

Quel est le moteur des réactions chimiques ?



Vangelis Antzoulatos
Lycée de l'Escaut, Valenciennes
Laboratoire Savoirs, Textes, Langages – Université de Lille 1

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \mu_i \nu_i = -\mathbb{A}$$

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

$$(dG)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

$$dG_{T,P} = - \sum_k \mathbb{A}_k d\xi_k + W'$$

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



$$\frac{-8}{5+2}$$

$$5s^2$$

$$s^2(s)$$

$$24 \div 4 = 6$$

$$B = \frac{1}{4}$$

2 grandes questions en chimie

**De quoi les substances
sont faites ?**

**Pourquoi se
transforment-elles ?**

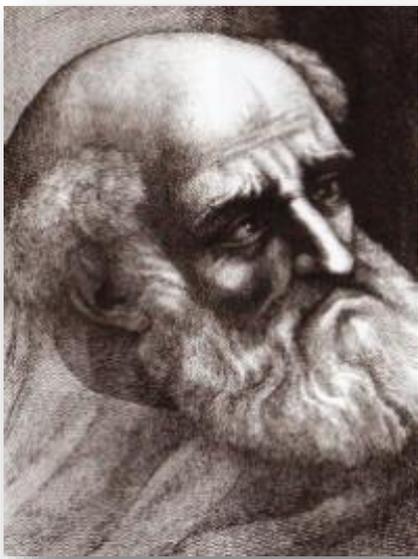
**2 grandes questions
en chimie**

**De quoi les substances
sont faites ?**

**Nature (composition)
des substances**

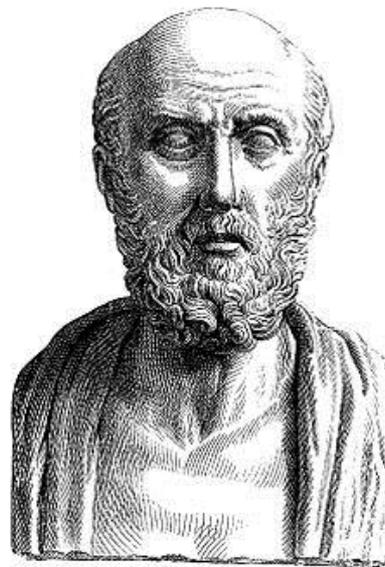
**Pourquoi se
transforment-elles ?**

**Devenir
des substances**



Empédocle
(490-435 av JC)

Théorie des 4 éléments



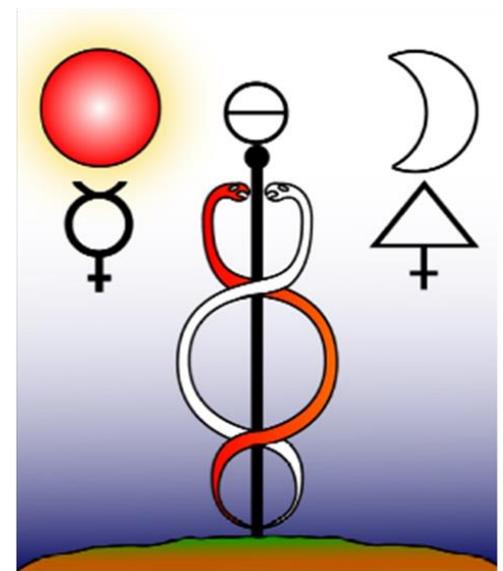
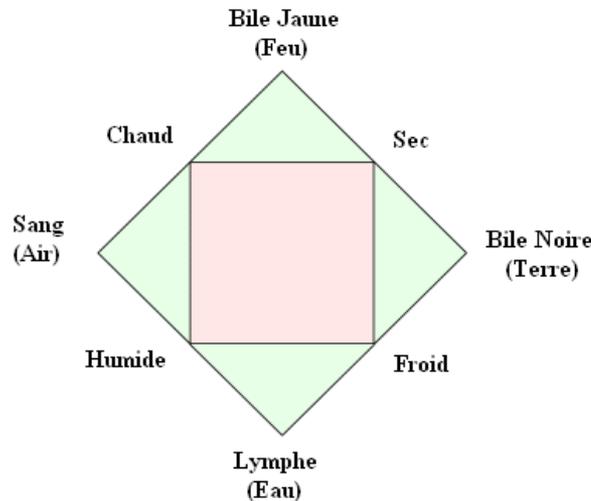
Hippocrate
(460-370 av JC)

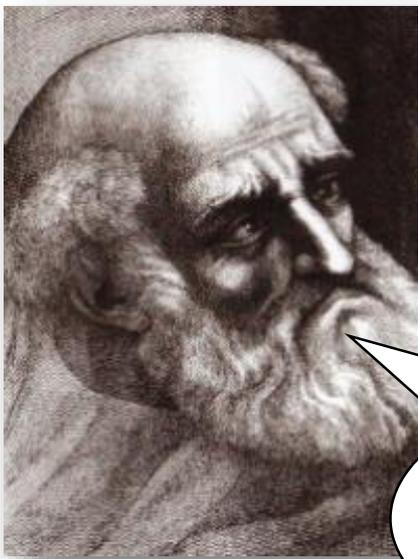
Théorie des humeurs



Albert Le Grand
(v1193-1280)

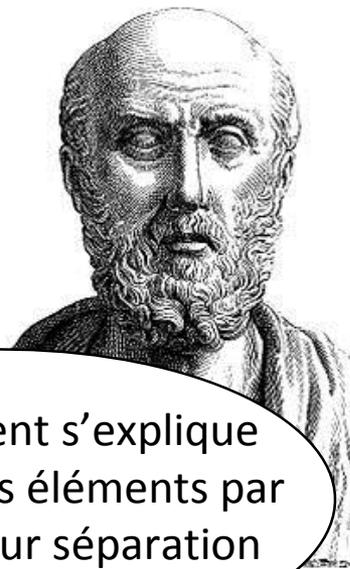
Théorie du soufre et du mercure





Empédocle
(490-435 av JC)

Le changement s'explique par l'union des éléments par l'**amour** et leur séparation par la **haine**



Aristote
(460-370 av JC)

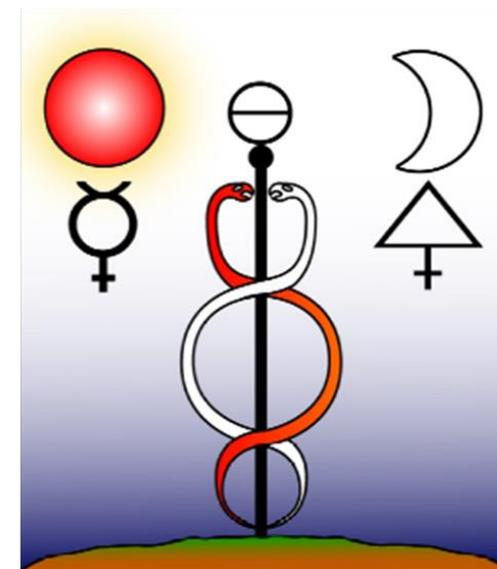
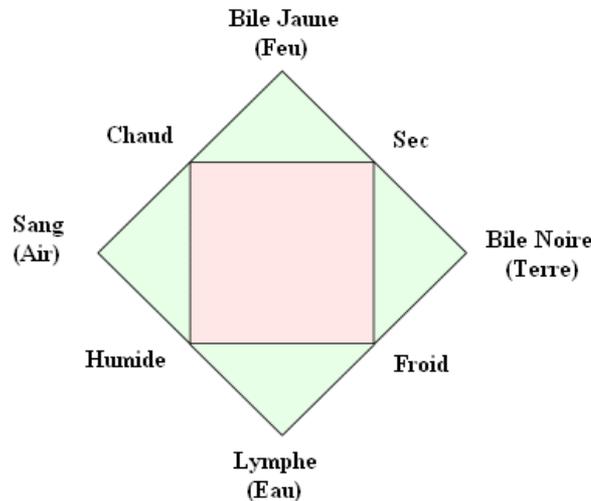


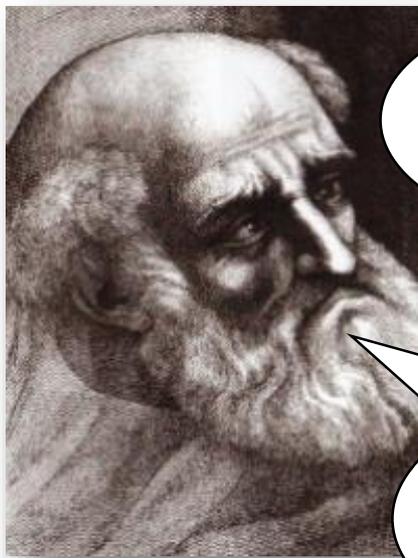
Albert Le Grand
(v1193-1280)

Théorie des 4 éléments

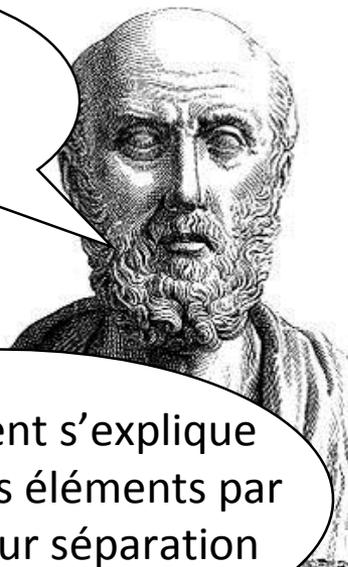
Théorie des humeurs

Théorie du soufre et du mercure





Le semblable s'unit avec le semblable



Le changement s'explique par l'union des éléments par l'amour et leur séparation par la haine

