



Association de Tutorat en Pharmacie

Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris

Fiche Chimie-Physique

ANNÉE D'ÉTUDES CORRESPONDANTE

DFGSP2

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT CORRESPONDANTE (DFGSP2)

UE4 : Opérations Pharmaceutiques

Remerciements : équipe enseignante à la faculté ; équipe référente à l'ATP Paris :
UE4 : Opérations Pharmaceutiques

Ce document correspond à une correction des examens de la faculté rédigée par les tuteurs de l'ATP Paris.
Cette correction peut contenir des erreurs.

Ce document n'a pour objet de remplacer ni les supports de la faculté, ni la présence en cours magistral et en enseignement dirigé.

Il vous est recommandé d'assister aux cours magistraux et aux enseignements dirigés de la faculté.

Fiche Chimie-Physique

THERMODYNAMIQUE

Les équation bilan :

- Evolue toujours vers un état d'équilibre
- Réactifs → produits
- $V < 0$ pour les réactifs et $V > 0$ pour les produits
- Le sens (1) correspond au sens direct et le sens (-1) ou (2) le sens indirect
- Attention aux coefficients stœchiométriques

Quelques définitions :

- Une variable extensive : variable proportionnelle à la quantité de matière, elles sont additives (masse)
- Une variable intensive : variable indépendante de la quantité de matière (température, pression)
- Une fonction d'état : variation indépendante du chemin suivi
- Un état standard : forme stable d'un composé à la température choisie
(Par ex : $H_2(g)$, $He(g)$, $N_2(g)$, $O_2(g)$, $C(\text{graphite})$)
- Corps simple : corps formé à partir d'un seul élément, dans son état standard, à la température T
(Par ex : $C(\text{gr})$, $O_2(g)$, $Br_2(l)$, $Hg(l)$)
- Un corps pur : corps non mélangé (ex : H_2O seul, H_2O est un corps pur mais complexe (pas pur))
⇒ Un corps pur n'est pas spécialement simple

Le Travail :

- Une compression => Travail positif
- Une détente => Travail négatif

Situation réversible	Situation irréversible
$W = -nRT \ln \frac{P_f}{P_i} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$W = RT \left(1 - \frac{P_f}{P_i}\right) = -P_f(V_f - V_i) = nRT \left(\frac{P_f}{P_i} - 1\right)$
Compression réversible = - détente réversible Processus réversible : $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} = \frac{nRT}{V}$	Compression irréversible ≠ - détente irréversible Processus irréversible : $P_{\text{ext}} = \text{cte} = P_f$

Energie interne :

- $\Delta U = U_B - U_A = W + Q$
- $\Delta U = W + Q = 0$ pour les gaz parfaits !! (Loi de Joule)

Enthalpie :

- **Loi de Hess** : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$
- **Pour les gaz** : $\Delta_r H(T) = \Delta_r U(T) + (\Delta n)RT = \Delta_r U(T) + \sum \nu_{i,\text{gaz}} RT$
 $\Delta H = \Delta U + PV$
- 2 cas possible :
 - $\Delta_r H^\circ > 0$: réaction endothermique (qui absorbe la chaleur)
 - $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique (qui libère de la chaleur)

Entropie :

- $\Delta_r S^\circ(T) = \sum \nu_i S_i^\circ(T)$
- $\Delta_r S^\circ > 0$: réaction qui augmente le désordre
- $\Delta_r S^\circ < 0$: réaction qui crée de l'ordre
- L'entropie augmente lorsque l'on passe d'un solide à un liquide et d'un liquide à un gaz
⇒ un gaz est donc + désordonné qu'un liquide qui est lui-même plus désordonné qu'un solide

Enthalpie libre (Energie de Gibbs) :

- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$
- $\Delta G = G_B - G_A = \Delta H - T\Delta S = (H_B - T S_B) - (H_A - T S_A)$
- $\Delta_r G^\circ > 0$: réaction endergonique, non spontanée mais stable, sens 2
- $\Delta_r G^\circ < 0$: réaction exergonique, spontanée mais instable, sens 1

Mesure de variation de température :

- $\Delta_r H^\circ (T_2) = \Delta_r H^\circ (T_1) + \sum \nu_i C_{P,i}^\circ (T_2 - T_1)$
- $\Delta_r S^\circ (T_2) = \Delta_r S^\circ (T_1) + \sum \nu_i C_{P,i}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1}$
- $\Delta_r G^\circ (T_2) = \Delta_r H^\circ (T_2) - T_2(T_2)\Delta_r S^\circ$
- $\Delta_r C_p^\circ (\text{réaction}) = \sum \nu_i C_{P,i}^\circ = \sum \nu_i C_{P,i}^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_i C_{P,i}^\circ (\text{réactifs})$

Diagramme de phase :

- Une transition de phase : C'est la conversion d'une phase en une autre à une certaine température de transition, sous une pression donnée.
- La particularité du diagramme de l'eau : Une courbe de pente négative se trouve entre la phase solide et la phase liquide
- Les points triple et critique sont à savoir situer sur n'importe quel diagramme

OXYDOREDUCTION

Les informations de base :

- Oxydoréduction : échange d'électrons entre un oxydant et un réducteur
- Nombre d'oxydation : nombre relatif entier en chiffre romain qui indique le degré d'oxydation de l'atome, repose sur les nombres d'électrons qu'il doit perdre ou gagner pour acquérir la configuration externe du gaz rare le plus proche
- Pour savoir si on a affaire à une réaction d'oxydo-réduction : vérifier qu'il y a bien une modification de l'état d'oxydation d'au moins 1 atome de la réaction

Calculer un nombre d'oxydation :

