

Deuxième principe de la thermodynamique appliqué à la chimie

Programme Chimie PC

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées.</p> <p>Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction.</p> <p>Équilibre physico-chimique.</p> <p>Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de van't Hoff.</p>	<p>Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.</p> <p>Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique.</p> <p>Prévoir le sens d'évolution d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.</p>
<p>Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient de réaction.</p>	<p>Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de Hess.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.</p> <p>Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.</p> <p>Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.</p>
<p>Nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre ; variance.</p>	<p>Reconnaître si une grandeur intensive est ou non un facteur d'équilibre.</p> <p>Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.</p>
<p>Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.</p>	<p>Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.</p> <p>Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.</p> <p>Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.</p>

Dans ce cours, nous allons appliquer le second principe à la réaction chimique. Nous allons répondre à deux problématiques concernant la transformation d'un système physico-chimique :

- Le système physico-chimique défini par (T, P et n_i) va-t-il évoluer et si oui dans quel sens ?
- Quelle sera sa composition dans son état final ? Cet état final sera-t-il un état d'équilibre ?

On ne considère ici aucun aspect cinétique des transformations physico-chimiques.

I. Equilibre et enthalpie libre de réaction

1. Enthalpie libre de réaction

Soit un système fermé, siège d'une transformation physicochimique modélisée par une unique équation de réaction : $0 = \sum_i \nu_i B_i$

On a : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$, et $dn_i = \nu_i d\xi$

Les variations des quantités de matière sont toutes reliées entre elles, par l'avancement ξ

On peut utiliser les variables $(T, p, n_i) : G(T, p, n_i)$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Pour suivre un système siège d'une réaction chimique, il va être plus efficace de changer de variables de composition utilisées $(T, p, \xi) : G(T, p, \xi)$

Déf : Enthalpie libre de réaction (comme pour H et U),

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i$$

Rappel : (1) $dG = VdP - SdT + \Delta_r G \cdot d\xi$

(2) $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$

Par identification, $\Delta_r G \cdot d\xi = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$

En outre, $dn_i = \nu_i d\xi$, d'où : $\Delta_r G = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i$

2. Critère d'évolution

D'après les 2 principes de la thermodynamique :

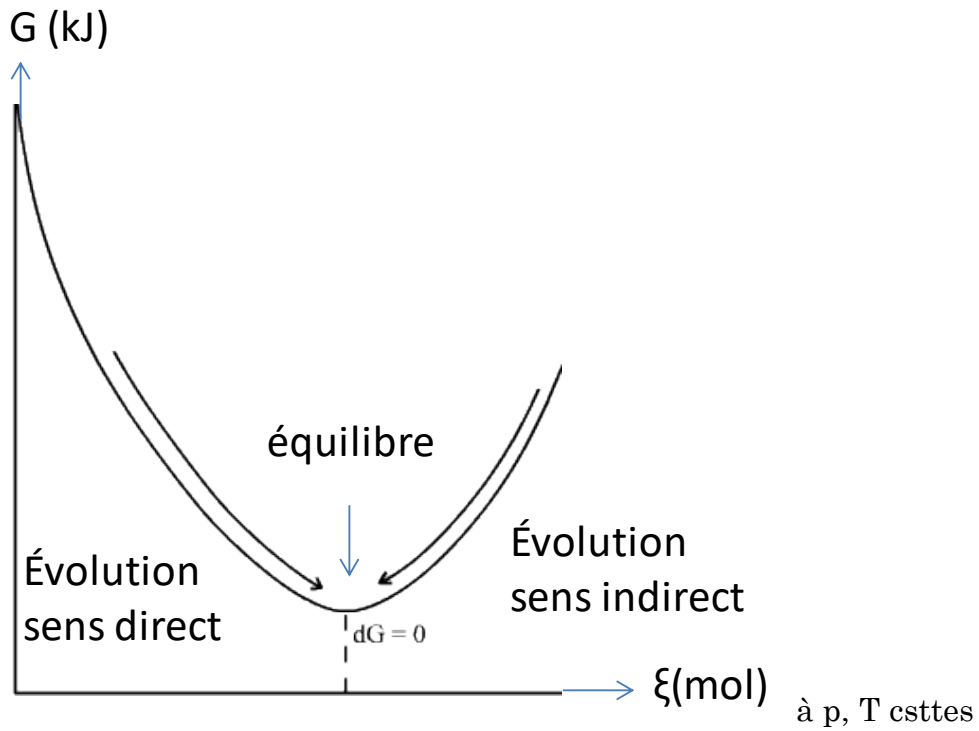
Par identification avec l'expression (1) :

