





# UE15 – Tut'entrée

## Réactions chimiques



- ▶ UE15 = UE spécifique à la filière Pharmacie
  - ▶ 120 pts au concours (la plus grosse spé)
  - ▶ 30 QCMs en 40 minutes
- ➔ Forte rentabilité



- 
- I) Définitions fondamentales
  - II) Enthalpie de réaction
  - III) Energie de liaison
  - IV) Entropie de réaction



## A) Réactions totales ou non inversibles

Arrêt de la réaction lorsqu'un des réactifs est épuisé

## B) Réactions inversibles

Arrêt avant la consommation totale des réactifs

I) Définitions fondamentales

II) Enthalpie de réaction

III) Energie de liaison

IV) Entropie de réaction



## C) Thermodynamique des réactions :

Toute réaction est caractérisée 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



## D) Etat d'un système : (= milieu réactionnel)

<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>

Variables d'états, reliées entre elles par des fonctions d'état (extensives ou intensives)

I) Définitions fondamentales

II) Enthalpie de réaction

III) Energie de liaison

IV) Entropie de réaction



## E) Premier principe de la thermodynamique



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

$$\Delta U = W + Q_p$$



I) Définitions fondamentales

II) Enthalpie de réaction

III) Energie de liaison

IV) Entropie de réaction



## F) Enthalpie de réaction à P et T constantes



Echange d'énergie caractérisé par la variation d'enthalpie de réaction :

$$\Delta H_r = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B) = H_{\text{finale}} - H_{\text{initiale}}$$

→ Exothermique, endothermique, (athermique)

I) Définitions fondamentales

II) Enthalpie de réaction

III) Energie de liaison

IV) Entropie de réaction



# G) Entropie de réaction = 2<sup>ème</sup> principe TD

Relation de Boltzmann :

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

- T° cste :  $\Delta S_{\text{syst}}$  :

$$\Delta S_{\text{syst}} = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T}$$

- En fonction de T :

$$\Delta S_{\text{syst}} = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

I) Définitions fondamentales

II) Enthalpie de réaction

III) Energie de liaison

IV) Entropie de réaction



## H) Enthalpie libre $\Delta G$

Détermine si la réaction spontanée est possible !

Transformation spontanée irréversible isobare  
(= P cste), à T constante :

$$\Delta S_{ext} = \frac{\Delta H_{ext}}{T}$$

$$\Delta H_{syst} = Q_p$$

$$\Delta H_{ext} = -\Delta H_{syst} = -Q_p$$

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{syst} > 0$$

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$$

I) Définitions fondamentales

II) Enthalpie de réaction

III) Energie de liaison

IV) Entropie de réaction



## II) Enthalpie de réaction

Enthalpie  $\Delta_r H^\circ T$  en kJ/mol !!

### ► A) Enthalpie standard de réaction

Standardisation : Corps pur à leur état le plus stable ( $P = \text{ATM}$ ,  $T = 298\text{K}$ )



## B) Enthalpie standard de formation

Tout corps composé possède une  $\Delta_f H^\circ$

Corps simples :  $\Delta_f H^\circ = 0$

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_r H^\circ \text{ (réaction de formation depuis éléments simples)}$$

- I) Définitions fondamentales
- II) Enthalpie de réaction
- III) Energie de liaison
- IV) Entropie de réaction



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



- Détermination directe : Mesure de l'élévation de la température

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

- Détermination indirecte : Diagramme de HESS

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_j \cdot \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

- I) Définitions fondamentales
- II) Enthalpie de réaction
- III) Energie de liaison
- IV) Entropie de réaction



- Réaction en phase gazeuse

V constant :  $\Delta U^\circ = Q_V$

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



- Application : Pouvoir calorifique

PCS si l'eau est considérée à l'état liquide

PCI si l'eau est considérée à l'état gazeux

$$PC = \frac{-\Delta_f H}{M} \cdot 1000 \quad \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$



# III) Energie de liaison

- ▶ Définition :  
Variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir d'atomes isolés, pris à l'état gazeux, sous 1 atm (=1 bar)

≠

Enthalpie de formation, qui est définie par rapport aux éléments simples et non gazeux.

Energie de liaison calculée avec le cycle de HESS.



# IV) Entropie de réaction

## → Règles de calcul :

- S standard d'un corps simples  $\neq 0$

- S de changement d'état :

$$\Delta S^{\circ}_{\text{chgt état}} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{chgt état}}}{T_{\text{chgt état}}}$$

- S standards données dans les tables TermoD

- S à une température  $T \neq T_{\text{standard}}$  :

$$\Delta S^{\circ}_T = \int_{T_{\text{Initial}}}^{T_{\text{Final}}} \frac{C_P(T) dT}{T}$$



# Détermination de l'S standard de formation :



## ► Détermination de l'S standard de formation :

À partir de corps simples

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

Au cours d'une réaction

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



# Formules essentielles

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

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$$

$$\Delta U = W + Q_p$$

$$PC = \frac{-\Delta_f H}{M} \cdot 1000 \quad \text{kJ.kg}^{-1}$$

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

$$\Delta S_{syst} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{syst}}{T}$$

$$\Delta S_{syst} = C_p \ln \frac{T_F}{T_I}$$

$$S = k \cdot \ln \Omega$$