

# LES REACTIONS CHIMIQUES

## I. DEFINITIONS

### Réaction totale = irréversible

- ✓ Simple flèche
- ✓ La réaction s'arrête par manque de réactifs : on a un réactif limitant

### Réaction réversible = inversible

- ✓ Double flèche
- ✓ Il reste des réactifs dans la réaction (ils n'ont pas tous réagis)
- ✓ On passe par de nombreux intermédiaires, il n'y a jamais arrêt total de la réaction

### La thermodynamie :

- ✓ C'est l'**étude des fonctions d'état** qui caractérisent un système, toute réaction est caractérisée par :  $\Delta H$  l'enthalpie ;  $\Delta U$  l'énergie interne ;  $\Delta S$  l'entropie et  $\Delta G$  l'énergie libre qui ont **deux variables indépendantes**
- ✓ La connaissance de ces paramètres permet de :
  - Calculer les constantes d'équilibre
  - Prévoir les états finaux
  - Déterminer la valeur énergétique des produits
  - Dimensionner les réacteurs de synthèse
- ✓ Les fonctions d'état sont des grandeurs **additives**

- ✓ Sur un **cycle fermé** (état final = état initial), la variation de la fonction d'état est **nulle**.

## II. RAPPEL DES SYSTEMES +++++

**Ouvert** : Échange de **matière et d'énergie** avec l'extérieur

**Fermé** : Échange **d'énergie** mais pas de matière avec l'extérieur

**Isolé** : **Aucun** échange avec l'extérieur

Convention de signes :

- Tout ce qui est **reçu** par le système est compté **positivement**
- Tout ce qui est **cédé** par le système est compté **négativement**

Type de transformation :

**Isobare** = pression constante ( $\Delta P=0$ )

**Isochore** = volume constant ( $\Delta V=0$ )

**Isotherme** = température constante ( $\Delta T=0$ )

**Adiabatique** = chaleur constante ( $\Delta Q=0$ )

Etat d'un système :

Energie Totale	Pression constante	ENTHALPIE (H)
	Volume constant	ENERGIE INTERNE (U)
Energie Utilisable	Pression constante	ENTHALPIE LIBRE (G)
	Volume constant	ENERGIE LIBRE (A)
Ordre du système		ENTROPIE (S)

Un système est à l'équilibre thermodynamique si ses variables d'état sont constantes dans le temps, uniformes et homogènes dans le système à l'échelle de l'observable ++++

Les types de variables :

- **Extensives** = proportionnelles à la quantité de matière, grandeurs **additives** : masse, longueur, volume, énergie ;
- **Intensives** = indépendantes de la quantité de matière, grandeurs **non additives** : température, pression, masse volumique

### III. PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIE : CONSERVATION DE L'ENERGIE

ENERGIE INTERNE  $\Delta U$  :

$$\Delta U = W + Q$$

$W$  = travail  
 $Q$  = Chaleur

Pour un système isolé :  $\Delta U = 0$  car pas de transfert d'énergie.

ENTHALPIE  $\Delta H$  :

A pression constante :

$$\Delta H = \Delta U + PdV$$

A température et pression constante :



$$\begin{aligned} \text{Avec } \Delta H_R &= (cH_c + dH_d) - (aH_a + bH_b) \\ &= \underbrace{\hspace{2cm}}_{H_f} - \underbrace{\hspace{2cm}}_{H_i} \end{aligned}$$

$\Delta H_R < 0$  **Exothermique** : Produit de la chaleur

$\Delta H_R > 0$  **Endothermique** : Absorbe de la chaleur

$\Delta H_R = 0$  **Athermique** : n'existe pas sinon  $Q_p$  serait nulle

### IV. DEUXIEME PRINCIPE DE THERMODYNAMIE : L'ENTROPIE

La variation d'entropie correspond à l'évolution de la chaleur en fonction de la température dans un système réversible :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Donc à température constante :