Empédocle
(490-435 av JC)

Empédocle
(460-370 av JC)

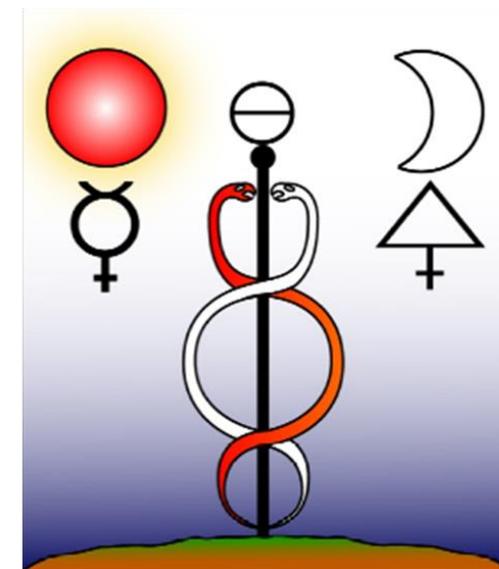
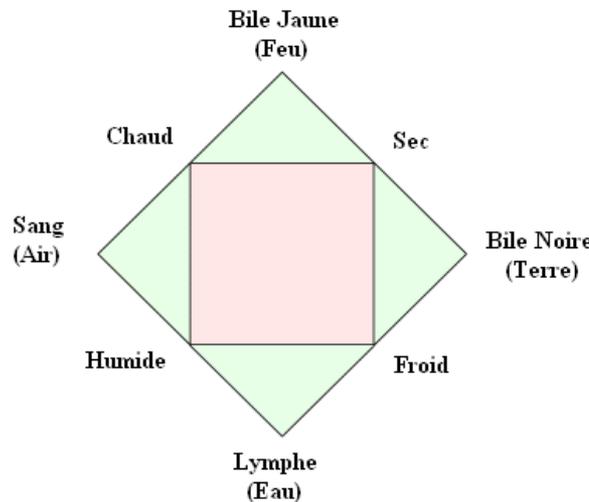


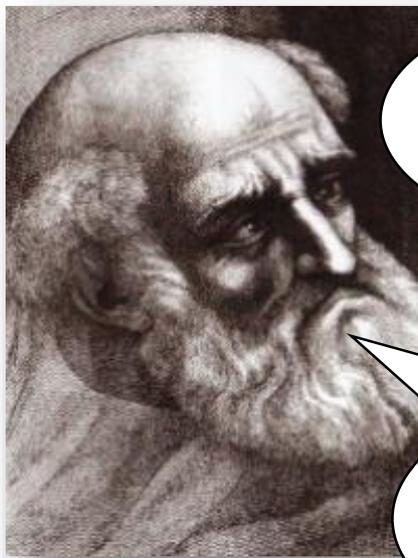
Albert Le Grand
(v1193-1280)

Théorie des 4 éléments

Théorie des humeurs

Théorie du soufre et du mercure

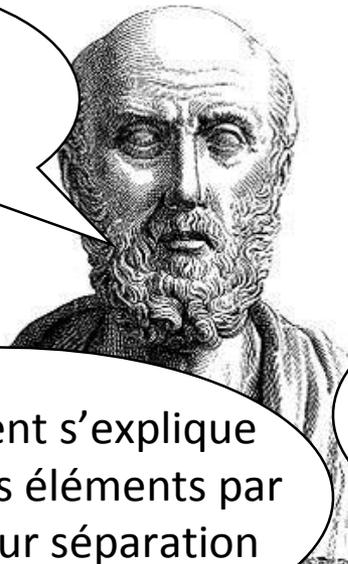




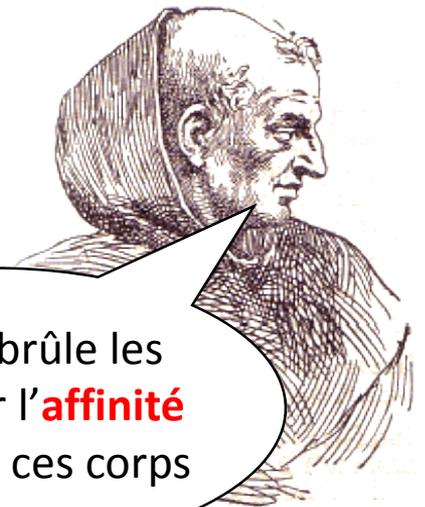
Le semblable s'unit avec le semblable

Le changement s'explique par l'union des éléments par l'**amour** et leur séparation par la **haine**

Empédocle
(490-435 av JC)



Galien
(460-370 av JC)



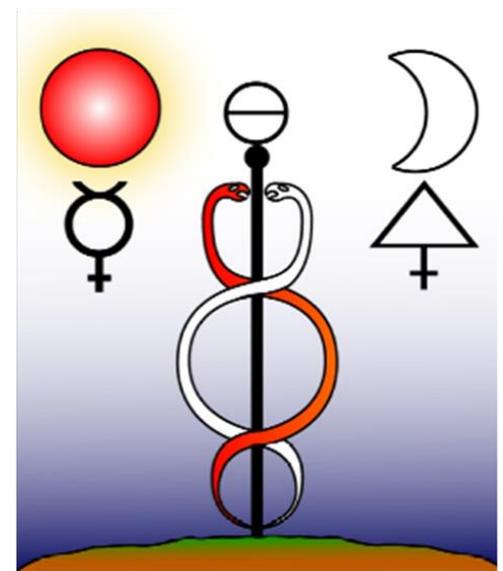
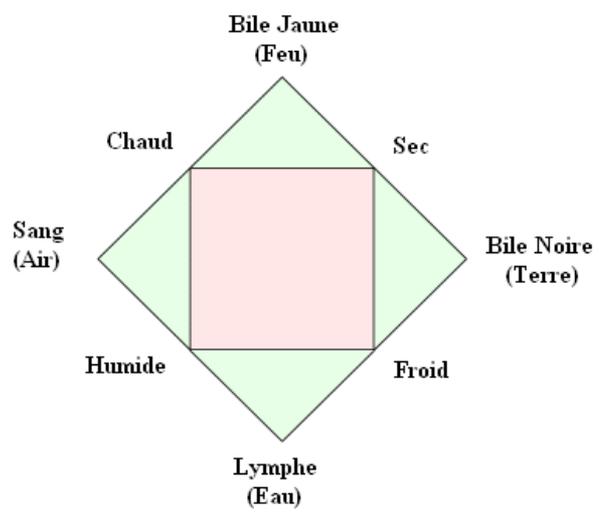
Le soufre brûle les métaux par l'**affinité** qu'il a pour ces corps

Albert Le Grand
(v1193-1280)

Théorie des 4 éléments

Théorie des humeurs

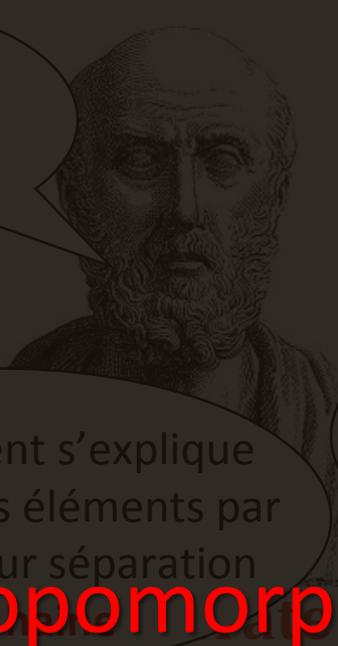
Théorie du soufre et du mercure





Le semblable s'unit avec le semblable

Le changement s'explique par l'union des éléments par l'amour et leur séparation



Le soufre brûle les métaux par l'affinité qu'il a pour ces corps



Conception anthropomorphique de l'affinité

(490-435 av JC)

(460-370 av JC)

(v1193-1280)

Théorie des 4 éléments

Théorie des

Théorie du soufre et du

Vision finaliste de la nature (voire animiste)

Eau

Air

Terre

Feu





René Descartes
(1596-1650)

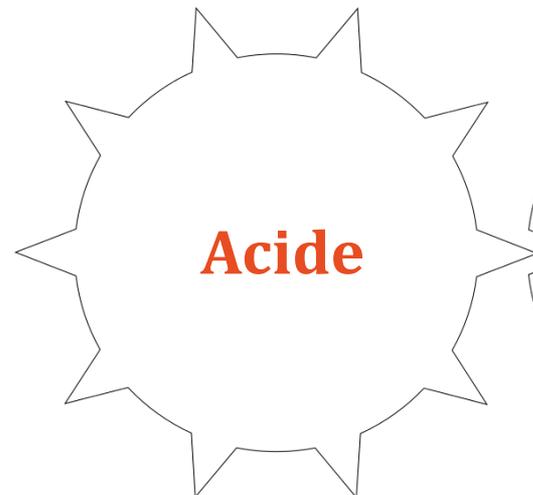


Nicolas Lemery
(1645-1715)

Conception mécaniste :

Expliquer un phénomène c'est le
ramener à des considérations
spatiales
de
figures et mouvements

Acides
=
pointes



Alkalis
=
pores





Rubrique à Brac © Gottlieb - Dargaud

Isaac Newton (1643-1727)

Une chimie fondée sur l'attraction universelle ?

