

LC2. Réactivité d'une famille d'éléments

Niveau : L1 / Debut L2.

Prerequis:

- * Forces de Van der Waals (London)
- * Degrés d'oxydation
- * Electronegativité
- * Notion de base sur réactivité avec O₂
- * Configurations électroniques
- * Oxydoreduction
- * Diagramme E-pH
- * Notion électrophile, nucléophile, nucléofuge
- * Polarizabilité
- * Energie de dissociation d'un lien

Bibliographie

- * Housecroft p 532
- * Chaquin p 67
- * Bolin Nallet 1 p 364

Introduction pédagogie

- * Ce cours se place au niveau L2, vers le début de l'année, ce n'est pas forcément un cours très dur, mais il demande quand même des connaissances dans plusieurs domaines de la chimie, et il permettra aux élèves de les se familiariser avec la réactivité avant de recommencer la chimie organique.
- * Dans ce cours on se focalisera sur les halogènes car ce sont des composés très utilisés en chimie, avec des propriétés très intéressantes.
- * On s'attachera surtout sur les propriétés oxydoreductrices des halogènes, ainsi que sur la réactivité des halogénocarbones en chimie organique pour introduire les cours suivants sur la chimie organique.
- * On a fait le choix de ne pas parler des propriétés acido basiques qui pourront plutôt être abordées dans un cours de chimie des solutions.
- * On ne parlera pas non plus du caractère nucléophile des halogènes, on pourra aborder ce point, ainsi que les composés inter-halogénés et les donneurs d'halogène en étude de document.
- * On ne parlera pas non plus des propriétés de ligand des halogènes, cela sera abordé plus tard dans un cours sur les complexes.
- * Afin de pouvoir développer la réactivité des halogènes on aura besoin que les élèves soient familiers avec beaucoup de notions de chimie.
- * En particulier ce qui touche à l'oxydoreduction, l'électronégativité, car on abordera la réactivité oxydoreductrice, et on travaillera avec des diagrammes de Pourbaix, qu'on supposera connus par les élèves.
- * On fait le choix de ne prendre que celui du chlore, on pourra bien sûr étudier les autres en TD.
- * Ensuite pour étudier la réactivité des halogénocarbones on aura que les élèves maîtrisent les notions de nucléophile, électrophile, nucléofuge, de polarisabilité et d'énergie de liaison.

- * Par étudier le caractère électrophile on regardera les niveaux des orbitales moléculaires, il faudra donc que les élèves soient familiarisés avec ces dernières
- * La difficulté sera de réussir à bien comprendre quel propriété des halogènes donne la réactivité que l'on regarde
 - ↳ on fera bien attention à expliciter tout ce à quoi que faut
 - ↳ et à montrer les erreurs de raisonnement possible.
- * En TD on pourra étudier d'autres familles de composés ou bien étudier de nouvelles propriétés
- * En TP on pourra faire des réactions redox ou de la comparaison de réactivité avec différents halogènes
- * Étude de Doc sur les halogènes comme nucléophiles et les composés interhalogénés

Introduction

- * On a déjà vu en L1 que certaines propriétés évoluent dans la classification périodique
- * On va réinvestir ces connaissances plus certains autre pour étudier la réactivité des halogènes
- * Ce sont des composés très utilisés dans de nombreux domaines de la chimie, apprendre à mieux le connaître ne peut qu'être bénéfique

Objectif : Comprendre l'évolution de la réactivité des halogènes en fonction de leurs propriétés.

I. Les Halogènes dans les conditions normales de T et p.

* La première chose qu'on peut faire c'est de regarder les corps simple des halogènes; ils sont sous forme X_2

* Mais on voit déjà une différence:

- F_2 est gazeux, Cl_2 est gazeux
 - Br_2 est liquide
 - I_2 est solide
- } projo

* Cela est dû aux interactions intermoléculaires: quand on descend dans la colonne les interactions de London augmentent $\Rightarrow$ $\oplus$ grande cohésion

* On a vu la cohésion intermoléculaire, mais qu'en est-il de la cohésion intramoléculaire?