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

Réaction de Boltzmann +++  $S = k \cdot \ln \Omega$

L'entropie d'un système à l'état macroscopique est fonction du nombre  $\Omega$  de ses états microscopiques ++

L'entropie est une mesure du désordre du système : si  $\Omega \uparrow S \uparrow$  ++

$\Delta G < 0$  : transformation spontanée $\Delta G > 0$  : Nécessite de l'énergie, catalyseur ... $\Delta G = 0$  : équilibre

Température constante	$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T}$
Dépendante de la température	$\Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_I}^{T_F} C_p \frac{dT}{T}$

$Q_p$  : quantité totale de la chaleur échangée à P constante

$C_p$  : capacité calorifique à P constante : , c'est la quantité d'énergie qu'il faut amener au système pour augmenter de 1°C la quantité de matière (en J/K/mol).

On considère que l'entropie standard d'un corps simple est toujours  $\neq 0$  +++

## V. TROISIEME PRINCIPE DE THERMODYNAMIE : ENERGIE LIBRE DE GIBBS

Energie libre de Gibbs à température et pression constante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Signe de $\Delta H$ et $\Delta S$	$\Delta G < 0$
$\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$	toujours
$\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$	jamais
$\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$	si $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$
$\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$	Si $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

## VI. ENTHALPIE (CHALEUR) DE REACTION

### ENTHALPIE STANDARD DE REACTION

L'enthalpie de réaction est la **chaleur échangée au cours de la réaction**. Réactifs et produits sont considérés à l'état **de corps purs** pris dans **leur état physique le plus stable** à : **P = 1 atm** et **T = 298 K**

On note :

$\Delta_r H^0$  si **T = 298 K**

$\Delta_f H^0$  si **T = 298 K**

### ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

Tout corps composé possède une enthalpie standard de formation notée  $\Delta_f H^0$ . Elle correspond à l'**enthalpie standard réaction  $\Delta_r H^0$  par laquelle un composé se forme à partir des éléments simples** :  $\Delta_f H^0 = \Delta_r H^0$

L'enthalpie standard de formation **des corps simples est nulle** :  $\Delta_f H^0 = 0$

## DETERMINATION DE L'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION

## DETERMINATION DIRECTE

Par **calorimétrie** : La chaleur de la réaction peut être évaluée par mesure de l'élévation de température lors de la réaction :

$$Q = m.c.\Delta T$$

$$Q = n.Cp.\Delta T$$

La réaction doit être :

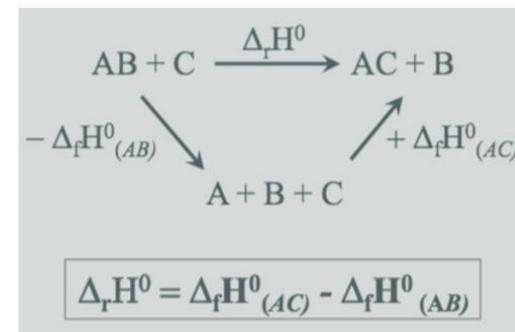
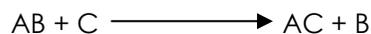
- Rapide
- Complete
- Pure

Ces conditions sont rarement réunies, la détermination directe est rarement utilisée.

## DETERMIANTION INDIRECTE

On trace un **diagramme de Hess** :

Une réaction dont on veut connaître l'enthalpie



La variation d'enthalpie standard de réaction est toujours la somme des enthalpies/fonctions d'état des produits – la somme des enthalpies/fonctions d'état des réactifs, pondérée par les coefficients stœchiométriques :

$$\Delta_r H^0 = \sum v_i \times \Delta_f H^0_{(\text{produits})} - \sum v_j \times \Delta_f H^0_{(\text{réactifs})}$$

où  $v_i$  et  $v_j$  sont les coefficients stœchiométriques de la réaction

## VII. REACTION EN PHASE GAZEUSE

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

**Pouvoir calorifique** : Le pouvoir calorifique (PC) permet **d'estimer la valeur énergétique** d'un corps. Plus le PC est élevé, plus le corps est énergétique

$$PC = \frac{-\Delta_r H}{M} \cdot 1000 \text{ (kJ/kg)}$$

On calcule le :

