

Introduction à la réactivité (1)



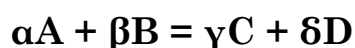
Coucou les vaillants P1, j'espère que vous êtes motivés, vous arrivez dans la période dure (mentalement) mais je suis sûre que vous la dépasserez brillamment. Tenez bon, votre travail paiera. En attendant, cette fiche porte sur le début d'une grande (et importante) partie de chimie : la réactivité. Concentrez-vous bien. Travaillez efficacement. Ce cours est court (je vous ferai plusieurs parties sur la réactivité pour que ce soit plus agréable).

D'ailleurs ce cours fait écho à l'enzymo que vous avez en bioch ☺

Pour commencer, qu'est-ce qu'une réaction chimique ?

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

On représente 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 termes 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 élément présent.

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
- >> traite des changements d'énergie et d'entropie

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.

L'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 :

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

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

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

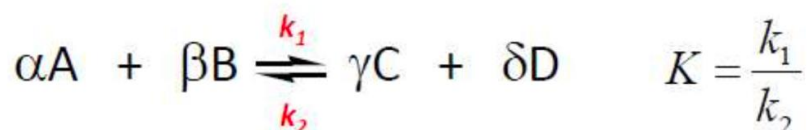
Si votre K est très grand alors $\Delta R G^\circ$ sera très négatif ce qui signifie que l'état final sera plus bas en énergie que l'état initial. La réaction va donc pouvoir se produire. On dit qu'elle est thermodynamiquement favorable.

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.

$$\Delta RG^\circ = \Delta RH^\circ - T \times \Delta RS^\circ$$

L'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 (8,314J.mol.K⁻¹)
- T : température (K)

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

Mais 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)

Petite pause d'autotest pour voir si vous avez bien suivi/compris et que vous travaillez assez efficacement pour pouvoir poursuivre. Si vous pouvez remplir ce récap, c'est bon !

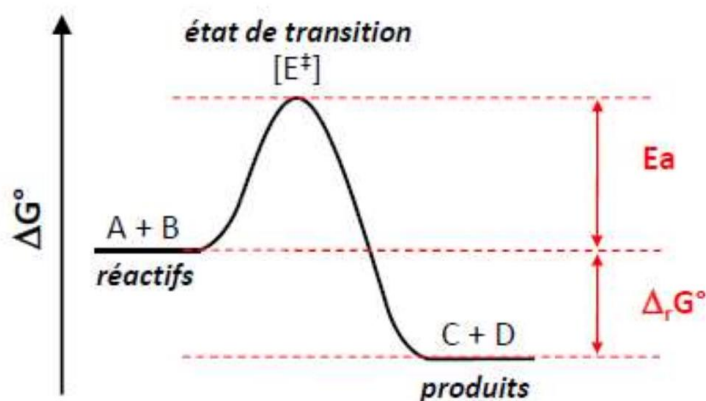
Si vous trouvez ça dur, revoyez vite fait les formules/phrases importantes (juste 2 sec) puis poursuivez mais à la prochaine lecture, soyez capable de le faire directement ☺

La thermodynamie	La cinétique
Elle permet d'étudier les d'énergie du système	Elle permet d'étudier la de la réaction chimique
$\Delta R G^\circ = - R T \ln(K)$ $\Delta R G^\circ = \Delta R H^\circ - T \Delta R S^\circ$	Pour une réaction bimoléculaire : Pour une réaction monomoléculaire :
On trouve K à l'équilibre : $K = Q_r =$	Loi d'Arrhénius :
Plus $\Delta R G^\circ$ est, plus la réaction sera favorable	Plus E_a est, plus k est petit, plus la réaction est lente. Plus T est grand, plus la réaction est Plus l'encombrement stérique est grand, plus la réaction est

Vous aurez le récap à la fin, quand vous aurez tout fini. Passons à la suite !

Les 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.

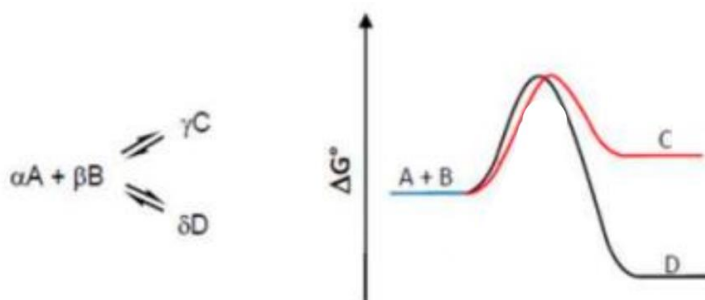
État de Transition E^\ddagger : barrière à franchir pour passer aux produits, il n'est ni isolable, ni caractérisable. L'énergie lui correspondant est l' E_a .

- ⇒ 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.

L'énergie d'activation E_a : différence entre les réactifs et l'état de transition E^\ddagger .

Cas de réactions compétitives

Nos deux composants pour observer l'évolution d'une réaction chimique sont donc E_a et $\Delta_r G^\circ$. Pour faire une analyse de la réaction on peut étudier plusieurs cas.