En l'absence de travail autre que celui des forces de pression : $\delta W' = 0$

L'évolution d'un système chimique est gouvernée par la création d'entropie. $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$

Critère d'évolution spontanée et d'équilibre :

-
-
-



3. Distinction entre ΔG et $\Delta_r G$

La variation d'enthalpie libre est une grandeur extensive exprimée Joule : $\Delta G = G_{final} - G_{initial}$

L'enthalpie de réaction est une grandeur intensive exprimée en J/mol : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$

Pour s'entraîner : Ex 1

4. Lien avec le quotient réactionnel

Nous avons vu que le potentiel chimique d'un constituant B_i dans un état physique quelconque, pur ou en mélange, peut se mettre sous la forme :

$$\mu_i(T, p, n_i) = \mu_i^\circ(T) + R.T. \ln a_i$$

Constituant B_i	Activité a_i
Gaz parfait	
Solvant	
Corps pur solide ou liquide	
Soluté en solution infiniment diluée	

On reconnaît le quotient réactionnel vu en première année : $Q_r = \prod_i a_i^{v_i}$
 $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est la somme de deux termes :

- $\Delta_r G^\circ(T)$ s'exprime à l'aide des potentiels chimiques standards, contient l'information sur la stabilité de chaque espèce,
- $RT \ln Q_r$ fait intervenir Q_r lié à la composition du milieu.

Exemple : Soit un système comprenant à 298K, du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac en phase gazeuse aux pressions partielles respectives de 2 bar, 1 bar et 3 bar. Ce système est-il en équilibre ? Sinon comment va-t-il évoluer ?

Données à 298K : Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. Lien avec la constante d'équilibre

Nous avons vu précédemment que le critère d'équilibre correspondait à une enthalpie libre de réaction **nulle** : $\Delta_r G = 0$

On en déduit : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln Q_{r,\text{éq}}$

Loi d'action de masse ou **relation de Guldberg et Waage** :

La constante d'équilibre thermodynamique, ne dépend que de la température et est égale au quotient réactionnel à l'équilibre :

$$K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{v_i}$$

Elle indique que quel que soit l'état initial, le quotient réactionnel prend toujours la même valeur pour une température donnée.

On en déduit une autre expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

6. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$

Relation entre les grandeurs de réaction :

$G = H - TS$, avec la définition des grandeurs de réaction : $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$, on déduit :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

et en particulier dans les conditions standard : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

Approximation d'Ellingham : enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de la température, sur un intervalle pour lequel il n'y a pas de changement d'état d'une des espèces concernées par l'équilibre.

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ(T)$ fonction affine de la température

Détermination des grandeurs standard de réaction :

- loi de Hess, combinaison linéaire des enthalpies standard de formation :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i \cdot \Delta_f H_i^\circ$$

- Par combinaison des entropies molaires standard S° de chaque espèce,

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i v_i \cdot S_i^\circ$$

De $\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_{r, \text{éq}}$ on déduit : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$

La connaissance de l'enthalpie libre standard de réaction est équivalente à celle de la constante d'équilibre.

