

# Chimie générale - Notes et Résumés

Mahel Coquaz

Semestre de printemps 2025



# Contents

<b>1</b>	<b>Atomistique</b>	<b>7</b>
1.1	L'atome . . . . .	7
1.2	Structure de l'atome . . . . .	8
1.2.1	La conception (semi)quantique . . . . .	8
1.2.2	Le modèle de Schrödinger . . . . .	9
1.2.3	Classification périodique des éléments . . . . .	12
1.3	L'électronégativité . . . . .	13
1.3.1	Récapitulatif des tendances périodiques . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Liaisons chimiques</b>	<b>15</b>
2.1	Introduction . . . . .	15
2.1.1	Les types de liaisons . . . . .	15
2.2	Théorie de Lewis . . . . .	16
2.2.1	La représentation de Lewis . . . . .	16
2.3	Représentation VSEPR . . . . .	17
2.3.1	Le modèle RPEV ou VSPER . . . . .	17
2.3.2	Polarité des molécules . . . . .	18
2.4	Approche quantique . . . . .	19
2.4.1	Recouvrement des orbitales . . . . .	19
2.4.2	Hybridation . . . . .	19
2.4.3	Liaisons $\delta/\pi$ et hydrogène . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Stoechiométrie</b>	<b>21</b>
3.1	Quantités chimiques . . . . .	21
3.1.1	Quantité de matière / microscopique . . . . .	21
3.1.2	Quantité de matière / macroscopique . . . . .	22
3.1.3	Théorie cinétique des gaz . . . . .	22
3.2	Équation chimique . . . . .	24
3.2.1	Classification des réactions . . . . .	24
3.2.2	Stoechiométrie . . . . .	25
3.3	Réactions rédox . . . . .	26
3.3.1	Introduction . . . . .	26
3.3.2	Degré d'oxydation . . . . .	26
3.3.3	Équilibrage d'une équation d'oxydo-réduction . . . . .	27

<b>4</b>	<b>Thermodynamique</b>	<b>29</b>
4.1	Introduction . . . . .	29
4.2	Premier principe de la thermodynamique . . . . .	29
4.2.1	Énergie interne $U$ et Enthalpie $H$ . . . . .	30
4.2.2	Calcul de l'enthalpie . . . . .	30
4.2.3	Définitions de l'entropie . . . . .	33
4.2.4	Limitations . . . . .	33
4.3	Deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	34
4.3.1	Entropie standard de réaction $\Delta_r S^O$ . . . . .	34
4.3.2	Prédiction de la spontanéité d'une réaction . . . . .	35
4.4	Enthalpie libre (énergie de Gibbs): $G$ . . . . .	36
4.4.1	Calcul de l'enthalpie libre de formation de $\text{CO}_2$ . . . . .	36
4.4.2	Effet de la température sur $\Delta_r G$ . . . . .	37
<b>5</b>	<b>L'équilibre chimique</b>	<b>39</b>
5.1	Introduction . . . . .	39
5.2	Équilibre, quotient et constante . . . . .	39
5.2.1	Description cinétique de l'équilibre . . . . .	39
5.2.2	Activité $a_i$ d'une espèce chimique $i$ . . . . .	40
5.2.3	Le quotient réactionnel $Q$ . . . . .	40
5.3	Équilibre et modification de l'équilibre . . . . .	41
5.3.1	Équilibre homogène et hétérogène . . . . .	41
5.3.2	Traitement qualitatif de l'équilibre . . . . .	41
5.3.3	Déplacements de l'équilibre . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Cinétique chimique</b>	<b>43</b>
6.1	Vitesse de réaction . . . . .	43
6.1.1	Vitesse de consommation/production de $A/M$ . . . . .	43
6.1.2	Réactions d'ordre $X$ . . . . .	44
6.1.3	Temps de demi-réaction . . . . .	44
6.1.4	Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2 . . . . .	45
6.1.5	Déterminer les ordres de réaction . . . . .	46
6.1.6	Influence de la température . . . . .	47
6.2	Mécanismes de réactions chimiques . . . . .	48
6.2.1	Molécularité . . . . .	48
6.2.2	Réactions multi-étapes . . . . .	48
6.3	Catalyseur d'une réaction . . . . .	49
6.3.1	Définition . . . . .	49
6.3.2	Procédé Haber-Bosch . . . . .	49
6.3.3	Catalyse enzymatique . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Électrochimie</b>	<b>51</b>
7.1	Introduction . . . . .	51
7.2	Cellule galvanique . . . . .	51
7.3	Force électromotrice . . . . .	52
7.3.1	Force électromotrice et enthalpie libre . . . . .	52
7.3.2	Potentiel standard d'électrode $E^0$ . . . . .	53
7.3.3	Potentiels standards d'électrode $E^0$ . . . . .	54
7.4	Effet de la concentration des réactifs et loi de Nernst . . . . .	54
7.4.1	Résumé . . . . .	54

## Introduction

Ce qui suit sont mes notes/retranscriptions du cours de Chimie pour MÀN (PREPA-093) donné au semestre de printemps 2025 à l'EPFL. Le contenu de ce cours ne m'appartient pas et est quasiment intégralement extrait du cours du Professeur Samuel Terrettaz qui l'a enseigné. J'ai cependant modifié des formulations et ajouté des notes lorsqu'il me semblait pertinent de le faire.

Ce résumé/polycopié n'est pas exempt d'erreurs, si vous en trouvez une, vous pouvez me contacter sur mon adresse EPFL [mahel.coquaz@epfl.ch](mailto:mahel.coquaz@epfl.ch) ou via le repo GitHub <https://github.com/hotwraith/LectureNotes>.

Le repository GitHub est aussi où se trouvent les dernières versions des fichiers PDFs et  $\text{\TeX}$  pour ce cours (et éventuellement d'autres).



# Chapter 1

## Atomistique

### 1.1 L'atome

**Le modèle de l'atome** Les molécules sont constituées d'atomes qui se partagent des électrons, ces liaisons chimiques dépendent des électrons externes et donc de la configuration électronique des atomes.

Les modèles de l'atome:

1. Modèle Rutherford

- L'électron tourne autour du noyau de manière aléatoire.
- Rendu obsolète.

2. Modèle Schrödinger

- On ne sait pas précisément où est l'électron, c'est un modèle mathématique.
- Modèle actuel, quantique.

3. Modèle Bohr

- L'électron tourne autour du noyau selon des orbites précises correspondant à des niveaux énergétiques.
- Physiquement faux mais toujours utilisé pour décrire certaines propriétés atomiques.

4. Modèle Thomson

- Charge positive distribuée uniformément sur une sphère. Les électrons sont distribués de manière à contrebalancer cette charge.
- Obsolète.

**L'atome et ses constituants** L'atome est constitué de:

- Le noyau de diamètre  $\sim 1$  femtomètre ( $10^{-15}\text{m}$ )
  - Protons
    - \* Masse:  $1.0073 \text{ uma}^1$
    - \* Charge: Positive (+1)
  - Neutrons
    - \* Masse:  $1.0087 \text{ uma}$
    - \* Charge: Neutre (+0)
- Le nuage électronique de diamètre  $1 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$ )
  - Électrons
    - \* Masse:  $5.486 \times 10^{-4} \text{ uma}$
    - \* Charge: Négative (-1)

**Les atomes d'un élément** Les protons, neutrons, électrons sont les mêmes pour chaque élément.

Un élément est caractérisé par son nombre de protons, c'est le **numéro atomique**.

Un atome électriquement neutre comporte le même nombre d'électrons que de protons.

Un atome contenant un nombre différent d'électrons et de protons est appelé **ion** (monoatomique). On distingue les **cations** (chargés positivement) des **anions** (chargés négativement).

Les **isotopes** d'un même élément diffèrent par leur nombre de **neutrons**. Les isotopes d'un élément ont la **même réactivité chimique**.

La notation d'un atome est la suivante:

$$X_A^Z \quad \begin{array}{l} A \text{ nombre de masse} \\ Z \text{ numéro atomique} \end{array}$$

## 1.2 Structure de l'atome

### 1.2.1 La conception (semi)quantique

**Les travaux de Niels Bohr** Chez Bohr l'énergie d'un électron est quantifiée: ce sont les niveaux d'énergie.

Les valeurs permises des niveaux d'énergie sont définies par:

$$E_n = -\frac{R_h}{n^2}$$

$$R_h = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}^2$$

$$n \in \mathbb{N}$$

Chaque valeur possible pour l'énergie correspond à une trajectoire et une distance noyau-électron. Le niveau  $n = 1$  correspond au niveau d'énergie le plus bas et à l'orbite la plus proche du noyau, c'est **l'état fondamental**.

---

<sup>1</sup>  $1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$

<sup>2</sup>  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V}$



Les changements d'énergie de l'électron s'opèrent par sauts discontinus et le passe dans un **état excité**. Tant qu'un électron demeure à un niveau d'énergie donné, il ne peut pas émettre d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique.

Lorsque  $\lim_{n \rightarrow \infty} E_n = 0$ , c'est l'**ionisation**.

$$\Delta E_n = E_{n_{arrivé}} - E_{n_{départ}}$$

### Résumé du modèle de Bohr

1. On a un atome stable.
2. L'énergie d'un électron est quantifié (et quantifiable).
3. Bonne (mais imparfaite) explication du spectre de l'atome d'hydrogène et des atomes avec un seul électron.

$$E_n = -\frac{Z^2 R_h}{n^2}$$

Limitations:

1. N'explique pas la structure fine des spectres d'hydrogène (manque une information supplémentaire: le spin)
2. Ne s'applique pas aux atomes avec plusieurs électrons (car les interactions entre électrons sont décrites par la valeur efficace de Z)

$$E_n = -\frac{Z_{eff}^2 R_h}{n^2}$$

Bohr	Schrödinger
L'électron est décrit comme une particule avec une trajectoire précise.	L'électron est décrit par une fonction d'onde $\psi$ liée à la probabilité de présence.
Lois de la mécanique classique selon Newton.	Lois de la mécanique quantique selon Schrödinger.
Case quantique: définit seulement le niveau d'énergie de l'électron (orbite)	Orbitale: définit à la fois le niveau d'énergie et la probabilité de présence de l'électron.

## 1.2.2 Le modèle de Schrödinger

### Les solutions de l'équation de Schrödinger

1. La résolution analytique de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène ou numérique pour les atomes à plusieurs électrons n'est pas au programme de ce cours.
2. Les diverses solutions de l'équation de Schrödinger sont des orbitales  $\Psi_n$ ,  $l$ ,  $m_l$  définies par 3 nombres entiers (appelés nombres quantiques):  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ .

3. Une orbitale est une expression mathématique. La représentation géométrique des orbitales n'est possible que pour un pourcentage défini de probabilité de présence d'un électron (par exemple 90%) car l'expression mathématique de l'orbitale n'est pas finie.
4. Pour définir un électron dans une orbitale, nous avons besoin d'un 4<sup>ème</sup> nombre quantique: **le spin**  $m_s$ .
5. La configuration électronique nous permet de déterminer le nombre **d'électrons de valence**<sup>3</sup>.

### Les nombres quantiques

**Les quatres nombres quantiques** décrivent l'état d'un électron (énergie et région d'espace):

1. **n** : principal ( $n \geq 1$ )
2. **l** : secondaire ( $0 \leq l \leq n - 1$ )
3. **m<sub>l</sub>** : magnétique ( $-l \leq m_l \leq l$ )
4. **m<sub>s</sub>** : spin ( $\pm \frac{1}{2}$ )

**Principe d'exclusion de Pauli** Il ne peut exister que deux atomes définis par le même groupe de quatre nombres quantiques. Une orbitale comprenant au maximum deux électrons **de spins opposés**

### Configuration électronique des atomes

La configuration électronique d'une atome décrit la distribution des électrons dans ces diverses orbitales.

