Béchar
- [4] Sihem Abed Rahman.2018-2019. Travaux Dirigés thermodynamiques. Premier Cycle des Etudes St Faculté de Sciences Université Annaba
- [5] Blida Rafika. 2019/2020. Chapitre IV et Serie 4 La cinétique chimique. Département des sciences de la matière, Faculté des sciences, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [6] Chahra Bouchameni ép. Menhane.2018.2019. Chapitre 5 et 6 : La thermodynamique chimique + les équilibres chimiques. Département préclinique, institut des sciences vétérinaire université mentouri 1
- [8] (Polycopiés, sites internet, etc)

## \* Les Livres

- [1] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitère, Valéry Prévost.2008. Livre de Chimie Tout -en -un•psi-psi\* Cours et exercices corrigés, Dunod, Paris, ISBN 978-2-10-053789-1
- [2] Francis Rouessac, Annick Rouessac2004.Analyse Chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes Cours et Exercices corrigés 6 éditions. Dunod, Paris, 2004 ISBN 2 10 048425 7
- [3] Akhmetov.T. S, Konine.B.T.1982. Methode Physique d'analyse. Boumerdes Alger.
- [4] Mehran Mostafavi.2015. Cinétique et dynamique des réactions chimiques I. ISBN : 978-2-7598-1296-7