

## Sommaire

### Chapitre. I

<b>I-La thermodynamique : concepts de base et définitions.....</b>	<b>P4</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>P5</b>
<b>I.1Définition d'un système.....</b>	<b>P5</b>
<b>I.2.Description d'un système : variables d'état.....</b>	<b>P7</b>
<b>I.3.Variables intensives et extensives.....</b>	<b>P10</b>
<b>I.4.Notions d'actions.....</b>	<b>P12</b>
<b>I.5.Inventaire des forces.....</b>	<b>P12</b>
<b>I.6.Transformation.....</b>	<b>P12</b>
<b>I.7.Échanges d'énergie.....</b>	<b>P14</b>
<b>I.8.Échanges de chaleur.....</b>	<b>P16</b>

### Chapitre. II

<b>II-Premier principe de la thermodynamique et Second principe de la thermodynamique</b>	
<b>Fonctions thermodynamiques.</b>	
<b>II.1.Fondamental.....</b>	<b>P21</b>
<b>II.2Signification de l'énergie interne.....</b>	<b>P21</b>
<b>II.3.Transformation à volume constant.....</b>	<b>P24</b>
<b>II.4.Transformation à pression constante.....</b>	<b>P24</b>
<b>II.5.Définition d'énergie interne .....</b>	<b>P25</b>
<b>II.6. Capacités calorifiques.....</b>	<b>P25</b>
<b>II.7.Second principe de la thermodynamique.....</b>	<b>P26</b>
<b>II.8.Équilibre thermodynamique.....</b>	<b>P28</b>
<b>II.9.Conditions d'équilibre.....</b>	<b>P29</b>
<b>II.10.Réversibilité.....</b>	<b>P30</b>
<b>II.11.Sources d'irréversibilité.....</b>	<b>P31</b>
<b>II.12..Énoncé du second principe.....</b>	<b>P32</b>

II.13.	Conclusion.....	P33
II.14.	Fonctions thermodynamiques.....	P34
II.15.	Expression de l'équilibre d'un système.....	P34
II.16.	Énergie libre.....	P35
II.17.	Enthalpie libre.....	P37
II.18.	Systèmes à composition variable : potentiel chimique.....	P37
II.19.	Relations utiles.....	P38
II.20.	Relation de Gibbs-Duhem.....	P38
II.21.	Relation de Helmholtz.....	P38
<b>Chapitre. III</b>		
III-	Corps purs et changements de phases.....	P40
III.1.	Définition d'un corps pur .....	P40
III.2.	Changements de phase.....	P40
III.3.	Courbe d'équilibre d'un corps pur .....	P41
III.4.	Varience.....	P42
III.5.	Changement de phases liquide-vapeur et diagramme de Clapeyron.....	P42
<b>Chapitre. IV</b>		
IV-	Diagramme binaire .....	P45
IV.1.	Définitions utiles .....	P45
IV.2.	Solutions solides .....	P46
IV.3.	Diagrammes d'équilibre binaires .....	P47
IV.3.1.	Solidification .....	P47
IV.3.2.	Construction d'un diagramme d'équilibre.....	P49
IV.3.3.	Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide .....	P50
IV.3.3.1.	Mise en évidence.....	P50
IV.3.3.2.	Etude d'un exemple .....	P51
IV.3.3.3.	Règles de miscibilité à l'état solide .....	P53

<b>IV.3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide.....</b>	<b>P53</b>
<b>IV. 3.4.1. Mise en évidence .....</b>	<b>P53</b>
<b>IV.3.4.2. Transformation eutectique.....</b>	<b>P54</b>
<b>IV. 3.4.3. Etude de l'exemple Pb-Sn .....</b>	<b>P55</b>
<b>Chapitre. V</b>	
<b>V-les propriétés des solutions liquides.....</b>	<b>P59</b>
<b>V.1. La loi de RAOULT .....</b>	<b>P59</b>
<b>V.2. Écarts à la loi de RAOULT.....</b>	<b>P60</b>
<b>V.3. Relation composition de la phase liquide – composition de la phase vapeur....</b>	<b>P63</b>
<b>V.4. La distillation d'une solution.....</b>	<b>P64</b>
<b>Chapitre. VI</b>	
<b>VI.-Cinétique Chimique .....</b>	<b>P66</b>
<b>VI.1 : Un aperçu de la cinétique chimique.....</b>	<b>P66</b>
<b>VI.2 : La signification de la vitesse de réaction.....</b>	<b>P66</b>
<b>VI.3 : La mesure des vitesses de réaction.....</b>	<b>P71</b>
<b>VI.4 : La loi de vitesse d'une réaction chimique.....</b>	<b>P72</b>
<b>VI.5 : Les réactions d'ordre 1.....</b>	<b>P74</b>
<b>VI.6 : Les réactions d'ordre zéro et d'ordre deux.....</b>	<b>P75</b>
<b>VI.7 : Les théories de la cinétique chimique.....</b>	<b>P79</b>
<b>VI.8 : L'influence de la température sur les vitesses de réaction.....</b>	<b>P79</b>
<b>VI.9 : Les mécanismes réactionnels.....</b>	<b>P82</b>
<b>VI.10 : La catalyse.....</b>	<b>P84</b>
<b>EXERCICES .....</b>	<b>P86</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>P92</b>

## Chapitre I

### La thermodynamique : concepts de base et définitions

#### I.Introduction

On peut dater les premiers développements de la thermodynamique des travaux de Carnot (1824) sur les machines thermiques, qui ont conduit par la suite aux énoncés des deux principes fondamentaux. La thermodynamique est donc dès le début l'expression de la confluence entre deux disciplines jusque là disjointes, à savoir la thermique et la mécanique.

Depuis, les applications de la thermodynamique se sont multipliées, de la mécanique à la chimie et à la biologie, en passant par l'électromagnétisme. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une nouvelle science, mais bien plus d'un formalisme unificateur qui traite des transformations de l'énergie, sous toutes ses formes. L'histoire atteste d'ailleurs de cette position transversale : c'est ainsi que le premier principe de la thermodynamique fut énoncé presque simultanément par trois scientifiques, vers 1840 :

- Von Mayer, un médecin qui se fondait sur des observations physiologiques pour justifier de l'équivalence entre travail, chaleur et énergie chimique ;
- Joule, qui montra les équivalences entre énergie électrique et travail mécanique ;
- Carnot, qui avait exploré la transformation de chaleur en travail.

Le second principe de la thermodynamique, que Carnot énonça paradoxalement avant le premier (à une époque où la nature exacte de la chaleur n'était pas encore comprise) traite de l'évolution des systèmes, en introduit la notion essentielle d'entropie. Sa lecture dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles en fait l'un des outils essentiels de la compréhension de l'évolution de l'univers et de la nature du temps : il est devenu l'une des bases de la réflexion philosophique moderne.

La conjonction des deux principes permet de définir de façon très rigoureuse des conditions d'équilibre d'un système, c'est à dire l'état vers lequel il évoluera en fonction des conditions extérieures qui lui sont imposées. La thermodynamique de l'équilibre est une discipline essentielle pour l'ingénieur, et a des applications dans tous les domaines industriels : toute installation industrielle produit ou consomme de l'énergie, et est le siège de phénomènes physico-chimiques qui évoluent vers un état d'équilibre qui peut être prédit par la thermodynamique.

Dans ce cours, nous ne traiterons que de la "**thermodynamique de l'équilibre**", que nous appliquerons plus particulièrement aux systèmes mécaniques et chimiques au sens large.

## I.1 Définition d'un système

- Notion de système
- Exercice : Système fermé ou ouvert ?

### Notion de système

#### Définition: Système

Tous les concepts de la thermodynamique s'appliquent à des systèmes matériels. Un système est un ensemble d'objets, défini par une enveloppe géométrique macroscopique (déformable ou non).

On peut donc toujours distinguer ce qui à l'intérieur du système de ce qui est à l'extérieur.

#### Exemple:

- votre table, l'ordinateur qui est dessus, sont des systèmes ;
- l'air présent dans la pièce où vous travaillez est un système ;
- les molécules d'azote qui font partie de l'air qui vous entoure ne forment pas un système : il n'existe pas de frontière macroscopique (visible à l'œil nu) qui les délimite.

#### Définition: Système fermé ou ouvert

Un système est dit **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système est **ouvert** s'il échange de la matière avec l'extérieur.

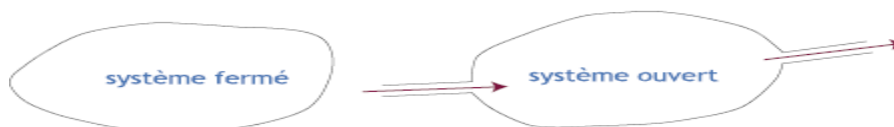


Figure 1. Système fermé - système ouvert.

## Question

Indiquez si les systèmes suivants sont fermés ou ouverts :

1. vous (oui, vous, là, en face du cours)
2. la pièce dans laquelle vous vous trouvez (vous inclus)
3. une voiture à l'arrêt : distinguer selon que les portières sont ouvertes ou fermées
4. une voiture qui roule
5. le circuit primaire d'une centrale nucléaire
6. la Terre, l'Univers

## Remarque :

- à ne pas confondre échanges de matière et échanges d'énergie !

## Solution

1. **vous** : définissons le système comme tout de qui est à l'intérieur de votre enveloppe corporelle (votre peau) : du moment que vous respirez, que vous transpirez (j'en soupçonne même certains de manger ou boire en lisant ces lignes) il y a échange de matière avec l'extérieur, et vous êtes donc un système ouvert.
2. **la pièce où vous êtes** : si le système est constitué de tout ce qui se trouve à l'intérieur des murs de la pièce (y compris l'air), il ne peut s'agir d'un système fermé que si la pièce est parfaitement hermétique ; comme vous êtes dans la pièce, il faut aussi vous inclure dans le système pour que votre respiration ne soit pas un échange de matière avec l'extérieur. Si on considère le système constitué du seul mobilier, ce système est fermé.
3. **une voiture à l'arrêt** : excluons du système l'air qui se trouve dans la voiture, et considérons donc comme système la carrosserie métallique et les liquides qu'elle contient. Que les portières soient ouvertes ou fermées, c'est bien un système fermé. Il est néanmoins plus prudent de fermer les portières, vous risquez sinon de vous faire faucher votre autoradio, auquel cas le système deviendrait ouvert !
4. **une voiture qui roule** : si nous gardons la même définition du système que précédemment, nous constatons que pendant que la voiture roule, le niveau d'essence diminue, de l'air est aspiré par le filtre à air, et que des gaz d'échappement sortent à l'arrière. On a bien un système ouvert.
5. **le circuit primaire d'une centrale** : en dehors des périodes d'entretien, on espère qu'il n'y a pas de fuite de matière, et c'est donc bien un système fermé.
6. **la Terre** : reçoit beaucoup d'énergie du soleil, mais échange peu de matière (arrivées de météorites, départ de satellites) : on la considère le plus souvent comme un système

fermé. L'Univers est par nature un système fermé, puisque par définition il n'y a pas de système matériel extérieur à l'univers.

## I.2. Description d'un système : variables d'état

- Variables d'état
- la température et la pression
- Variables intensives et extensives
- Fonctions d'état

### Variables d'état

#### Définition: variables d'état

Pour décrire un système, on réalise un certain nombre de mesures, qui se traduisent par des valeurs numériques caractéristiques : on parle de variables d'état.

La notion de variable d'état doit être précisément délimitée :

- une variable d'état caractérise un **état**, non une évolution entre deux états : toute grandeur assimilable à une vitesse (une dérivée par rapport au temps) n'est pas une variable d'état : en fait elle décrit non pas un état, mais le passage d'un état à un autre (transformation) ;
- les variables d'état caractérisent le système lui-même : les mesures des interactions d'un système avec l'extérieur ne sont pas des variables d'état.

Une variable d'état peut être locale (définie en chaque point du système) ou globale (définie pour l'ensemble du système).

#### Exemple:

- les positions des points des systèmes sont des variables d'état
- la vitesse de déplacement du centre de masse d'un système, une vitesse de rotation ne sont pas des variables d'état
- la masse est une variable d'état (elle décrit la quantité de matière contenue dans le système), mais le poids (action de la Terre sur le système) n'est pas une variable d'état
- le volume est une variable d'état

Pour décrire convenablement les systèmes et leur transformations, il appartient à l'ingénieur de définir un ensemble de variables d'état le plus réduit possible, mais pertinent :

- Il faut en particulier que les variables d'état soient **indépendantes**. Les propriétés dont les valeurs découlent des variables d'état choisies sont des **fonctions d'état** (si par exemple, on choisit la masse  $M$  et le volume  $V$  d'un système comme variables d'état, sa densité  $\rho = M/V$  devient une fonction d'état) ;

- il faut que les transformations que l'on va étudier puissent être décrites par les variables d'état choisies. Si par exemple on s'intéresse aux transformations d'un système fermé déformable, la masse de ce système n'a pas besoin d'être prise en compte dans les **variables** d'état (puisque'elle est constante), alors que son volume devra figurer parmi les variables d'état.

### Deux variables d'état très courantes en thermodynamique : la température et la pression

#### Température

La notion de température est très liée à notre perception : des objets nous paraissent "chauds" ou "froids" au toucher, mais cette sensation est extrêmement subjective. Depuis longtemps, l'homme a appris à construire des thermomètres, qui permettent de donner une indication de la température. L'interprétation physique de la notion de température est par contre longtemps restée mystérieuse...

En fait, un système, même macroscopiquement au repos, est constitué de particules (atomes, molécules, ions) qui sont perpétuellement en mouvement (il s'agit soit de mouvements désordonnés dans le cas des fluides, soit d'oscillations autour d'une position d'équilibre dans le cas d'un réseau cristallin).

#### Fondamental:

Nous admettons que la température est une mesure macroscopique du degré d'agitation microscopique des particules du système : plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique des particules est intense.

Même si la température est donc une mesure d'une vitesse, il ne s'agit que d'une vitesse microscopique de particules élémentaires, non d'une vitesse macroscopique au sens de la mécanique classique. La température est donc une variable d'état.

Pour mesurer des températures, les thermomètres les plus courants mettent à profit la dilatation d'un fluide, ou des effets électriques (variation de la résistivité électrique avec la température, thermocouples).

Les températures peuvent être **repérées** sur l'échelle Celsius (en °C) : le 0 de l'échelle correspond à la glace fondante, le 100 à l'eau bouillante (à la pression atmosphérique normale). Elles peuvent surtout être **mesurées** en Kelvin (K), la température en K étant égale à la température en °C à laquelle on rajoute 273,15 K.

La température en K est toujours positive : 0 K est la température la plus basse que l'on puisse concevoir. L'unité SI de température est le Kelvin, et si l'utilisation de l'échelle Celsius est encore tolérée, les échelles exotiques comme le degré Fahrenheit ou le Rankine sont à proscrire !

#### Pression

Une pression est définie comme une force par unité de surface, son unité SI est le Pa. En tout point d'un fluide, on peut mesurer une pression qui est égale à la force exercée par le fluide sur un élément de surface immergé dans le fluide. Les lois de l'hydrostatique



indiquent que cette force est indépendante de l'orientation de l'élément de surface, mais dépend de la position de mesure (en particulier de la profondeur).

La pression exercée par un fluide sur un élément de mesure immergé est due au poids de la colonne de liquide se trouvant au dessus de l'élément de mesure. La pression hydrostatique à une profondeur  $h$  est donc :

$$P = \rho gh$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

Cette relation est aussi mise à profit pour mesurer les pressions au moyen de manomètres à colonne de liquide, on utilise en particulier le mm Hg (mm de mercure) ou le mètre de colonne d'eau.

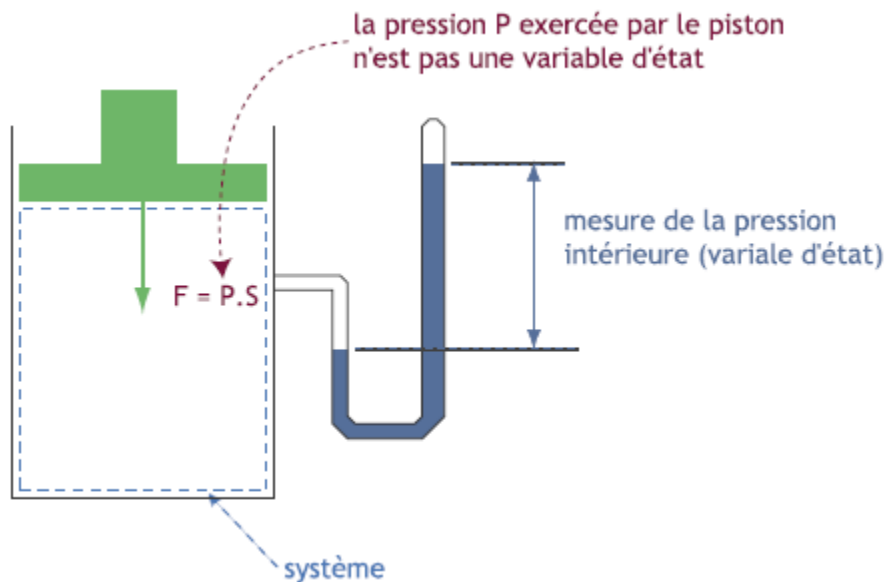


Figure 2. Principe de la mesure de pressions au moyen de manomètres à colonne de liquide.

La notion de pression recouvre donc deux notions différentes :

- la pression exercée par l'extérieur sur une paroi du système est une **action extérieure** : ce n'est pas une variable d'état, dans la mesure où les variables d'état doivent décrire le système lui-même, pas l'interaction de l'environnement avec le système ;
- la pression à l'intérieur d'un système (en général d'un fluide) : il suffit de relier le système (ou un point du système) à un capteur pour y mesurer la pression, il s'agit donc bien d'une variable d'état.

La pression se mesure en Pa ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ). Les autres unités courantes sont le bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), l'atmosphère ( $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ), le mm de colonne

d'eau (1 mm colonne d'eau = 9,8 Pa) et le mm de mercure (760 mm Hg = 1 atm).

### I.3. Variables intensives et extensives

#### Définition:

Considérons deux systèmes rigoureusement identiques, et réunissons-les pour en faire un seul.

- certaines variables vont doubler par rapport à chacun des deux systèmes initiaux (masse, volume, nombre de moles) : on dit qu'il s'agit de variables **extensives** ;
- d'autres variables vont garder la même valeur (pression, température, densité, concentrations) : on dit qu'il s'agit de variables **intensives**.

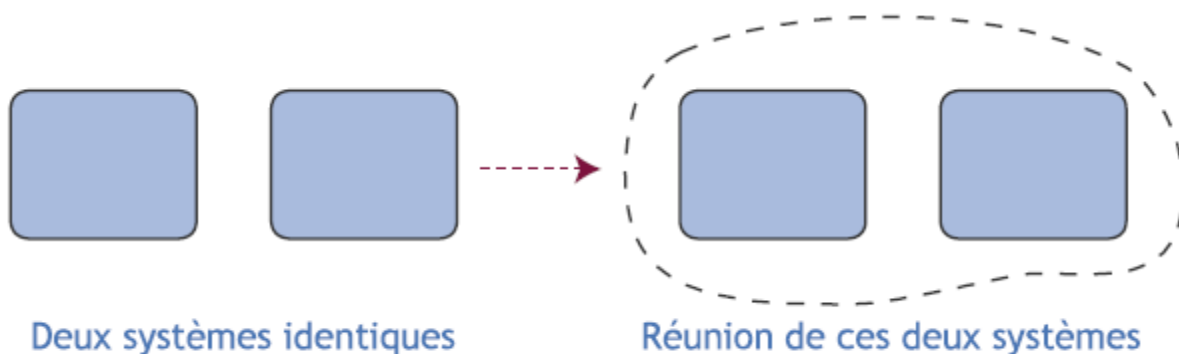


figure.3. Réunion de deux systèmes identiques./

■

#### Fonctions d'état

##### Définition: fonctions d'état

Soit un système décrit par un ensemble de variables d'état  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ .

On appelle fonction d'état toute fonction des seules variables d'état  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ .

##### Exemple:

Un système est décrit par les variables d'état  $M$  et  $V$  (masse et volume). Nous pouvons définir la fonction d'état masse volumique, que nous notons  $\rho$ , par :

$$\rho = M/V$$

**Remarque:**

On évitera de définir des fonctions d'état du genre  $M + V$  : additionner des grandeurs de nature différente est une manipulation très risquée...

**Actions extérieures et intérieures**

- Notions d'actions
- Exercice : Inventaire des forces

si sous l'effet de cette pression considérable (près de  $1 \text{ kg-force/cm}^2$ ) vous n'implosez pas, c'est que votre organisme exerce une pression identique mais opposée sur votre peau (de l'intérieur vers l'extérieur) ; cette pression est bien sûr une action interne

- le frottement de l'air : force opposée au mouvement, d'autant plus importante que l'on avance vite. À la différence de la pression, cette force n'existe que s'il y a mouvement.
- il y a bien sûr quantité de forces internes à chaque organisme (les muscles sur les os, frottements des articulations...) que nous ne détaillons pas.
- la force de gravitation universelle qui s'exerce entre le maître et le chien (et qui est très très faible) est une force intérieure
- la pression atmosphérique qui s'exerce sur les peaux du maître et du chien est une action extérieure (qui devient une force extérieure si on la multiplie par la surface de peau...)
- le poids du chien, de la laisse, du maître, sont des forces extérieures exercées sur chacune de ces composantes du système par la Terre
- la réaction du chemin (exercée sur les semelles du maître et les pattes du chien) sont des forces extérieures
- la tension de la laisse est une force intérieure

**Question**

Faites l'inventaire des forces appliquées, en cours de promenade, au système {maître + chien} et indiquez si ces forces sont extérieures ou intérieures au système.