### Notation spdf

- Niveau d'énergie  $n \rightarrow$  désigné par un nombre
- Type d'orbitale  $l \rightarrow$  désigné par une lettre (s, p, d, f)
- Nombre d'électrons dans l'orbitale  $\rightarrow$  désigné par un exposant

$$1s^2 2s^2 2p^3$$

- ↗ 2 électrons dans l'orbitale 1s
- 2 électrons dans l'orbitale 2s
- ↘ 3 électrons dans l'orbitale 2p

**Notation spdf étendue** on peut distribuer des électrons dans les orbitales, on les représente dans des **«cases quantiques»**.

$$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$$

Se traduit par :

↑↓	↑↓	↑	↑	↑
1s	2s	2p		

<sup>3</sup>Les électrons de la couche externe avec le nombre quantique **n** le plus grand.

### Répartition des électrons autour du noyau

- Répartition en couches ( $n = 1, 2, 3\dots$ ) et sous couches (s, p, d...)
- Le remplissage des couches et sous couches se fait selon la séquence d'énergie croissante (principe de construction d'Aufbau)
- L'état fondamental se construit à partir de:
  - La règle d'exclusion de Pauli 1.2.2
  - La règle de Hund : L'arrangement le plus stable est celui contenant le plus de spin parallèles.

À l'état fondamental, les électrons occupent les orbitales correspondant aux **plus bas niveaux d'énergie possible**.

### La règle de Klechkowski/l'Aufbau

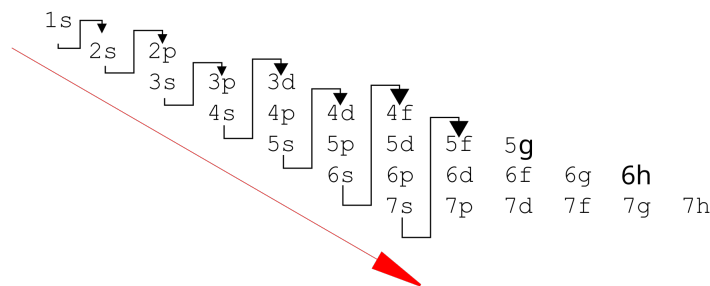


Figure 1.1: Règle de Klechkowski

**Exceptions à la règle de l'Aufbau** Il existe certaines exceptions à ces règles **ELLES NE SONT PAS AU PROGRAMME**, mais il faut être au courant de leur existence.

Tableau périodique des éléments montrant les exceptions à l'Aufbau. Les éléments sont classés par numéros atomiques de 1 à 118. Les exceptions sont indiquées par des couleurs orange et des flèches. Les légendes indiquent 'Exceptions à l'Aufbau' (orange) et 'Supposé' (jaune).

Figure 1.2: Exceptions à l'Aufbau

### 1.2.3 Classification périodique des éléments

**Classification selon Z** La classification des éléments se fait selon l'ordre croissant du numéro atomique **Z**. Les 92 premiers éléments sont dits "naturels" tandis que les éléments de 93 à 118 ont été préparés artificiellement.

Les colonnes sont désignées par un numéro de 1 à 18 ou par des symboles (IA, IIA, IIB...). Les éléments d'une même colonne constituent un groupe et portent un nom particuliers (i.e. métaux alcalins, gaz rares, halogènes, alcalino-terreux...). Ils ont également le **même nombre d'électrons de valence**<sup>4</sup>.

Les lignes sont appelées **périodes**, elles sont numérotées de 1 à 7.

**Le rayon atomique** Il existe plusieurs définitions du rayon atomique: par le calcul et la demi-distance entre centres d'atomes voisins (données expérimentales).

Le rayon atomique augmente en bas le long d'un groupe et diminue de gauche à droite le long d'une période ( $Z_{eff}$ <sup>5</sup> ↗):

$$r \propto \frac{n^2}{Z_{eff}}$$

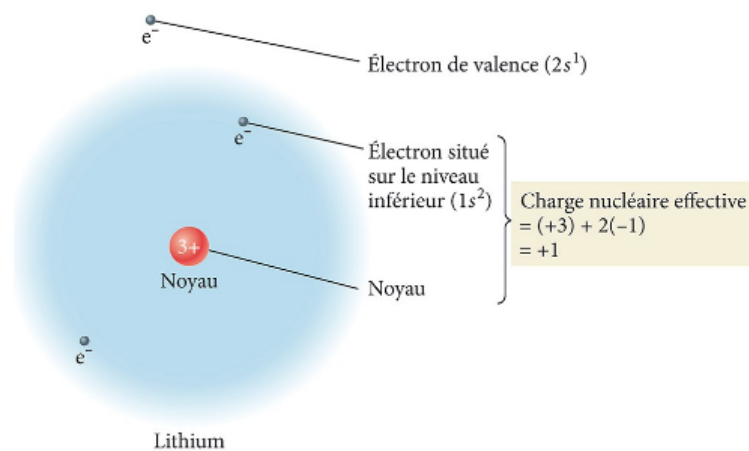
**Charge nucléaire effective  $Z_{eff}$**

$$Z_{eff} = Z - \delta$$

avec  $Z_{eff}$  la charge nucléaire effective,  $Z$  la charge nucléaire réelle et  $\delta$  l'effet d'écran des électrons.

<sup>4</sup>électrons sur la dernière couche électronique de l'atome

<sup>5</sup> $Z_{eff}$  est la charge effective ressentie par l'électron le plus éloigné du noyau. Elle dépend de la charge du noyau et des autres électrons de l'atome.

Figure 1.3: Exemple de  $Z_{eff}$ 

**L'énergie d'ionisation** Elle diminue de haut en bas d'un groupe et augmente le long d'une période.

$$IE = -E_n = \frac{Z_{eff}^2 R_h}{n^2}$$

### 1.3 L'électronégativité

**Prédiction des propriétés des éléments** L'électronégativité traduit le pouvoir **electro-attracteur** d'un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison. Cette échelle arbitraire allant de 0 à 4 est **sans unité**.

L'électronégativité détermine le partage des électrons dans une liaison: les électrons vont se diriger vers l'atome le plus électronégatif.

#### 1.3.1 Récapitulatif des tendances périodiques

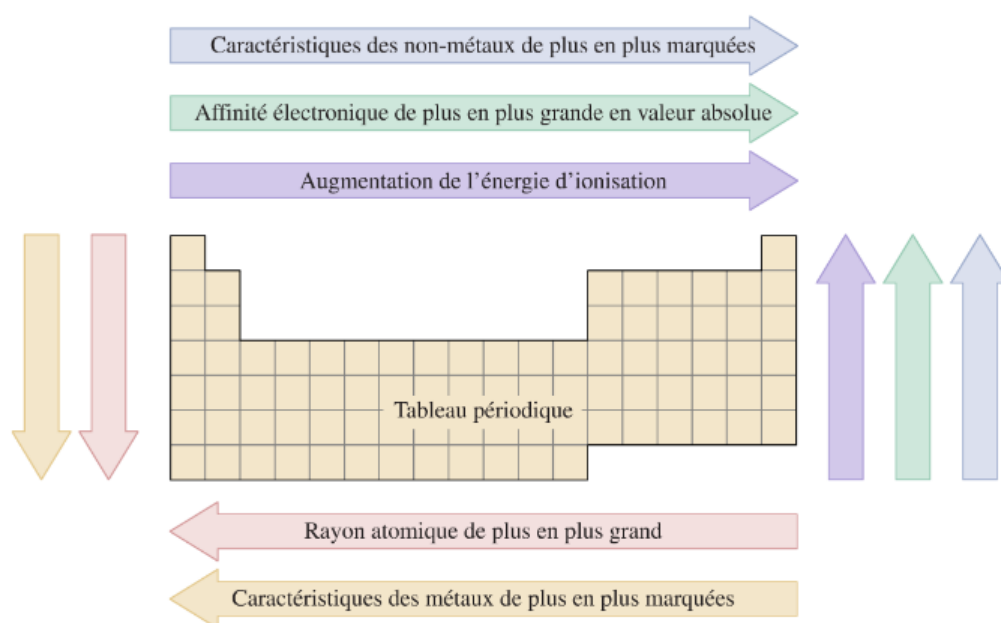


Figure 1.4: Récapitulatif des tendances périodiques

## Chapter 2

# Liaisons chimiques

### 2.1 Introduction

**Qu'est-ce qu'une liaison chimique ?** Une liaison chimique est un ensemble de forces électriques assurant la cohésion des molécules, elles résultent du partage du **partage d'électrons entre les atomes**.

Une liaison chimique correspond toujours à un **minimum énergétique**, elle se forme si l'arrangement des atomes final à une énergie *plus faible* que la des énergies des atomes séparés. Par conséquent la formation de liaisons à pour conséquence **un dégagement d'énergie**.

#### 2.1.1 Les types de liaisons

**Liaison ionique** Une liaison entre **deux ions de signes opposés** avec un passage d'électrons d'un atome à l'autre.

**Cette liaison requiert une grande différence d'électronégativité !** ( $\Delta EN > 1.7$ )

**Liaison covalente** Cette liaison résulte d'un partage d'électron(s) entre deux atomes d'électronégativité semblable. Elles se distinguent entre les liaisons covalentes *polaires* et *apolaires*.

La force électroattractrice d'un atome est quantifié par son électronégativité. Tant que  $\Delta EN < 0.4$  on parle de **liaison covalente non polaire** (ou covalente pure si  $\Delta EN = 0$  comme pour  $H_2$ ) , ensuite entre  $0.4 < \Delta EN < 1.7$  on parle de **liaison covalente polaire**

**Liaison métallique** Il s'agit du partage des électrons de valence entre tous les atomes d'un métal (électronégativité faible), les électrons ainsi libres permettent la conductivité électrique !

## 2.2 Théorie de Lewis

**Les fondements de la théorie de Lewis** Selon Lewis les **électrons de valence** (électrons avec la valeur  $n$  la plus grande) jouent un rôle fondamental dans les liaisons chimiques.

Lorsque les atomes perdent, reçoivent ou partagent des électrons au cours de liaisons ils vont *en général* acquérir la configuration électronique d'un **gaz noble**: ce sont les règles du **duet et de l'octet**<sup>1</sup>.

### 2.2.1 La représentation de Lewis

La représentation de Lewis se concentre sur la couche externe que l'on représente simplifiée à l'aide de points symbolisant les **électrons de valence**. Les quatre premiers électrons sont représentés isolés, puis on groupe les électrons additionnels sous la forme de **doublets**.

#### Méthodologie de Lewis (liaisons covalentes)

1. Dénombrer les électrons de valence des tous les atomes de la molécule
2. Dessiner le **squelette** de la molécule en reliant les atomes les uns aux autres par une paire d'électrons. L'atome le **moins électronégatif** occupe la place **centrale**.
3. Placer les électrons restants sur l'atome central.
4. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant il faut introduire des **liaisons multiples** et attribuer les charges de l'ion

#### Exemple: $\text{NH}_3$

1.  $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$
2.  $\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
3. Pas nécessaire ici.
4. Pas nécessaire ici.

#### Exemple: $\text{AsCl}_3$

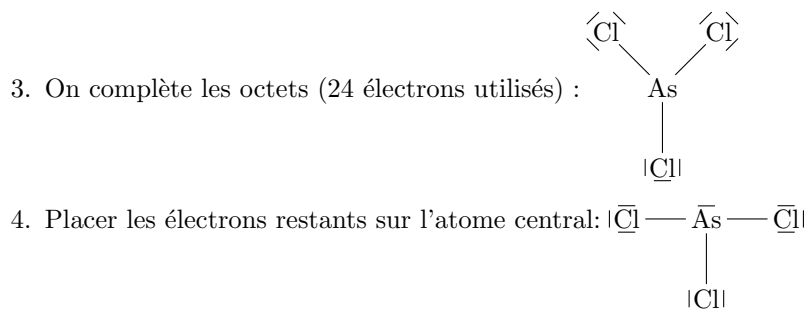
1. On dénombre le nombre d'électrons de valence:
  - 5 pour l'As
  - $3 \times 7$  pour  $\text{Cl}_3$

2. On dessine le squelette et on relie:
 

$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{As} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

<sup>1</sup>Seuls l'hydrogène (H), le lithium (Li) et le béryllium (Be) observent la règle du duet et prennent la forme de l'hélium (He)





5. Si le nombre d'électrons disponibles est insuffisant il faut introduire des liaisons multiples. Pas nécessaire dans ce cas.

