

# LES REACTIONS CHIMIQUES

Ces bases chimiques sont très importantes car quasiment tous les médicaments ne sont plus naturels, mais synthétisés chimiquement ou issu d'une héli-synthèse

## I. Définitions fondamentales

### A. Réactions totales ou non inversibles

Réaction qui va s'arrêter lors de l'épuisement d'un ou de réactifs mis en jeu dans la réaction.

L'état final est constitué des **seuls produits** de la réaction et des **réactifs en excès** non consommés.

Il y a au minimum un réactif qui disparaît complètement !!!

### B. Réaction inversibles

La réaction s'arrête apparemment avant consommation totale du ou des réactifs mis en jeu.

L'état final est constitué d'un **mélange en équilibre de réactifs et de produits**.

### C. Thermodynamique des réactions

Toutes ces réactions, réversibles ou non, sont caractérisées par des **fonctions d'état** :

- ☞  **$\Delta H$  ou  $\Delta U$**  : enthalpie ou énergie totale
- ☞  **$\Delta G$  ou  $\Delta A$**  : enthalpie ou énergie libre
- ☞  **$\Delta S$**  : variation d'entropie totale

Une fonction d'état est un **différentiel total exact**, et elle est **additive**.

La connaissance de ces paramètres thermodynamiques est fondamentale, et permet de :

- ↳ **calculer** les constantes d'équilibres des réactions inversibles
- ↳ **prévoir** les états finaux et initiaux des réactions
- ↳ **déterminer** la valeur énergétique des produits
- ↳ **dimensionner** les réactions de synthèse

### D. État d'un système

Un système est en chimie le récipient dans lequel a lieu la réaction, c'est le **milieu réactionnel**.

L'état d'un système va être déterminé par :

- ☞ la valeur de son **énergie totale** : représente l'ensemble des molécules présentes dans le milieu réactionnel
- ☞ son **énergie utilisable** : énergie qui sert à la réalisation et au déroulement de la réaction.
- ☞ l'ordre du système

Énergie Totale	Pression constante	Enthalpie (H)
	Volume constant	Énergie interne (U)
Énergie Utilisable	Pression constante	Enthalpie libre (G)
	Volume constant	Énergie libre (A)
Ordre du système		Entropie

Convention : tout ce qui est **reçu** par le système est noté **positivement**, tout ce qui est **fourni/cédé** par le système est noté **négativement** !!

Les **variables d'état** caractérisent l'état d'un système, et sont liées entre elles par des fonctions d'état. Il en existe 2 catégories :

- ⇒ **extensives** : proportionnelles à la quantité de matière (m, V... → grandeurs totales)
- ⇒ **intensives** : indépendantes de la quantité de matière (P, T,  $\rho$ ...) → relie le système à une référence

### E. Premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie interne correspondant à la somme du travail et de la chaleur :

$$\Delta U = W + Q$$

Donc pour une variation infinitésimale :  $\delta U = \delta W + \delta Q$

Dans un système isolé, il n'y a pas de variation d'énergie interne :  **$\Delta U = 0$**

→ **principe de conservation de l'énergie**

Pour une transformation isobare, on a :  $W = -P \cdot \delta V$  et  $\Delta H = Q_p$

On a donc :  **$\Delta U = \Delta H - P \cdot \delta V$**

### F. Enthalpie de réaction à pression et T constantes

On prend la forme classique d'une réaction :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Lorsque la réaction a lieu, il y a un **échange d'énergie** qui va être caractérisé par la variation d'enthalpie de réaction :  $\Delta H_r = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B) = H_F - H_I$

- ☞ **Si  $\Delta H_r < 0$**  : exothermique → **produit** de la chaleur
- ☞ **Si  $\Delta H_r > 0$**  : endothermique → **absorbe** de la chaleur
- ☞ **Si  $\Delta H_r = 0$**  : athermique, n'existe pas car chaleur échangée **nulle** → cas purement théorique

## G. Entropie de réaction = 2<sup>e</sup> principe de la thermodynamique

Entropie d'un système à l'état macroscopique est fonction d'un nombre  $\Omega$  des états microscopiques. L'entropie de réaction est notée  $S$  :

☞ **Réaction de Boltzmann** :  $S = k \cdot \ln \Omega$

Avec,  $k$  : la cste de Boltzmann = cste des gaz parfaits / nombre d'Avogadro  $\rightarrow k = \frac{R}{N_A}$

Si  $\Omega$  **augmente**  $\rightarrow S$  **augmente** = augmentation du désordre du système

### 1. Si la transformation a lieu à T constante

$\Delta S_{syst} = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H_{syst}}{T}$  avec :  $Q_P$  = quantité totale de chaleur échangée

Ici, comme on est à  $T = \text{cste}$ , on peut écrire :  $Q_P = \Delta H_r$

### 2. Si la transformation est fonction de T

$\Delta S_{syst} = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$  avec :  $C_p$  = chaleur spécifique molaire des entités présentes

Les **valeurs de  $C_p$**  sont fonction de la température et caractéristiques des molécules : on les trouve dans les bases de données chimiques.