**Remarque :** Pour faire l'inventaire des forces, rappelez-vous qu'une force est toujours exercée par un élément sur un autre.

#### I.4. Notions d'actions

Un système est la plupart du temps le siège de forces ou soumis à des forces. Il est essentiel en thermodynamique de toujours identifier une force comme une action exercée par un élément sur un autre.

On distingue donc deux types d'actions exercées sur le système :

- les forces extérieures : exercées sur un élément du système par un élément extérieur au système ;
- les forces intérieures : exercées par un élément intérieur au système sur un autre élément intérieur au système.

Il existe aussi, bien sûr, les actions exercées par le système sur l'extérieur (qui sont opposées aux actions extérieures, en vertu du principe de l'action et de la réaction).

Pour englober sous un même qualificatif des forces (exprimées en N) et des pressions (exprimées en Pa), on utilise le terme d'**actions** (intérieures ou extérieures).

#### I.5. Inventaire des forces

Vous sortez promener votre chien, et, respectueux de la loi, vous le tenez en laisse.

### SOLUTION

#### I.6. Transformation

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état à un autre. Lors d'une transformation, le système suit une trajectoire dans l'espace des variables d'état : la connaissance de la trajectoire et de la vitesse à laquelle elle est décrite définissent la transformation.

Une transformation élémentaire est une transformation infinitésimale (l'état final est infiniment proche de l'état initial).

On parle de **transformation virtuelle** lorsqu'on ne considère que la succession des états, sans prendre en compte la vitesse à laquelle la trajectoire est parcourue : une transformation virtuelle est décrite pas la seule trajectoire dans l'espace des variables d'état.

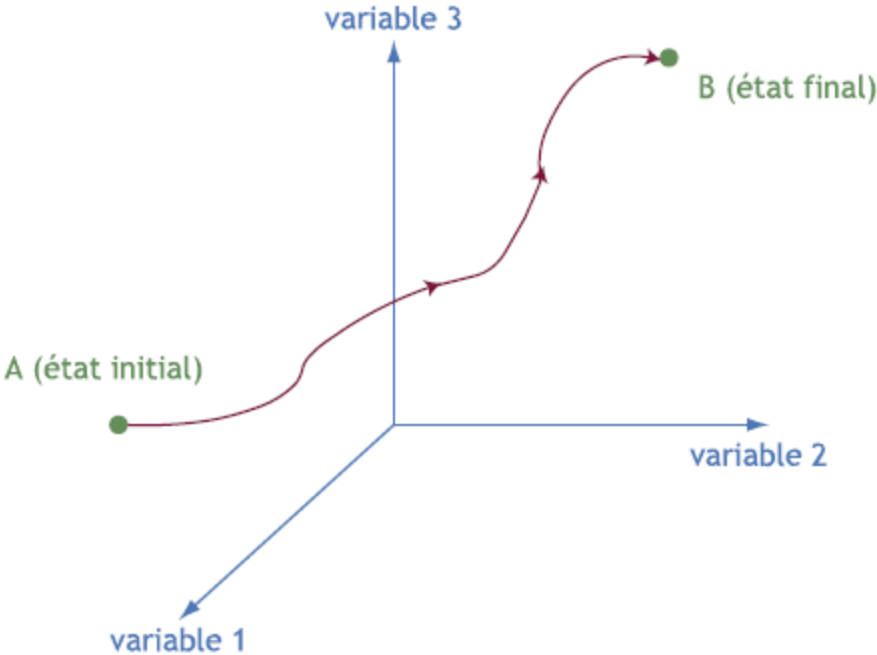


Figure.4 Schématisation d'une transformation virtuelle.

## I.7.Échanges d'énergie

- Travail des forces
- Exercice : Quelles sont les actions extérieures qui travaillent ?
- Échanges de chaleur

### Travail des forces

Lors d'une transformation, tant les forces extérieures qu'intérieures peuvent travailler. On rappelle que le travail d'une force est le produit scalaire de la force par le vecteur déplacement du point d'application de la force. Le travail d'une force est nul :

- si son point d'application ne se déplace pas ;
- ou si le déplacement du point d'application est orthogonal à la force.

Un système est dit mécaniquement isolé si le travail de toutes les forces extérieures est nul.

On montre aisément (voir le schéma) que le travail de la pression extérieure  $P_{ext}$  appliquée à un système dont le volume varie de  $dV$  en cours de transformation s'exprime par :

$$\delta W = -P_{ext}dV$$

Si la pression reste constante tout au long de la transformation, le travail de la force de pression sur l'ensemble de la transformation sera :

$$W = \int_{V_{initial}}^{V_{final}} -P_{ext}dV = -P_{ext}\Delta V$$

### Remarque:

L'exemple du travail d'une force de pression donne l'occasion d'introduire une subtilité de notation :

- le volume du système est une variable d'état, qui varie lors d'une transformation. Nous notons une variation élémentaire de volume  $dV$  (c'est une différentielle), et la variation de volume lors d'une transformation non élémentaire est  $\Delta V = V_{final} - V_{initial}$
- le travail d'une force n'est pas lié au système (ce n'est pas une variable d'état), mais est caractéristique d'une transformation. On note  $\delta W$  le travail d'une force lors d'une transformation élémentaire, mais qui n'est la différentielle d'aucune grandeur. À une transformation non élémentaire, on associe un travail  $W$  : la notation  $\Delta W$  n'a pas de sens, puisqu'il n'y a ni "travail initial" ni "travail final" !

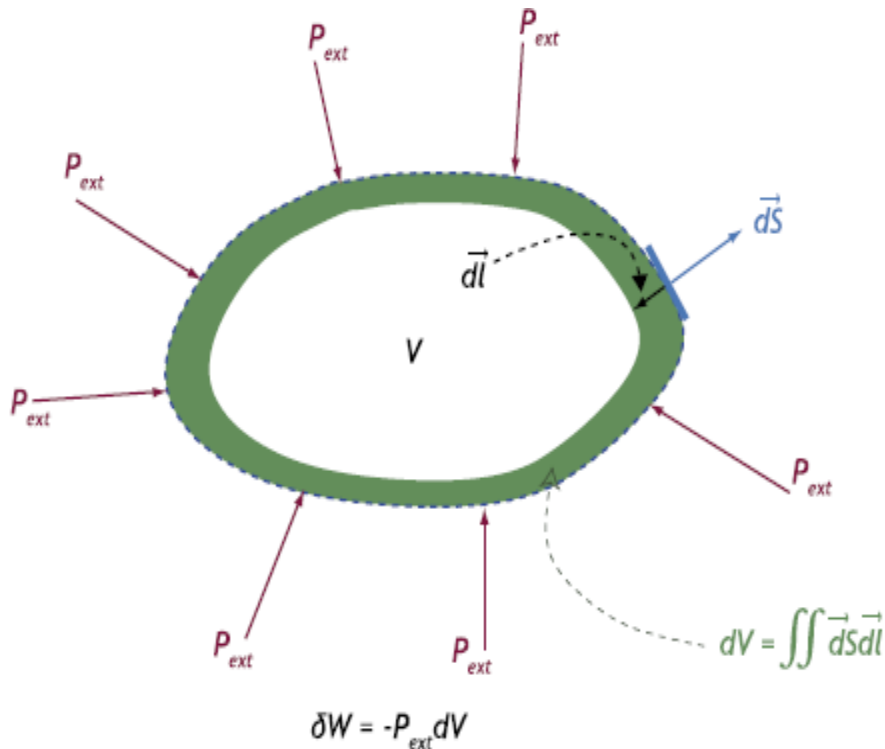


Figure.5. Travail de la pression extérieure appliquée à un système. <sup>①</sup>

D'une façon générale, le travail des forces extérieures est de la forme :

$$\delta W = \sum_i A_i d\alpha_i$$

les  $\alpha_i$  étant des variables d'état du système considéré (dont la variation est représentative des déplacements des points matériels du système) et les  $A_i$  des actions extérieures.

Lorsque le travail des forces extérieures appliquées au système est positif, on dit que le système reçoit de l'énergie mécanique.

### Quelles sont les actions extérieures qui travaillent ?

#### Question

Reprenez l'exemple du maître et de son chien ci-dessus, et indiquez quelles sont les actions extérieures qui travaillent et quel est le signe de ce travail. On supposera qu'il n'y a pas de vent.

**PS** Faites le produit scalaire de chaque force extérieure par son vecteur déplacement... et pour la pression, utilisez la relation  $\delta W = -P_{ext} dV$

### SOLUTION

Comme système, nous considérons comme précédemment l'ensemble {maître, laisse, chien}. Pour pouvoir calculer un travail il faut définir précisément le début et la fin de la transformation. Nous choisissons comme début de la transformation le moment où le maître et son chien quittent leur maison, et comme fin le moment où ils y retournent.

- Le travail du poids de l'ensemble du système s'écrit :  $W_{poids} = -Mg\Delta H$ ,  $H$  étant l'altitude. Comme le promeneur et son chien reviennent à leur point de départ

(maison) en fin de promenade, la variation d'altitude sur l'ensemble du trajet est nulle. Le poids ne travaille donc pas (en réalité, si le parcours présente des côtes, le travail du poids sera négatif pendant les montées et positif pendant les descentes, mais la somme des travaux sur l'ensemble du trajet est nulle).

- la réaction du chemin : c'est là un problème moins évident qu'il n'y paraît... En fait, cette force existe lorsque la semelle de la chaussure est au contact du sol, et tant que ce contact existe, il n'y a pas de mouvement relatif de la chaussure par rapport au sol (sauf s'il y a glissement, c'est à dire si le promeneur dérape). Le travail de cette force est donc nul. Et pourtant, c'est bien cette force exercée par le sol sur une chaussure qui permet d'avancer...
- la pression atmosphérique : elle ne travaille que s'il y a variation de volume du système (maître+chien). En dépit de l'effet amaigrissant bien connu de l'exercice physique, nous négligerons cette variation de volume.
- le frottement de l'air : c'est une force exercée par l'air (statique) et qui s'oppose au mouvement, donc son travail est négatif.

### I.8.Échanges de chaleur

On constate expérimentalement que le fait de fournir du travail mécanique à un système peut se traduire par une élévation de sa température (frottements).

On peut obtenir la même variation de température du système, sans avoir recours à un travail mécanique, simplement en mettant ce système en contact avec un corps de température plus élevée.

Nous disons alors qu'il y a eu transfert d'énergie par échange de chaleur.

La chaleur est un échange d'énergie entre deux systèmes, dont les mécanismes sont :

- la conduction : les deux systèmes qui échangent de la chaleur sont en contact ; à l'échelle microscopique, il y a transfert de l'énergie cinétique d'agitation moléculaire
- la convection a lieu entre un solide et un fluide. À la surface du solide, le transfert de chaleur se fait par conduction, mais il est globalement favorisé par le mouvement du fluide (transport de paquets de fluide).
- le rayonnement permet des échanges de chaleur sans contact : les photons infrarouges émis par une source chaude sont absorbés par un corps plus froid et provoquent une augmentation de l'énergie cinétique d'agitation thermique

Un système peut être thermiquement isolé, c'est à dire qu'il n'échange pas de chaleur avec son environnement lors de ses transformations.



Un tel système, plongé dans un milieu dont la température était initialement constante et homogène, ne provoque aucune modification de la température de ce milieu (indépendamment de la température initiale de ce milieu).

Nous admettons les propriétés suivantes :

- la quantité de chaleur reçue par un système thermiquement isolé est nulle
- la quantité de chaleur reçue par un système formé d'un ensemble de corps dont aucun ne peut glisser sur les autres, est la somme des quantités de chaleur reçues par chacun de ces corps
- la quantité de chaleur reçue par un système de volume constant, ne subissant du fait du transfert de chaleur, aucune autre modification qu'une augmentation de température (en particulier, pas de changement de phase, ni de réaction chimique) s'écrit :

$$\delta Q = M.c.dT$$

$M$  étant la masse du système et  $c$  sa capacité calorifique (en J/kg/K).

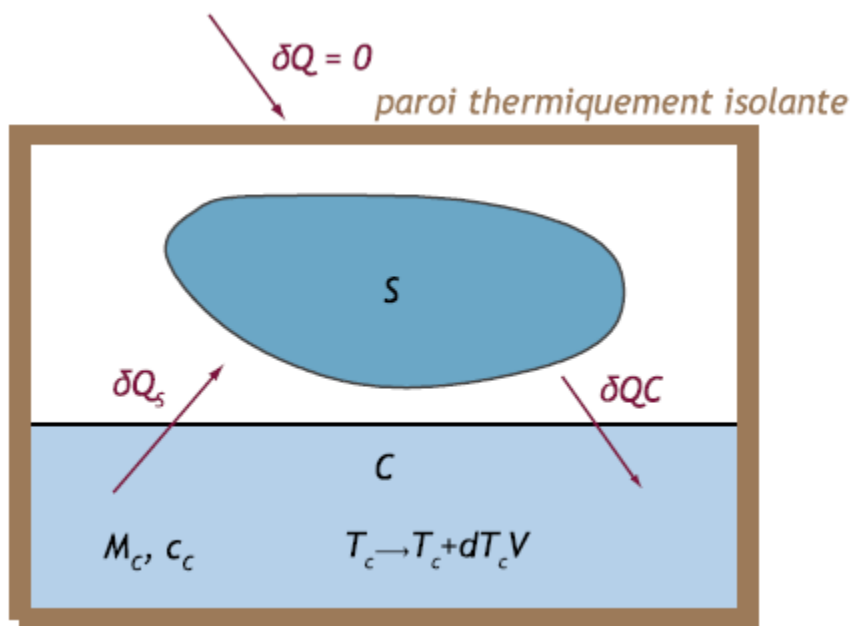


Figure 6. Principe de la calorimétrie.

Ces "axiomes" permettent la réalisation d'un calorimètre, pour mesurer des quantités de chaleur. Le calorimètre est un système de volume constant, contenant un corps de masse  $M_c$  et de capacité calorifique  $c_c$  connues, et mis en contact thermique avec le système à étudier, l'ensemble étant thermiquement isolé (voir le schéma). Considérons une transformation élémentaire de ce système. Soient  $\delta Q_S$  et  $\delta Q_C$  les quantités de chaleur reçues respectivement par le système étudié et le calorimètre, on a :

$$\delta Q_S + \delta Q_C = 0$$

En vertu des deux premières propositions (la chaleur reçue par le système global, nulle ici puisqu'il est thermiquement isolé, est la somme des chaleurs reçues par les deux sous-

parties). Il suffit de mesurer la variation de température  $dT_C$  du calorimètre pour accéder à la quantité de chaleur  $\delta Q_C$  :

$$\delta Q_C = M_C \cdot c_C \cdot dT_C$$

Dont on tire la quantité de chaleur reçue par le système dont on étudie la transformation :

$$\delta Q_S = -M_C \cdot c_C \cdot dT_C$$

On notera que la relation  $\delta Q = M \cdot c \cdot dT$  n'est valable que pour une transformation à volume constant, sans frottement, ni changement de phase ni réaction chimique.

### Remarque:

Il est tout à fait possible, en levant ces restrictions, de fournir de la chaleur à un système qui garde sa température constante, ou de faire varier la température d'un système sans échanger de chaleur avec l'extérieur :

- une casserole d'eau bouillante reçoit de la chaleur de la plaque chauffante sur laquelle elle est posée, et pourtant sa température reste égale à 100°C : il y a échange de chaleur sans augmentation de température ;
- frottez-vous vigoureusement les mains : leur température augmente, sans qu'il y ait d'échange thermique (vos mains ne sont pas en contact avec un corps à une température plus élevée).

Dans ces deux cas, la relation  $\delta Q = M \cdot c \cdot dT$  n'est pas applicable.

### REMARQUES

Dans un domaine aussi délicat que la thermodynamique, la précision du langage doit être une préoccupation constante pour éviter les contre-sens. Quelques exemples de ce qu'il ne faut pas dire :

- un système ne contient pas de travail ou de chaleur, il en échange. Les notions de travail et de chaleur n'ont de sens que dans le cadre d'une transformation. C'est pour cette raison fondamentale que le travail et la chaleur ne peuvent pas être des fonctions d'état.
- le système ne travaille pas en tant que tel, ce sont toujours des forces qui travaillent. Le "travail du système" n'a pas de sens, il faut parler du travail des forces extérieures appliquées au système lors d'une transformation.
- un corps chaud ne donne pas sa température au corps froid, il lui cède de la chaleur et cela résulte souvent en une variation de température.
- ne pas confondre des actions extérieures avec des variables ou des fonctions d'état. Le poids n'est pas une caractéristique d'un système, il caractérise l'interaction de la Terre avec le système
- le travail ou la chaleur ne sont pas des grandeurs extensives, parce que ce ne sont pas des grandeurs liées à un état d'un système.

- méfiez-vous du langage courant, qui a tendance à semer la confusion entre température et chaleur :
  - même par 40°C à l'ombre, il est incorrect de dire "Quelle chaleur !", il faut dire "Quelle température !"
  - le verbe "chauffer" peut avoir deux significations très différentes au sens de la thermodynamique : apporter de la chaleur, ou augmenter la température (cf la remarque précédente). Évitez de l'utiliser...

## **II. Premier principe de la thermodynamique**

- Énoncé
- Signification de l'énergie interne
- Exercice : Rotation de la Terre autour du Soleil
- Exercice : Ordinateur allumé
- Échanges de chaleur
- Conclusion

## II.1.Fondamental:

À tout système fermé est associée une fonction d'état  $U$  appelée énergie interne, telle que dans toute transformation on ait :

$$\Delta U + \Delta K = W + Q$$

où :

- $K$  est l'énergie cinétique macroscopique ;
- $W$  le travail des forces extérieures. On y inclut aussi l'énergie électrique reçue par le système ;
- $Q$  la chaleur reçue par le système.

Nous admettons de plus que l'énergie interne ne dépend pas de la position globale du système dans l'espace.

## II.2.Signification de l'énergie interne

Le premier principe indique que, lorsqu'un système reçoit de l'énergie de l'extérieur (chaleur ou travail), cette énergie peut servir, soit à augmenter son énergie cinétique (de translation ou de rotation), soit à augmenter son énergie interne.

L'énergie interne correspond donc en quelque sorte à une énergie stockée par le système à l'occasion de ses échanges avec l'extérieur.

D'un point de vue microscopique, l'énergie interne correspond à une somme de termes incluant :

- l'énergie de cohésion atomique, qui peut être libérée lors d'une fission nucléaire, par exemple
- les énergies de liaison intramoléculaires, qui pourront être affectées lors d'une réaction chimique
- l'énergie cinétique microscopique (agitation thermique)
- des énergies potentielles d'interactions entre éléments du système (correspondant à des forces de gravitation et à des interactions électrostatiques ou électromagnétiques)

Le premier principe ne fait apparaître que des variations de l'énergie interne. Les contributions d'interactions qui ne sont pas modifiées dans les transformations considérées (par exemple, la contribution nucléaire dans les applications du génie des procédés) n'ont donc pas à être prises en compte.

Le fait que l'énergie interne est une variable d'état signifie que sa variation lors d'une transformation ne dépend que des états initial et final, pas du chemin suivi dans l'espace des variables d'état, ni de la vitesse avec laquelle ce chemin est parcouru.

### Rotation de la Terre autour du Soleil

En une année, la Terre effectue une rotation complète autour du Soleil.

#### Question

Appliquez le premier principe à cette transformation.

PS/ Avant d'appliquer le premier principe, définissez précisément le système (qui doit être fermé), la transformation (état initial, état final), faites l'inventaire des actions extérieures et exprimez leur travail, déterminez s'il y a échange de chaleur.

#### Solution

Considérons par exemple comme système la Terre, et observons sa transformation pendant une année :

- elle est soumise à la force de gravitation exercée par le Soleil. Cette force dérive d'un champ de potentiel, la Terre étant revenue à sa position initiale (dans le repère Galiléen lié au Soleil), son travail est nul :  $W = 0$
- au bout d'un an, la Terre retrouve la même vitesse de déplacement linéaire (autour du Soleil) et de rotation (autour de son axe) : il n'y a donc pas de variation d'énergie cinétique :  $\Delta K = 0$
- la Terre a reçu de la chaleur du Soleil, et en a cédé (par rayonnement) au reste de l'Univers. Soit  $Q$  la chaleur nette reçue par la Terre.
- pendant un an, l'énergie interne de la Terre a-t-elle varié ? on peut considérer que ses variables d'état (en particulier la température) sont approximativement les mêmes (si on néglige, à l'échelle d'une année, les variations de composition liées à des phénomènes naturels ou à l'activité humaine). Si on admet que la Terre se retrouve dans le même état, son énergie interne n'a pas varié :  $\Delta U = 0$

Comme  $\Delta U + \Delta K = W + Q$ , on en déduit  $Q = 0$  ; toute la chaleur reçue du Soleil est à son tour rayonnée vers le Cosmos...

Si on applique le premier principe au Soleil seul (système fermé), sachant qu'il cède une quantité de chaleur  $Q_s$  à l'extérieur, on trouve que :  $\Delta U_s = -Q_s$  : l'énergie interne du soleil diminue inéluctablement (cela se manifeste par une évolution de sa composition, due aux réactions thermonucléaires dont il est le siège). Notez que de fait de ces réactions thermonucléaires, le Soleil est un système fermé (qui n'échange pas de matière avec l'extérieur) mais dont la masse diminue.