QUESTION XXXI. Les petites particules des corps n'ont-elles pas certaines propriétés, non seulement au moyen desquelles elles agissent, à certaine distance, sur les rayons de lumière pour les réfléchir, les rompre, & les infléchir; mais au moyen desquelles ces particules agissent les unes sur les autres par des attractions de gravité, de magnétisme, d'électricité? D'après ces exemples paroitra-t-il invraisemblable, qu'il y ait d'autres forces attractives dans la Nature, elle qui est toujours conforme à elle-même? Je n'examine point ici quelle est la cause

Geoffroy - Table des rapports (1718)

↔	⊖	⊖	⊖	▽	⊖	♂	SM	♁	♁	♁	♀	☾	♂	♁	▽
⊖	♁	♂	♁	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	☾	♁	♁	♁	♂	∇ ^S
♁	♁	♀	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	♂	☾	♀	PC	♀	♁♀	♁♀	⊖
▽	♀	♁	♁	⊖	⊖	⊖	⊖	♀	♁						
SM	☾	♁	▽		⊕		⊕	♁	♀						
	♁	☾	♂		♁			☾	♁						
			♀					♁	♁						
			☾					♁							
	⊖							⊖							

↔ Esprits acides.
 ⊖ Acide du sel marin.
 ⊖ Acide nitreux.
 ♁ Acide vitriolique.
 ♂ Sel alcali fixe.
 ♂ Sel alcali volatil.

▽ Terre absorbante.
 SM Substances metalliques.
 ♁ Mercure.
 ♁ Regule d'Antimoine.
 ⊖ Or.
 ☾ Argent.

♁ Cuivre.
 ♁ Fer.
 ♁ Plomb.
 ♁ Etain.
 ♁ Zinc
 PC Pierre Calaminaire.

♁ Soufre mineral. [Principe.
 ♁ Principe huileux ou Soufre
 ♁ Esprit de vinaigre.
 ▽ Eau.
 ⊖ Sel [dents
 ∇ Esprit de vin et Esprits ar

Geoffroy - Table des rapports (1718)

The image displays Geoffroy's Table of Affinities (1718) on a grid background. The table lists various elements and their affinities, represented by symbols. Three elements are highlighted in a vertical column: Fer (Iron) in green, Cuivre (Copper) in white, and Argent (Silver) in orange. Red arrows indicate displacement reactions: one arrow points from Cuivre up to Fer, labeled "est déplacé par" (is displaced by), and another points from Cuivre down to Argent, labeled "déplace" (displaces).

Two experimental diagrams illustrate these reactions:

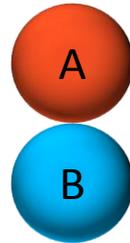
- The top diagram shows a beaker containing a blue liquid labeled "Sel de cuivre" (Copper salt). A grey rod labeled "Fer" (Iron) is partially submerged in the liquid. To the right, a vertical bar shows a grey section labeled "Fer" at the top and a red section labeled "Cuivre" at the bottom, representing the products of the reaction.
- The bottom diagram shows a beaker containing a light blue liquid labeled "Sel d'argent" (Silver salt). A red rod labeled "Cuivre" (Copper) is partially submerged in the liquid. To the right, a vertical bar shows a red section labeled "Cuivre" at the top and a grey section labeled "Argent" (Silver) at the bottom, representing the products of the reaction.

Réaction de déplacement



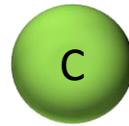
AFFINITES CONSTANTES

Bergman - Attractions électives (1775)

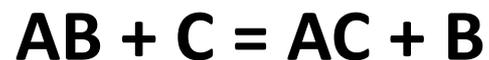


affinité B-C > affinité A-B

Déplacement total



Réaction de déplacement



AFFINITES CONSTANTES



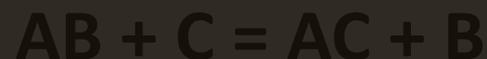
Attractions électives :



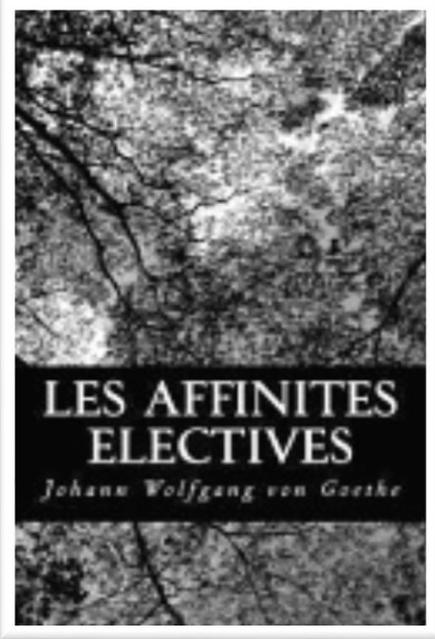
Affinités **constantes**

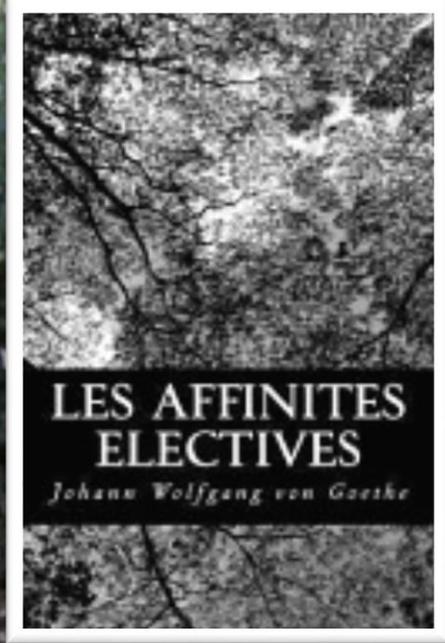
Action chimique **totale** et **univoque**

Réaction de déplacement



AFFINITES CONSTANTES





$AB + CD = AD + BC$

« Les affinités ne deviennent intéressantes que lorsqu'elles provoquent des divorces. »
(Goethe, *Les affinités électives*, 1809, p.74)



BERTHOLLET.

(1748-1822)

1799

**campagne de Bonaparte
en Egypte**
observations sur le natron



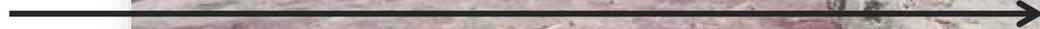
eau salée

+

carbonate de chaux
(carbonate de calcium)



natron
(carbonate
de sodium)



1799

**campagne de Bonaparte
en Egypte**
observations sur le natron



eau salée

+

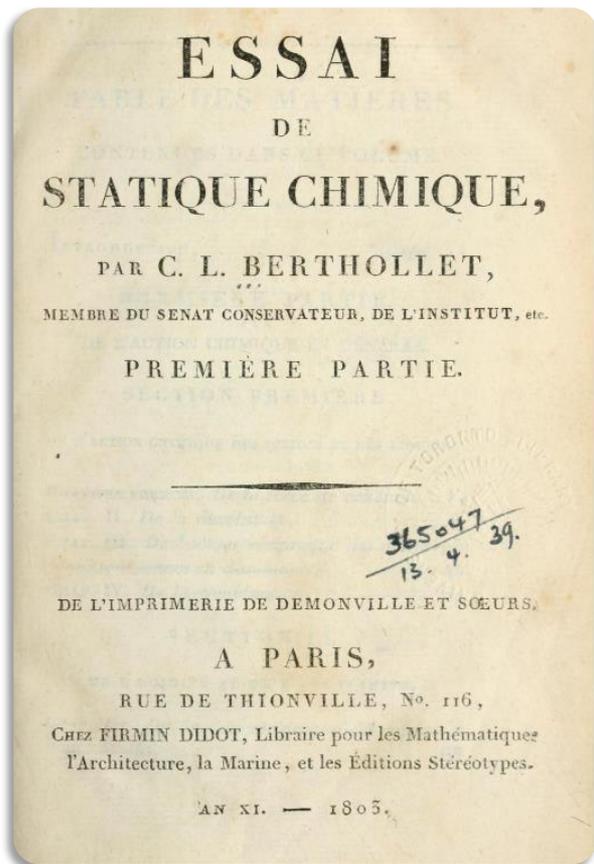
carbonate de chaux
(carbonate de calcium)

natron
(carbonate
de sodium)

