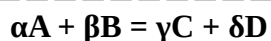


Introduction à la réactivité

Ce petit bout de fiche est assez facile, ce sont des rappels de thermodynamique et de cinétique. Vous en avez vu certains en chimie en enzymo mais pour la chimie on va s'en servir pour mieux comprendre la fiche suivante qu'est la réactivité avancée. Vous allez voir c'est trop bien ;)

Réaction chimique : modification de l'agencement spatial des atomes des molécules par une grande instabilité ou un choc avec une autre molécule.

On va représenter une réaction chimique sous forme d'équation qui va s'écrire :



- A et B sont les **réactifs**
- C et D sont les **produits**
- α , β , γ et δ sont les **coefficients stœchiométriques**

Une équation doit toujours être **équilibrée** en terme d'éléments chimiques et de charges. « Rien ne se crée tout se transforme » Il faut donc qu'il y ait le même nombre de charges d'un côté et de l'autre et qu'on retrouve le même nombre d'atomes de chaque éléments présents.

Exemple : $1 \text{ NaOH} + 1 \text{ HCl} = 1 \text{ NaCl} + 1 \text{ H}_2\text{O}$

Pour que la réaction se fasse, il y a certains prérequis énergétiques. Les deux grands principes fondamentaux qui régissent la faisabilité et l'évolution de la réaction sont :

- La **cinétique** : c'est la **vitesse** de création du produit de la réaction
- La **thermodynamique** : c'est l'**énergie** échangée durant la réaction

La réaction sera toujours dépendante de ces deux facteurs. Selon la réaction, elle peut être soit sous contrôle thermodynamique majoritaire soit sous contrôle cinétique principalement.

Aspect thermodynamique

Pour tout système chimique en évolution on définit un **quotient de réaction** Q_r qui dépend des activités des réactifs et des produits au sein du système. *Qu'est ce que ça veut dire ?* Le quotient de réaction est en fait la **quantité de matière** qui va réellement **réagir**. « a » est donc en fait la quantité de réactif qui va réagir, c'est donc une concentration.

$$Q_r = \frac{a_{(C)}^\gamma \times a_{(D)}^\delta}{a_{(A)}^\alpha \times a_{(B)}^\beta}$$

Une réaction va se produire dans un sens ou dans l'autre jusqu'à un point d'équilibre noté K. On dit qu'elle est **réversible**. Lorsque $Q_r = K$, la réaction est à **l'équilibre**. À ce point de la réaction, il y aura **autant** de produits que de réactifs formés.

L'équilibre de chaque réaction, K, dépend de la quantité d'énergie libérée durant la réaction. En termes scientifiques, on parle de variation de l'enthalpie libre standard $\Delta_R G^\circ$ (ou enthalpie de Gibbs). Pour lier les deux, on a la relation :

- $\Delta_R G^\circ$: enthalpie libre standard
- R : constante des gaz parfaits
- T : Température en Kelvins
- K : Constante d'équilibre

$$\Delta_R G^\circ = - R \times T \times \ln(K)$$

A température constante, R et T sont constants et $\Delta_R G^\circ$ ne dépend que de K.

!/ \Delta_R G^\circ est donc la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final de la réaction

Si votre K est très grand alors $\Delta_R G^\circ$ sera très négatif ce qui signifie que l'état final sera plus bas en énergie que l'état initial. La réaction va donc pouvoir se produire. On dit qu'elle est thermodynamiquement favorable.

L'enthalpie libre standard se calcule (*normalement vous n'aurez pas à le faire mais il faut connaître la formule*) en fonction de l'enthalpie H (forces de liaisons) et de l'entropie S (propension au chaos) Plus on va vers un système ordonné, moins il y a de désordre donc plus on diminue l'entropie.

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \times \Delta_R S^\circ$$

Récap de l'année dernière :

Moment Récap :

La thermodynamie permet d'étudier les variations d'énergie du système (ici la réaction chimique)

La plupart des réactions sont des transformations thermodynamiquement réversibles +++ (ça signifie qu'on peut aller des réactifs vers les produits mais aussi des produits vers les réactifs)

Pour les réactions on va surtout étudier le $\Delta R G^{\circ}$ selon différentes formules :

$$\Delta R G^{\circ} = -RT \times \ln(K) \text{ où pour trouver } K \text{ on calcule } Q_r \text{ car à l'équilibre } Q_r = K$$

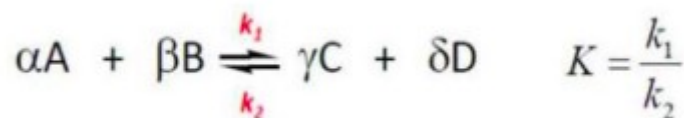
$$Q_r = \frac{a_{(C)}^{\gamma} \times a_{(D)}^{\delta}}{a_{(A)}^{\alpha} \times a_{(B)}^{\beta}}$$