**Ordinateur allumé**

## Question

Revenez sur Terre, et appliquez maintenant le premier principe à votre ordinateur allumé en face de vous.

PS. demandez un conseil à votre ordinateur...

**SOLUTION**

Un ordinateur est un système fermé (au sens thermodynamique du terme. Si vous utilisez Windows, il devient carrément un système hermétique).

Pendant une durée  $\Delta t$  de fonctionnement :

- l'état de l'ordinateur (masse, volume, composition chimique, température, pression, champs électriques...) reste constant : donc les fonctions d'état le sont aussi, et  $\Delta U$
- l'énergie cinétique de votre ordinateur reste nulle tant qu'il est posé sur votre bureau (et cela vaut mieux), cette énergie cinétique ne varie donc pas :  $\Delta K = 0$
- l'ordinateur est immobile, incompressible ( $\Delta V = 0$ , la pression atmosphérique ne travaille donc pas) : aucune force extérieure ne travaille, par contre il reçoit une certaine énergie électrique (il y a une prise qui le relie au secteur), que nous assimilons à une énergie mécanique pour appliquer le premier principe. Soit  $W$  l'énergie électrique consommée pendant le temps  $\Delta t$
- l'ordinateur cède de la chaleur à l'extérieur (toute la chaleur dégagée par effet Joule dans les conducteurs doit être évacuée pour maintenir constante la température :  $Q < 0$ )

Le résultat est que :  $W + Q = 0$  ou  $Q = -W$  : toute l'énergie électrique consommée par l'ordinateur est rétrocédée sous forme de chaleur à l'environnement.

## Échanges de chaleur

- Transformation à volume constant
- Transformation à pression constante
- Capacités calorifiques

### II.3. Transformation à volume constant

Considérons un système fermé, globalement immobile, de volume constant et qui évolue en échangeant de la chaleur avec l'extérieur. Nous supposons que les seules actions extérieures sont le poids et la pression exercée par les parois.

Le volume étant constant, la pression ne travaille pas. Le centre de masse du système restant fixe, la pesanteur ne travaille pas non plus.

Le premier principe pour une transformation élémentaire s'écrit alors simplement :

$$dU = \delta Q$$

### II.4. Transformation à pression constante

Nous supposons maintenant que nous voulons garder constante la pression  $P$  à l'intérieur du système. Du fait de l'apport de chaleur, le volume doit alors pouvoir varier.

On considère un système auquel l'extérieur impose (via un piston mobile sans frottement) une pression constante : nous supposons donc le système en équilibre mécanique avec l'extérieur. Nous négligeons le travail du poids du système.

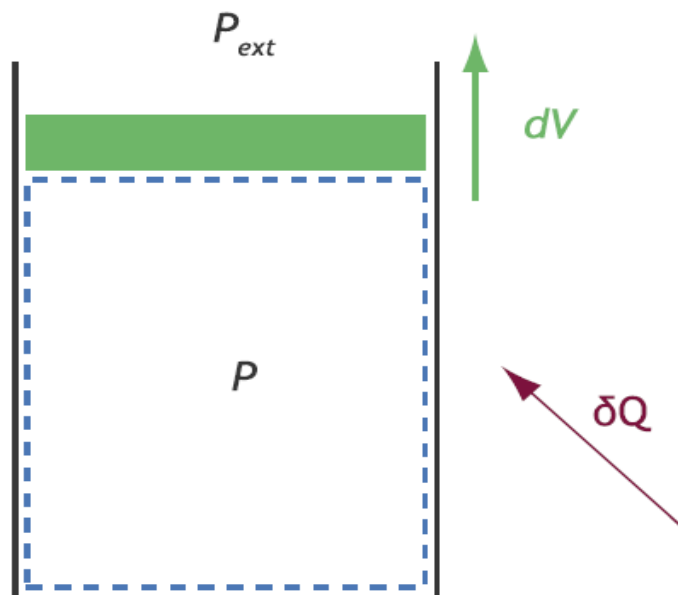


Figure II.1. Système à pression constante, imposée par un piston./



Lors d'une transformation élémentaire, le premier principe donne :

$$dU = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q$$

La condition d'équilibre mécanique impose  $P = P_{\text{ext}}$

On voit donc que :

$$d(U + PV) = \delta Q$$

Ce qui fait apparaître une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie  $H = U + PV$

### II.5. Définition d'énergie interne :

À tout système, d'énergie interne  $U$ , de volume  $V$  et de pression interne  $P$ , on associe une fonction d'état appelée enthalpie notée  $H$ , définie par :

$$H = U + PV$$

Dans une transformation isobare :

$$dH = \delta Q$$

On notera que cette relation n'est montrée que dans le cas où le système reste en équilibre mécanique avec l'extérieur.

### II.6. Capacités calorifiques

Aux hypothèses précédentes, nous rajoutons celle que le système qui reçoit de la chaleur de l'extérieur ne change pas d'état de la matière (ni changement de phase ni réaction chimique).

Dans le cas d'une transformation à volume constant, on peut alors exprimer la quantité de chaleur reçue par le système (voir le paragraphe sur les Échanges de chaleur, dans le chapitre Concepts de base) :

$$\delta Q = M \cdot c_v \cdot dT$$

où  $c_v$  est la capacité calorifique à volume constant. Par comparaison avec l'équation  $dU = \delta Q$  (voir le paragraphe sur la Transformation à volume constant), on voit que :

$$Mc_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Similairement, nous définissons une capacité calorifique à pression constante telle que la chaleur reçue lors d'une transformation isobare s'écrive :

$$\delta Q = M \cdot c_p \cdot dT$$

et, en vertu de l'équation  $dH = \delta Q$

$$Mc_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

## II.7. Second principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie. Mais l'expérience montre que toute transformation compatible avec le premier principe n'est pas possible.

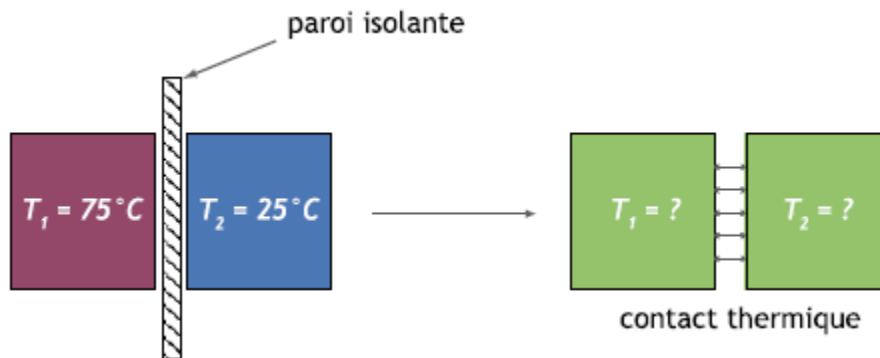


Figure II.2. Mise en contact de solide, de températures différentes./

Soient  $M$  la masse de chacun de ces solides, et  $c$  leur capacité calorifique massique. Le premier principe nous dit que l'énergie interne du système global ne varie pas, donc que  $Mc(T_1 + T_2) = \text{cste}$ , c'est-à-dire que la somme  $T_1 + T_2$  reste constante.

Il est ainsi impossible, en vertu du premier principe, que  $T_1$  et  $T_2$  augmentent simultanément (du moins tant que le système est isolé !).

Par contre, une transformation au cours de laquelle  $T_1$  passerait de  $75^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  et  $T_2$  de  $25^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$  serait tout à fait compatible avec le premier principe : et pourtant, l'expérience montre que cela ne se produit jamais, et qu'au contraire les températures évoluent toujours en se rapprochant l'une de l'autre : dans notre cas,  $T_1$  va diminuer,  $T_2$  va augmenter jusqu'à obtenir une température finale homogène de  $50^\circ\text{C}$ .

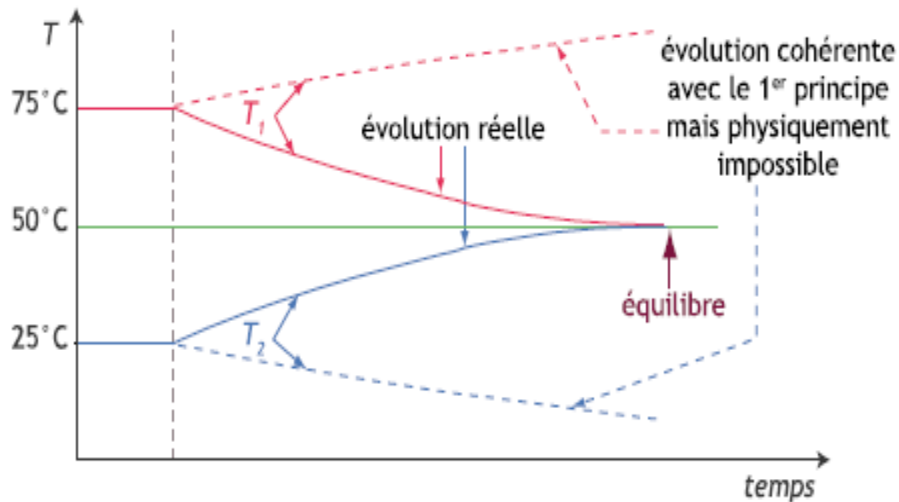


Figure II.3.Évolution de la température en fonction du temps : évolution autorisée par le premier principe et évolution réelle.]

Une fois cet état obtenu, il n'y a plus d'évolution spontanée du système : on ne peut pas, sauf intervention extérieure sur chacun des deux corps, revenir à la situation initiale où les deux températures étaient différentes. On dit qu'on a atteint un état d'équilibre, et que la transformation qui y a mené est une transformation irréversible.

Le second principe de la thermodynamique, qui a été énoncé sous des formes légèrement différentes par Carnot (1824) et Clausius (1850), rend compte de ce type de phénomènes et permet de prédire le sens d'évolution des systèmes.

Avant de donner l'énoncé précis du second principe, il est essentiel de définir de façon précise les notions d'équilibre, de réversibilité et d'irréversibilité.

## II.8.Équilibre thermodynamique

### Définition:

Un système ( $S$ ), fermé, est dit à l'équilibre thermodynamique si :

- les vitesses des points matériels sont nulles et ses variables d'état sont constantes dans le temps
  - la température du système est homogène (dans l'espace)
  - les actions extérieures qui assurent les valeurs constantes des variables d'état sont uniques
- La première condition indique simplement qu'un système à l'équilibre est au repos n'évolue plus. Elle inclut en particulier la condition d'équilibre mécanique (les variables d'état spatiales sont constantes : il n'y a pas de mouvement du système). Cela impose qu'un système à l'équilibre n'échange pas d'énergie mécanique avec l'extérieur, et n'est pas le siège de transferts internes d'énergie mécanique.
- Pour expliquer la deuxième condition (absence de transferts), considérons le contre-exemple d'une tige métallique dont les deux extrémités sont maintenues à des températures différentes (on peut par exemple faire tremper une extrémité dans de la glace fondante à 0°C, l'autre dans de l'eau bouillante à 100°C). Au bout d'un temps de mise en régime stationnaire, la température en chaque point sera constante dans le temps (par exemple, la température au milieu sera de 50°C), mais cette température diffère d'un point à un autre : elle n'est pas homogène. (voir la figure). Le système n'est pas à l'équilibre parce qu'il est le siège d'un transfert de chaleur entre les deux récipients, dont la non-homogénéité de la température est une manifestation. On constate d'ailleurs qu'il faut fournir de l'énergie pour maintenir l'eau en ébullition d'un côté et renouveler régulièrement la glace de l'autre côté).

Il est clair qu'un tel système est le siège de transferts thermiques.

- La troisième condition dit que si l'on modifie les actions extérieures sur le système, son état doit changer (il va tendre vers un autre état d'équilibre).

Dans la pratique, cela exclut les situations où les actions extérieures sont des frottements solides.

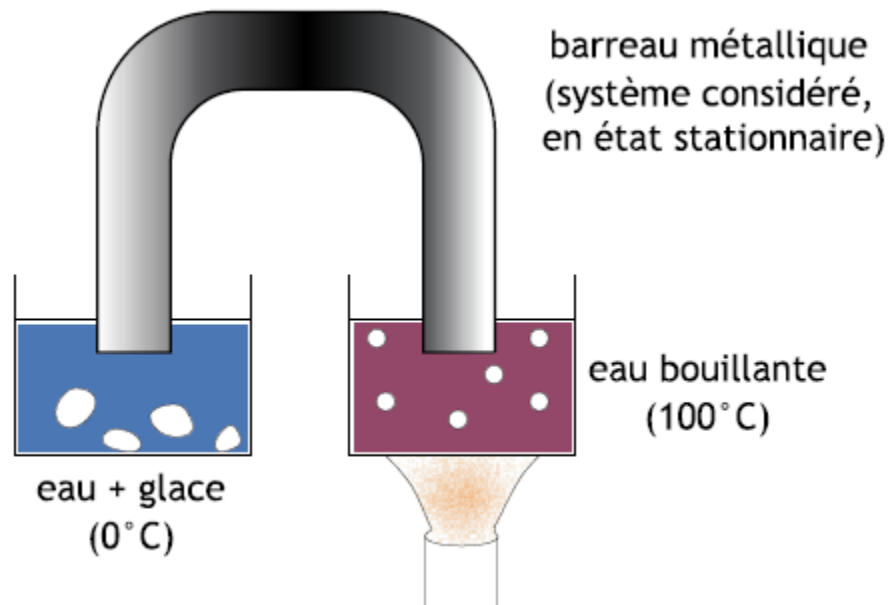


Figure II.4 Exemple de système dont les variables d'état sont constantes, mais qui n'est pas à l'équilibre : tige métallique siège d'un transfert de chaleur (température non homogène).

## II.9. Conditions d'équilibre

Justifiez vos réponses par des arguments faisant précisément référence aux conditions d'équilibre :

### Question

1. On verse du sel dans un verre d'eau. Le contenu du verre est-il un système à l'équilibre, ou évolue-t-il vers un état d'équilibre ?
2. L'univers est-il à l'équilibre ?

### Indice

Appliquez simplement les conditions d'équilibre aux situations considérées : les variables d'état sont-elles constantes dans le temps, la température est-elle homogène ?

### Solution

1. De toute évidence, la variable d'état concentration en sel dans l'eau va varier au cours du temps : il n'y a pas d'équilibre.
2. L'univers n'est pas isotherme.

## II.10. Réversibilité

### Définition:

Une transformation d'un système d'un état A vers un état B est dite **réversible** si :

- elle est renversible : on peut revenir de l'état final B à l'état initial A en parcourant les mêmes états intermédiaires en sens inverse, en modifiant uniquement les conditions extérieures au système, mais sans changer qualitativement la structure physique de ces conditions
- elle est quasistatique : elle peut être définie comme une suite continue d'états d'équilibre

### Exemple: Deux solides de températures différentes en contact thermique

La transformation qui homogénéise les températures à l'intérieur d'un système isolé peut – difficilement ! - être parcourue en sens inverse, en mettant chacun des corps en contact avec une source de chaleur maintenue à la température souhaitée (75°C et 25°C dans l'exemple cité). On notera que cela suppose de supprimer l'isolation thermique globale du système. Mais aucun de ces états dans lesquels les deux corps sont à des températures différentes n'est un état d'équilibre (température hétérogène), donc la transformation n'est pas réversible.

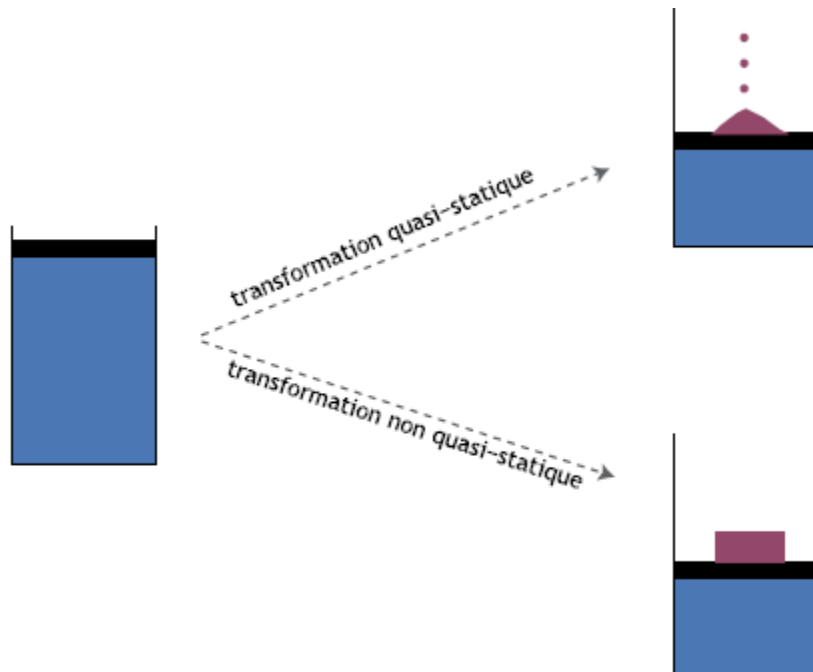
### Exemple: Compression d'un fluide dans un cylindre fermé par un piston

Considérons un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile : on peut comprimer le gaz en augmentant la force extérieure sur le piston, mais on peut revenir à l'état initial en diminuant, cette force exercée sur le piston selon la même loi de variation, parcourue en sens inverse. (voir la figure)

on comprime en augmentant la force extérieure sur le piston, on peut revenir à l'état initial en diminuant, selon la même loi de variation parcourue en sens inverse, cette force exercée sur le piston.

La transformation est donc renversible. Elle sera en plus quasistatique si elle est parcourue à vitesse extrêmement faible : après chaque augmentation infinitésimale de pression, on laisse le système se mettre à l'équilibre. Si l'augmentation de pression résulte d'une action brutale sur le piston, la transformation ne pourra pas être considérée comme quasistatique, et ne sera donc pas réversible. On peut imaginer cela de la façon suivante :

- si on pose en une seule fois une masse importante sur le piston, la transformation ne sera pas quasistatique, et elle sera donc irréversible
- pour approcher une transformation quasistatique, on peut déposer la même masse très progressivement, par exemple en versant très lentement une poudre (grain à grain, en attendant après chaque grain que l'équilibre se rétablisse...)



*Figure II.5 Transformation quasi-statique ou non./*

Ces exemples montrent bien qu'une transformation réelle est toujours irréversible, et peut au mieux se rapprocher de la réversibilité.

### II.11. Sources d'irréversibilité

D'une façon générale, on peut dire que lorsqu'une transformation est irréversible, c'est que le système qui la subit est le siège de sources d'irréversibilités :

- frottements solides
- frottements visqueux (qui disparaissent dans une transformation quasistatique)
- transfert de chaleur
- transfert de matière (diffusion)

## II.12..Énoncé du second principe

À ce stade, nous sommes prêts pour énoncer le second principe. À la différence du premier, on verra que cet énoncé est, au premier abord, très abscons : ce n'est qu'en l'appliquant, et en constatant que ses conséquences sont bien vérifiées par l'expérience, que l'on peut le comprendre réellement.

### Fondamental:

- À tout système fermé  $S$  on peut associer une fonction d'état extensive  $S$ , appelée entropie, dont la variation lors de toute transformation élémentaire du système est la somme de deux contributions  $d_e S$  et  $d_i S$  :

$$dS = d_e S + d_i S$$

où

- $d_e S$  est dû aux échanges de chaleur avec l'extérieur (est donc nul si la transformation est adiabatique)
  - $d_i S$  est toujours positif ou nul : strictement positif si la transformation est irréversible, nul si la transformation est réversible
- Lors d'une transformation réversible, la variation d'entropie est :  $dS = d_e S = \delta Q/T$ ,  $T$  étant la température absolue du système.
  - l'entropie est une grandeur additive : lorsqu'on réunit deux systèmes, l'entropie de l'ensemble est la somme des entropies des deux sous-systèmes.

### Règle d'application du second principe

Lorsque un système, lors d'une transformation quelconque, échange de la chaleur avec plusieurs sources différentes, la variation d'entropie liée aux échanges thermiques avec l'extérieur se calcule par :

$$d_e S = \sum_p \frac{\delta Q_p}{T_p}$$

$T_p$  est la température de l'élément de paroi (ou de volume, dans le cas d'un transfert de chaleur radiatif par microondes) qui reçoit la quantité de chaleur  $\delta Q_p$ .

On notera que c'est toujours la température de l'élément du système qui échange de la chaleur qui est utilisée dans l'expression de  $d_e S$ , pas celle de la source avec laquelle cette chaleur est échangée.



### II.13. Conclusion

**Équilibre thermodynamique :** constance dans le temps des variables d'état, homogénéité de la température, pas de frottement solide.

**Une transformation est réversible** si elle est renversable (on peut la faire en sens inverse en modifiant simplement les conditions extérieures) et si elle est une suite continue d'états d'équilibre.

**Second principe de la thermodynamique :** il existe une fonction d'état  $S$ , telle que dans toute transformation d'un système fermé, on ait :

$$dS = d_i S + d_e S$$

avec  $d_i S \geq 0$  (lié aux irréversibilités internes) et  $d_e S = \sum \frac{\delta Q}{T_p}$  (somme sur tous les échanges de chaleur avec des éléments du système de température  $T_p$ ).