**Limites de la représentation de Lewis** Il s'agit d'une représentation empirique, cependant couplée à la représentation VSPR (voir 2.3) elle permet une représentation géométrique de la forme de la molécule une estimation de sa polarité et de sa réactivité chimique.

Par exemple la règle de l'octet (ou doublet (H, He, Li, Be)) ne s'applique pas à tous les éléments/molécules !

- Hypovalence
- Hypervalence
- Les molécules à nombre impair d'électrons de valence (i.e. NO qui possède 11 électrons de valence)

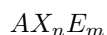
De plus certaines propriétés comme le **paramagnétisme** doivent être décrites avec une représentation plus précise des électrons (la notion du spin voir 4).

## 2.3 Représentation VSEPR

### 2.3.1 Le modèle RPEV ou VSPER

Le modèle de la Répulsion des Paires d'Electrons de Valence (RPEV) ou le Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR).

Lorsque l'on considère un atome, les paires d'électrons liantes et non liantes se placent de telle sorte à **minimiser** leur énergie de répulsion, la forme de la molécule dépend donc des atomes liés à l'**atome central**.

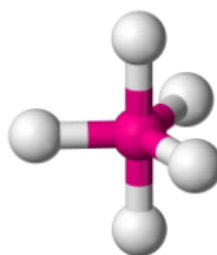


A: atome central

n: nombre d'atomes liés à l'atome central

m : nombre de doublets libres de l'atome central

Les molécules de types  $AX_nE_m$  ont une description **électronique** dépend des **atomes liés** et des **doublets non liants**. Cependant la **géométrie moléculaire** ignore ces derniers.

Figure 2.1: Exemple de géométrie avec  $\alpha_1 = 120^\circ$  et  $\alpha_2 = 90^\circ$ 

$AX_2$  linéaire  $AX_3$  triangulaire plane  $AX_2E$  angulaire  $AX_4$  tétraédrique	$AX_3E$  pyramidale à base triangulaire  $AX_2E_2$  angulaire  $AX_5$  bipyramidale à base triangulaire	$AX_4E$  à bascule  $AX_3E_2$  en forme de T  $AX_2E_3$  linéaire	$AX_6$  octaédrique  $AX_5E$  pyramidale à base carrée  $AX_4E_2$  plane carrée
---	---	---	--

Figure 2.2: Tableau des géométries

**Géométrie des molécules** On définit  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les angles axiaux et équatoriaux des molécules<sup>2</sup>.

### 2.3.2 Polarité des molécules

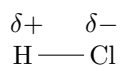
Le moment dipolaire:

$$\mu = \delta \times l$$

$\delta$ : charge électrique partielle résultant de la polarisation

$l$ : longueur de la liaison

Par exemple pour HCl:



<sup>2</sup>Pour des raisons de concision on se contentera ici de tableaux récapitulants les structures ;)

Avec  $\mu = 1,02D^3$

**Géométrie et polarité** Les molécules dites **symétriques** son **apolaires** (la somme vectorielle des moments dipolaires est nulle) même si les liaisons individuelles sont polaires

À l'inverse les molécules dites **asymétriques** conduit (en cas de présence de liaisons individuelles polaires) à une molécule **polaire**.

## 2.4 Approche quantique

### 2.4.1 Recouvrement des orbitales

**Théorie de la liaison de valence** Une liaison covalente résulte de la formation d'un doublet d'électrons de spins opposés dans la région du recouvrement de deux orbitales atomiques.

Exemple, formation d' $H_2$ :

1. Deux atomes d'hydrogène se rapprochent l'un de l'autre. Ils renferment chacun un électron dans l'orbitale 1s de spin opposés.
2. A une certaine distance, les orbitales commencent à se chevaucher : recouvrement des orbitales 1s.  
La région du recouvrement contient alors 2 électrons de spins opposés.
3. Augmentation de la densité électronique dans la région située entre les 2 noyaux : maintient ensemble les 2 noyaux.

### 2.4.2 Hybridation

Exemple, le méthane  $CH_4$ :

La configuration de C à l'état fondamental:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
1s	2s	2p		

On constate que l'orbitale 2p contient deux électrons non appariés  $\rightarrow$  on prédit alors que la molécule la plus simple est  $CH_2$ . Cependant  $CH_2$  n'est pas stable, l'hydrocarbure stable le plus simple est  $CH_4$ .

Cependant pour construire  $CH_4$  on a besoin de 4 électrons non appariés. Il faut donc:

1. Promouvoir des électrons dans les orbitales d'énergie supérieure.
2. Il faut que les quatre orbitales de l'atome de C qui vont se recouvrir avec l'orbitale 1s des atomes d'hydrogène soient identiques.

C'est l'**hybridation** des orbitales **2s** et **2p**  $\rightarrow$  4 orbitales équivalentes quant à la forme et l'énergie.

### L'hybridation ne se limite pas au carbone

---


$$^3D \text{ (Debye)} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

**L'hybridation des atomes dans une molécule complexe:**

- le nombre d'orbitales hybrides d'un atome donné est la somme des atomes liés et des doublets non liants d'électrons.
- Les atomes terminaux liés par une seule liaison ne sont pas hybridés.

nombre d'atomes liés + paire d'électrons libres	Hybridation
2	sp
3	sp <sup>2</sup>
4	sp <sup>3</sup>
5	sp <sup>3</sup> d
6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>

Figure 2.3: Tableau des hybridations

**2.4.3 Liaisons  $\delta/\pi$  et hydrogène****Les liaisons  $\delta$** 

- Symétrie cylindrique autour de l'axe de liaison.
- Liaison formée par recouvrement axial.
- Il s'agit d'une liaison **très stable**.
- Les deux atomes liés peuvent tourner autour de l'axe de la liaison.

**Les liaisons  $\pi$** 

- Axe de liaison dans un plan nodal.
- Liaison plus **faible** que la liaison  $\delta$
- Les deux atomes liés ne peuvent pas tourner autour de l'axe de la liaison.

**Les liaisons hydrogène**

Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs. Seuls les atomes F, O et N sont suffisamment petits et électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme.

- L'atome d'hydrogène (1 seul électron) est lié avec un atome très électronégatif (charges partielles considérables).
- Un atome avec au moins une paire d'électrons se lie à l'atome d'hydrogène.
- Les atomes sont assez petits et peuvent être très proches.

## Chapter 3

# Stoechiométrie

### 3.1 Quantités chimiques

#### 3.1.1 Quantité de matière / microscopique

##### Masse atomique

L'unité de masse atomique (u.m.a.) équivaut à  $\frac{1}{12}$ ème de la masse d'un atome  $^{12}\text{C}$ .

$$1 \text{ u.m.a.} = 1 \text{ Da}^1 = 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g}$$

La masse atomique d'un élément tient compte de l'abondance naturelle des différents isotopes et peut être considérée comme une donnée expérimentale affichée sur le tableau périodique.

Exemple: masse atomique l'oxygène

$$15,9994 \text{ u.m.a.} = 15,9994 \times 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g} = 2,65676 \times 10^{-24} \text{ g}$$

##### Masse moléculaire

La somme des masses de chacun des atomes constituant une molécule. Elle est aussi donnée en uma ou Da.<sup>2</sup>

Exemple: masse moléculaire de  $\text{H}_2\text{O}$

$$(2 \times 1,0079) + (1 \times 15,9994) = 18,0152 \text{ Da}^1 = 2,99 \times 10^{-23} \text{ g}$$

##### La mole

Unité qui permet de rapporter simplement les nombres gigantesques d'atomes et de molécules dans des échantillons visibles.

**Définitions** 1 mole d'atomes = quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 g de  $^{12}\text{C}$  pur.

Ce nombre c'est **le nombre d'Avogadro** ( $N_A$ ) =  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- 1 atome de  $^{12}\text{C}$  pèse 12 Da (12 u.m.a.)
- 1 mol d'atomes de  $^{12}\text{C}$  pèse 12 g

---

<sup>1</sup>Da: le Dalton

<sup>2</sup>Le défaut de masse est négligeable dans une liaison chimique

- Donc pour 1 mol de  $^{12}\text{C}$ , on peut écrire  $1 \text{ mol} \times N_A \times 12 \text{ Da} = 12 \text{ g}$
- Soit  $N_A = 1 \text{ g} \cdot \text{Da}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>3</sup>

### 3.1.2 Quantité de matière / macroscopique

#### Masse molaire d'un composé ou d'un élément

Masse d'une mole de molécules (atomes, ions etc.) donnée en g/mol.

On la calcule ainsi à partir des données du tableau périodique:

$$M = \sum_i M_i(E_i) \times n_i$$

La masse molaire est la somme de la masse atomique  $M_i$  de chaque élément  $E_i$  qui compose la molécule, multipliée par le nombre  $n_i$  d'atomes de cet élément présent dans la molécule.

Exemples:

- Masse molaire de  $^{12}\text{C} = 12 \text{ Da}$  .  $N_A = 12 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>4</sup>
- Masse molaire :  $\text{H}_2\text{O} (2 \times 1,0079) + (1 \times 15,9994) \text{ g} = 18,0152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### Unités de concentrations pour solutions

Concentration	Unités	Définition
Molarité M	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	atm
Molalité m	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	bar
Fraction molaire $\chi$		$\frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{solvant}}}$
% volumique		$\frac{V_{\text{solute}}}{V_{\text{solution}}} \times 100$
% masse		$\frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$

### 3.1.3 Théorie cinétique des gaz

**Définition** Un gaz est un ensemble de particules en mouvement constant. e mouvement est rectiligne et les collisions avec les parois ou d'autres molécules est parfaitement élastique (pas de perte d'énergie globale).

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est proportionnelle à la température. La taille des particules de gaz est négligeable par rapport au volume dans lequel, elles évoluent.

$$PV = nRT$$

**Constante des gaz parfaits**

<sup>3</sup>Nouvelle définition IUPAC 2018: La mole est l'unité de quantité de matière qui contient  $6.02214076 \times 10^{23}$  particules élémentaires

<sup>4</sup>On remarque que la masse molaire en g mol<sup>-1</sup> a la même valeur numérique que la masse moléculaire en u.m.a. ou Da

<b>R</b>	<b>V</b>	<b>P</b>	<b>T</b>	<b>n</b>
0.0821 L·atm·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	L	atm	K	mol
0.0831 L·bar·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	L	bar	K	mol
0.0821 L·kPa·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	L	kPa	K	mol
8.314 L·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup>	Pa	K	mol

**Conditions standard**

- $P = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ <sup>5</sup>
- La température n'est pas une condition standard à proprement parler, cependant on choisit en général 25°C (298K<sup>6</sup>)

**Conditions normales (TPN)**

7

- $P = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$
- $T = 273,15 \text{ K} (0^\circ\text{C})$

**Pression partielle d'un gaz**

La pression partielle d'une espèce i,  $P_i$ , dans un mélange est la contribution de la seule espèce i à la pression totale.

Loi de Dalton<sup>8</sup>

$$P_i = x_i \times P_{tot}$$

- $P_i$  la pression partielle de l'espèce i
- $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce i<sup>9</sup>
- $P_{tot}$  la pression totale du mélange

<sup>5</sup>Anciennement on utilisait  $P = 1 \text{ atm}$  (dont l'usage n'a pas complètement disparu)

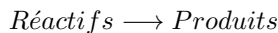
<sup>6</sup> $K = T_C + 273,15$

<sup>7</sup>Dans ces conditions **une mole de gaz** occupe un volume de **22,4 L**

<sup>8</sup>Ne s'applique qu'aux gaz parfaits.