Cas n°1

Comment savoir quel produit sera majoritaire ? C ou D ? Comment ça fonctionne ?

Cas simple avec 2 réactifs qui vont réagir entre eux pour donner un produit. Par exemple : le produit C ou D

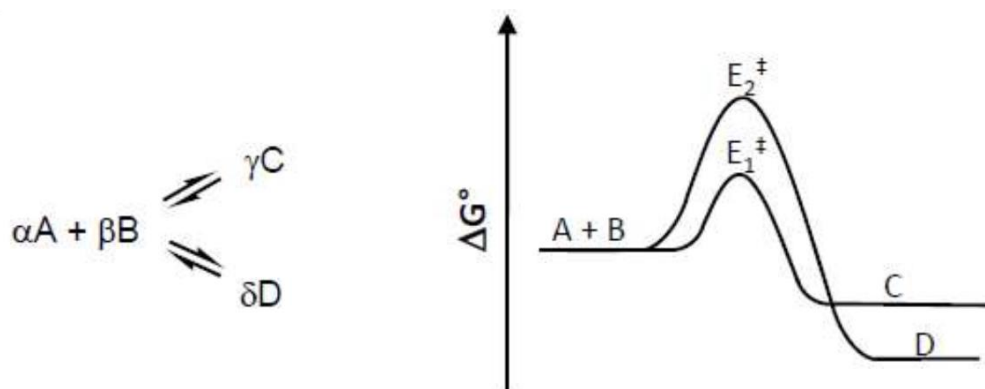
Si on a la même énergie d'activation E_a (ici on remarque que l'état de transition est au même niveau pour les 2 voies). Entre la voie $A+B \rightarrow C$ et $A+B \rightarrow D$ on a le **même état de transition**, ainsi, la voie est identique au départ pour les deux réactions. La cinétique de la réaction est identique dans les deux voies !

En revanche, dans la voie qui conduit au produit C on constate que l'énergie du produit est supérieure à l'énergie des réactifs, tandis que le produit D son énergie est inférieure aux réactifs.

Il faut savoir que si $\Delta R G^\circ > 0$ la réaction est **endergonique** (consomme de l'énergie), à l'inverse $\Delta R G^\circ < 0$ la réaction est **exergonique** (libère de l'énergie).

Le but c'est de produire le produit le plus stable possible, avec le moins d'énergie possible, donc on va produire préférentielle le produit D.

Comme les E_a sont égales on dit que la formation de D est thermodynamiquement favorisée.



Cas n°2

On observe ici que les E_a sont différentes ce qui a pour impact de créer des états de transition différents tel que $E_2^\ddagger < E_1^\ddagger$.

E_2 étant supérieur à E_1 la voie conduisant à C est cinétiquement favorisée. D'un point de vue cinétique on va donc préférentiellement vers la synthèse de C par rapport à celle de D . En revanche, on remarque $\Delta R G^\circ$ de D est inférieur à celui de C . Donc D est thermodynamiquement favorisé par rapport à la synthèse de C .

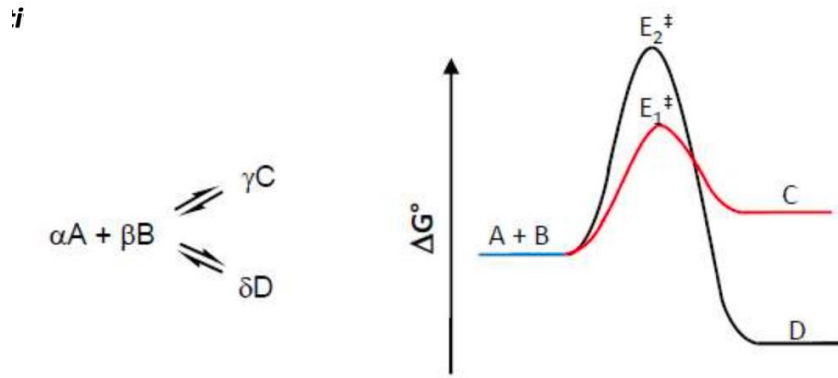
Comment faire pour trancher ?

Dans cette situation, les deux voies sont exergoniques car les $\Delta R G^\circ$ sont tous deux négatifs. Ainsi, la différence d'enthalpie entre C et D est faible et que ces deux voies de synthèse sont exergoniques on va préférentiellement s'orienter vers la synthèse de C car elle est **exergonique + favorisée cinétiquement !**

D'ailleurs, pour savoir si le $\Delta R G^\circ$ est négatif ou positif on regarde l'énergie des réactifs (à gauche) et si celle des produits (à droite) est supérieure -> endergonique -> positif mais si elle est inférieure -> exergonique -> négatif

La voie qui conduit vers C est donc plus réactive.

Qu'est-ce que ça veut dire ? 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.



Cas n°3

Ici tous les paramètres différent, comment savoir quel produit est favorisé...

