

Agrégation de Sciences Physique – Option Chimie
Ressources pour les leçons de chimie

Joachim GALIANA, avec l'aide de Manon LECONTE

8 juillet 2020

Fiches associées

I	Autour de la classification périodique	5
1	Découpage en groupes de la classification périodique	8
2	Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome	10
II	Liaisons intra et intermoléculaires	11
3	Liasion covalente	14
4	La liaison métal–ligand, ou liaison de coordination	16
5	Interactions de VAN DER WAALS	20
6	Liaisons faibles	25
7	La liaison ionique	32
III	Phases condensées	37
8	Notions de cristallographie	41
9	Modèle des bandes	45
10	Solides métalliques	49
11	Oxydes (métalliques)	53
IV	Principes thermodynamiques appliqués à la chimie	58
12	Chimie des solutions	62
13	Équilibres de complexation	64
14	Utilisation du premier principe de la thermodynamique	69
15	Potentiel chimique	73
16	Application du second principe de la thermodynamique	75
17	Diagrammes binaires	79
18	Diagrammes d'ELLINGHAM	87
19	Optimisation d'une synthèse industrielle	88

V Aspects cinétiques de la réactivité en chimie	89
20 Définitions et fondements	93
21 Étude mécanistique	97
22 Méthodes de détermination des ordres de réaction	105
23 Catalyse	107
24 Catalyse hétérogène	109
25 Théorie de l'état de transition	113
VI Méthodes d'analyse en chimie	119
26 Dosages	122
27 Titrages	123
28 Détermination de la structure d'un composé	125
29 Détermination de grandeurs physiques par des méthodes spectroscopiques	128
VII Méthodes de séparation en chimie	130
30 Chromatographies	133
31 Extraction liquide-liquide	139
32 Précipitation sélective	140
33 Dédoublage de racémique	145
VIII Transferts d'électrons en chimie	147
34 Oxydoréduction et électrochimie	150
35 Aspects thermodynamiques du transfert d'électron	151
36 Cinétique électrochimique	155
37 Corrosion	163
IX Chimie moléculaire	167
38 Modèles de réactivité en chimie organique	171
39 Influence des conditions opératoires	176
40 Sélectivité en synthèse organique	180
41 Stéréosélectivité	183
42 Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique	186
43 Fonction chimique : alcènes et alcynes	192

44 Fonction chimique : les amines	199
45 Réactions radicalaires	201
46 Éléments de stratégie de synthèse de complexes	203
 X Chimie macromoléculaire	 206
47 Généralités sur les matériaux polymères	209
48 Propriétés physiques des matériaux polymères	212
 XI Du laboratoire aux procédés	 214
49 Optimisation d'une synthèse industrielle	218
50 Du minerai au métal	220
51 Métallurgie	223
52 Chimie verte	227
 XII Chimie dans la matière vivante	 229
53 Oxydoréduction dans la matière vivante	233
54 Chimie bio-organique et enzymes	235
55 Chimie bio-inorganique	238
56 Chimie bio-inspirée	242

Thème I

Autour de la classification périodique

Fiches associées

1	Découpage en groupes de la classification périodique	8
1.1	L'atomistique et les blocs de la classification	9
1.1.1	Blocs s et p	9
1.1.2	Blocs d (et f)	9
1.2	Métaux et non métaux ?	9
2	Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome	10
2.1	Construction de la classification périodique	10
2.1.1	La classification périodique de MENDELEIEV	10
2.1.2	Lien avec la configuration électronique	10
2.2	Évolution de quelques propriétés	10
2.2.1	Rayon atomique	10
2.2.2	Énergie d'ionisation et affinité électronique	10
2.2.3	Électronégativité	10

Remarque Des leçons du type : « [Élément] en synthèse organique » ou « Une vie [d'un élément] » peuvent être envisagées ici... elles sont ou seraient traitées dans les THÈMES en lien avec les applications ou les procédés utilisés, et non dans le THÈME I.

Bibliographie et ressources utilisables

- FOSSET, PCSI, disponible sur scholarvox
- ROUCQUÉROL, Les cours de chimie de Paul ARNAUD, Chimie générale, disponible sur scholarvox
- Site de M. VÉROT
- Site Les Éléments Chimiques
- Site de L'Élémentarium

Fiche 1

Découpage en groupes de la classification périodique

Ressources utilisées

- MINGOS, sur Scholarvox : *Fundamentals in inorganic chemistry*; pas sur Scholarvox : *Essential trends in inorganic chemistry*
- FOSSET, PCSI
- Leçon de A. LASBLEIZ
- ptable.com
- agregationchimie.free
- Les éléments chimiques

Éléments imposés envisageables

La position de l'hydrogène, de l'hélium; le bloc f; définition du bloc d, des métaux de transition; semi-métaux/métalloïdes.

Introduction

Pédagogie Leçon à donner à un niveau de L1; après un cours sur l'atomistique, dans lequel auront été introduits les nombres quantiques n , l , m_l et m_s ainsi que les règles de remplissage associés à l'établissement d'une configuration électronique. La distinction entre les électrons de cœur et les électrons de valence sera connue ainsi que la notion de charge effective, et son évolution dans le tableau périodique (croissante de gauche à droite, de haut en bas, forte décroissance au changement de ligne).

L'atomistique aura été introduite d'abord dans le supérieur, mais les élèves auront bien sûr connaissance de la périodicité lue dans la classification périodique, des suites de notions abordées dans le secondaire; ces allers et retours entre la configuration électronique et les propriétés physico-chimiques par le passage systématique de la classification périodique sont une façon de faire comprendre aux élèves l'importance des deux approches, historiquement complémentaires (prévisions d'éléments dans la CPE par étude des propriétés...).

Dans le cours précédent, nous avons vu comment l'atomistique permettait de décrire un atome et les électrons qu'il possède (de cœur ou de valence, notons la différence entre les deux; le chimiste s'intéressant particulièrement aux atomes de valence).

Aujourd'hui, nous allons revenir sur la classification périodique en en proposant un découpage qui s'appuie sur l'atomistique et rende compte des groupements de propriétés et/ou de leur périodicité.

Pédagogie L'inverse est parfaitement faisable : illustrer l'atomistique sur la classification périodique construite à partir des périodicités de propriétés observées aux cours des siècles.

1.1 L'atomistique et les blocs de la classification

Rappel sur ce que sont les électrons de valence : électrons dans la couche la plus élevée et dans les sous-couches non totalement remplies. Propriétés évoluent régulièrement pendant le remplissage d'une sous-couche ; brusquement lors du remplissage d'une autre couche ! C'est ce qui invite les chimistes à proposer un découpage en bloc : chaque bloc du tableau est ainsi associé à une sous-couche en cours de remplissage.

1.1.1 Blocs s et p

Bloc s configuration électronique en ns^1 ou ns^2 : les éléments dont la configuration électronique se traduit comme cela ont le même nombre et les mêmes types d'électrons de valence, les propriétés au sein d'une colonne sont sensiblement les mêmes. Par ailleurs, que ce soit pour la première ou la deuxième colonne, les éléments étudiés ont une facile tendance à perdre un électron pour atteindre la configuration du gaz noble associé (la rappeler).

Ainsi, les éléments des colonnes 1 et 2 (alcalins et alcalino-terreux) forment un bloc, le bloc s, qui est un bloc regroupant des éléments particulièrement réducteurs du fait de leur facilité à céder un électron.

Bloc p situation similaire mais pour la sous-couche p, de 1 à 6 électrons. Raisonement analogue pour la famille des halogènes, avant dernière colonne : tendance à accepter facilement un électron, oxydants (associations blocs s et p : NaCl...).

1.1.2 Blocs d (et f)

Qu'est-ce qui justifie finalement le découpage des blocs d et f, si les propriétés semblent relativement homogène ? Les degrés d'oxydation couverts sont très différents !

Remarque À un autre niveau, on pourrait parler aussi des différences dues aux orbitales f, leur contraction... ?

Si l'on revient sur le bloc p, évolutions ne sont pas si régulières que cela pour certaines propriétés : les températures de fusion et d'ébullition par exemple. C'est le signe qu'un découpage n'est jamais parfait.

1.2 Métaux et non métaux ?

Remarque Pas si évident avec les métalloïdes, que l'on introduit par la suite, voir http://agregationchimie.free.fr/melting_point.php, en particulier la vue 3D.

Amène à une autre vision de la classification périodique.

Projection

Définition d'un métal par ses propriétés (conduction thermique et électrique, propriétés optiques et mécaniques).

Amène à découper la classification périodique en deux groupes : les métaux et les non-métaux. Mais groupe intermédiaire, les métalloïdes, dont les propriétés ne semblent pas s'inscrire distinctement dans l'un ou l'autre des groupes.

Conclusion

Le découpage retenu, en blocs, est loin d'être le seul ! Il en existe d'autres, et comme on a pu le voir les propriétés leur seront plus favorables ; par exemple : un découpage « métal » / « non-métal », que l'on superpose parfois au découpage par blocs.

Fiche 2

Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome

Ressources utilisées

- Utiliser et abuser du site L'élémentarium ou Les éléments chimiques ou le site de M. VÉROT
- FOSSET pour ce qui est du modèle quantique de l'atome...

Remarque Voir fiche de M. LECONTE

Introduction

Pédagogie Placer en L1 ; peu de pré-requis autre que secondaire, en particulier nécessité de connaître la configuration électronique et les nombres quantiques pour décrire les éléments. Ce cours suit un précédent cours sur cette configuration électronique.

2.1 Construction de la classification périodique

2.1.1 La classification périodique de MENDELEIEV

2.1.2 Lien avec la configuration électronique

2.2 Évolution de quelques propriétés

2.2.1 Rayon atomique

2.2.2 Énergie d'ionisation et affinité électronique

2.2.3 Électronégativité

Conclusion

Thème II

Liaisons intra et intermoléculaires

Fiches associées

3	Liasion covalente	14
3.1	Construire les orbitales moléculaires	15
3.1.1	Les règles à appliquer	15
3.1.2	Remplissage et premières interprétations	15
3.2	Cas des diatomiques hétéronucléaire	15
3.2.1	Liaison toujours simple	15
3.2.2	Vers des indices de liaisons élevés ?	15
4	La liaison métal–ligand, ou liaison de coordination	16
4.1	Construction du diagramme orbitalaire de ML_6	17
4.1.1	Fragmentation du complexe MH_6	17
4.1.2	Extension aux ligands σ -donneurs	17
4.1.3	Configuration électronique	18
4.2	Extension aux ligands π -donneurs et accepteurs	18
4.2.1	De MH_6 vers MH_5L	18
4.2.2	Conséquence sur la configuration électronique	18
4.2.3	Le cas de CO	18
4.2.4	Le cas de l'éthylène	19
4.3	Application en synthèse : catalyse	19
5	Interactions de VAN DER WAALS	20
5.1	Interactions entre dipôles	20
5.1.1	Interaction coulombienne et énergie potentielle...	20
5.1.2	Interaction dipôle – dipôle induit	21
5.1.3	Interaction dipôle induit – dipôle induit	23
5.2	Interactions totales	23
5.2.1	Interaction attractive totale et limitations	23
5.2.2	Interaction répulsive, interactions totales	24
6	Liaisons faibles	25
6.1	Interactions de VAN DER WAALS	25
6.1.1	Interactions attractives	25
6.1.2	Interaction totale (nécessaire)	26
6.2	Liaisons hydrogène	27
6.2.1	Mise en évidence de la liaison hydrogène	27
6.2.2	Description et évolution	27
6.3	Notion d'hydrophobicité	29
7	La liaison ionique	32
7.1	La liaison ionique	32
7.1.1	Définition et cadre d'étude	32
7.1.2	Modèle limite et réalité chimique	33
7.2	La liaison ionique dans les solides	33
7.2.1	Cohésion dans les solides ioniques	33
7.2.2	Conséquences et limites	35

Fiche 3

Liason covalente

Ressources utilisées

- Tutorat de L. PONTOGLIO, avec A. C. F.
Le plan proposé par l'étudiant était :

1. Deux modèles
 - (a) Modèle de LEWIS
 - (b) Les orbitales moléculaires
2. Diagramme d'orbitales moléculaires homonucléaire
 - (a) Le dihydrogène H_2
 - (b) Le dioxygène O_2
3. Énergie de liaison (ou polarité des liaisons)

Avec, dans la première partie (qui peut constituer une introduction), une explication des limites du modèle de LEWIS : le paramagnétisme de O_2 n'est pas expliqué !

Remarque Le plan qui suit est en partie celui proposé en correction.

- Voir fiche de M. LECONTE sur la liason covalente.
- FOSSET, p. 487 pour les homonucléaires de la deuxième période
- Penser à voir le ATKINS pour plus de rigueur, ou une autre vision...

Introduction

Pédagogie Niveau L2, avec les orbitales moléculaires.

Insister sur le fait que la liason covalente est un compromis entre l'interaction attractive entre un électron et un noyau et l'interaction répulsive entre deux électrons (ce qui amène à une distance d'équilibre... comme pour toutes les liaisons étudiées!). Cela amène à la vision usuelle de « mise en commun de deux électrons ».

Cette vision est bien prise en compte dans le modèle de LEWIS, connu des élèves ; mais il possède des défauts importants qui sont notamment :

- l'explication du magnétisme de O_2 ;
- la compréhension de la nature des liaisons (σ , π ...) ;
- la rationalisation de certaines réactivités (nucléo- et électrophilie).

3.1 Construire les orbitales moléculaires

3.1.1 Les règles à appliquer

Exemple H_2 très facile, plus compliqué sur un autre homonucléaire, par exemple O_2 .

- recouvrement non nul ;
- (simplification) valence seulement // orbitales proches en énergie

Remarque On pourra faire remarquer que H_2 est soluble analytiquement... voire donner les résultats des calculs en introduction mais montrer qu'on ne peut pas faire de même pour les autres et donc développer là dessus la première partie.

3.1.2 Remplissage et premières interprétations

Exemple Paramagnétisme de O_2 ...

3.2 Cas des diatomiques hétéronucléaire

3.2.1 Liaison toujours simple

Exemple HF .

3.2.2 Vers des indices de liaisons élevés ?

Exemple CO .

Conclusion

Reprise des notions importantes (pourquoi et comment construire les orbitales moléculaires); prise de recul depuis les OA vers l'utilisation des OM (ouverture sur la construction informatique avec orbimol, méthode des fragments et application aux complexes... pour rationaliser les mécanismes, en chimie organique et organométallique).

Fiche 4

La liaison métal–ligand, ou liaison de coordination

Ressources utilisées

- Voir la fiche de M. LECONTE (pour le plan typiquement abordé en L3)
- Cours (en ligne) sur les complexes, M. VÉROT
- FOSSET, PC/PC*, p. 557 (pour rester en PC)
- JEAN, Les orbitales moléculaires dans les complexes (pour traiter en profondeur la théorie du champ de ligand)
- Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes

Éléments imposés possibles

Rétrodonation ; effet néphélauxétique ; métaux de transition ; série spectrochimie ; ligands π -accepteurs ; magnétisme des complexes...

Introduction

Pédagogie Où placer la leçon ? Si l'on ne veut pas parler de théorie du champ cristallin puis de théorie du champ de ligands, on peut placer la leçon au niveau L2 porté par le programme de PC.

En PC, c'est la théorie du champ de ligand qui est abordée, mais sans la nommer ; il peut cependant être utile d'essayer de l'amener aux élèves comme une théorie parmi d'autres...

En PC, le cours s'inscrit naturellement dans une séquence sur l'utilisation des orbitales moléculaires pour décrire différentes entités chimiques ; on aura ainsi déjà traité les diagrammes orbitaux de molécules diatomiques, et il s'agira ici d'introduire la liaison métal–ligand par le biais de la théorie des orbitales moléculaires.

Liaison métal–ligand au niveau L2

Pédagogie La difficulté de cette leçon au niveau L2 est de bien penser à insister sur la liaison M–L que l’on étudie.

En fonction de l’élément imposé et de ce que l’on souhaite traiter dans la leçon (en particulier avec la durée des 30 min), il est peut être judicieux de considérer une partie de la leçon comme déjà traitée. Par exemple, on pourrait considérer reprendre l’étude des complexes après l’établissement du diagramme orbitalaire de MH_6 , que l’on complexifierai au cours de la leçon avec différents types de ligands.

Un complexe est un édifice polyatomique formé par l’association de deux entités chimique ou plus. La restriction usuelle (que l’on fait aujourd’hui) est celle des complexes de coordination. Il s’agit d’un assemblage composé d’un ou plusieurs atomes ou cations centraux entourés d’autres groupes d’atomes, appelés ligands.

Projection

La CPE, les métaux de transition

4.1 Construction du diagramme orbitalaire de ML_6

4.1.1 Fragmentation du complexe MH_6

Transition : l’outil ML_6 est surtout une étape intermédiaire pour l’obtention de complexes plus compliqués, avec des ligands qui ne sont pas simplement des hydrures (espèces par ailleurs assez instables).

Cependant, la description de la liaison métal–ligand est plus compliquée que le simple (mais faible !) recouvrement entre une orbitale s et les orbitales d...

4.1.2 Extension aux ligands σ -donneurs

Cadre de l’étude : les ligands σ -donneurs : ligands et métal interagissent avec un recouvrement axial (donc une interaction σ).

Lors de l’étude d’un ligand σ -donneur, on considère l’orbitale haute occupée de celui-ci, qui est l’orbitale la plus proche des orbitales d du métal.

Exemple NH_3 est un ligand σ -donneur : son orbitale non-liante permet un recouvrement axial avec l’orbital dz_2 du métal. Le montrer avec Orbimol ? Le retrouver par hybridation d’une p et d’une s ?

Pédagogie C’est sur cela qu’il faut insister si le titre de la leçon parle de liaison métal–ligand !

Exemple $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ ou $[Fe(H)_6]^{4-}$

4.1.3 Configuration électronique

Définition du bloc d : ensemble des 5 orbitales principalement développées sur le métal (donc sur les orbitales d du métal). Lorsqu'on regarde la configuration électronique du complexe, on s'intéresse principalement aux orbitales du bloc d de celui-ci.

Remarque Pourquoi ? Les ligands apportent, à première vue, 2 électrons chacun et donc un total de 12 électrons pour un complexe octaédrique. Ainsi, les 6 premières orbitales moléculaires, développées plutôt sur les ligands, sont occupées par ces électrons. Pour étudier un complexe en fonction de son centre métallique, il est donc pratique de ne raisonner que sur les électrons apportés par sa sous-couche d, qui peuplent les orbitales du bloc d !

L'éclatement des orbitales d du métal est caractérisé par Δ_O , le paramètre de champ (cristallin). Si Δ_O est grand (resp. petit), on parle de champ fort (resp faible).

Remarque Il dépend du métal mais aussi du ligand ; on peut analyser plus facilement en L3 avec la théorie plus simple du champ cristallin la dépendance par rapport au métal.

On compare usuellement le paramètre de champ à l'énergie d'appariement, d'est à dire l'énergie à fournir pour que deux électrons soient décrits dans la même orbitale.

Exemple $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, montrer qu'il est en d^5 , remplir alors à champ fort et champ faible. Faire le lien avec bas spin/haut spin.

4.2 Extension aux ligands π -donneurs et accepteurs

Les ligands précédemment considérés n'amenaient qu'une orbitale (haute occupée) permettant un recouvrement σ seulement entre elle-même et les orbitales du métal pour la formation de la liaison de coordination.

Pourtant, une grande variété de ligands existent, comme on l'a vu avec la série spectrochimique, qu'il convient par ailleurs de rationaliser : c'est l'objet de cette partie, en plus de la description de la liaison métal-ligand là où le ligand se complexifie.

4.2.1 De MH_6 vers MH_5L

Dans la suite, le ligand sera toujours considéré au moins comme σ -donneur, c'est à dire qu'il y aura toujours un recouvrement σ permettant l'établissement de la liaison métal-ligand.

Ligands π -donneurs Le ligand possède en plus une orbitale remplie (haute occupée en général, possiblement HO-1) d'énergie proche de celle des OA du métal. L'interaction en résultant est une interaction π .

Ligands π -accepteurs Le ligand possède en plus une orbitale vide (basse vacante) d'énergie proche de celle des OA du métal. L'interaction en résultant est aussi une interaction π , mais l'effet sur la configuration électronique n'est pas le même.

4.2.2 Conséquence sur la configuration électronique

4.2.3 Le cas de CO

Affaiblissement de la liaison $\text{C}=\text{O}$, visible en spectroscopie infrarouge (loi de HOOKE).

Exemple FOSSET :

Rétrodonation... transfert d'électron du métal vers le ligand, renforce la liaison métal-ligand mais affaiblit la liaison CO dans le cas présenté.

4.2.4 Le cas de l'éthylène

Approche de l'éthylène sur le complexe, quelle est la nature de la liaison métal-ligand ? Contrairement à ce qui est vu pour les orbitales frontalières de CO, celles de l'éthylène sont symétriques, il n'y a donc pas d'approche privilégiée de la double liaison C=C sur le centre métallique !

Histoire Sel de ZEISE. Formule à peu près $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)]^-$. Il s'agit du premier composé organométallique rapporté, découvert en 1830 !

On pourra remarquer qu'il y a deux écritures possibles pour l'éthylène sur le centre métallique : avec rupture de liaison ou sans.

Modèle de DEWARE, CHAT, DUNCANSON. Effet sur la réactivité : alors que les alcènes engagent habituellement des additions électrophile (l'alcène étant nucléophile), lorsqu'on le lie à un métal, on peut observer qu'il subit une addition nucléophile (l'alcène est alors électrophile).

Exemple Retour sur le complexe de ZEISE.

Mesures spectroscopiques, toujours en IR : S'explique par le fait qu'on peuple par rétrodonation une orbitale moléculaire π^* de l'éthylène, ce qui affaiblit la liaison C=C !

4.3 Application en synthèse : catalyse

Conclusion

Fiche 5

Interactions de VAN DER WAALS

Ressources utilisées

- ATKINS, chimie physique, *Largement utilisé*
- Les cours de P. ARNAUD, Chimie générale (autrice ROUCQUÉROL)
- CABANE, Liquides – solutions, dispersions, émulsions, gels (scholarvox)

Introduction

Une interaction de VAN DER WAALS est une interaction entre des molécules qui évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les molécules. Dans la suite de cette fiche, nous décrivons certaines de ces interactions, en essayant de leur donner un sens physique et de laisser des pistes sur leurs origines, essentiellement des interactions coulombiennes.

La définition IUPAC est pour *Forces de VAN DER WAALS* : « Les forces attractives ou répulsives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autre que les forces dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques. Cela comprend les interactions dipôle–dipôle, dipôle induit–dipôle et dipôle induit–dipôle induit »

Histoire VAN DER WAALS est un physicien reconnu pour ses travaux en thermodynamique ayant mené à l'équation d'état pour les gaz qui porte son nom. Les forces de VAN DER WAALS porte son nom puisque c'est le premier à les avoir intégrées dans les équations d'états pour les gaz. Il a reçu le prix NOBEL de physique en 1910 pour ces travaux en thermodynamique.

5.1 Interactions entre dipôles

Essentiellement tiré du ATKINS.

5.1.1 Interaction coulombienne et énergie potentielle...

À l'aide de l'interaction coulombienne, on peut écrire que l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r est :

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \text{ où } f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta. \quad (5.1)$$

Remarque Cette expression s'obtient étape par étape (détaillé dans le ATKINS, p.629) avec des élèves :

1. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre une charge ponctuelle et un dipôle ponctuel séparés d'une distance r , alignés sur l'horizontale ;
2. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r , alignés sur l'horizontale ;

3. introduire la dépendance en θ menant à l'équation 5.1.

Remarque La dénomination « dipôle ponctuel » renvoie au fait que la taille du dipôle l est faible devant la distance de laquelle on l'observe, r , tel que $r \gg l$.

Moyennée sur le nombre de molécules, d'orientations inconnues, la valeur de cette énergie potentielle d'interaction devrait être nulle (si les molécules considérées étaient totalement libres dans leur rotation). Or ce n'est pas le cas, puisque physiquement leur rotation n'est pas totalement libre, à cause de la dépendance entre les orientations des molécules. (bof)

Il persiste alors une énergie d'interaction moyenne non nulle qui s'écrit, pour deux molécules en rotation séparée d'une distance r :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T}. \quad (5.2)$$

Cette énergie d'interaction est appelée interaction de KEESOM et est la première interaction de VAN DER WAALS – elle provient donc de l'interaction moyenne entre deux dipôles permanents.

Remarque La différence entre les équations 5.1 et 5.2 tient dans le fait que la première ait été moyennée. Cette moyenne appelle à faire apparaître un facteur de probabilité pour les orientations possibles, facteur faisant intervenir une distribution de BOLTZMANN en

$$\exp -\frac{V}{k_B T} \quad (5.3)$$

qui, une fois l'hypothèse faite que l'interaction est faible devant l'agitation thermique, est développée pour mener à une factorisation du terme en $\frac{1}{r^3}$, ce qui explique le résultat en $\frac{1}{r^6}$.

L'important est ici de noter que l'interaction est **attractive** (signe moins) et bien en $\frac{1}{r^6}$. De plus, la dépendance en la température satisfait l'idée que, à température élevée, l'agitation thermique compense de plus en plus l'orientation mutuelle des molécules en rotation.

Exemple Ordre de grandeur : pour deux dipôles de $\mu = 1 \text{ D}$ (ordre de grandeur pour HCl) séparés de 0.5 nm , à 25°C , on trouve une énergie d'interaction de $-0.07 \text{ kJ mol}^{-1} \ll 3.7 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{3}{2} RT$.

Nous venons de développer l'interaction de KEESOM, qui concerne l'étude de deux dipôles permanents.

Exemple Températures de fusion et de vaporisation pour le butane et l'acétone, de même masse molaire, Les cours de P. ARNAUD, p. 180 (voir scholarvox).

Remarque Les interactions peuvent avoir lieu entre deux molécules identiques ou deux molécules différentes ; c'est ce qui permet alors d'expliquer la solubilité habituelle des composés polaires dans les solvans polaires.

Cependant, nous connaissons la notion de **polarisabilité**, c'est à dire la phénomène d'induction de dipôle au sein d'une espèce par un champ électrique, quantifié par α la polarisabilité de l'espèce considérée. Il est alors légitime de se poser la question de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit par ce premier, sur une seconde espèce.

5.1.2 Interaction dipôle – dipôle induit

Remarque Penser à revoir fiche moment dipolaire et polarisabilité, volume de polarisabilité, dont certaines valeurs sont renseignées table 5.1.

Synoptic table 18.1* Dipole moments (μ) and polarizability volumes (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$
CCl_4	0	10.5
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
HCl	1.08	2.63
HI	0.42	5.45

* More values are given in the Data section.

FIGURE 5.1 – ATKINS, p. 621.

Une molécule possédant un moment dipolaire μ_1 peut en effet induire un moment dipolaire μ'_2 dans une molécule polarisable proche.

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (5.4)$$

On reconnaît ici α'_2 qui correspond au volume de polarisabilité de l'espèce polarisable 2.

Remarque P. ARNAUD est plus précis : on peut tout à fait avoir l'effet opposé, avec 2 qui induit un moment dipolaire induit dans 1, voir p. 180.