Pour s'entraîner : exercice 2

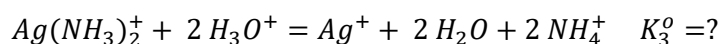
7. Relation entre les constantes d'équilibre

Si un équilibre s'écrit comme combinaison linéaire (3) = $p \cdot (1) + q \cdot (2)$, les enthalpies libres standard de réaction suivent la même combinaison :

$$\Delta_r G_3^\circ = p \cdot \Delta_r G_1^\circ + q \cdot \Delta_r G_2^\circ$$

Les combinaisons linéaires d'enthalpies libres standard de réaction se transposent pour les constantes d'équilibre :

Exemple :



II. Rôle de $\Delta_r G$ et de $\Delta_r G^\circ$ (ou K°) dans l'étude d'un système en réaction chimique

1. Critère d'évolution

Evolution spontanée du système si $\Delta_r G d\xi < 0$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

Sens d'évolution spontanée :

Signe de $\Delta_r G$	Comparaison de Q_r et K°	Evolution spontanée
$\Delta_r G < 0$	$Q_r < K^\circ$	Sens direct
$\Delta_r G > 0$	$Q_r > K^\circ$	Sens indirect ou retour
$\Delta_r G = 0$	$Q_r = K^\circ$	Equilibre chimique

Exemple : condition de formation d'un précipité

On part d'une solution contenant des ions Ag^+ et Cl^- en concentrations respectives $[Ag^+]_i$ et $[Cl^-]_i$; est-ce que la solution est saturée ou non ?

2. Position de l'équilibre

La valeur de $\Delta_r G^\circ$ permet d'apprécier si la réaction est en faveur des produits, des réactifs ou "équilibrée" et elle permet de prévoir la composition du système à l'équilibre :

- Si $\Delta_r G^\circ < 0$ alors $K^\circ > 1$:
- Si $\Delta_r G^\circ > 0$ alors $K^\circ < 1$:
- Si $\Delta_r G^\circ \ll 0$ alors $K^\circ \gg 1$:
- Si $\Delta_r G^\circ \gg 0$ alors $K^\circ \ll 1$:

3. Détermination de l'état final d'un système à l'équilibre

Dans le cas de l'équilibre chimique, l'expression de la constante d'équilibre en fonction de l'avancement à l'équilibre (loi d'action de masse) permettra de déterminer la valeur de cet avancement et ainsi de la composition du mélange à l'état final.

Pour s'entraîner : exercice 3

4. Résolution par dichotomie (Python)

La loi d'action de masse permet d'accéder à une équation dont l'inconnue est l'avancement ξ (ou l'avancement volumique x). Dans le cas d'équations de degré supérieur à 2, seule une résolution numérique est envisageable. Il convient alors de programmer en langage Python la résolution d'une équation à une inconnue par recherche du zéro de la fonction dans un intervalle donné ; pour cela une **méthode dichotomique** sera employée.

Pour s'entraîner : exercice 4

La résolution de l'équation obtenue se fera numériquement. Dans un premier temps, il convient de définir la fonction obtenue en langage Python.

Une bibliothèque Python sera utilisée dans ce script :

Bibliothèque `scipy.optimize` : inclus la résolution d'équation

```
# Importation des bibliothèques
import scipy.optimize as spo
```

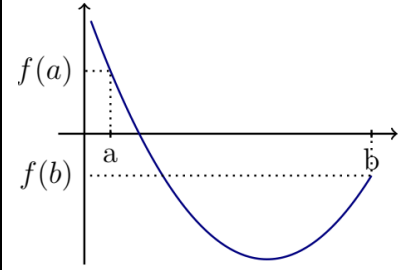
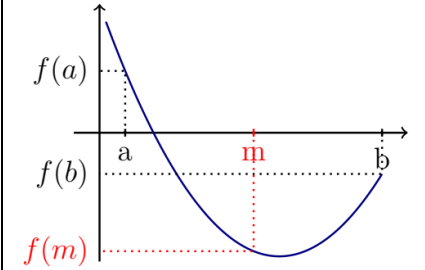
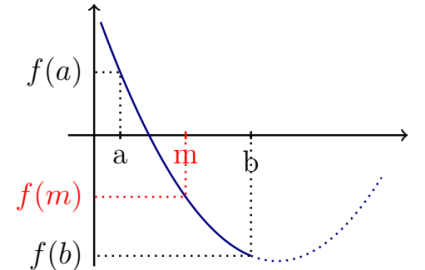
La valeur de la constante d'équilibre est entrée

```
# valeur de K
K=9.1E2
```

L'expression du quotient réactionnel est entrée sous forme d'une fonction du taux de dissociation α .

```
# fonction calculant Qr pour un taux d'avancement alpha
def Qr(alpha):
    return ((alpha**4) * (5-alpha) / (16 * (1-alpha)**5)) / 2
#Fonction dont on va rechercher le zéro
def f(x):
    return(Qr(x) - K)
```

Par la suite, la **méthode de dichotomie** sera employée pour trouver le zéro de la fonction f . Cette méthode permet de trouver l'unique zéro d'une fonction $f(x)$ sur un intervalle $[a; b]$ donné avec une précision eps souhaitée.