* On peut regarder l'énergie des liaisons X_2

↳ projo

* Les énergies de liaison sont faibles ($\sim 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) par rapport à une liaison $CH \sim 410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* Les halogènes sous cette forme sont très réactifs (surtout F_2)

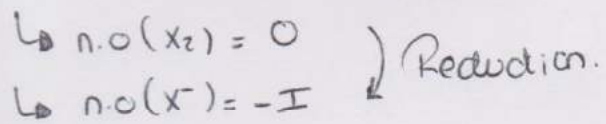
- F_2 est un des composés $\oplus$ réactif: il attaque quasiment tout
- Cl_2 est très réactif et très toxique
- Br_2 et I_2 sont aussi très réactif et très toxique

Transition: On peut se demander pourquoi ces composés sont aussi réactifs

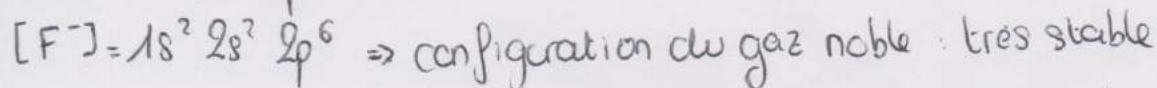
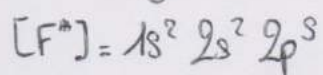
II - Propriétés thermodynamiques

A - Propriétés oxydoreductrices

* En chimie on voit rarement les halogènes sous forme X_2 , mais on les voit plus souvent sous la forme X^- (NaCl, KI)



* Si on regarde les configurations électroniques



* Les halogènes sont réduits très facilement, ce sont de très bons oxydants

$\hookrightarrow$ La réactivité vient de là

* Ce qui nous donne la force d'un oxydant c'est le potentiel standard associé

à son couple $\Rightarrow$ on peut regarder par les couples ici (prop)

$\hookrightarrow$ ils sont tous > 0 , on a bien des oxydants

* On pourra remarquer que F_2 est un bien meilleur oxydant que I_2

* Par exemple on a $Cl_2(g) + 2NaBr(aq) = Br_2(l) + 2NaCl(aq)$

$$K^0 = 3,16 \cdot 10^4 \gg 1.$$

* C'est une des raisons pour lesquels F_2 est très dangereux.

Transition : Ici on a vu les halogènes au degré d'oxydation 0 et -I, mais est-ce qu'ils peuvent être à des degrés d'oxydation positifs?

B. Utilisation des diagramme E-pH

- * Pour connaître la réactivité thermodynamique d'une espèce, le @ simple est de regarder les diagrammes E-pH
- * Par le ~~chlore~~ fluor, il ne peut pas être hypervalent donc on ne peut pas vraiment avoir d'autres degrés que 0 et -I
- * On va regarder le diagramme E-pH du chlore car c'est le @ important par nous, on pourra voir les autres en TD. (projo)
- * Sur ce diagramme on voit qu'on a des espèces avec un d.o positif
 - ↳ n.o (HClO) = +I
- * On peut même avoir des composés avec des d.o plus grands
 - ↳ ClO_3^- ; ClO_4^-
- * Dans ces composés ce qui va nous intéresser ce sont les propriétés d'oxydo-réduction
- * Le dichlore étant un gaz dangereux on va plutôt utiliser HClO ou ClO^- pour faire de l'oxydo-réduction
- * En solution on trouve ClO^- sous forme NaClO : hypochlorite de sodium
 - ↳ c'est tout simplement de l'eau de Javel
- * On va regarder une petite vidéo où on ajoute de l'acide sulfurique à de l'eau de Javel (Video)
 - ↳ le papier devient bleu : sur le papier on a I^- qui en milieu oxydant devient I_2 , et avec de l'empois d'amidon I_2 devient bleu
 - ↳ en oxydant le milieu on a bien formé du Cl_2 gazeux ($\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$)
- ⇒ ne jamais mettre d'acide avec de l'eau de Javel
- ⇒ mécanisme : $\text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- * On se sert d'ailleurs de la réaction inverse pour produire de l'eau de Javel
 - ↳ procédé chlor-soude : $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH} = 2\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
 - ↳ Défavorable : électrolyse

* Pourquoi on regarde tout ces composés ?