On s'intéresse d'abord au paramètre thermodynamique. Comme $\Delta R G^\circ(C)$ est positif il faut apporter davantage d'énergie pour arriver à C par rapport à D. Il est donc plus facile d'aller vers D que vers C. La voie D est donc favorisé par rapport à celle de C. Si on veut encore plus favoriser la voie D, il suffit d'augmenter la température, on va diminuer le rapport K (Cf. la loi d'Arrhenius) et donc plus facilement (et plus rapidement, et oui c'est un contrôle cinétique !) franchir la barrière d'activation.

En effet, il est possible d'exercer un contrôle l'évolution de la réaction en jouant sur la température :

- ⇒ Augmentation de température → $E_{2\ddagger}$ 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

Récap des cas

<p>E_a identiques du coup on regarde le $\Delta R G^\circ$ le plus faible (D)</p>	<p>E_a différentes + $\Delta R G^\circ$ quasi identique on prend la voie avec le plus petit E_a</p>	<p>Tout est différent. On regarde la voie favorisée thermodynamiquement</p>
<p>Voie D favorisée thermodynamiquement</p>	<p>Voie C favorisée cinétiquement</p>	<p>Voie D favorisée thermodynamiquement</p>

Postulat de Hammond c'est la fin tqt !

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

En d'autres termes :

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 dans tous les cas.	

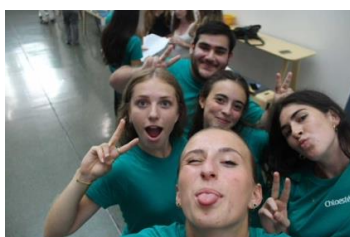
La connaissance du niveau énergétique des états de transition est **indispensable** pour connaître la cinétique de la réaction. Le problème c'est que ces états ne sont pas isolables, on ne peut pas définir leur structure et donc classer leur stabilité. *Ces états de transition ne peuvent être connus, mais on peut émettre des suppositions pour savoir à quoi ils ressemblent via ce postulat*

Clap de fin (seulement l'intro oui...)

Place aux dédis !!!!!!!

Edition spécial TUTORAT !!!!

- Dédi à mes copines, dès le 2^e jour où on s'est connues, j'ai su que ça allait être spécial. Que du love pour vous, hâte de passer toutes nos années futures ensemble. Merci d'être aussi authentiques (et folles). Louise, Marie Lou, Laura, Margaux et Chloé <3
- Dédi à mon nouveau copain le plus drôle et gentil, vraiment ma star absolue Lucas (avec qui je parlais sur le discord en P1, vraiment on était à l'affût)
- Dédi à mes copines toujours prêtes à danser avec moi en soirée, Alexane, Anaïs ☺
- Dédi à mes nouveaux co-fillots, je vais mourir à vos côtés cette année... Nico et Julien et aux parrains de fou qu'on a, Mathis, Yan.
- Dédi au petit charmeur des tuteurs, Wassim (ps : chimie c'est top)
- Dédi aux Fruits du bus, on a vraiment mérité notre victoire
- Dédi à ceux qui me donnent le sourire dès que je les vois, Cédric, Iwan, Prunelle, Manon, Emma, Chloé (2^e) et j'en passe
- Dédi à mes cotut, trop contente qu'on s'entende bien !!! On va les faire aimer la chimie
- Dédi aux tut en pharma à Nice, heureusement que vous êtes là ! J'ai trop hâte de ce qui nous attend. ¼ de la promo, on représente l'équipe ☺
- Dédi aux chefs tut qui ont regroupés les meilleurs tuteurs pour cette année et qui ont compris que la cohésion et la bonne humeur partait d'eux avant tout. Ils font un boulot de fou pour vous P1 et nous les tuteurs <3
- Dédi aux vieux qui n'arrivent pas à lâcher le tut, vous êtes top <3 (mention spéciale à Elly et Mathys)
- Dédi aux P1 qui aimeraient bien être tuteur l'année prochaine, c'est une expérience de fou, une intégration +++ *C'était ma motivation n°1 en P1 mdr*



La thermodynamie	La cinétique
Elle permet d'étudier les échanges d'énergie du système	Elle permet d'étudier la vitesse de la réaction chimique
$\Delta R G^{\circ} = - R \times T \times \ln(K)$ $\Delta R G^{\circ} = \Delta R H^{\circ} - T \times \Delta R S^{\circ}$	Pour une réaction bimoléculaire : $V = k[A][B]$ Pour une réaction monomoléculaire : $V = k[A]$
On trouve K à l'équilibre : $K = Q_r = \frac{a_{(C)}^{\gamma} \times a_{(D)}^{\delta}}{a_{(A)}^{\alpha} \times a_{(B)}^{\beta}}$	Loi d'Arrhénius : $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$
Plus $\Delta R G^{\circ}$ est négatif, plus la réaction sera favorable	Plus E_a est élevé, plus k est petit, plus la réaction est lente. Plus T est grand, plus la réaction est rapide. Plus l'encombrement stérique est grand, plus la réaction est lente.