On note que cette interaction, toujours attractive et dite interaction de DEBYE, est une interaction de VAN DER WAALS par sa dépendance en $\frac{1}{r^6}$ mais qu'elle ne dépend pas de la température, contrairement à l'interaction de KEESOM.

Remarque Étrange ? Puisqu'en soit on utilise le même développement mais entre un dipôle et un dipôle induit... En fait, non, c'est normal ! On ne raisonne pas tout à fait pareil, comme le résumé aussi l'encadré suivant : l'interaction de KEESOM dépend de la température car il a fallu faire une moyenne à l'aide d'une distribution de BOLTZMANN car toutes les géométries n'ont pas la même énergie. Dans le cas des interactions de DEBYE (et de LONDON, traitée ci-après), toutes les géométries sont de même énergie, il n'y a interaction que lorsque le dipôle induit est généré et rien avant. La probabilité est la même pour toutes les géométries (de même énergie).

Remarque L'origine de la dépendance en $\frac{1}{r^6}$ diffère de celle qui concerne l'interaction de KEESOM. En effet on observe d'abord une dépendance en $\frac{1}{r^3}$ provenant du champ électrique induit par le dipôle permanent puis le second terme en $\frac{1}{r^3}$ de l'interaction entre deux dipôles que nous avons développée avec l'équation 5.1.

Exemple Ordre de grandeur : pour un dipôle permanent comme HCl , $\mu = 1 \text{ D}$ et une molécule polarisable comme le benzène $\alpha' = 10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ on trouve une énergie moyenne d'interaction de -0.8 kJ mol^{-1} pour une séparation de 0.3 nm .

Exemple Par ailleurs, cela explique l'existence d'hydrates de gaz rares, comme $[\text{Ar}, n\text{H}_2\text{O}]$, formé par association entre les molécules polaires, l'eau et un atome du gaz rare polarisé par induction/influence de l'eau.

Cependant, l'expérience montre que des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent... comment l'expliquer ?

Exemple Expérimentalement, cela s'observe par l'existence du benzène à l'état liquide à température ambiante ou encore la condensation d'hydrogène ou d'argon à basse température.

5.1.3 Interaction dipôle induit – dipôle induit

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations (très simplement de mouvements d'électrons) qui donnent à l'une des molécules (pas forcément apolaires!) considérées un moment dipolaire instantané (non permanent) μ_1^* . Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induit un moment dipolaire instantané μ_2^* .

Les changements de l'une des molécules sont suivis par la seconde, elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'interaction de dispersion ou interaction de LONDON.

Une approximation raisonnable de l'énergie potentielle associée à cette interaction est :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (5.5)$$

où l'on reconnaît les volumes de polarisabilité des molécules considérées ainsi que leurs énergies d'ionisation.

Remarque Ici, c'est le volume de polarisabilité qui rentre en jeu car il décrit en partie la *looseness* de l'interaction entre les noyaux et les électrons ; or ce sont les électrons et leur « libre » déplacement qui causent les fluctuations à l'origine de l'interaction de LONDON.

Exemple Ordre de grandeur : pour le méthane CH_4 , avec $\alpha' = 2.6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ et $I \simeq 700 \text{ kJ mol}^{-1}$ (non nécessaire...) on trouve une énergie d'interaction de -2 kJ mol^{-1} pour des molécules séparées de 0.3 nm .

L'interaction de LONDON, aussi attractive, qui n'est pas valable uniquement pour les molécules apolaires, est souvent prédominante sur les deux autres interactions étudiées ici.

5.2 Interactions totales

5.2.1 Interaction attractive totale et limitations

Ainsi, pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir fiche associée) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de VAN DER WAALS précédentes et donc de la forme :

$$V = -\frac{C_6}{r^6}, \text{ où } C_6 \text{ dépend de la nature des molécules en jeu.} \quad (5.6)$$

L'interaction est ainsi *toujours* attractive ! De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de dispersion/de LONDON.

Cependant, il est important de garder à l'esprit les limitations et possibles invalidités de cette expression :

Autres multipôle l'expression se dérive en ne tenant compte que des interactions entre dipôles (interaction sur la plus longue distance) – un développement complet prendrait en compte les quadrupôles et multipôles d'ordre supérieur.

Rotation libre des molécules les molécules sont considérées comme quasiment libres dans leur rotation : ce qui n'est pas le cas en phase solide où l'on se retrouve, pour l'interaction de KEESOM seulement, avec une dépendance en $\frac{1}{r^3}$ du fait de la non-application de la statistique de BOLTZMANN

Interaction entre plus de deux molécules l'expression ne concerne qu'un cas simplifié qui concerne l'approche de deux molécules... un modèle permet cependant d'étendre à trois molécules, avec la méthode de AXILROD-TELLER (*cf.* ATKINS p.636).

Remarque Cette interaction, ajoutant un terme en $\frac{1}{r^3}$ qui peut être attractif ou répulsif, est de l'ordre de 10% dans l'argon liquide.

Nous avons de plus ici considéré seulement les interactions attractives : mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment (répulsion électrostatique des noyaux, indirectement principe de PAULI).

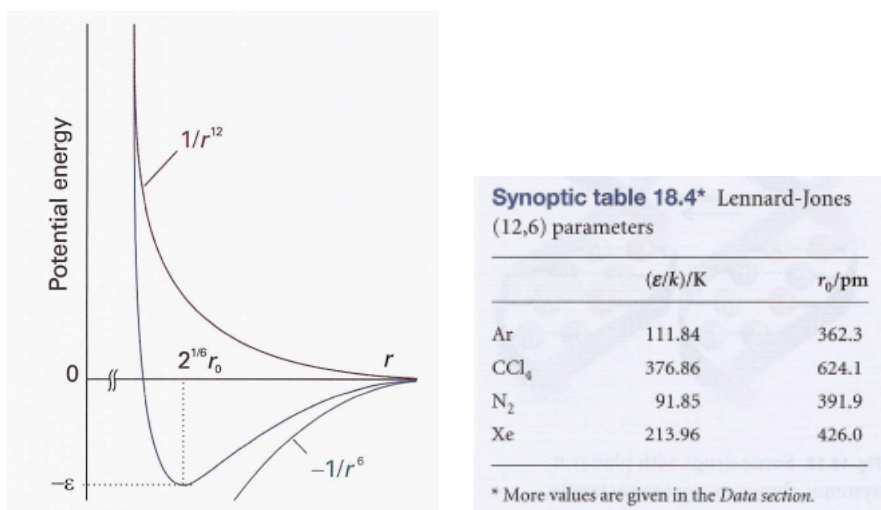


FIGURE 5.2 – Illustration du potentiel de LENNARD-JONES ; quelques paramètres associés

5.2.2 Interaction répulsive, interactions totales

En effet, lorsque les molécules commencent à être suffisamment proche, des interactions répulsives (courtes distances) l'emportent sur les interactions attractives (« longues distances »). Pour décrire ce comportement, on peut utiliser le potentiel de MIE :

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}, \quad (5.7)$$

dont un cas particulier est le potentiel de LENNARD-JONES :

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (5.8)$$

Conclusion

En conclusion, les interactions de VAN DER WAALS décrites sont toujours attractives et leur importance dépend de la nature des composés étudiés. D'une manière générale, l'interaction de LONDON ou de dispersion est prépondérante sur les autres et explique le plus d'observations sur les propriétés physico-chimiques des espèces chimiques (en particulier apolaires).

Les développements sont compliqués à suivre entièrement mais les raisonnements et les origines de chaque terme peuvent être facilement expliqués à des élèves d'un niveau suffisant en physique.

Remarque d'ordre physique : lien entre équation d'état de VAN DER WAALS et ces interactions ?
Lien entre les interactions et les forces ?

Fiche 6

Liaisons faibles

Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie physique
- P. ARNAUD, ROUCQUÉROL
- Cours de V. KRAKOVIACK sur les systèmes colloïdaux, prise de notes
- CABANE, Liquides – solutions, dispersions, émulsions, gels (scholarvox)
- BOTTIN MALLET

Introduction

Pédagogie Où placer cette leçon ? En L1 ou en L3 (liaisons hydrophobes) ?

Les notions reliées aux liaisons hydrogènes sont essentielles pendant tout le cursus, il faut donc les avoir vues dès la première année de licence. En général, les liaisons de VAN DER WAALS sont traitées en même temps, recouvrant un chapitre sur les liaisons de faible énergie entre entités chimiques. Ces notions sur la liaison hydrogène et les interactions de faibles énergies que sont les VAN DER WAALS sont très utiles pour expliquer les évolutions de certaines grandeurs ou certaines quantités.

En particulier, au cours de cette leçon, on pourra insister sur l'étude des températures de fusion et de vaporisation.

Aussi, il pourrait être intéressant de faire travailler les élèves sur la notion de liaisons hydrophobes, qui seraient plutôt utiles en L3.

Lors de ce cours, nous discutons d'interactions entre atomes ou molécules que l'on regroupe sous le terme de *liaisons faibles*. On les sépare conceptuellement des liaisons dues à la mise en commun d'électrons (liaison covalente) ou à des interactions électrostatiques entre ions, qu'on considère plutôt comme des liaisons fortes.

Les liaisons faibles sont des interactions de faible énergie, typiquement entre 1 kJ mol^{-1} et 50 kJ mol^{-1} (alors que les liaisons fortes se trouvent plutôt au delà de 100 kJ mol^{-1} .)

6.1 Interactions de VAN DER WAALS

Voir la fiche dédiée. Titre alternatif : Interactions non spécifiques.

6.1.1 Interactions attractives

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions attractives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique.

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions « longues distances » et de faible énergie entre deux molécules. L'intensité de cette interaction évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les entités considérées.

$$E = -\frac{C}{r^6} \quad (6.1)$$

où C est une constante qui dépend des entités : en particulier de leur moment dipolaire permanent ou de leur polarisabilité.

Elles permettent d'expliquer, séparément (KEESOM, DEBYE et LONDON), de nombreuses propriétés notamment autour des changements d'état des corps étudiés.

En particulier, on pourra comparer l'énergie associée à l'agitation thermique et celle associée à ces interactions de VAN DER WAALS.

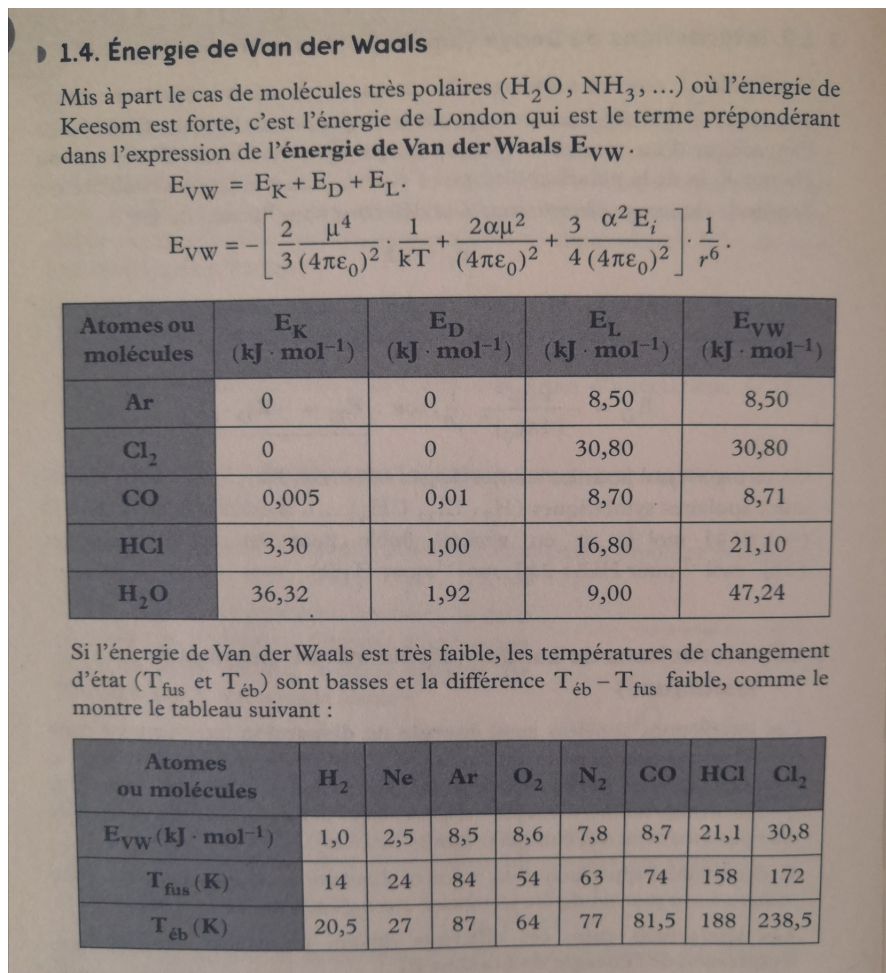


FIGURE 6.1 – Énergies de VAN DER WAALS pour différents corps (purs) et conséquences sur les températures de fusion et d'ébullition, source : BONARDET

Remarque On note alors que l'énergie thermique, de l'ordre de 2.5 kJ mol^{-1} , est du même ordre de grandeur que l'énergie associée aux interactions de VAN DER WAALS pour certaines espèces : les températures de fusion et d'ébullition sont donc basses !

6.1.2 Interaction totale (nécessaire)

Cependant, pour ces entités, il est pertinent de noter qu'elles ne peuvent s'attirer indéfiniment. En effet, notamment par application indirecte du principe de PAULI, elles ne peuvent pas se retrouver au même endroit.

On introduit alors un potentiel dit de MIE, en particulier celui de LENNARD-JONES.

Transition : expérimentalement, certaines températures de changement d'état augmentent grandement dans une série alors qu'elles ne devraient pas, il manque encore quelque chose.

6.2 Liaisons hydrogène

Un titre alternatif : un exemple d'interaction spécifique

6.2.1 Mise en évidence de la liaison hydrogène

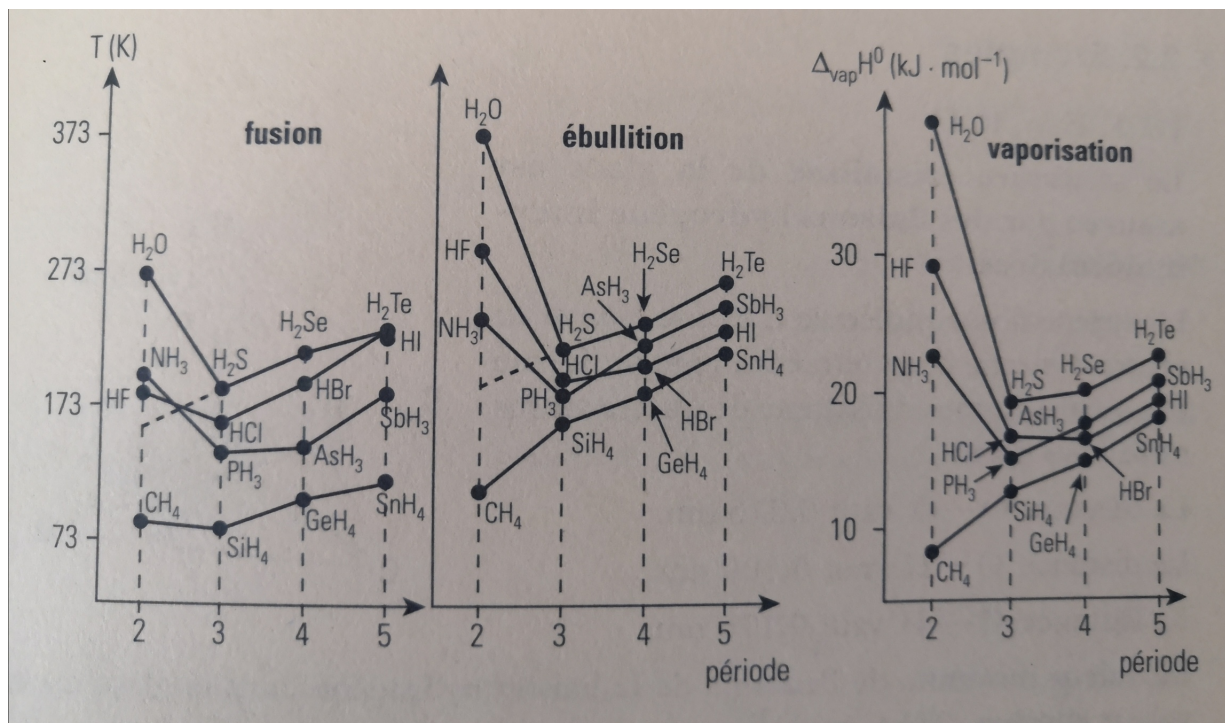


FIGURE 6.2 – Températures de fusion, d'ébullition et enthalpie standard de vaporisation sur les colonnes 14, 15, 16 et 17 de la CPE ; mise en évidence de l'exception des liaisons hydrogènes

6.2.2 Description et évolution

Alors que les interactions de VAN DER WAALS sont « universelles » dans le sens où elles existent pour toutes les entités chimiques, d'autres interactions de faible énergie existent pour certaines constitutions. C'est le cas des liaisons hydrogène.

Une liaison hydrogène est une interaction attractive entre deux espèces mettant en jeu un atome d'hydrogène entre deux atomes A et B fortement électronégatif $A-H \cdots B$.

Pédagogie En L1, on se contente de décrire la liaison hydrogène en parlant d'électro-négativité des atomes en jeu ; en L3, on pourrait, avec des pré-requis de chimie orbitale, revenir sur la liaison hydrogène pour l'interpréter avec la théorie des orbitales moléculaires.

La liaison $A-H$ est polarisée telle que l'hydrogène possède une charge partielle positive ; alors, un atome B possédant un doublet non liant et une charge partielle négative peut interagir avec l'hydrogène.

La liaison est directive dans le sens où la géométrie autour de $A-B \cdots B$ est en général proche de 180°.

Avec les orbitales moléculaires, on trouve deux façons d'aborder le problème. La première (BOTTIN) est de considérer que l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène va affaiblir la liaison σ de la molécule *donneuse* et former une orbitale liante (de moindre stabilisation !) pour la molécule *acceptrice* de la liaison hydrogène.

L'autre façon est de considérer tout le système avec les trois orbitales (ATKINS).

L'énergie associée à une liaison hydrogène est typiquement de 20 kJ mol⁻¹.

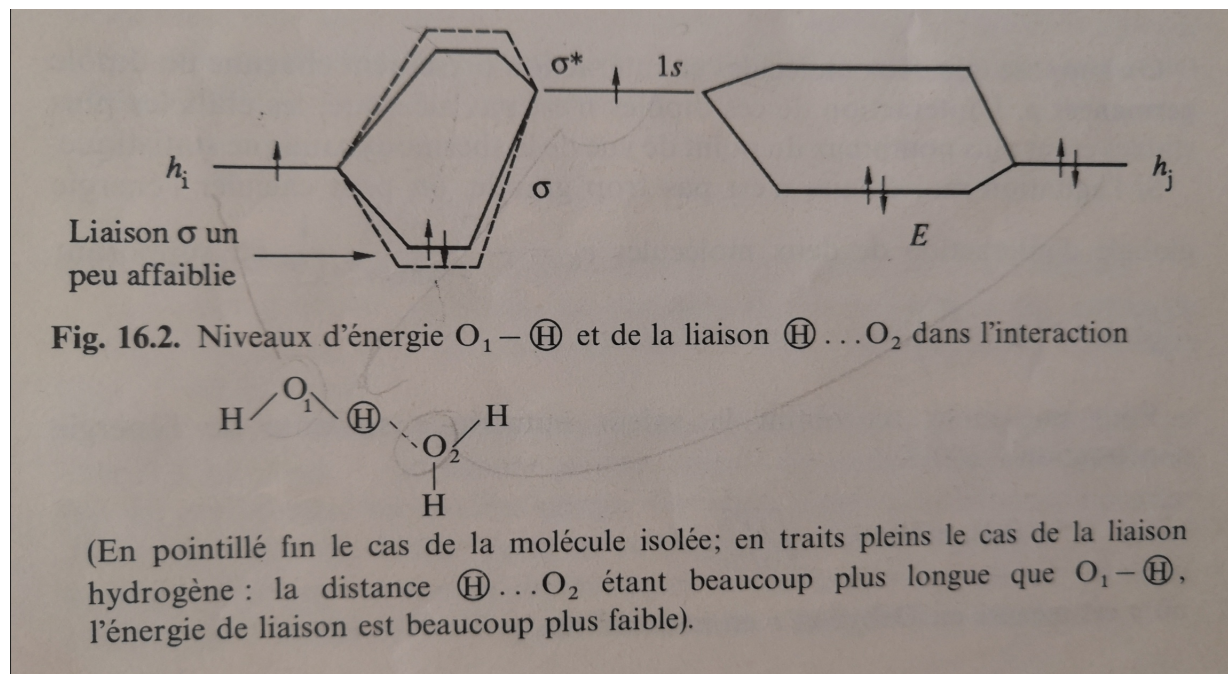


FIGURE 6.3 – Interprétation orbitale

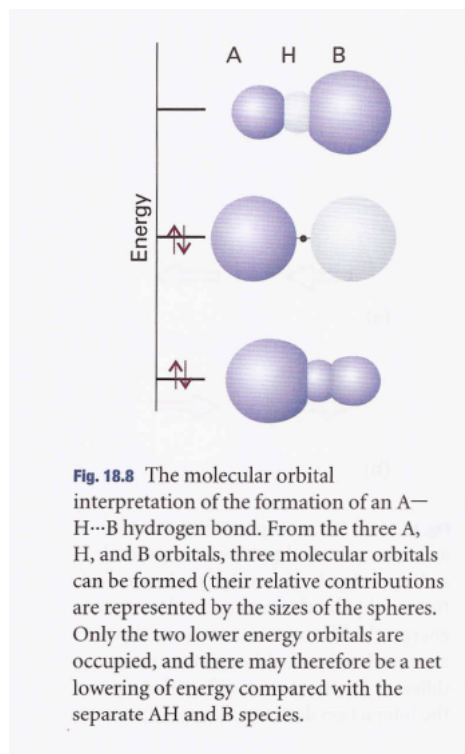


FIGURE 6.4 – Interprétation orbitale

Remarque La liaison hydrogène est souvent comparée à l'énergie thermique ; à 293 K, l'énergie thermique par mol est $RT \simeq 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Exemple Structure cristalline de H_2O , la glace ; oligomères de HF : linéaire $((\text{HF})_3)$ ou hexagonal $((\text{HF})_6)$; acide éthanoïque ; para et orthonitrophénol...

6.3 Notion d'hydrophobicité

Pédagogie Passe plutôt vite la leçon en L3.

Dans cette partie, on aborde une notion qui est l'hydrophobicité ; on pourra parler, au cours de la leçon ou dans les applications, d'interactions hydrophobes. En utilisant ce terme, il est important de se rappeler qu'il ne s'agit pas d'une interaction « intrinsèque » mais d'une interaction effective : il s'agit avant tout, comme nous allons le voir, d'un effet thermodynamique qui tend à ressembler entre elles certaines entités, d'où une attraction effective.

Remarque Il semble y avoir plusieurs visions pour les interactions hydrophobes. Particulièrement, il semble que le ATKINS fasse reposer ses interprétations sur les clathrates, donc des organisations de cage de solvant autour des molécules hydrophobes, alors que V.K. nous a assuré que cette interprétation était erronée, et que des simulations numériques l'avait montré.

Par le ATKINS.

Les molécules apolaires sont très peu solubles, mais le sont donc un peu, dans les solvants polaires.

Si l'on considère le passage d'un soluté apolaire (un hydrocarbure) d'un solvant apolaire (CCl_4 par exemple) à l'eau, l'expérience montre que $\Delta_{\text{passage}} G > 0$. Cependant, il est aussi exothermique ; le passage est donc accompagné d'une forte diminution de l'entropie.

Les entités dont le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire est caractérisé par une augmentation de l'enthalpie libre sont dites hydrophobes.

Remarque On peut quantifier l'hydrophobicité à l'aide de la formule :

$$\pi = \log \left(\frac{S}{S_0} \right), \quad (6.2)$$

où S est le rapport de la solubilité molaire de R-A dans l'octanol par celle dans l'eau ; S_0 de même mais pour H-A.

Si $\pi > 0$ (resp. $\pi < 0$), on a alors un composé hydrophobe (resp. hydrophile). Pour les hydrocarbures, il semble que cette constante d'hydrophobie soit « additive » : pour $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, on trouve 0.5, 1, 1.5...

À l'échelle moléculaire, on peut comprendre ces variations pour les fonctions d'états macroscopiques. En effet, la présence d'une molécule « hydrophobe » dans l'eau pousse l'eau à s'agencer sous la forme d'une cage de solvant autour de la molécule insérée. Cela confère une organisation aux molécules du solvant qu'elles n'avaient pas : l'entropie diminue... Mais alors, les molécules hydrophobes coalescent pour se regrouper entre elles où d'une part elles ont plus d'interactions stabilisantes, et d'autre part la cage de solvant qui les entoure est « moindre » (même si plus grande...). L'entropie est donc maximisée.

L'interaction hydrophobe tend à stabiliser des groupes de molécules hydrophobes en micelles et biopolymères, par l'augmentation de l'entropie reliée à la coalescence de petits groupes en plus grands.

Tiré du cours de V.K. et du CABANE

Définition IUPAC de *hydrophobe* : propriétés de groupes chimiques, de molécules ou d'assemblées de molécules pour lesquels le contact avec l'eau est défavorable. Concerne essentiellement les molécules apolaires.

Pour les petits solutés la solubilité est (expérimentalement observée) étonnamment élevée. Si on retire des molécules d'eau pour former une cavité qui puisse accueillir un soluté tel que O_2 , N_2 , Ar ... il faut en retirer au moins deux : coûte donc 2 à 4 liaisons hydrogènes (donc presque 20 à 40 $k_B T$), le coût serait donc important !

Par ailleurs, on observe une variation suprenante de la solubilité avec la température : la solubilité augmente quand la température diminue ! (tant qu'on reste en dessous de 40 °C).

L'explication microscopique expliquant ce phénomène et la solubilité observée est la formation spontanée de cavités au gré des fluctuations 3D des liaisons hydrogène, sans perte de connectivité (donc sans rupture !). Le soluté peut occuper les cavités de taille adaptée avec un bilan énergétique sensiblement neutre ; en revanche le bilan entropique est défavorable : perte du volume de la cavité occupée comme volume accessible aux molécules d'eau (coût entropique transactionnel). Ce dernier argument, sur le volume accessible, indique donc que l'effet est proportionnel au volume de la cavité !

Pour les grands solutés il existe aussi des variations anormales de la solubilité avec la température. Cette fois, les cavités de grande taille imposent qu'il y ait des pertes de liaisons hydrogène. Il s'agit donc d'une transformation énergétiquement défavorable, mais on gagne de l'entropie orientationnelle pour les molécules non associées. Les deux effets se compensent alors...

Le coût de création d'une cavité de grande taille mais toujours microscopique est environ égal au coût d'une interface eau-huile : l'interaction dépend donc cette fois de la surface de la cavité (pas la tension de surface de l'interface eau-huile).

Remarque Les conséquences des effets hydrophobes peuvent donc être :

- séparation de phase ;
- repliement ;
- adsorption sur un solide ou une surface libre ;
- association si la séparation est frustrée.

Conclusion

Nous voyons au cours de cette leçon que certaines propriétés, en particulier en phase condensée, ne s'expliquent pas seulement par les liaisons covalentes (ou interactions électrostatiques dans le cas des ions).