**3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique** : si  $T = 0K \rightarrow$  l'entropie est nulle !!

## H. Enthalpie libre $\Delta G$

C'est l'énergie utilisable pour que la réaction se fasse. La valeur de  $\Delta G$  détermine donc si la réaction est possible ou non.

Soit une transformation spontanée irréversible isobare (= P cste), à T constante :

☞  $\Delta H_{syst} = Q_P$

☞  $\Delta H_{ext} = -\Delta H_{syst} = -Q_P$

La valeur de l'enthalpie extérieure est négative, car ce qui est pompé d'un côté est restitué de l'autre.

Donc :  $\Delta S_{ext} = \frac{\Delta H_{ext}}{T} = \frac{-Q_P}{T} = \frac{-\Delta H_{syst}}{T}$

**Formule fondamentale** :  $\Delta S_{ext} + \Delta S_{syst} > 0$

À partir de cette formule, on peut écrire :  $\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$

Les variations d'enthalpie et d'entropie sont des fonctions d'état, donc l'enthalpie libre est aussi une fonction d'état.

Critères d'évolution du système :

Enthalpie libre	Transformation spontanée à T et P constantes
$\Delta G < 0$	Possible
$\Delta G > 0$	Impossible
$\Delta G = 0$	Équilibre

A partir de l'équation  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , on peut définir 4 situations :

$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0 \rightarrow$ réaction spontanée	
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0 \rightarrow$ réaction non spontanée	
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$	$\Delta G < 0$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$	$\Delta G < 0$

### a. Cas des systèmes gazeux

#### ➤ À pression constante

Énergie interne	$\Delta U_{syst} = \Delta H_{syst} - P \cdot dV$
Énergie libre	$\Delta A_{syst} = \Delta U_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$

#### ➤ À volume constant

$\Delta U = Q_V =$  chaleur échangée

## II. Enthalpie (chaleur) de réaction

L'enthalpie est exprimée en **kJ/mol** (+++)

### A. Enthalpie standard de réaction

Les enthalpies de réaction sont standardisées. Réactifs et produits de la réaction sont considérés à l'état des **corps purs** pris dans leur état physique le plus stable, à  $P = \text{ATM}$  et  $T = 298K = 25^\circ C$ .

Par convention, l'enthalpie standard de réaction est notée :  $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ$

Par contre, si T différente de 298K, alors on note (avec T en K) :  $\Delta_r H^\circ_T$

## B. Enthalpie standard de formation

Tout corps composé possède une enthalpie standard de formation  $\Delta_f H^\circ$

Pour les corps simples, l'enthalpie standard de formation est nulle :  $\Delta_f H^\circ = 0$

Cette enthalpie de formation correspond au  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction par laquelle un composé se forme à partir des éléments simples.

## C. Détermination de l'enthalpie standard de formation

Ces valeurs sont présentes dans des tables, mais il faut savoir les mesurer. Il existe 2 méthodes :

- ☞ Mesure direct par calorimétrie
- ☞ Calcul indirect à partir de valeurs expérimentales

### 1. Détermination directe

La chaleur de réaction est évaluée par mesure d'élévation de la T lors de la réaction :

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

avec :  $c_p$  = chaleur spécifique massique  
 $C_p$  = chaleur spécifique molaire

Conditions :

- ↳ **Réaction rapide** pour ne pas perdre de chaleur
- ↳ **Réaction complète** sinon on ne connaît pas la quantité de réactifs n'ayant pas réagis
- ↳ **Réaction pure** sans réaction parasite

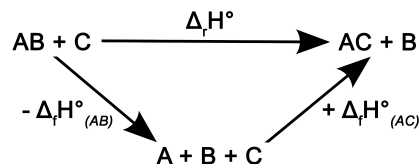
Ces conditions sont rarement réunies, la détermination directe est donc rarement réalisée.