- Pour un atome neutre isolé : $NO = 0$ (exemple pour l'O₂)
- Pour les ions simples : $NO = \text{valeur de leur charge}$ (exemple pour Cu²⁺ $NO = +II$)
- Pour la majorité des cas :
 - NO (1ère colonne du tableau de Mendeleïev) = +I
 - NO (2ème colonne du tableau de Mendeleïev) = +II
 - NO (16ème colonne du tableau de Mendeleïev) = -II
 - NO (17ème colonne du tableau de Mendeleïev) = -I
- NO (oxydant) > NO (réducteur)

Le potentiel d'oxydoréduction :

- Permet de savoir si la réaction est thermodynamiquement possible = Règle du gamma :
→ L'oxydant le plus fort oxyde le réducteur le plus fort et donne l'oxydant et le réducteur les moins forts
Il faut que la différence d'enthalpie libre entre les produits de réactions et les réactifs soit négative, donc que ΔE soit positif : $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot (E_I - E_{II})$
- Relation de Nersnt : pour $aOx_1 + dRed_2 = cRed_1 + bOx_2$ à 25°C
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Red1]^c \times [Ox2]^b}{[Ox1]^a \times [Red2]^d} \text{ ou } \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Red1]^c [Ox2]^b}{[Ox1]^a [Red2]^d}$$
- Relation de Nernst pour un demi-couple
$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{[Ox1]^a}{[Red1]^c} \text{ ou } E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox1]^a}{[Red1]^c}$$

Diagramme potentiel-pH :

- Permet de connaître la stabilité d'une espèce en fonction du pH et de connaître la stabilité/réactivité des espèces électro-actives entre elles
- Le domaine de stabilité de l'oxydant se situe au-dessus de la droite $E(\text{oxydant/réducteur}) = f(\text{pH})$ tandis que le domaine de stabilité du réducteur est en dessous
- Relation indispensable :

$$E\left(\frac{ox}{red}\right) = E\left(\frac{ox}{red}\right)^\circ + \frac{RT \ln 10}{nF} \log \frac{[Ox]_{vi}}{[Red]_{vi}} \text{ de plus } \frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

CINETIQUE

Facteur influencent la vitesse de réaction :

- Une augmentation de température accélère les réactions.
- Une augmentation de la concentration et de la pression partielle des réactifs accélère les réactions.
- Des petites particules réagiront plus rapidement qu'une masse importante = Plus rapide
- La présence de certains corps accélère les réactions (catalyseurs).

Le temps de demi-réaction et quart de réaction

- C'est le temps nécessaire pour consommer la moitié du nombre de moles initial d'un réactif. $t_{1/2} : [A] = \frac{[A]_0}{2}$
- $t_{1/4} : [A] = \frac{3[A]_0}{4}$
- Etc ...

Molécularité :

- Pour une réaction élémentaire : C'est le nombre de molécules de réactifs qui entrent en collision pour former des molécules de produit. C'est le résultat d'une somme de nombres entiers, c'est donc un nombre entier !
- Réaction unimoléculaire : 1 molécule de réactif intervient dans le processus réactionnel
- Réaction bimoléculaire : 2 molécules de réactifs se rencontrent pour former des produits

Les ordres de réactions :

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Vitesse	$v = k[A]_0 = k = -d \frac{[A]}{dt}$ v et k en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	$v = k[A]^1$ v en mol.L ⁻¹ .s ⁻¹ et k en s ⁻¹	$v = k[A]^2$ k en mol ⁻¹ .L.s ⁻¹
Formule	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$ ou $[A] = [A]_0.e^{(-kt)}$	$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$
T _{1/2}	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
Détermination Graphique	Linéaire Pente = -k Temps en fonction de [A]	Exponentielle Pente = -k Temps en fonction de ln[A]	Hyperbolique Pente = k Temps en fonction de 1/[A]

Influence de la température sur la cinétique :

- En général, la vitesse augmente avec la température ! On a la loi d'Arrhénius : $k = A e^{-E_a/RT}$ avec E_a toujours > 0 car c'est l'énergie minimale qui doivent acquérir les réactifs pour réagir.
- $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Informations sur la catalyse

- Elle permet d'augmenter la vitesse
- Un catalyseur réduit le besoin en énergie de la réaction, mais n'en apporte pas !
- Un catalyseur ne modifie pas les conditions thermodynamiques d'une réaction (nature de l'état initial, nature de l'état final, ΔH reste inchangée) mais seulement ses conditions cinétiques
- Un catalyseur n'est pas consommé dans la réaction, il se retrouve donc intégralement à la fin de la réaction
- 3 types de catalyse : homogène, hétérogène et enzymatique

ATTENTION

- Les Unités
- Les Signes
- Les coefficients stœchiométriques

Extra : Loi de Le Chatelier

Lors d'une réaction chimique, il est intéressant de savoir comment va varier la réaction si on change des paramètres.

Voici donc l'influence de ces paramètres au sein de la réaction

Température	Augmente	Déplacement dans le sens qui absorbe de la chaleur ⇒ <u>Sens endothermique</u>
	Diminue	Déplacement dans le sens qui libère de la chaleur ⇒ <u>Sens exothermique</u>
Pression	Augmente	Déplacement dans le sens qui <u>visé à diminuer</u> le nombre de particules gazeuses
	Diminue	Déplacement dans le sens <u>qui visé à augmenter</u> le nombre de particules gazeuses
Quantité de matière	Augmente	Déplacement dans le sens qui visé <u>à diminuer</u> le surplus de constituant
	Diminue	Déplacement dans le sens qui <u>visé à augmenter</u> le surplus de constituant