

Chapitre 1 : Réaction chimique

1- Avancement de réaction

L'avancement d'une réaction et une variable qui permet de calculer les quantités des espèces chimiques au cours d'une transformation chimique.

Soit la réaction générale :



Quantités (mol)

à $t = 0$:	$n_0(1)$	$n_0(2)$	$n_0(i)$	$n_0(j)$
à l'instant t	:	$n_t(1)$	$n_t(2)$	$n_t(i)$	$n_t(j)$

L'avancement de réaction à l'instant t noté ξ (ksi) s'exprime par la formule suivante :

$$\xi = \frac{n_t(1) - n_0(1)}{v_1} = \frac{n_t(2) - n_0(2)}{v_2} = \dots = \frac{n_t(i) - n_0(i)}{v_i} = \dots = \frac{n_t(j) - n_0(j)}{v_j}$$

avec : $v_p > 0$ pour les produits

$v_r < 0$ pour les réactifs.

$\Rightarrow \xi$ peut prendre les valeurs suivantes :

$\xi = 0$ mol à l'instant initial ($t = 0$)

$\xi > 0$ pour une réaction évoluant dans le sens direct

$\xi < 0$ pour une réaction évoluant dans le sens inverse

$\xi = 1$ mol : avancement unité ; la variation du nombre de moles de chaque constituant est égale à la valeur algébrique de son coefficient stœchiométrique.

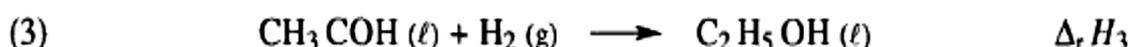
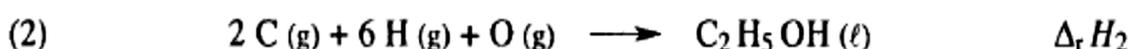
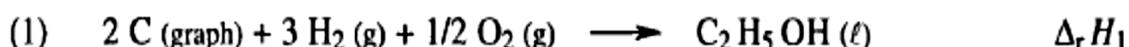
L'état final est caractérisé par l'avancement maximal ξ_{\max} qui correspond à la valeur maximale prise par l'avancement quand l'un au moins des réactifs a totalement disparu (réactif limitant). Pour calculer ξ_{\max} il faut calculer les valeurs d'avancement qui annule les quantités de matière de chacun des réactifs: ξ_{\max} plus faible correspondra à

6- Enthalpie standard de formation d'un composé ΔH_f°

L'enthalpie standard de formation d'un composé c'est la chaleur dégagée ou absorbée lorsqu'une mole de ce composé est formée à partir de ces éléments pris dans leur l'état standard (sous 1 bar, à 298K) pris dans leur état physique le plus stable.

Elément	Br	I	H	S	P	C	Na	N	O
Etat standard	Br ₂	I ₂	H ₂	S ₈	P ₄	C _{graphite}	Na	N ₂	O ₂
Etat physique sous p°	(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)

Chacune des trois réactions suivantes conduit à la formation d'éthanol liquide :



mais seule la réaction (1) satisfait à la définition de l'enthalpie de formation de l'éthanol :

L'enthalpie standard de formation d'un élément (carbone, fer, soufre...) ou d'un corps pur simple (O₂, H₂, ...) à 298 K dans l'état standard est nulle.

7-Enthalpie de changement de phase

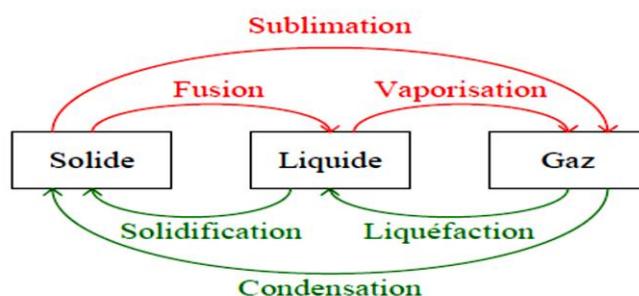
La chaleur latente de changement d'état, notée L, est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'une mole(ou 1g) du corps pur considéré. [L] : cal / g ou cal / kg ou encore cal / mol