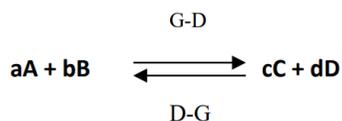
- **PCS** (Pouvoir Calorifique Supérieur) si l'eau est formée lors de la réaction de combustion est à l'état liquide
- **PCI** (Pouvoir Calorifique Inférieur) si l'eau est formée lors de la réaction de combustion est à l'état gazeux

**Energie de liaison** +++ = est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés pris à l'état gazeux sous  $P = 1 \text{ atm}$

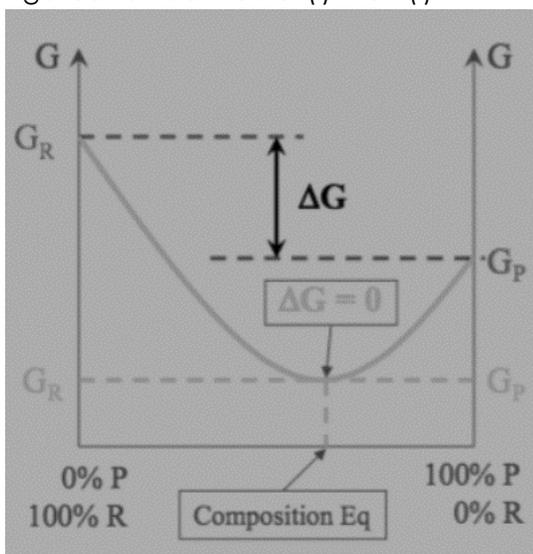
## I. REACTION EN PHASE GAZEUSE

## LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Les réactions qui conduisent à un équilibre sont dites **inversibles (réversibles)** cet équilibre est dit **dynamique**. Lorsqu'à P et T constantes, les réactifs et les produits ont des valeurs constantes, l'état est dit **stationnaire**, c'est l'état d'équilibre :



Pour un corps à l'état gazeux et à température T on donne :  $G_T = G^0_T + RT \ln P$  Pour un mélange de i corps gazeux on donne :  $G_T(i) = G^0_T(i) + RT \ln P$



Les détails de la démonstration sont dans le cours mais ne sont pas à connaître.

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b}$$

Si  $\Delta_r G_r < 0$  : réaction spontanée qui va évoluer dans le sens **Gauche – Droite**

Si  $\Delta_r G_r > 0$  : réaction endergonique non spontanée, qui va évoluer dans le sens **Droite – Gauche**

Dans le cas où  $\Delta_r G_r = 0$  on obtient :

$$\Delta_r G_T^0 = - RT \ln K_P$$

$$K_P = \frac{(P_C)_{eq}^c \times (P_D)_{eq}^d}{(P_A)_{eq}^a \times (P_B)_{eq}^b}$$

Avec

K<sub>p</sub> représente :

- ✓ Traduit l'**équilibre du système**
- ✓ Est **indépendant de la composition initiale** du système
- ✓ Représente la **loi d'action de masse** = loi de Guldber et Waage (aussi loi de vant'Hoff)
- ✓ A l'équilibre les valeurs des variables A, B, C, D ne sont pas indépendantes
- ✓ Sa valeur **dépend de la température**

## II. K<sub>P</sub> EN FONCTION DES FRACTIONS MOLAIRES

$$K_P = K_C \times (RT)^{\Delta n}$$

$$K_C = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Avec

## III. REACTION EN PHASE LIQUIDE

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_C$$

## IV. DEPLACEMENT D'UN EQUILIBRE CHIMIQUE

A l'équilibre : l'ajout au système d'un de ses constituants déplace l'équilibre dans le sens de la disparition du constituant ajouté