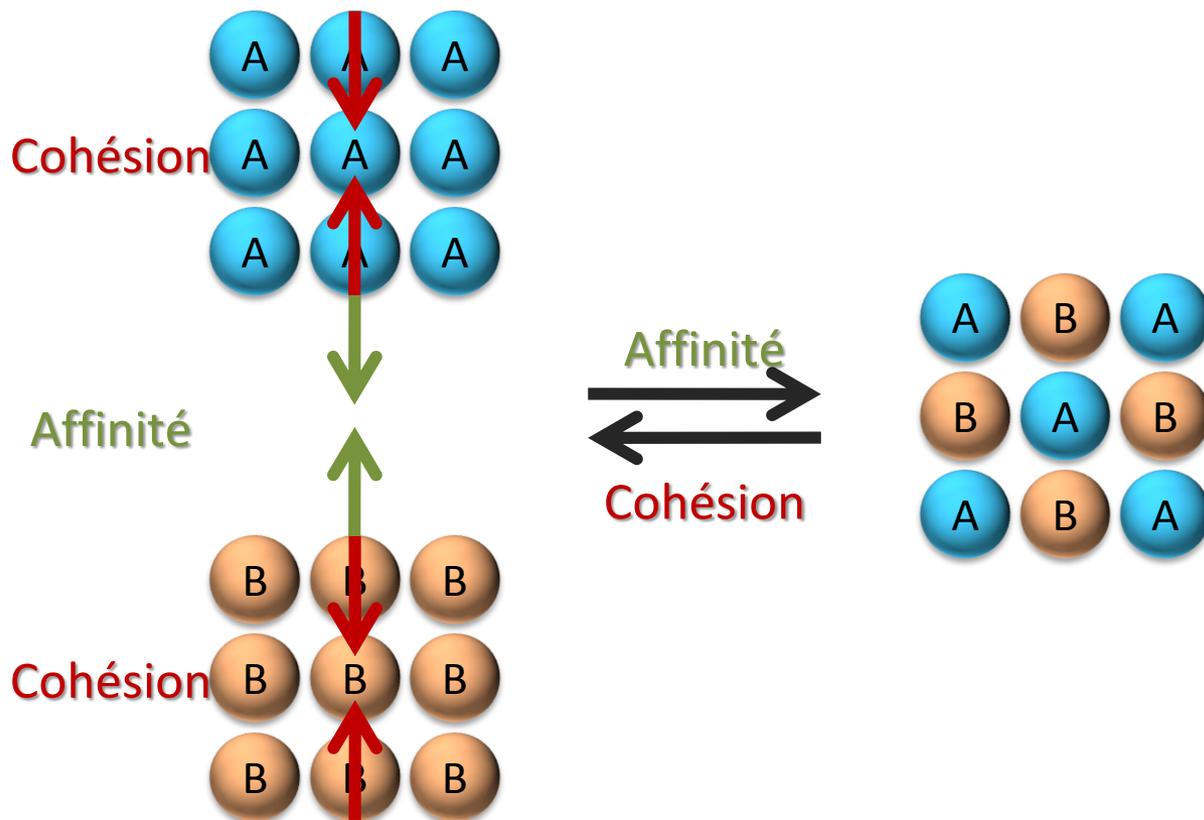


carbonate de calcium + chlorure de sodium → carbonate de sodium + chlorure de calcium

Berthollet et l'action des masses

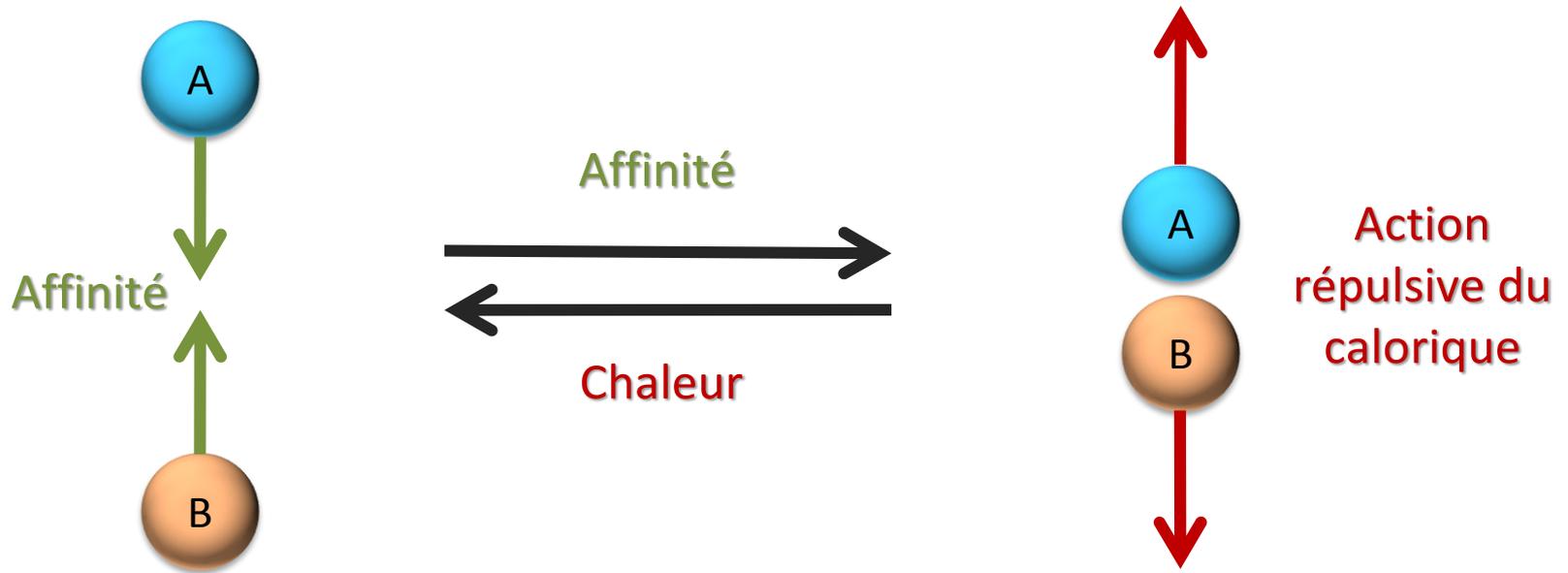


Essai de statique chimique
(1803)



Berthollet et l'action des masses

Equilibre **mécanique** (statique) : antagonisme entre 2 forces



Berthollet et l'action des masses

Pourquoi ne pas mesurer les affinités
à l'aide d'un **calorimètre** ?



Emergence de la thermochimie



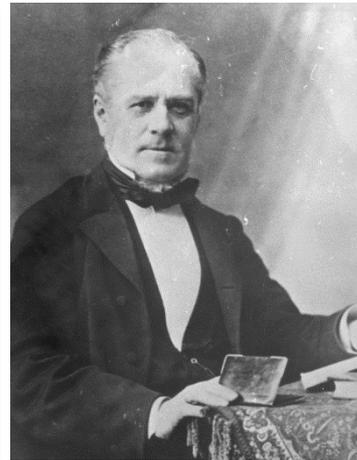
Pierre-Louis Dulong
(1785-1838)



Germain Hess
(1802-1850)



Pierre-Antoine Favre
(1813-1880)



Julius Thomsen
(1826-1909)



Henri Sainte-Claire
Deville
(1818-1881)

Emergence de la thermochimie



Germain Hess
(1802-1850)

Projet : compléter les formules de Berzelius
en évaluant la force des liens chimique

Exemple : sulfate de potasse



Marcellin Berthelot : de la synthèse à la thermochimie



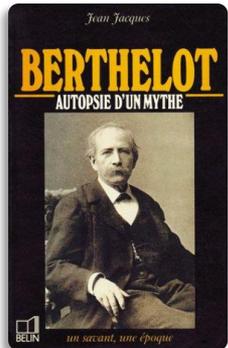
Marcellin Berthelot

(1827-1907)

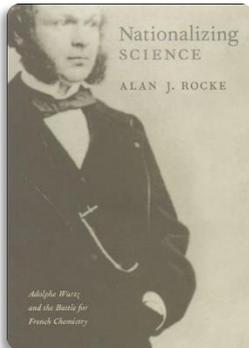
Les « idées fausses » de Berthelot

Opposition de Berthelot à l'atomisme ...

... d'origine positiviste ?



Jacques
(1987)



Rocke
(2001)

1851-1860
Synthèse
organique

1860-1864

1864-1879
Thermochimie

Le virage de Berthelot

Un aveu d'échec ?

Principe du travail maximum

« Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

(1875, Annales de Chimie et de physique, 4, s.5, p.6)

La chimie comme science de l'ingénieur

Problème de Berthelot :

Quelles sont les conditions pratiques permettant de réussir une synthèse ?



Choix des réactifs

Concentrations

Etat physique (solide, liquide, gaz, solution, etc.)

Température

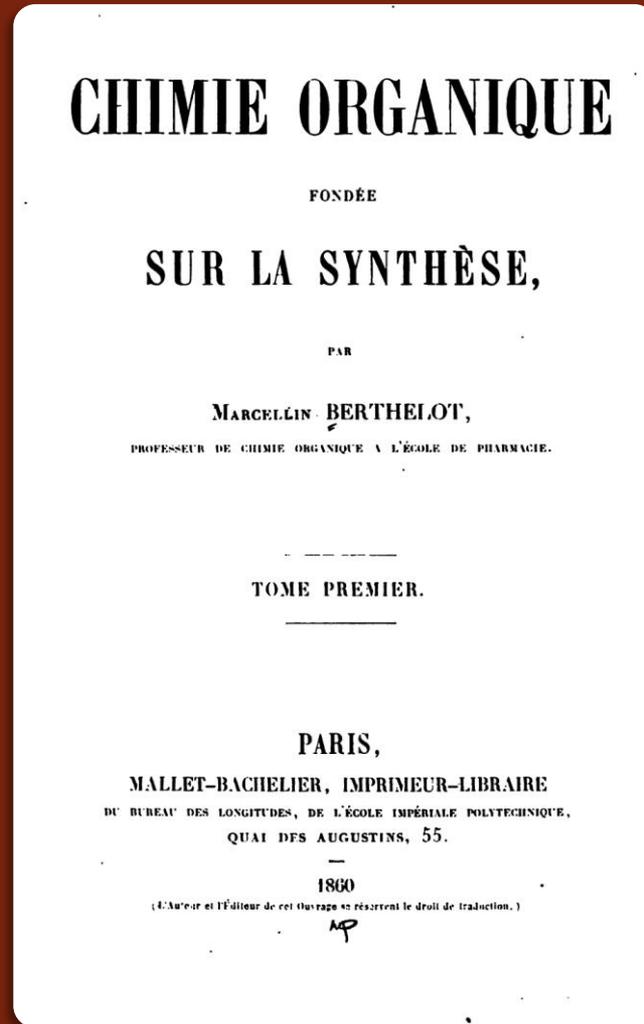
Temps de réaction

Etc.