La quantité de chaleur échangée à T et P constantes pour une quantité quelconque de matière s'écrit :

$$\Delta H_{chang}^\bullet = Q_{chang} = n_i L_i = m_i L_i$$

avec n_i, nombre de moles du corps A_i, et L_i, chaleur latente du corps A_i

L'état physique des corps pur existe sous trois phases. Les transitions de phase (ou [changements d'état physique](#)) les plus courantes sont :



8-Détermination des enthalpies de réaction

8.1. Méthodes indirectes

L'enthalpie standard de réaction désigne la quantité de chaleur échangée au cours d'une réaction à une pression constante de 1 bar et une température de 298 K. Elle peut être calculée par :

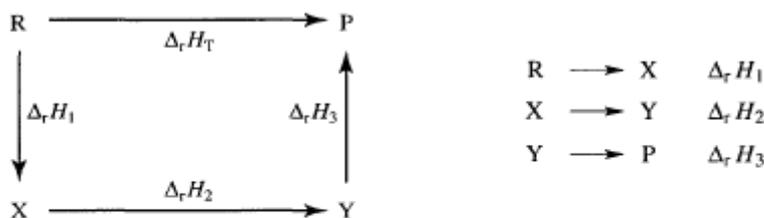
Utilisation des enthalpies standards de formation

L'enthalpie standard de réaction peut être calculée à partir des enthalpies standard de formation. Ceci est donné par la [loi de Hess](#).

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_j \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

Diagramme de Hess

La chaleur d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système chimique. Elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.



D'après la loi de Hess :

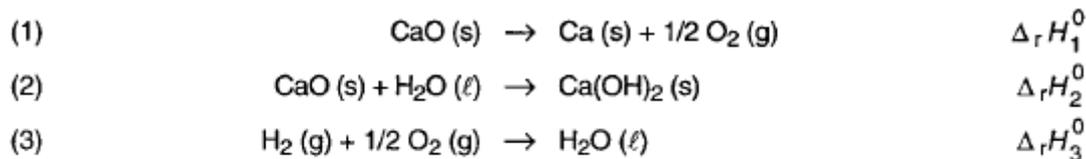
$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

Combinaison de réactions

Cette méthode consiste à combiner algébriquement les équations bilan des réactions dont les enthalpies sont connues, de façon à obtenir l'équation bilan de la réaction recherchée.

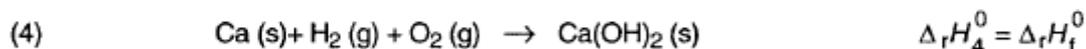
Exercice d'application 3.6

Calculer l'enthalpie standard de formation de Ca(OH)₂ (s), connaissant :



$$\Delta_r H_1^0 = +635,7 \text{ kJ. mol}^{-1}, \quad \Delta_r H_2^0 = -65,2 \text{ kJ. mol}^{-1}, \quad \Delta_r H_3^0 = -285,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La réaction de formation de Ca(OH)₂ (s) est :



Cette réaction peut être obtenue en ajoutant membre à membre : - (1) + (2) + (3), d'où :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_4^0 = \Delta_r H_f^0 [\text{Ca(OH)}_2] &= -\Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0 = -635,7 - 65,2 - 285,6 \\ &\Rightarrow \Delta_r H_f^0 [\text{Ca(OH)}_2] = -986,4 \text{ kJ. mol}^{-1} \end{aligned}$$

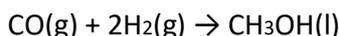
Utilisation des enthalpies standard de combustion

L'enthalpie standard de combustion d'un composé ou d'un corps simple est la variation d'enthalpie $\Delta H_{combustion}^0$ accompagnant la réaction d'oxydation par O_2 jusqu'à la formation de CO_2 (gaz) et de H_2O (liquide) : $Corps + nO_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_{Comb}^0} n_1CO_{2(g)} + n_2H_2O_{(l)}$.

Les enthalpies standard de combustion étant connues, il sera possible de déterminer l'enthalpie d'une réaction chimique quelconque par la relation suivante :

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_c H^\circ(\text{réactifs}) - \sum v_j \Delta_c H^\circ(\text{produits})$$

Exemple:

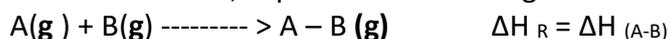


$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(CO, g) + 2 \Delta_c H^\circ(H_2, g) - \Delta_c H^\circ(CH_3OH, l)$$

Utilisation des énergies de liaison

1) L'enthalpie de formation de liaison

C'est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes A et B à l'état gazeux, pour obtenir aussi, le produit AB à l'état gazeux:

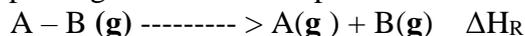


$\Delta H_{(A-B)}$ est la chaleur de formation de la liaison A-B. Puisque c'est une chaleur libérée elle est toujours négative.