### VARIATION DU VOLUME

si  $\Delta n > 0$

- une **augmentation** de volume déplace l'équilibre dans le sens **G-D**
- une **diminution** de volume déplace l'équilibre dans le sens **D-G**

Si  $\Delta n = 0$  : la variation du volume n'a aucun effet sur l'équilibre

### VARIATION DE LA TEMPERATURE

- une **augmentation** de la température déplace l'équilibre dans le sens **endothermique**
- une **diminution** de température déplace l'équilibre dans le sens **exothermique**

	T ↑	T ↓
$\Delta_r H < 0$	D-G : sens des réactifs	G-D : sens des produits
$\Delta_r H > 0$	G-D : sens des produits	D-G : sens des réactifs

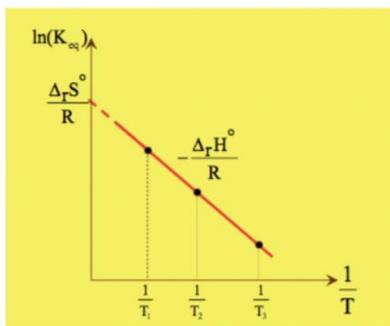
Loi de Van't Hoff : permet de déterminer la constante d'équilibre Keq :

$$\frac{d(\ln K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$$

Elle permet aussi de connaître  $K_{eq}$  à une deuxième température :

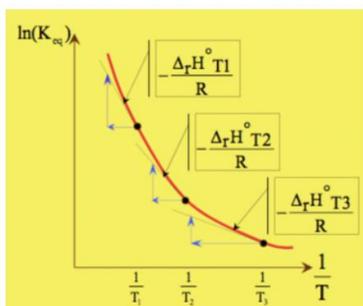
$$\ln K_{eq2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_{eq1}$$

Permet de même de déterminer  $\Delta_r H^\circ$  : En prenant plusieurs mesures de  $K_{eq}$  pour différentes valeurs de  $T$ , on peut représenter graphiquement l'évolution de  $\ln(K_{eq})$  en fonction de  $1/T$  :



**Si  $\Delta_r H^\circ$  ne dépend pas de  $T$  :**

La représentation est une droite, les points sont alignés.



**Si  $\Delta_r H^\circ$  dépend de  $T$  :**

La représentation est une courbe, c'est le calcul de **la pente de la tangente à chaque mesure qui donne la valeur de  $\Delta$**

# ELECTROLYTES ET SOLUBILITE

## I. RAPPELS

- Les acides, bases et sels sous l'action **de solvant polaire** (eau) se **dissocient** pour libérer des particules chargées appelées **ions** : ce sont des **électrolytes**
- Les molécules de solvant entourent les ions ce qui permet le maintien en solution. Ce phénomène est nommé **solvatation** ou il s'agit de l'eau : **hydratation**.

- ✚ La **formation des ions** est un phénomène **endothermique** qui correspond à la rupture des liaisons du corps solide.
- ✚ L'**hydratation des ions** est un phénomène **exothermique**

## II. DISSOCIATION DES ELECTROLYTES

- 1- Dissociation partielle : acide ou base faible ex : CH<sub>3</sub>COOH
- 2- Dissociation totale : acide ou base fort ex : NaCl

La dissociation partielle est caractérisée par le **coefficient de dissociation (α)** du corps considéré.

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre total de moles en solution}}$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

$\alpha = 1$  dissociation totale  
 $0 < \alpha < 1$  dissociation partielle  
 $\alpha = 0$  corps non électrolyte

Loi de dilution d'Ostwald (démonstration jamais tombée...)

$$K = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Plus la solution est diluée, plus la concentration diminue, et plus le coefficient de dissociation a augmente ⇔ la dissociation augmente

## III. SOLUBILITE ET PRECIPITATION

Def solubilité : Est la **quantité maximale** de corps qu'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant. La solution est saturée et l'excès de corps non dissous constitue le précipité. Dépend du **corps** lui-même, **du solvant** et de **la température**.