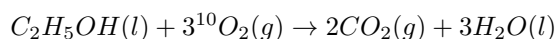
<sup>9</sup>nombre de mol de l'espèce i / nombre de mol total des espèces présentes ( $\frac{n_i}{n_{tot}}$ )

## 3.2 Équation chimique



**Propriétés** Lors d'une réaction chimique il y a **conservation** du nombre de chacun des atomes et **conservation** de la charge électrique totale. Les lettres indiquent des états/informations supplémentaires:

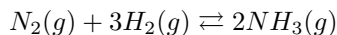
- A(g) phase gazeuse
- A(l) phase liquide
- A(s) phase solide
- A(sol) solution
- A(aq) solution aqueuse



Exemple: On constate qu'il y a exactement le même nombre d'atomes des deux côtés<sup>11</sup> la réaction est **équilibrée**.

### 3.2.1 Classification des réactions

**Cas d'équilibre** Il s'agit du cas général défini par la thermodynamique. La réaction peut évoluer dans les deux sens.



**Réaction complète** Celle-ci a lieu lorsque l'équilibre est déplacé artificiellement.



Ici  $\Delta$  est le **chauffage** de la réaction qui cause le déplacement de l'équilibre.

**Réaction acide-base** Réaction basée sur le transfert de protons entre un couple acide/base.

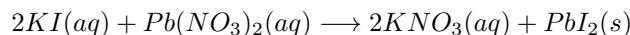
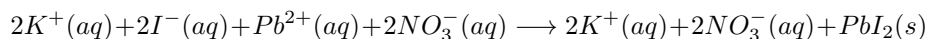
**Réaction d'oxydo-réduction** Réaction basée sur le transfert d'électrons entre un couple oxydant/réducteur

**Et bien d'autres** On retrouve aussi des réactions dites de complexation, de substitution, de dissociation ou de précipitation.

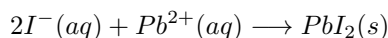
<sup>10</sup>3 est ici un **coefficient stoechiométrique**

<sup>11</sup>2 atomes de C, 6 d'H, 7 d'O



**Cas particulier: réaction de précipitation****Équation moléculaire globale:****Équation ionique complète:**

On constate que  $K^+$  et  $NO_3^-$  ne participent pas à la réaction de précipitation mais sont présents dans la solution. Ils sont **ions spectateurs**.

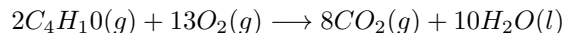
**Équation ionique nette (sans ions spectateurs) :****3.2.2 Stoechiométrie**

**Loi de conservation de masse** Au cours d'une réaction chimique, on peut considérer que la masse est conservée<sup>12</sup>.

Interprétation de Dalton : au cours d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils changent de partenaires.

Les **coefficients stoechiométriques** sont introduits pour **équilibrer** les réactions: ils permettent d'avoir le même nombre d'atomes de chaque côté de la flèche.

Exemple: la combustion du butane ( $C_4H_{10}$ )



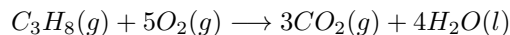
En mole on a:  $2 + 13 \longrightarrow 8 + 10$  En masse:  $2 \times 58 + 13 \times 32 \longrightarrow 8 \times 44 + 10 \times 18$

**Réactif limitant**

Le réactif **limitant** n'apparaît qu'en dehors des conditions stoechiométriques, il est celui qui détermine la **quantité maximale de produit** qui peut être formée.

Il est celui qui disparaît complètement à l'avancement  $x_{max}$ .

Exemple: La combustion du propane



- La flèche unique vers la droite indique que la réaction inverse n'a **pas** lieu.
- Le rapport molaire optimal pour les réactifs est 1:5 et le rapport des produits est 3:4.
- Dans le cas où l'apport de réactif ne respecterait pas le rapport 1:5 pour le  $C_3H_8$  et l' $O_2$  alors il resterait de **l'un des deux** réactifs.
- Exemple: pour 1 moles d' $C_3H_8$  et 7,5 moles d' $O_2$  on obtient 3 moles de  $CO_2$  et 4 moles d' $H_2O$  ET un reste de 2,5 moles d' $O_2$ .

<sup>12</sup>Sauf en cas de réaction nucléaire. Ce qui est en réalité conservé c'est la masse-énergie.

**Rendement  $\eta$** 

Le rendement exprime le pourcentage de complétion réel de la réaction par rapport au pourcentage de complétion théorique.

$$A \longrightarrow B$$

$$\eta_s = \frac{\text{masse de } B \text{ pratique}}{\text{masse de } B \text{ théorique}} \times 100 = \frac{\text{mole de } B \text{ pratique}}{\text{mole de } B \text{ théorique}} \times 100$$

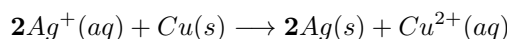
$\eta \neq 100\%$  dans les cas suivants:

- Réactions incomplètes (réversibles)  $A \rightleftharpoons B$
- Formation de produits secondaires  $A \rightarrow B + C$

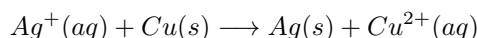
**3.3 Réactions rédox****3.3.1 Introduction**

Les équations **d'oxydo-réduction** sont des réactions avec **transfert d'électrons**. Il faut donc faire attention à la conservation de la **masse** et de la **charge globale**.

Exemple:



On aurait pu avoir seulement:



La masse serait alors bien conservée mais pas la charge globale: la réaction n'est pas complètement équilibrée.

Au niveau moléculaire la réaction qui a lieu est un **transfert d'électrons** allant de Cu (donneur d'électrons, **réducteur**) à  $Ag^+$  (accepteur d'électrons, **oxydant**).

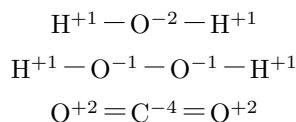
Comme Cu libère deux électrons il nous faut deux cations  $Ag^+$  prêts à les recevoir. Il faut que **le nombre d'électrons donnés par le réducteur soit égal au nombre d'électrons acceptés par l'oxydant**.

**3.3.2 Degré d'oxydation**

Le degré d'oxydation (d.o) indique le nombre d'électrons que chaque atome aurait donné ou reçu par rapport à l'état neutre si les liaisons dans lesquelles ces atomes sont impliqués étaient de nature purement ionique.

Si l'électronégativité des deux atomes liés est la même (par exemple, si les atomes liés sont un même élément), alors la liaison **ne contribue pas** au calcul du d.o.

Exemples:



Comme chaque liaison est considérée comme **ionique** on "transfère" pour chaque liaison les électrons vers l'atome le plus électronégatif de la liaison.

### Règles définissant le degré d'oxydation

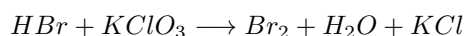
- Le **fluor (F)** a toujours un d.o. égal à **-1**.
- Les **métaux alcalins** (Li, Na, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+1**.
- Les **métaux alcalino-terreux** (Be, Mg, etc.) ont toujours un d.o. égal à **+2**.
- **L'hydrogène** possède *en général* un d.o. égal à **+1**<sup>13</sup>.
- **L'oxygène** a *en général* un d.o. égal à **-2**<sup>14</sup>.

Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la somme des d.o. des atomes est nulle. En revanche si le composé est chargé, cette somme est égale à la charge de l'ion<sup>15</sup>.

### 3.3.3 Équilibrage d'une équation d'oxydo-réduction

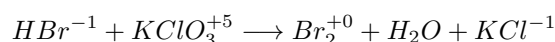
1. Repérer les éléments dont le degré d'oxydation (D.O.) change au cours de la réaction.
2. Le nombre d'électrons cédés par le réducteur doit être égal au nombre d'électrons acquis par l'oxydant; ceci permet de trouver quatre coefficients.
3. S'il figure dans l'équation d'autres substances dont le D.O. n'est pas affecté, il faut trouver le coefficient de ces substances par un bilan des masses.
4. Si des réactifs et/ou des produits sont des ions, il faudra vérifier le calcul par un bilan des charges.

Exemple:

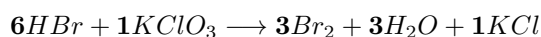


1. Éléments dont le d.o. change: Br (-1  $\xrightarrow{-1e}$  0), Cl (+5  $\xrightarrow{+6e}$  -1)

2.



3. Donc on a  $6 \times -1e$  du HBr pour équilibrer le  $1 \times +6e$  KCl (on équilibre le reste selon les masses).



<sup>13</sup>À l'exception des hydrures de métaux où il a un d.o. de -1.

<sup>14</sup>Sauf s'il est lié avec lui-même ou avec du fluor.

<sup>15</sup>Dans ce cours, nous nous restreignons aux composés dont le degré d'oxydation vaut +1 pour H et -2 pour O. Dans un élément comme H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>, le degré d'oxydation vaut 0



## Chapter 4

# Thermodynamique

### 4.1 Introduction

**Particularités** En chimie on considère un nombre réduit de fonctions et on s'intéresse à leurs variations lors d'une réaction chimique. On se placera dans des conditions standards (voir 3.1.3). Ces fonctions sont des variables d'état, leur valeur ne dépend pas du chemin parcouru mais uniquement de l'état initial et final du système.

**Système, environnement, univers** Le **système** est le milieu réactionnel (en chimie. **L'environnement** est tout ce qui se trouve à l'extérieur du système. **L'univers** c'est l'ensemble système et environnement.

Il existe différents types de systèmes:

1. **Ouvert** : peut échanger énergie et matière.
2. **Fermé** : peut échanger de l'énergie mais pas de matière.
3. **Isolé** : ne peut échanger ni matière, ni énergie.

### 4.2 Premier principe de la thermodynamique

Durant une transformation, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme de la quantité de chaleur échangée avec l'environnement et du travail fourni.

$$\Delta U = W + Q$$

- $\Delta U$ : variation d'énergie interne du système.
- $W$ : énergie fournie **au système** sous forme de **travail**.
- $Q$ : énergie fournie au système sous forme de chaleur (transfert d'énergie sous forme d'agitation de molécules)

**L'énergie est en tout cas conservée. Elle ne peut être ni créée ni détruite.**<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Par convention L'énergie (sous forme de travail ou de chaleur) fournie au système est dénotée positivement

### 4.2.1 Énergie interne U et Enthalpie H

Les réactions chimiques sont étudiées plutôt à pression constante (voir 3.1.3). À pression constante, un travail  $W = -P \times \Delta V$  est fourni/perdu par le système<sup>2</sup>.

#### Définition de l'enthalpie

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = W + Q + P\Delta V$$

$$\Delta H = -P\Delta V + Q + P\Delta V$$

$$\Delta H = Q_P$$

La variation d'enthalpie du système  $\Delta H$  est égale à la chaleur  $Q_P$  fournie au système, à pression constante.