L'autre formule est $\Delta R G^{\circ} = \Delta R H^{\circ} - T \times \Delta R S^{\circ}$

Plus $\Delta R G^{\circ}$ est négatif plus la réaction sera favorable

Aspect cinétique

On peut aussi étudier la réaction d'un point de vue **cinétique**. On étudie donc la **vitesse** de la réaction et la quantité de produit formés au cours du temps. Il faut savoir que pour chaque équilibre il y aura **deux constantes de vitesse** k_1 et k_2 . Ainsi, avec ces deux constantes on peut déterminer la **constante d'équilibre** du système K correspond au quotient des constantes de vitesses k_1 et k_2 .



k_1 et k_2 sont les vitesses de formation des produits et de formation des réactifs dans le sens inverse.

La constante de vitesse k intervient aussi dans les lois de vitesses des réactions :

- $V = k[A][B]$ si réaction **bimoléculaire** (d'ordre 2) la vitesse dépend de la concentration des **2 réactifs**
- $V = k[A]$ si réaction **monomoléculaire** (d'ordre 1) la vitesse ne dépend de la concentration que d'**un seul réactif**

Plus k est grand, plus la vitesse sera rapide. Pour calculer k , on va utiliser la **loi d'Arrhenius** :

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

- A : Cte qui dépend de la fréquence de collision et du facteur stérique
- E_a : Énergie d'activation
- R : Cte des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T : température (K)

Ainsi, plus l'**énergie d'activation E_a** est élevée, plus la réaction est **lente**.

Important : Comment on peut faire varier la vitesse d'une réaction si l'énergie d'activation E_a est

fixe, R est fixe et A est fixe ?

On joue sur la TEMPÉRATURE !

Une augmentation de T permet d'accélérer la réaction alors qu'une baisse de la T ralentira la réaction

Un autre facteur qui joue sur la vitesse est la **taille** des molécules. Plus on va augmenter la taille des molécules ou l'**encombrement stérique** au niveau du site réactionnel, plus on aura tendance à **ralentir la vitesse** de la réaction. (Le site réactif est encombré, les molécules ne bougent pas comme elles veulent, c'est plus difficile de réagir)

Récap de l'année dernière :

Moment Récap :

La cinétique permet d'étudier la vitesse de la réaction chimique. Il y a deux moyens de calculer cette vitesse :

$v=k[A][B]$: pour une réaction BI-moléculaire **OU** $v=k[A]$: pour une réaction MONO-moléculaire

Comment calculer K ? Soit avec k_1 et k_2 :

$$\alpha A + \beta B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \gamma C + \delta D \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

Soit avec la loi d'Arrhenius : $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$

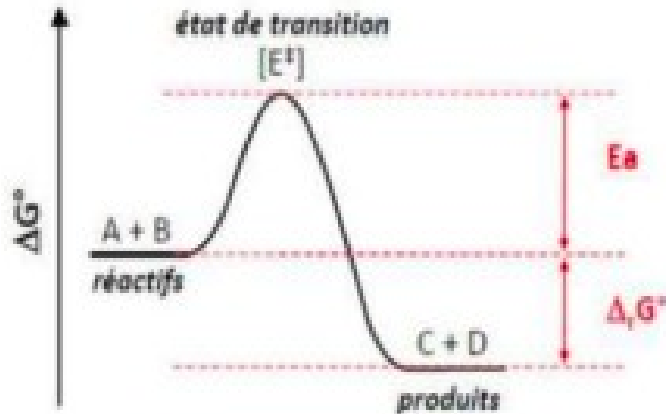
Plus E_a est élevée, plus k est petit plus la réaction est lente.

Plus T est grand plus la réaction est rapide

Plus l'encombrement stérique (A) est grand plus la réaction est lente

Profils réactionnels

Grâce à tout ce qu'on a vu, on peut faire une **courbe** qui décrit l'énergie de la réaction depuis les **réactifs** jusqu'aux **produits** :



On remarque plusieurs choses :

- l'**énergie d'activation** qu'est le pic qu'il faut franchir énergétiquement pour déclencher la réaction. Cela correspond à l'énergie et l'instabilité de l'intermédiaire de la réaction.
- La **différence d'enthalpie** entre les réactifs et les produits. Plus elle est élevée, plus la réaction sera thermodynamiquement favorable.