**L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter :** l'augmentation de l'entropie est une manifestation de la dispersion de l'énergie (sous toutes ses formes) dans l'ensemble du volume accessible).

## II.14. Fonctions thermodynamiques

L'objectif de cette partie est de mettre en place un certain nombre d'outils qui rendent plus facile l'application des deux principes et l'expression des conditions d'équilibre d'un système.

Le formalisme est parfois un peu lourd et indigeste... mais les concepts sous-jacents et les applications sont relativement simples.

## II.15. Expression de l'équilibre d'un système

Considérons un système à l'équilibre. Il est possible de réaliser, à partir de cet état d'équilibre, une transformation élémentaire réversible. Si seule la pression extérieure travaille, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q$$

Le second principe conduit à :

$$dS = d_i S + d_e S = d_e S = \delta Q/T$$

En combinant ces deux égalités, on trouve :

$$dU = -P_{\text{ext}}dV + TdS$$

Cette expression de la différentielle de  $U$  (calculée à partir d'un état d'équilibre) nous montre que  $U$  peut s'exprimer en fonction de  $V$  et  $S$ , et on peut en déduire les dérivées partielles de  $U$  par rapport à  $V$  et  $S$  :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

relation emblématique entre les 4 grandeurs fondamentales de la thermodynamique ( $T$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $V$ ), assez peu utilisée dans la pratique, mais tellement belle...

La pression extérieure apparaît comme la dérivée partielle de  $U$  par rapport à  $V$  :

$$P_{\text{ext}} = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Cette relation nous montre que la pression **extérieure** est, à l'équilibre, reliée à des grandeurs caractéristiques du système lui-même ( $U$ ,  $V$ ,  $S$ ), c'est-à-dire à des grandeurs **internes** au système (voir le schéma ci-dessous).

Le terme de droite doit donc représenter la pression intérieure du système (variable d'état  $P$ ):

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

La relation donnant la pression extérieure apparaît ainsi comme une **relation d'équilibre** (l'action extérieure a une valeur unique dépendant de l'état du système, cf la définition de l'équilibre thermodynamique).

La relation donnant la pression intérieure exprime une relation entre une des variables ou fonctions d'état : c'est une **équation d'état** : la pression est une fonction du volume et de l'entropie.

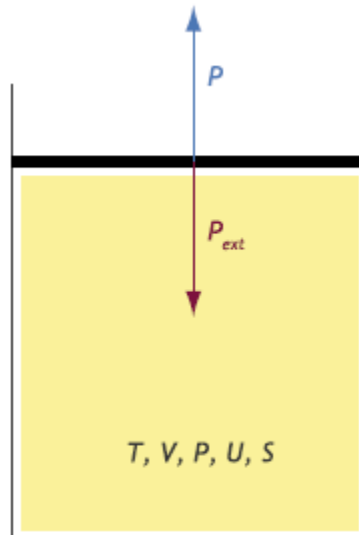


Figure II.6 Équilibre d'un système.

La pression extérieure  $P_{ext}$ , exercée par le piston sur le système, est opposée à la pression intérieure  $P$  exercée par le système sur le piston

## II.16. Énergie libre

Les relations écrites précédemment, si elles sont très simples à obtenir, ont l'inconvénient de ne pas être d'utilisation pratique, ne serait-ce que parce que l'entropie y apparaît comme une variable décrivant l'état du système. On préfère utiliser des variables d'état plus palpables !

C'est pourquoi on a introduit une nouvelle fonction appelée énergie libre, notée  $A$  :

### Définition:

On appelle énergie libre d'un système la fonction d'état définie par :

$$A = U - TS$$

Considérons une transformation élémentaire réversible (donc à partir d'un état d'équilibre), on a (d'après la relation précédente), en notant que  $U = A + TS$  :

$$dU = -P_{ext}dV + TdS = d(A + TS) = dA + TdS + SdT$$

d'où

$$dA = -P_{ext}dV - SdT$$

$A$  apparaît ainsi comme une fonction de  $V$  et  $T$ , et :

$$P_{\text{ext}} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

Cette relation traduit l'**équilibre** du système sous l'action de la pression extérieure. Cette pression extérieure doit être égale à la pression intérieure, et on obtient donc l'expression de l'**équation d'état** du système :

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

On peut exprimer autrement cette relation (sous une forme à la fois plus mnémotechnique et plus générale) :

**Fondamental:**

si un système est à l'équilibre, alors la différentielle isotherme de  $A$  lors de toute transformation réversible élémentaire faite à partir de cet état est égale au travail des forces extérieures :

$$d_T A = \delta W$$

la différentielle isotherme de  $A$ ,  $d_T A$  étant définie comme la différentielle de  $A$  à laquelle on enlève la contribution due à la différentielle de  $T$  :

$$d_T A = dA - \frac{\partial A}{\partial T} dT$$

L'équation  $dA = -P_{\text{ext}} dV - S dT$ , nous conduit aussi à :

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

Considérons maintenant une transformation isotherme (à température constante) réelle du système. On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \\ \Delta S &\geq Q/T \end{aligned}$$

En combinant ces deux relations, on obtient :

$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\Delta S \leq W$$

**Fondamental:**

Lors d'une transformation isotherme réelle, on a :

$$\Delta_T A \leq W$$

l'égalité étant bien sûr obtenue si la transformation est réversible.

Cette relation montre que l'énergie libre d'un système représente le travail maximal que ce système peut fournir à l'extérieur, lors de transformations isothermes.

## II.17. Enthalpie libre

### Définition: enthalpie libre

On appelle enthalpie libre d'un système la fonction d'état  $G$  définie par

$$G = A + PV = U + PV - TS = H - TS$$

Lors d'une transformation élémentaire réversible (donc à partir d'un état d'équilibre), on a :

$$dG = VdP - SdT$$

$G$  s'exprime donc "naturellement" comme une fonction de la température et de la pression.

On peut en déduire que lors de toute transformation élémentaire réversible à partir de cet état d'équilibre, la différentielle isotherme isobare de  $G$  est nulle :

$$d_{TP}G = 0$$

ce qui est une autre façon de traduire l'état d'équilibre.

Enfin, on montre que, lors d'une transformation réelle isotherme isobare d'un système, l'enthalpie libre de ce système ne peut que décroître :

$$\Delta_{TP}G \leq 0$$

## II.18. Systèmes à composition variable : potentiel chimique

Un système à composition variable peut être :

- un système ouvert
- un système siège de réactions chimiques

Nous représentons la composition d'un système formé de  $c$  constituants par les nombres de moles  $N_i$  de chacun de ces constituants. On désignera aussi par  $\underline{N}$  le vecteur des nombres de moles  $[N_1, \dots, N_c]$ .

On définit la fraction molaire du constituant  $i$  par :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^c N_j}$$

Les nombres de moles  $N_i$  forment  $c$  variables extensives indépendantes. Les *fractions molaires*  $x_i$  sont des grandeurs intensives, et on ne peut fixer indépendamment que  $c - 1$  d'entre elles, puisque :

$$\sum_{i=1}^c x_i = 1$$

Supposons donc que nous fassions varier la composition d'un système en modifiant les nombres de moles  $N_i$  (système ouvert). L'enthalpie libre de ce système doit être fonction de  $T$ ,  $P$  et des  $N_i$ , et on écrit, pour une transformation élémentaire, en généralisant l'expression  $dG = VdP - SdT$  (voir la cours sur l'Enthalpie libre) :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} dN_i$$

## II.19. Relations utiles

- Introduction
- Relation de Gibbs-Duhem
- Relation de Helmholtz

Les différentes fonctions thermodynamiques sont reliées entre elle par tout un maillage de relations. Ces relations, qui peuvent paraître abscones aux premiers abords permettent souvent d'accéder à des grandeurs d'intérêt, mais difficiles à mesurer, à partir de déterminations expérimentales d'une autre nature : elles expriment la cohérence globale de l'édifice thermodynamique.

## II.20. Relation de Gibbs-Duhem

À partir de l'expression  $G(T, P, \underline{N}) = \sum_{i=1}^c N_i \mu_i$  (voir le cours sur le Potentiel chimique) :

$$G = \sum_{i=1}^c N_i \mu_i$$

On obtient par différentiation :

$$dG = \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^c N_i d\mu_i$$

Qui, comparée à  $dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$  :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

Conduit à :

$$\sum_{i=1}^c N_i d\mu_i - VdP + SdT = 0$$

Cette relation, appelée relation de Gibbs et Duhem, montre en particulier que les *potentiels chimiques* ne peuvent pas varier de façon indépendante dans un mélange. Par exemple, dans un mélange à deux constituants, la connaissance de  $\mu_1$  en fonction de la composition permet de déterminer  $\mu_2$  en fonction de la composition, par intégration de cette relation.

## II.21. Relation de Helmholtz

D'après  $dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$ , on voit que :

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$$

Or  $G = H - TS$ , donc

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}$$

Cette dernière relation peut se mettre sous des formes plus "compactes" :

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{P,N} = \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_{P,N}$$

Ce sont les formes habituelles de la relation de Helmholtz, qui montre que l'enthalpie est liée à la variation de  $G$  avec la température. Une conséquence très forte de cette relation est que, si on mesure des équilibres à différentes températures (ce qui, comme nous le verrons plus loin, revient à déterminer l'enthalpie libre), nous pouvons, par dérivation, obtenir les propriétés thermiques du mélange (l'enthalpie).

**L'énergie libre** d'un système est définie comme :

$$A = U - T \cdot S$$

$A$  est fonction de  $T$ , de  $V$  et des  $N_i$ .

Lors de toute transformation virtuelle réversible à partir d'un état d'équilibre, on a :  $d_T A = \delta W$ , ce qui caractérise l'état d'équilibre.

**L'enthalpie libre** d'un système est définie comme :

$$G = H - TS$$

$G$  est fonction de  $T$ , de  $P$  et des nombres de moles  $N_i$ , et sa différentielle s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

À température et pression fixées, l'état d'équilibre d'un système est celui qui minimise  $G$ .

**Le potentiel chimique** d'un constituant dans un mélange est défini comme :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}}$$

**Équilibres de phases** : le constituant  $i$  transfère spontanément de la phase dans laquelle son *potentiel chimique* est le plus élevé vers la phase dans laquelle son *potentiel chimique* est le plus faible.

À l'équilibre, chaque constituant a le même *potentiel chimique* dans chaque phase :

$$\mu_i^{\varphi_1} = \mu_i^{\varphi_2} = \dots = \mu_i^{\varphi_p} \quad \forall i = 1, \dots, c$$

( $c$  le nombre de constituants,  $P$  est le nombre de phases)

### III .Corps purs et changements de phases

#### III.1.Définition d'un corps pur :

Un corps pur est constitué d'une espèce chimique unique (molécule ou composé ionique).

Le même corps pur peut exister sous plusieurs formes, ou phases. Nous savons tous que l'eau peut être à l'état solide (phase glace), liquide, ou gazeuse (vapeur d'eau). Il en est de même pour tous les corps purs.

Si les phases gazeuse et liquide sont uniques pour un corps pur donné, il peut exister plusieurs phases à l'état solide. Ainsi, à pression atmosphérique, le fer peut exister à l'état solide sous différentes formes selon la température :

- fer  $\alpha$  ou ferrite, de structure cubique centré, de de 0 K à 912°C ;
- fer  $\gamma$  ou austénite, de structure cubique à faces centrées, entre 912°C et 1394°C ;
- fer  $\delta$  , de structure cubique centré, entre 1394°C et la température de fusion 1563°C.

#### III.2.Changements de phase

Les états fondamentaux de la matière se subdivisent entre trois types de phases :

- gaz
- liquide
- solide

La transformation d'un système d'un état ou d'une phase à un autre est qualifiée comme il est défini sur le schéma.



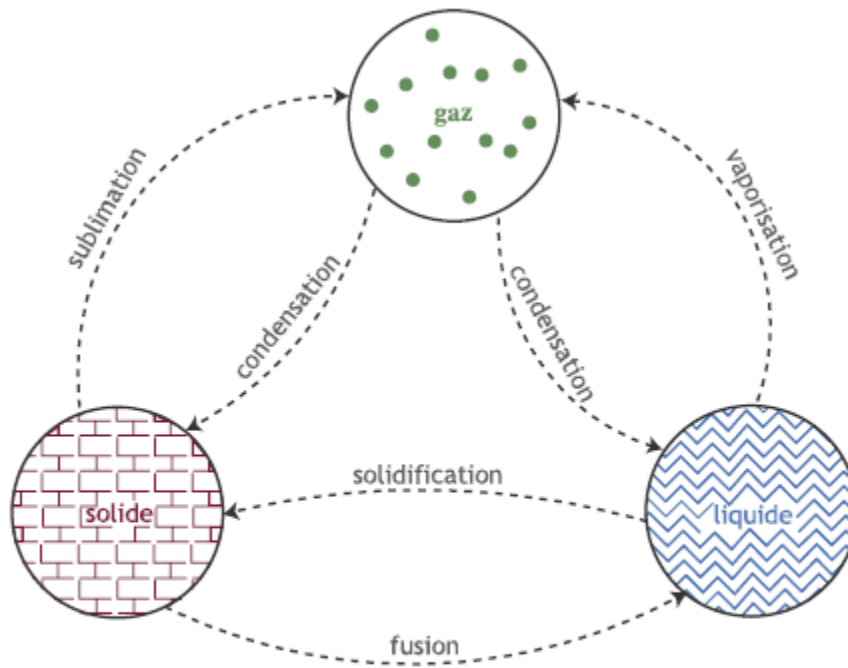


Figure III.1 Les six grandes catégories de changements de phase

### III.3. Courbe d'équilibre d'un corps pur :

Pour un corps pur donné, chacune des phases a un domaine de stabilité en fonction de la température et de la pression. Il est possible de situer les domaines de stabilité des phases dans un diagramme comme il est représenté pour l'eau dans le schéma qui suit.

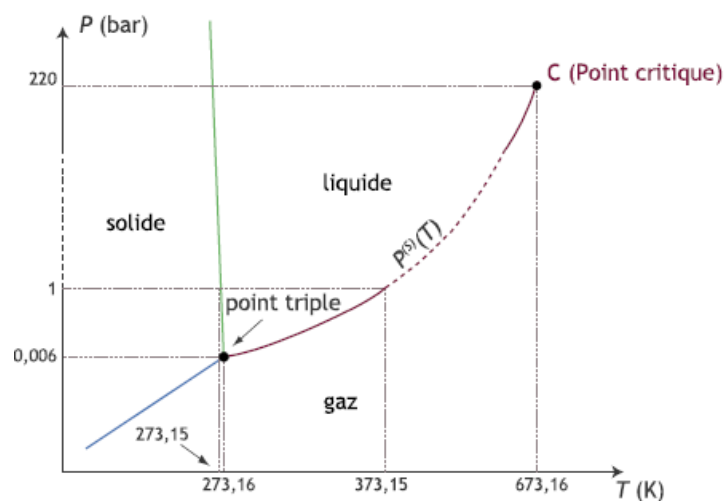


Figure III.2 diagramme d'un corps pur

En effet, pour un corps pur, la température et la pression sont les deux seules variables d'état pertinentes (la composition est imposée par le fait que c'est un corps pur !)

Si on impose à la fois la température et la pression, le *potentiel chimique* de la phase liquide,  $\mu^{(L)}(T, P)$  celui en phase vapeur  $\mu^{(V)}(T, P)$  et celui en phase solide  $\mu^{(S)}(T, P)$  sont donc déterminés, et n'ont a priori aucune raison d'être égaux. Le système va donc chercher à minimiser son enthalpie libre, et le corps pur va se trouver dans l'état qui correspond au plus petit des *potentiels chimiques* possibles.

Pour avoir coexistence de deux phases, par exemple de liquide et de vapeur, il faut que :

$$\mu^{(L)}(T, P) = \mu^{(V)}(T, P)$$

ce qui se traduit par une relation entre température et pression, c'est-à-dire une courbe sur le diagramme de phases. On ne peut fixer indépendamment que l'une seule des variables  $T$  ou  $P$ . À température fixée, on appelle pression de saturation (ou tension de vapeur) du corps pur la pression d'équilibre liquide-vapeur, notée  $P^s(T)$ . Pour une pression fixée, la température à laquelle il y a coexistence des phases liquide et vapeur est appelée température d'ébullition.

De même, la vapeur et le solide, ou le liquide et le solide, ne peuvent coexister que le long de courbes dans le diagramme de phases. En fait, cette courbe de coexistence liquide-solide est presque verticale dans le diagramme température-pression : on parle donc souvent de "température de fusion" sans préciser la pression.

Enfin, la coexistence de trois phases (solide, liquide, vapeur) n'est possible que si :

$$\mu^{(S)}(T, P) = \mu^{(L)}(T, P) = \mu^{(V)}(T, P)$$

c'est-à-dire qu'il faut que la température et la pression vérifient deux équations simultanément, autrement dit les trois phases ne peuvent coexister qu'à une température et une pression unique (point triple).

#### III.4. Variance:

On appelle **variance**  $\nu$  d'un système le nombre de variables que l'on peut fixer indépendamment. On voit que pour un corps pur constitué de  $\varphi$  phases qui coexistent, la variance est  $\nu = 3 - \varphi$ .

#### III.5. Changement de phases liquide-vapeur et diagramme de Clapeyron

On enferme un fluide pur dans un cylindre fermé par un piston mobile, ce qui permet d'imposer le volume ou la pression. On fixe la température en immergeant le cylindre dans une source de chaleur à température  $T$  constante, et après chaque déplacement du piston on attend que le système se mette à l'équilibre à la température  $T$ .

On choisit un état de départ à basse pression dans lequel le fluide est à l'état gazeux, et on diminue progressivement le volume en descendant le piston. Pour chaque position du piston, on enregistre la pression appliquée au fluide (qui est aussi la pression du fluide) (voir l'illustration).

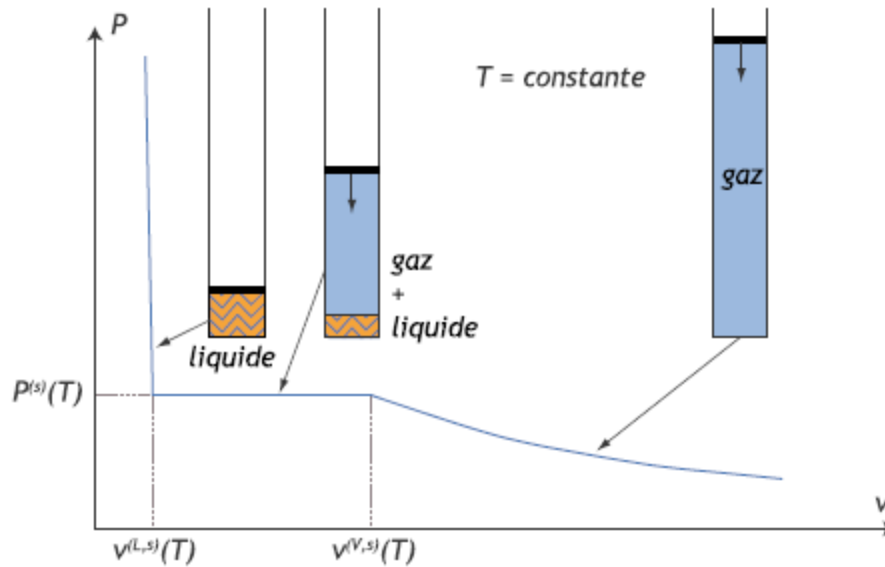


Figure III.3 Une isotherme sur le diagramme de Clapeyron./

- dans une première étape, la pression augmente régulièrement pendant que le volume décroît ;
- lorsqu'on atteint la pression d'équilibre liquide-vapeur à la température  $T$  (pression de saturation), la vapeur commence à se liquéfier ; le volume diminue au fur et à mesure que la vapeur se transforme en liquide, mais la pression reste constante tant que les deux phases coexistent. Pour maintenir la température constante, il faut évacuer de la chaleur vers l'extérieur ;
- lorsque toute la vapeur a été transformée en liquide, une petite diminution de volume nécessite une forte augmentation de pression : le liquide est très peu compressible.

Ces transformations peuvent être représentées par une courbe isotherme dans le diagramme de Clapeyron (volume molaire en abscisse, pression en ordonnée). Cette courbe présente un palier qui correspond au changement de phase. La transformation est réversible, la courbe isotherme peut être parcourue dans le sens des volumes croissants ou décroissants.