**Processus exothermique** Est un processus qui **libère** de la chaleur, à pression constante un processus exothermique a:  $\Delta_r H < 0$

**Processus endothermique** Est un processus qui **absorbe** de la chaleur, à pression constante un processus exothermique a:  $\Delta_r H > 0$

#### Enthalpie des changements d'état

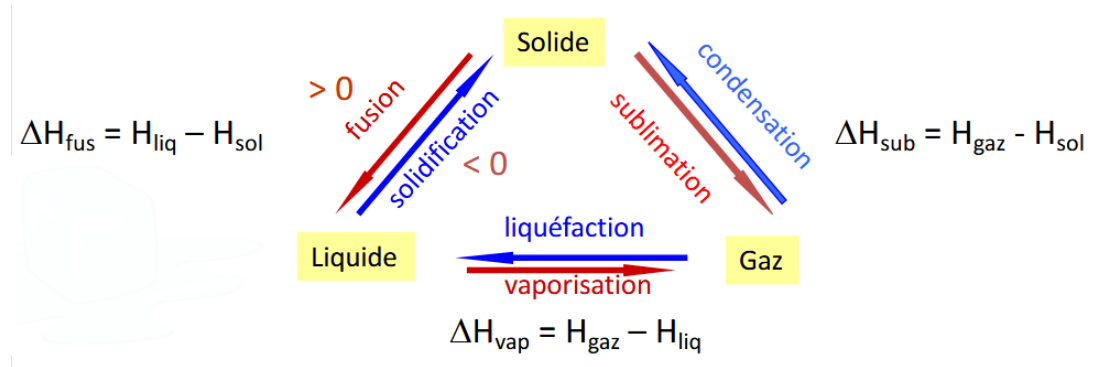


Figure 4.1: Enthalpie des changements d'état

### 4.2.2 Calcul de l'enthalpie

Il faut mesurer dans des conditions standardisées (1 mol de substance pure à des conditions de références 3.1.3):  $\Delta_r H^0$

<sup>2</sup>Ce travail est compté négativement lorsque le volume augmente d'où le signe négatif

<sup>3</sup>pour  $\Delta P = 0$   $P_{\text{ext}} = P_{\text{sys}} = P$

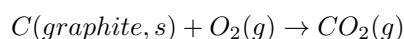
**Méthode 1: Enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^0$  (kJ/mol)**

L'enthalpie standard de formation d'un composé est la variation d'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de composé à partir des éléments dans leur état de référence<sup>4</sup>.



$\Delta_f H^0$  est nulle pour la formation de tous les éléments dans leur état de référence.

**Mesure de l'enthalpie de formation de  $\text{CO}_2(\text{g})$**  On fait la réaction suivante dans un calorimètre: formation de 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  à partir des éléments (ici C et O dans leur état de référence).



- $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^0(\text{C, graphite}) = \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) = 0$  (par définition)

Dans ce cas, la pression externe reste égale à 1 bar pendant toute la réaction. Le volume ne change pas mais la température de l'environnement (et du système) augmente pendant la réaction exothermique. Cette variation de température est mesurée dans un calorimètre à pression constante et reliée à l'enthalpie selon la relation  $\Delta_r H^0 = C_p \Delta T$

**Enthalpies molaires standards de formation (conditions 3.1.3)**

Composé chimique	(kJ/mole)
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,1
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,6
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103,88
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$	-126,2
$\text{H}(\text{g})$	218
$\text{O}(\text{g})$	249,28
$\text{O}_2(\text{g})$	0
C (graphite)	0
C (diamant)	1,92
$\text{H}_2\text{O}$ (liquide)	-285,8
$\text{H}_2\text{O}$ (gaz)	-241,8

**L'enthalpie standard (molaire) de réaction  $\Delta_r H^0$** 

$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p v_i \Delta_f H_i^O (\text{produits}) - \sum_{j=1}^r v_j \Delta_f H_j^O (\text{réactifs})$$

---

<sup>4</sup>Voir 3.1.3 (again).

**Méthode 2: Loi de Hess**

$\Delta H^0$  : l'enthalpie est une variable d'état et ne dépend que des états initial (i) et final (f).

Donc le changement d'enthalpie d'une réaction est toujours le même, que la réaction se produise en une ou plusieurs étapes.

$$\Delta_r H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \dots$$

Si la réaction peut être découpée en trois étapes, l'enthalpie de la réaction globale est la somme des enthalpies de réaction de ces trois étapes.

Ces étapes n'ont pas nécessairement besoin d'être réalisables au laboratoire. On note aussi:

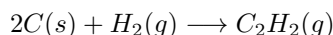
$$\Delta H (\text{réaction directe}) = -\Delta H (\text{réaction inverse})$$

**Méthode 3: Calcul de  $\Delta_r H^0$  à partir des enthalpies de liaisons**

Cette méthode est considérée très simple mais moins précise.

$$\Delta H_r^0 = \sum H_L (\text{réactifs}) - \sum H_L (\text{produits})$$

Exemple:



Pour créer du  $C_2H_2$  à partir du  $C(s)$  et  $H_2(g)$  il faut:

- Vaporiser deux moles  $C(s) \rightarrow C(g)$ :  $+2 \times 717 \text{ kJ/mol}$ .
- Casser une liaison  $H-H$ :  $+436 \text{ kJ/mol}$ .
- Former une triple liaison  $CXC$ :  $-812 \text{ kJ/mol}$ .
- Former deux liaisons  $C-H$ :  $2 \times -414 \text{ kJ/mol}$ .

Donc, on obtient  $\Delta_r H^0 = 230 \text{ kJ/mol}$ <sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup>REMARQUE: différence entre la somme des énergies des liaisons à rompre (réactifs) – somme des énergies des liaisons à faire (produits).



Liaisons simples [kJ mol <sup>-1</sup> ]											
	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	193	285	219	249	366	178		201	264	218	330
C	285	344	328	485	414	228	286	358	264	289	307
Cl	219	328	243	255	432	211	192	206	322	271	400
F	249	485	255	158	567	280	278	191	490	327	597
H	366	414	432	567	436	298	391	463	322	364	323
I	178	228	211	280	299	151		201	184		234
N		286	192	278	391		159	214			
O	201	358	206	191	463	201	214	143	363		466
P	264	264	322	490	322	184		363	198		
S	218	289	271	327	364					266	293
Si	330	307	400	597	323	234		466		293	226

Doubles liaisons [kJ mol <sup>-1</sup> ]		Triples liaisons [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
C = C	614	C ≡ C	812
C = N	615	C ≡ N	890
N = N	418	N ≡ N	945
O = O	464		
C = O (dans CO)	1080		
C = O (dans autres)	724		

Figure 4.2: Enthalpie des liaisons

### 4.2.3 Définitions de l'entropie

Pour un système dans lequel une quantité de chaleur  $Q$  est échangée de manière réversible, à la température  $T$  :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

### 4.2.4 Limitations

Le premier principe ne permet pas de déterminer la direction d'une réaction chimique: les **critères de spontanéité**. D'après le premier principe, la quantité d'énergie disparue sous une forme est égale à la quantité d'énergie qui apparaît sous une autre forme : ne s'oppose pas au retour à l'état initial.

Pour un gaz parfait,  $U$  ne dépend que de la température:  $\Delta U = 0$  ( $\Delta H=0$ ).

Processus **spontané** : a tendance à se produire sans influence extérieure.

Processus **non spontané** : ne se produit que s'il est provoqué.

### 4.3 Deuxième principe de la thermodynamique

Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation totale de l'entropie de l'univers (système + environnement).

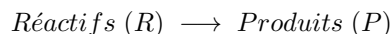
$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env}$$

Si  $\Delta S_{uni} > 0$  la réaction est **spontanée**. Dans le cas où  $\Delta S_{uni} = 0$  elle est réversible (équilibre).

On peut augmenter l'entropie d'une substance par **chauffage** qui cause augmentation du mouvement des molécules donc augmentation du désordre relatif des molécules, ou par **espace**, fournir plus d'espace pour disperser les molécules.

L'entropie d'une substance pure, parfaitement cristalline est nulle à zéro K.  $S = k \ln W = 0$  lorsque  $W = 1$  (3ème principe).

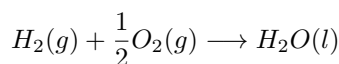
#### 4.3.1 Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$



$$\Delta_r S^0 = \sum n_P(S^0)_P - \sum n_R(S^0)_R$$

- $S^0$ : entropie molaire standard ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ).
- $n$ : coefficient stoechiométrique (sans unité).

#### Exemple en conditions standards <sup>6</sup>



$$\Delta_r S^0 = S^0(H_2O(l)) - S^0(H_2(g)) - \frac{1}{2}S^0(O_2(g))$$

$$\Rightarrow 69,9 - 130,7 - \frac{1}{2}(205,1) = -163,3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

Il est important de noter que **S0(gaz)  $\gg$  S0(liquides, solides)**. Ceci signifie que dans une réaction, une variation du nombre de moles gazeuses prédomine, en général, sur toute autre variation d'entropie.

---

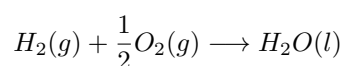
<sup>6</sup>3.1.3

Substance	$S_m^\circ$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
GASES	
ammonia, $NH_3$	192.4
carbon dioxide, $CO_2$	213.7
hydrogen, $H_2$	130.7
nitrogen, $N_2$	191.6
oxygen, $O_2$	205.1
LIQUIDS	
benzene, $C_6H_6$	173.3
ethanol, $C_2H_5OH$	160.7
water, $H_2O$	69.9
SOLIDS	
calcium oxide, $CaO$	39.8
calcium carbonate, $CaCO_3^†$	92.9
diamond, $C$	2.4
graphite, $C$	5.7
lead, $Pb$	64.8

Figure 4.3: Enthropie molaire standard

### 4.3.2 Prédiction de la spontanéité d'une réaction

On reprend l'exemple précédent:



On a calculé  $\Delta_r S^0 = -163,3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  et on a  $\Delta_r H^0 = -285,8 kJ \cdot mol^{-1}$  d'après les enthalpies standards de formation (voir 4.2.2).

On reprend:

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{env} = \Delta_r S + \frac{Q}{T}$$

Or on sait que  $Q$  = chaleur transférée à l'environnement (à pression constante), soit  $-\Delta H_r$  et:

$$\Delta S_{uni} = \Delta_r S^0 + \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S_{uni} = -163,3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} + \frac{285,8 kJ \cdot mol^{-1}}{298 K}$$

$$\Delta S_{uni} = 795,8 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

On a  $\Delta S_{uni} > 0$  donc la réaction est **spontanée** aux conditions standards.

## 4.4 Enthalpie libre (énergie de Gibbs): G

On se souvient que **pour un système à pression et température constantes**<sup>8</sup>:

$$\Delta S_{env} = \frac{\Delta_r H}{T}$$

Que par conséquent:

$$\Delta S_{uni} = \Delta_r S + \frac{-\Delta_r H}{T}$$

$$-T \Delta S_{uni} = \Delta_r H - T \Delta_r S$$
<sup>9</sup>

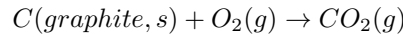
On définit alors une nouvelle fonction d'état:  $G = H - TS$  soit  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ .

Cette nouvelle fonction d'état nous permet encore de définir simplement la spontanéité d'une réaction:

- $\Delta_r G < 0$  ( $\Delta_r S + \Delta S_{env} > 0$ ): processus **spontané**.
- $\Delta_r G > 0$  ( $\Delta_r S + \Delta S_{env} < 0$ ): processus **non spontané**<sup>10</sup>.
- $\Delta_r G = 0$  ( $\Delta_r S + \Delta S_{env} = 0$ ): équilibre.

### 4.4.1 Calcul de l'enthalpie libre de formation de CO<sub>2</sub>

**Conditions** 1 mole de carbone (graphite) réagit avec un excès d'oxygène gazeux (O<sub>2</sub>) à une pression de 1 bar et une température de 298 K pour produire une mole de CO<sub>2</sub> à une pression de 1 bar et 298 K.



Dans ce cas ci on a  $\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(CO_2)$  car  $\Delta_f G^0(C, \text{graphite}, s) = \Delta_f G^0(O_2, g) = 0$  par définition.

On calcule donc  $\Delta_r G^0$  à partir de l'équation:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Avec:

- $\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CO_2) = -393,51 kJ \cdot mol^{-1}$
- $\Delta_r S^0 = S^0(CO_2) + S^0(C) + S^0(O_2) = 2,86 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- $\Delta_r G^0 = -393,51 - (298 \times 2,86 \times 10^{-3}) = -394,36 kJ \cdot mol^{-1}$

<sup>7</sup>Voir 3.1.3

<sup>8</sup>P = P<sub>sys</sub> = P<sub>ext</sub> ainsi que T = T<sub>sys</sub> = T<sub>ext</sub>.

