

# TUT 'RENTÉE - LES RÉACTIONS 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

les fonctions d'état sont **additives**.

### 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

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

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 :

$$\Delta U = W + Q$$

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

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

### 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 →  $k = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$

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

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

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad \text{avec : } Q_p = \text{quantité totale de } \underline{\text{chaleur échangée}}$$

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

## 2. Si la transformation est fonction de T

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

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 :

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_{\text{sys}} &= Q_p \\ \Rightarrow \Delta H_{\text{ext}} &= -\Delta H_{\text{sys}} = -Q_p \end{aligned}$$

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

$$\text{Donc : } \Delta S_{\text{ext}} = \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{T} = \frac{-Q_p}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

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

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

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

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

### a. Cas des systèmes gazeux

#### ➤ À pression constante

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

#### ➤ À volume constant

$$\Delta U = Q_V = \text{chaleur échangée}$$

## 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  $T = 298K = 25^\circ\text{C}$ .

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

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

### 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



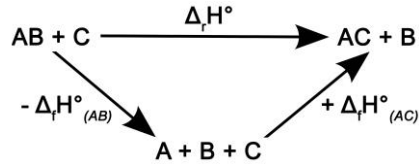
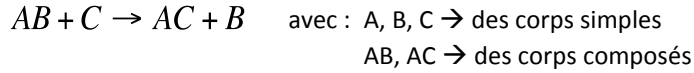
Conditions : réaction rapide, complète et pure.

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**



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 →  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - P \cdot dV$

## 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.

$PC = \frac{-\Delta_f H}{M} \cdot 1000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  → x1000 car on veut des kg<sup>-1</sup>

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

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

## 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 comptes certaines données.

### A. Règles de calcul

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

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

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

☞ l'entropie à une **température T ≠ Tstandard** 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

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