Nous avons ainsi vu dans un premier temps les interactions de faibles énergies décrites universellement entre les dipôles ou entre les entités neutres : les interactions de VAN DER WAALS. Ces interactions, dont on retient qu'elles sont attractives et en $\frac{1}{r^6}$, s'opposent naturellement à une interaction répulsive en $\frac{1}{r^{12}}$, que l'on modélise et paramétrise en général par le potentiel de LENNARD-JONES.

Ensuite, nous avons vu une interaction plus particulière : la liaison hydrogène, qui permet d'expliquer de même certaines exceptions dans les propriétés de température de fusion et d'ébullition. Enfin, nous avons vu comment leur existence pouvait expliquer à nouveau un autre type d'interaction : les interactions hydrophobes, qui par ailleurs permettent d'expliquer certaines propriétés de solubilité.

Remarque Un article à retrouver et lire : *Quantifying Intermolecular Interactions : Guidelines for the Molecular Recognition Toolbox*, C. A. HUNTER, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5310 – 5324.

Retour et remarques sur l'hydrophobicité

D'abord, il est important de noter que ces notions sont « discutées » et « disputées ». Il peut être dangereux de s'écarter de l'interprétation classique par les clathrate si c'est ce qui est attendu du candidat ; si on s'en écarte, il faut être bien armé... d'où ce qui suit.

Exemple Sur la théorie moderne de l'hydrophobicité, voir les articles :

- CHANDLER, *Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly*, Nature, 2005 ;
- PRATT, *Molecular theory of hydrophobic effects*, ARPC, 2002 (voir paragraphe « Clathrate is in the Eye of the Beholder »).

Deux interprétations existent donc :

L'effet clathrate l'eau autour du soluté hydrophobe adopte une structure quasi-cristalline, d'où un fort coût entropique configurationnel à la mise en solution.

L'effet cavité l'occupation par un soluté d'une cavité qui se forme spontanément dans l'eau liquide entraîne une réduction du volume accessible aux molécules d'eau, d'où un fort coût entropique translationnel à la mise en solution.

Les résultats expérimentaux (EXAFS) montrent la difficulté de l'interprétation. La distribution de l'eau autour d'un atome de Kr dans un clathrate cristallin et en solution liquide est étudiée dans l'article *Hydrophobic hydration and the Formation of a Clathrate Hydrate*, par BOWRON en 1998. La distribution montre bien qu'il y a une couche de solvation définie mais qu'elle est beaucoup plus diffuse dans le liquide ; pour CHANDLER et PRATT, cette couche est trop diffuse pour que la différence d'entropie par rapport à l'eau pure explique l'effet hydrophobe.

Pour les grands solutés, c'est encore pire, car l'effet clathrate est invoqué pour expliquer la solubilité hydrophobe sans rombre de liaisons hydrogène, ce qui n'est pas possible pour ces solutés. Il y a alors plus de coût à prendre en compte, donc le coût enthalpique associé aux ruptures et le coût entropique orientationnelle...

Remarque suite au passage en leçon avec L. BONNEVIOT

Les liaisons de VAN DER WAALS constituent encore une interaction classique : elles s'interprètent par de l'électrostatique en mécanique classique. Il s'agit bien sûr d'un compromis entre attraction et répulsion, et des étudiant-es de L3/M1 pourraient être amenées à retrouver les résultats d'attraction par des calculs d'électrostatique.

En revanche, la liaison hydrogène est totalement différente ! Dans la leçon proposée, niveau L1, elle est seulement décrite, et on insiste sur le fait qu'elle soit directionnelle. Cette directionnalité est liée à une interprétation orbitale ! Il faut expliquer ou au moins transmettre aux élèves le fait que ce n'est plus la mécanique classique qui explique la liaison hydrogène, mais la mécanique quantique, et qu'on va en apprendre bien plus dans la suite du cursus sur les outils pour décrire ce type de liaisons.

Remarque Sur la liaison $A-H \cdots B$, on peut expliquer aux élèves que la liaison $B-H$ est une liaison « covalent » en cours de formation, qui essaye de se former : c'est pour cela que les deux liaisons sont plus faibles que le seraient des liaisons covalentes.

Fiche 7

La liaison ionique

Ressources utilisées

- BONARDET, l'indispensable en liaison chimique
- BOTTIN, MALLET, tome 2
- Fiche de M. LECONTE sur la liaison ionique
- Voir HOUSECROFT, p. 171, pour une approche de l'énergie réticulaire
- FLEMING pour la définition du degré d'ionicité

Introduction

Pédagogie Leçon placée en niveau L3 car elle nécessite d'avoir un certain recul sur les notions vues en L1 de solides ioniques et les notions de L2 sur les complexes (de métaux de transition).

Les pré-requis sont les suivants :

- Liaison dans les solides métalliques
- Propriétés des solides (métallique, ionique)
- Complexes de métaux de transition
- Électromagnétisme

Au cours de votre cursus, vous avez rencontré différents types de liaison. La première liaison à laquelle le chimiste pense est la liaison covalente : elle semble régir la cohésion des molécules et la cohésion de certains solides, notamment les solides métalliques. Cependant, vous savez déjà que la liaison covalente n'est initialement définie qu'entre deux atomes identiques, donc avec une différence d'électrogonativité nulle. Pourtant, ce n'est pas le cas le plus fréquent, et la différence d'électrogonativité entre deux atomes amène à prendre en compte les interactions électrostatiques qui peuvent exister entre les atomes, voire ions...

Aujourd'hui, nous allons revenir sur le caractère ionique d'une liaison en chimie du solide (solides ioniques). Il s'agit d'abord de décrire la limite opposée à la liaison covalente : la liaison ionique comme interaction entre deux ions.

7.1 La liaison ionique

7.1.1 Définition et cadre d'étude

Une liaison ionique (IUPAC) est une liaison entre atomes possédant une grande différence d'électrogonativité. Au sens strict, il s'agit de l'interaction électrostatique entre un cation et un anion.

Exemple *tiré du BONARDET*, si l'on plonge un petit morceau de sodium enflammé dans du chlore gazeux, il y a formation de fumée blanche constituée de très fines particules de chlorure de sodium.

L'électrogonativité du sodium est de 0.9, contre 3.1 pour le chlore ; la différence d'électrogonativité est donc de 2.2, elle est forte. Dans ce cas, comme pour d'autres, le sodium perd donc facilement l'électron de sa couche 3s, pour donner un cation Na^+ (donc à sous-couche 3s vide) et le chlore capte facilement un électron pour former l'anion Cl^- pour lequel la sous-couche 3p est entièrement remplie. La couche externe des ions est alors analogue à celle des gaz rares et possède une densité électronique à symétrie sphérique.

Remarque Typiquement, on parlera de liaison ionique dans les solides lorsque la différence d'électrogonativité sera supérieure à 1.5/1.7.

Par ailleurs, les ions possédant une densité électronique sphérique, la liaison est adirectionnelle, contrairement à une liaison covalente (liaison par recouvrement).

7.1.2 Modèle limite et réalité chimique

En réalité, une liaison est rarement totalement ionique, le modèle présenté précédemment est un cas limite, mais qui décrit correctement la liaison dans de nombreux cas, en particulier quand la différence d'électrogonativité est forte.

Dans le domaine de la chimie du solide, il est alors intéressant de quantifier le caractère ionique et le caractère covalent de la liaison en jeu dans l'étude. Cela se fait à l'aide du degré d'ionité :

$$\%_i = 1 - \exp\left(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right). \quad (7.1)$$

Remarque La quantification du caractère ionique est un enjeu dans plusieurs domaines de la chimie ; on pourra par exemple s'y intéresser aussi dans le cadre de l'étude des complexes de métaux de transition.

En effet, lorsqu'on étudie l'approche des ligands et du cation métallique, la liaison, décrite dans la théorie du champ de ligands par les orbitales moléculaires, n'est ni purement covalente ni purement ionique.

On la décrit ainsi par le coefficient néphélauxétique β :

$$\beta = \frac{B}{B_0}, \quad (7.2)$$

où B et B_0 sont les paramètres de RACAH associés à la répulsion électronique considérée respectivement pour le complexe étudié et pour l'ion libre.

On va revenir sur l'étude de la liaison ionique dans les solides pour expliquer la cohésion de solides ioniques et certaines de leurs propriétés. Par ailleurs, on travaillera à décrire quelle réalité chimique colle aux écarts observables par rapport à ce modèle ionique.

7.2 La liaison ionique dans les solides

Remarque Vérifier les calculs et la méthode à présenter en regardant ces ressources en ligne.

L'objectif de cette partie est de comprendre comment caractériser l'énergie associée à la liaison ionique dans le cas particulier des solides cristallisés dans le modèle ionique.

7.2.1 Cohésion dans les solides ioniques

On considère un cristal ionique comme un ensemble d'ions sphériques de charge uniformément répartie (sans direction privilégiée, donc). Pour comprendre la cohésion d'un solide métallique, il faut calculer l'interaction électrostatique sur l'ensemble du cristal.

Cela commence par l'écriture de l'interaction électrostatique d'un ensemble de charges ponctuelles :

$$W_E = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i, \quad (7.3)$$

où V_i est le potentiel électrique créé par toutes les autres charges au point où est placée la charge q_i . Cette relation peut alors être développée en choisissant un ion en particulier et en écrivant le potentiel appliqué par tous les autres ; pour une mole d'un cristal A^+B^- , on trouve N fois les cations et les anions, et la grande valeur de N amène à écrire :

$$W_E = \frac{1}{2} 2Nq_1 \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{1j}}. \quad (7.4)$$

L'étape suivante consiste donc, en choisissant un ion (par exemple, le sodium) dans une structure connue (le sel gemme NaCl, cfc), à dénombrer les différents ions j alentours et la distance avec l'ion choisi au centre, i...

Exemple L'ion Na^+ possède 6 voisins Cl^- à une distance r , puis 12 ions Na^+ à une distance $r\sqrt{2}$, puis 8 ions Cl^- à une distance $r\sqrt{3}$... et ainsi de suite !

On écrit alors, dans le cas illustratif :

$$W_E = -\frac{2Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots + \dots \right] \quad (7.5)$$

ainsi de suite... qui amène à une série qui converge vers une constante qu'on appelle constante de MADELUNG telle que :

$$W_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} M \frac{1}{r}. \quad (7.6)$$

Exemple Dans le cas de NaCl, la constante de MADELUNG a pour valeur approchée 1.747, qui ne dépend d'ailleurs que de la structure du sel gemme, en cfc.

Remarque On peut aisément généraliser ce résultat pour des sels de stœchiométrie différente :

$$W_E = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} M \frac{1}{r} = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{v}{2} z_+ z_- A \frac{1}{r}, \quad (7.7)$$

où v est nombre total de moles d'ions par mole de cristal, $z_{\pm}$ la charge des ions considérés et A la constante de MADELUNG réduite, quasiment systématiquement autour de 1.7.

Remarquons que l'énergie d'interaction électrostatique est ici totalement attractive ; cela ne suffit donc pas à comprendre la cohésion du cristal, car avec une interaction seulement attractive ne permet pas d'établir l'existence de la liaison ionique et d'une distance d'équilibre associée !

Pour cette raison, il est besoin de rajouter un terme énergétique pour arriver à l'énergie totale, qui remplisse les conditions suivantes :

- c'est une action à courte distance ;
- qui varie fortement avec celle-ci ;
- qu'on peut étudier à partir du coefficient de compressibilité isotherme du cristal (compresser un cristal revient à travailler contre l'énergie de répulsion qu'on considère ici).

Remarque Cette répulsion est censée, d'après le BOTTIN, traduire la non interpénétrabilité des orbitales atomiques.

L'une des approches est celle de BORN-MAYER :

$$W_R = \frac{B}{r^n}, \quad (7.8)$$

où n varie entre 9 et 10.

L'énergie totale vaut alors :

$$W = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N} M \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}. \quad (7.9)$$

Cristal	r_0 en nm	W_0 en kJ mol^{-1}
CaF ₂	0.235	-2757
ZnS	0.258	-3350
Al ₂ O ₃	0.190	-17000

Cristal	Fusion (en °C)
NaF	988
NaCl	801
NaBr	740
NaI	660

Il est alors possible de minimiser cette formule par rapport à r pour trouver la distance d'équilibre et en particulier ensuite l'énergie associée, qui correspond donc à l'énergie cristalline pour le solide ionique :

$$W_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \mathcal{N} \frac{vA}{2} \frac{z_+ z_- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \simeq -\mathcal{K} v \frac{z_+ z_-}{r_0}, \quad (7.10)$$

appelée relation de KAPUSTINSKII, où $\mathcal{K} \simeq 108 \text{ kJ nm mol}^{-1}$

Exemple Dans le cas de NaCl, $r_0 = 0.282 \text{ nm}$.

Avec la formule de KAPUSTINSKII, $v = 2$, $z_+ z_- = 1$, on trouve $W_0 = -766 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Vue la force de la liaison, elle serait à classer dans les liaisons fortes, aux côtés des liaisons covalentes.

Remarque Il s'agit d'un raisonnement analogue à celui mené dans l'étude des interactions assurées par les force de VAN DER WAALS : celles ci n'étaient qu'attractives, pour expliquer la cohésion de la matière, il est besoin de considérer un terme qui correspond à une répulsion ! Cependant, dans le cas de VAN DER WAALS, il s'agit d'interactions de bien plus faible énergie...

Exemple D'autres valeurs :

Enfin, on peut déterminer l'énergie réticulaire, notamment à l'aide du cycle de BORN-HABER, voir fiche de M. LECONTE.

7.2.2 Conséquences et limites

En conséquence, on comprend certaines propriétés des solides ioniques comme leur importante température de fusion ou leur dureté.

On peut comparer les valeurs suivantes : On peut noter que pour ces solides, la différence d'électronégativité baisse, la cohésion par l'interaction électrostatique est donc de moins en moins importante et la taille de l'anion entre en jeu.

Remarque Par ailleurs, l'anion est de moins en moins électronégatif et de plus en plus polarisable, donc le modèle ionique s'applique de moins en moins pour plusieurs raisons : la différence d'électronégativité chute et la polarisabilité de l'anion n'est plus négligeable, donc le modèle des sphères ioniques dures plus valable.

Une autre série pour illustrer cette fois la dureté (sur l'échelle de MOHS) :

ou encore illustrer, toujours sur la dureté, l'importance de maximiser le produit des charges, à r_0 environ constant

Remise en cause des hypothèses, même pour les halogénures métalliques, de certaines hypothèses dont celle des charges à symétrie sphérique, sphère dure et sans interaction privilégiées...

Cristal	Dureté
MgO	6.5
CaO	4.5
BaO	3.2

Conséquences : caractère covalent plus ou moins marqué, qui renforce l'individualité de petits groupements d'atomes au détriment de l'énergie de l'ensemble. L'édifice macroscopique est moins solide, se rapproche des cristaux moléculaires...

puis conséquences structurales : organisation avec orientation privilégiée et donc sous forme de feuillets...

Exemple Cas de CdCl_2 ..

Conclusion

Retour sur la liaison ionique : la nécessaire forte différence d'électroaffinité puis la force de la liaison, à l'origine de propriétés des solides ioniques que l'on connaît.

Ouverture sur les écarts au modèle ionique, avec le retour sur le pourcentage d'ionité, vers l'ionocovalence pour expliquer certains comportements physico-chimiques ou structurales... Possibilité de comparaison avec le solide covalent et de comparer rayons ionique et covalent.

Exemple Fait dans le BOTTIN MALLET avec la série AgX , pour la température de fusion, la solubilité dans l'eau et la couleur !

Thème III

Phases condensées

Fiches associées

8	Notions de cristallographie	41
8.1	Généralités	41
8.1.1	Vocabulaire	41
8.1.2	Les structures de base	42
8.1.3	Les sites intersticiels	43
8.2	Diffraction des rayons X	43
8.2.1	Plans réticulaires	43
8.2.2	Rayons X et production	43
8.2.3	Loi de BRAGG et facteur de structure	44
9	Modèle des bandes	45
9.1	Des orbitales moléculaires vers la théorie des bandes	46
9.1.1	Recouvrement des orbitales	46
9.1.2	Les bandes et le remplissage électronique	46
9.2	Conducteurs et isolants	47
9.2.1	Utilisation des bandes pour catégoriser	47
9.2.2	Semi-conducteurs et dopage	47
10	Solides métalliques	49
10.1	Propriétés des solides métalliques	50
10.1.1	Propriétés mécaniques	50
10.1.2	Propriétés optiques	50
10.1.3	Propriétés de conductivité	50
10.1.4	Propriétés chimique	50
10.2	La liaison métallique	50
10.2.1	Rayon métallique	50
10.2.2	Structure électronique des métaux	51
10.3	Les alliages	51
10.3.1	Description	52
10.3.2	Modification des propriétés	52
10.3.3	Vers plus de complexité	52
11	Oxydes (métalliques)	53
11.1	Oxydes métalliques	55
11.1.1	Liaison dans les oxydes	55
11.1.2	Exemples de structures	55
11.2	Structures particulières	56
11.3	Propriétés physiques	56
11.3.1	Conduction électrique	56
11.3.2	Propriétés magnétique	56
11.4	Propriétés chimiques	57
11.5	Défauts et conséquences	57

Quelques notions abordées ou abordables

Dans le cours de T. LE BAHERS, « Chimie du solide », les notions abordées sont les suivantes :

1. Symétrie cristalline
 - (a) Vocabulaire
 - (b) Les structures de base
 - (c) Les sites intersticiels
 - (d) Indices de MILLER et plans réticulaires
2. Diffraction de rayons X
 - (a) Espace réciproque
 - (b) Diffraction (rayons X, par un électron, un atome, puis un cristal)
3. Structure électronique des solides
 - (a) Modèle du gaz d'électrons libres (gaz 1D, 3D, densité d'état)
 - (b) La loi d'OHM
 - (c) Théorie des bandes (BLOCH, modèle des liaisons fortes, PZB, structure de bandes)
 - (d) Propriétés des solides (masse effective, métaux et isolants, conductivité métaux, optique)
 - (e) Quelques mots sur la physique des semi-conducteurs
4. Les défauts
 - (a) Défauts ponctuels (stabilité thermodynamique, notation KRÖGER-VINK, défauts et action de masse)
 - (b) Défauts 1D : dislocations
 - (c) Défauts 2D : ondes de dislocation
 - (d) Solutions solides

Aussi, voici quelques ressources sur :

- Les cristaux liquides : voir les Techniques de l'Ingénieur.
- Les verres : voir les Techniques de l'Ingénieur.

Fiche 8

Notions de cristallographie

Ressources utilisées

- Cours de T. LE BAHERS, prise de notes
- FOSSET, PCSI
- L'indispensable en État solide, BONNARDET

Introduction

Pédagogie Dans toute cette fiche, les notions de cours permettant la description simple d'un cristal sont en général de niveau L1 là où d'autres notions (diffraction de rayons X, indices de MILLER, espace réciproque...) sont plutôt attendues en L3 voire Master.
Le cours est repris ici dans l'ordre de celui donné par T. LB. L'introduction et les aspects historiques sont tirés du FOSSET.

À l'état de phase condensée (liquide ou solide), la matière n'occupe pas tout le volume disponible. Pour différencier encore état liquide et solide, on considère la (non-)forme propre de la matière. En effet, à l'état liquide, la matière ne possède pas de forme propre, alors qu'à l'état solide, si. Dans les solides, on distingue alors les solides amorphes (non ordonnés...) et les solides cristallins/cristallisés (ordre important).

Histoire L'étude des cristaux d'eau : les flocons, par KEPLER en 1700, mène à considérer un arrangement régulier de « sphères ». La cristallographie commence véritablement à se constituer avec les travaux de BRAVAIS et son approche mathématique. L'essor de ce domaine doit attendre particulièrement les méthodes d'investigation et donc le XXème siècle avec la diffraction des rayons X.

8.1 Généralités

8.1.1 Vocabulaire

Cristal Il s'agit d'un motif (physique) répété périodiquement.

Motif Il s'agit de la réalité physique qui est répétée périodiquement (atome, molécule).

Réseau Le réseau est l'ensemble (mathématique) des points tels que :

$$\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c} \text{ où } n, m \text{ et } p \text{ sont des entiers relatifs.} \quad (8.1)$$

Maille élémentaire On définit la maille élémentaire comme étant le jeu de vecteurs construisant le volume (ou la surface en 2D) le plus petit permettant de construire le réseau (elle ne contient qu'un nœud).

Maille multiple On parle de maille multiple lorsqu'une maille contient plusieurs nœuds du réseau.

Remarque L'intérêt de telles maille est en générale leur simplicité géométrique. Des exemples sont donnés p. 649 du FOSSET.

Structure cristalline Il s'agit de l'association d'un motif et d'un réseau.

Exemple Fig. 11.8 du FOSSET.

Exemple Penser par exemple aux solides moléculaires : le motif est la molécule (glucose) et le réseau seulement des points.

Voir http://www.epn-campus.eu/fileadmin/workshops_events/Symposium_Bragg2013/doc/IMBERTY_Arne_Conf28no p. 15.

Enfin, l'association des différents éléments de symétrie* mène à l'établissement de sept systèmes cristallins fondamentaux (cubique, hexagonal, quadratique, orthorhombique, rhomboédrique, monoclinique et triclinique), pour lesquels les réseaux possibles (Primitif, In, Faces centrées, deux faces Centrée). Cela amène alors à l'ensemble réseaux de BRAVAIS.

Remarque Voir `systemes_cristallins_bonnardet`.

8.1.2 Les structures de base

Cubique face centrée

Exemple Quelques solides métalliques : Al, Cu, Ni, Ir, Pt...

Hexagonal compact

Exemple D'autres solides métalliques : Be, Mg, T, Re, Ru...

Structure NaCl ou structure du sel gemme.

Remarque En général, pour les solides ioniques, commencer par les anions. (exception pour le fluorite).

Les ions chlorure occupent les nœuds d'un réseau cfc ; les ions sodium occupent les sites octaédriques du réseau.

Remarque On peut aussi décrire le cristal comme l'association de deux sous-réseaux cfc.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 693.

Structure CsCl un sel d'halogène qui ne cristallise pas en sel gemme. Les ions chlorure occupent les nœuds d'un réseau cubique, les ions césium les centres.

Remarque On peut aussi décrire le cristal comme l'association de deux sous-réseaux cubique simple.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 692.

Structure ZnS ou structure de la blende. Les anions sulfures occupent les nœuds d'un réseau cfc, là où les ions zinc II occupent la moitié des sites tétraédriques.

Exemple Traité dans le FOSSET, p. 694.

Remarque Ressemblance avec le diamant : si même atome.

Péroskite et spinelles Voir cours Oxydes (métalliques).

Rutile, TiO_2 Voir cours Oxydes (métalliques).

8.1.3 Les sites intersticiels

Démonstrations à savoir faire avec les conditions de tangence...

8.2 Diffraction des rayons X

Histoire Généralités : voir FOSSET, p. 646.

8.2.1 Plans réticulaires

Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans parallèles nommés plans réticulaires. Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est :

$$hx + ky + lz = 0, \text{ où } h, k \text{ et } l \text{ sont des entiers relatifs.} \quad (8.2)$$

(h, k, l) sont appelés indices de MILLER de la famille de plans considérée. On définit la normale caractérisant cette famille :

$$\vec{N}_{hkl} = h \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \text{ où } V \text{ est le volume de la maille.} \quad (8.3)$$

Remarque On peut introduire les vecteurs de l'espace réciproque $\vec{a}^*$ et ainsi de suite...

On écrit alors que la différence entre deux plans est :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{N}_{hkl}\|}, \quad (8.4)$$

ou pour un système cubique ou tétragonal :

$$d_{hkl}^C = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (8.5a)$$

$$d_{hkl}^T = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}. \quad (8.5b)$$

8.2.2 Rayons X et production

Les rayons X sont compris entre 0.1 Å et 100 Å. Dans notre cas, seuls des plans d'atomes vont être à l'origine de la diffraction, il faut donc une longueur d'onde de l'ordre de 1 Å.

L'émission d'un tel photon repose sur un principe (en général) de fluorescence X : une source d'électron vient percuter un atome, lui faisant perdre à son tour un électron dans une couche interne (1_s) ; un électron d'une couche plus haute est alors désexcité, avec émission du photon.

Remarque Précisions sur le fonctionnement de l'appareil `diffraction_rayons_X_bonnardet`.

8.2.3 Loi de BRAGG et facteur de structure

Histoire Énoncée en 1915.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (8.6)$$

Conclusion

Fiche 9

Modèle des bandes

Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie Physique, p. 418 (chap. 14, section 10) pour se concentrer sur le contenu de la leçon

Remarque Quelques illustrations, à reproduire, `theorie_bandes_atkins`.
On peut trouver les mêmes dans le HOUSECROFT...

- Voir MARUCCO
- Voir BOTTIN-MALLET
- Cours de M. VÉROT, photocopié en ligne, pour aller plus loin et les questions
- Cours de T. LE BAHERS, photocopié et prise de notes
- (KETTEL, Physique-chimie inorganique, chapitre Introduction à la théorie de l'état solide)
- (SHRIVER, Chimie inorganique, p. 104 (chap. 3))

Remarque Serait-il possible d'utiliser HuLiS pour voir la multiplication des bandes ?

Introduction

Pédagogie Il est bien sûr impossible de traiter cette leçon ou ce titre avec un niveau supérieur au niveau de L3. Ainsi, la plupart des calculs ne sont pas réalisables (relation de dispersion, même pour une chaîne d'hydrogène, densité d'états...).

L'idée est de faire le lien entre la théorie des orbitales moléculaires, connue des étudiant·es, et le principe des bandes, la théorie et leur utilisation.

Serait-il éventuellement possible de refaire, ou du moins reparler, du modèle de SOMMERFELD, pour montrer aux étudiant·es que les niveaux d'énergies deviennent « continus » ?

Les pré-requis, pour une leçon de niveau L3, seraient :

- Théorie des orbitales moléculaires (utilisation des symétries, recouvrement...) [L2/L3]
- Notion de conducteur, isolant (conductivité) [Physique, L2]
- Notion de physique statistique [L3]

La théorie des orbitales moléculaires s'est avérée très utile pour l'étude de molécules, d'abord simples puis allant en complexité, pour comprendre la délocalisation des électrons en leur sein. Aussi, elle a permis, par la théorie du champ de ligand, d'avoir une puissante description des complexes, notamment de métaux de transition.

Pourtant, ce n'est pas la seule force de cette théorie. Vous connaissez l'état solide de la matière, savez le décrire par certaines caractéristiques comme la température de fusion, les propriétés optiques (pour les métaux : un éclat métallique), les propriétés de conduction électrique. On se rappelle en effet qu'un solide métallique voit sa conductivité électrique diminuer avec l'augmentation de la température, là où un isolant (ou un semi-conducteur, dont vous connaissez au moins le nom !) voit sa conductivité augmenter !

Cette dernière observation pour les solides métalliques avait été imputée à l'augmentation de l'agitation thermique et son effet sur la probabilité de choc des électrons, discutée dans le modèle, qu'on sait faux, de DRÜDE. Aujourd'hui, nous allons nous intéresser à l'apport de la théorie des orbitales moléculaires à une nouvelle théorie : la théorie dite des bandes.