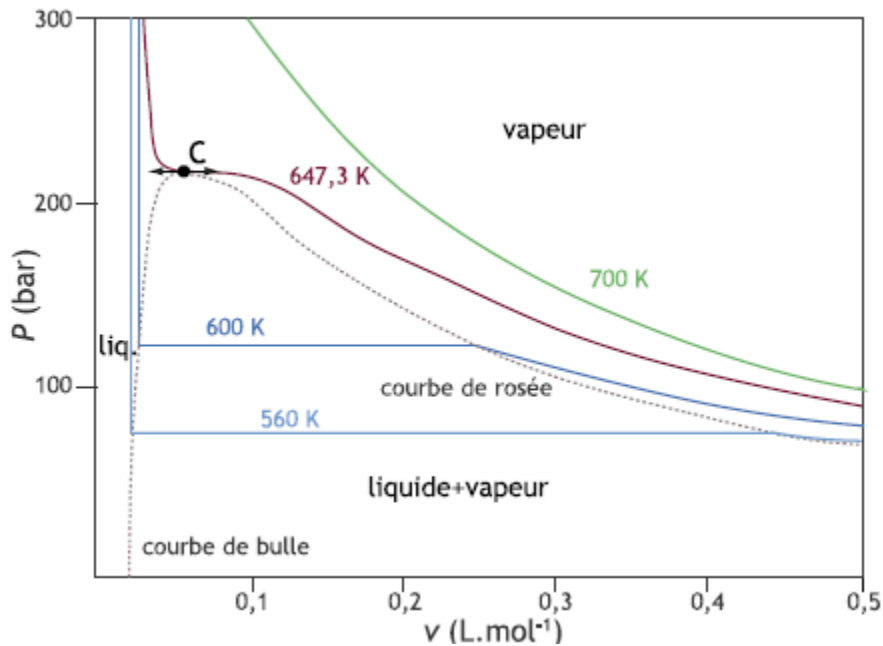


Figure III.4 Diagramme de Clapeyron de l'eau./

Si on trace sur le même diagramme les courbes isothermes obtenues pour des températures différentes (voir le Diagramme) et si on retient les points de démarrage et fin de changement de phase, on obtient deux courbes appelées :

- courbe de *rosée* : elle correspond à l'apparition de la première goutte de liquide dans un gaz que l'on comprime ;
- courbe de *bulle* (ou d'ébullition) : elle correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur dans un liquide que l'on détend à température constante.

La réunion des deux s'appelle courbe de saturation. Il existe un point singulier, C, appelé point *critique*. C'est le point de concours des deux courbes de *bulle* et de *rosée*. Le point *critique* correspond à un état dans lequel le liquide et la vapeur sont absolument identiques. En fait, il y a continuité entre les états liquide et vapeur. La température *critique* est la plus haute température à laquelle il puisse y avoir un équilibre liquide vapeur : le point *critique* est donc aussi l'extrémité "haute" de la courbe de coexistence liquide-vapeur dans le diagramme de phases (voir le Diagramme de phases de l'eau).

Au-dessus de la température *critique*, on ne distingue plus formellement le liquide du gaz, même si à basse pression le fluide a les propriétés d'un gaz, et plutôt les propriétés d'un liquide à haute pression : il n'y a d'ailleurs pas de frontière nette entre les domaines liquide et vapeur.

## IV. DIAGRAMME DES PHASES A L'EQUILIBRE

### Introduction

Les matériaux utilisés sont rarement purs ou des mélanges parfaitement homogènes, mais le plus souvent sous forme d'alliages. Les états d'équilibre thermodynamique des alliages sont définis par les diagrammes de phases à l'équilibre. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, ils correspondent à des états de références vers lesquels les systèmes ont tendance à évoluer. Dans ce chapitre nous nous attacherons à étudier les règles qui régissent les équilibres entre composants et les équilibres entre entres phases.

### IV.1. Définitions utiles

**Une phase** : un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.

**Un composant** : un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique ( $H_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ...).

**Les alliages métalliques** : sont des systèmes mono ou polyphasés ayant des propriétés générales similaires à celles des métaux purs. Ils comprennent des éléments métalliques ou non métalliques.

Ils peuvent être étudiés en tant que systèmes physiques dont **la variance** est donnée par la relation de Gibbs :

$$V = C + 2 - \Phi \text{ Avec}$$

**V** : Est la variance du système physique en équilibre. C'est le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degrés de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est toujours positive ou nulle, pour avoir un sens physique.

**C** : Est le nombre d'éléments qui constituent l'alliage.

**2** : Est le nombre de facteurs physiques susceptibles d'intervenir dans l'état de l'alliage (température, pression)

**$\Phi$** : Représente le nombre de phases

Pour un corps pur Cette relation, appelée règle des phases, est réduite pour :

$$V = 3 - \Phi$$

Pour un système binaire  $C = 2$ ,  $V = 3 - \Phi$ , donc trois cas de figure sont possibles :

$\Phi = 1$  et  $V = 2$ : système est bivariant. Il y a qu'une seule phase et sa composition chimique est celle de l'alliage donc la température et la composition sont deux variables indépendantes.

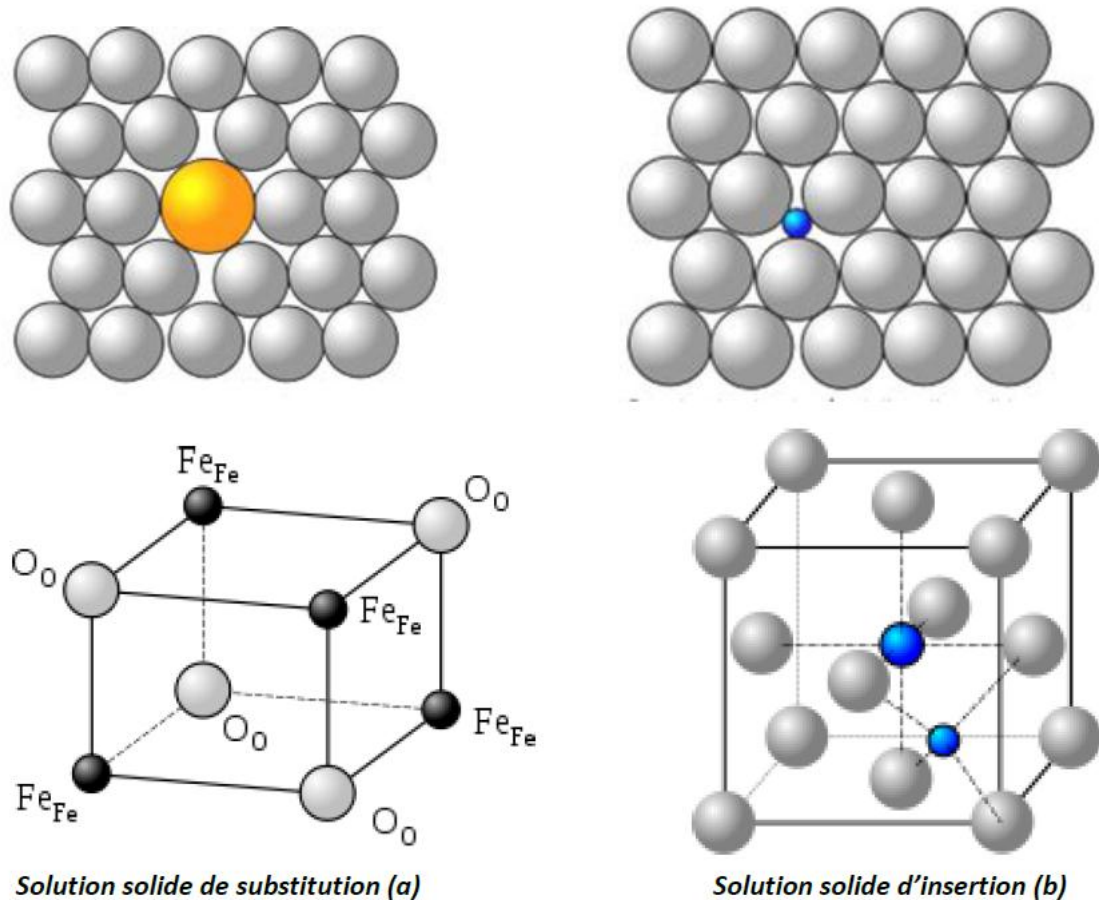
$\Phi = 2$  et  $V = 1$ : système est monovariant. il y a deux phases en équilibre les trois variables  $x_1$ ,  $x_2$  et  $T$  sont fixés dès que l'une des trois variables est imposée.  $x_1$ ,  $x_2$ : désignent la composition chimique des phases respectives  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ .

$\Phi = 3$  et  $V = 0$ : système est invariant. Il y a trois phases en équilibre à une température bien déterminée à laquelle les trois compositions chimiques  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  sont fixés.

## IV.2. Solutions solides

Une solution solide est constituée par un mélange homogène de deux éléments différents. L'élément de base A, appelé solvant, forme un réseau de structure  $\alpha$ . L'élément B, appelé soluté, passe dans le réseau. Il y occupe les sites interstitiels ou substitutionnels (cf. figure 1). On a deux types de solution solide :

- En substitution : l'atome étranger remplace un des atomes du cristal.
- En insertion : l'atome étranger se glisse dans les espaces vides, les positions interstitielles, des atomes du cristal.



*Fig. 1. Solution solide de substitution (a) et d'insertion(b)*

### IV.3. Diagrammes d'équilibre binaires

Pour un système binaire, un diagramme d'équilibre permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température et la composition  $C$ .

#### IV3.1. Solidification

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : la température de solidification (ou de fusion). La courbe de refroidissement d'un métal pur, figure 2, présente un palier. Ce palier correspond à la période de coexistence du métal liquide et des cristaux solides déjà formés. Ce palier

isotherme est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.

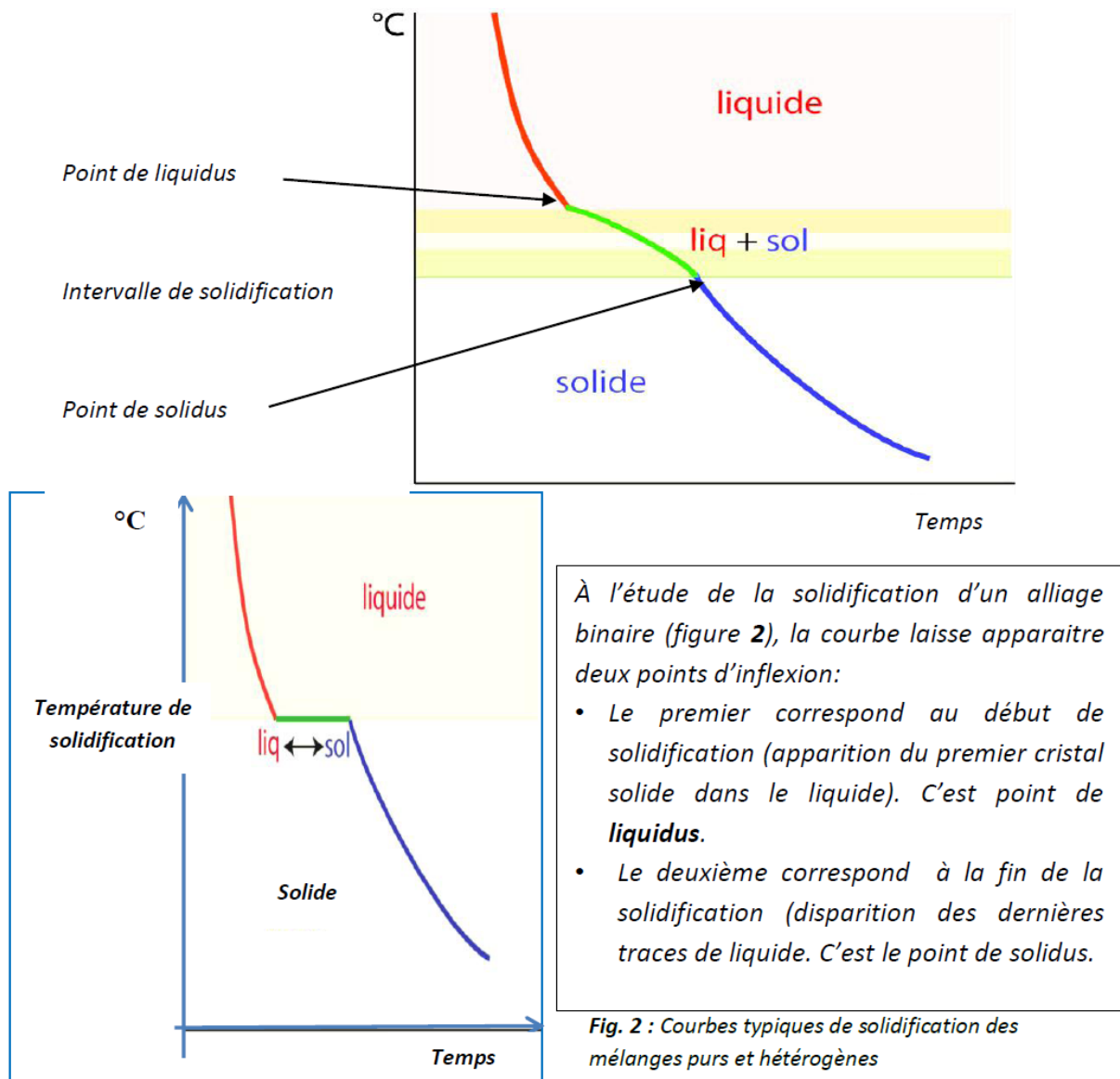


Figure IV.2 Courbes typiques de solidification des mélanges purs et hétérogènes



### IV.3.2. Construction d'un diagramme d'équilibre

Un diagramme d'équilibre de phases est un diagramme qui décrit les constitutions d'un mélange de corps purs à l'équilibre, en fonction de sa composition globale et de sa température. Le diagramme d'équilibre de phases d'un mélange binaire A-B comporte en ordonnées un axe de température et en abscisse un axe de composition graduée en B (%).

Sur les axes de température correspondant à chacun des corps purs se retrouvent les points de changement d'état de ces constituants. Le diagramme est divisé en domaines correspondant à la présence d'une seule phase (domaine monophasé) ou de deux phases coexistantes (domaine biphasé), selon les coordonnées du point constitutif du mélange.

Dans le diagramme des courbes d'analyse thermique (figure 3), la courbe 1 correspond à du cuivre pur et présente donc un palier horizontal pour le changement d'état. Il en est de même pour la courbe 2 correspondant à du nickel pur. Les autres courbes correspondent à des refroidissements de mélanges liquides cuivre-nickel et présente des changements de rupture de pente au moment du début de cristallisation et de disparition de la dernière goutte de liquide.

En reportant ces points de rupture sur le diagramme binaire isobare situé à droite on obtient les deux courbes de changement d'état : celles du liquidus correspondant au passage du liquide au mélange liquide solide est celle du solidus correspondant au passage du solide au mélange liquide solide.

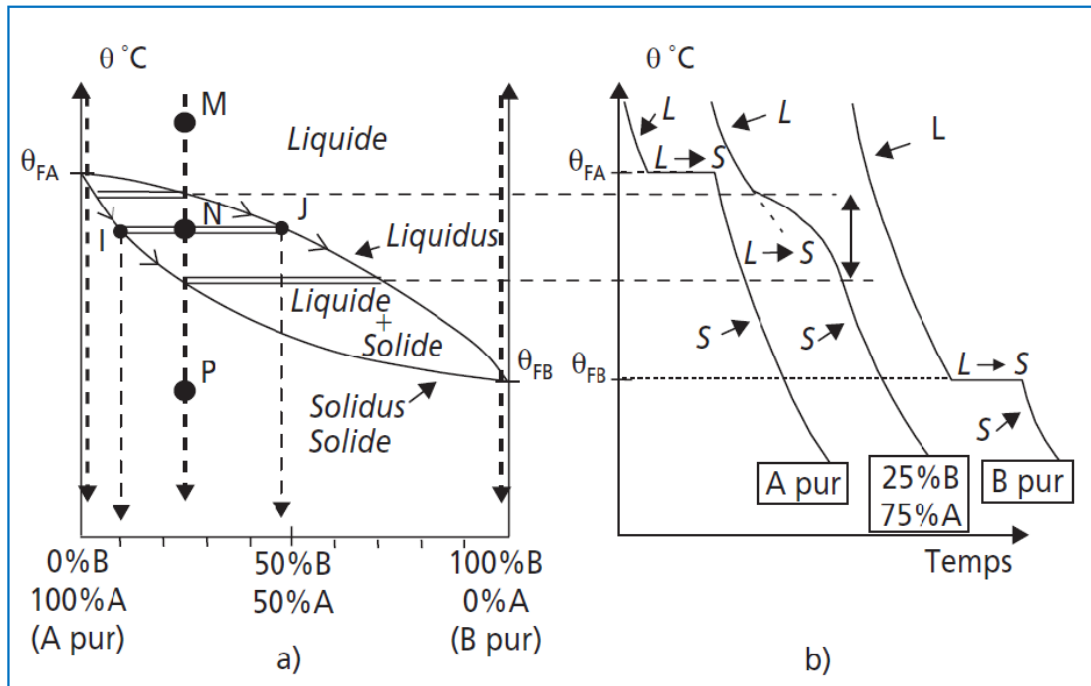


Fig. 3. Construction d'un diagramme de phase a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B. b) Courbes d'analyse thermique de différents mélanges.

### IV.3.3. Diagrammes de phases à miscibilité totale à l'état solide

#### IV.3.3.1. Mise en évidence

La solidification des alliages dépend en général de la température. Entre le liquidus et le solidus, l'alliage est dans un état biphasé (liquide + solide). Il y a une solution solide unique lorsque les éléments d'alliage A et B sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, donc les deux métaux forment une seule phase sur toute l'étendue du diagramme. On parle alors de miscibilité totale à l'état solide. La figure 4 représente le diagramme d'équilibre de deux composants A et B qui sont miscible en toute proportion à l'état solide.

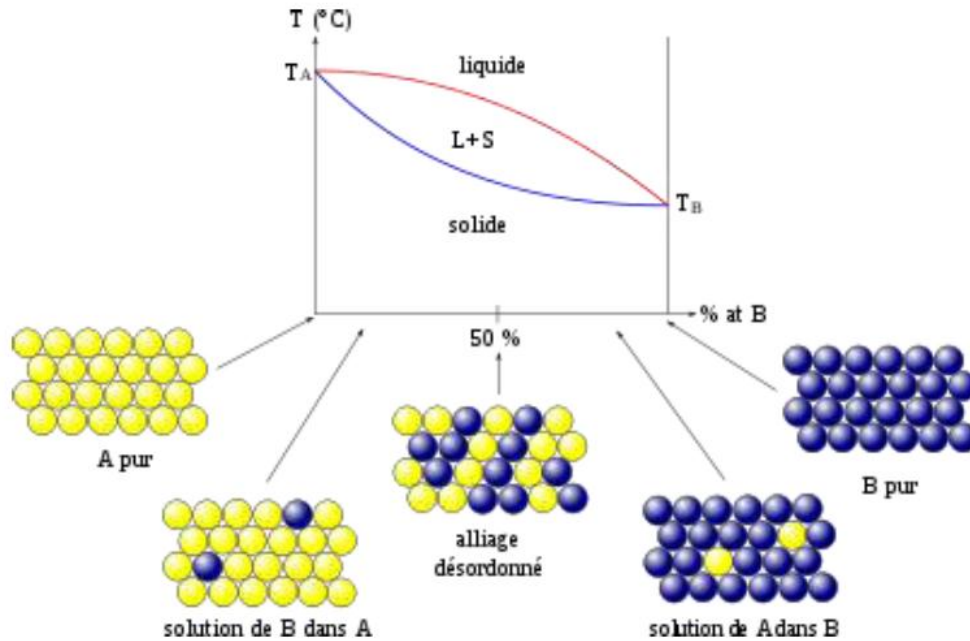


Fig. 4. Illustration schématique d'un diagramme d'équilibre à miscibilité totale

#### IV.3.3.2. Etude d'un exemple

Soit un alliage de composition nominale  $C_0$  porté à une température  $T$ . Si on prend un point représentatif  $(C_0, T)$  dans le domaine monophasé, l'alliage contient alors une seule phase liquide de proportion égale à 100%. Si on prend un point représentatif  $(C_0, T)$  dans le domaine biphasé, figure 5, l'alliage contient deux phases liquide et solide de composition  $C_L$  et  $C_S$  dont les proportions respectivement  $f_S$  et  $f_L$  sont déterminées par la règle des bras de leviers. En effet, la conservation de la masse permet d'écrire les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} f_S + f_L &= 1 \\ f_S C_S + f_L C_L &= C_0 \end{aligned}$$

Ces relations permettent de déterminer les proportions présentes soit en % :

$$\begin{aligned} f_S &= \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \times 100 \\ f_L &= \frac{C_0 - C_S}{C_L - C_S} \times 100 \end{aligned}$$

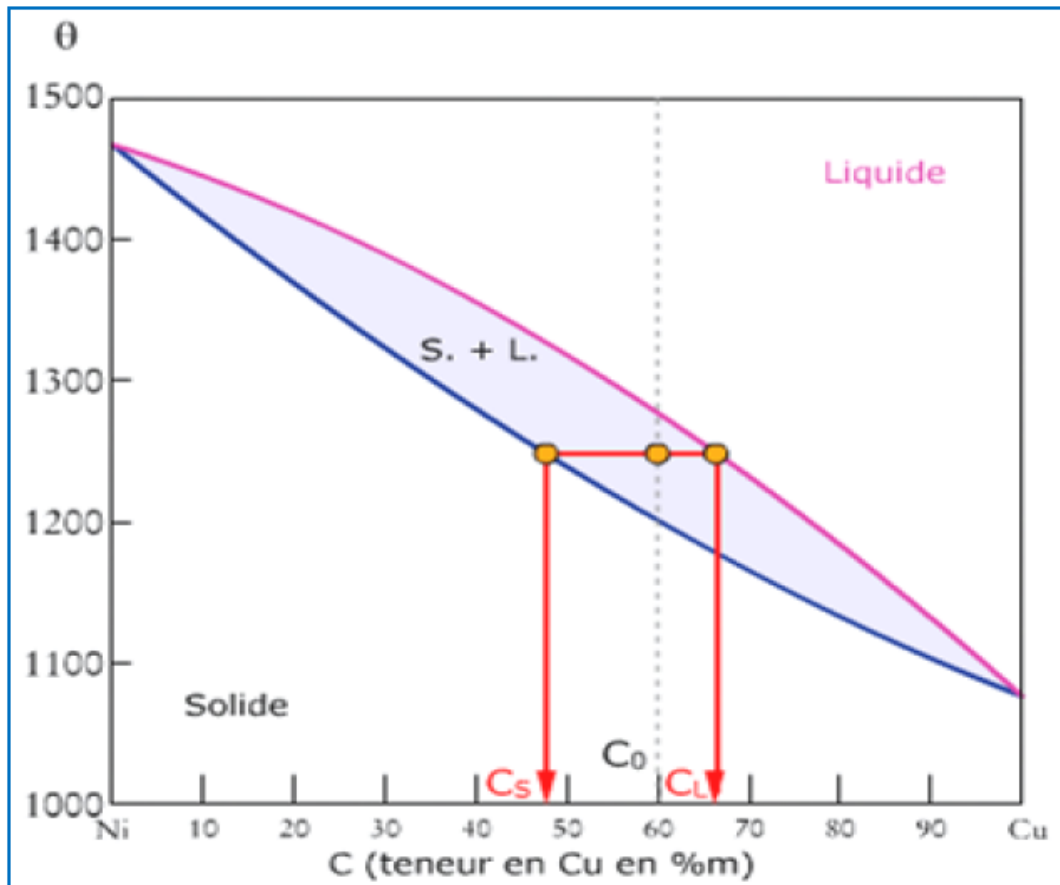


Fig. 5. Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale

### Exemple de calcul

Considérons l'alliage à 60% de cuivre et 40% de Nickel. A la température de 1250°C, l'alliage est dans le domaine biphasé. La composition de la phase liquide est de 67% de cuivre, celle de la phase solide est de 48% de cuivre. La proportion solide  $f_S$  est alors :

$$f_s = \frac{67 - 60}{67 - 48} \times 100 = 36\%$$

La proportion  $f_L$  du liquide se déduit alors :

$$f_L = 100 - 36 = 64\%$$

### IV.3.3.3. Règles de miscibilité à l'état solide

Pour que deux solide A et B soient totalement miscibles à l'état solide ils doivent avoir une analogie suffisante :

- Même structure cristalline
- Des rayons atomiques voisins
- Des valences égales
- Electronégativités semblables

Si l'une des règles énoncées n'est pas respectée, on parle de miscibilité partielle à l'état solide entre A et B. En effet, l'addition d'atomes de B dans des atomes de A, ou réciproquement, entraîne une distorsion du réseau des atomes A et une augmentation de l'énergie interne du système. Les lois de la thermodynamique conduisent alors le mélange à se séparer en deux phases l'une riche en A, l'autre riche en B ou à former des composés intermédiaires définis  $A_xB_y$ .