2) Enthalpie de dissociation ou Energie de liaison.

C'est la variation de l'enthalpie de la réaction qui met en jeu la dissociation d'une liaison covalente.

Il faut fournir de l'énergie au système pour effectuer cette dissociation. L'enthalpie de la réaction de dissociation en phase gazeuse est donc positive.



$$\Delta H_R = E_{l(A-B)} = -\Delta H_{(A-B)} = D_{A-B}$$

Remarques :

- Dans certains ouvrages, l'énergie de liaison est définie comme l'énergie libérée (donc négative) lors de la formation de la liaison chimique entre A et B. Mais comme les tables thermodynamiques donnent toujours une valeur absolue de cette énergie, il est préférable de définir cette énergie dans le sens de la dissociation pour éviter toute ambiguïté.
- Attention de ne pas confondre cette enthalpie de dissociation avec l'enthalpie standard de formation !

L'enthalpie d'une réaction chimique est la différence entre la somme des énergies de liaison des réactifs et la somme des énergies de liaison des produits.

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i E_l(\text{réactifs}) - \sum v_j E_l(\text{produits})$$

Les produits et les réactifs étant tous à l'état gazeux.

Exp :



$$\Delta_r H_{298}^\circ = \frac{1}{2} E_{\text{H-H}} + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} - E_{\text{H-Cl}} - \Delta_f H_{\text{H-H}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta_f H_{\text{Cl-Cl}}^\circ + \Delta_f H_{\text{H-Cl}}^\circ$$

B/ Remarques

Les énergies de liaison ne sont que des valeurs moyennes, donc approchées.

Les variations d'enthalpie de réaction calculées par cette méthode sont moins précises que celles calculées avec les variations d'enthalpie de formation ΔH^* . Quand le choix est possible, il vaut mieux utiliser les ΔH^* .

8.2. Méthode directe

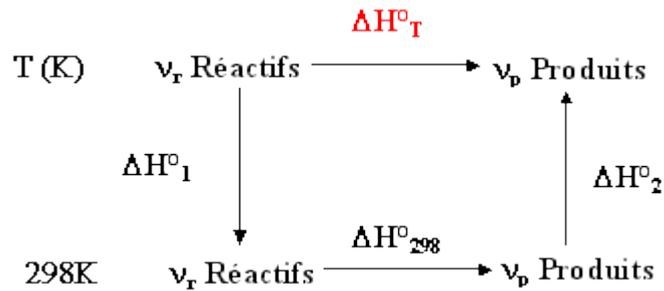
Les chaleurs de réactions sont souvent déterminées expérimentalement par des mesures calorimétriques à P constante ou à V constant (à V = cte on a une bombe calorimétrique)

La mesure de la variation de température de l'ensemble calorimètre -réactifs permet de calculer la chaleur de la réaction. La calorimétrie s'applique aux réaction totale et rapide. Par exemple on porte un échantillon solide de masse m_1 à la température T_1 dans une étuve. L'échantillon de capacité thermique massique c_{ech} et plongé ensuite dans un calorimètre contenant une masse m d'eau de capacité thermique c_{eau} . L'ensemble calorimètre et masse m d'eau est initialement à T_i . Le calorimètre se comporte thermiquement comme une masse d'eau notée μ (en kg) et appelé valeur en eau du calorimètre (c.a.d la masse d'eau μ qui serait équivalente d'un point de vue calorimétrique au calorimètre).

9 - Effet de la température sur les enthalpies de réaction

Les variations d'enthalpies sont en général données à 298K et on peut avoir besoin d'en connaître la valeur à une autre température T.