Objectifs Proposer une nouvelle description des solides conducteurs et isolants, et savoir retrouver le lien avec les orbitales moléculaires.

9.1 Des orbitales moléculaires vers la théorie des bandes

Commençons par donner un certain cadre d'étude : nous allons commencer par travailler avec un solide « à une dimension » composé d'un alignement long d'atomes possédant chacun une orbitale s – par exemple des atomes d'hydrogène.

9.1.1 Recouvrement des orbitales

On peut reprendre le diagramme d'orbitales d'abord du dihydrogène, H_2 . On sait bien que les niveaux initialement dégénérés sont séparés lors du recouvrement des orbitales s, par formation d'une orbitale liante et d'une orbitale antiliante.

Si l'on ajoute un atome d'hydrogène, dans l'axe de liaison de ce même H_2 , on peut raisonner comme par les fragments : on obtient alors trois niveaux différents d'énergie : un correspondant à une orbitale totalement antiliante, une à une orbitale non liante, et enfin une orbitale totalement liante.

Le processus est tout à fait généralisable, comme on peut le voir (reproduire diagramme et formation d'une bande de N orbitales du ATKINS, fig. 14.46.)

La multiplication des niveaux (d'énergie très proche!) forme une *bande* de N orbitales moléculaires (pour N atomes). Par ailleurs, la bande garde une largeur finie.

9.1.2 Les bandes et le remplissage électronique

Présentation et description d'une bande

Remarque Justification de la continuité dessinée, par la proximité des niveaux d'énergie dans les métaux par exemple : modèle de SOMMERFELD.

Remarque On peut aussi décider de présenter, très succinctement, le résultat du calcul en utilisant la théorie de HÜCKEL, en représentant les coefficients α et β (d'échange).

On arrive à une *relation de dispersion* pour chaque bande :

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \text{ où } k \text{ varie entre } 1 \text{ et } N. \quad (9.1)$$

Le résultat peut être appliqué de même pour d'autres types d'orbitales : par exemple, les orbitales p (ce qui permet d'étendre le résultat à autre chose que le solide H_n !).

Pour chaque bande, la partie basse et la partie haute correspondent respectivement au recouvrement le plus liant et le plus antiliant de la famille d'orbitales considérée. (reproduire le schéma présenté fig. 14.47 du ATKINS.)

Remarque La largeur de la bande est essentiellement contrôlée par le coefficient d'échange, β , qui est caractéristique des orbitales considérées.

Ainsi, pour la famille d'orbitales p, la bande sera plus large que pour la famille d'orbitales s.

Remplissage d'une bande, distribution de FERMI-DIRAC

Comme on le sait dans la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale peut contenir deux électrons (principe de PAULI). Dans le cadre fixé initialement, chaque atome apporte une orbitale et un électron ; on peut donc effectuer le remplissage électronique de la bande s formée ci-avant, et voir que seule la moitié des orbitales moléculaires sont remplies.

C'est ce qu'on appelle le remplissage des orbitales à 0 K. Le niveau qui correspond l'orbitale haute occupée (HO dans la théorie des orbitales moléculaires) est appelé niveau de FERMI. Le niveau de FERMI est ainsi le dernier niveau occupé par un électron, à 0 K !

En réalité, comme on l'a vu, les niveaux d'énergie sont très rapprochés les uns des autres, il y a donc (au sein d'une bande...) un faible écart entre le niveau de FERMI et le niveau d'orbitales vides au-dessus d'icelui, à un tel point que l'agitation thermique suffit à promouvoir des électrons dans ces orbitales.

On parle alors d'un remplissage des orbitales à température non nulle. La population des orbitales est alors donnée par la distribution de FERMI-DIRAC :

$$P = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (9.2)$$

Plus la température est élevée, plus la courbe (que l'on montre) est étalée (et donc plus il y a d'orbitales censées être vides à température nulle qui ne le sont pas) : cela a un effet différent sur la conductivité suivant le solide considéré !

9.2 Conducteurs et isolants

Élargissons maintenant le cadre de l'étude, pour étendre la description à celle des isolants par exemple.

On suppose toujours avoir des atomes amenant une orbitale chacun, mais ils peuvent posséder un ou deux électrons. (soit tous un, soit tous deux).

9.2.1 Utilisation des bandes pour catégoriser

On pourra qualifier les bandes, en fonction du remplissage électronique à 0 K, de :

bande de valence c'est la dernière bande partiellement ou totalement remplie ;

bande de conduction c'est la première bande totalement vide.

Enfin, si le niveau de FERMI se situe au sein d'une bande, on parle d'un matériau conducteur* ; s'il se situe entre deux bandes, on parle d'un matériau isolant (ou semi-conducteur).

Remarque C'est d'ailleurs l'une des définition de métal : matériau dont le niveau de FERMI se situe au milieu d'une bande de valence.

Solide conducteur Dans le cas où l'on a un électron, c'est le cas précédent, la bande est partiellement remplie : on a un conducteur métallique (possibilité de promotion d'un électron au sein de la bande). Alors, si la température augmente, on commence déjà à peupler le reste de la bande avant de pouvoir observer de la conduction électrique ! La conductivité diminue...

Solide isolant Dans le cas où l'on a deux électrons, la bande est totalement remplie. On dit qu'on a un isolant, puisque la promotion d'un électron ne peut pas se faire au sein de la bande ! Dans ce dernier cas, si l'on reprend le raisonnement précédent, en augmentant la température, on promeut des électrons vers une autre bande ! Ils peuvent alors conduire de l'électricité : la conductivité est faible, mais elle augmente... (reproduire et montrer la fig. 14.50)

9.2.2 Semi-conducteurs et dopage

Définition, gap... Reproduire et montrer la fig. 14.51 du ATKINS.

Conclusion

Reprendre les définitions et interprétations de métal/isolant ; point sur les semi-conducteurs. On pourra voir en M1 comment caractériser par le calcul et expérimentalement ces bandes !

Remarque Penser à trouver des exemples à donner pour chaque type de solide !

Fiche 10

Solides métalliques

Ressources utilisées

— Plan et leçon de L. BRIDOU, correction par L. GUILLEMENEY

Remarque Plan présenté :

1. Propriétés des solides métalliques
 - (a) Description des propriétés
 - (b) Modèle du gaz d'électrons
2. Les alliages
 - (a) Cristallographie des alliages
 - (b) Modification des propriétés

La correction suggère qu'un plan complémentaire existe, opposant liaison métallique dans les corps simples solides et liaisons métalliques dans les corps composés binaires solides.

- Université Lemans, <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/cubicfc.html>
- MARUCCO, Chimie du solide
- Cours de T. LE BAHERS, prise de notes
- FOSSET, PCSI
- L'indispensable en État solide, BONNARDET
- PERRIN, Chimie industrielle
- SHRIVER, Chimie inorganique, p. 289
- Penser à voir le cours de M. VÉROT

Introduction

Sur les 94 éléments naturels, environ 70 sont des métaux et quasiment la totalité se trouvent à l'état de solides cristallins à 298 K – exception faite du mercure Hg et du gallium Ga et césium Ce qui fondent à 303 K et 302 K.

Pédagogie Éléments imposés possibles : les alliages ; Leçon qui se place à un niveau de L2, avec les pré-requis :

- Conductivité thermique diélectrique [Secondaire]
- Mécanique quantique (équation de SCHRÖDINGER, électron dans un puit de potentiel infini, propriété ondulatoire des électrons) [L2]
- Cristallographie (maille élémentaire, compacité, structure cfc, sites interstitiels) [L1]
- Empilement de sphères dures et compacités [L1]
- Module d'YOUNG [L1]
- Oxydoréduction [L1]
- Diagramme binaire [L2]

Un métal est un corps dont la conductivité décroît lorsque la température augmente.

Remarque On trouvera dans le MARUCCO une classification simple des solides que l'on va éclairer aujourd'hui : métal, isolant et semi-conducteur. (p. 136.)

Remarque On trouvera d'autres définitions des métaux, par exemple dans le MARUCCO Chap. 3, en fonction de leurs propriétés : les métaux sont des éléments qui dans les CNTP, sont conducteurs électrique et thermique, malléables, ductiles, « brillant »...

Les métaux sont cependant rarement présents dans la nature dans leur état de corps pur métallique ; en effet, ils faut au préalable extraire l'oxyde métallique correspondant. Cf. SHRIVER, Chimie inorganique, p. 291, pour l'état naturel et l'extraction des métaux.

10.1 Propriétés des solides métalliques

Parmi les propriétés des métaux, on pourra citer les suivantes.

10.1.1 Propriétés mécaniques

Malléabilité aptitude à se déformer sans rupture

Ductilité aptitude à être mis en forme (sous forme de fil)

Tenacité aptitude à ne pas se déformer sous action mécanique

10.1.2 Propriétés optiques

Brillance, éclat métallique

10.1.3 Propriétés de conductivité

Conductivité électrique

Conductivité thermique

10.1.4 Propriétés chimique

Potentiel standard capacité à réduire une autre espèce ou à s'oxyder

10.2 La liaison métallique

La liaison métallique fait partie des interactions permettant de classer les solides (interactions métallique, ionique, covalente, de VAN DER WAALS ou liaison hydrogène.)

Remarque On pourra éventuellement renvoyer à la compétition stabilisation/déstabilisation menant au potentiel de type LENNARD-JONES pour justifier l'origine de la cohésion des solides, voir FOSSET, PCSI, p. 652.

10.2.1 Rayon métallique

Illustrations dans le MARUCCO dès la p. 3.

Le rayon métallique est défini comme étant la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins, obtenue à partir des paramètres de la maille, déterminés par diffraction des rayons X.

On notera que dans le cas des métaux alcalins, le rayon métallique est très grand et correspond à des liaisons faibles, donc une énergie de cohésion faible (1 eV par atome) alors que dans le cas d'éléments de transition (comme le fer), le rayon métallique est bien plus faible et correspond à une énergie de cohésion plus importante (de l'ordre de 4 eV).

Remarque Certaines propriétés peuvent être discutées directement avec la première idée du modèle de SOMMERFELD : le libre déplacement des électrons dans un métal. Si ces derniers sont libres de se déplacer dans un solide métallique, ils le sont dans le vide laissé entre le rayon métallique et le rayon atomique (la mer d'électron de FERMI...). Ainsi, c'est dans les métaux alcalins que le volume disponible aux électrons sera le plus important.

D'un point de vue très descriptif, si l'on s'arrête au modèle initial, voir le FOSSET, PCSI, p. 655. La cohésion du solide métallique est assurée par des liaisons fortes sans orientation privilégiée et non localisée ; les électrons sont partagés entre tous les atomes de la structure. La liaison métallique y est décrite comme une liaison « communautaire » et le métal considéré comme une molécule gigantesque et unique. On retient alors que l'énergie moyenne de cette « liaison » est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente (entre 100 kJ mol^{-1} pour les métaux alcalins et 800 kJ mol^{-1} pour les métaux du bloc d.) Cela permet de décrire dans un premier temps les propriétés des métaux de manière qualitative.

10.2.2 Structure électronique des métaux

Pour décrire les propriétés du métal, il faut comprendre que les électrons dans celui-ci sont libres de s'y déplacer.

Histoire C'est l'idée développée d'abord par SOMMERFELD en 1923, l'image étant de considérer un gaz d'électrons libre, ou une mer d'électrons, libres de se déplacer autour des noyaux métalliques (cations) sans interaction avec eux.

Le modèle de SOMMERFELD doit être complété avec une hypothèse d'interaction entre les électrons et les noyaux métalliques, que l'on peut modéliser par un puits de potentiel.

Pour simplifier, on peut développer les calculs sur un modèle monodimensionnel en considérant une chaîne de $N + 1$ atomes métalliques distants de a , formant alors une chaîne de longueur $L = Na$. Les calculs sont développés dans le MARUCCO et pour les conditions aux limites périodiques (BORN-VON KARMAN), on obtient les résultats suivants pour l'étude d'un électron dans le gaz d'électrons libres :

$$\phi_n = A \sin(kx) \quad (10.1a)$$

$$k_n = n \frac{2\pi}{L} \quad (10.1b)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} n^2 k_n^2 \quad (10.1c)$$

Le plus important à noter dans ces résultats, c'est que les niveaux d'énergies occupées ou occupables par les électrons sont très proches les uns des autres.

Exemple Pour un cristal « linéaire » de 3 cm, on trouve ainsi des écarts de l'ordre de 10^{-15} eV , ce qui est faible.

Ainsi, on dit que les niveaux d'énergie forment un *continuum* ou une *bande d'énergie*.

Cela permet d'aller vers la description en termes de bandes d'énergie (niveau L2/L3) sans forcément aller jusqu'aux calculs autour de la structure de bande et des relations de dispersion (lien entre énergie et vecteur d'onde, tend vers un niveau M1).

10.3 Les alliages

Un alliage est un composé à caractère métallique résultant de l'incorporation à un métal d'un ou plusieurs éléments simples, métalliques ou non, en vue d'améliorer certaines propriétés initiales du métal.

Dans cette fiche, seuls sont considérés les alliages résultant, au niveau microscopique, d'une solution solide (système homogène) (de substitution ou d'insertion...), c'est-à-dire de la dissolution de l'espèce minoritaire (métal ou non métal) dans le métal initial jouant le rôle de solvant.

Remarque Une solution solide (de substitution !) n'est possible que si les éléments considérés ont :

- le même réseau cristallin ;
- des tailles voisines ;
- des électronégativités peu différentes.

Par exemple, BONNARDET, fer γ forme une solution solide avec le nickel ; fer α ne forme pas de solution solide avec le nickel.

10.3.1 Description

Très bien décrit dans le FOSSET, PCSI. On ne s'attache pas ici à décrire les alliages d'un point de vue microscopique (cours de première année sur la cristallographie) mais à comprendre les conséquences sur les propriétés des métaux initiaux.

On peut cependant utiliser la description thermodynamique des mélanges binaires !

Exemple Diagramme binaire Fer-Carbone pour l'étude des différentes solutions solides (d'insertion) autour du fer : voir Sujet C de M. VÉROT, *agregationchimie*.

On pourra aussi s'intéresser au diagramme décrit par PERRIN dans *Chimie industrielle*, p. 431.

10.3.2 Modification des propriétés

Exemple Utilisation d'acier, un alliage Fer-Carbone !

Les aciers (et les fontes) sont des alliages d'insertion de carbone dans la structure CFC du fer (moins de 2% en masse pour les aciers, sinon on parle de fonte).

Le fer n'est pas assez dur pour résister à l'usinage ou à des utilisations industrielles ; on modifie donc ses propriétés à l'aide d'alliages à partir de fer et d'autres composés.

Remarque Voir BONNARDET pour les propriétés mécaniques des différents aciers et fontes.

10.3.3 Vers plus de complexité

Il existe enfin des alliages à plus de composants, comme des alliages fer-carbone-métal (on parle d'aciers alliés) ; ce sont en général des alliages à la fois de substitution et d'insertion.

Exemple Fe-C-Mn, Fe-C-Ni... ou encore plus complexe, acier avec nickel et chrome pour la formation d'aciers inoxydables.

Conclusion

L'étude des solides métalliques est, d'un point de vue microscopique cristallographique, facile à décrire. Pourtant, les propriétés des solides métalliques demandent plus de finesse dans la description, avec la description de ce qu'est la liaison métallique (délocalisation sur tout le métal) et des énergies associées (continuum d'énergie) qui amène à l'étude des solides métalliques (mais pas seulement !) par la théorie des bandes.

On l'étudiera plus en détails dans une autre leçon/fiche, mais on peut d'ores et déjà se donner une description simplifiée de ce qu'est une bande avec ce qu'on a vu en première partie, et classer les solides en métaux, isolants et semi-conducteurs à partir de la définition du niveau de FERMİ et de son placement dans les bandes.

Remarque Pour les questions où si on en parle avant, le niveau de FERMİ est défini comme le dernier niveau énergétique occupé par les électrons à 0 K.

Fiche 11

Oxydes (métalliques)

Ressources utilisées

- *Les défauts dans les cristaux*, FLEURY ou Les défauts ponctuels dans les cristaux.
- BUP de LE MARÉCHAL ou ici
- MARUCCO
- DURUPTHY, Chimie des matériaux inorganiques, vert
- Plan de S. LEGRAND et correction de C. CHIZALLET

Remarque Par rapport au plan de S. LEGRAND : il est important de voir que l'origine de la conduction ne vient pas des défauts dans les cristaux ! On peut parler d'oxydes métalliques et de conduction sans aborder les défauts dans les cristaux.

- SHRIVER, Chimie inorganique, p. 289, p. 625
- ANGENAULT, Symétrie et structure : cristallographie du solide (diagrammes de M.&P.)
- Penser à regarder le cours de M. VÉROT
- SMART & MOORE

Introduction

Remarque Éléments imposés possibles : conductivité ; défaut de [...] ; formalisme de KRÖGER-VINK.

Pédagogie Approche des oxydes métalliques par la cristallographie ; une autre approche serait celle des oxydes en solutions aqueuses, avec leur formation, domaine de stabilité *etc.*

Cours qui suivrait un cours de (rappels de) cristallographie donc, mais aussi un cours de thermochimie ou thermodynamique (utilisation des notions d'entropie et du modèle statistique...).

Cours qu'on pourra placer en L3 pour être plus confortable notamment sur l'utilisation de la thermochimie mais surtout du modèle des bandes On pourra ainsi revenir sur le modèle des bandes pour classer et expliquer les propriétés des différents composés présentés.

On choisirait de partir du principe que les élèves connaissent les cristaux idéaux et réels avec les défauts ; on reviendra donc sur la présentation des structures mais en supposant leur description acquise pour pouvoir discuter plus directement des propriétés qui en découlent.

Un métal est un élément dont la conductivité électrique décroît avec la température.

Remarque La définition d'un métal peut également inclure d'autres propriétés physiques, comme des propriétés thermiques, mécaniques ou optique (éclat métallique).

La plupart des métaux, à l'état naturel sont sous forme d'oxydes métalliques ; il est donc intéressant de s'intéresser bien sûr à leur traitement et extraction pour obtenir le métal, mais aussi à leurs propriétés propres, sans traitement. C'est ces dernières propriétés qui nous intéressent aujourd'hui.

Remarque On pourra éventuellement dire quelques mots sur les traitements ; données industrielles ou non... *cf.* SHRIVER p. 289 pour les oxydes et minerais naturels.

Nous définissons ici un oxyde métallique comme un composé constitué d'un oxyde anion et d'un métal cation.

Remarque Une autre manière de définir un oxyde métallique est de le définir comme un oxyde dont la conductivité électrique décroît avec la température, de façon analogue à un métal.

Objectifs L'objectif de la leçon est de montrer en quoi les propriétés de la liaison chimique au sein de l'oxyde (donc la place de celui-ci dans la CPE) impactent la structure et en conséquences les propriétés physico-chimiques du composé.

Notions à connaître sans avoir à les présenter

Cristal réel et défauts

On utilise le formalisme de KRÖGER-VINK :

$$X_a^b, \quad (11.1)$$

où X est le type d'imperfection ; a le site occupé ; b (* si site neutre, ^{o} si oxydation et $'$ si réduction.)

Défaut de SCHOTTKY présence de lacunes cationiques et anioniques

Défaut de FRENKEL présence simultanée d'une lacune et de cette espèce en position interstitielle

Justification thermodynamique des défauts

On considère un cristal stœchiométrique possédant N sites anioniques et N sites cationiques avec n défauts anioniques et n défauts cationiques. Le nombre de microétats est :

$$\Omega = (C_n^N)^2 = \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right)^2 \quad (11.2)$$

et la variation d'entropie est alors :

$$\Delta S = k \ln \Omega = 2k \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad (11.3)$$

ce qui donne avec la formule de STIRLING :

$$\Delta S = 2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (11.4)$$

On va ensuite calculer l'enthalpie correspondante pour arriver enfin à l'enthalpie libre. On introduit pour cela $\Delta_f H^\circ$ l'enthalpie de formation standard d'une mole de défaut :

$$\Delta H = \frac{n}{N_A} \Delta_f H^\circ, \quad (11.5)$$

et on arrive alors enfin à

$$\Delta G = \frac{n}{N_A} \Delta_f H^\circ - T 2k [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (11.6)$$

En traçant cette énergie libre en fonction du nombre de défauts, on voit qu'il existe un minimum d'énergie...

Le calcul donne :

$$n = N \exp - \frac{\Delta_f H^\circ}{2RT}, \quad (11.7)$$

montrant que le nombre de défaut dans le cristal réel augmente avec la température... On pourra projeter les courbes tracées dans le DURUPHY, p. 80, et comparer deux températures.

Remarque Attention à la rigueur des définitions et l'homogénéité des écritures !

Structure de bande

Très « belle » approche dans le KETTEL, Physique-chimie inorganique, p. 417, mais penser à simplement voir la fiche Modèle des bandes.

11.1 Oxydes métalliques

11.1.1 Liaison dans les oxydes

Oxydes et métaux... On se rappelle que dans les métaux et les solides métalliques, la liaison métallique est décrite comme une liaison « communautaire », délocalisée sur l'ensemble du solide et peut être décrite soit par le modèle du gaz d'électrons libres soit par le modèle de la liaison forte.

Le modèle de la liaison forte, qui est celui qui aboutit à l'obtention d'une structure de bande pour les solides, est décrite sans différence d'électronégativité (ou alors faible, dans les alliages).

Dans les oxydes, la forte électro-négativité de O va forcément changer la nature de la liaison et donc modifier la structure du solide.

Remarque Différences entre oxydes conducteurs, ou métalliques, et métaux, MARUCCO, p. 448.

Coordinnence dans les oxydes En effet, plus l'ionicté de la liaison sera grande, plus on aura un comportement anion/cation et donc une coordinnence élevée. Au contraire, dans le cas d'une ionicté faible, la coordinnence le sera elle aussi.

Cartes de structure Pour introduire les dépendances de la liaison par rapport à la différence d'électronégativité ou le position dans la CPE, on pourra présenter l'outil des diagrammes de MOOSER et PEARSON. (Lien avec la coordinnence).

Exemple Apparemment disponibles dans le ANGENAULT, aussi disponible dans le SHRIVER, p. 51, diagrammes de MX et MX₂, `carte_structure_shriver`.

Un point sur la carte est défini par la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre l'anion et le cation et le nombre quantique principal moyen n . La position du point sur la carte indique la coordinnence prévue pour ce couple de propriétés.

Remarque On peut lier coordinnence et caractère ionique/covalent ?

11.1.2 Exemples de structures

Structure d'oxydes du bloc s ?

Exemple CaO, structure de type NaCl.

Structure d'oxydes du bloc p ?

Exemple Le corindon, structure α -Al₂O₃, plus covalents que les précédents, coordinnence moindre par rapport à NaCl.

Structure d'oxyde du bloc d

Monoxydes de métaux du bloc p Cf. SHRIVER p. 625

Exemple TiO_2 , représentation « orbitale » dans le SHRIVER, aussi dans le KETTEL, p. 426.
On présenterait de même MgO .

On trouvera aussi les bandes d'énergies dans le SMART& MOORE, p. 144!

Plus grandes variations de D.O.

Remarque On trouvera dans la littérature les nombreuses autres appellations de la structure NaCl , dont, par exemple, *la halite* ou *le sel gemme*.

Exemple Les propriétés de conduction des oxydes (quasi-)stœchiométrique sont données p. 625 de SHRIVER pour la quatrième période.

11.2 Structures particulières

Les pérovskites ABO_3 , A pouvant être absent. A est le plus gros cation, souvent alcalin/alcalino-terreux ; B est le plus petit cation, souvent métal de transition.

Exemple CaTiO_3 ou WO_3 .

Les spinelles AB_2O_4 A est le plus gros cation, souvent alcalin/alcalino-terreux ; B est le plus petit cation, souvent métal de transition.

Exemple MgAl_2O_4 ou Fe_3O_4 .

11.3 Propriétés physiques

On fait le lien dans cette partie entre la structure des composés qu'on a énoncé et leurs propriétés physiques, en particulier celle de conduction.

11.3.1 Conduction électrique

Oxydes stœchiométriques On compare TiO_2 , conducteur, et MgO , isolant. On parle succinctement de plusieurs choses : la présence des orbitales d pour Ti qui donne lieu à une interaction directe métal-métal par leur recouvrement ; et d'autre part, on peut parler des recouvrements de bande ! Faire le lien entre l'ionicté et la largeur d'une bande.

Remarque Ce serait donc à mettre en pré-requis.

11.3.2 Propriétés magnétique

Voir le SHRIVER, p. 630 : *Magnétisme coopératif*.

11.4 Propriétés chimiques

11.5 Défauts et conséquences

Les défauts dans les oxydes métalliques permettent d'expliquer certaines de leur propriétés de conduction, bien que des oxydes métalliques sans défauts puissent être conducteurs.

Réflexions sur les plans

Leçon de niveau L3

1. Description des oxydes métalliques

- (a) Liaison dans les oxydes
- (b) Structure des oxydes
- (c) Défauts dans les oxydes

2. Propriétés des oxydes métalliques

- (a) Conduction (« intrinsèque »)
- (b) Conséquences des défauts

Autre plan, (quasi-)même contenu

1. Oxydes métalliques : structures et propriétés

- (a) Liaison et structure dans les oxydes
- (b) Propriétés des oxydes métalliques

2. Défauts dans les oxydes métalliques

- (a) Description
- (b) (Justification thermodynamique)
- (c) Conséquences sur les propriétés

Après réflexion en tutorat avec V. KRAKOVIACK, pour inclure des notions de bandes :

- 1. Oxydes idéaux : diagrammes de bande, notion d'isolant, conducteur/semi-conducteur.
- 2. Expliquer la semi-conduction : introduire les défauts, montrer l'action dopante (sur les diagrammes de bande).

Notes prises en tutorat avec M. VÉROT

Éléments imposés possibles sur les oxydes

— non stœchiométrie de FeO (Wursitze);

Il y a toutes les possibilités pour FeO.

Voir ce qui est fait dans le BUP n. 658 Les défauts ponctuels dans les cristaux.

Voir SMART & MOORE p. 175 et alentours.

Penser à l'utilisation de la masse volumique comme outils d'étude de la non stœchiométrie.

— dioxyde de titane TiO_2 ;

Diagramme d'orbitales à rapprocher du diagramme d'orbitales pour les complexes ; SHRIVER p. 626 et SMART & MOORE fig. 4.13 (comparaison TiO_2 et TiS_2).

— propriétés acido-basiques (voir JOLIVET et BUP LE MARÉCHAL.)