		
<p>La fonction ne s'annulant qu'une seule fois sur l'intervalle d'étude, on doit avoir $f(a) \times f(b) < 0$.</p>	<p>On prend m, milieu de $[a; b]$ et on calcule $f(a) \times f(m)$.</p> <p>Si $f(a) \times f(m) < 0$, on réitère le processus en prenant comme nouvelle valeur de b la valeur de m.</p> <p>Sinon, on réitère le processus en prenant comme nouvelle valeur de a la valeur de m.</p>	<p>On continue ainsi de suite tant que $b - a > eps$.</p>

```
# définition de la fonction dichotomie qui recherche le zéro de la
# fonction f dans l'intervalle [a;b] avec une précision eps
def dichotomie(f, a, b, eps):
    while b-a>eps:
        milieu=(a+b)/2
        if f(a)*f(milieu)<=0:
            b=milieu
        else:
            a=milieu
    return round(milieu,6) # arrondi à la sixième décimale
```

```
# résolution par dichotomie avec une précision de 10^-6
print("Résolution par dichotomie à 10-6 la solution alpha_ég =",
dichotomie(f,0,0.9999,10**-6))
```

Il est également possible d'utiliser la fonction `bisect` de la bibliothèque `scipy.optimize` (la spécification de cette fonction vous sera rappelée si besoin).

```
print("Résolution utilisant la fonction bisect alpha_ég =
{}".format(spo.bisect(f,0,0.9999)))
```

Le programme renvoie le résultat :

```
Résolution par dichotomie à 10-6 la solution alpha_ég = 0.850542
Résolution utilisant la fonction bisect alpha_ég = 0.8505427756918549
```

5. Rupture d'équilibre

Les ruptures d'équilibre se produisent lorsqu'un constituant en phase condensée pure (solide ou liquide pur) disparaît totalement avant que l'état d'équilibre ne soit atteint. Lorsqu'une espèce en défaut est un gaz ou une espèce soluté, alors on n'aura pas de rupture d'équilibre car il est toujours possible de déterminer une quantité infinitésimale ε de cette espèce minoritaire en appliquant la loi d'action de masse

Pour s'entraîner : exercice 5

6. Influence de la température du K°

Relation de Van't Hoff :

Cette relation se démontre à partir de la relation de Gibbs-Duhem :

Suivant la valeur de $\Delta_r H^\circ$, trois cas sont possibles :

- $\Delta_r H^\circ = 0$:
- $\Delta_r H^\circ > 0$:
- $\Delta_r H^\circ < 0$:

Pour s'entraîner : exercice 6

III. Variance et nombre de degrés de liberté

1. Paramètres intensifs et facteurs d'équilibre

L'état d'équilibre d'un système physicochimique est décrit à l'aide de variables intensives. On classe les paramètres intensifs de description du système physicochimique en équilibre en deux catégories :

- les paramètres dits **physiques** : la température et la pression.
- les paramètres de **composition** de phase : fractions molaires de chaque constituant dans chaque phase ou concentrations volumiques ou potentiels chimiques ou pressions partielles.

Parmi toutes les variables que le chimiste peut souhaiter modifier, il faut qu'il puisse reconnaître les variables qui auront une influence sur la position d'équilibre.

Déf : Un **facteur d'équilibre** est un paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

La température et la pression ne sont pas toujours facteur d'équilibre.

Si $\Delta_r H^\circ = 0$: réaction athermique, la constante d'équilibre ne dépend pas de la température. L'opérateur peut alors modifier la température sans effet thermodynamique sur le système. Dans ce cas, la température n'est pas un facteur d'équilibre.