Diagramme de Hess :



La variation d'enthalpie à T est :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

Avec $\Delta H_1^\circ = \int_T^{298} \sum_r \nu_r C_{p(\text{réactifs})} dT = \sum_r \nu_r C_{p(\text{réactifs})} (298 - T)$

Et $\Delta H_2^\circ = \int_{298}^T \sum_p \nu_p C_{p(\text{produit})} dT = \sum_p \nu_p C_{p(\text{produit})} (T - 298)$

Donc $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \left[\sum_p \nu_p C_{p(\text{produits})} - \sum_r \nu_r C_{p(\text{réactifs})} \right] (T - 298)$

Lorsque l'intervalle $[T_1 ; T_2]$ est petit, la variation de C_p (ou C_v) avec la température n'est pas significative. Par conséquent C_p (ou C_v) est considérée comme constante :

Ce résultat est généralisé sous la forme de la **Loi de Kirchhoff**

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad \text{variation de l'enthalpie avec T}$$

avec $\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_p(\text{produits}) - \sum_j \nu_j C_p(\text{réactifs})$

On retrouve les relations analogues pour les chaleurs de réactions à volume constant Q_v ou ΔU° , on utilise dans ce cas les capacités calorifiques molaires à volume constant C_v .

Cas particulier

Lorsque dans l'intervalle $[T_1 ; T_2]$ un des constituants du système subit un changement d'état physique, il faut introduire dans le calcul la chaleur latente L_i correspondante.

$$\text{En généralisant, il vient : } \Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT + \sum_i \nu_i L_i \quad (3.27)$$

avec ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique du (des) constituant (s) changeant d'état physique.

On fera bien attention en utilisant cette formule à tenir compte des changements des valeurs des capacités calorifiques lorsque les constituants changent de phase.

10-Entropie de réaction chimique

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique dans les conditions standards ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298\text{K}$) mise en jeu.

A partir des entropies absolues des réactifs et produits:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i S_{298}^{\circ}(\text{produits}) - \sum_i \nu_i S_{298}^{\circ}(\text{réactifs})$$

Avec S° : l'entropie standard (à $P=1 \text{ ATM}$)

Si $\Delta S > 0$ la réaction provoque une augmentation d'entropie dans le système. **Le désordre augmente dans le système.**

Si $\Delta S < 0$ la réaction provoque une diminution d'entropie dans le système. **Le désordre diminue dans le système.**

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

$$\Delta S_{R(T)}^{\circ} = \Delta S_{R(298)}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Avec :

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs})$$

Lorsqu'un constituant i passe d'un état physique 1 à un état physique 2, il faut en tenir compte :

$$\Delta_i S_{373}^{\circ} = \Delta_i S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_i C_p^{\circ}}{T} dT + \frac{\nu_i L_i}{T_{ce}}$$

avec : L_i , chaleur latente de changement d'état physique du constituant i
 T_{ce} , température de changement d'état du constituant i

Enoncé:

L'entropie des corps purs sous forme de cristaux parfaits est nulle à Zéro degré Kelvin.

Attention:

Même les corps simples ont une entropie S° non nulle (à $T > 0$ K).

$$S^\circ_{298}(\text{Al}, \text{s}) = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{g}) = 205,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

IV-2- Prédiction du signe de $\Delta_r S^\circ_T$

On peut prévoir d'une façon qualitative le signe de l'entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux.

Exemple :



11- Enthalpie libre standard de réaction

Peut être calculée à partir des deux expressions :

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \Delta_r S^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum v_i \Delta_f G^\circ_T (\text{produits } i) - \sum v_j \Delta_f G^\circ_T (\text{réactifs } j)$$

$\Delta_f G^\circ_T$: C'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T \Delta_f S^\circ_T$$

$\Delta_f G^\circ_T$ d'un corps pur dans son état standard de référence est nulle à toute température.

I-2-Critères d'évolution d'un système chimique (à $P=Cte$ et $T=Cte$)

Si $\Delta_r G > 0$: Réaction thermodynamiquement défavorisée (n'est pas possible) Réaction non spontanée.

Si $\Delta_r G < 0$: Réaction thermodynamiquement favorisée (possible) Réaction spontanée

Si $\Delta_r G = 0$: Système à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

12- Energie libre standard de réaction

On définit une autre fonction thermodynamique F appelée énergie libre pour une réaction chimique réalisée à température et à volume constants par :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad \text{à } (V, T) \text{ constants}$$

- Si $\Delta_r F < 0$: Réaction spontanée.
- Si $\Delta_r F > 0$: Réaction impossible.
- Si $\Delta_r F = 0$: Réaction à l'état d'équilibre.