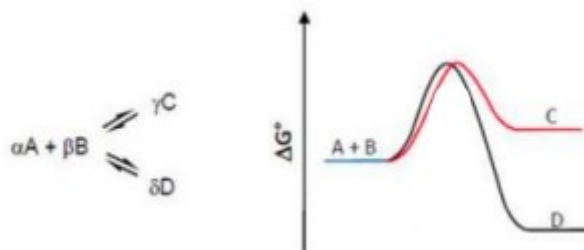
État de Transition E^\ddagger : barrière à franchir pour passer aux produits, il n'est **ni isolable, ni caractérisable**. L'énergie lui correspondant est l' E_a .

- La différence d'énergie entre **réactif et état de transition E^\ddagger (E_a)** aura une influence sur la **cinétique** de la réaction
- La différence d'énergie entre **réactifs et produits $\Delta_r G^\circ$** aura une influence sur la **thermodynamique** de la réaction.

Réactions compétitives

Maintenant imaginons qu'il y a plusieurs produits possibles à une réaction, et qu'on ne va pas faire exactement la même quantité des 2 produits. Que va-t-il se passer ?

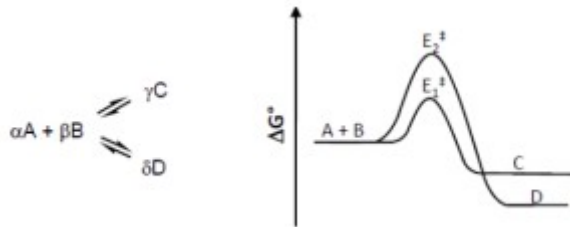
1. Cas 1 :



Ici, on voit que l'**enthalpie** de formation du composé C est **positive**, il faut donc **apporter de l'énergie** au système pour que la réaction se fasse (réaction **endergonique**). En contrepartie, l'**enthalpie** de formation du produit D est **négative**, la réaction libère donc de l'énergie (réaction **exergonique**). Naturellement, le composé D va être formé préférentiellement par rapport au composé C. On dit que **la formation de D est thermodynamiquement favorisée**.

(On ne parle pas de proportions qui seront dépendantes de plein de facteurs, on dit juste quel composé sera le majoritaire)

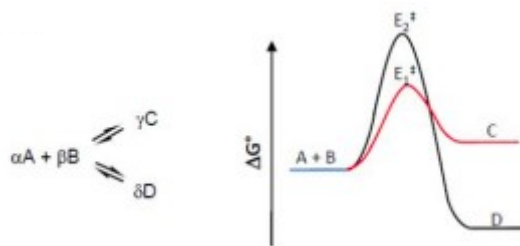
2. Cas 2 :



Ici, la **différence d'énergie** pour produire C et D est **négative** dans les deux cas. Par contre, l'**énergie d'activation** est plus **élevée** pour produire D que pour produire C. Malgré la légère différence d'énergie pour la production entre C et D, la voie favorisée sera celle vers le produit C. **On dit que la production de C est cinétiquement favorisée.**

A paramètres thermodynamique égaux (ou proches), c'est la réaction la plus rapide, qui demande une énergie d'activation la moins importante qui sera cinétiquement favorisée.

3. Cas 3 :



Ici, la voie vers C est **thermodynamiquement défavorable**, mais la voie vers D est **cinétiquement défavorable**. Pour favoriser la formation d'un produit plutôt qu'un autre, on va faire intervenir des changements de **température**. Naturellement, le produit C va être produit malgré le côté thermodynamique défavorable, car produire D est plus demandeur en énergie pour franchir l' E_a . La réaction est sous contrôle cinétique. Si on **chauffe**, on aura assez d'énergie pour franchir l' E_a de D et elle sera diminuée, ce sera elle qui sera donc thermodynamiquement favorisée.

Donc :

- **Augmentation de température** → E_a sera plus facilement **franchi** pour aller vers le produit D qui est le plus stable (car moins élevé en énergie)
- **Baisse de température** → favorise la voie la **moins demandeuse en énergie** (d'activation E_a), donc ici la voie C

Postulat de Hammond

Postulat de Hammond : la structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie

Dans une réaction sans IR (intermédiaire réactionnels) :	
E‡ sera structurellement proche des réactifs dans une réaction exergonique	
E‡ sera structurellement proche des produits dans une réaction endergonique	
Dans une réaction avec IR :	
E‡ sera structurellement proche des IR dans tous les cas.	

! Ne pas confondre les intermédiaires réactionnels (IR) des états de transition E‡ !

C'est fini ici, la suite est sur une autre fiche qui est un peu plus grosse, ce cours il faut le comprendre, on ne vous fera pas faire de calculs, il suffit de retenir comment fonctionne une réaction.