Conclusion

Thème IV

Principes thermodynamiques appliqués à la chimie

Fiches associées

12 Chimie des solutions	62
12.1 Équilibres en solutions aqueuses	62
12.1.1 Relation de GULBERG et WAAGE	62
12.1.2 Méthode de la réaction prépondérante	63
12.2 Types d'équilibres	63
12.3 Solutions et mélanges	63
12.4 Modèle des solutions régulières	63
13 Équilibres de complexation	64
13.1 Description de la formation des complexes	65
13.1.1 Équilibre de complexation	65
13.1.2 Couple donneur/accepteur pour les complexes	65
13.1.3 Formation de complexes successif	66
13.2 Propriétés des complexes	67
13.2.1 Modification des propriétés d'oxydoréduction	67
13.2.2 Modification des propriétés acido-basiques	68
13.2.3 Propriétés spectroscopiques	68
14 Utilisation du premier principe de la thermodynamique	69
14.1 Grandeurs de réaction	70
14.1.1 Grandeurs molaires partielles	70
14.1.2 Grandeurs de réaction	70
14.1.3 État standard de référence	70
14.2 Application du premier principe	70
14.2.1 Adaptation de la thermodynamique physique	70
14.2.2 Détermination d'une grandeur de réaction	70
14.2.3 Température de flamme	70
15 Potentiel chimique	73
15.1 Potentiel chimique du corps pur	73
15.1.1 Cas particuliers	73
15.2 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	73
15.3 Osmose	73
15.3.1 Principe de l'osmose	74
15.3.2 Application	74
16 Application du second principe de la thermodynamique	75
16.1 Équilibres chimiques	75
16.1.1 Sens de l'évolution « spontanée ».	75
16.1.2 La relation de GULBERG et WAAGE.	76
16.1.3 Différents types d'équilibres...	76
16.2 Déplacement des équilibres	76
16.2.1 Facteurs d'équilibres et variance	76
16.2.2 Lois de déplacement des équilibres	77

17 Diagrammes binaires	79
17.1 Diagrammes binaires isothermes	80
17.1.1 Équilibres liquide–vapeur	80
17.2 Diagrammes binaires isobares	80
17.2.1 Généralités	80
17.2.2 Équilibre liquide–vapeur	81
17.2.3 Équilibre solide–liquide	83
17.3 Propriétés colligatives et applications	85
17.4 Une façon de présenter les choses, par V. WIECZNY	85
18 Diagrammes d’ELLINGHAM	87
18.1 Présentation et construction du diagramme d’ELLINGHAM	87
18.2 Utilisation du diagramme et applications	87
19 Optimisation d’une synthèse industrielle	88

Fiche 12

Chimie des solutions

Ressources utilisées

- IUPAC, Définitions du Goldbook
- FOSSET
- BRÉNON-AUDAT

Introduction

La chimie des solutions est un domaine de la chimie très vaste et très important. On y retrouve des notions essentielles qui concernent l'étude de nombreux types de réactions particulièrement en solutions aqueuses, notions qui sont vues très tôt dans le cursus académique du chimiste. Ces notions, bien qu'essentielles, ne sont pas forcément très simples à mettre en application, notamment dans des cas compliqués.

Pédagogie Pas de pré-requis autre que les notions de lycée...

12.1 Équilibres en solutions aqueuses

12.1.1 Relation de GULBERG et WAAGE

Histoire La loi d'action de masse a été exposée en 1867 par les chimistes GULBERG et WAAGE et développée par VAN'T HOFF en 1887, qui lui confère un rôle fondamental en chimie analytique.

Remarque La dénomination « Loi d'action de masse » est éronnée puisque la relation n'est pas établie en faisant apparaître d'action (forces) ou de masses.

Lorqu'on a une réaction chimique dont le bilan est :

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i A_i, \quad (12.1)$$

on peut écrire :

$$Q = \prod_{i,j} \left(\frac{f_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} a_j^{\nu_j} \quad (12.2)$$

La loi de GULBERG et WAAGE est alors que cette quantité (le produit de réaction) est égal à la constante d'équilibre.

$$K(T) = Q. \quad (12.3)$$

On note alors que le terme de gauche ne dépend que de la température et peut être calculé à partir des tables de valeurs thermodynamiques. Le terme de droite quant à lui s'exprime en fonction des autres paramètres intensifs que sont la fugacité et l'activité des composés.

12.1.2 Méthode de la réaction prépondérante

La méthode de la réaction prépondérante est décrite dans le FOSSET, PCSI.

12.2 Types d'équilibres

Voir fiches dédiées !

12.3 Solutions et mélanges

12.4 Modèle des solutions régulières

Conclusion

Fiche 13

Équilibres de complexation

Ressources utilisées

- ROCHE, Chimie des solutions
- FOSSET, Tout-en-un PCSI
- SCHRIVER, Chimie inorganique
- BERNARD et BUSNOT, Usuel de chimie générale et minérale

Introduction

Remarque Pour une leçon, suivant les éléments discutés notamment en rapport avec l'oxydoréduction et les équilibres acido-basiques ou de précipitation, il peut être judicieux de jouer sur l'agencement des différents domaines dans la séquence « équilibres en solution aqueuses ». Il arrive en effet de traiter la complexation juste après les réactions acido-basiques pour faire un parallèle directement ; comme il arrive de traiter la complexation en dernier, après oxydoréduction et précipitation, pour montrer l'influence de la complexation sur ces équilibres.

Pédagogie En L1, le choix serait fait de ne traiter les couples donneur/accepteur des complexes que sous l'angle du ligand particule. Il serait possible (et cela pourrait servir d'ouverture) de travailler avec le métal particule, et donc une nature de couples différente : notamment pour traiter des questions d'échange de métaux pour un même ligand ! Il s'agirait de jouer sur une pseudo-symétrie des rôles métal/ligands (symétrie qui n'est pas vraiment, mais que l'on observe conceptuellement dans les équations de cas simples).

Exemple Tiré du ROCHE, *Chimie des solutions* ; aussi dans le FOSSET, *PCSI, Tout-en-un, premier exercice*, p. 849. À une solution de nitrate ferrique (Fe^{3+} , 3NO_3^-) est ajoutée une solution de thiocyanate de potassium (SCN^- , K^+). On observe alors un changement de couleur : la solution passe au rouge/brun...

Une réaction chimique a eu lieu, mais de quel type est-elle ? Il ne s'agit pas d'une réaction acido-basique, d'une réaction d'oxydoréduction, ni d'une réaction de précipitation (la coloration rouge n'est pas due à un solide). En réalité, il s'agit de la formation d'un composé entre les ions Fe(III) et les ions SCN^- ; on parle de la formation d'un composé de coordination ou encore de complexe.

On définit un *complexe* comme étant un édifice polyatomique constitué d'un atome ou ion central autour duquel sont coordonnés des groupes d'atomes appelés ligands.

Remarque On se restreint dans ce cours à l'association d'un cation métallique central et de ligands neutres ou anioniques.

Ainsi, dans le cas présenté, le complexe est $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, formé de l'association du cation métallique Fe^{3+} et du ligand anionique SCN^- . On parle d'équilibre de complexation.

Objectifs Décrire les équilibres de complexation en phase aqueuse.
Connaître quelques propriétés des complexes.

13.1 Description de la formation des complexes

Comme on a pu le faire précédemment pour les équilibres acido-basiques (ou autre), on souhaite pouvoir décrire ces réactions de complexations par des équilibres.

13.1.1 Équilibre de complexation

On considère un cation métallique, noté M^+ (par exemple Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , ...), qui réagit avec un ligand, noté L (par exemple SCN^- , NH_3 , NO_3^- , H_2O , ...).

Remarque L'eau est un ligand des cations métalliques. Ainsi, lorsqu'ils sont en solution, ils ne sont pas sous la forme M^+ mais sous la forme $[M(H_2O)_6]^+$.

L'équilibre de complexation est noté :



auquel est associée une constante d'équilibre β , appelée constante de formation du complexe. Elle a pour expression, d'après la loi d'action des masses (on assimile les activités des composés à leurs concentrations) :

$$\beta = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]}. \quad (13.2)$$

Ainsi, pour le complexe de fer vu en introduction, on aurait :



On peut également étudier la réaction inverse, appelée équilibre de dissociation, qui dans le cas général donne :



de constante d'équilibre $K_d = \frac{1}{\beta}$.

Enfin, il est commun qu'un cation métallique puisse complexer avec plusieurs ligands. Ainsi, pour étudier la formation d'un complexe $[ML_n]$, on s'intéresse à l'équilibre de formation globale du complexe, qui s'écrit :



avec la constante d'équilibre, appelée constante de formation globale (d'ordre n) :

$$\beta = \frac{[ML^+]}{[M^+][L]^n}. \quad (13.6)$$

Si l'on continue l'analogie avec les réactions acido-basiques, on peut se demander si une particule s'échange, et dans ce cas quelle est-elle. Ici, l'analogie pousse à rapprocher le ligand L du proton H^+ , et donc le complexe d'un acide (ou le complexe d'ordre n d'un polyacide.)

Remarque Cela permet de se rappeler l'idée derrière la théorie de l'acido-basicité de LEWIS : une théorie très ancienne (début XIX^{me}?) qui permet de décrire tous les équilibres en solution aqueuse de façon très simpliste (pas de réelle apport : on garde en tête pour les questions mais pas pour la leçon !)

Maintenant que l'on voit cette analogie, on peut l'utiliser également pour retrouver les outils utilisés précédemment : diagrammes accepteur/donneur et diagramme de prédominance.

13.1.2 Couple donneur/accepteur pour les complexes

Ainsi, lorsqu'on considère le complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$, on peut voir le couple $[Fe(SCN)]^{2+}/Fe^{3+}$ comme un couple donneur-accepteur de ligand SCN^- (particule échangée).

Remarque On peut aussi considérer le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, et voir le couple $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{SCN}^-$ comme un couple donneur-accepteur du cation métallique Fe^{3+} (particule échangée). Cela a évidemment un intérêt lorsqu'on étudie la compétition entre deux cations métalliques pour un même ligand en solution, ou lors d'un échange de cation métallique (*cf.* exemple de fin de sous-partie).

De fait, les outils sont les mêmes que pour l'étude des équilibres acido-basiques où l'on considère un couple AH/A^- avec H^+ comme particule échangée ! On peut donc de même dresser des diagrammes de prédominance.

Exemple Toujours sur $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, données dans le FOSSET.

La particule, l'ion SCN^- , va influencer la formation ou non du complexe par sa concentration en solution. Ainsi, comme on avait défini le pH, on va définir :

$$\text{pSCN} = -\log \frac{[\text{SCN}^-]}{C^\ominus}. \quad (13.7)$$

En écrivant alors l'équilibre de dissociation du complexe puis la constante d'équilibre, on peut trouver une expression de ce potentiel thiocyanate en fonction des concentrations en jeu et de la constante de dissociation du complexe ; on trace alors le diagramme de prédominance. [Le faire].

Remarque On pourra alors parler de la disparition de la coloration lors de l'ajout de fluorure de sodium : il s'agit d'un échange de ligand pour le métal Fe^{3+} , mais ce n'est pas ce qui nous intéresserait le plus...

Exemple À trouver...

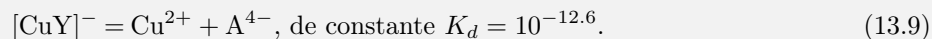
On peut proposer l'exemple du titrage complexométrique des ions calcium et magnésium par l'EDTA. On y trouvera l'échange de ligands entre deux métaux, souhaité... source : FOSSET, PCSI, p. 845.

Exemple Un autre exemple est la complexation du cuivre par deux ligands polydentates : cela permettrait éventuellement de les introduire.

Complexation de l'EDTA par du cuivre (II) :



Complexation de la nitrilotriacétate A^{3-} par le même cuivre (II) :



Tiré du ROCHE. Ne pas traiter en priorité : si beaucoup de temps, ou si élément imposé sur l'échange de cation métallique... On parlerait ici du diagramme accepteur-donneur, de la règle du gamma et éventuellement de la réaction prépondérante.

13.1.3 Formation de complexes successifs

On considère maintenant la dissociation d'un ligand :



où la constante de dissociation dite « par étape » associée s'exprime :

$$K_{d,i} = \frac{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}{[\text{ML}_i]C^\ominus}. \quad (13.11)$$

Il est possible de décomposer la formation du complexe en formations de complexes successifs ! On peut alors écrire :

$$\text{p}K_{d,i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1} \quad (13.12)$$

Exemple Très classiques dans le FOSSET...

Exemple Complexation du cuivre (II) par le ligand éthylènediamine (en), ROCHE.

- $[\text{Cu(en)}]^{2+} \log \beta_1 = 10,6$;
- $[\text{Cu(en)}_2]^{2+} \log \beta_2 = 20,2$.

On peut alors étudier ces composés comme les polyacides, toujours avec les diagrammes de prédominance.

Remarque Il n'est parfois pas possible de tracer les diagrammes de prédominance pour des complexes successifs : en effet, on ne peut pas toujours les superposer, les domaines de prédominance d'un même complexe étant parfois disjoints...

Exemple Complexe $[\text{Ag}(\text{Gly})_2]^-$, domaine de prédominance des complexes successifs ne peut pas être établi, cf. FOSSET, PCSI tout-en-un, p. 880 pour la correction.

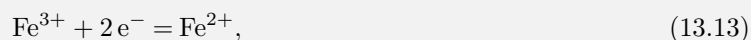
13.2 Propriétés des complexes

13.2.1 Modification des propriétés d'oxydoréduction

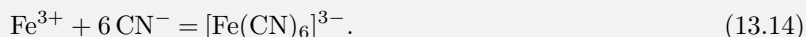
Exemple Eau régale : problématique, on souhaite dissoudre de l'or ! (d'où le nom de la solution). L'eau régale est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

Il s'agit de déplacer un équilibre d'oxydoréduction par une réaction de complexation. Le rôle de l'acide nitrique est d'oxyder l'or solide Au. Le rôle de l'acide chlorhydrique est d'apporter l'acidité nécessaire à cette oxydation et les ions chlorure qui permettent de complexer les ions aurique en $[\text{AuCl}_4]^-$.

Exemple Abaissement ou élévation du potentiel de NERNST : réduction du fer (II) en présence de cyanure.



et on a l'équilibre de complexation.



Comme vu précédemment, on peut écrire la relation de NERNST à l'équilibre thermodynamique. Il vient alors :

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right). \quad (13.15)$$

On sent bien que si le fer (III) est complexé par le cyanure, la concentration en ion Fe^{3+} diminue, et avec diminue le potentiel de NERNST. Aussi, on peut écrire pour l'équilibre de complexation :

$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] C^{\circ 6}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} \quad (13.16)$$

que l'on peut donc directement utiliser pour faire apparaître un potentiel standard apparent dans le potentiel de NERNST.

Remarque La complexation de l'oxydant (d'un réducteur) engendre une diminution (une augmentation) du potentiel standard apparent (du potentiel de NERNST)

Exemple Un exemple plus complet est disponible dans le SHRIVER, p. ??

13.2.2 Modification des propriétés acido-basiques

Exemple ROCHE : on trouve l'exemple sur l'acidité des H de l'eau complexant le fer (III) ou le fer (II).
Autre source : FOSSET, PCSI, p. 830.

Exemple Influence de la complexation sur la force d'un acide, FOSSET, PCSI, p. 833. Exemple portant sur l'acide borique.

13.2.3 Propriétés spectroscopiques

Voir étude des complexes en chimie moléculaire (THÈME IX).

Conclusion

Fiche 14

Utilisation du premier principe de la thermodynamique

Ressources utilisées

- Fiche de Manon LECONTE, que je remercie pour tout
- FOSSET, Tout-en-un PC/PC*
- DURUPHTY, Thermodynamique chimique
- CACHAU rédox pour des expériences et données
- BRÉNON-AUDAT peut être utile ? (jamais utilisé...)
- LEMARCHAND peut servir en préparation pour vérifier la physique/les définitions, à éviter le jour de l'oral

Introduction

Pédagogie Peu de pré-requis pour ce premier chapitre : application de la thermodynamique physique à l'étude des réactions chimiques. On appliquera le premier principe de la thermodynamique, ce qui impose d'avoir connaissances des fonctions d'états et du premier principe. On insistera tout au long de la leçon sur le caractère « conservation » de ce principe ; aucune information sur l'évolution du système ne sera obtenue ici, il faudra pour cela attendre le second principe.

En TD, on pourra appliquer la loi de HESS pour la détermination de grandeurs de réaction, formation ou d'une température de flamme, sur différents exemples. En TP, on reliera ces grandeurs à la méthode de calorimétrie.

Projection

ou à l'écrit, suivant le niveau/le temps...

Le premier principe de la thermodynamique dit que : DURUPHTY Hprépa vert, p. 13/14. (ou LEMARCHAND p. 25, plus formel encore...)

Objectifs Savoir définir des grandeurs de réaction, grandeurs standard, états standard de référence. Savoir utiliser le premier principe de la thermodynamique pour déterminer des grandeurs caractéristiques (température de flamme, enthalpie standard de réaction...)

14.1 Grandeurs de réaction

14.1.1 Grandeurs molaires partielles

Pédagogie Se trouverait probablement en pré-requis

Exemple Cas du méthanol et de l'eau, MESPLÈDE, Thermodynamique et Matériaux, p. 15.
Permet de montrer que les volumes ne vont pas se conserver lors du mélange...

14.1.2 Grandeurs de réaction

Pédagogie Se trouverait probablement en pré-requis

14.1.3 État standard de référence

Pédagogie Se trouverait probablement en pré-requis

L'état standard d'un constituant physico-chimique A dépend de la température et de l'état physique de A. La pression est fixée, par convention, à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

L'état standard de référence **d'un élément chimique** à la température T est l'état standard de son état d'agrégation le plus stable thermodynamiquement à cette température T.

Exemple Le cas du fer :

- de 0 K à 1184 K, l'état standard de référence du fer est Fe_α , cristal pur sous P° ;
 - de 1184 K à 1665 K, l'état standard de référence du fer est Fe_β , cristal pur sous P° ;
 - de 1665 K à 1809 K, l'état standard de référence du fer est Fe_δ , cristal pur sous P° ;
 - de 1809 K à 3145 K, l'état standard de référence du fer est Fe liquide pur sous P° ;
 - au delà de 3145 K, l'état standard de référence du fer est Fe gaz parfait monoatomique sous P° ,
- où le fer adopte différentes variétés allotropiques à l'état solide, α , β et δ .

Le cas du carbone : carbone graphite

Le cas de corps purs simple où $T_{\text{éb}} \leq 25^\circ\text{C}$, corps simple diatomique gazeux pour toute température, d'atmicité la plus faible présente en grande quantité (O_2 plutôt que O_3 .)

14.2 Application du premier principe

14.2.1 Adaptation de la thermodynamique physique

14.2.2 Détermination d'une grandeur de réaction

Par calorimétrie

Par utilisation de données tabulées

14.2.3 Température de flamme

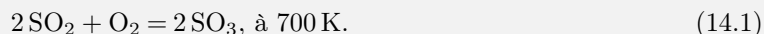
La température de flamme est la température maximale atteinte pour un système si on le laisse évoluer. Cela a bien sûr un intérêt en optimisation de procédés, pour savoir quels matériau choisir pour un réacteur, si la réaction risque de s'emballer...

Le principe est qu'un système physico-chimique est placé dans un réacteur adiabatique. Si la réaction est exothermique, l'énergie libérée par la réaction chimique est absorbée par le système lui-même, qui voit sa température augmenter.

Remarque Même lorsque le réacteur de travail n'est pas adiabatique, on peut en général considérer que la rapidité de la réaction chimique empêche les transferts thermiques avec le milieu extérieur et que c'est toujours le système lui-même qui absorbe l'énergie libérée par la réaction chimique.

Exemple

1. Exemple dans la fiche de Manon LECONTE : combustion du méthane.
2. Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par l'oxygène de l'air :



Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\ominus(298)$ et la comparer à $\Delta_r H^\ominus(700) = 201\text{ kJ mol}^{-1}$.

On trouve $\Delta_r H^\ominus(298) = -198\text{ kJ mol}^{-1}$. La différence est faible, on prend en général ces valeurs égales à toute température d'une certaine gamme, c'est l'approximation d'ELLINGHAM.

On part d'un système contenant 10 moles de SO_2 , 10 moles de O_2 et 40 moles de N_2 . À 700 K, on obtient à l'équilibre 9 moles de SO_3 . Déterminer la température finale du système.

On donne : On trouve l'avancement, de 4.5 mol, puis la température de flamme, de 1197 K.

Remarque Sur l'approximation d'ELLINGHAM, on dit qu'on ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie standard de formation et sur l'entropie standard de formation, MESPLÈDE, Thermodynamique et Matériaux, p. 45.

Mène à une variation affine en fonction de la température de l'enthalpie libre de réaction.

Pour au delà, voir relations de KIRCHHOFF, MESPLÈDE p. 57.

Conclusion

Le premier principe permet de déterminer des grandeurs thermodynamiques ou de calculer la température du système physico-chimique à l'état final, connu ou facilement accessible. Il s'agit d'un principe de conservation, qui ne donne cependant pas d'information sur le devenir d'un système, c'est à dire sur l'évolution de celui-ci. Dans la suite, on s'intéresse à l'application du second principe de la thermodynamique en chimie ainsi qu'à l'étude des équilibres chimiques.

Réflexion sur d'autres formulations

Un titre analogue serait « Grandeurs de réaction » ou « Utilisation de grandeurs de réaction ». Dans le cas du premier titre, les éléments imposés pourraient être :

- Loi de HESS
- Changement d'état
- Température de flamme
- Relation de GIBBS-HELMOLTZ
- Lien entre grandeur standard de réaction et grandeur de réaction
- Relations de KIRCHHOFF

Lorsque l'élément imposé est « Loi de KIRCHHOFF », on peut proposer le plan suivant :

1. Introduction des grandeurs de réaction

- (a) Lien entre grandeur de réaction et avancement

Faire la démonstration permettant l'identification sur l'enthalpie. Généraliser pour toute fonction d'état.

- (b) Dépendance en pression et en température

État standard et grandeur de réaction standard.

Relation de KIRCHHOFF, $\frac{d\Delta_r H^\ominus}{dT} = \Delta_r C_p^\ominus$ et $\frac{d\Delta_r S^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r C_p}{T}$.

Remarque Ici, on peut *a priori* ne parler des grandeurs standard qu'après avoir écrit les relations de KIRCHHOFF, mais la littérature ne semble ne les écrire que pour les grandeurs standard...

2. Détermination des grandeurs de réaction

- (a) État standard, grandeur standard...
- (b) Exploitation des grandeurs tabulées, loi et cycle de HESS
- (c) Détermination expérimentale : température de flamme et calorimétrie

Fiche 15

Potentiel chimique

Ressources utilisées

— GRÉCIAS, Référence Prépa PC/PC*, T&D

Introduction

15.1 Potentiel chimique du corps pur

15.1.1 Cas particuliers

Exemple Potentiel chimique d'un gaz réel GRÉCIAS, Référence Prépa PC/PC*, T&D pour énoncés et calculs, p. 42.

15.2 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange

15.3 Osmose

Inspiré de la leçon de Bénédicte GREBILLE, corrigée par S. PROST.

Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie Physique ;
- FOSSET, Chimie PC-PC* ;
- TI W5700V1 ;
- Épreuve nationale olympiade de chimie, 2016.

Histoire Les premières observations rapportées sur l'utilisation de l'osmose remontent à l'expérience de l'abbé NOLLE en 1748 (séparation d'eau et d'alcool par une vessie animale...) ; VAN'T HOFF proposera en 1886 une analogie entre les solutions aqueuses et les gaz parfaits et proposera pour la première fois le terme « semiperméable » pour les membranes utilisées, il recevra le prix NOBEL en 1901. Ainsi, l'osmose était utilisée avant même d'en comprendre le fonctionnement : confitures qui ne moisissent pas, pourquoi ? Plus récemment, utilisation du sérum physiologique, dessalement de l'eau de mer...

Objectifs Comprendre le phénomène d'osmose et savoir calculer une pression osmotique.
Être capable de prévoir le sens d'évolution.

15.3.1 Principe de l'osmose

Mise en évidence

Pression osmotique

15.3.2 Application

Osmométrie

Osmose inverse

Conclusion

Fiche 16

Application du second principe de la thermodynamique

Ressources utilisées

- Thermodynamique, Matériaux, PC, MESPLÈDE, édition Les nouveaux Précis, Bréal (orange/rouge)
- Thermodynamique, DURUPHTY, vert

Introduction

Jusque là, les outils de la thermodynamique que nous avons utilisés nous permettent de décrire les propriétés physiques du corps pur sous ses différentes phases (potentiel chimique, changement d'état...) ou encore de calculer les grandeurs thermodynamiques standard associées à une réaction chimique (utilisation du premier principe...). Cependant, nous ne savons encore rien du sens d'évolution spontanée d'un système en réaction chimique.

Objectifs Prévoir le sens d'évolution d'un système en réaction chimique.
Étudier l'état d'équilibre lorsque celui-ci est atteint.

Pédagogie Plan inspiré majoritairement du MESPLÈDE, à compléter au mieux avec les autres ouvrages, en fonction de l'élément imposé.

16.1 Équilibres chimiques

16.1.1 Sens de l'évolution « spontanée ».

Démonstration à partir de l'identité thermodynamique sur la fonction d'état énergie libre ; utilisation successive du premier principe puis du second, dans les hypothèses d'une évolution monobare (menant à $\delta W = -pdV$) et monotherme (menant à $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T}$)

Remarque La réaction/transformation est dite monotherme (resp. monobare) lorsque le réacteur dans lequel s'effectue la réaction chimique est placé dans un thermostat maintenu à la température constante T et n'échange qu'avec lui (resp. est soumis à une pression extérieure constante p).

Remarque On en profite pour définir l'affinité chimique, en particulier si l'on souhaite parler du fait que dans d'autres hypothèses/conditions, c'est celle-ci qu'on utilisera, à défaut de devoir utiliser chaque fois une fonction d'état différente.

16.1.2 La relation de GULBERG et WAAGE.

Démonstration en repartant de l'expression de l'enthalpie libre de réaction, où l'on définira alors l'enthalpie libre standard de réaction ; on peut s'aider de schémas pour venir à ce qui était vu en première année de licence dans le cas des solutions aqueuses.

Remarque Si l'affinité a été introduite, on en profitera pour en donner sa nouvelle expression.

Remarque Représentation graphique : voir la fiche détaillée de Manon LECONTE.

16.1.3 Différents types d'équilibres...

Équilibre homogène en phase gazeuse

Exemple Avec la synthèse du méthanol, MESPLÈDE p. 54.

Équilibre homogène en phase liquide

Équilibre en solution aqueuse diluée

Équilibre chimique hétérogène

Exemple Dissociation du carbamate d'ammonium, MESPLÈDE p. 55.

16.2 Déplacement des équilibres

16.2.1 Facteurs d'équilibres et variance

Un facteur d'équilibre est un paramètre dont la variation peut entraîner une modification de l'état d'équilibre du système.

La variance d'un système physico-chimique correspond au nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de fixer pour déterminer l'état d'équilibre du système. On l'exprime :

$$v = N - C, \quad (16.1)$$

où N est le nombre de variables que l'on peut arbitrairement fixer et C le nombre de contraintes existant entre ces variables.

Remarque Il n'est pas difficile de remonter, à partir de cette expression, à la règle des phases de GIBBS :

$$v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi, \quad (16.2)$$

où n est le nombre d'espèces, $\mathcal{R}$ le nombre de réactions physico-chimiques, $\mathcal{P}$ le nombre de contraintes particulières (conditions initiales) et ϕ le nombre de phase. Pour la démonstration, MESPLÈDE p. 87.

Il est important de noter que la modification de la valeur d'un paramètre intensif peut conduire à deux situations différentes :

1. déplacement d'équilibre lorsqu'on atteint un nouvel équilibre sans modification du nombre de phases (système au moins divariant)
2. rupture d'équilibre lorsque le nombre de phases varie (système dont la variance est strictement inférieure à 2).