### IV.3.4. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

#### IV.3.4.1. Mise en évidence

Dans la majorité des alliages binaires, il n'existe pas de miscibilité des constituants en toutes proportions à l'état solide. Le cas le plus fréquent, ils existent deux solutions solides :

- $\alpha$  : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)
- $\beta$  : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides. Suivant la position de la température caractéristique du point triple remarquable, par rapport aux températures de fusion des constituants purs, on distingue deux types de diagrammes :

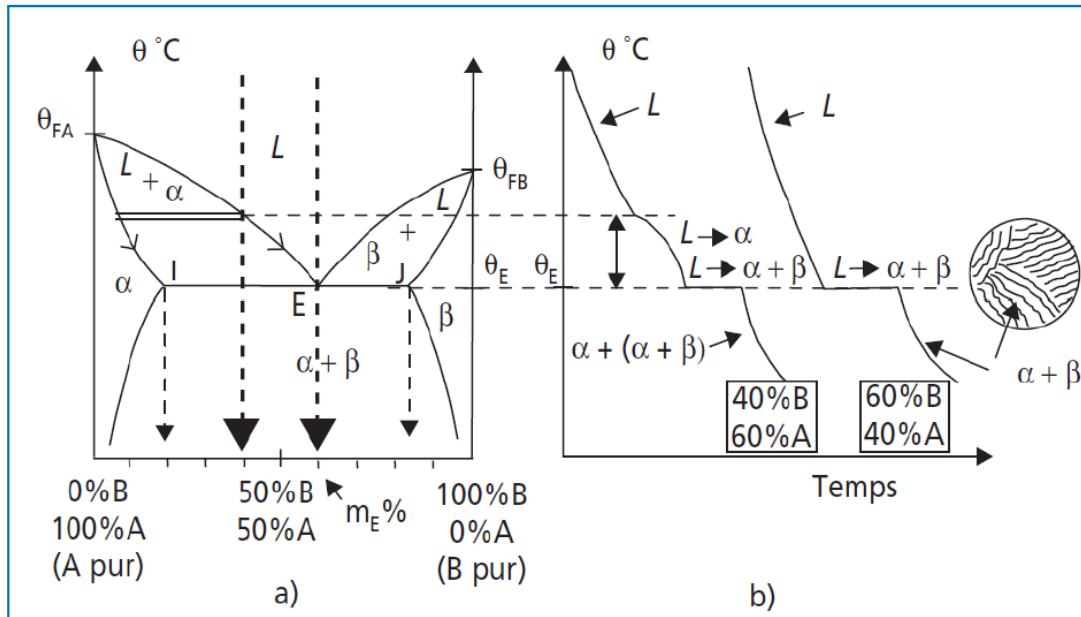


Fig. 6. Construction d'un diagramme de phases à miscibilité partielle : a) Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique. b) Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque (40 % B, 60 % A) et du mélange eutectique (60 % B, 40 % A).

#### IV.3.4.2. Transformation eutectique

Le diagramme à point eutectique est caractérisé par la présence d'une zone de démixtion et de deux fuseaux de solidification se raccordant en un point eutectique E. **La courbe AB représente la limite de solubilité de l'étain dans le plomb et la courbe CD celle du plomb dans l'étain.** Ces deux courbes constituent les lignes de Solvus (**Fig. 7**). La solubilité d'un élément dans l'autre varie avec la température. Ainsi la solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à 183°C à 2% à la température ambiante. Le domaine de composition et de température délimité par la température de fusion du plomb (327°C), les points A, B et O caractérise la phase solide primaire  $\alpha$  riche en plomb et l'alliage ainsi formé est monophasé.

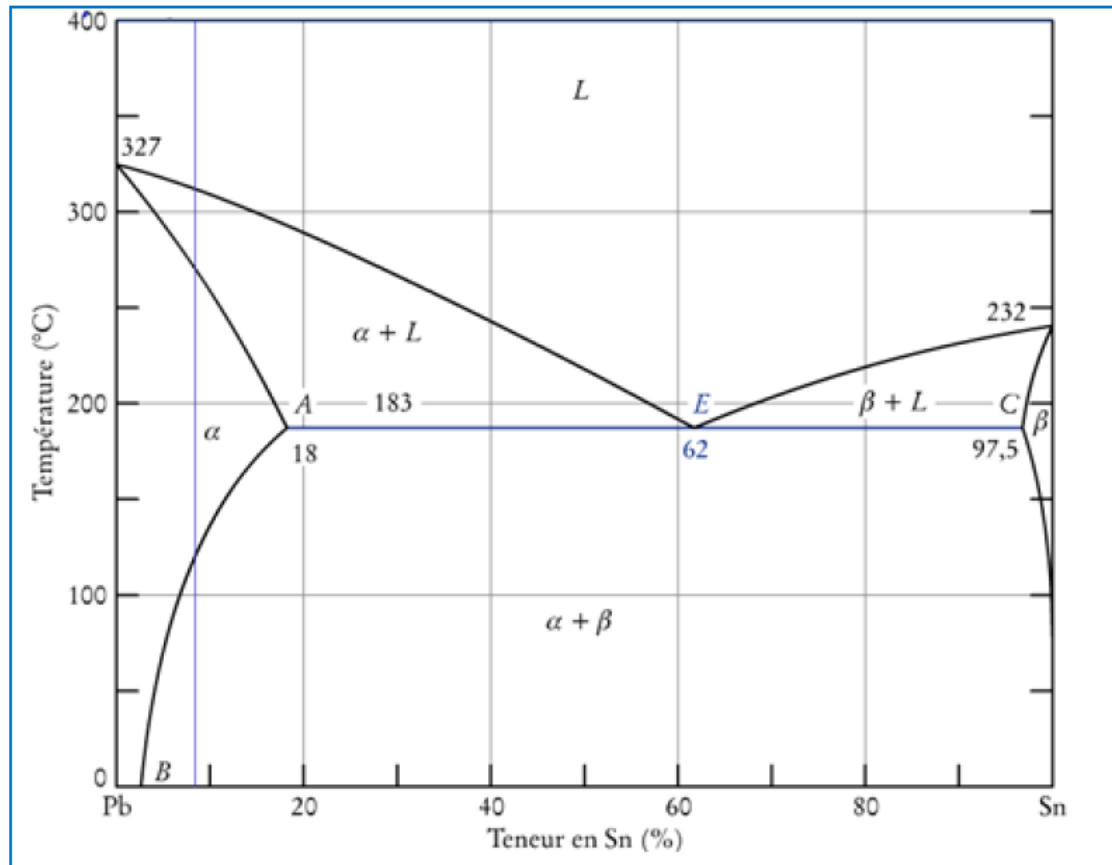


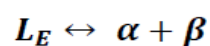
Fig. 7. Miscibilité partielle dans les diagrammes d'équilibre : le cas des alliages Pb-Sn

#### IV.3.4.3. Etude de l'exemple Pb-Sn

D'une façon analogue, on retrouve sur le diagramme d'équilibre un domaine monophasé : phase primaire  $\beta$ , riche en étain. Le point **E** est un point invariant, il caractérise le point eutectique à la température eutectique  $T_E=183^\circ\text{C}$  et le segment AC représente le palier eutectique. **A** ce point, trois phases sont en équilibre :

- Une phase liquide de composition  $C_L=C_E=62\%$  Sn
- Une phase solide  $\alpha$  de composition  $C_\alpha=18\%$  Sn
- Une phase solide  $\beta$  de composition  $C_\beta=97,5\%$  Sn

La réaction eutectique s'écrit :



Lors de la solidification d'un alliage de composition eutectique (Figure 8), celui-ci se comporte comme un composant pur. En effet, sa solidification se produit à température constante (183°C) comme celle d'un corps pur donnant lieu simultanément à deux phases solides distinctes.

La règle des segments inverses permet de calculer la proportion de chaque phase. Leur mise en oeuvre est similaire à celle illustrée dans le cas de la miscibilité totale.

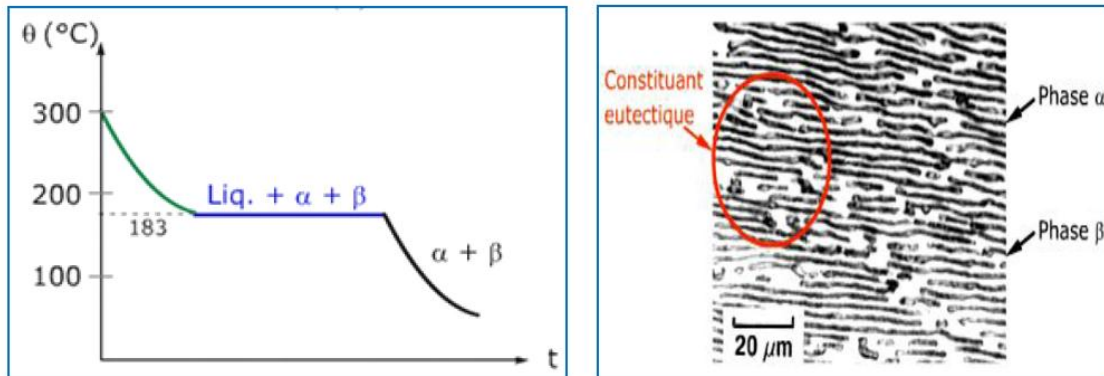


Fig. 7. Transformation eutectique : le cas des alliages Pb-Sn

$$f_{\alpha} = \frac{97.5 - 62}{97.5 - 18} \times 100 = 45\%$$

$$f_{\beta} = 100 - 45 = 55\%$$

L'alliage ainsi formé est un mélange de deux phases ( $\alpha$  en noir et  $\beta$  en blanc) intimement mélangées comme montré sur la micrographie. Considérons maintenant un alliage à 30% Sn et 70% Pb. La composition  $C_0$  de cet alliage étant inférieure à celle du point eutectique, il s'agit d'un alliage hypoeutectique. D'après le diagramme d'équilibre, la solidification de cet alliage débute à 262°C.



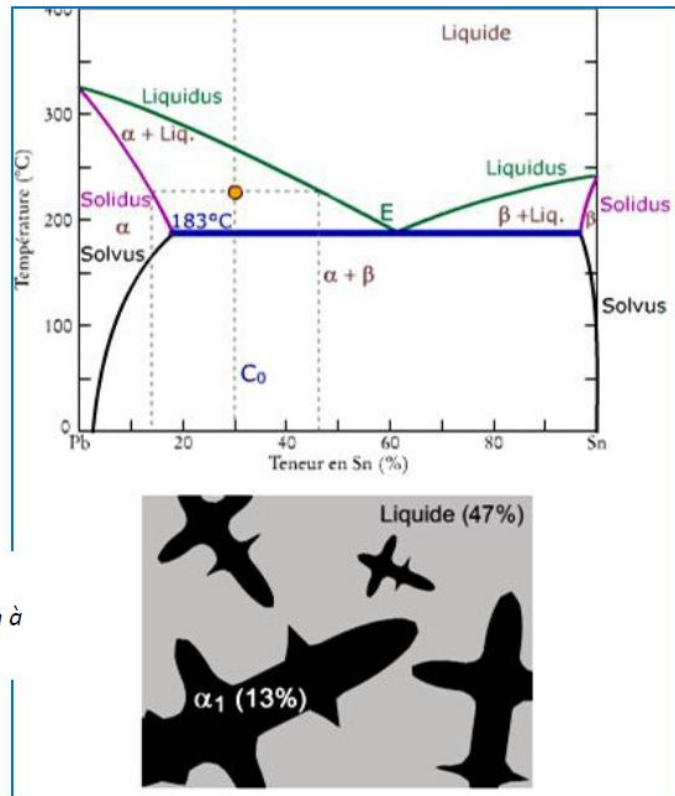


Fig. 8. Illustration des transformations proeutectiques pour le cas d'un alliage Pb-Sn à 30 % de Pb

Pour  $T > 262^\circ\text{C}$ , l'alliage est constitué d'une seule phase liquide de composition  $CL = C_0 = 30\% \text{ Sn}$   $f_L = 100\%$

- Pour  $T = 262^\circ\text{C}$ , il y a formation d'une première phase solide primaire  $\alpha$  ou appelée aussi proeutectique à  $10\% \text{ Sn}$ . Les premiers germes solides évoluent progressivement avec la température formant des dendrites de la phase  $\alpha$  (Fig. 7.).

A  $T = 230^\circ\text{C}$ , on a deux phases :

- Phase  $\alpha$  primaire,  $C_\alpha = 13\% \text{ Sn}$
- Phase liquide,  $CL = 47\% \text{ Sn}$

A partir de la règle des segments inverses, on peut calculer les proportions de chaque phase :

$$f_\alpha = \frac{47 - 30}{47 - 13} \times 100 = 50\%$$

$$f_\beta = 100 - 50 = 50\%$$

A  $T=183^{\circ}\text{C}$ , la réaction eutectique se produit. Le liquide eutectique restant donne lieu à un constituant eutectique  $\alpha+\beta$ . Les constituants en présence sont donc le solide  $\alpha$  primaire et le constituant eutectique  $\alpha+\beta$ . Les phases présentes sont :

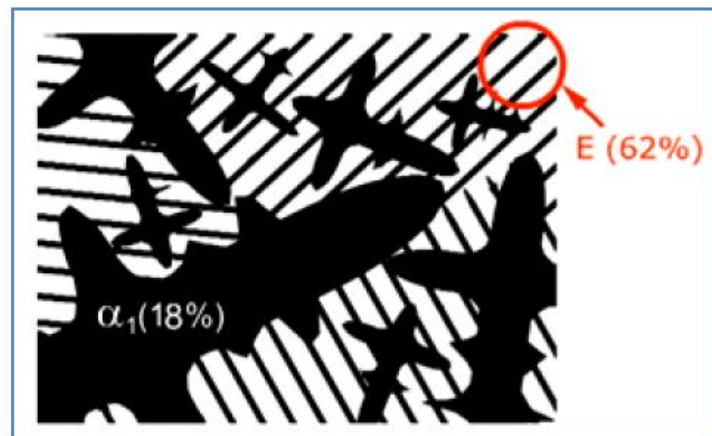
$$C_{\alpha}= 18\% \text{ Sn}$$

$$C_{\beta}= 97.5\% \text{ Sn}$$

A  $T=182^{\circ}\text{C}$ , l'alliage est entièrement solide. Les phases présentes sont les phases  $\alpha$  ( $C_{\alpha}=18\% \text{ Sn}$ ) et la phase  $\beta$  ( $C_{\beta}= 97.5\% \text{ Sn}$ )

$$f_{\alpha} = 85\%$$

$$f_{\beta} = 15\%$$



Les constituants présents après solidification sont le solide proeutectique primaire  $\alpha$  ( $C_{\alpha}=18\% \text{ Sn}$ ) et l'eutectique ( $CE=62\% \text{ Sn}$ ). Le même raisonnement s'applique à un alliage riche en étain, soit 70%. Sa composition  $C_0$  est supérieure à celle de l'eutectique, il s'agit d'un alliage hypoeutectique. Après solidification, il y a formation de deux constituants  $\beta$  primaire et constituant **eutectique**.

## V. Les propriétés des solutions liquides

### V.1. La loi de RAOULT

Cette loi met en relation l'idéalité d'une solution en équilibre avec sa phase vapeur, elle aussi, en condition d'idéalité :

Dans une solution idéale, la tension de vapeur de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire.

Soit un mélange de deux constituants A et B, la définition de la fraction molaire s'applique :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{et} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

avec

$$x_A + x_B = 1$$

Si la fraction molaire  $x_B$  est nulle, le composé A est pur en phase liquide et la pression de vapeur de ce composé A est  $P_A^\circ$ . À la limite, c'est aussi :

$$P_A^\circ = x_A \times k$$

Or, toujours dans cette limite,  $x_A = 1$ , donc :

$$P_A^\circ = k$$

De la même manière, si la concentration de A est nulle dans la phase liquide,  $x_A = 0$ , la tension de vapeur du composé B est égale à sa pression de vapeur saturante  $P_B^\circ$ . Donc,

$$P_B^\circ = x_B \times k' \quad \text{et} \quad k' = P_B^\circ.$$

Entre ces deux cas limites,  $x_A \neq 0$  et  $x_B \neq 0$ . Il s'ensuit que :

$$P_A = x_A \times P_A^\circ \quad \text{et} \quad P_B = x_B \times P_B^\circ$$

C'est bien là l'expression de la loi de RAOULT, expression traduite graphiquement sur la figure V.1.

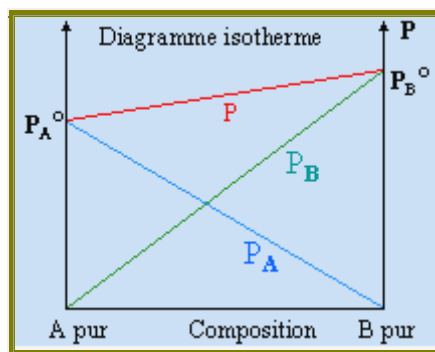


Figure V.1. Expression de la loi de RAOULT dans le cas d'une solution idéale.

La pression totale est alors donnée par la relation :

$$P_{\text{totale}} = x_A \times P_A^{\circ} + x_B \times P_B^{\circ}$$

$$P_{\text{totale}} = (1 - x_B) P_A^{\circ} + x_B P_B^{\circ}$$

$$P_{\text{totale}} = (P_B^{\circ} - P_A^{\circ}) x_B + P_A^{\circ}$$

La pression totale est une relation linéaire de la composition (de la fraction molaire) de la phase liquide. La figure 7.1 représente tout à fait le cas d'une solution idéale de 1,2-dibromoéthane et de 1,2-dibromopropane.

Ce comportement est général pour une solution idéale en équilibre avec le gaz idéal (sa vapeur).

## V.2. Écarts à la loi de RAOULT

Bien évidemment, la loi de RAOULT s'applique à des systèmes idéaux. Les systèmes binaires ne le sont pas tous. On observe des écarts à la loi de RAOULT : ceux-ci peuvent être positifs ou négatifs.

### a- Écarts positifs

Supposons que les molécules A ont une affinité entre elles de telle sorte qu'elles sont soumises à des forces d'attraction. Supposons que c'est aussi le cas entre les molécules B. Supposons enfin que les attractions entre les molécules A et les molécules B sont plus faibles qu'entre les molécules de même nature. L'ajout par exemple de molécules B dans un liquide A pur a pour effet de diminuer les forces d'attraction entre les molécules A. La volatilité de A sera augmentée par l'ajout du soluté. Il en est de même si des molécules A sont ajoutées au liquide B pur. On observe alors une déviation positive par rapport à la loi de RAOULT : la pression totale de la vapeur en équilibre au-dessus de la solution est supérieure à celle calculée par la loi de RAOULT. La figure V.2 montre un exemple de ce type de comportement. Le mélange cyclohexane – tétrachlorure de carbone est de ceux-là.