Exemple :

Concernant la pression, nous allons étudier deux exemples avant de généraliser.

Exemples :

Soit l'équilibre d'équation : $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$

Soit l'équilibre d'équation : $2 HI_{(g)} = I_{2(g)} + H_{2(g)}$

Généralisation : pour un équilibre d'équation $0 = \sum_i \nu_i B_i$: la pression totale n'est pas facteur d'équilibre si $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$

2. Variance

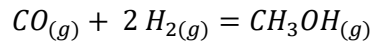
Déf : La **variance v** d'un système physicochimique en équilibre est le nombre de paramètres intensifs qui peuvent être fixés sans remettre en cause l'état d'équilibre du système, indépendamment des conditions expérimentales.

Calcul de la variance : Il faut déterminer le nombre total de paramètres intensifs (paramètres intensifs physiques et de composition de phase) noté X et le nombre de relations entre ces paramètres à l'équilibre noté Y, alors :

$$v = X - Y$$

Exemple 1 :

Retour sur l'équilibre en phase gazeuse étudié dans l'exercice 3 :



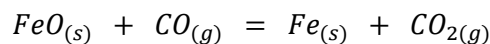
Paramètres intensifs

Relation(s)

Variance

Exemple 2 :

Retour sur l'équilibre hétérogène étudié dans l'exercice 5 :

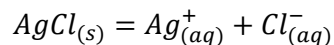


Paramètres intensifs

Relation(s)

Variance

Exemple 3 :



Paramètres intensifs

Relation(s)

Variance

3. Nombre de degré de liberté

Très souvent l'expérimentateur choisit des conditions de travail particulières (par exemple expérience réalisée sous pression fixée, pression atmosphérique par exemple). Ces conditions opératoires peuvent alors influencer sur le nombre de paramètres intensifs qui peuvent être fixés.

Déf : Le **nombre de degré de liberté** d'un système est le nombre de paramètres intensifs qui peuvent être fixés sans remettre en cause l'état d'équilibre du système, compte tenu des contraintes extérieures sur les paramètres intensifs imposées par les conditions expérimentales.

Calcul du nombre de degré de liberté : on retire à la variance le nombre de contraintes imposées (C).

$$v' = v - C$$

Exemple 1 : Conditions physiques imposées

Reprendre l'exemple 1 du paragraphe précédent.

On fixe T et P

Exemple 2 : Conditions initiales imposées

Reprendre l'exemple 1 du paragraphe précédent dans le cas où seul $CH_3OH_{(g)}$ est initialement présent.

Cette condition initiale impose :

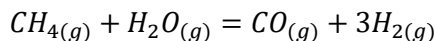
Exemple 3 : Conditions initiales imposées n'entraînant pas forcément des contraintes supplémentaires

Reprendre l'exemple 2 avec un système contenant initialement du $FeO_{(s)}$ et $CO_{(g)}$.

4. Méthode

- Faire le calcul de la variance v
- Interpréter la valeur trouvée de la variance et mentionner aussi dans cette interprétation les variables intensives éventuelles qui ne sont pas des facteurs d'équilibre
- Identifier les contraintes éventuelles (paramètre physique fixé et/ou relations supplémentaires entre paramètres intensifs qu'il faut alors expliciter suite à la particularisation du système) et en déduire le nombre de degré de liberté du système v' .

Exemple : La conversion du méthane par la vapeur d'eau correspond à l'équilibre d'équation



Sachant qu'industriellement on part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau, combien l'industriel peut-il fixer de variables intensives indépendamment pour optimiser le rendement de cette conversion ?