Exemple Équilibre et rupture d'équilibre : Dans une enceinte de volume $V_0 = 10\text{ L}$ initialement vide, à $T = 800\text{ K}$, on introduit n mol de $\text{CaCO}_{3(s)}$. L'équilibre susceptible de s'établir est le suivant :



Calculer la variance de ce système ; l'équilibre s'établit-il pour tout n ? Justifier en raisonnant avec l'affinité chimique. Tracer la courbe donnant la pression p en fonction de n , préciser les espèces présentes dans chaque domaine.

On introduit maintenant dans le même réacteur initialement vide 1 mol de $\text{CaO}_{(s)}$ et n mol de $\text{CO}_{2(g)}$. Étudier les variations de la pression totale et des différents nombres de moles en fonction de n .

Correction dans un fichier pdf à part : `caco3.pdf`.

16.2.2 Lois de déplacement des équilibres

Relation de VAN'T HOFF, principe et loi de LE CHÂTELIER... voir dans le MESPLÈDE, p. 91/92.

Remarque On peut jouer sur les termes autour des règles énoncées par LE CHÂTELIER : en proposer aux élèves et s'y tenir. D'une manière générale, la règle de LE CHÂTELIER concerne l'influence de la pression et correspond donc à l'étude du signe de la somme des coefficients stœchiométrique des espèces gazeuses ; le principe de LE CHÂTELIER est plus général (introduit d'abord), comme un principe de modération : toute modification entraîne des effets qui s'opposent à l'origine de la modification...

Conclusion

Réflexion sur d'autres formulations

La leçon peut éventuellement être posée au travers d'un autre titre, qui change en partie la façon dont le plan s'articule. On peut par exemple penser au titre « Affinité Chimique », avec comme élément imposé « Représentation graphique de l'affinité et condition d'équilibre. »

Un plan que l'on peut proposer est alors :

1. Critère d'évolution d'un système physico-chimique et affinité
 - (a) Du second principe au critère d'évolution : introduction de l'affinité
Arriver à $dG = -T\delta S_{\text{créée}}$ et donc $-Ad\xi = -T\delta S_{\text{créée}}$.
 - (b) Sens d'évolution et représentation graphique
Représentation de $G = G(\xi)$ et de $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\xi)$.

Exemple Ammoniac NH_3 dans le Hprépa.

2. Utilisation de l'affinité chimique pour l'étude d'un équilibre chimique
 - (a) Affinité chimique et grandeur de composition du système
 - (b) Affinité chimique et relation de GULBERG et WAAGE
Lien avec $Q_{r, \text{eq}} = K^\circ$ donc $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln Q_{r, \text{eq}}$.
 - (c) Application...

Un autre point de vue était défendu par T. FOGERON et introduisait l'affinité en la définissant comme grandeur d'intérêt PUIS en l'identifiant dans le cas particulier p, T constantes. Le plan était alors :

1. Réaction chimique et irréversibilité
 - (a) Variable de DE DONDER
 - (b) Application du second principe : affinité chimique
Définir l'affinité telle que $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_{\text{créée}}$.

(c) Relation entre affinité et fonction d'état

Arriver à $\mathcal{A} = -\Delta_r G$ et généraliser avec les autres ensembles thermodynamiques.

(d) Critère d'évolution

Remarque D'autres éléments imposés sont possibles pour ce titre :

- Relation de GIBBS-HELMOLTZ
- Relation de VAN'T HOFF
- Sens d'évolution
- Rupture d'équilibre
- Dilution d'OSWALD

Pour ce dernier élément imposé, il s'agit d'étudier l'influence d'une variation dX sur l'avancement ξ , en passant par la différentielle de l'affinité. Dans le cas particulier de la dilution d'OSWALD, il s'agit de l'influence d'une variation de volume.

Fiche 17

Diagrammes binaires

Ressources utilisées

- MESPLÈDE, Thermodynamique et matériaux, PC, Les nouveaux précis/Bréal
- Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes et photocopié(s)
- Plan de V. WIECZNY
- DURUPHTY, HPrépa Thermodynamique chimique (TC) OU Chimie PC/PC*
- BOTTIN-MALLET, tome 2
- FOSSET, PC/PC*
- (BERNARD, Techniques expérimentales en chimie)
- (BURROWS, Chimie cube)

Remarque Possiblement avoir à changer de référence/prendre des scans si les livres ne sont pas disponibles... Les mêmes courbes doivent se trouver dans les GRÉCIAS T& D, certaines dans le ATKINS...

Introduction

Ce cours suit directement les cours de thermodynamiques ayant amenés à décrire les équilibres chimiques par les potentiels chimiques. On insiste ici sur la présence de plusieurs phases, ce qui implique d'être particulièrement rigoureux sur les états physiques des composés lorsqu'un équilibre est décrit.

Quelques généralités sont rappelées avant de donner des descriptions des diagrammes binaires isothermes (succintement, car ce ne sont pas les plus utilisés) et isobares. Il est utile de présenter à des élèves (mais pas forcément en leçon) les diagrammes binaires isothermes car leur tracé théorique est bien plus accessible. En revanche, pour se rattacher à l'expérimental et au tracé des diagrammes en laboratoire, les diagrammes isobares seront à privilégier.

Remarque On utilisera pour cela les courbes d'analyses thermique. À noter que dans certains ouvrages, les seules courbes d'analyses thermique présentées sont les courbes de refroidissement pour la construction des diagrammes binaires solide/liquide...

Bien sûr, les diagrammes liquide/vapeur et solide/liquide seront étudiés séparément, mais les outils utilisés seront les mêmes, ce qui permettra d'aller plus rapidement avec les élèves sur l'un ou l'autre des équilibres, suivant l'ordre choisi.

On essaiera au mieux d'intégrer des exemples précis, permettant éventuellement de discuter de la nature idéale ou non d'une solution, de la miscibilité partielle, totale ou nulle, et d'intégrer des interprétations de certaines applications.

Les connaissances attendues des élèves avant le cours sont les suivantes (et éventuellement à moduler suivant quelle portion est traitée en leçon) :

- changement d'état des corps purs, phase et équilibre de changement d'état [L1]
- Grandeurs intensives, extensives [L1]
- Propriétés des molécules et interactions [L1]

- Mise en œuvre expérimentale des techniques de séparation (distillation simple, fractionnée...) [L1/L2]
- Thermodynamique chimique, potentiel chimique [L2]
- Potentiel chimique et fraction molaire [L2]
- Cristallographie [L1]
- Calcul et signification de la variance [L2]

Les diagrammes binaires sont des outils permettant d'étudier le changement d'état d'un mélange de deux composés. Il s'agit du tracé de la température ou de la pression à l'équilibre de chacun des constituants entre deux phases, en fonction de la composition du mélange. On parle de diagrammes isothermes pour le tracé de $p = f(x)$ et de diagrammes isobares pour le tracé de $T = f(x)$.

17.1 Diagrammes binaires isothermes

S'inspirer très largement du MESPLÈDE.

17.1.1 Équilibres liquide–vapeur

Solution idéale, loi de RAOULT

Solution réelle, loi de HENRY

17.2 Diagrammes binaires isobares

17.2.1 Généralités

Un mélange binaire est un mélange de deux constituants A_1 et A_2 qui ne donnent lieu à aucune réaction chimique. La description du mélange se fait en précisant les phases en présence (par exemple, solide et liquide) et les fractions molaires des constituants dans chacune des phases.

On écrit par exemple la fraction molaire associée au constituant A_1 dans la phase liquide :

$$x_1^L = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} = \frac{n_1^L}{n^L}. \quad (17.1)$$

On travaillera ici avec des fractions molaires, mais on trouvera parfois les diagrammes gradués en fractions massiques :

$$w_1^L = \frac{m_1^L}{m_1^L + m_2^L} = \frac{m_1^L}{m^L} \quad (17.2)$$

avec la possibilité de passer de l'une des graduations à l'autre à l'aide de la relation :

$$x_1^L = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{1}{w_1^L} - 1 \right)}. \quad (17.3)$$

On fait l'hypothèse que les gaz se comportent comme des gaz parfaits ; les liquides et solides, quant à eux, pourront être considérés comme des :

- mélange idéal
- mélange non idéal
- miscibilité nulle
- miscibilité partielle

On utilisera aussi très souvent la notion de variance, déjà rencontrée en thermochimie :

$$V = X - Y, \quad (17.4)$$

où X et Y sont respectivement le nombre de paramètres intensifs et le nombre de relations. En plus de la variance, on insiste sur le fait de considérer une transformation isobare, donc à p fixée ; le nombre de degrés de liberté est donc réduit de 1 (on parle aussi de variance particularisée).

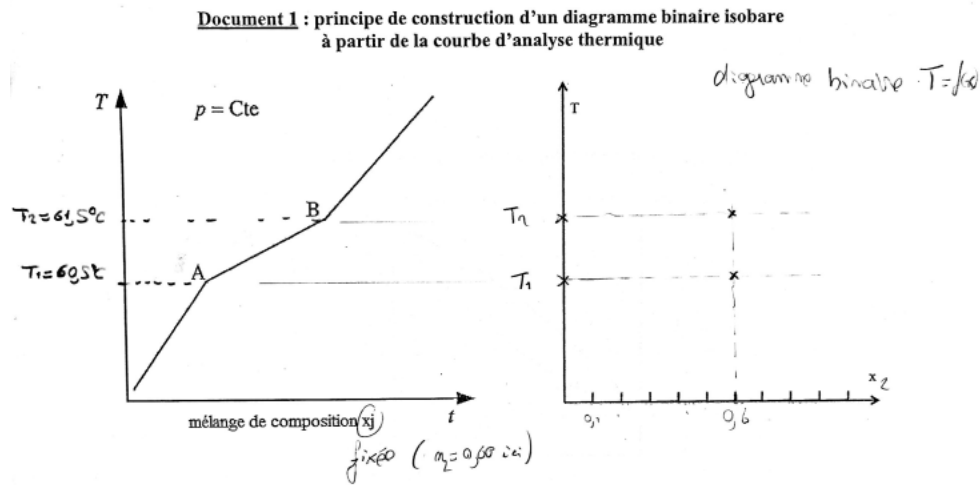


FIGURE 17.1 – Courbe d'analyse thermique, principe

17.2.2 Équilibre liquide–vapeur

Miscibilité totale en phase liquide

Dans le cas d'un mélange liquide non idéal, le potentiel chimie décrit plus haut s'écrit :

$$\mu_{A_1}^L = \mu_{A_1}^*(T, p) + RT \ln x_1^L \quad (17.5)$$

où on fera l'approximation que le potentiel chimique du corps pur est identifié au potentiel chimique standard (dépendance en pression supposée nulle...).

Présentation et construction expérimentale du diagramme

Remarque On prendra x pour les fractions molaires dans la phase liquide et y pour les fractions molaires dans la phase gazeuse.

Un mélange de deux liquides A_1 et A_2 est idéal si les interactions entre même espèce et entre les deux espèces sont de même nature. C'est en général le cas pour des composés dont les structures sont similaires.

Exemple C'est le cas de l'éthylbenzène et du styrène, qui ne diffèrent que de la multiplicité d'une liaison carbone-carbone. [À dessiner/projeter].

Expérimentalement, comment tracer un diagramme isobare ? Le principe de construction d'un diagramme binaire isobare repose sur l'utilisation de la courbe d'analyse thermique. La courbe d'analyse thermique est la courbe $T = f(t)$ pour un mélange binaire de fraction donnée x_1 (17.1). On la trace en faisant évoluer la température à pression constante pour un système constitué initialement d'un liquide homogène contenant le mélange entre les deux constituants.

- à l'apparition de la première bulle de vapeur, on note la température : on repère cette température par le point A, point où l'on observe un changement de pente pour la courbe $T = f(t)$.
- à la disparition de la dernière goutte de liquide, on note la température : on repère cette température par le point B, point où l'on observe un changement de pente pour la courbe $T = f(t)$.

Une composition donne une courbe d'analyse thermique qui donne deux points du diagramme binaire !

Remarque Savoir justifier le sens de la rupture de la pente ! Par exemple, ici, avant l'apparition de la première bulle de vapeur, l'énergie apportée contribue uniquement à l'augmentation de la température. Une fois que le mélange entre en ébullition, une partie de cette énergie contribue au changement d'état (endothermique ; et qui ne se fait pas à température fixe, puisqu'il ne s'agit pas d'un corps pur !) et donc l'élévation de la température est moindre.

La série des premiers points permet de tracer ce qu'on appelle la *courbe d'ébullition* et la série des seconds points permet de tracer ce qu'on appelle la *courbe de rosée*. [Tracer un diagramme monofuseau...]. Ces courbes représentent respectivement, pour chaque fraction, la température à laquelle apparaît la première bulle de vapeur et disparaît la dernière goutte de liquide.

Remarque On insiste sur la différence corps purs (aux extrémités du diagramme) / mélange binaire.

Pour comprendre pourquoi l'élévation de la température peut se faire même pendant le changement d'état, on peut s'intéresser à la variance du système.

Exemple Tracé du diagramme binaire isobare ($p = 50 \text{ mmHg}$) du mélange styrène (C1) éthylbenzène (C2). (Doc 1 MPRN).

Lecture du diagramme

Règle de l'horizontale Dans un domaine diphasique, à une température donnée, la composition de la phase gazeuse se lit sur la courbe de rosée et celle de la phase liquide se lit sur la courbe d'ébullition.

Exemple Diagramme binaire isobare du mélange eau-ammoniac (Doc 2 MPRN).

Théorème des moments chimiques Le théorème des moments chimiques permet de déterminer dans tout domaine diphasique, à une température donnée, les quantités de matières totales dans chaque phase (n^V et n^L donc) si le diagramme est gradué en fraction molaire.

La démonstration est la suivante : On a

$$n_2 = n_2^L + n_2^V \quad (17.6a)$$

$$x_{2,0}n_0 = x_2^L n_2^L + x_2^V n_2^V \quad (17.6b)$$

et on a

$$n_0 = n^L + n^V \quad (17.7)$$

donc

$$x_{2,0}(n^L + n^V) = x_2^L n_2^L + x_2^V n_2^V \quad (17.8a)$$

$$(x_{2,0} - x_2^V)n^V = (x_2^L - x_{2,0})n^L \quad (17.8b)$$

$$n^V MV = n^L ML \quad (17.8c)$$

Cas d'un mélange liquide non idéal

Dans le cas d'un mélange liquide non idéal, le potentiel chimie décrit plus haut s'écrit :

$$\mu_{A_1}^L = \mu_{A_1}^*(T, p) + RT \ln \gamma_1 x_1^L. \quad (17.9)$$

Ici, le coefficient γ_1 mesure l'écart à l'idéalité. Plusieurs allures sont possibles pour les diagrammes de mélanges non-ideaux (Doc 5). Le fuseau peut garder sa forme globale mais être plus large ; ou alors, on peut avoir une séparation en plusieurs fuseaux : c'est le cas des mélange binaires à homoazéotrope.

On note que les deux courbes, rosée et ébullition, ont simultanément soit un maximum soit un minimum. Cela se traduit par le théorème de GIBBS-KONOVALOV, qui donne que le point extremum (point homoazéotrope A) est tel que :

$$x_A^L = x_A^V \quad (17.10)$$

Remarque Les outils de lecture du diagramme sont exactement les mêmes que pour les monofuseaux !

Exemple Diagrammes binaires isobares eau-butan-1-ol, pour homoazéotrope à minimum ; eau-acide nitrique pour homoazéotrope à maximum (Doc 5 MPRN).

Miscibilité nulle en phase liquide

Construction : voir Doc 6, miscibilité nulle en phase liquide. Lecture : voir Doc 7 Comme précédemment, on peut commenter les ruptures de pente (variance et rationalisation en température).

Exemple Diagramme binaire isobare toluène-eau

Applications

Hydrodistillation/Entraînement à la vapeur ; DEAN-STARK... (voir BERNARD et diagramme eau-toluène, dont une modélisation est possible...)

17.2.3 Équilibre solide–liquide

Notion de miscibilité en phase solide

Lorsque des métaux cristallisent suivant la même structure cristalline et ont des rayons métalliques très voisins, ils donnent en général des alliages *monophasés*. Dans l'assemblage de l'un des métaux, tous les atomes peuvent être substitués par des atomes de l'autre métal sans que la structure cristalline ne soit changée. Les deux métaux sont dits totalement miscibles et forment une *solution solide de substitution*.

Au contraire, deux constituants dont la structure cristalline est très différente (cas souvent des solides cristallins non uniquement métallique... puisqu'ils ont des tailles différentes...) sont généralement très peu miscibles.

On retrouve, comme pour les équilibres liquide–vapeur, les mêmes types de diagrammes en miscibilité totale ou en miscibilité nulle !

Construction expérimentale du diagramme

De la même façon que pour les équilibres liquide–vapeur, on pourra utiliser les courbes d'analyse thermique (en général en refroidissement). Les températures associée au début de la cristallisation lors du refroidissement forment la courbe du *liquidus*. Les températures associée à la fin de la cristallisation lors du refroidissement forment la courbe du *solidus*.

Exemple Construction du diagramme binaire isobare Cuivre–Nickel, DURUPHY vert, TC, p. 168.

Remarque D'autres méthodes sont explicitées dans le FOSSET, p. 262 :

- méthodes calorimétriques, analogue à l'analyse thermique : l'analyse thermique différentielle, comparant à un corps connu ; la calorimétrie différentielle à balayage
- méthodes spectroscopique : microscopie optique ou diffraction des rayons X.

Cas avec écart à l'idéalité

Dans les cas de miscibilité totale, on a encore :

- écart à l'idéalité en monofuseau

Exemple FOSSET, PC/PC*, p. 264, diagramme binaire isobare du mélange Or-Platine.

- écart à l'idéalité à deux fuseaux : très très généralement, diagrammes à minimum

Exemple DURUPHY vert TC, Cuivre–AU, p. 170 ou FOSSET, PC/PC*, p. 257.

Remarque Le point analogue à l'homoazéotrope est appelé point indifférent ; on a toujours le théorème de GIBBS-KONOVALOV disant qu'en ce point extremum, les fractions molaires en phase solide et liquide sont égales.

Lecture du diagramme

Identique à liquide-vapeur.

Miscibilité nulle

Exemple Modélisation et expérience : le mélange durène-phénanthrène. Source : GALLUS. Après avoir exprimé ou présenté l'équation de SCHRÖDER VAN LAAR, on peut proposer de tracer le diagramme binaire du mélange à miscibilité nulle ! Voir script `Python`.

Remarque Le point analogue à l'hétéroazéotrope est appelé point eutectique !

Exemple Obtention du diagramme binaire isobare cadmium-bismuth, DURUPHY vert, TC, p. 179.

Remarque On pourra insister sur la micrographie et l'interprétation structurale des cristaux, DURUPHY, p. 185.

Notion de composé défini, point péritectique...

S'inspirer du BOTTIN-MALLET p. 111 et DURUPHY p. 186

Exemple Diagramme binaire magnésium-zinc, avec composé défini MgZn_2 , dans ces mêmes pages.

Applications

— diagrammes monofuseau ou à point indifférent ;

Exemple Purification par cristallisation, cristallisation fractionnée, DURUPHY, vert TC, p. 176

— diagrammes à eutectique :

Exemple Salage des routes, DURUPHY p. 184, BOTTIN-MALLET p. 110

— conglomerats et racémates...

Exemple Voir FOSSET, p. 284, et équation de PRIGOGINE-DEFAY.

— fusion de zone (méthode de purification)

Exemple DURUPHY.

17.3 Propriétés colligatives et applications

Remarque Constantes ébulliométriques et cryoscopiques dans le BOTTIN-MALLET, p. 118.

17.4 Une façon de présenter les choses, par V. WIECZNY

Pour les diagrammes liquide-vapeur...

1. Diagrammes binaires liquide-vapeur, obtention et interprétation

Exemple Fil rouge utilisé : mélange eau-méthanol, HPrépa p. 202 (TC).
Courbes d'analyse thermique + tracé et commentaire du diagramme binaire.

- (a) Description d'un système physico-chimique binaires et variance
- (b) Des courbes d'analyse thermique au diagramme binaire
- (c) Composition des phases et théorème des moments chimiques

2. Diagrammes binaires isobares de constituants totalement miscibles

- (a) Allures des diagrammes et écart à l'idéalité

Exemple Diagrammes : dans le DURUPHY vert, TC.
— toluène-benzène, p. 203 : monofuseau
— eau-ammoniac, p. 204, monofuseau non idéal
— éthanol-eau, p. 205, bifuseau, homoazéotropique à minimum
— chloroforme-acétone, p. 205, bifuseau, homoazéotropique à maximum

- (b) Diagramme monofuseau et distillation du dioxygène

Attention : la phase liquide est toujours enrichie en le produit le moins volatil (à la température d'ébullition la plus haute) ; la phase gazeuse est enrichie en fonction du nombre de plateaux, qui sont descendants vers la température d'ébullition la plus basse.

Exemple Production industrielle du dioxygène liquide à partir de la distillation de l'air (O_2-N_2).
Données industrielles sur l'élémentarium.
Diagramme p. 99 du BOTTIN-MALLET, accompagné du schéma industriel. Explication de la distillation p. 97.

Remarque Ok, bien pour les monofuseaux : mais cas le moins idéal, homoazéotropique ?

- (c) Diagramme homoazéotropique

Exemple Diagramme binaire isobare du mélange acide nitrique-eau (à maximum)

Remarque Pour différencier un mélange à la composition de l'homoazéotrope d'un composé pur (puisque ils ont une température d'ébullition constante) : on effectue la mesure en se plaçant à une pression différente ! (On pourrait éventuellement enrichir en l'un puis en l'autre des composés aussi, non ?)

3. Diagrammes binaires isobares de constituants non totalement miscibles

- (a) Miscibilité nulle et application

Mélange à hétéroazéotrope.

Exemple Courbes d'analyse thermique et diagramme binaire isobare pour le mélange eau-toluène, HPrépa TC p. 213.
Utilisation du DEAN-STARK, commenté dans le BERNARD (Techniques exp.).

Expression de SCHRÖDER-VAN LAAR, pas forcément à redémontrer (dire qu'on pourra le faire et TD) mais...

Remarque Démonstration se trouve dans les livres de prépa, comme le DURUPHY, dans le cas général (quatre équations quatre inconnues) de la résolution des courbes ; on passe à l'équation de SvL pour la miscibilité nulle en prenant les fractions molaires dans les liquides comme l'identité (phases séparées).

Remarque Facile à modéliser ! Cf. `trace_binaire-liquide.py`.

Autre utilisation possible : hydrodistillation (abaisser la température d'ébullition...)

(b) Vers les diagrammes à miscibilité partielle

En réalité, la miscibilité est toujours partielle : qu'est-ce que ça change ?

Conclusion

Les diagrammes binaires présentent un grand intérêt dans la rationalisation et la recherche de nombreuses techniques expérimentales : de purification et de séparation principalement. Leur avantage particulier est que peu importe la complexité du diagramme (en particulier pour les diagrammes solide-liquide), les outils utilisés pour leur lecture sont toujours les mêmes : théorème de l'horizontale et des moments, appliqués à un domaine biphasique.

Dans la suite, en fin de licence/master, on pourrait aller vers l'utilisation de notions analogues pour la séparation d'énantiomères ainsi que vers l'utilisation de diagrammes ternaires où la solubilité dans le solvant considérée est aussi à considérer.

Fiche 18

Diagrammes d'ELLINGHAM

Ressources utilisées

- Tracé du diagramme d'ELLINGHAM du zinc, BUP788
- DURUPHY PC/PC*, vert, ancien programme (cette fiche en est très largement inspirée)

Introduction

Les métaux sont rarement disponibles à l'état de corps purs simples dans la nature ; on les rencontre sous la forme de leurs minerais (oxydes, halogénures, carbonates, phosphates, sulfures, sulfates, nitrates... ; ou encore, silicates...). L'extraction du métal intervient le plus souvent par réduction de l'oxyde métallique correspondant. L'objectif est donc de connaître les équilibres de formation des différents oxydes.

Remarque Industriellement, les réducteurs sont le carbone, le monoxyde de carbone et le dihydrogène. Par convention, le plus général est de prendre la réaction faisant intervenir une mole de dioxygène.

18.1 Présentation et construction du diagramme d'ELLINGHAM

Le diagramme d'ELLINGHAM est un diagramme représentant l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température ; on le trace en général pour les réactions d'oxydation d'une espèce par le dioxygène, dans l'approximation de linéarisation :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ, \quad (18.1)$$

considérant les enthalpie et entropie standard indépendantes de la température T ¹.

Remarque Les équations considérées doivent être écrites avec le même nombre stœchiométrique pour le dioxygène, en général fixé à -1 ou -1/2.

18.2 Utilisation du diagramme et applications

Conclusion

1. approximation d'ELLINGHAM !

Fiche 19

Optimisation d'une synthèse industrielle

Ressources utilisées

Introduction

Conclusion

Thème V

Aspects cinétiques de la réactivité en chimie

Fiches associées

20 Définitions et fondements	93
20.1 Notion de vitesse de réaction	93
20.1.1 Définir une vitesse, des vitesses ?	93
20.1.2 Avancement et vitesse de réaction	94
20.1.3 Retour sur la vitesse de réaction	95
20.2 Éléments de mécanistique	95
20.2.1 Acte élémentaire et règle de VAN'T HOFF	95
20.2.2 Constante de vitesse	95
20.2.3 Profil réactionnel	96
21 Étude mécanistique	97
21.1 De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel	98
21.1.1 Aspects énergétiques	98
21.1.2 Mécanismes réactionnels	98
21.2 Les approximations usuelles	98
21.2.1 La loi de vitesse	98
21.2.2 Approximation des (pré)-équilibres rapides	98
21.2.3 Étape cinétiquement déterminante	98
21.2.4 Approximation des états quasi-stationnaires	98
21.3 Les méthodes expérimentales utiles	98
21.4 Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire	99
21.4.1 Description du mécanisme	100
21.4.2 Détermination de la loi de vitesse	100
21.5 Apport de l'expérience pour l'étude de mécanisme	101
21.5.1 Mécanisme postulé de la réaction de Heck	101
21.5.2 Étude par voltampérométrie cyclique	102
22 Méthodes de détermination des ordres de réaction	105
22.1 Les méthodes de calcul	105
22.1.1 Méthode intégrale	105
22.1.2 Méthode différentielle	105
22.2 Les méthodes expérimentales	105
22.2.1 Méthodes de suivi	105
22.2.2 Méthodes chimiques	105
22.2.3 Méthodes d'accès aux ordres	105
23 Catalyse	107
23.1 Définitions et caractéristiques	107
24 Catalyse hétérogène	109
24.1 Définitions et historique	109
24.1.1 Introduction	109
24.1.2 Spécificités de la catalyse hétérogène	110
24.2 Caractérisation d'un catalyseur hétérogène	111
24.2.1 Isothermes de LANGMUIR	111

24.2.2	Isothermes de BRUNAUEUR, EMMETT et TELLER	112
24.2.3	Modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD	112
25	Théorie de l'état de transition	113
25.1	Théorie des collisions	113
25.2	Théorie de l'état de transition	113
25.2.1	Définitions	113
25.2.2	Les hypothèses et quelques raisonnements	113
25.2.3	Équation de EYRING-POLANYI	114
25.2.4	Exemples phares/classiques d'utilisation	114
25.2.5	Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel...	117

Fiche 20

Définitions et fondements

Ressources utilisées

- SCACCHI
- MOSTAFAVI
- FOSSET PCSI

Remarques pédagogiques

- Notions basiques à introduire au plus tôt à des étudiant·es de Licence 1.
- La plupart des notions sont perceptibles sans entrer dans les détails, au travers d'exemples. Néanmoins, les subtilités sont très très nombreuses et peuvent monter le niveau d'une leçon (définitions autour de l'énergie d'activation, constante de vitesse, méthodes expérimentales...)