Soit  $K_s$  la constante de dissociation

Si la concentration en produit >  $K_s$

- ➔ P doit diminuer pour atteindre  $K_s$ .
- ➔ Les ions précipitent en sorte que la concentration en espèces solubles diminue

Si la concentration en produit <  $K_s$

- ➔ P doit augmenter pour atteindre  $K_s$ .
- ➔ Le solide se dissout en sorte que la concentration en espèces solubles (ions) augmente jusqu'à saturation.

$AB \rightleftharpoons A^{x+} + B^{y-}$	$K_s = [A^{x+}][B^{y-}] = s^2$ $S_{AB} = \sqrt{K_s}$
$A_m B_n \rightleftharpoons m A^{x+} + n B^{y-}$	$K_s = (ms)^m \cdot (ns)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{(m+n)}$ $S_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$

- ✚ En présence d'ion commun  $A^{x+}$  et  $B^{y-}$  apportés par un autre composé la solubilité d'un corps AB diminue.
- ✚ La complexation à température fixe permet d'augmenter la solubilité
- ✚ Le pH va augmenter la solubilité en milieu acide s'il y a possibilité de recombinaison d'un acide à partir des ions

# ELEMENT DE CINETIQUE CHIMIQUE

## I. GENERALITES

L'objet de la cinétique chimique est **l'étude de l'évolution d'une réaction au cours du temps**. Celle-ci dépend de facteurs déterminants :

- **La température** : la vitesse de la réaction augmente avec la température
- **La concentration des réactifs** : La réaction est plus rapide lorsque la concentration est élevée
- **La catalyse** : Ils accélèrent la réaction chimique sans intervenir dans le bilan réactionnel
- **La lumière** : Les photons peuvent augmenter la vitesse des réactions chimiques

## II. LA VITESSE DE REACTION

Si on étudie la vitesse de formation d'un produit, alors la vitesse s'écrit :

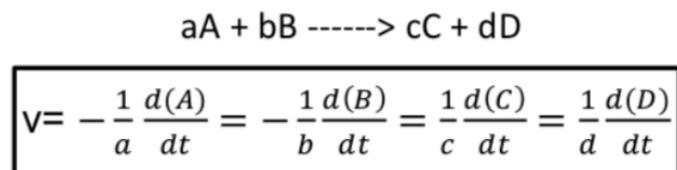
$$v = \frac{d[C_2H_6]}{dt} \text{ (mole.l}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

Si on étudie la vitesse de disparition d'un réactif, alors la vitesse s'écrit :

$$V = -\frac{d(C_2H_2)}{dt} \text{ (mole.l}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$$

## III. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

On peut donc dire que :



La vitesse de réaction est ainsi définie comme la vitesse de variation d'une concentration valable si :

- Température constante
- Milieu réactionnel homogène
- Volume réactionnel constant
- Echange de matière avec l'extérieur est nul

Comment se fait la mesure de la vitesse ?

- 1- Détermination expérimentale de la composition du mélange réactionnel en fonction du temps.
- 2- Construction graphique de la cinétique
- 3- Calcul de  $v$

La loi de vitesse en fonction de la concentration se note :

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

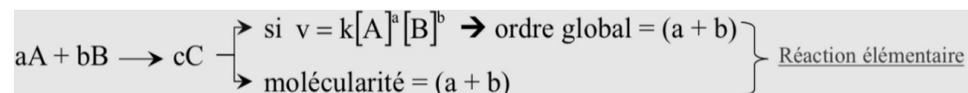
$v$ : vitesse de la réaction mol. $\cdot$ s $^{-1}$   
 $k$ : constante de vitesse, spécifique de chaque réaction, température dépendante  
 $[A], [B], \dots$ : concentrations des réactifs mol.L $^{-1}$   
 $\alpha, \beta, \dots$ : ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs  
 $\alpha + \beta + \dots$ : ordre global de la réaction

## A) LES ORDRES PARTIELS DES REACTIONS

Les ordres partiels (alpha, béta...) sont **entiers, fractionnaires ou nuls**. La valeur des ordres partiels ne peut être **déterminée qu'expérimentalement**.