5. Déplacement ou rupture d'équilibre

La modification d'un des facteurs d'équilibre, les autres étant fixés, peut provoquer :

- **Un déplacement d'équilibre** : on atteint un nouvel état d'équilibre avec conservation du système physico-chimique ; il est possible de fixer un paramètre et de faire varier un autre si $v \geq 2$
- **Une rupture d'équilibre** : l'un des constituants disparaît et on obtient un nouveau système physico-chimique ; il est possible de fixer un paramètre et de faire varier un autre si $v < 2$ ce qui donne lieu à une rupture d'équilibre

Pour s'entraîner : exercice 7

IV. Déplacement d'équilibre – optimisation de synthèse

Un des objectifs en chimie de laboratoire ou industrielle est la production d'espèces chimiques. Il faut trouver les conditions opératoires permettant d'obtenir les meilleurs résultats possibles. Différents critères d'efficacité peuvent être envisagés suivant les cas :

- Minimiser le coût de revient par produit formé
- Maximiser la quantité de produit formé
- Minimiser la formation de sous-produits
- Limiter les étapes de séparation des produits obtenus

L'optimisation d'un procédé chimique peut se faire en faisant un choix raisonné parmi trois paramètres : la température, la pression et la composition du mélange initial. En modifiant un ou plusieurs de ces paramètres, il est possible de modifier la position d'équilibre : on parle de déplacement d'équilibre.

1. Principe de l'étude

Etat 1 = équilibre : T_1, p_1, ξ_1

Perturbation

Etat 2 : équilibre ??

$\Delta_r G = 0$

$\Delta_r G' \neq 0$

sens d'évolution ?

2. Effet de la température

La loi de Van't Hoff donne la variation de toute constante d'équilibre avec la température :

$$\frac{d \ln K_T^\circ}{dt} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$$

- $\Delta_r H^\circ = 0$: réaction athermique, la constante d'équilibre ne dépend pas de la température. L'opérateur peut alors modifier la température sans effet thermodynamique sur le système. La température n'est pas facteur d'équilibre.

Etat 1 = équilibre : T_1, p_1, ξ_1

Perturbation $T_1 + dT$

Etat 2 ?

Dans ce cas, la perturbation modifie K° , mais pas Q_r .

- $\Delta_r H^\circ > 0$

- $\Delta_r H^\circ < 0$

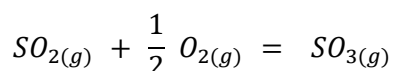
Premier exemple d'un principe général, dit de modération : Une élévation de température, à pression constante, appliquée à un système fermé en équilibre chimique, entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens endothermique de la réaction, soit dans le sens qui s'oppose à cette augmentation de température.

3. Variation du quotient réactionnel

Lorsqu'un paramètre autre que la température est modifié (pression ou quantités de matière), c'est le quotient réactionnel qui varie. La comparaison de ce nouveau quotient réactionnel avec la constante d'équilibre permet de déduire le signe de l'enthalpie libre de réaction et de déterminer le sens de déplacement de l'équilibre. Dans le cas d'une optimisation de formation d'un produit, on cherche à former davantage de produit donc à obtenir une évolution dans le sens direct. Pour cela, il faudra donc diminuer le quotient réactionnel pour avoir $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} < 0$.

Exemple : La production industrielle d'acide sulfurique repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$ en trioxyde de soufre $SO_{3(g)}$ (procédé contact) en présence de catalyseur. Le dioxyde de soufre provient soit de l'oxydation directe du soufre liquide finement pulvérisé, soit des gaz issus des fours de calcination de sulfures métalliques, tels pyrite (FeS).

La réaction d'oxydation de $SO_{2(g)}$, réalisée dans un convertisseur où règne la pression P , a pour équation-bilan :



Expression du quotient réactionnel :

- Augmentation de pression à température constante

Rappel : pour une réaction ne changeant pas le nombre total de mol de gaz, la pression n'est pas facteur d'équilibre.

- Introduction à pression et température constante d'un constituant actif gazeux tel que $SO_{2(g)}$ ou $O_{2(g)}$
- Introduction à pression et température constante d'un constituant inactif gazeux tel que $N_{2(g)}$

4. Loi de le Chatelier

Enoncé : Un système thermodynamique en équilibre soumis à une perturbation (introduction d'un nouveau constituant, variation de la pression, variation de la température, etc) tend à s'opposer à cette perturbation, le déplacement de l'équilibre tendant à restituer les conditions initiales.