<sup>9</sup>On peut ainsi calculer la variation totale d'entropie à partir de données ne concernant que le système.

<sup>10</sup>Le processus inverse en revanche l'est.

**Remarque**  $\Delta_r G^0$  est une construction et ne se mesure pas directement d'un point de vue thermodynamique avec des mesures de calorimétrie. Comme on le verra plus tard, cette grandeur thermodynamique est cruciale pour les équilibres chimiques. Elle pourra ainsi être mesurée à partir des grandeurs d'équilibre.

#### 4.4.2 Effet de la température sur $\Delta_r G$

$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ , on fait l'hypothèse que  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  varient peu avec la température.

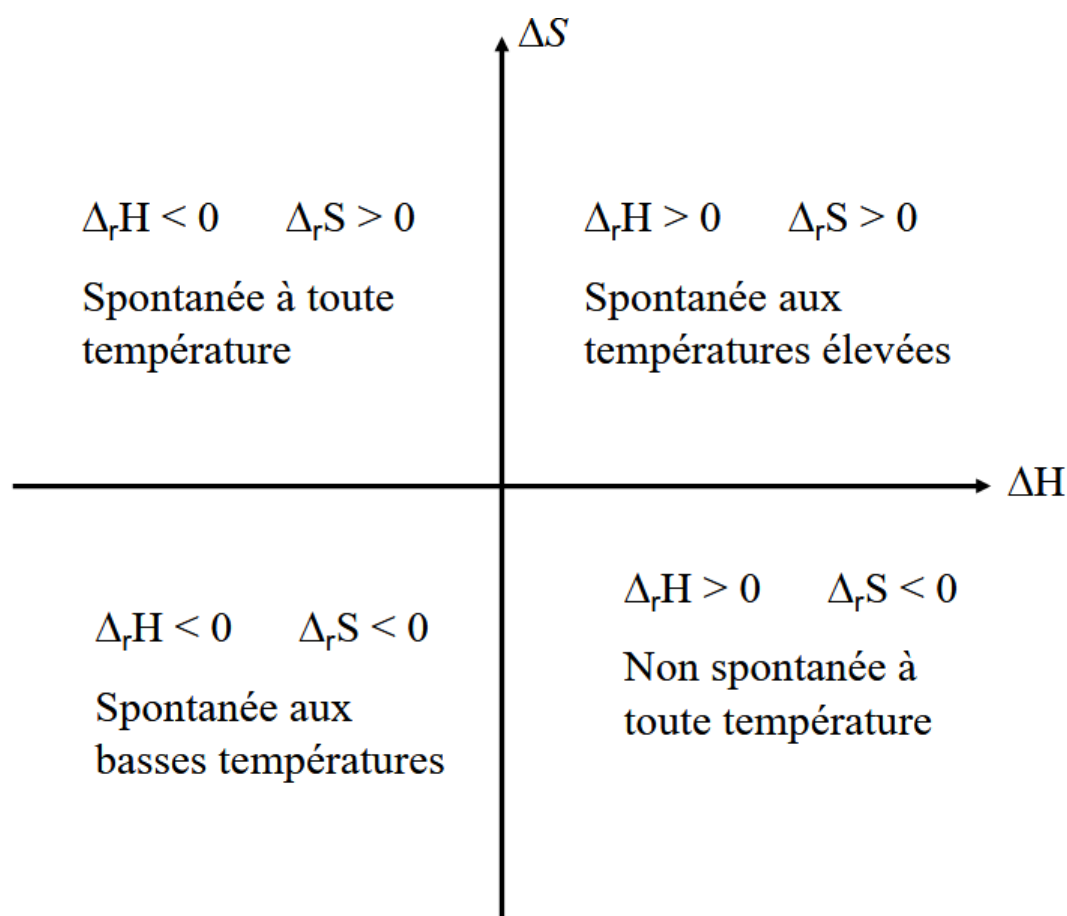


Figure 4.4: Effet de la température sur  $\Delta_r G$

- Pour  $\Delta_r S > 0$  la spontanéité **augmente** quand la température augmente.
- Pour  $\Delta_r S < 0$  la spontanéité **diminue** quand la température augmente.



## Chapter 5

# L'équilibre chimique

### 5.1 Introduction

$\Delta_r G^0$  Variation de G pour passer des réactifs purs aux produits purs dans des conditions standards. Au cours de la réaction, nous avons un mélange de réactifs et de produits qui change au cours du temps.  $\Delta_r G$  varie au cours de la réaction.

La réaction a tendance à évoluer vers le point **d'enthalpie libre minimum**.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K)$$

- **R**: constante des gaz parfaits.
- **T**: température.
- **K**: constante d'équilibre.

### 5.2 Équilibre, quotient et constante

#### 5.2.1 Description cinétique de l'équilibre

Pour une réaction **réversible** de type Réactifs  $\rightleftharpoons$  Produits on a la notion **d'équilibre dynamique**.

**L'équilibre dynamique** La réaction se poursuit à la même vitesse dans les 2 sens Pas de changement macroscopique observable, la concentration de chaque réactif et produit est constante dans le temps.

La **constante d'équilibre K** est définie par la loi d'action de masse. Elle ne dépend pas de la composition initiale du mélange réactionnel.

Pour la réaction  $2R1 + R2 = 2P1$  on a K:

$$K = \frac{a_{P1}^2}{a_{R1}^2 a_{R2}}$$

Avec **a**: l'activité de l'espèce chimique<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Il s'agit d'une valeur **sans unité**.

### 5.2.2 Activité $a_i$ d'une espèce chimique $i$

Avec  $\gamma_i$  le coefficient d'activité,  $P_i$  la pression partielle de l'espèce  $i$  et  $P^0$  une pression de référence<sup>2</sup>,  $C_i$  la concentration de l'espèce  $i$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $C^0$  une concentration de référence<sup>3</sup>.

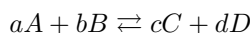
- **Gaz:**  $a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0}$ , pour un gaz parfait<sup>4</sup>  $\gamma_i = 1$
- **Solution diluée:**  $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0}$ , dans le cas d'un solvant d'une solution *très* diluée  $a_{\text{solvant}} = 1$ .
- **Solides et liquides purs:**  $a_i = 1$ .

**L'activité: une discussion** L'activité mesure essentiellement la différence entre un système réel et un système idéal. Dans le cadre de ce cours, on ne s'intéresse qu'aux systèmes idéaux, le concept d'activité n'est donc pas crucial vu que  $\gamma_i = 1$  pour tous les calculs.

Néanmoins, le concept d'activité permet de travailler sans unité et d'écrire correctement les constantes d'équilibres de réactions hétérogènes.

### 5.2.3 Le quotient réactionnel $Q$

Soit une réaction:



$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$  avec les activités prises **hors de l'équilibre**.

$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$  avec les activités prises **à l'équilibre**.

Donc on peut à partir de  $Q$  et  $K$  déduire l'évolution d'une réaction ! On peut réécrire la relation de  $\Delta_r G$  en fonction de  $Q$  et  $K$ :

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

On retrouve bien  $\Delta_r G = 0$  à l'équilibre car  $Q = K$ .

On rappelle que  $\Delta_r G^0$  s'écrit selon 5.1.

Prévision de l'évolution selon  $Q$  et  $K$ :

- $Q < K$  donc  $\Delta_r G < 0$ : Évolution vers les **produits**.
- $Q > K$  donc  $\Delta_r G > 0$ : Évolution vers les **réactifs** (sens inverse).
- $Q = K$  donc  $\Delta_r G = 0$ : Pas d'évolution, c'est **l'équilibre**.

### Différentes écritures de la constante $K$

La constante d'équilibre peut aussi s'écrire en termes de concentration (solution) ou de pressions partielles (gaz). Ces expressions des constantes d'équilibre sont, pour la réaction suivante:



<sup>2</sup>En général 1bar (100kPa) ou, si spécifié 1 atm.

<sup>3</sup>1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

<sup>4</sup>Valable à basse pression.



$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b}$  et  $K_p = \frac{(p_C)^c}{(p_A)^a(p_B)^b}$ , de plus en utilisant la **Constante des gaz parfaits** on peut écrire:

$$K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b} = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a\left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = K_p(RT)^{a+b-c}$$

De manière plus générale pour un gaz:

$$K = K_p(P^0)^{-\Delta n}$$

$$K = K_c\left(\frac{P^0}{RT}\right)^{-\Delta n}$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$$

## 5.3 Équilibre et modification de l'équilibre

### 5.3.1 Équilibre homogène et hétérogène

**Équilibre homogène** Équilibre chimique dans lequel tous les réactifs et les produits sont dans la **même phase**.

**Équilibre hétérogène** équilibre chimique dans lequel **plusieurs phases** sont présentes. Si des solides ou des liquides purs sont impliqués dans un équilibre, leur concentration (pression) n'apparaît **pas** dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.

Exemple: Pour  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$  on a  $K = a_{CO_2}$  vu que  $a_{solides} = 1$

### 5.3.2 Traitement qualitatif de l'équilibre

**Principe de Le Châtelier** Si on applique une contrainte (qui perturbe l'équilibre) à un système en équilibre dynamique, l'équilibre tend à se déplacer dans le sens qui **minimise** l'effet de cette contrainte.

Les contraintes possibles sont les suivantes:

- Changement de la **concentration** d'un produit **ou** réactif.
- Changement de **pression** et/ou de **volume**.
- Changement de **température**.

Le principe de le Châtelier donne une appréciation **qualitative**<sup>5</sup> du changement de l'équilibre.

---

<sup>5</sup>Qui relève de la qualité, de la nature de quelque chose (par opposition à **quantitatif**).

### 5.3.3 Déplacements de l'équilibre

#### Addition ou soustraction de réactifs/produits

Soit la réaction  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  à l'équilibre, on a

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

- Si on ajoute de l'un des réactif le système est déséquilibré avec  $Q < K$  donc la réaction va évoluer dans le sens  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$  jusqu'à atteindre un équilibre qui deviendra **le nouveau K**.
- Si on ajoute du produit le système est déséquilibré avec  $Q > K$  donc la réaction va évoluer dans le sens  $N_2(g) + 3H_2(g) \leftarrow 2NH_3(g)$  jusqu'à atteindre un équilibre qui deviendra **le nouveau K**.
- En résumé ajout de **réactif** = création de **produit** (déséquilibre  $Q < K$ ), à l'inverse ajout de **produit** = création de **réactif** (déséquilibre  $Q > K$ ).

#### Compression du mélange réactionnel

Une **compression** du système<sup>6</sup> va entraîner un déplacement de l'équilibre de la réaction du côté permettant de **diminuer le nombre de molécules en phase gazeuse**.

Exemple:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

On a 4 mol de gaz à gauche et 2 à droite, donc en cas de **compression** du système l'équilibre va se déplacer en permettant la formation de  $NH_3$  car cela diminuera le nombre de moles.

#### Variation de température

Ajout de la chaleur provoque une évolution de l'équilibre dans le sens qui absorbe cette chaleur soit dans le **sens endothermique** de la réaction.

- Réaction endothermique  $\Delta_r H^0 > 0$   
Augmentation de T : réactifs + chaleur  $\rightarrow$  produits
- Réaction exothermique  $\Delta_r H^0 < 0$   
Augmentation de T : réactifs  $\leftarrow$  produits + chaleur

Car la température modifie la constante d'équilibre **K**:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{Equation de Van't Hoff}$$

---

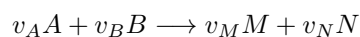
<sup>6</sup>Diminution du volume.

## Chapter 6

# Cinétique chimique

### 6.1 Vitesse de réaction

À volume constant, on définit la vitesse d'une réaction chimique  $\mathbf{v}$  par **la dérivée de la concentration** de l'un des produits par rapport au temps divisée par son coefficient stoechiométrique.