## DANS LE CAS D'UNE REACTION ELEMENTAIRE

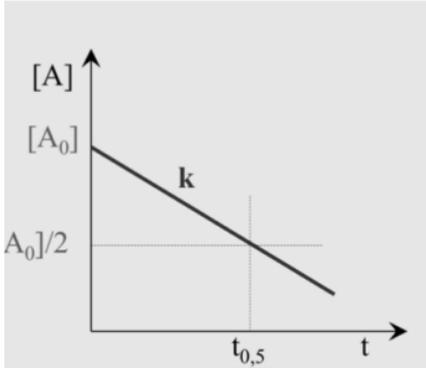
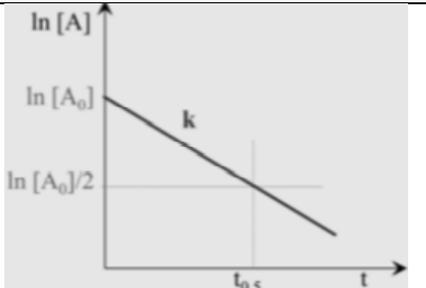
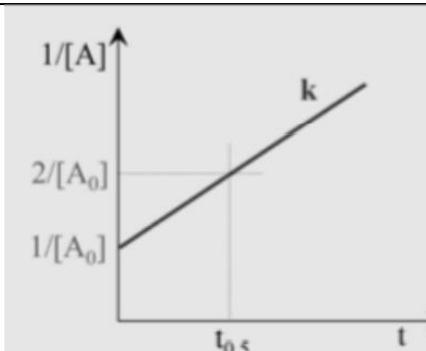
Les ordres partiels peuvent être trouvés **égaux aux coefficients stœchiométriques des réactifs**. L'**ordre global** est dans ce cas égal à la **molécularité de la réaction**, on dit que la réaction suit la **loi de Vant'Hoff**.



Lorsque l'ordre global d'une réaction est **différent de la molécularité**, la réaction ne peut pas être une réaction élémentaire, la réaction est alors dite **complexe** : elles **ne suivent pas la loi de Van't Hoff**, la réaction se fait en **2 étapes**, seule l'étape lente est accessible à l'expérience.

## B) LES ORDRES DE REACTION

Lors du déroulement d'une réaction, la concentration en réactifs diminue et la vitesse qui en dépend diminue également.

	Réaction	Vitesse	Concentration	Expérimentalement :	Graphiquement
<b>Ordre 0</b>	$A \rightarrow B$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k$	Si $A_0$ est la concentration initiale en réactif à $t=0$ et $C = A_0$ alors :  $[A] = [A_0] - kt$	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La diminution du réactif est linéaire</li> <li>➤ La pente de la droite = <math>k</math></li> </ul> $t_{0,5} = \frac{[A_0]}{2k}$	
<b>Ordre 1</b>	$A \rightarrow B$	$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]$	Si $A_0$ est la concentration initiale en réactif à $t=0$ et $C = \ln A_0$ alors :  $\ln[A] = \ln[A_0] - kt$ ou $[A] = [A_0]e^{-kt}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La vitesse diminue linéairement avec <math>[A]</math></li> <li>➤ La diminution du réactif est exponentielle</li> <li>➤ La pente de la droite = <math>k</math></li> </ul> $t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$	
<b>Ordre 2</b>	$A + B \rightarrow C + D$	$v = -\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + C$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$ ou $[A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]kt}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La diminution du réactif est hyperbolique</li> <li>➤ La pente de la droite = <math>k</math></li> </ul> $t_{0,5} = \frac{1}{k[A_0]}$	

## C) DETERMINATION DE L'ORDRE DE REACTION

A chaque ordre de réaction correspond un profil cinétique particulier. C'est ce profil qui permet de déterminer l'ordre de réaction.