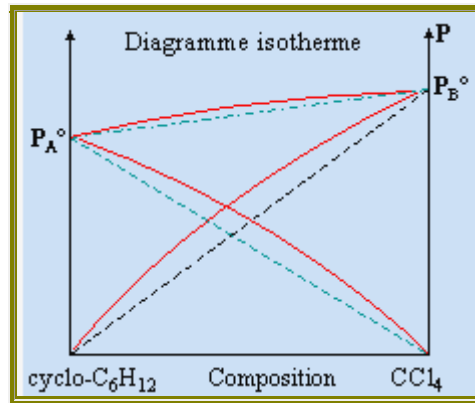


Figure V.2. Pression de vapeur et composition du liquide dans le cas d'un écart positif par rapport à la loi de RAOULT.

L'écart peut être si important que la courbe de la pression totale en fonction de la composition passe par un maximum entre les deux valeurs limites des concentrations. On a alors le cas d'un écart positif à maximum (Fig. V.3).

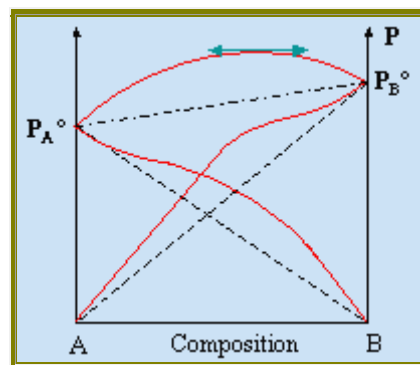


Figure V.3. Exemple d'un écart positif avec maximum.

Les exemples sont nombreux : eau – éthanol, benzène – cyclohexane, ... Notons que ces graphes V.2 et V.3 sont enregistrés dans des conditions isothermes, donc à température constante.

Le diagramme isobare, donc à pression constante, du même mélange est représenté à la figure V.4. On aura besoin de ces diagrammes lors de la discussion de la distillation de ces mélanges qui se font souvent à la pression atmosphérique, donc à pression constante.

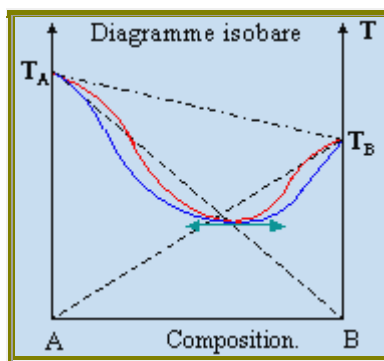


Figure V.4. Diagramme isobare du mélange correspondant à celui présenté à la figure V.3.

### b. Écarts négatifs

Supposons au contraire que les forces d'attraction entre les molécules A et B sont plus fortes qu'avec les molécules A entre elles ou qu'avec les molécules B entre elles. L'ajout de molécules B au liquide A pur a pour effet d'augmenter les forces d'attraction auxquelles sont soumises les molécules A : elles deviennent moins volatiles. Le même phénomène aura lieu sur addition de molécules de A au liquide B pur. La pression totale observée est maintenant plus faible que celle calculée par la loi de RAOULT. On observe des écarts négatifs.

À nouveau, ces écarts négatifs peuvent donner lieu à la formation d'un minimum : la courbe de tension de vapeur de la solution passe par un minimum entre les deux valeurs extrêmes des concentrations. C'est par exemple le cas de plusieurs solutions eau – acide. La figure 7.5 montre un exemple de tels comportements.

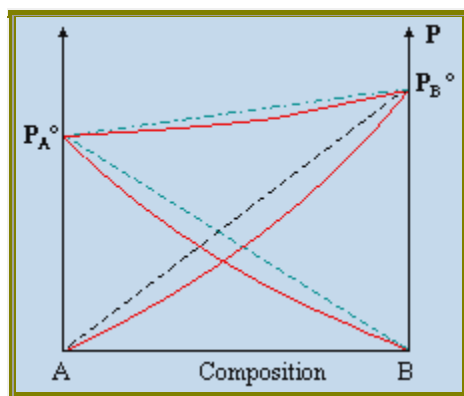


Figure V.5. Exemple d'un écart négatif.

Cette fois les courbes peuvent présenter un minimum et non plus un maximum.

C'est aussi le cas lorsque les molécules A et B s'associent par liaison de type VAN DER WAALS. On dit qu'il y a **solvatation**. C'est ce qui se produit dans la solution du mélange

acétone – trichlorométhane. Le groupe carbonyle de l'acétone tend à s'associer avec l'unique liaison C-H du trichlorométhane (Fig. 7.6).

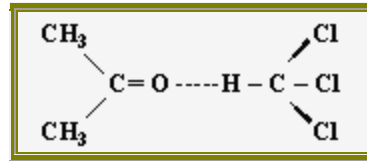


Figure V.6. Association entre les molécules d'acétone et de trichlorométhane.

### V.3. Relation composition de la phase liquide – composition de la phase vapeur

Soit donc une solution d'un mélange de deux liquides A et B. Considérons que cette solution est idéale et qu'il en est de même de sa phase vapeur. La question que l'on peut se poser concerne la relation qui existe entre les compositions des deux phases. Si  $P_A^\circ$  et  $P_B^\circ$  sont les pressions de vapeur en équilibre avec les liquides A et B purs, respectivement, qu'en est-il de la vapeur en équilibre au-dessus d'une solution dont la fraction molaire en A est  $x_A$  ?

Soit  $y_A$  la fraction molaire du composé A et  $y_B$  la fraction molaire du composé B en phase vapeur. Compte tenu des lois du gaz idéal,

$$y_A = P_A/P \quad \text{et} \quad y_B = P_B/P \quad \text{avec} \quad y_A + y_B = 1$$

La relation indique que :

$$P_A = x_A \times P_A^\circ$$

et la relation établit que :

$$P_{\text{totale}} = (P_A^\circ - P_B^\circ) x_A + P_B^\circ$$

Par conséquent, la relation qui relie les compositions (fractions molaires) d'un composé entre les phases gazeuse et liquide est donnée par :

$$y_A = P_A/P = \frac{x_A \times P_A^\circ}{(P_A^\circ - P_B^\circ) x_A + P_B^\circ}$$

La fraction molaire  $y_A$  du composé A en phase gazeuse est liée à sa fraction molaire  $x_A$  en phase liquide. En général, la valeur de  $y_A$  est donc différente de celle de  $x_A$ . La figure V.7. montre un diagramme où sont reportés, et donc comparés, les compositions de la phase liquide et celle de la phase gazeuse. Par exemple, si dans le mélange A et B, le composé A est plus volatil que le composé B – la pression de vapeur saturante de A,  $P_A^\circ$ , est supérieure à celle de B à la même température – alors la phase vapeur est plus riche en A qu'en B. Ainsi, sur ce diagramme, à une température donnée, une solution liquide de composition  $x_A$  est en équilibre avec une

vapeur de composition  $y_A$  ou une solution liquide de composition  $x'_A$  est en équilibre avec une vapeur de composition  $y'_A$ .

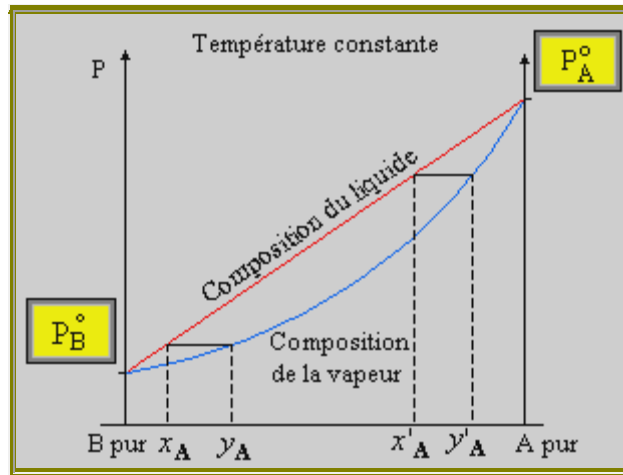


Figure V.7. Compositions comparées des phases liquides et vapeur en équilibre d'une solution.

#### V.4. La distillation d'une solution

L'usage de la distillation est intimement associée à la séparation de constituants en solution. À partir de la relation tout juste établie entre les compositions d'une phase vapeur et d'une phase liquide en équilibre, est-il possible à l'aide de la distillation de séparer les constituants d'une solution idéale ?

La distillation se fait souvent au laboratoire et dans plusieurs installations industrielles à la pression atmosphérique, donc à pression constante. Supposons que le diagramme composition – température a la forme qui apparaît à la figure V.8. On y distingue trois régions. Vers les basses températures, c'est la région d'existence du liquide. Dans la région supérieure, c'est celle de la phase vapeur.

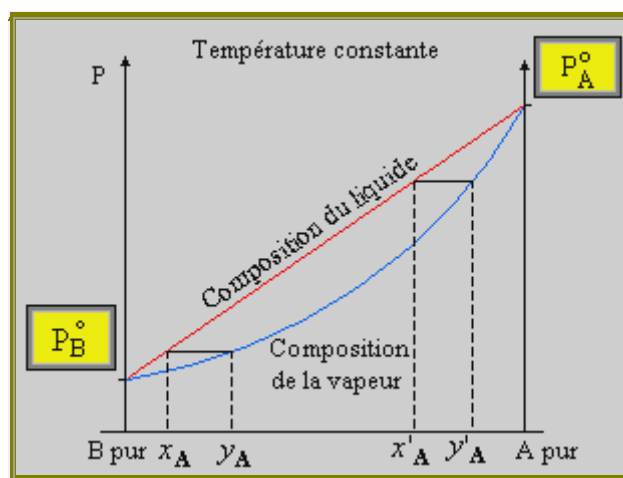




Figure V.8. Compositions comparées des phases liquides et vapeur en équilibre d'une solution.

Entre les deux, on trouve région en forme de fuseau où coexistent les phases vapeur et liquide. La courbe inférieure de ce fuseau est la **courbe d'ébullition** (en bleu, sur la figure V.8). En effet, si une solution de composition  $x_B$  est chauffée, à l'instant où le point représentatif de la solution atteint cette courbe, le phénomène d'ébullition commence. De la même manière, si une vapeur de composition  $y_B$  est refroidie, au moment où le point représentatif du mélange atteint la courbe supérieure du fuseau, les premières gouttes de liquide apparaissent. C'est le phénomène du dépôt de la rosée et cette courbe s'appelle justement la **courbe de rosée** (en rouge sur la figure V.9).

Soit donc à distiller un mélange dont la concentration du produit B est  $x_B$ . Au fur et à mesure que la température du liquide augmente, le point représentatif de la solution se déplace verticalement sur le segment passant par la composition  $x_B$  sur la figure 7.16. Parvenu à la température  $T_1$  le point représentatif de la solution traverse la courbe d'ébullition. L'ébullition commence et la première goutte de vapeur qui est produite a la composition représentée par  $y_B$ . Puisque le composé A a une volatilité plus grande que celle du composé B – la température d'ébullition de A pur est inférieure à celle de B pur – la vapeur est donc plus riche en A que le liquide dont elle est issue.

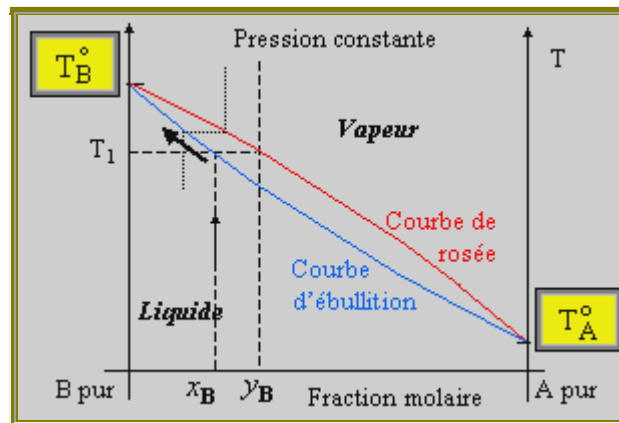


Figure V.9. Distillation d'une solution de A dans B et de composition  $x_B$ .

Par conséquent, en poursuivant la distillation, le liquide s'appauvrit plus rapidement en A qu'en B. Le point représentatif de la solution se déplace sur la courbe d'ébullition en direction de la température d'ébullition de B pur. En même temps on s'aperçoit que la température d'ébullition croît lentement et la vapeur qui est émise est de moins en moins riche en A. Parvenue à la température d'ébullition du composé B pur, la distillation est terminée et tout le liquide original se trouve en phase vapeur.

La suite des événements observés conduit à la conclusion qu'il est impossible de séparer deux constituants A et B qui ont un fuseau de distillation comme celui apparaissant en figures V.8 et V.9.

## CHAPITRE VI

## VI.1 LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ; VITESSES ET MÉCANISMES DES RÉACTIONS CHIMIQUES

## VI.1 : Un aperçu de la cinétique chimique

**Cinétique chimique** : étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des évènements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

- La concentration des réactifs; la vitesse augmente généralement en fonction de la concentration des réactifs.
- La température; la vitesse d'une réaction augmente habituellement avec l'élévation de la température.
- La surface de contact; la vitesse d'une réaction augmente avec l'étendue de la surface de contact (particules fines).
- La catalyse; l'utilisation de catalyseurs et courante pour augmenter la vitesse d'une réaction (enzymes, support métallique, etc.).

## VI.2 : La signification de la vitesse de réaction

**Vitesse** : variation d'une grandeur par une unité de temps.

- La vitesse d'une réaction chimique  $v$  est le rapport entre la variation de concentration et le temps :

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

où  $c_2$  et  $c_1$  représentent les concentrations d'un réactif impliqué dans une réaction aux temps respectifs  $t_2$  et  $t_1$ .

Dans une réaction :

- variation de concentration du réactif, [réactif], est négative (le réactif disparaît)
- variation de concentration du produit, [produit], est positive (le produit apparaît)

Donc :

$$v = \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{produit}]}{\Delta t}$$

Selon cette convention, **la vitesse de réaction est toujours positive**, qu'elle soit déterminée à partir des réactifs ou à partir des produits. Les unités les plus souvent utilisées sont les moles/(L•s).

### La vitesse générale d'une réaction

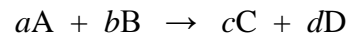
On définit la **vitesse générale de réaction** comme étant la vitesse de la variation de la concentration d'une substance donnée divisée par son coefficient stoechiométrique dans l'équation chimique équilibrée. Donc, pour la réaction :



la vitesse générale de réaction est définie par :

$$\text{vitesse générale de réaction} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{HBr}]}{2\Delta t}$$

De façon plus théorique : pour la réaction

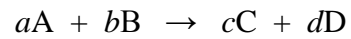


$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

### La vitesse moyenne de réaction

La vitesse d'une réaction n'est généralement pas constante. Il faut donc préciser à quel moment elle est mesurée.

- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.



$$\text{vitesse} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

### La vitesse moyenne de réaction

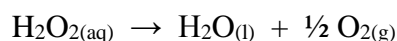
La vitesse d'une réaction n'est généralement pas constante. Il faut donc préciser à quel moment elle est mesurée.

- On appelle **vitesse moyenne** une vitesse de réaction mesurée sur un intervalle de temps donné.



## VI.3 : La mesure des vitesses de réaction

- la figure VI.1, se rapportant à la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène :



Données cinétiques de la réaction:  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

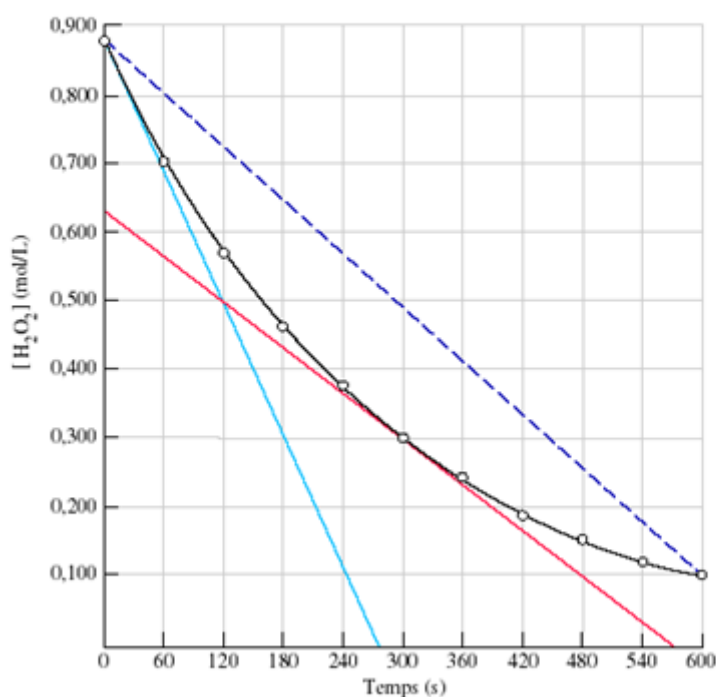


Figure VI.1

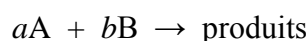
- La courbe noire représente le taux de disparition du peroxyde lors de la réaction (décroissement de la concentration en fonction du temps).
- Le calcul de la vitesse moyenne durant toute l'expérience (entre 0 et 600 s) est représenté par la droite pointillée. La valeur numérique de la vitesse est donnée par la pente de la droite (qui est négative) que l'on change de signe (pour lui donner une valeur positive) pour respecter la convention mentionnée plus haut.
- Pour obtenir la vitesse de réaction à un point précis de la courbe, il faut considérer un intervalle de temps très court.
- Si l'intervalle de temps dans lequel la vitesse de réaction est mesurée devient très court (tend vers zéro), on s'approche alors de la vitesse instantanée.
- La **vitesse instantanée** correspond à la limite de la variation du réactif dans un intervalle de temps très court :

$$\text{Vitesse instantanée} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{-\Delta[\text{réactif}]}{\Delta t} \right) = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt}$$

- Donc, la vitesse instantanée peut être obtenue par la tangente à la courbe (dérivée) en un point donné. C'est ce qui est représenté par la droite rouge, qui montre la vitesse de réaction spontanée, 300 secondes après le début de la réaction.
- Au début de la réaction, la vitesse instantanée est appelée **vitesse de réaction initiale**. Elle est représentée par la droite bleue (turquoise) dans le graphique. Encore, la valeur numérique est la valeur de la pente de la droite (négative) que l'on change de signe.

#### VI.4 : La loi de vitesse d'une réaction chimique

Pour une réaction impliquant 2 réactifs, A et B :



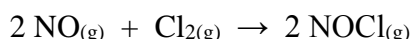
les mesures expérimentales ont montré que la vitesse de réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs affectée chacune d'un exposant :

$$v = k[A]^m [B]^n$$

- La constante de proportionnalité  $k$  est appelée **constante de vitesse**.
- Les exposants  $m$  et  $n$  sont les **ordres de réaction**.
- L'ordre est généralement un petit entier positif, mais peut aussi être nul, négatif ou fractionnaire.
- On dit que la réaction est d'ordre  $m$  par rapport à A, et d'ordre  $n$  par rapport à B.
- La **somme** de  $m$  et  $n$  est l'**ordre global** de la réaction.
- **Les ordres de réaction ne sont pas nécessairement les coefficients stoechiométriques de l'équation chimique**. Ils ne peuvent être déterminés que de façon expérimentale.

#### La méthode des vitesses initiales

Ce tableau montre les résultats expérimentaux de mesures de vitesses initiales pour la réaction :



La méthode des vitesses relatives permet de déterminer l'ordre de réaction par rapport à chacun des réactifs.



- Pour ce faire, on compare les vitesses initiales *pour une même réaction* en faisant varier la concentration initiale d'un seul réactif à la fois. C'est ce que le tableau VI.1. montre.

Expérience	[NO] initiale (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> ] initiale (mol/L)	Vitesse initiale (mol/L·s)
1	0,0125	0,0255	$2,27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4,55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9,08 \times 10^{-5}$

- Entre la ligne 1 et la ligne 3, la [NO] double, alors que [Cl<sub>2</sub>] reste constante.
- Puisque c'est [NO] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à NO<sub>(g)</sub> en faisant le rapport entre les vitesses initiales 3 et 1.
- De façon générale (démonstré dans le volume), le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^m$$

- Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_3}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{9,08 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^m = 4$$

- Donc, puisque  $2^m = 4$ , m, qui est **l'ordre de réaction par rapport à NO<sub>(g)</sub>, est égal à 2.**

- Entre la ligne 1 et la ligne 2, la [NO] reste constante, alors que [Cl<sub>2</sub>] double.
- Puisque c'est [Cl<sub>2</sub>] qui change, on trouvera l'ordre de réaction par rapport à Cl<sub>2(g)</sub> en faisant le rapport entre les vitesses initiales 2 et 1.
- Ici, le rapport des vitesses initiales et l'ordre de réaction sont reliés par la relation :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = 2^n$$

Donc, si on calcule le rapport des vitesses initiales avec les valeurs du tableau, on obtient :

$$\frac{(\text{vitesse initiale})_2}{(\text{vitesse initiale})_1} = \frac{4,55 \times 10^{-5}}{2,27 \times 10^{-5}} = 2^n = 2$$

- Donc, puisque  $2^n = 2$ ,  $n$ , qui est l'ordre de réaction par rapport à  $\text{Cl}_{2(g)}$ , est égal à 1.
- L'ordre global de la réaction est donc  $(2 + 1) = 3$ .

### EN RÉSUMÉ :

Si on double la concentration d'un réactif, la réaction est :

- d'ordre *zéro* si on n'observe aucun effet sur la vitesse;
- d'ordre *un* si la vitesse double;
- d'ordre *deux* si la vitesse quadruple;
- d'ordre *trois* si la vitesse augmente d'un facteur 8.