La chimie comme science de l'ingénieur

1860

La chimie organique
fondée sur la synthèse



« Savoir c'est
pouvoir »

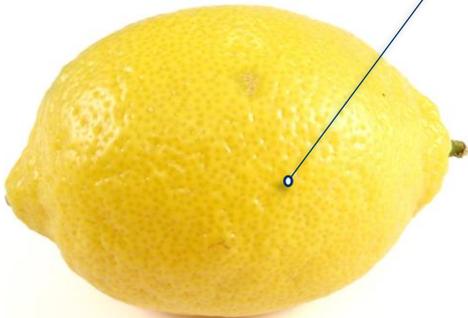
Nécessité de développer
une nouvelle forme de
connaissance, un
nouveau langage,
mettant le chimiste en
position de créateur.

La chimie comme science de l'ingénieur



La chimie comme science de l'ingénieur

Principes immédiats



Acide citrique

Sucre de raisin

Sucre de canne

Eau

Essence de citron

Etc.

La chimie comme science de l'ingénieur

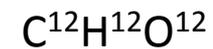
Principes immédiats

Eléments

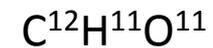
Acide citrique



Sucre de raisin



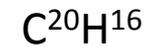
Sucre de canne



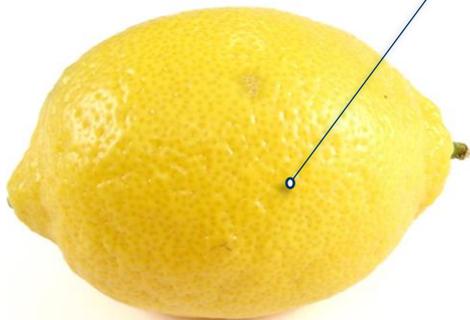
Eau



Essence de citron



Etc.



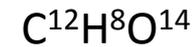
La chimie comme science de l'ingénieur



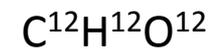
Principes immédiats

Eléments

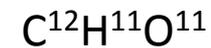
Acide citrique



Sucre de raisin



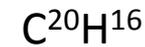
Sucre de canne



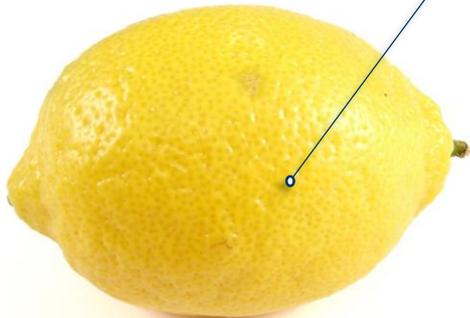
Eau



Essence de citron



Etc.



Analyse

Complexité

Simplicité

Principes immédiats

Sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$)

Éléments

C, H, O

Synthèse

Simplicité

Complexité

Éléments

C, H, O

Principes immédiats

Sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$)

Analyse

Complexité **Simplicité**

Principes immédiats

Sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$)

Éléments

C, H, O

Comment rendre les substances intelligibles?

Synthèse

Simplicité **Complexité**

Éléments

C, H, O

Principes immédiats

Sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$)

Comment créer les substances?

La nécessité d'une mécanique chimique

« *La chimie crée son objet.* »

(1860, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, p.811)

Déarrassé du vitalisme, le chimiste peut désormais construire ses objets chimiques, comme un constructeur de machines



Nécessité d'une
mécanique chimique
permettant de guider la synthèse

La nécessité d'une mécanique chimique

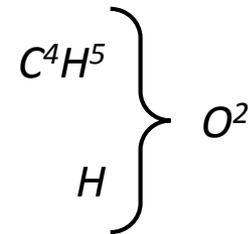


Wurtz, le rival

Chimie structurale : autre programme

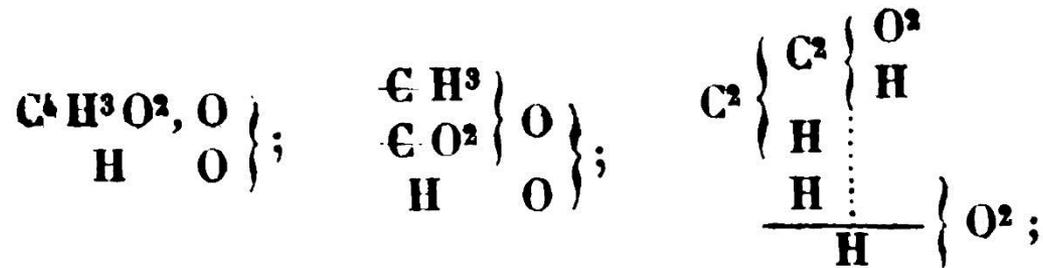
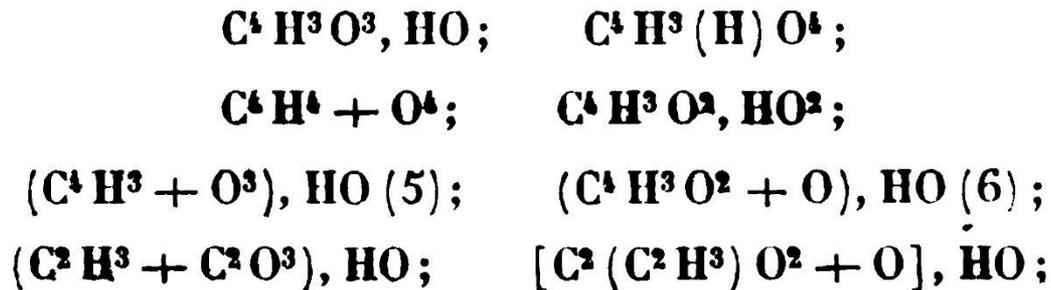
Ex : Ether acétique ($C^4H^6O^2$)

Utilisation de formules rationnelles et de formules synoptiques



La nécessité d'une mécanique chimique

Représentations de l'acide acétique :



Etc., etc.

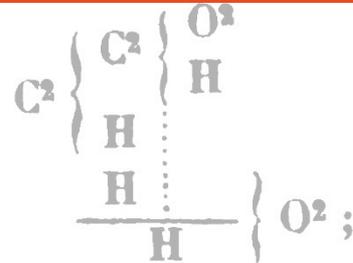
La nécessité d'une mécanique chimique

Représentations de l'acide acétique :



(C⁴H³O³) HO (H) (C⁴H³O²) HO (C⁴H⁴)

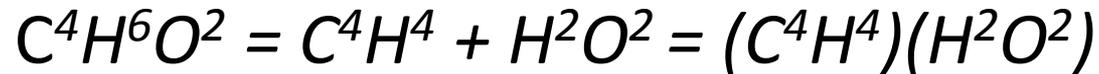
Langage trop **statique** pour Berthelot



Etc., etc.