#### 6.1.1 Vitesse de consommation/production de A/M

Exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ :

$$v_{A/M} = \mp \frac{d[A/M]}{dt}$$

La vitesse de réaction à **volume constant**:

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{v_M} \frac{d[M]}{dt} = +\frac{1}{v_N} \frac{d[N]}{dt}$$

#### Loi de vitesse empirique

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

Avec

- $v$  = vitesse de la réaction ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
- $k$  = constante de vitesse (à T const.)
- $\alpha$  = ordre partiel en A.
- $\beta$  = ordre partiel en B.
- $\alpha + \beta$  = ordre global de la réaction.

$\alpha, \beta$ : ne sont pas forcément les coefficients stoechiométriques ni des nombres entiers et sont obtenus **expérimentalement**.

**Remarque** En cinétique chimique on considère que les réactions n'ont lieu que dans **un seul sens**. Pour traiter le cas d'une réaction **bidirectionnelle** on considérera les deux réactions opposées de manière séparée.

### 6.1.2 Réactions d'ordre X

#### Réactions d'ordre zéro

Pour une réaction:  $A \longrightarrow \text{Produits}$  la loi de vitesse d'ordre 0 donne:

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

$$[A](t) = [A]_0 - kt$$

Avec  $k \in \mathbb{R}$ .

On obtient donc une diminution de la concentration à vitesse constante jusqu'à épuisement (fonction affine) qui est indépendante de la concentration des réactifs.

#### Réactions d'ordre un

Pour la même réaction  $A \longrightarrow \text{Produits}$  la loi de vitesse d'ordre 1 donne:

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

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

#### Réactions d'ordre deux

Pour la même réaction  $A \longrightarrow \text{Produits}$  la loi de vitesse d'ordre 2 donne:

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

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

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

### 6.1.3 Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction ou **demi-vie**  $\tau_{1/2}$  est le temps nécessaire pour faire décroître la concentration initiale d'un réactif de moitié.

On a  $[A]_{1/2} = \frac{1}{2}[A]_0$

**Pour les réactions d'ordre un**

$$\frac{1}{2}[A]_0 = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k\tau_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k\tau_{1/2}$$

$$\frac{\ln(\frac{1}{2})}{-k} = \tau_{1/2}$$

$$\frac{0 - \ln(2)}{-k} = \tau_{1/2}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Pour les réactions du premier ordre le temps de demi-réaction ne dépend **pas** de la concentration.

**Pour les réactions d'ordre deux**

$$\frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + k\tau_{1/2}$$

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

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

Pour les réactions du deuxième ordre le temps de demi-réaction dépend de la **concentration initiale** du réactif.

#### 6.1.4 Résumé des ordres de réaction 0, 1, 2

<sup>1</sup>

Loi de vitesse	ordre	loi intégrée	forme linéaire
$-\frac{d[A]}{dt} = k$	0	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$[A]_t = [A]_0 - kt$
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	2	$[A]_t = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Figure 6.1: Récapitulatif des ordres de réaction

---

<sup>1</sup>Toujours pour une réaction  $A \longrightarrow \text{Produits}$ .

Ordre global de réaction	Unité de k
Zéro	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Un	$\text{s}^{-1}$
Deux	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Trois	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

### 6.1.5 Déterminer les ordres de réaction

On peut déterminer l'ordre d'une réaction de type  $A \rightarrow \text{Produits}$  via le type de graphe ( $[A]$ ,  $\ln[A]$ ,  $1/[A]$ ) en fonction de t.

Pour les réactions à plusieurs réactifs  $A + B + C + \dots \rightarrow \text{Produits}$  on doit utiliser soit la méthode des **vitesse initiales**, soit la méthode des **réactifs en excès**.

#### Méthode des vitesses initiales

Soit notre réaction  $A + B + C + \dots \rightarrow \text{Produits}$ :

1. On suppose que la vitesse initiale corresponde à la vitesse moyenne au début de la réaction.
2. On définit la vitesse initiale à partir des concentrations connues des réactifs au temps  $t = 0$ .
3. On change la concentration initiale d'une seule espèce par un facteur n (connu).
4. En mesurant le rapport des vitesses de réaction on obtient l'ordre de la réaction pour l'espèce considérée.
5. On réitère le processus pour les différentes espèces chimiques.

Soit  $v_0 = k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma$  et  $v'_0 = k[nA]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma$ :

$$\frac{v'_0}{v_0} = \frac{k[nA]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma}{k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma}$$

Si on choisit  $n = 2$ :

si  $\frac{v'_0}{v_0} = 1$  on aura  $\alpha = 0$ .

si  $\frac{v'_0}{v_0} = 2$  on aura  $\alpha = 1$ .

si  $\frac{v'_0}{v_0} = 4$  on aura  $\alpha = 2$ , etc...

En faisant cette modification de n pour chaque espèce individuellement on peut déterminer à toutes leurs **ordres partiels**.

Exemple:  $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$

On note que la vitesse **double** pour  $[nCl_2]$  avec  $n = 2$  (expériences 1 et 2)<sup>2</sup>.

De même on note que la vitesse **quadruple** pour  $[nNO]$  avec  $n = 2$  (expériences 1 et 3).

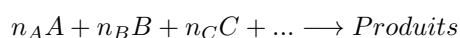
Ceci nous permet de déduire  $v = k[NO]^2[Cl_2]$ <sup>3</sup>, on peut ensuite déterminer k en introduisant les concentrations  $[NO]_0$  et  $[Cl_2]_0$

<sup>2</sup>On fait ici référence à la figure qui suit: 6.2

<sup>3</sup>Ici les ordres partiels correspondent aux coefficients stoechiométriques mais ce n'est **pas** un cas général.

Expérience	[NO] initiale (mol·L <sup>-1</sup> )	[Cl <sub>2</sub> ] initiale (mol·L <sup>-1</sup> )	Vitesse initiale (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
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	$9,08 \times 10^{-5}$

Figure 6.2: Expériences sur les concentrations initiales

**Méthode des réactifs en excès**

On introduit dans ce cas là les réactifs (sauf un) en excès tel que  $[A]_0 \ll [B]_0, [C]_0, \dots$ , ce qui nous permet de faire les approximations:  $[B] \approx [B]_0$ ,  $[C] \approx [C]_0$  et ainsi de suite.

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k[A]^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma = k'[A]^\alpha$$

Avec  $k' = k[B]_0^\beta [C]_0^\gamma$  on obtient une réaction de **pseudo-ordre**  $\alpha$ .

**6.1.6 Influence de la température**

La "constante" de vitesse  $k$  varie fortement avec la température  $k=k(T)$ , en 1889 Svante Arrhenius proposa l'équation suivante:

$$k = A_f e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\Rightarrow \ln(k) = -\ln(A_f) - \frac{E_a}{RT}$$

Pour deux températures  $T_1$  et  $T_2$  différentes:

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

Avec:

- $A_f$  = facteur de fréquence
- $E_a$  = énergie d'activation<sup>4</sup>
- $R$  = constante des gaz parfaits<sup>5</sup>
- $T$  = température absolue<sup>6</sup>

---

<sup>4</sup>En  $J \cdot mol^{-1}$

<sup>5</sup>Voir tableau **Constante des gaz parfaits**

<sup>6</sup>En Kelvin (K)

### Énergie d'activation $E_a$

**Définition** L'énergie d'activation est la hauteur de la barrière à franchir au-dessus de l'énergie potentielle des réactifs pour que la réaction se passe.

En isolant les différentes composantes de la formule d'Arrhenius on a:

- $A_f$ : le facteur de fréquence qui décrit le nombre de fois que la réaction essaie de passer la barrière d'activation par unité de temps.
- $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ : le facteur exponentiel désigne la fraction des molécules disposant d'une énergie suffisante pour passer la barrière

Il est à noter que  $A_f$  et  $E_a$  sont des valeurs empiriques qui peuvent être interprétées et calculées selon plusieurs théories.

## 6.2 Mécanismes de réactions chimiques

La loi de vitesse est trouvée d'une façon **empirique**, par expérimentation. Le **mécanisme réactionnel** explique la loi de vitesse en termes d'une série de réactions élémentaires.

### 6.2.1 Molécularité

La mécanique réactionnel est le nombre de particules qui participent à un processus élémentaire. L'ordre d'une réaction élémentaire est égal à la molécularité.

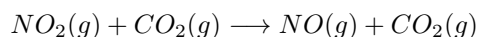
Molécularité	Processus	Loi de vitesse	Ordre de la réaction
unimoléculaire	$A \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]$	1
bimoléculaire	$A + A \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]^2$	2
bimoléculaire	$A + B \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$	2
trimoléculaire	$A + A + A \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]^3$	3
trimoléculaire	$A + A + B \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$	3
trimoléculaire	$A + B + C \rightarrow \text{produits}$	$v = k \cdot [A] \cdot [B] \cdot [C]$	3

### 6.2.2 Réactions multi-étapes

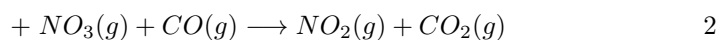
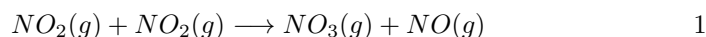
On décompose une réaction en une succession de réactions élémentaires.

Lors d'une réaction **multi-étapes** le profil énergétique présentes plusieurs **barrières d'activation**, la plus haute:  $E_a$ , correspond à l'étape la plus **lente** qui détermine la vitesse.

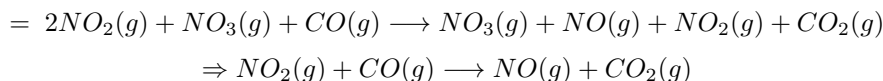
**Exemple de réaction multi-étapes:**



On peut décomposer cette réaction en deux "sous réactions":







<sup>7</sup> On a donc nos lois de vitesses pour les sous réactions 1 et 2:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1 \cdot [NO_2]^2 \\
 v_2 &= k_2 \cdot [NO_3][CO]
 \end{aligned}$$

Comme ici on a  $k_1 \ll k_2$  la première étape est **déterminante**.

## 6.3 Catalyseur d'une réaction

### 6.3.1 Définition

Substance qui accroît la vitesse d'une réaction **sans être elle-même consommée**.

Elle offre une autre voie ou un autre mécanisme pour passer des réactifs aux produits avec une énergie d'activation **plus faible** que celle de la réaction initiale.

Il existe deux types de catalyseurs:

- Catalyseurs **homogènes**: Sont dans la même **phase** que les réactifs.
- Catalyseurs **hétérogènes**: Sont dans une phase **différente** que les réactifs<sup>8</sup>.

### 6.3.2 Procédé Haber-Bosch

**La synthèse de l'ammoniac** À température ambiante l'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  est favorable au **produits** mais la vitesse de réaction est très lente.

Augmenter la température n'est pas, ici, une solution car cela déplacerait l'équilibre en faveur des **réactifs** plutôt que des produits.

Les deux méthodes envisagées sont les suivantes:

La première est dite **thermodynamique**, on prend une pression élevée et une température faible, en plus de ça on **retire l'ammoniac au fur et à mesure** qu'il est produit pour ne pas atteindre d'état d'équilibre.

La seconde est dite **cinétique** et elle consiste à **augmenter** la vitesse de réaction. On pourrait pour cela augmenter la température (mais on a vu l'effet défavorable sur l'équilibre) ou alors utiliser un **catalyseur** qui facilite la cassure de molécules de diazote  $N_2$ .

### 6.3.3 Catalyse enzymatique

On utilise pour cette catalyse un **catalyseur biologique**, de grandes protéines avec une structure tridimensionnelles qui leur donne une cavité dans laquelle la réaction se déroule. La cavité est souvent spécifique à une molécule d'un réactif donné (substrat).

<sup>7</sup>On annule les termes présents des deux côtés et on retrouve bien notre réaction de départ.