Lorsqu'on connaît l'ordre de réaction de chacun des réactifs, il devient possible de calculer la constante de vitesse  $k$ .

Il est important de noter qu'une loi de vitesse ne peut être déterminée à partir de la stœchiométrie de la réaction. Seules des mesures expérimentales de vitesse permettent de le faire.

### VI.5 : Les réactions d'ordre 1

On peut également déterminer la loi de vitesse en suivant la variation des concentrations en fonction du temps et ce, au cours d'une même expérience. Dans cette section, on ne considérera que les réactions comportant un seul réactif ( $A \rightarrow$  produits).

#### La concentration en fonction du temps : loi de vitesse intégrée

Dans les réactions d'ordre 1, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

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

$$\ln[A]_{[A]_0}^{[A]} = -k[t]_0^t$$

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

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{ou} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

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

Ou encore :

Cette expression prend la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ) où  $-k$  est la pente,  $t$  est le temps en secondes, et  $\ln[A]_0$  est l'ordonnée à l'origine, comme illustré ici :

Confirmation de l'ordre un de la décomposition de  $[H_2O_2]$  :

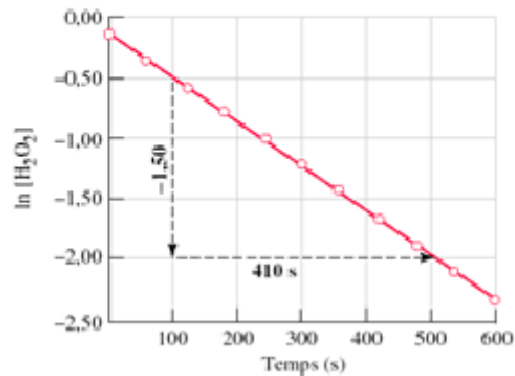


Figure VI.2

On peut également transformer cette expression sous sa forme exponentielle :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Cette équation décrit une **décroissance exponentielle** de la concentration en fonction du temps. Toutefois, l'équation sous forme de droite est la plus souvent utilisée.

## VI.6 : Les réactions d'ordre zéro et d'ordre deux

Les réactions d'ordre zéro sont celles dont la vitesse est **indépendante** de la concentration des réactifs.

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

$$d[A] = -kdt$$

La dernière équation est la **loi de vitesse différentielle** car son expression a la forme d'une équation différentielle. On peut intégrer l'expression pour obtenir la **loi de vitesse intégrée** :

$$[A] - [A]_0 = -k(t - 0)$$

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

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

La dernière expression a la forme de l'équation d'une droite ( $y = b + mx$ ) dont la pente est  $-k$  et l'ordonnée à l'origine  $[A]_0$ .

### EN RÉSUMÉ :

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer la loi de vitesse de la réaction :

- 1) On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre zéro**.
- 2) Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, **la réaction est d'ordre 1**.
- 3) Si ce n'est pas une droite, il faut poursuivre la recherche dans une autre direction.

### Les réactions d'ordre 2

On considère encore une réaction du type  $A \rightarrow$  produits. Donc, la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration de A :

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

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

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

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

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

On obtient alors une équation qui a la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ). Donc, si on trace un graphique de  $1/[A]$  en fonction du temps et qu'on obtient une droite, la réaction est d'ordre 2

par rapport à A. La pente est égale à  $k$ , et l'ordonnée à l'origine est  $1/[A]_0$ .

### La demi-vie

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa **demi-vie**, dont le symbole est  $t_{1/2}$ .

- La demi-vie correspond au laps de temps au bout duquel la concentration d'un réactif diminue de moitié;
- Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

Selon la définition, lorsque  $t$  est égal à  $t_{1/2}$ ,  $[A]$  est égale à  $0,5[A]_0$ .

On peut calculer la valeur de  $t_{1/2}$  à partir des lois de vitesse intégrées :

Pour une réaction d'ordre zéro :

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 - kt \\ 0,5[A]_0 &= [A]_0 - kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{[A]_0}{2k} \end{aligned}$$

Donc, dans une réaction d'ordre zéro, la demi-vie dépend de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 1 :

$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -kt \\ \ln \frac{0,5[A]_0}{[A]_0} &= -kt_{1/2} \\ \ln 0,5 &= -kt_{1/2} = -0,693 \\ t_{1/2} &= \frac{0,693}{k} \end{aligned}$$

Donc, dans une réaction d'ordre 1, la demi-vie est indépendante de la concentration du réactif.

Pour une réaction d'ordre 2 :

On peut également trouver le temps de demi-vie des réactions d'ordre 2 en faisant les substitutions suivantes :

$$\frac{1}{\frac{1}{2} [A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{\frac{1}{2}}$$

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

La demi-vie des réactions d'ordre 2 dépend de la concentration de A, comme dans le cas des réactions d'ordre zéro.

Exemple de l'utilisation de la demi-vie :

#### EN RÉSUMÉ :

- Si le graphique de [A] en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre zéro**.
- Si le graphique de  $\ln [A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre 1**.
- Si le graphique de  $1/[A]$  en fonction de  $t$  donne une droite, la réaction est d'**ordre 2**.

Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Graphique d'une droite	$k$	Unités de $k$	Demi-vie
0	Vitesse = $k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	[A] fonction de $t$	-pente	mol/L·s	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	Vitesse = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\ln [A]$ fonction de $t$	-pente	$s^{-1}$	$\frac{0,693}{k}$
2	Vitesse = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A]$ fonction de $t$	pente	L/mol·s	$\frac{1}{k[A]_0}$

**VI.7 : Les théories de la cinétique chimique****VI.8 : L'influence de la température sur les vitesses de réaction**

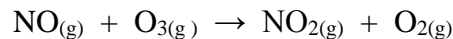
Les réactions chimiques sont sensibles aux facteurs extérieurs. L'effet de la température en est un. Dans cette section, nous verrons que presque toutes les réactions chimiques se produisent plus rapidement lorsqu'on élève la température.

**La théorie des collisions**

Cette théorie repose une hypothèse :

- **Les molécules doivent entrer en collision pour réagir.**
- La *fréquence de collisions*,  $Z$ , est le nombre de collisions par seconde intervenant entre deux espèces moléculaires.
- La fréquence dépend directement de la concentration des espèces présentes.

Si on considère encore la réaction du monoxyde d'azote et de l'ozone :



- Si  $[\text{O}_3]$  double, la fréquence de collisions entre  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}$  double aussi.
- Donc, la fréquence des collisions  $\propto [\text{NO}][\text{O}_3]$ .
- On peut aussi l'exprimer par  $Z = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3]$ , où  $Z$  est la fréquence de collisions (par seconde), et  $Z_0$  une constante de proportionnalité qui dépend de la taille des molécules de réactifs impliqués.
- Si la température augmente, les molécules se déplacent plus rapidement.
- Ceci augmente la fréquence des collisions entre les molécules.

Toutefois, les mesures expérimentales montrent que la théorie cinétique des gaz prévoit des fréquences de collisions beaucoup plus élevées que celles indiquées par les vitesses de réactions mesurées au laboratoire. Ceci montre que la théorie des collisions ne suffit pas à expliquer complètement l'effet de la température sur la vitesse de réaction.

### L'énergie d'activation

Un chimiste suédois, Svante Arrhenius, étend le modèle des collisions pour inclure la possibilité que les collisions n'entraînent pas toutes la formation de produits.

- Les molécules doivent posséder, au moment de la collision, une énergie suffisante pour provoquer un réarrangement des liaisons chimiques.
- Introduction de l'**énergie d'activation ( $E_a$ )**, qui est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision.
- Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

### Le complexe activé

Energie des produits inférieure à celle des réactifs ; réaction exothermique.

- Les réactifs ont à passer une barrière énergétique pour que la réaction se produise.
- $E_a$  est la différence entre l'énergie des réactifs et le sommet de la barrière énergétique.
- L'arrangement des molécules au sommet de la barrière est nommé **complexe activé**.
- C'est un état de transition, instable et de durée de vie très courte.

### L'influence de la température sur l'énergie cinétique

L'effet de la température sur la constante de vitesse est fortement influencé par la grandeur de l'énergie d'activation

- La proportion des collisions où l'énergie d'activation est supérieure à  $E_a$  est exprimée

$$f_r = e^{-E_a/RT}$$

par :

La fraction  $f_r$  est un nombre compris entre 0 et 1.

- Si est  $f_r$  égal à 0,05, ceci veut dire que l'énergie cinétique des molécules est supérieure à  $E_a$  dans 5% des collisions.
- $f_r$  augmente lorsque la température augmente.

Si on combine l'expression de  $f_r$  et celle de la fréquence des collisions  $Z$  pour la réaction vue précédemment, on obtient une expression théorique de la loi de vitesse:

$$\text{vitesse théorique} = Z_0[\text{NO}][\text{O}_3] e^{-E_a/RT}$$

que l'on peut comparer à la loi de vitesse déterminée expérimentalement :



$$\text{vitesse expérimentale} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Donc, si le modèle est adéquat, on peut supposer que :

$$k = Z_0 e^{-E_a/RT}$$

- Expression qui prévoit correctement le sens de la variation de la constante de vitesse en fonction de la température
- MAIS, elle prédit des vitesses beaucoup plus grandes que celles observées.
- Il faut raffiner le modèle.

### Le facteur stérique

- Les collisions dont l'énergie dépasse  $E_a$  ne conduisent pas toutes à la formation de produits ; on les dit inefficaces.
- L'orientation des atomes lors de la collision peut influencer la formation de produits, ou le retour aux réactifs.
- On peut inclure le **facteur stérique**,  $p$ , dans l'expression de la loi de vitesse théorique. Sa valeur se situe entre 0 et 1.

$$\text{vitesse} = \underset{\substack{\text{facteur} \\ \text{stérique}}}{p} \times \underset{\substack{\text{fréquence des} \\ \text{collisions}}}{Z_0[\text{NO}][\text{O}_3]} \times \underset{\substack{\text{fraction} \\ \text{excédant } E_a}}{e^{-E_a/RT}}$$

- Le facteur stérique et  $Z_0$  peuvent être réunis en un seul terme, appelé **facteur préexponentiel**, représenté par le symbole  $A$ .
- La loi de vitesse théorique devient :

$$v = A e^{-E_a/RT} [\text{NO}][\text{O}_3]$$

- La constante de vitesse  $k$  déterminée expérimentalement s'exprime alors :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Cette équation s'appelle **équation d'Arrhenius**.

### L'équation d'Arrhenius

- Permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction ou d'un processus.
- Si on manipule un peu l'équation :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Cette équation prend la forme d'une droite ( $y = b + mx$ ), pour laquelle  $(\ln A)$  est l'ordonnée à l'origine, et  $(-E_a/R)$  est la pente, dans un graphique de  $(\ln k)$  en fonction de  $(1/T)$ .

Graphique de  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  montrant la décomposition du pentoxyde de diazote,  $N_2O_5(g) : N_2O_5(g) \longrightarrow 2 NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$

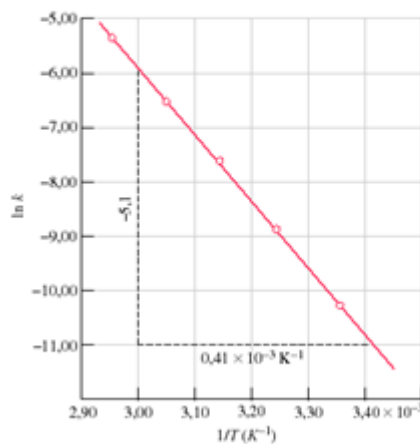


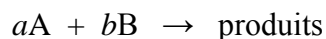
Figure VI.3

### VI.9 : Les mécanismes réactionnels

- Le mécanisme d'une réaction chimique est la séquence des étapes, à l'échelle moléculaire, menant des réactifs aux produits
- Certaines réactions ne nécessitent qu'une seule collision
- D'autres en nécessitent plusieurs et produisent des intermédiaires, composés formés au cours d'une étape et consommés dans une étape subséquente.

## Les réactions élémentaires

- Dans une réaction élémentaire, les ordres de réaction sont égaux aux coefficients stoechiométriques, ce qui n'est généralement pas le cas d'une réaction qui se fait en plusieurs étapes.



la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[A]^a[B]^b$$

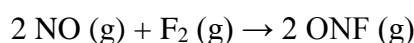
si cette réaction se fait en une seule étape

- La **molécularité** est le nombre d'espèces impliquées dans une réaction élémentaire.
- Une réaction élémentaire est dite **monomoléculaire** si elle consiste en la décomposition spontanée d'une seule molécule ; elle est décrite par une loi de vitesse d'ordre 1.
- Si elle implique une collision entre 2 espèces, elle est dite **bimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 2.
- Si elle implique une collision entre 3 espèces, elle est dite **trimoléculaire**, et est décrite par une loi de vitesse d'ordre 3.

## L'étape limitante

- L'étape limitante d'une réaction est la plus lente d'une réaction à plusieurs étapes.
- Elle détermine souvent la vitesse globale de la réaction.

Exemple : supposons que la réaction



se produit en deux étapes :



(La somme des étapes donne bien la réaction globale.)

La loi de vitesse de l'étape lente est :

$$v = k [\text{NO}][\text{F}_2]$$

Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente  $\Rightarrow$  la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

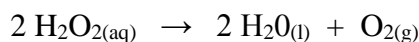
**VI.10 : La catalyse**

- Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de la réaction sans être consommé au cours de cette dernière.
- Il participe directement à la réaction ; il contribue à briser et à former des liens chimiques pendant que les réactifs se transforment en produits.
- Il agit en permettant un mécanisme dans lequel l'énergie d'activation est plus basse que dans la réaction non catalysée.
- Ainsi, plus de molécules possèdent assez d'énergie pour réagir. Voir figure 2.16 page 99.
- Le catalyseur ne subit aucun changement permanent durant la réaction.

**La catalyse homogène**

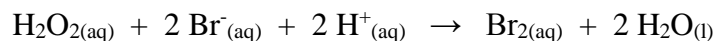
- Dans la **catalyse homogène**, le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs.

Exemple : la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion bromure :

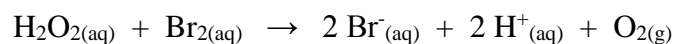


Cette catalyse se fait en 2 étapes :

- 1) Les ions bromure réagissent avec le peroxyde pour former du brome moléculaire et de l'eau :



- 2) Ensuite, le brome formé réagit avec une autre molécule de peroxyde pour former de l'oxygène :

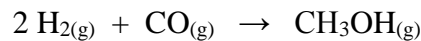


La somme des deux étapes donne une réaction globale qui ne contient pas d'ions bromure.

### La catalyse hétérogène

- Dans la **catalyse hétérogène**, le catalyseur et les réactifs occupent des phases différentes.
- Des exemples de catalyseurs utilisés dans des catalyses hétérogènes sont des métaux comme le platine, le palladium ou le nickel.

Exemple : synthèse du méthanol à partir de l'hydrogène et du monoxyde de carbone :

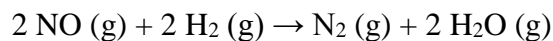


### La catalyse enzymatique

- 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.

## Exercices

1. Soit la réaction



Trouver la loi de vitesse de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Essai	Concentration initiale (mol/L)		Vitesse initiale (mol/L·s)
	NO	H <sub>2</sub>	
1	0,050	0,20	1,9
2	0,050	0,40	3,8
3	0,050	0,60	5,7
4	0,10	0,20	7,7
5	0,15	0,20	17,2

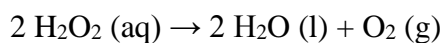
2. Soit la réaction



Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Temps (s)	[NOCl] (mol/L)
0	0,500
20	0,175
40	0,106
60	0,076
90	0,054
120	0,041
240	0,022

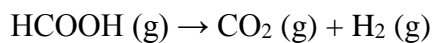
3. Soit la réaction



Trouver l'ordre de cette réaction et la valeur numérique de la constante de vitesse à l'aide des données suivantes :

Temps (s)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol/L)
0	0,1000
20	0,0931
40	0,0862
60	0,0792
80	0,0723
100	0,0654
120	0,0585

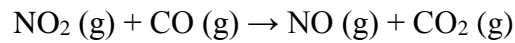
4. Soit la réaction



Trouver l'énergie d'activation de cette réaction à l'aide des données suivantes :

Température (K)	k (s <sup>-1</sup> )
800	2,7 x 10 <sup>-4</sup>
825	4,9 x 10 <sup>-4</sup>
850	8,6 x 10 <sup>-4</sup>
875	14,3 x 10 <sup>-4</sup>
900	23,4 x 10 <sup>-4</sup>
925	37,2 x 10 <sup>-4</sup>

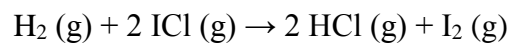
5. Soit la réaction



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est  $v = k[\text{NO}_2]^2$ . Le mécanisme suivant est-il en accord avec l'expérience ?



6. Soit la réaction



La loi de vitesse déterminée expérimentalement est  $v = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ . Proposer un mécanisme en accord avec l'expérience.



## Réponses

1.  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^1$  où  $k = 3800 \text{ L}^2 / \text{mol}^2 \cdot \text{s}$

2.  $v = k[\text{NOCl}]^2$  où  $k = 0,181 \text{ L} / \text{mol} \cdot \text{s}$

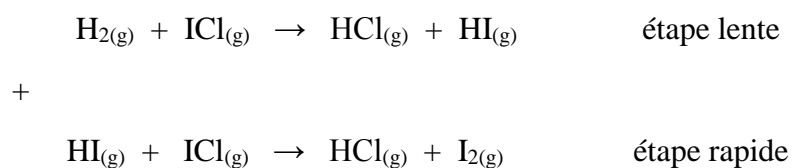
3.  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^0 = k = 3,46 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{L} \cdot \text{s}$

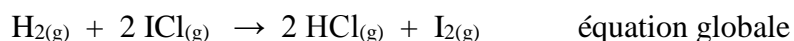
4.  $\text{pente} = -15507 = -E_a / R \Rightarrow E_a = 128\,925 \text{ J/mol} = 129 \text{ kJ/mol}$ .

5. La réaction est séparées en étapes, qui sont des réactions élémentaires. Dans ces réactions, les ordres de réactions sont identiques aux coefficients stoechiométriques.

La vitesse de réaction est déterminée par l'étape lente. Selon l'étape lente, la vitesse de réaction est  $v = k[\text{NO}_2][\text{NO}_2] = k[\text{NO}_2]^2$  ; l'affirmation est donc vraie.

6. Il faut trouver des réactions élémentaires qui respectent la loi de vitesse énoncée.

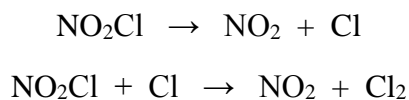




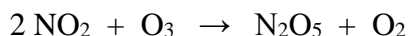
$v = \text{vitesse de l'étape lente} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$ .

Exercices supplémentaires chapitre VI (mécanismes de réaction)

1. On a proposé le mécanisme suivant pour la réaction d'ordre 1 où le chlorure de nitryle ( $\text{NO}_2\text{Cl}$ ) se décompose en  $\text{NO}_2$  et en  $\text{Cl}_2$ . Identifiez l'étape limitante et écrivez l'équation globale de réaction. Quel est l'intermédiaire de réaction?

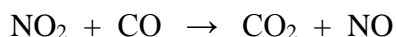


2. Le dioxyde d'azote peut réagir avec l'ozone pour former du pentoxyde de diazote et de l'oxygène :

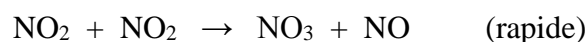


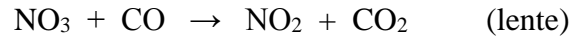
La loi de vitesse expérimentale pour cette réaction est  $v = k[\text{NO}_2][\text{O}_3]$ . Proposez un mécanisme de réaction en deux étapes, en précisant l'étape lente et l'étape rapide. Quel est l'intermédiaire de réaction?

3. Le dioxyde d'azote réagit avec le monoxyde de carbone pour former du dioxyde de carbone et du monoxyde d'azote :



Le mécanisme proposé pour cette réaction est:





La loi de vitesse expérimentale pour cette réaction est  $v = k[\text{NO}_2]^2$ . Est-ce que le mécanisme proposé correspond à la loi de vitesse expérimentale? Justifier.

Réponses :

- $2 \text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{Cl}_2$  ;  
étape limitante =  $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$  (ordre 1)  
intermédiaire de réaction: Cl
- étape 1 :  $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$  (lente)  
étape 2:  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$  (rapide)  
intermédiaire:  $\text{NO}_3$
- Non; la vitesse expérimentale est déterminée par la réaction la plus lente; donc la loi de vitesse expérimentale doit correspondre à l'étape la plus lente. Dans l'énoncé, la loi de vitesse expérimentale correspond à l'étape la plus rapide.

### Références

1-École des Mines d'Albi-Carmaux Jacques Schwartzentruber (Thermodynamique)

Fabien Baillon, , Coline Tinevez , Éric Loubignac

2-Livre Thermodynamique Materiaux ,Professur J.Mesplede ,édition 2004

3- Thermodynamique et cinétique chimique, résumés des cours et exercices corrigés, Paul-Louis Fabre.

4- Cinétique chimique et catalyse, Abderrahim choukchou- Braham mohamed amine didi.

5- Toute la chimie, Daniel Balou, Eric Fabritius, André Gilles.