La nécessité d'une mécanique chimique

Equation génératrice



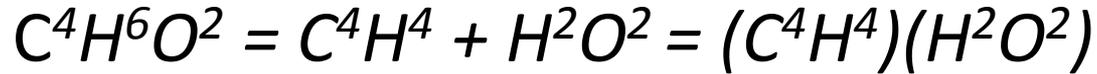
alcool ordinaire

Ordre génétique



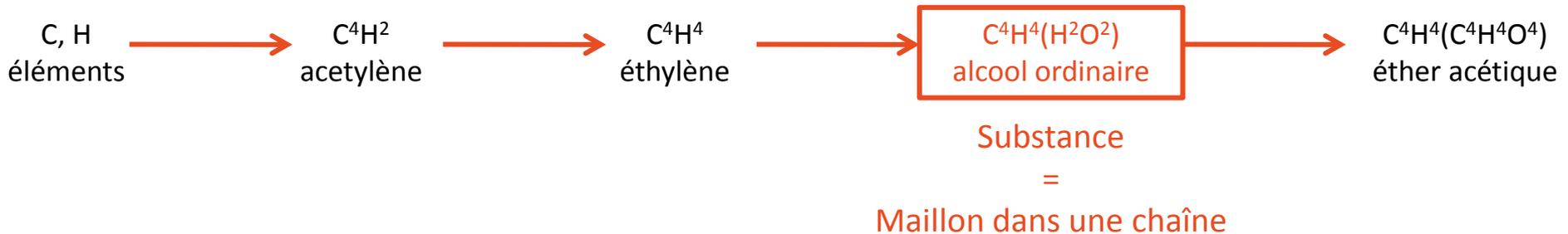
La nécessité d'une mécanique chimique

Equation génératrice



alcool ordinaire

Ordre génétique

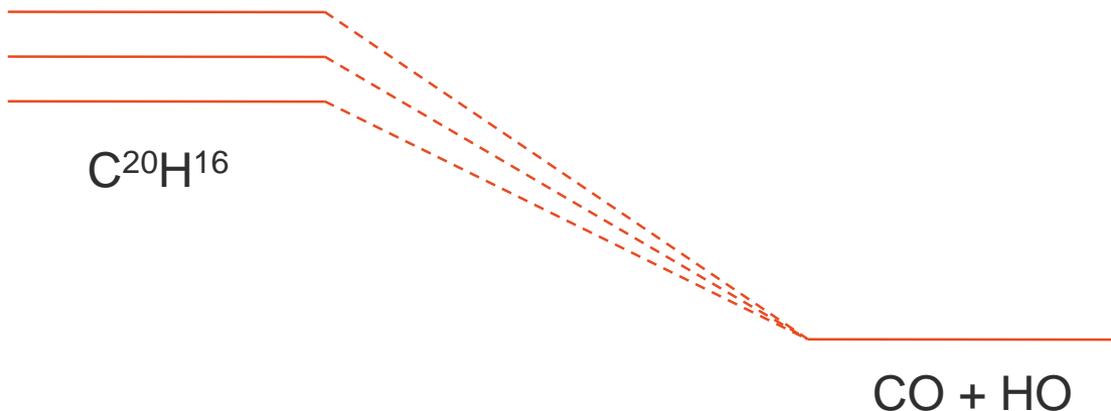


Une mécanique chimique fondée sur la thermochimie

Stabilité d'un composé organique : liée à sa chaleur de combustion

Isomères, $C^{20}H^{16}$	Chaleur de combustion
Essence de citron	1 490 000 calories
Essence de térébenthine	1 475 000 calories
Térébène	1 450 000 calories