### 2. Détermination indirecte

On considère que l'enthalpie de la réaction est la même quel que soit le chemin suivi

→ **Diagramme de Hess**

$AB + C \rightarrow AC + B$  avec : A, B, C → des corps simples  
 AB, AC → des corps composés



On a donc :  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{(AC)} - \Delta_f H^\circ_{(AB)}$

En généralisant :  $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ_{(produits)} - \sum \nu_j \cdot \Delta_f H^\circ_{(réactifs)}$

avec :  $\nu_i$  et  $\nu_j$  les coefficients stœchiométriques de la réaction.

## 3. Réaction en phase gazeuse

Réaction à **V constant** : énergie interne = chaleur de réaction →  $\Delta U^\circ = Q_V$

Réaction à **P constante** : énergie interne de la forme →  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - P \cdot dV$

En appliquant la loi des gaz parfaits (à l'état final et initial), on obtient :

$$P \cdot dV = P(V_f - V_i) = \Delta n \cdot RT = [(c + d) - (a + b)] \cdot RT$$

## 4. Applications

### a. Pouvoir calorifique (PC)

Le pouvoir calorifique est un estimateur de la valeur énergétique d'un corps : plus le PC est élevé, plus le corps est énergétique.

$$PC = \frac{-\Delta_f H}{M} \cdot 1000 \quad \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \rightarrow \quad \times 1000 \text{ car on veut des kg}^{-1}$$

On met un - car les réactions de combustion sont exothermiques, et le pouvoir calorifique doit être positif.

Si l'eau formée lors de la réaction est considérée à l'état liquide, on définit le **PC Supérieur**

Si l'eau formée lors de la réaction est considérée à l'état gazeux, on définit le **PC Inférieur**

### b. Pouvoir de flamme

Les réactions de combustion dégagent de la chaleur, le réacteur augmente en température et il peut parfois s'emballer et créer des problèmes.

On doit donc prévoir des systèmes de refroidissement adaptés à la réaction pour ne pas refroidir le système non plus.

On doit donc **déterminer la température de flamme**.

La chaleur dégagée va chauffer le milieu extérieur, mais la réaction de combustion peut être considérée comme **adiabatique**. On peut donc écrire :

$$\Delta_f H^\circ_{(combustion)} + \Delta H_c_{(chauffage des produits)} = 0$$

$$\text{Et : } \Delta H_c = \int_{T_{initiale}}^{T_{flamme}} \sum C_P(T) dT \text{ (produits)}$$

Calcul de la température de flamme : en utilisant ces 2 formules, et en intégrant les termes.

Plus l'écart est important, plus le milieu extérieur va chauffer. Ainsi, en connaissant la température de flamme, on peut faire fonctionner les réacteurs à une température optimale.

### III. Énergie de liaison

#### A. Définition

L'énergie de liaison correspond à la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés, pris **à l'état gazeux**, sous 1atm (= 1bar).

A ne **pas confondre avec l'enthalpie de formation**, qui est définie par rapport aux éléments simples (et non gazeux).

#### B. Calcul de l'énergie de liaison

Il faut faire un cycle de Hess → cf. Chimie G

### IV. Entropie de réaction

Les valeurs de l'entropie de réaction se trouvent par le calcul. Pour faire des déterminations sans erreurs, on doit prendre en compte certaines données.

#### A. Règles de calcul

On doit considérer que :

☞ l'entropie standard d'un corps simple est non nulle :  $\Delta S^\circ \neq 0$

☞ l'entropie d'un changement d'état est :  $\Delta S^\circ_{\text{chgt état}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{chgt état}}}{T_{\text{chgt état}}}$

☞ les valeurs d'entropie standard sont données par les **tables thermodynamiques**

☞ l'entropie à une **température**  $T \neq T_{\text{standard}}$  est :  $\Delta S^\circ_T = \int_{T_{\text{Initial}}}^{T_{\text{Final}}} \frac{C_P(T) dT}{T}$

Tous les principes vus à propos des enthalpies de réaction s'appliquent au calcul des entropies.

#### B. Détermination de l'entropie standard de formation

##### 1. À partir des corps simples

$$\Delta_f S^\circ = \Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{produit}} - \sum \nu_i \cdot S^\circ_{\text{corps simples}}$$

##### 2. Au cours d'une réaction

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \cdot S^\circ_i(\text{produits}) - \sum \nu_j \cdot S^\circ_j(\text{réactifs})$$