Ainsi, nous avons vu qu'une augmentation :

- de température favorise la réaction dans le sens endothermique
- de pression favorise la réaction dans le sens de diminution du nombre de mol de gaz

Pour s'entraîner : exercice 8 et 9

V. **Grandeurs d'activation**

1. **Rappels**

La relation empirique d'Arrhénius vue en PCSI montre que la constante de vitesse k d'une réaction est d'autant plus grande que l'énergie d'activation est faible.

Loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot e^{-E_a/R.T}$$

Avec :

E_a énergie molaire d'activation en $J \cdot mol^{-1}$

$R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

T température en K

A facteur préexponentiel ou facteur de fréquence ou facteur d'Arrhénius (même dimension que k)

On retrouve la notion d'énergie d'activation sur le profil réactionnel pour un acte élémentaire. Le profil réactionnel donne une description de l'acte élémentaire à l'échelle microscopique.

On rappelle ci-dessous les éléments et définitions importantes en lien avec le profil réactionnel.

Déf : Chemin d'énergie minimale : chemin de plus faible énergie pour passer des réactifs aux produits. C'est le chemin réactionnel le plus employé.

Coordonnée réactionnelle : abscisse curviligne représentant l'évolution du système le long de ce chemin d'énergie minimale.

Profil énergétique : courbe $E_p = f(CR)$

État de transition : minimum d' E_p dans toutes les directions sauf le long du chemin d'énergie minimale de l'acte élémentaire.

Énergie d'activation microscopique E_{pa} : différence d'énergie entre l'état de transition et la vallée des réactifs.

On pourra considérer que : $E_a \approx E_p(ET) - E_p(\text{réactifs})$

Complexe activé : arrangement spatial des atomes lors du franchissement du col. Non détectable et non isolable !

2. **Equation d'Eyring**

La thermodynamique statistique fournit une relation qui relie la constante de vitesse aux grandeurs de réactions de la transformation (considérée à l'échelle macroscopique) menant des réactifs au complexe activé. Ces grandeurs sont :

- L'enthalpie libre d'activation standard $\Delta^\ddagger G^\circ$
- L'enthalpie d'activation standard $\Delta^\ddagger H^\circ$
- L'entropie d'activation standard $\Delta^\ddagger S^\circ$

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ$$

On peut tracer un diagramme avec en ordonnée G_m^o enthalpie libre molaire standard :

- Ce diagramme ne comporte pas d'abscisse, il traduit simplement la succession d'états macroscopiques « remarquables » (réactifs, état de transition, intermédiaires réactionnels, produits) par lesquels passe le système et par commodité on convient de décaler ces différents états.
- Approximation usuelle : l'ordre des enthalpies libres molaires standard G_m^o des différents états (réactifs, états de transition, intermédiaires réactionnels et produits) est le même que celui des énergies potentielles E_p de ces mêmes états.
- Pour qu'un acte élémentaire ait lieu, il est nécessaire de surmonter une barrière d'enthalpie libre standard $\Delta^\ddagger G^\circ$, plus cette valeur est faible plus la constante de vitesse k est grande.

Il ne faut pas confondre l'enthalpie libre standard d'activation $\Delta^\ddagger G^\circ$ qui donne une information cinétique sur la constante de vitesse k et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ qui donne une information thermodynamique sur la constante d'équilibre de l'acte élémentaire.

Équation d'Eyring : la constante de vitesse d'une réaction d'ordre n est reliée à l'enthalpie libre d'activation par la relation :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h(C^\circ)^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h(C^\circ)^{n-1}} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right)$$

Avec :

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T température en K

k_B constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

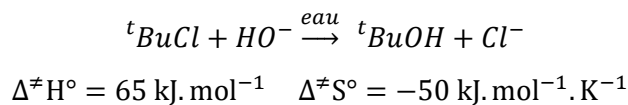
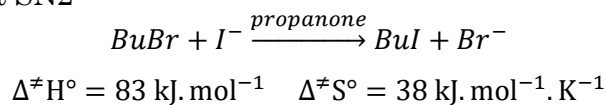
h constante de Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Plus l'enthalpie d'activation standard est petite et plus l'acte élémentaire est rapide. L'enthalpie d'activation standard traduit l'écart énergétique entre réactifs et état de transition. Elle a une valeur proche de l'énergie d'activation. C'est une grandeur très généralement positive traduisant l'existence d'une barrière d'activation. Sa valeur dépend essentiellement de la nature des liaisons qui se forment ou qui se rompent à l'état de transition.