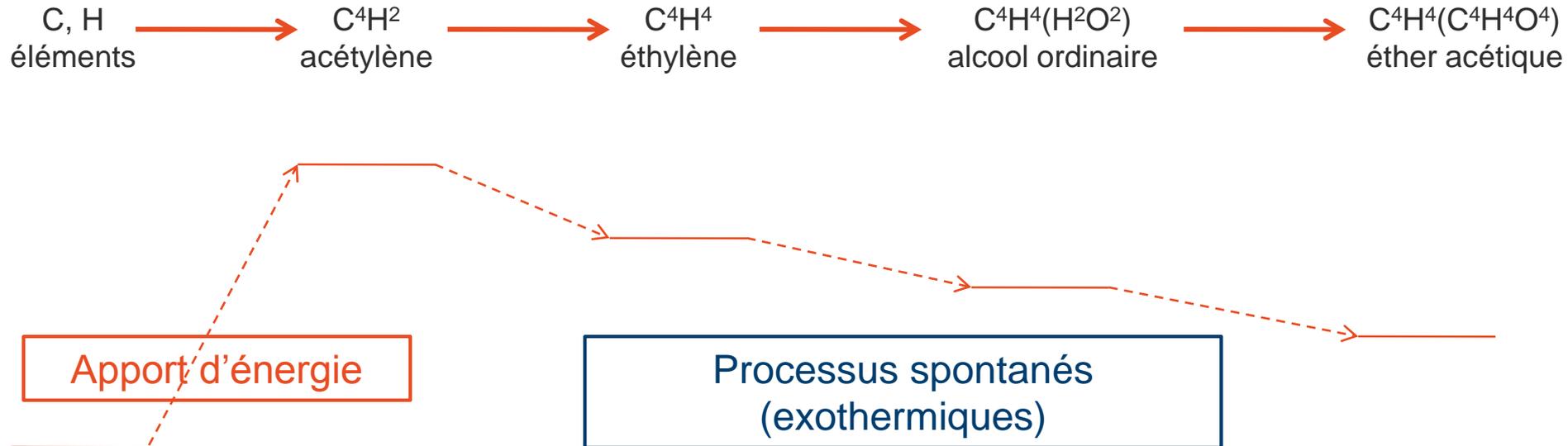
Le plus stable



Une mécanique chimique fondée sur la thermochimie

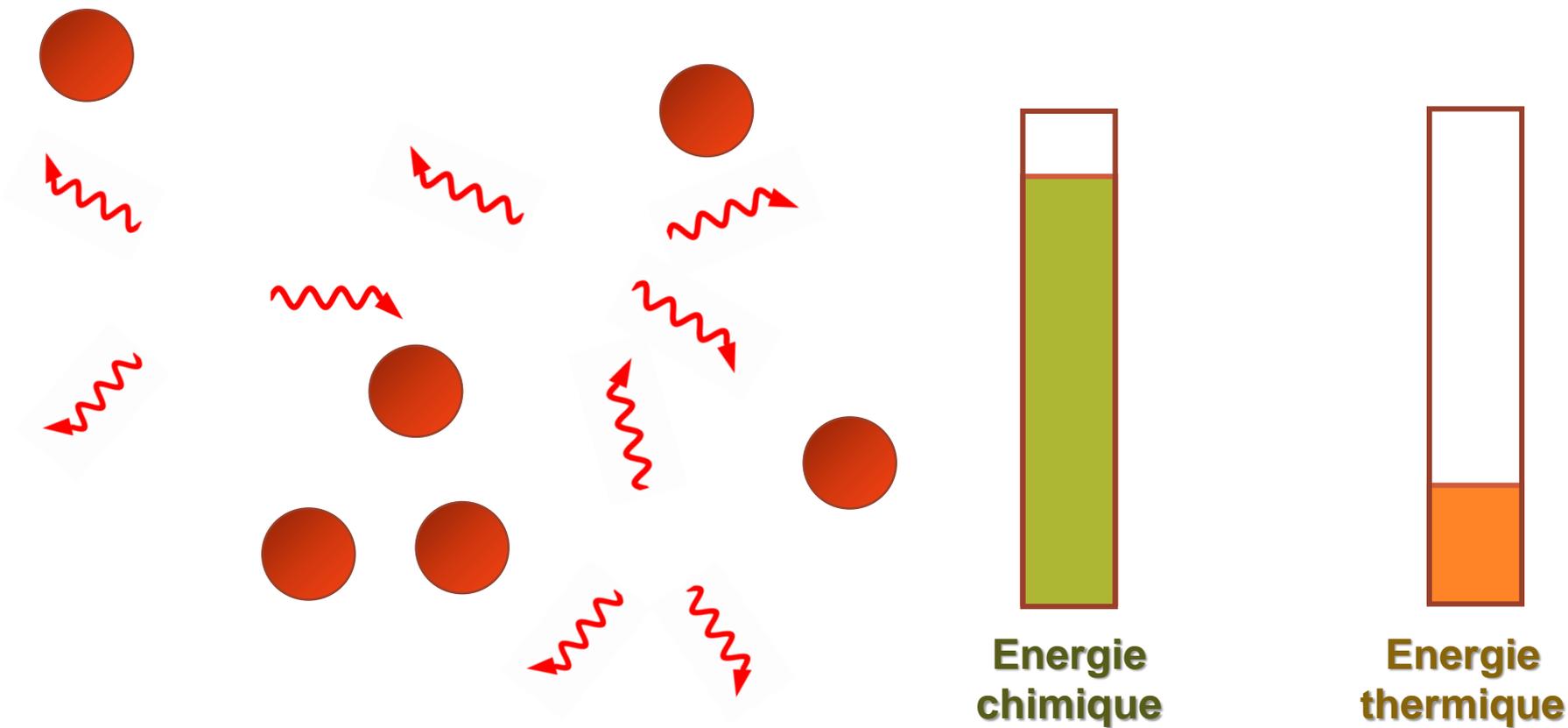


Une mécanique chimique fondée sur la thermochimie

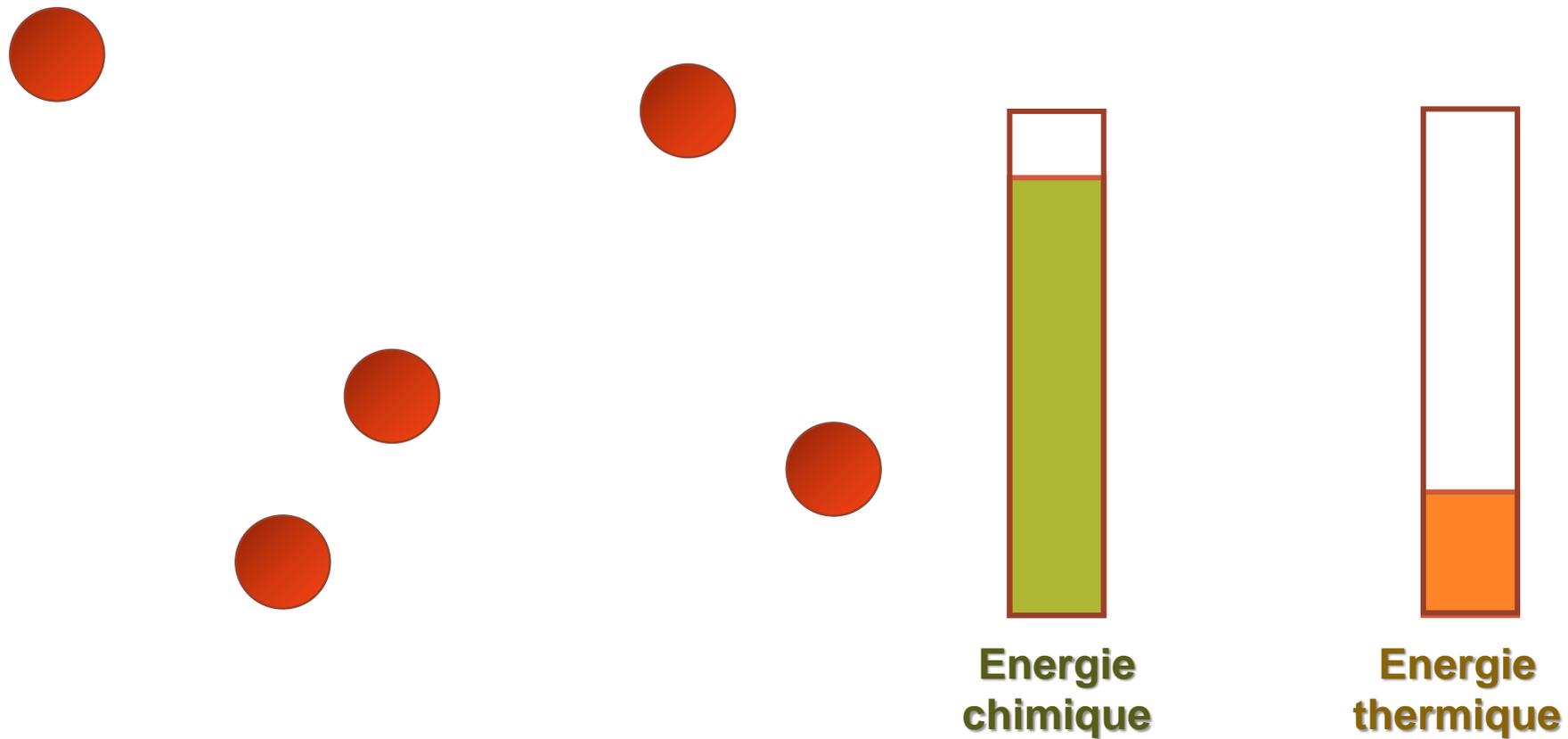


Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

Dégagement de chaleur

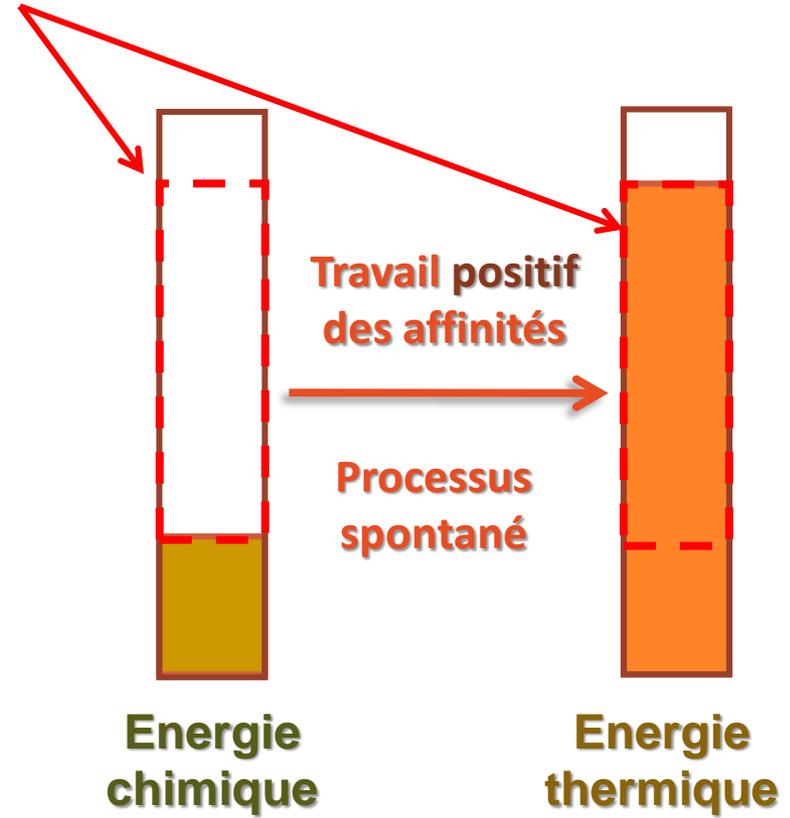
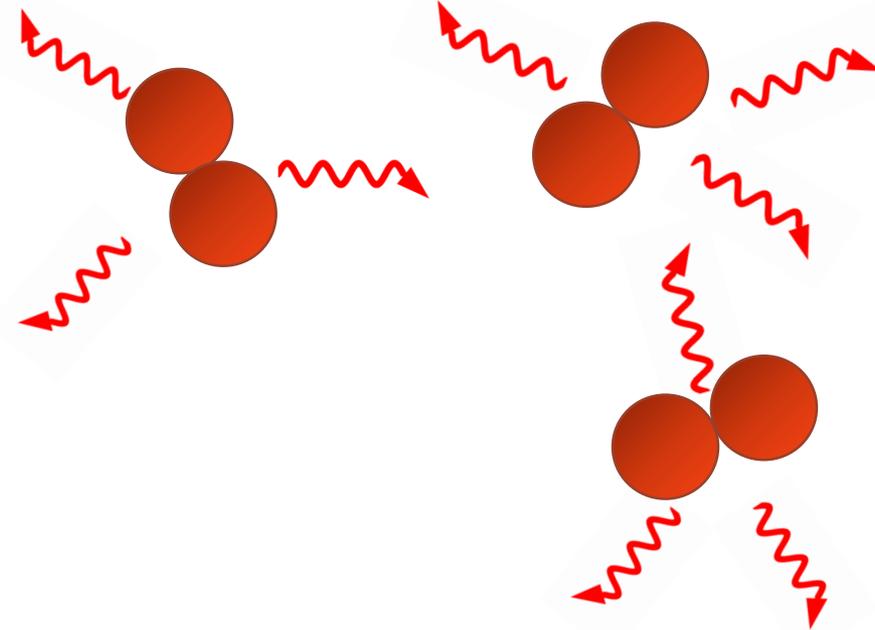


Un précurseur de la thermodynamique chimique ?



Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

Dégagement de chaleur



Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

« Si l'énergie du système primitif diminue sans compensation, on observe le dégagement d'une quantité de chaleur proportionnelle à cette diminution. »

(1865, Annales de Chimie et de physique, 6, s.4, p.293)

« C'est ainsi qu'un système de corps pesants tend vers une distribution telle, que le centre de gravité soit le plus bas possible. »

(1875, Annales de Chimie et de physique, 4, s.5, p.52)

Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

« Si l'énergie du système primitif diminue sans compensation, on observe le dégagement d'une quantité de chaleur proportionnelle à cette diminution. »

(1865, Annales de Chimie et de physique, 6, s.4, p.293)

« C'est ainsi qu'un système de corps pesants tend vers une distribution telle, que le centre de gravité soit le plus bas possible. »

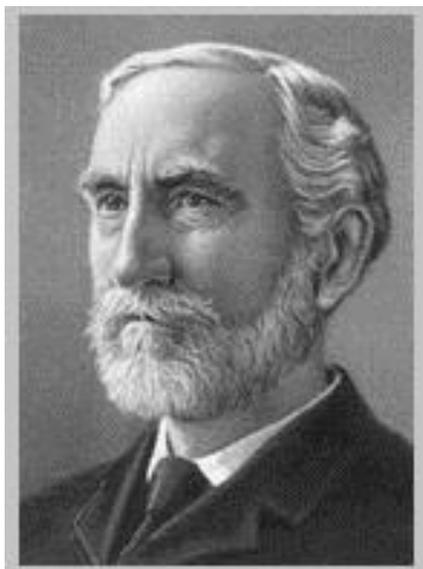
(1875, Annales de Chimie et de physique, 4, s.5, p.52)

**La chaleur dégagée joue en chimie
le rôle de l'énergie potentielle**

Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

Introduction en chimie du concept d'entropie

1875



Josiah Willard Gibbs
(1839 – 1903)

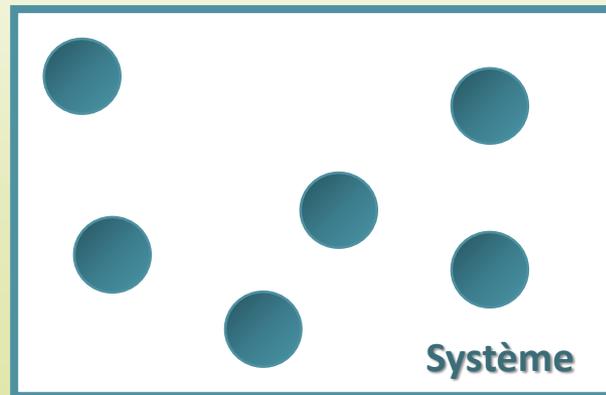
1882



Hermann von Helmholtz
(1821 - 1894)

Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

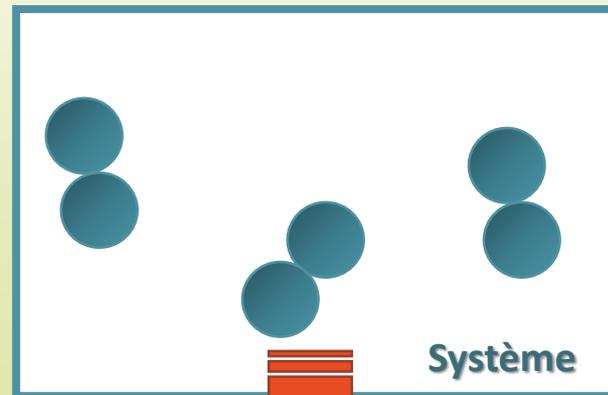
Le concept d'énergie libre



Milieu extérieur

Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

Le concept d'énergie libre



Echange d'énergie sous
forme de chaleur

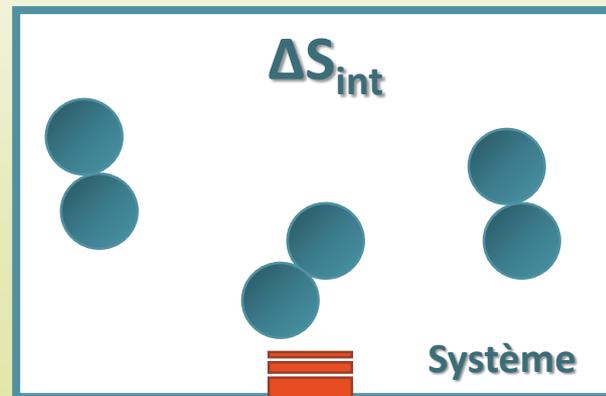
$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$

Milieu extérieur

Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

Le concept d'énergie libre

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S - Q/T > 0$$



Echange d'énergie sous
forme de chaleur

Milieu extérieur

Un précurseur de la thermodynamique chimique ?