Introduction

Le domaine de la cinétique est en chimie le domaine qui s'intéresse à l'évolution des systèmes physico-chimiques dans le temps. La thermodynamique donne déjà des informations sur des états d'équilibres : on peut avoir une « photo » de l'état initial ainsi qu'une « photo » de l'état final (image tirée de MOSTAFAVI), là où la cinétique permet d'étudier dans le temps les transformations en jeu pour le passage d'un état à l'autre, proposant alors un « film » entre les deux états.

L'intérêt de l'étude de la cinétique est double :

- à la fois pratique, en obtenant des informations sur l'évolution temporelles des transformations étudiées, on prévoit des durées de réactions ;
- et théorique, la cinétique est l'une des méthodes à disposition du chimiste pour étudier les mécanismes de la transformation d'un système chimique.

20.1 Notion de vitesse de réaction

Relations générales et nombreux exemples dans Cinétique et dynamique des réactions chimiques, MOSTAFAVI.

Histoire Notion de vitesse de réaction : 1777 par WENSEL, minéralogiste allemand ; première étude quantitative des vitesses de réactions chimiques : inversion du saccharose par WILHELMY qui le premier, en 1850, relie le taux de réaction aux concentrations en sucrose et acide anisi qu'à la température.

20.1.1 Définir une vitesse, des vitesses ?

On considère une réaction chimique :



pour laquelle on pourra définir des vitesses molaires de transformation telles que :

- des vitesses de disparition (ou de consommation), relatives aux réactifs,

$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} \text{ et } v_B = -\frac{dn_B}{dt}; \quad (20.2)$$

- une vitesse d'apparition (ou de formation), relative aux produits,

$$v_P = \frac{dn_P}{dt}. \quad (20.3)$$

Pour ne pas travailler avec des grandeurs extensives, on travaillera par la suite avec des réacteurs isochores donc à volume V constant¹, donnant lieu aux définitions de vitesses par unité de volume :

- des vitesses de disparition (ou de consommation), relatives aux réactifs,

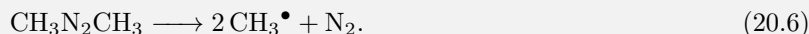
$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \text{ et } v_B = -\frac{d[B]}{dt}; \quad (20.4)$$

- une vitesse d'apparition (ou de formation), relative aux produits,

$$v_P = \frac{d[P]}{dt}. \quad (20.5)$$

Dans toutes les vitesses précédentes, les vitesses considérées sont des vitesses dites spécifiques : elles sont relatives à une espèce du système et donc dépendant de son coefficient stœchiométrique dans la transformation étudiée.

Exemple (Tiré du MOSTAFAVI) Dans la réaction de dissociation de l'azométhane :



La stœchiométrie de la réaction fait apparaître que le radical $\text{CH}_3^\bullet$ est formé deux fois plus rapidement que le diazote, ce qui se traduit dans l'expression des vitesses spécifiques :

$$v_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} v_{\text{CH}_3^\bullet} = v, \quad (20.7)$$

où v est la vitesse de la réaction 20.6.

20.1.2 Avancement et vitesse de réaction

Remarque On peut alors voir venir la nécessité de définir la vitesse de réaction par d'autres moyens que par les vitesses de disparition et d'apparition.

On introduit alors l'avancement ξ défini comme :

$$\xi = \frac{n_A(t=0) - n_A(t)}{a} = \frac{n_B(t=0) - n_B(t)}{b} = -\frac{n_P(t=0) - n_P(t)}{p}, \quad (20.8)$$

ainsi que le degré d'avancement de la réaction comme :

$$d\xi = -\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_P}{p}, \quad (20.9)$$

permettant de définir la vitesse du degré d'avancement, non dépendante des coefficients stœchiométrique :

$$V_\xi = \frac{d\xi}{dt}. \quad (20.10)$$

On définit alors enfin pour une réaction chimique dont la stœchiométrie est indépendante du temps, la vitesse de la réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (20.11)$$

1. À voir pour le cas non constant...

20.1.3 Retour sur la vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction peut s'écrire :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = kf([A], [B], T, p, \dots), \quad (20.12)$$

où k est appelée constante de vitesse de la réaction et est étudiée par la suite. Cette réaction peut se réécrire dans le cas d'une réaction bilan dont on dit qu'elle possède un ordre globale :

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta, \quad (20.13)$$

où l'on appelle α et β respectivement les ordres partiels de A et B. Dans le cas général, la stœchiométrie ne correspond pas nécessairement l'ordre partiel du réactif considéré.

Exemple FOSSET, PCSI, p. 214 et 215.

20.2 Éléments de mécanique

Le mécanisme d'une réaction chimique est une suite d'actes élémentaires. Entre les réactifs et les produits se déroulent donc plusieurs actes élémentaires, et le mécanisme fait intervenir des intermédiaires réactionnels, minima locaux de l'énergie potentielle.

Histoire Deux noms qui reviennent souvent en chimie et en particulier en cinétique chimique : VAN'T HOFF et ARRHÉNIUS. VAN'T HOFF est le premier lauréat du Prix NOBEL de chimie, en 1901, en partie pour ses travaux sur les lois de la cinétique mais aussi sur la pression osmotique; ARRHÉNIUS, quant à lui, en est lauréat en 1903, mais ce sont ses travaux sur la dissociation des électrolytes qui l'amènent à remporter le Prix. Ses travaux sur la cinétique chimique et particulièrement sur l'étude des constantes de vitesse en fonction de la température du système datent de 1889.

20.2.1 Acte élémentaire et règle de VAN'T HOFF

Généralités Un acte élémentaire est une réaction chimique se déroulant microscopiquement en une seule étape, sans intermédiaire réactionnel. Usuellement, il s'agit d'actes pour lesquels on observe au plus deux formations et deux ruptures de liaisons chimiques. Le nombre d'entités impliquées dans l'acte élémentaire est appelé *molécularité*. Comme on le verra plus en détail dans une autre fiche, un acte élémentaire est caractérisé par un état dit de transition : en première approche, il s'agit d'un maximum local d'énergie potentielle.

Règle de VAN'T HOFF Pour de tels actes, la règle de VAN'T HOFF dit que les ordres partiels des réactifs pour l'acte élémentaire étudié sont les coefficients stœchiométriques de ceux-ci. La détermination de ces ordres fait office d'une fiche à part entière.

20.2.2 Constante de vitesse

Une première approche de la constante de vitesse associée à une réaction est traitée ici : l'approche *via* la loi semi-empirique d'ARRHÉNIUS. La loi d'ARRHÉNIUS donne un lien entre la constante de vitesse et la température, faisant apparaître d'autres grandeurs explicitées ci-après :

$$k = A \exp - \frac{E_a}{RT}. \quad (20.14)$$

A est appelé facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence : il est lié à la fréquence des collisions (bof bof); E_a est l'énergie d'activation associée à la transformation considérée : il s'agit de l'énergie à fournir pour que la réaction ait lieu. On peut visualiser cette notion à l'aide des *profils réactionnels*.

Une étude plus théorique de cette constante se fait grâce à la théorie de l'état de transition, traitée dans une autre fiche.

20.2.3 Profil réactionnel

Les profils réactionnels constituent un outil graphique idéal pour comprendre les notions d'acte élémentaire et d'énergie d'activation. Il s'agit du tracé de l'énergie potentielle associée au système chimique considéré en fonction d'une coordonnée de réaction.

Pédagogie Sur la coordonnée de réaction on commencera par parler de coordonnée de réaction simple comme la distance entre les deux atomes réactifs ; par la suite, on pourra parler de profils réactionnel à trois dimensions, faisant intervenir deux coordonnées de réaction (ou de leur projection plane *cf.* diagramme de MORE O'FERALL pour les réactions de substitution et d'élimination).

Enfin, d'une manière générale, on pourra insister sur le caractère abstrait de cette grandeur, qui dans la réalité est un artefact mathématique permettant de projeter un profil à N dimensions sur une seule.

À un certain niveau, il sera de même judicieux de pointer la différence entre les profils réactionnels et les diagrammes d'enthalpie libre.

Remarque Sur l'énergie d'activation : il est intéressant de noter, pour des leçons de haut niveau, la complexité autour de la notion d'énergie d'activation. L'énergie d'activation est celle qui est donnée par la loi d'ARRHÉNIUS et vient initialement de sa forme dérivée, historiquement posée comme :

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{E_a}{RT^2}. \quad (20.15)$$

Or, cette énergie est une grandeur forcément macroscopique, alors que les profils réactionnels décrivent des phénomènes purement microscopiques (de part la coordonnée de réaction). On doit donc préciser que l'énergie à laquelle on se réfère dans les profils réactionnels est une énergie de seuil, E_s , microscopique (en accord avec l'ordonnée étant une énergie, et non pas une grandeur molaire) pour laquelle on peut écrire que :

$$E_a \geq E_s. \quad (20.16)$$

On donne ci-après une représentation dans un cas général, il est à noter que ces notions sont facilement utilisables au tableau dans de nombreux domaines (mécanistique en chimie organique, états de transition et intermédiaire réactionnel, catalyse à un niveau suffisamment bas...).

Exemple On trouvera des exemples concrets dans les livres :

Conclusion

Fiche 21

Étude mécanistique

Ressources utilisées

- FOSSET PCSI
- SCHACCI : chapitre 5.6 pour les réactions en chaîne
- AMATORE, Actualité chimique 1998
- Sujet de concours, écrit de centrale, cinétique et polymères
- Fiche de M. LECONTE, De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel
- Fiche de M. LECONTE, Techniques d'analyse non-stationnaires en électrochimie ; pour un autre exemple que le mécanisme de la réaction de HECK

Introduction

Une leçon « Étude mécanistique » ou « Mécanistique » (ou encore « Mécanismes ») peut se placer à deux niveaux. Le premier niveau est la première année de licence ou PCSI, développée en premier lieu. En second lieu est développée la partie sur la mécanistique abordable à un niveau de L3 : l'idée est d'y étudier la cinétique (loi de vitesse et/ou mécanismes) sur des exemples plus compliqués que ceux de la première année, qui portent sur des notions vues en deuxième ou troisième année de licence (polymérisation, cycles catalytiques...).

Mécanistique, niveau L1

21.1 De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel

21.1.1 Aspects énergétiques

21.1.2 Mécanismes réactionnels

Séquence ouverte

Séquence fermée

21.2 Les approximations usuelles

21.2.1 La loi de vitesse

21.2.2 Approximation des (pré)-équilibres rapides

Remarque Souvent utilisé en cinétique hétérogène, modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD notamment.

21.2.3 Étape cinétiquement déterminante

L'étape cinétiquement déterminante est l'étape la plus lente dans un mécanisme. La vitesse de réaction est alors égale à la vitesse associée à l'étape cinétiquement déterminante.

21.2.4 Approximation des états quasi-stationnaires

Ou principe de Bodenstein.

L'approximation des états quasi-stationnaires permet de simplifier l'écriture d'une loi de vitesse pour un mécanisme complexe. Elle suppose que pour certains composés intervenant dans le mécanisme, la variation de ces composés varie de façon négligeable. Cela se justifie particulièrement pour les intermédiaires réactionnels instables, très réactifs (comme les radicaux par exemple), pour lesquels $v_{\text{disparition}} \gg v_{\text{apparition}}$. On écrit alors que la variation de la concentration de l'espèce considérée est nulle, et on l'exprime en fonction des différentes vitesses d'apparition et de disparition à l'aide du mécanisme.

Exemple Parmi les exemples classiques de détermination par le calcul des lois de vitesse :

- la formation de HBr, faisant intervenir des ordres non entiers et des ordres initiaux, *cf.* MOSTAFAVI p. 29 ;
- modèles de catalyse, simple ou MICHAELIS-MENTEN.

21.3 Les méthodes expérimentales utiles

Pour déterminer les ordres de réaction... voir autre fiche.

Mécanistique, niveau L3

Pré-requis :

- Cinétique formelle (loi de vitesse, catalyse) [L1]
- Mécanistique (AEQS, ECD) [L1]
- Réactions radicalaires [L2]
- Macromolécules, polymères, polymérisation [L2]
- Couplages pallado-catalysés [L3]
- Techniques électrochimiques d'analyse : voltampérométrie cyclique [L3]
- Cycles catalytiques [L2]

Introduction pédagogique

La leçon est placée au niveau L3 pour réinvestir de nombreuses notions, en particulier les notions de cinétique formelle, l'établissement d'une loi de vitesse ou d'un mécanisme qui n'ont pas été revus depuis la L1.

En L1, le cadre des exemples étudiés est généralement simple. Dans cette leçon, on va complexifier l'étude avec une première partie sur la polymérisation en chaîne - détermination de la loi de vitesse - et une seconde partie sur les cycles catalytiques et la détermination précise du mécanisme par une expérience de voltampérométrie cyclique.

Difficultés

- application de l'AEQS en séquence fermée pour la polymérisation : on doit considérer de nombreuses espèces ;
- le mécanisme qui est vu en cours et appris par les élèves n'est pas toujours le mécanisme réel, en particulier en chimie organométallique, forte dépendance en les conditions opératoires.

En TD : catalyse enzymatique (complexification du modèle de Michaelis-Menten : multi-site, inhibiteur) qui sont de très bons exemples pour l'application des approximations usuelles ! En TP, on pourrait revoir la détermination d'ordres de réaction, d'énergies d'activation (hydrolyse de tBuBr, modélisation avec Gaussian de l'approche des réactifs), exemples simples de mécanistique.

Introduction

En L1, on a vu comment établir une loi de vitesse dans des cas simples et comment l'exploiter. On a également vu comment l'expérience pouvait valider des hypothèses sur un mécanisme réactionnel.

Entre temps, les mécanismes ont été décrits en chimie organique, en chimie des polymères et en chimie organométallique. On va justement étudier ces deux derniers domaines au travers de deux exemples.

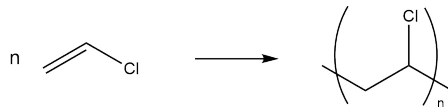
Objectifs Appliquer les outils de la mécanistique à des processus complexes (polymérisation, catalyse organométallique).

21.4 Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire

(à rappeler ou non...) Décrire et caractériser un mécanisme en chaîne, ici de polymérisation.

21.4.1 Description du mécanisme

Cadre d'étude : synthèse du PVC (polychlorure de vinyle)



Pour effectuer cette synthèse, on a besoin d'un amorceur, par exemple AIBN (Azobisisobutyronitrile), que l'on notera I_2 . Le bilan de la formation du PVC est en réalité :



Projection

On peut décomposer le mécanisme en chaîne en les étapes suivantes.

initiation :



propagation :



terminaison :



On pourra donner le mécanisme de la dissociation de l'AIBN (formation de diazote gazeux). Pour chaque type d'étape (type car en réalité, il y a de nombreuses étapes de propagation et de terminaison), on prendra la même constante de vitesse : k_d , k_a , k_p et k_t .

Remarque Par ailleurs, on fera l'hypothèse qui se vérifie expérimentalement que dans le cas d'une terminaison avec deux chaînes de même longueur, la constante de vitesse est en fait $\frac{k_t}{2}$.

21.4.2 Détermination de la loi de vitesse

La vitesse de la réaction est :

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = k_a[I^\bullet][M] + \sum k_p[M][IM_j^\bullet] \quad (21.4)$$

On effectue un certain nombre d'hypothèses pour déterminer la loi de vitesse :

— **hypothèse des chaînes longues** : $k_a[I^\bullet][M] \ll \sum k_p[M][IM_j^\bullet]$;

— **AEQS** appliqué à $I^\bullet$, $IM^\bullet$ et $IM_j^\bullet$.

AEQS appliquée à $IM^\bullet$:

$$\frac{d[IM^\bullet]}{dt} = v_a - k_p[M][IM^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0. \quad (21.5)$$

AEQS appliquée à $IM_j^\bullet$:

$$\frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = v_a + k_p[M][IM_{j-1}^\bullet] - k_p[M][IM_j^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM_j^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0. \quad (21.6)$$

En sommant les équations sur j , on obtient :

$$\sum_j \frac{d[IM_j^\bullet]}{dt} = v_a - k_p[M][IM_n^\bullet] - k_t \left(\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \right)^2 \simeq 0. \quad (21.7)$$

Nouvelle hypothèse : n est grand. On peut donc supposer que $[IM_n^\bullet]$ est faible. Alors :

$$\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] = \sqrt{\frac{v_a}{k_t}}. \quad (21.8)$$

Enfin, il ne nous manque qu'une information sur la vitesse d'initiation. AEQS appliquée à $I^\bullet$:

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = 2v_d - v_a = 2k_d[I_2] - v_a \simeq 0, \quad (21.9)$$

d'où

$$\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \simeq \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} \quad (21.10)$$

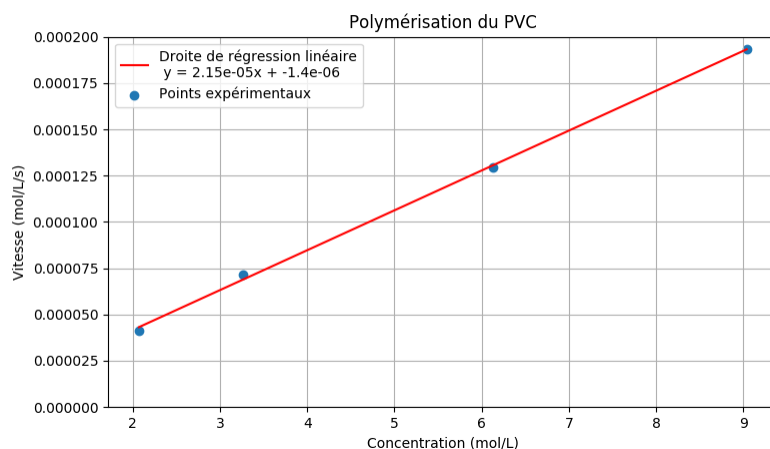
On en déduit l'expression de la loi de vitesse :

$$r = k_p[M] \sum [IM_j^\bullet] \simeq k_p \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} [M] \quad (21.11)$$

On s'attend à une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au monomère M et d'ordre 1/2 par rapport à l'initiateur I_2 .

On effectue une régression linéaire pour vérifier expérimentalement que l'hypothèse « n grand » est bien vérifiée (*projetée*), avec la concentration en initiateur, $[I_2] = 2,3 \times 10^{-4}$ mol/L :

[M] (en mol/L)	9,04	6,13	3,26	2,07
$10^5 r$ (en mol/L/s)	19,35	12,92	7,15	4,15



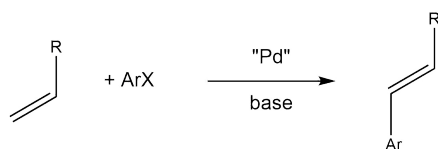
On obtient bien une droite linéaire de coefficient directeur $K = 1,41 \times 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$.

Remarque En fonction du temps, effectuer le tracé avec **Python** devant les élèves.

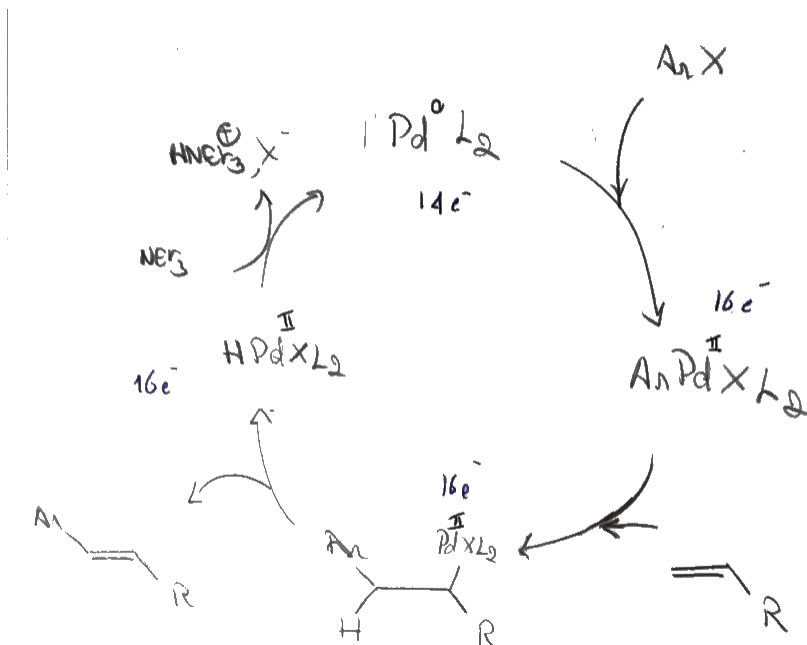
21.5 Apport de l'expérience pour l'étude de mécanisme

21.5.1 Mécanisme postulé de la réaction de Heck

Couplage de Heck :



On postule un mécanisme où le palladium est au degré d'oxydation 0 (*projeté*) :



Commenter les étapes.

Le palladium utilisé est généralement $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en présence de PPh_3 . Cependant, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ est au degré d'oxydation +II, il ne peut donc pas effectuer le cycle catalytique.

On utilise alors l'expérience pour déterminer le mécanisme réel de la réaction.

21.5.2 Étude par voltampérométrie cyclique

On étudie d'abord le mélange $\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{PPh}_3$. On observe un pic de réduction qui correspond à la réduction d'un autre complexe que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, le complexe $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$.

Projection

Vague de réduction de la voltampérométrie cyclique du mélange. Attention, le graphe est en convention américaine !

On observe de plus que le courant de pic diminue au cours de temps. On en déduit que l'espèce $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ n'est pas stable. Elle forme un autre complexe, où le palladium est au degré d'oxydation 0, dont on observe par ailleurs une vague d'oxydation.

Projection

Vague d'oxydation de la voltampérométrie cyclique du mélange.

Cette vague d'oxydation disparaît en présence d'iodobenzène, ce qui conforte donc l'hypothèse qu'il s'agit d'un complexe au Pd au degré d'oxydation 0. Des études RMN complémentaires permettent de conclure sur la structure de ce complexe de degré d'oxydation 0 : $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})]^-$.

On s'intéresse ensuite à l'addition oxydante de PhI sur le complexe. Le pic d'oxydation précédemment observé disparaît en effet en présence de PhI . On peut en outre montrer que l'on obtient un pic d'oxydation correspondant

à I^- . Le complexe formé est alors : $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$. Cela est confirmé par l'étude du mélange sans AcO^- : il n'y a pas de réaction avec l'alcène.

On peut alors déterminer le mécanisme réel du couplage de Heck (*projeté*) :

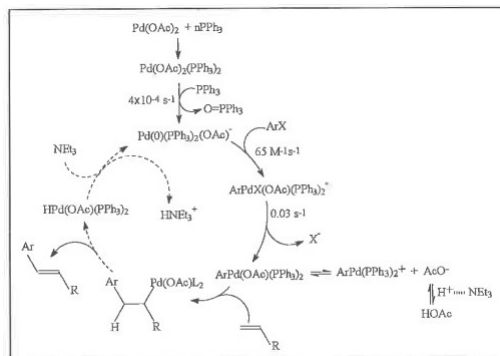


FIGURE 21.1 – Mécanisme réel du couplage de Heck (**Source** : *Actualité chimique*).

Conclusion

Projection

Bilan

L'étude des mécanismes réactionnels repose sur des hypothèses usuelles (ECD, AEQS, chaînes longues, ...) mais aussi sur l'expérience. C'est cette dernière qui permet de valider la loi de vitesse voire de déterminer les intermédiaires réactionnels formés.

Questions et débrief

Questions	Réponses
<i>Mécanisme du couplage de Heck.</i>	
Quel est le produit du premier pic de réduction ?	On ne sait pas
Le mécanisme de la réaction de Heck a-t-il déjà été vu par les élèves ?	Oui en L3 (oui si pas celui-ci, un autre mécanisme de couplage palladocatalysé).
Quel message souhaite-t-on faire passer aux étudiants dans cet exemple ?	Les mécanismes que l'on est amenés à apprendre sont souvent simplifiés. Ils dépendent en fait du milieu réactionnel et on peut utiliser l'expérience pour les déterminer plus précisément.
<i>Réactions en chaîne.</i>	
Les élèves ont-ils déjà vu des réactions en chaîne ?	Oui, en L1 avec HBr par exemple. Le vocabulaire est normalement déjà connu.
Qu'est-ce que l'hypothèse des chaînes longues ?	$v_a \ll \sum_i v_{p,i}$: on forme un grand nombre de chaînes intermédiaires pouvant réagir.
Qu'est-ce que la longueur de chaîne en cinétique ?	$l_c = \frac{v_p}{v_a}$.

Parler de la différence entre bilan majeur et bilan mineur (primaire et secondaire).	Le bilan majeur conduit au produit d'intérêt. Les bilans mineurs conduisent à des sous-produits.
<i>Polymérisation en chaîne.</i>	
A quoi correspondent les terminaisons d'une polymérisation en chaîne ?	On peut obtenir une terminaison par addition ou combinaison : $I-M_{n-m}^{\bullet} + I-M_m^{\bullet} \longrightarrow I-M_n-I$, ou par dismutation.
Comment est suivie la cinétique de la réaction ?	L'exemple est issu d'une fiche d'exercices sans plus de précisions...
Comment pourrait-on le faire ?	
<i>Polymères.</i>	
Décrire le PVC.	Polymère ramifié (car synthèse radicalaire), thermoplastique (il se déforme en étant chauffé, car il s'agit d'un polymère amorphe). Il possède un très mauvais indice de polymérisation : on peut difficilement contrôler la longueur de ses chaînes.
Donner des exemples de polymères (semi-)cristallins.	Ils sont synthétisés par polymérisation anionique.
Citer d'autres amorceurs que l'AIBN.	S_2O_8 , les peroxydes (plus utilisés en TP).

La leçon était très agréable à écouter. Le plan est très original, ce qui est vraiment très bien. Par contre, il faut s'attendre à avoir plein de questions sur la voltampérométrie cyclique et les polymères.

Il faut bien dire en introduction pédagogique que les réactions en chaîne ont déjà été vues et donc le vocabulaire associé.

Il faut bien lire l'article de l'*Actualité chimique* pour bien comprendre toutes les étapes du mécanisme.

Si on avait placé cette leçon en L1, il aurait fallu davantage axer sur les mécanismes en chaîne, le vocabulaire, ... La leçon aurait alors été beaucoup moins calculatoire.

Fiche 22

Méthodes de détermination des ordres de réaction

Ressources utilisées

- FOSSET, PCSI ; théorie et exemples très bien traités...
- MARTINAND-LURIN, 40 expériences illustrées

Introduction

22.1 Les méthodes de calcul

22.1.1 Méthode intégrale

Exemple Décomposition du pentaoxyde d'azote, FOSSET, p. 227.
Résolution par utilisation de l'outil informatique, script Python `pentaoxyde_azote.py`

22.1.2 Méthode différentielle

et variante : méthode des vitesses initiales.