↳ il ont des propriétés et des réactivités différentes

↳ différentes applications

* ClO_2^- : explosif : carburant pour fusée

* ClO_3^- : blanchissement du papier

* ClO^- : eau de Javel

⇒ La réactivité des halogènes d'un point de vu oxydoreductrice est très utile en chimie organique

↳ projection oxydation ClO^-

⇒ Certains composés ont aussi des prop oxydoreductrice mais modérées

↳ DNP

Transition : On a vu que les halogènes ont des propriétés très intéressantes

d'un point de vu oxydoreduction, et qu'on peut s'en servir en chimie

organique, mais est ce qu'il ont d'autres propriétés utiles en chimie organique ?

III - Réactivité en chimie Organique

A - Electrophilie des halogénoalcanes

* Comme on l'a vu avant les halogènes sont des bons oxydants, cela signifie qu'il cherche à gagner des électrons

* En chimie organique quand ils sont engagés dans une liaison covalente, ils ont tendance à attirer les électrons

↳ c'est caractérisé par l'électronégativité (projo)

* Si on regarde l'électronégativité pour ces éléments

↳ pour le carbone $\chi = 2,5$

⇒ avec des halogènes le carbone est chargé δ^+ ⇒ électrophile

* Mais comment faut-il choisir le meilleur halogène pour avoir un carbone très électrophile

↳ un raisonnement très simpliste serait de dire que le fluor est le plus électro-négatif et donc qu'il attire plus les électrons et qu'ainsi on a un carbone très δ^+ ⇒ meilleur électrophile

* Mais attention ce raisonnement est faux, en effet une liaison qui est avec un caractère plutôt ionique peut être très forte

↳ projo chaque p 69

* Pour avoir l'électrophilie, on a vu qu'il faut regarder les orbitales des molécules

↳ ici si on regarde les halogénométhanes (projo choco p 68)

↳ celui avec le BV la $\oplus$ basse (le $\oplus$ électrophile) est avec l'iode.

↳ orbital

Transition : On vient de voir que les halogènes permettent de rendre les

halogénoalcanes électrophiles, ~~mais~~, on va pouvoir se servir de ça dans

des réactions de substitution nucléophile. On va donc voir la réactivité

de l'halogène en tant que nucléofuge (projo)

B. Nucleofugacité des halogènes

* La nucleofugacité est la capacité à se séparer facilement de la molécule

* Il faut déjà que l'espèce qui part soit stable

↳ on pourrait encore penser que F serait le meilleur candidat

* Mais la nucleofugacité est une notion cinétique, c'est la capacité à rompre la liaison facilement qui nous intéresse

↳ on regarde les données qu'on a sur la liaison

↳ projo. chaque p 69 / Drouin p 345

* La liaison C-F est très forte et plutôt courte

* La liaison C-I est faible et longue

↳ paramètre intéressant est α , la polarisabilité de la liaison

↳ capacité du nuage électronique à se déformer (cf chaque p 71)

$\Rightarrow \alpha$ grand $\Rightarrow$ bon nucleofuge

* Finalement le meilleur candidat est l'iode

↳ projo. / Bollin - Nallet 1 p 364

* Les halogènes grâce à leurs propriétés électroniques permettent d'avoir une réactivité de nucleofuge, on s'en sert souvent pour augmenter la ~~nucleophilie~~ nucleofugacité des alcools

↳ Les halogènes sont aussi nucleophiles, mais on verra cette utilisation @ tout

ou en TD

Conclusion

- * Dans ce cours on a vu que les halogènes avaient des propriétés oxydoreductrices très intéressantes, mais qu'ils étaient aussi très dangereux
- * On a aussi vu qu'ils donnaient une réactivité intéressante aux halogénoalcanes
 - ↳ électrophilie
- * Les halogènes sont aussi de très bon nucléophile, utilisés souvent en chimie organique pour leur réactivité
- * On pourra voir plus tard leur réactivité en tant que nucléophile, ainsi que certains composés permettant de fournir des halogènes nucléophile
- * Plus tard on pourra voir les propriétés des halogènes comme ligands.