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S - Q/T > 0$$

$$F = - T \cdot S_{\text{univers}} \text{ (énergie libre)}$$

$$\Delta F = Q - T \cdot \Delta S < 0$$

Principe du travail maximum

Terme entropique

Lilax (25 ans) :

Est-ce que quelqu'une pourrait m'expliquer la notion de reaction spontanee ?

Je pensais que celle-ci faisait référence a la **vitesse de la réaction** or j'ai lu dans plusieurs livres que la spontanéité de la réaction n'a rien a voir avec la vitesse ...

Duke Alchemist (35 ans) :

La spontanéité d'une réaction est d'ordre thermodynamique et non d'ordre cinétique.

Une réaction spontanée est une réaction thermodynamiquement possible, qu'elle soit lente ou pas.

Cela se caractérise par une constante de réaction K élevée.

Lilax (25 ans) :

Ainsi une réaction spontanée est elle une réaction déplacée de gauche a droite , et une réaction non spontanée est elle une réaction déplacée de droite a gauche , ou ceci n'a aucune relation ?

Ou bien le faite qu'elle soit non spontanée signifie juste qu'il a besoin d'un apport d'énergie pour que la réaction ait lieu ...



Principe du travail maximum

Principe du travail maximum



Infos. Une réaction est en effet d'autant plus facile qu'elle libère une plus grande énergie, ou qu'elle en exige moins. L'existence d'une énergie de résonance pour le composé initial intervient toujours dans le sens défavorable : elle se retranche de l'énergie produite par une réaction exothermique et elle s'ajoute à l'énergie nécessaire à une réaction endothermique.

Paul Arnaud, *Exercices résolus de chimie organique* (2016), p.99

Comment une réaction endothermique respecte-t-elle le principe d'entropie ?

Nagosil

Ma question est simple est je m'étonne qu'elle n'est pas encore été posée (ou alors j'ai mal cherché) : On considère une réaction endothermique, elle se refroidit et refroidit naturellement tout ce qui est en contact avec elle. Or il me semble qu'une hausse de température s'accompagne presque toujours d'une création d'entropie. Mais une baisse de température ne peut pas s'accompagner d'une disparition d'entropie (car l'entropie ne peut pas disparaître).

Vous saisissez mon problème : **qu'est-ce qui crée de l'entropie dans une réaction endothermique ?**

Ou plutôt, qu'est-ce qui empêche la disparition d'entropie ?

Si quelqu'un pouvait me donner des éclaircissements, il est prié de chasser ses obscures ténèbres et d'éclairer ma lanterne, Merci

Jackyzgood

Prenons par exemple la dissolution endothermique d'un sel. On sait que le fait de mettre un tel sel dans l'eau fera baisser sa température, on a donc une diminution de l'entropie.

Cependant réfléchissons à ce que nous avons en main. On a un sel et de l'eau. Mais d'où vient ce sel ? Pour l'avoir sous forme anhydre il a fallu l'extraire d'une solution, or on a vu que la dissolution était endothermique, la cristallisation sera donc exothermique et augmentera donc l'entropie. **Au final si on considère la cristallisation et la dissolution l'entropie a augmenté, mais si on ne considère que la dissolution l'entropie diminue et ça rien ne l'interdit car c'est une diminution locale.**

Comment une réaction endothermique respecte-t-elle le principe d'entropie ?

Kjeldahl

Bonjour, Jackyzgood a bien répondu à ta question, **il suffit de se référer au premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie)**.

Nagosil

heu... je veux bien m'y référer mais je dois l'appliquer à quoi ?

Tu pourrais peut-être développer un peu plus ton idée, Kjeldahl ?

On n'est pas en train de parler de la conservation d'énergie, mais de l'entropie (ça n'a rien à voir).

En fait là on parle du second principe de la thermodynamique (accroissement de l'entropie).

Kjeldahl

Crois tu sérieusement que les principes de la thermodynamique sont indépendants!?

Gillesh38

Il faut bien se rappeler que c'est l'entropie TOTALE du système qui augmente et non celle du système. Or tout transfert de chaleur a en général comme conséquence de faire augmenter l'entropie du système et diminuer celle de l'environnement, ou l'inverse. On ne peut donc pas raisonner sur le transfert de chaleur pour en tirer des conclusions sur l'entropie totale, pour un phénomène réversible, le bilan total est toujours nul.

L'entropie est créée à cause de l'irréversibilité, et il n'y a pas de règle générale. L'évaporation de l'éther provoquera du froid par un processus irréversible parce que la transformation liquide \rightarrow gaz crée plus d'entropie dans ce cas qu'elle n'en fait disparaître dans l'environnement. Pour une réaction exothermique c'est le contraire, elle en crée plus dans l'environnement qu'elle n'en fait (éventuellement) disparaître (cas de la condensation de la vapeur d'eau sur une vitre par exemple).

Il n'y a pas de règle simple, il faut simplement calculer le ΔS (qui est différent a priori du ΔH).

Vangelis

Est-ce que quelqu'un peut m'aider à répondre à la question suivante :

Peut-on provoquer une réaction non spontanée ? Si oui comment ?

Norien

L'électrolyse est un exemple de transformation chimique qui évolue en sens inverse du sens spontané. Lors d'une réaction spontanée, le quotient de réaction Q_r évolue de façon à se rapprocher de la valeur de la constante d'équilibre K , alors que lors d'une électrolyse, Q_r s'éloigne de K .

Vangelis

Si Q_r s'éloigne de K , on a dans ce cas $\Delta G > 0$... comment est-ce possible ?

aNyFuTuRe-

C'est à toi d'apporter l'excédent d'énergie... par exemple avec un courant électrique dans le cas de l'électrolyse. L'idée c'est de déplacer l'équilibre, en jouant sur des paramètres du système chimique tels que pression, température, excès d'une des espèces en présence...

Vangelis

Alors, si j'ai bien compris, une réaction spontanée est une réaction capable de convertir de l'énergie chimique en une autre forme d'énergie.

Sinon, il faut utiliser une source d'énergie "étrangère" au système chimique pour la provoquer...

C'est bien ça ? Mais est-ce que l'on peut utiliser toutes les formes d'énergie, comme l'énergie thermique par exemple ?

Moco

On peut provoquer une réaction non spontanée en utilisant n'importe quelle sorte d'énergie, thermique, lumineuse, électrique. C'est égal.

Vangelis

Est-ce que quelqu'un peut m'aider à répondre à la question suivante :

Peut-on provoquer une réaction non spontanée ? Si oui comment ?

Norien

L'électrolyse est un exemple de transformation chimique qui évolue en sens inverse du sens spontané. Lors d'une réaction spontanée, le quotient de réaction Q_r évolue de façon à se rapprocher de la valeur de la constante d'équilibre K , alors que lors d'une électrolyse, Q_r s'éloigne de K .

Vangelis

Si Q_r s'éloigne de K , on a dans ce cas $\Delta G > 0$... comment est-ce possible ?

aNyFuTuRe-

C'est à toi d'apporter l'excédent d'énergie... par exemple avec un courant électrique dans le cas de l'électrolyse. L'idée c'est de déplacer l'équilibre, en jouant sur des paramètres du système chimique tels que pression, température, excès d'une des espèces en présence...

Vangelis

Alors, si j'ai bien compris, une réaction spontanée est une réaction capable de convertir de l'énergie chimique en une autre forme d'énergie.

Sinon, il faut utiliser une source d'énergie "étrangère" au système chimique pour la provoquer...

C'est bien ça ? Mais est-ce que l'on peut utiliser toutes les formes d'énergie, comme l'énergie thermique par exemple ?

Moco

On peut provoquer une réaction non spontanée en utilisant n'importe quelle sorte d'énergie, thermique, lumineuse, électrique. C'est égal.



Principe du travail maximum

Pour conclure ...

- Nombreuses confusions dues aux **représentations mécaniques** des phénomènes
- Courant énergétiste : la science n'a pas pour vocation d'expliquer les phénomènes mais uniquement de mettre en relation des grandeurs mesurables ... approche très abstraite.
- Idée : travailler sur ces représentations, les interroger à partir d'une approche historique. Ex : Atkins, *Chaleur et désordre* (1984)