L'ordre de réaction est **déterminé uniquement par l'expérience**. Le principe général est de déterminer l'ordre par rapport à chacun des réactifs en annulant l'influence de l'autre.

- Le graphe  $[A] = f(t)$ , si on obtient une **droite** → **Ordre 0**
- Le graphe  $\ln[A] = f(t)$ , si on obtient une **droite** → **Ordre 1**
- Le graphe  $1/[A]$ , si on obtient une **droite** → **Ordre 2**

## IV. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'augmentation de la température augmente la vitesse de réaction.

L'influence de la température se fait par l'intermédiaire de la **constante de vitesse de réaction** :  $k$  loi d'Arrhénius :

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

Soit la réaction :  $A + B \rightarrow C$

- Sur le plan moléculaire, A et B donneront C si, et uniquement si, A et B **subissent des chocs efficaces** capables de fournir C.
- Les réactifs A et B doivent **être assez agités** pour s'entrechoquer efficacement. A et B doivent donc acquérir une **Ecinétique  $\geq E_a$**
- L'augmentation de Température permet d'atteindre cette Ecinétique  $\geq E_a$ .

## V. INFLUENCE DES CATALYSEURS

- Un catalyseur augmente la vitesse de réaction en **augmentant la constante de vitesse  $k$**
- Un catalyseur **n'est pas consommé par la réaction**, il se retrouve intégralement en fin de réaction

## A) CATALYSE CHIMIQUE

La catalyse chimique comporte 2 catégories : catalyse homogène et catalyse hétérogène.

## CATALYSE HOMOGENE

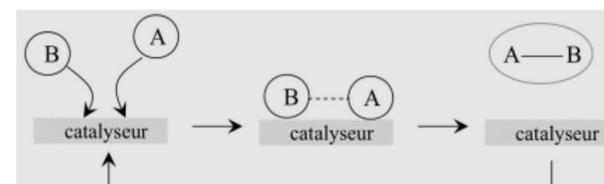
Le catalyseur et les réactifs **forment une seule phase**. Le mélange est homogène, monophasique (ex : mélange de gaz dans un gaz...)

## CATALYSE HETEROGENE

Un peu plus en industrie. Le catalyseur et les réactifs forment **2 phases distinctes**. Le mélange est hétérogène (ex : un solide dans un gaz...)

L'effet catalytique est lié à l'importance de la surface de contact entre réactifs et catalyseur.

L'action catalytique se fait par **adsorption** des molécules de réactifs à la surface du catalyseur.

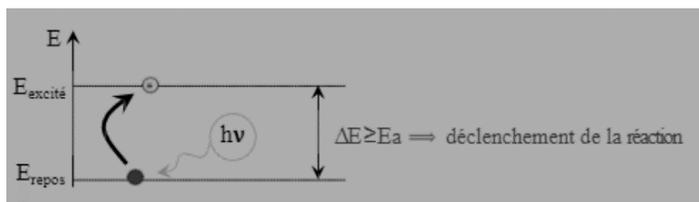


## B) CATALYSE ENZYMATIQUE

- Concerne la plupart des réactions qui se produisent chez les êtres vivants.
- Les catalyseurs peuvent être des **protéines** (enzymes) de masse molaire élevée.
- **Remarquable efficacité** : vitesse multipliée par un facteur de  $10^{10}$ .
- **Remarquable spécificité** : catalyse un type de réaction pour un type de molécule.

## VI. INFLUENCE DE LA LUMIERE

La vitesse de réaction est augmentée par activation photochimique.



Les molécules excitées peuvent aussi se casser en 2 fragments produisant des **radicaux libres** très réactifs ; c'est la **photolyse**.

## VII. CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIE



On admet que l'ordre de la réaction est égal à la molécularité.  
À l'équilibre, comme celui-ci est dynamique:  $|v_1| = |v_2|$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2}$$

K étant la constante d'équilibre thermodynamique du système réactionnel, la thermodynamique est un cas limite de la cinétique chimique.