<sup>8</sup>Il s'agit souvent de solides finement divisés ou poreux afin offrir la plus grande surface possible à l'adsorption des réactifs

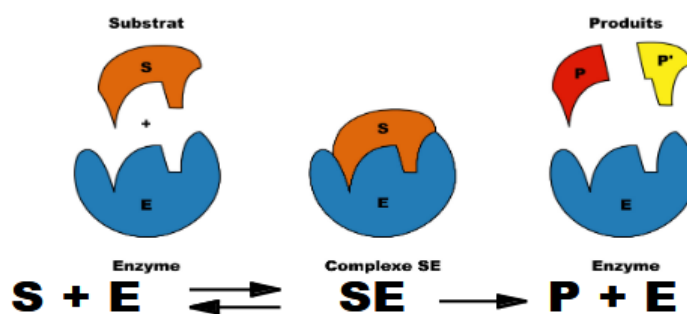


Figure 6.3: Catalyseur enzymatique

**Intéraction enzyme-substrat** Changement de configuration de la molécule qui abaisse l' $E_a$  de la réaction et l'accélère d'un facteur allant de  $10^7$  à  $10^{17}$ .  
Exemple: la réaction  $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

	Vitesse réaction ( $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )	Énergie d'activation ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
Non catalysée	$10^{-8}$	71
Catalyseur inorganique	$10^{-4}$	50
Catalase <sup>9</sup>	$10^7$	8

<sup>9</sup>Catalyse enzymatique de la réaction considérée.

## Chapter 7

# Électrochimie

### 7.1 Introduction

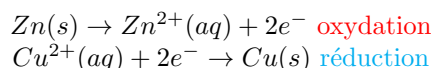
On a déjà vu la notion de réactions avec transfert d'électrons: les réactions **d'oxydo-réduction** ou **RedOx** (voir 3.3).

Si ces réactions sont **spontanées** elles **génèrent** de l'électricité, à l'inverse on peut utiliser de l'électricité pour provoquer une réaction **non-spontanée**. On rappelle que:

- **Oxydation**: perte d'électrons, D.O.<sup>1</sup> **augmente**.
- **Réduction**: gain d'électrons, D.O. **diminue**.

Un exemple est la réaction  $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ <sup>2</sup> dont le  $\Delta G_r^0 < 0$  donc elle est **spontanée** dans le sens direct<sup>3</sup>.

On peut séparer cette réaction en deux **demi-réactions**:



On parle alors des **couples oxydo-réducteurs**  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Zn^{2+}/Zn$ .

### 7.2 Cellule galvanique

On peut séparer chaque demi-réaction et les relier **électriquement** pour créer une **pile électrochimique**<sup>4</sup>. Une réaction chimique spontanée provoque un flux d'électrons de l'anode **vers la cathode**, le pont salin est nécessaire pour assurer **l'électroneutralité** des solutions. Lorsque la pile débite du courant:

Cathode	Anode
Concentration de $Cu^{2+}$ diminue	Concentration de $Zn^{2+}$ augmente
Attraction de cations (via pont salin)	Attraction d'anions (via pont salin)
Masse de cuivre <b>augmente</b>	Masse de zinc <b>diminue</b>

<sup>1</sup>Voir 3.3.2

<sup>2</sup>Rappel: dans les réactions rédox il faut toujours **conserver les charges** lors d'une réaction.

<sup>3</sup>De gauche à droite.

<sup>4</sup>Aussi appelée **cellule galvanique**.

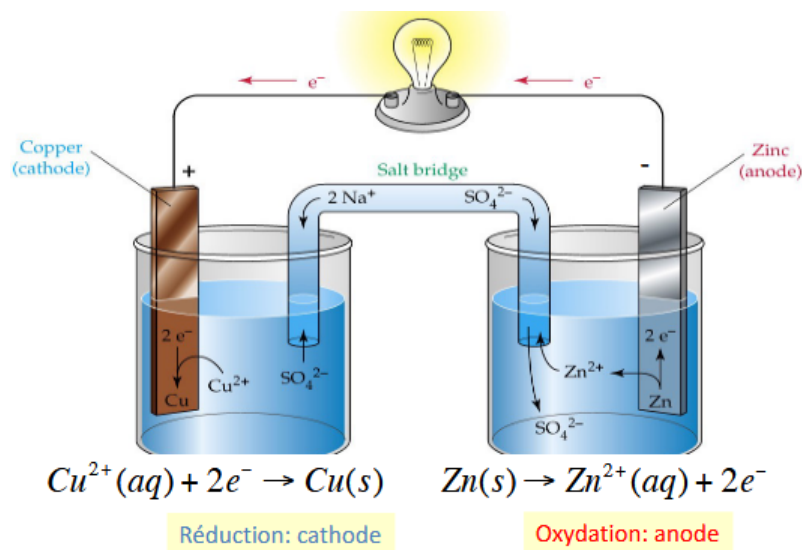


Figure 7.1: Cellule galvanique

### 7.3 Force électromotrice

La **force électromotrice (f.é.m.)**  $\Delta E$  (Volt) d'une cellule galvanique mesure l'aptitude de la réaction à faire circuler les électrons à travers un circuit = "énergie potentielle des électrons". La **f.é.m.** est une mesure du déséquilibre entre les 2 demi-piles, en l'absence de courant elle est mesurée avec un voltmètre.

La force électromotrice est la **tension** de la pile, on note  $\Delta E^0$  la f.é.m. mesurée au conditions standards<sup>5</sup>

$$f.é.m. = \text{voltage}(V) = \frac{\text{travail}(J)}{\text{charge}(C)}$$

#### 7.3.1 Force électromotrice et enthalpie libre

$\Delta_r G^0$  est le travail **maximal** qu'une réaction chimique peut fournir ( $J \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$$\Delta_r G^0 = -z \cdot F \cdot \Delta E^0$$

- $\Delta E^0$ : potentiel standard de la pile (mesuré à 3.1.3)
- $z$ : nombre d'électrons transférés
- constante de Faraday  $96'485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  (charge d'une mole d'électrons)

Si on pose face à face la formule précédente et la formule 5.1 on obtient:

$$\ln(K) = \frac{zF\Delta E^0}{RT}$$

<sup>5</sup>Voir 3.1.3

### 7.3.2 Potentiel standard d'électrode $E^0$

**Définition** Par convention,  $E^0$  sera la force électromotrice ( $\Delta E^0$ ) de la pile constituée par l'association de la demi-pile du couple rédox considéré et une demi-pile constituée par l'électrode standard à hydrogène ( $E^0=0$ ) mesuré à  $I = 0$ .

$$\Delta E^0(pile) = E^0(cathode) - E^0(anode)$$

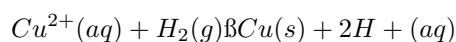
Pour une pile:

- $E^0$  (cathode), pôle positif de la pile
- $E^0$  (anode), pôle négatif de la pile

**$H^+/H_2$**  La réaction  $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$  avec le couple  $H^+/H_2$ , ici l'électrode est inerte, par définition  $E^0(H^+, H_2) = 0.00V$  à toute température.

#### Mesure du potentiel standard du couple redox $Cu^{2+}/Cu$

Soit la réaction:



On lit sur le voltmètre  $\Delta E^0 = 0,34V$ , on sait que  $\Delta E^0(pile) = E^0(cathode) -$

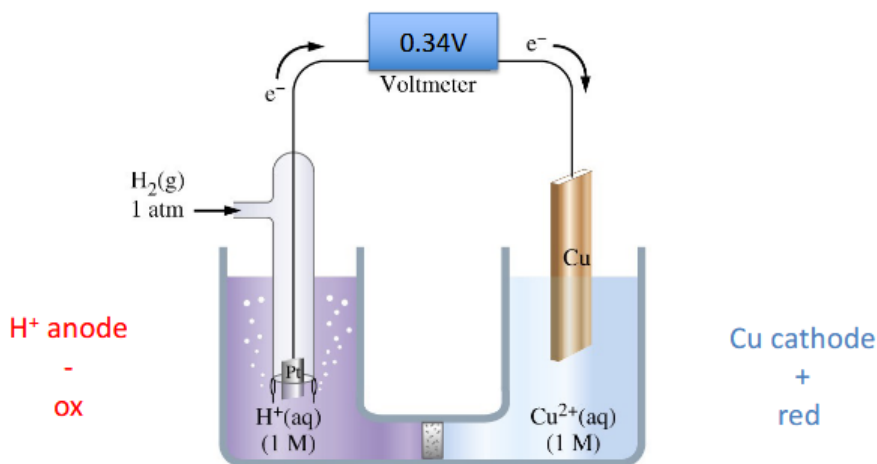


Figure 7.2: Réaction redox  $Cu^{2+}/Cu$

$E^0(anode) = E^0(Cu^{2+}, Cu) - E^0(H^+, H_2)$  or on sait que  $E^0(H^+, H_2) = 0$  donc:

$$\Delta E^0(pile) = E^0(Cu^{2+}, Cu) = 0,34V$$

#### Anode et cathode

$$\Delta E^0 = E_+^0(cathode) - E_-^0(anode)$$

- Pôle +: Cathode lieu de la réduction
- Pôle -: Anode lieu de la l'oxydation

### 7.3.3 Potentiels standards d'électrode $E^0$

Couple rédox	Demi-réaction	$E^0$ [V] / SHE
$F_2 / F^-$	$F_2 (g) + 2e^- \rightarrow 2 F^- (aq)$	+ 2.87
$Au^+ / Au$	$Au^+ (aq) + e^- \rightarrow Au (s)$	+ 1.69
$MnO_4^- / Mn^{2+}$	$MnO_4^- (aq) + 8 H^+ (aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} (aq) + 4 H_2O$	+ 1.51
$Cl_2 / Cl^-$	$Cl_2 (g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^- (aq)$	+ 1.36
$Ag^+ / Ag$	$Ag^+ (aq) + e^- \rightarrow Ag (s)$	+ 0.80
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	$Fe^{3+} (aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+ 0.77
$I_2 / I^-$	$I_2 (s) + 2e^- \rightarrow 2 I^- (aq)$	+ 0.54
$O_2 / OH^-$	$O_2 (g) + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^- (aq)$	+ 0.40
$Cu^{2+} / Cu$	$Cu^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Cu (s)$	+ 0.34
$AgCl / Ag$	$AgCl (s) + e^- \rightarrow Ag (s) + Cl^- (aq)$	+ 0.22
$H^+ / H_2$	$2 H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$	0 (par définition)
$Fe^{2+} / Fe$	$Fe^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Fe (s)$	- 0.44
$Zn^{2+} / Zn$	$Zn^{2+} (aq) + 2 e^- \rightarrow Zn (s)$	- 0.76
$H_2O / H_2$	$2 H_2O (l) + 2 e^- \rightarrow H_2 (g) + 2 OH^- (aq)$	- 0.83
$Al^{3+} / Al$	$Al^{3+} (aq) + 3 e^- \rightarrow Al (s)$	- 1.66
$Na^+ / Na$	$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s)$	- 2.71

Figure 7.3: Potentiels standards d'électrode

Avec la logique **Grand pouvoir réducteur**  $\rightarrow$  **Grand pouvoir oxydant** et l'électrode d'hydrogène standard comme **zéro**.

## 7.4 Effet de la concentration des réactifs et loi de Nernst

On fait le constat que pendant l'utilisation d'une pile, sa tension diminue. C'est parce que les concentrations des réactifs et produits des couples redox changent.

### 7.4.1 Résumé

Pile complète:  $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln(Q)$

À partir des électrodes (demi-pile):  $\Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$

Potentiel d'une demi-pile<sup>6</sup>:  $E_{O/R} = E_{O/R}^0 + \frac{0,059V}{z} \log\left(\frac{a_O}{a_R}\right)$

<sup>6</sup>Équation simplifiée valable lorsque  $T = 298K$  et les coefficients stoechiométriques des demi-réactions valent 1