Plus l'entropie d'activation standard est grande et plus l'acte élémentaire est rapide. L'entropie d'activation standard traduit la variation de désordre moléculaire entre réactifs et état de transition. Elle donne une information sur l'évolution de l'organisation du système lors du passage de l'état initial (les réactifs) au complexe activé :

- Si l'état de transition est moins contraint que les réactifs alors $\Delta^\ddagger S^\circ > 0$
- Si l'état de transition est plus contraint que les réactifs alors $\Delta^\ddagger S^\circ < 0$

Exemples : retour sur SN1 et SN2



3. Détermination expérimentale des paramètres d'activation

La détermination expérimentale des paramètres d'activation se fait en mesurant la constante de vitesse k à différentes températures. On peut linéariser la relation d'Eyring :

Le tracé de $\ln\left(\frac{k(T)}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet d'accéder à :

- $\Delta^\ddagger\text{H}^\circ$ en utilisant le coefficient directeur
- $\Delta^\ddagger\text{S}^\circ$ en utilisant l'ordonnée à l'origine

4. Application à la catalyse

Schéma d'un profil réactionnel à l'échelle macroscopique avec et sans catalyseur

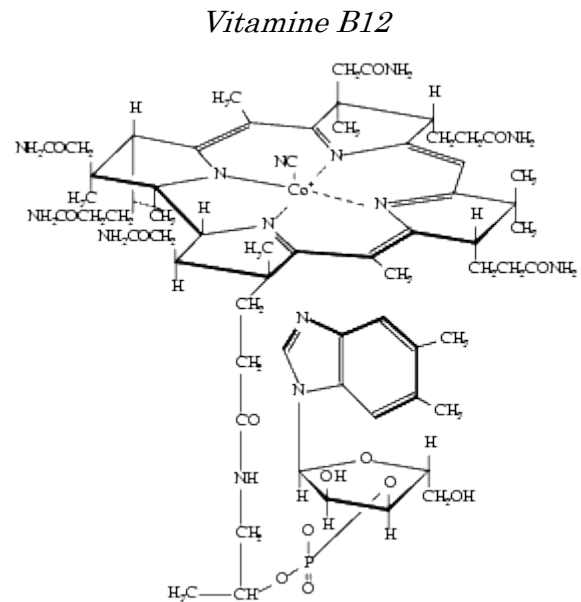
Un catalyseur remplace au moins une étape élémentaire d'enthalpie libre d'activation élevée $\Delta^\ddagger\text{G}^\circ$ (faible constante de vitesse) par au moins deux étapes élémentaires d'enthalpie libre d'activation plus petite (plus grande constante de vitesse).

La compréhension du **mode d'action des catalyseurs** et en particulier celui des enzymes a fait l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques. Le site actif de l'enzyme – zone de l'enzyme où se déroule la transformation chimique – est composé de nombreux acides aminés qui vont pouvoir établir des interactions de type Van der Waals, liaisons hydrogène, etc. avec le substrat. La formation du complexe enzyme-substrat va impacter à la fois l'enthalpie standard d'activation mais également l'entropie standard d'activation. L'étude de la dépendance en température de la constante de vitesse permet d'accéder à une estimation de ces grandeurs d'activation associée à l'étape cinétiquement déterminante et donc à une compréhension moléculaire de l'origine de l'activité catalytique des enzymes.

Exemple :

étude de la réaction de clivage de la liaison C–Co de la vitamine B12, catalysée par l'enzyme ribonucléoside triphosphate réductase (RTPR) pour une température supérieure à 31,9°C

	Réaction avec enzyme	Sans enzyme
$\Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	84 ± 4	138 ± 8
$\Delta^\ddagger S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	54 ± 17	46 ± 13
$\Delta^\ddagger G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) à 37°C	69	124



RTPR