22.2 Les méthodes expérimentales

22.2.1 Méthodes de suivi

Exemple Érythrosine B, facilement exploitable en TP ; attention au biais de l'absorbance à temps infini...
MARTINAND-LURIN, p. 131.

22.2.2 Méthodes chimiques

Dosages, nécessité de la trempe chimique (dilution, refroidissement, retrait de réactif/catalyseur.)

22.2.3 Méthodes d'accès aux ordres

Dégénérescence de l'ordre

Temps de demi-réaction

Remarque Si le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale, la réaction est d'ordre un.

Conclusion

Fiche 23

Catalyse

Ressources utilisées

- Cours pris de Bruno SÉCORDEL (complexes, catalyse organométallique)
-

Introduction

Histoire À compléter avec cours Bruno et cours Céline C.

23.1 Définitions et caractéristiques

Un catalyseur est une entité chimique qui modifie la cinétique d'une réaction sans en modifier la thermodynamique. (Trouver une source.) Le mécanisme avec catalyseur passe en général par un intermédiaire réactionnel supplémentaire par rapport au mécanisme sans catalyseur. Dans tous les cas, la grandeur d'activation à fournir est plus faible sans catalyseur qu'avec : la réaction est plus rapide (comme pour le reste de la cinétique, deux illustrations sont possibles : avec la théorie d'EYRING ou avec la loi d'ARRHÉNIUS).

Remarque À noter que la définition donnée n'implique pas d'avoir une augmentation de la cinétique de la réaction : il arrive qu'on qualifie de catalyseur des inhibiteurs de réaction. Par ailleurs, en biochimie, on sera amenée à parler d'enzymes, qui possèdent un site catalytique, ainsi que d'inhibiteurs ou d'« antagonistes » qui sont des composés qui réduisent un phénomène biologique. On ajoutera qu'on parle d'IC50, la quantité ou concentration en antagoniste pour réduire de moitié l'activité du phénomène étudié.

Quelques caractéristiques des catalyseurs sont décrites ci-après, et s'appliquent particulièrement aux catalyseurs organo-métalliques

Activité quantité de produit formé par unité de catalyseur et par unité de temps, souvent donné en s^{-1}

TOF *Turn over frequency*, le nombre de cycles effectués pendant une seconde par le catalyseur. À noter qu'on définira souvent un TOF moyen étant donné qu'il existe pour le catalyseur une phase dite d'induction où le TOF est croissant avant d'atteindre régime stationnaire, pour enfin décroître lors d'une phase de déclin ou d'épuisement. [Faire schéma] Les ordres de grandeurs sont pour l'industrie et pour les enzymes respectivement de 10^{-2} à 10^1 et 10^4 à 10^7 .

TON *Turn over number*, le nombre de cycles réalisables.

Durée de vie le temps au bout duquel il faut changer ou régénérer le catalyseur. On pourra définir le temps de vie comme :

$$\tau_{\text{cat}} = \frac{\text{TON}}{(\text{TOF}_{\text{moyen}})} \quad (23.1)$$

Sélectivité pourcentage de produit d'intérêt parmi les produits obtenus.

Remarque Concernant la partie mécanistique des processus de catalyse : catalyse hétérogène, voir fiche associée ; cycle catalytique, voir thème chimie moléculaire inorganique.

Introduction

Conclusion

Fiche 24

Catalyse hétérogène

Pré-requis

- Catalyse : définitions et caractéristique (L1–L3, *cf.* fiche associée)
-

Ressources utilisées

- (Cours de Céline CHIZALLET)
- Chimie Physique, ATKINS
- Chimie inorganique, SHRIVER
- Cinétique et Catalyse, SCACCHI
- Les fiches « Catalyse » de l'actualité chimique
- *Heterogeneous Catalysis, Principles and applications*, G. C. BOND.
- *Metal-catalyzed reactions of hydrocarbons*, G. C. BOND.

24.1 Définitions et historique

24.1.1 Introduction

En catalyse hétérogène, le catalyseur, les réactifs et/ou les produits sont dans des phases différentes (contrairement à la catalyse homogène où tout se déroule dans une seule phase). Le plus fréquent est de trouver des catalyseurs solides et les réactifs/produits en phase liquide ou gazeuse (dépend du type d'application).

Histoire Historiquement :

d'un point de vue **Académique** :

1. BERZÉLIUS est le premier en 1836 à introduire la notion de *catalyse*, qu'il associe au fait de rompre une interaction/liaison existante. (étymologie : vient du grec « détacher »).
2. SABATIER parlera le premier de catalyse *hétérogène* ; il est co-récipiendaire du prix NOBEL de chimie avec GRIGNARD en 1912.
3. LANGMUIR, formation d'ingénieur, amène par ses expériences sur les phénomènes de surface une nouvelle façon de caractériser les catalyseurs hétérogènes. Il reçoit le prix NOBEL de chimie en 1932.
4. Enfin, ERTL, prix NOBEL de chimie en 2007, pour ses travaux sur les mécanismes chimiques à la surface de solide.

d'un point de vue **industriel** :

1. Invention du briquet en 1820, utilisation de platine Pt.
2. Synthèse industrielle de l'ammoniac avec le procédé HABER-BOSCH en 1910, reposant sur un catalyseur de fer Fe. (industrie des nitrates et engrais / agroalimentaire).
3. Synthèse de FISCHER-TROPSCH, en 1920, synthèse d'hydrocarbure à partir de gaz de synthèse (*syngas*, $\text{CO} + \text{H}_2$), reposant sur un catalyseur de cobalt.
4. Craquage catalytique, 1930, valorisation d'hydrocarbure lourd du pétrole en plus léger pour comme carburant.
5. Zéolithes synthétiques en 1960, support de catalyseur.
6. Puis plus récemment : pots catalytiques, reformage catalytique...

En pratique, un catalyseur se designe à plusieurs échelles : nanométrique d'abord, puis vient la mise en forme, qui passe par la production d'une poudre puis de la fabrication du catalyseur qui sera lui-même utilisé à l'échelle du mètre, dans l'usine/dans les réacteurs.

24.1.2 Spécificités de la catalyse hétérogène

On ne revient pas ici sur les définitions et rôles du catalyseur. Seulement, dans le cas de la catalyse hétérogène, il est essentiel de noter que les définitions doivent s'adapter, en particulier en faisant apparaître dans les diagrammes en enthalpie libres ou les cycles catalytique, le site catalytique.

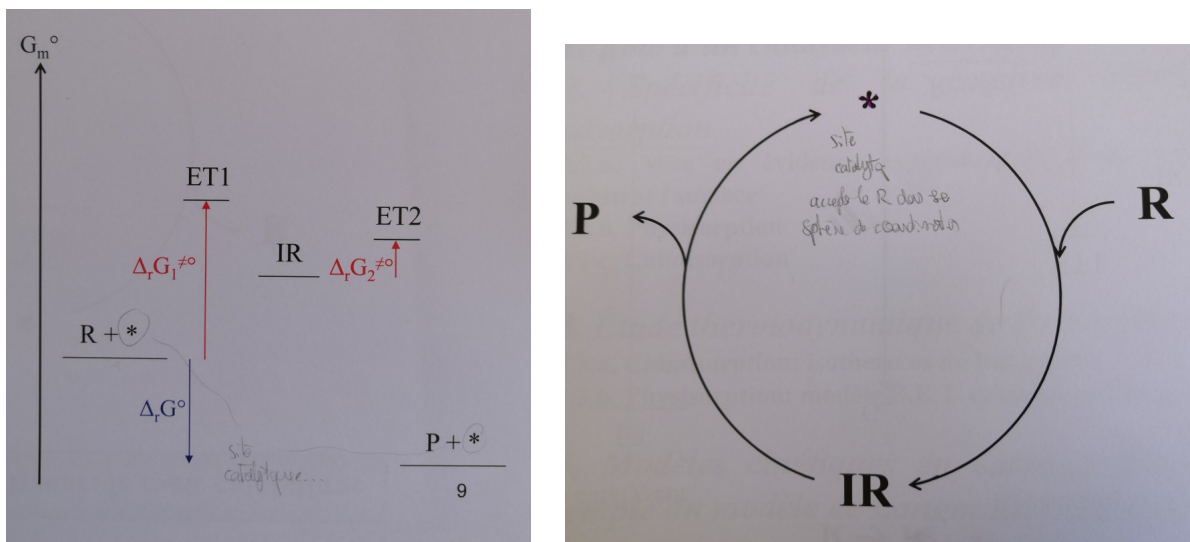


FIGURE 24.1 – Ajout du site actif dans les représentations usuelles de la catalyse, source : cours C. C.

Contrairement à la catalyse homogène, la catalyse hétérogène se déroule en plusieurs étapes :

Critères	Chimisorption	Physisorption
Enthalpie d'adsorption	40 kJ mol ⁻¹ – 800 kJ mol ⁻¹	8 kJ mol ⁻¹ – 20 kJ mol ⁻¹
Activation	Oui (sauf exception)	Non
Origine	Covalence, électrostatique	VAN DER WAALS, liaisons H
Nombres de couches adsorbées	1 au plus	Peut être plusieurs

TABEAU 24.1 – Tableau de comparaison entre chimi- et physisorption, source normalement dans le BOND, Metal-Cata...

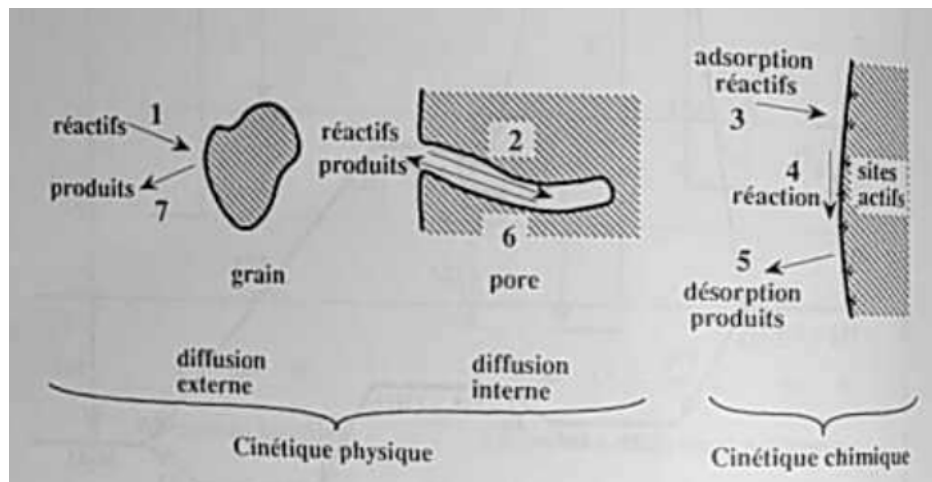


FIGURE 24.2 – Étapes d'une réaction en catalyse hétérogène

Chimisorption et physisorption : courbes d'énergie potentielle dans le SCACCHI p. 363 ou dans le BOND avec plus de discussion (et de calculs), p. 29 (à privilégier?).

Exemple Dissociation de H₂ sur une surface de Ni

Comparaison entre les deux (les limitations étant assez arbitraires) :

24.2 Caractérisation d'un catalyseur hétérogène

Rejoint le THÈME V.

24.2.1 Isothermes de LANGMUIR

Les hypothèses du modèle

sont les suivantes :

1. * représente le site d'adsorption ; ils sont tous équivalents et leur nombre sur le système est noté $q_{\max}$.
2. A est la molécule qui s'adsorbe **sans se dissocier**. On ne forme qu'une seule couche de réactif au plus (chimisorption).



3. On appelle q le nombre de sites occupés par la molécule A et on définit le taux de recouvrement :

$$\theta_A = \frac{q}{q_{\max}}, \text{ l'activité du composé A est donnée par } \theta_A. \quad (24.2)$$

4. L'adsorption d'une molécule de A ne dépend pas du nombre de molécules de A déjà adsorbées (il n'y a pas d'interactions latérales).

Ce modèle a donc vocation à décrire la chimisorption !

Développement du calcul

À l'aide de l'équation 24.1 et du fait que $\theta_A + \theta_* = 1$, on peut écrire la constante de l'équilibre d'adsorption/désorption (notée b) pour arriver à :

$$\theta_A = \frac{bP_A}{P^\ominus + bP_A}, \quad (24.3)$$

qui décrit un isotherme car b est une fonction de la température ! L'accès aux différentes grandeurs se fait par linéarisation en utilisant l'expression précédente et en calculant $\frac{1}{q}$ en fonction de $q_{\max}$ et du reste. On détermine alors $q_{\max}$ et b en traçant $\frac{1}{q} = f(\frac{1}{P_A})$.

Remarque De nombreuses variantes existent, notamment pour l'adsorption dissociative avec deux sites actifs et une molécule (cas de la dissociation du dihydrogène) ou pour l'adsorption compétitive avec deux équilibres différents de complexation. Les calculs se mènent de la même manière.

BRUNAUEUR a ensuite introduit différents types d'isothermes, et, avec EMMETT et TELLER, a proposé un modèle permettant d'étudier les types II et III.

24.2.2 Isothermes de BRUNAUEUR, EMMETT et TELLER

Histoire Publication du modèle dans JACS en 1938.

Le modèle introduit des hypothèses différentes de celui de LANGMUIR. En effet, il y a :

- possibilité de multicouches : θ_i la fraction de la surface couverte par i couches de molécules ;
- chaque couche est à l'équilibre thermodynamique ;
- la couche 0 a un caractère particulier, toutes les autres se comportent thermodynamiquement comme dans le cas de la condensation du gaz utilisé.

Remarque Un début de développement mathématique pour retrouver l'équation de l'isotherme est fait [a_faire.pdf](#).

Exemple Détermination de la surface spécifique d'un échantillon de rutil TiO_2 dans le ATKINS (avec équation de l'isotherme en termes de volumes), [BET_rutile.pdf](#).

24.2.3 Modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD

Introduction

Conclusion

Fiche 25

Théorie de l'état de transition

Ressources utilisées

- Cours en ligne de M. VÉROT
- MOSTAFAVI
- Leçon « Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel » de Madleen RIVAT
- ATKINS, Chimie Physique, page 830 et plus
- SHRIVER, Chimie inorganique
- GLASSTONE, Theory of rate processes

Introduction

25.1 Théorie des collisions

25.2 Théorie de l'état de transition

Histoire Théorie mise au point en 1935 (par EYRING et POLANYI) après l'échec de la théorie des collisions et de l'utilisation du facteur stérique, qui présente trop de cas qui ne marchent pas.

25.2.1 Définitions

On peut définir l'état de transitions de deux façons : microscopique (privilégiée) et macroscopique. Microscopiquement, l'état de transition est la portion de la courbe d'énergie potentielle pour laquelle les réactifs ont une chance équiprobable d'aller vers les réactifs ou vers les produits. Macroscopiquement, on dira que l'état de transition est la portion de l'espace des phases (puisque l'on a de l'ordre de $\mathcal{N}_A$ degrés de liberté...) pour laquelle cette condition est réalisée.

En parallèle, on définit le complexe activé comme la géométrie des réactifs associée à cet état énergétique.

25.2.2 Les hypothèses et quelques raisonnements

Les hypothèses permettant d'arriver à l'équation d'EYRING sont les suivantes :

1. on suppose que lorsque les réactifs arrivent à l'état de transition, ils ne peuvent pas revenir en arrière ; (ajouter profil réactionnel)
2. on suppose qu'un équilibre est atteint entre les réactifs A et B et le complexe activé correspondant à l'état de transition ABC^* (ce qui permet d'écrire la relation de MAXWELL-BOLTZMANN à tout instant) // on suppose que la distribution énergétique des molécules suit la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN ;
3. on suppose que la transformation se déroule selon un mouvement particulier (variation dans les cas étudiés) ;

4. les effets quantiques ne sont pas pris en compte : les molécules ont un mouvement classique (pas d'effet tunnel).

Remarque Pour d'éventuelles questions : le non retour en arrière permet de considérer que 50% du complexe activé va vers les produits, 50% vers les réactifs ; le mouvement particulier permet de particulariser la fonction de partition du complexe activé.

25.2.3 Équation de EYRING-POLANYI

Bibliographie pour une éventuelle démonstration : ATKING, Chimie Physique.

L'équation de EYRING dans sa forme la plus simple est :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right). \quad (25.1)$$

Il est déjà possible de commenter par rapport à la forme de la relation d'ARRHÉNIUS : le facteur pré-exponentiel dépend ici de la température du système. Aussi, dans l'exponentielle, on retrouve une enthalpie libre d'activation qui prend donc en compte les effets entropiques pour la réaction considérée, ce qui n'était pas le cas pour l'énergie d'activation microscopique. Finalement, ce qu'il semble important à retenir, c'est que :

- l'équation d'EYRING est issue d'une théorie là où la relation d'ARRHÉNIUS est empirique ;
- la théorie d'EYRING se tient dans un cadre thermodynamique, donc avec un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A$ (macroscopique, comprend les effets d'entropie) là où la relation d'ARRHÉNIUS renseigne seulement sur l'aspect microscopique de la transformation ;
- on travaillera donc en diagrammes d'énergie libre (discrets), *sans coordonnées de réaction*, pour utiliser l'équation d'EYRING, et non pas avec des profils réactionnels (lisses, continus).

Remarque Comme on pourra le voir plus tard, cette forme est une forme simplifiée prenant compte d'une hypothèse sur les coefficients d'activité égaux à 1 pour chacun des réactifs. En réalité, la constante de vitesse possède un facteur supplémentaire $\frac{1}{K_\gamma}$ qui :

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{ABC^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (25.2)$$

si A et B sont des espèces (chargées) donnant lieu à un complexe activé $ABC^\ddagger$, les γ_i étant leur coefficient d'activité.

25.2.4 Exemples phares/classiques d'utilisation

Exemple Pour les exemples qui suivent, voir le photocopié de Martin VÉROT, à partir de la page 30.

1. Mécanisme d'échange de ligand pour les complexes.
2. Effet isotopique, primaire et secondaire.
3. Influence de la force ionique.
4. Influence du solvant.
5. Réactivité comparée, principe de CURTIN-HAMMETT.

Mécanisme d'échange de ligands

Bibliographie : SHRIVER, Chimie inorganique, p. 469

On considère la réaction dont le bilan est :



Pour cette réaction, trois mécanismes sont possibles : les mécanismes associatifs (A), dissociatif (D) et intermédiaire dit d'échange (E). La vitesse de la réaction est alors :

$$v = ((k_A + k_E)[Y] + k_D)[MX], \quad (25.4)$$

où l'on notera $k_2 = k_A + k_E$ et $k_1 = k_D$ ainsi que $k_{app} = k_2[Y] + k_1$.

Remarque On fera attention à différencier le mécanisme A, D ou E du caractère associatif ou dissociatif de l'étape cinétiquement déterminante ! Un mécanisme associatif peut être dit « activé dissociativement » si l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de dissociation entre le métal et le groupe partant X. L'étape déterminante de la vitesse est dite associative ou dissociative selon que sa vitesse dépend ou non de la nature du groupe entrant.

Remarque Traité dans la fiche État de transition de M. LECONTE.

Effets isotopiques

Bibliographie : cours de Martin VÉROT ; site internet culturesciences.chimie.ens.fr

Lorsqu'un atome est remplacé par un de ses isotopes (par exemple l'hydrogène par le deutérium), on observe une variation de la vitesse de réaction. C'est dans le cas de la substitution par le deutérium que cet effet est le plus perceptible ; il est utilisé pour comprendre le déroulement de certains mécanismes en chimie. On distingue deux effets isotopiques : l'effet isotopique primaire (auquel on s'intéressera le plus) et l'effet isotopique secondaire.

Remarque On considère en fait que la liaison est rompue dans le complexe activé ; dans le cas où celle-ci n'est pas rompue, l'effet cinétique serait moindre mais toujours visible. (voir wikipédia anglais, illustration avec défauts....)

Pour comprendre l'effet de la substitution isotopique sur la cinétique de la réaction, on peut écrire la constante de vitesse liée à la rupture d'une liaison C-H ainsi que d'une liaison C-D :

$$k_H = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_R Z_H}{Z_{R-H}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-H)}{k_B T}\right) \text{ et } k_D = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_R Z_D}{Z_{R-D}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-D)}{k_B T}\right) \quad (25.5)$$

En considérant les fragments R suffisamment grand, on peut supposer raisonnablement $Z_{R-H} = Z_{R-D}$. À l'aide des schémas figure 25.1, on peut alors remonter à la différence entre les énergies de point zéro pour les deux cas, avec

$$D_{0,RH} = D_e - \frac{h\nu_{C-H}}{2} \text{ et } D_{0,RD} = D_e - \frac{h\nu_{C-D}}{2} \quad (25.6)$$

pour enfin écrire :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{Z_H}{Z_D} \exp\left(\frac{\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}}{k_B T}\right) \simeq \exp\left(\frac{\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}}{k_B T}\right), \quad (25.7)$$

si les fonctions de partition pour les deux isotopes sont semblables. Avec $\nu_{C-H} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{C-D} = 2150 \text{ cm}^{-1}$, on trouve :

$$\frac{k_H}{k_D} \simeq 7 \quad (25.8)$$

- On parle d'**effet isotopique primaire** lorsque la liaison deutérée est rompue lors de l'étape cinétiquement déterminante ; on a alors $\frac{k_H}{k_D} > 2$

Exemple Réaction d'élimination sur le 2-(bromoéthyl)-benzène : discrimination entre élimination mono ou binucléaire.
Exemples sur culturesciences.chimie.ens.fr, idem, étude de mécanismes.

- On parle d'**effet isotopique secondaire** lorsque la deutération a une influence sur la cinétique, sans que la liaison deutérée ne soit directement impliquée dans l'étape cinétiquement déterminante (de nombreux cas existent, $\frac{k_H}{k_D} < 2$ toutefois, cf site culturesciences.chimie.ens.fr).

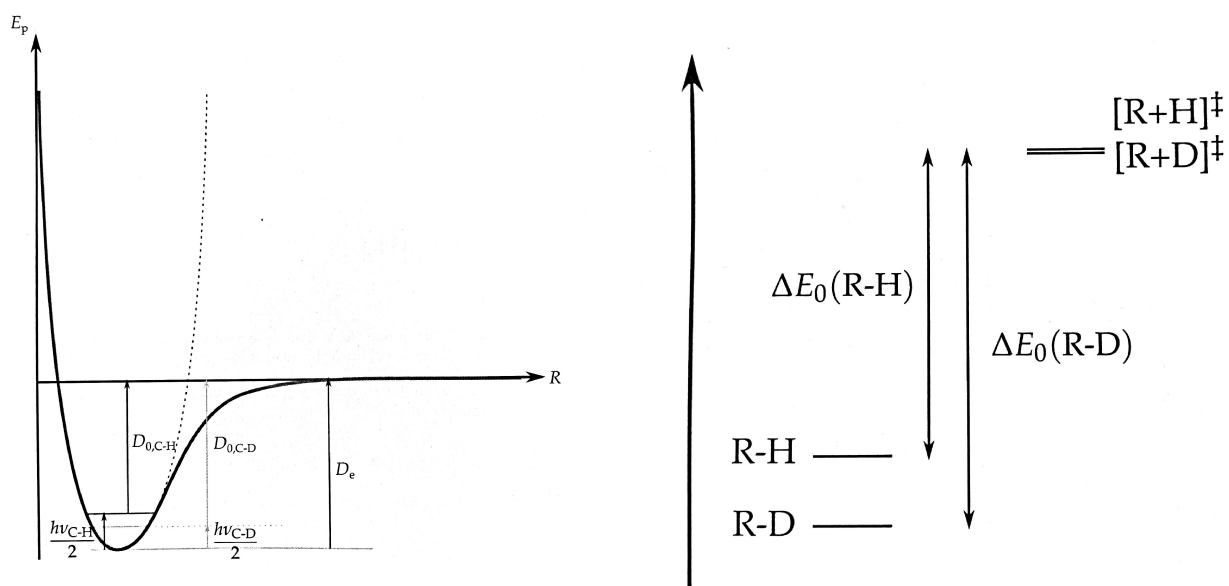


FIGURE 25.1 – Schéma donnant la différence d'énergie à fournir pour rompre la liaison C–H ou C–D ; différence d'énergie de point zéro pour les deux cas (source : cours de M. VÉROT)

Influence de la force ionique

Pour les espèces chargées en solution, il est possible d'étudier la dépendance de la constante de vitesse k en fonction de la force ionique I ou plutôt de $\sqrt{I}$. En effet, à partir de la relation simple de DEBYE-HÜCKEL, on peut démontrer la relation de BJERUM :

$$\log k = \log k_0 + 2A z_A z_B \sqrt{I}, \quad (25.9)$$

valable dans les mêmes conditions que DEBYE-HÜCKEL, pour une force ionique pas trop importante.

Exemple Données p. 836 du ATKINS.

Remarque On ne se focaliserait en leçon que sur les p. 31 et 32 du polycopié de M. VÉROT, donc sur la discussion des énergies de liaison et l'application numérique.

Influence du solvant

L'influence du solvant peut être donnée par :

$$\log k = \log k_0 - \frac{\mathcal{N}_A z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB^\ddagger}} \frac{1}{\epsilon_r}, \quad (25.10)$$

où l'on voit que la constante de réaction est inversement proportionnelle à la constante diélectrique. Pour plus d'informations, on pourra se référer au GLASSTONE, Theory of rate processes, p. 431

Remarque Voir scan `etat_transition_constante_dielectrique.pdf`.

Étude de la diastéréosélectivité de la réaction de COPE

Biblio à trouver...

25.2.5 Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel...

Exemple Dans le cas d'une telle leçon, on ne redémontrerait quasiment aucune résultat lié à la théorie de l'état de transition : il s'agirait éventuellement de rappeler ces résultats ou d'en retrouver avec les mains.

Étude du mécanisme réactionnel à l'aide de grandeurs d'activation

Substitutions nucléophiles

Exemple Solvolysé du chlorure de tert-butyle.

Échange de ligands SHRIVER, p. 469

Étude du mécanisme réactionnel par changement de la composition du système

Effet du solvant

Effets isotopiques *marquage RMN; effets isotopiques primaire et secondaire*

Avec la théorie de l'état de transition, on a vu que l'on pouvait quantifier (au moins qualitativement) la variation de vitesse due au remplacement d'un atome d'hydrogène par son isotope le deutérium. Dans le cas où l'hydrogène remplacé est directement impliqué dans la liaison C-H rompue, l'effet est tel qu'on a $\frac{k_H}{k_D} > 2$. Ainsi, il semble possible d'étudier un mécanisme faisant intervenir des ruptures de liaison C-H par marquage de l'un des hydrogènes !

Exemple Bromation d'une cétone pour la détermination de l'ECD, voir site culturesciences.ens.fr.

Dans ce cas, l'effet isotopique (primaire) observé montre que la réaction de déprotonation en alpha de la cétone est l'étape cinétiquement déterminante.

Exemple Élimination sur le 2-(bromoéthyl)-benzène pour la détermination d'un mécanisme réactionnel, voir cours de M. VÉROT.

Dans ce cas, l'effet isotopique (primaire) observé permet de conclure sur la molécularité de l'élimination. (voir [etat_transition_elimination.pdf](#) et apparamment CLAYDEN p. 486.)

Exemple Substitution électrophile aromatique, nitration du benzène pour la validation d'un mécanisme réactionnel, voir site culturesciences.ens.fr.

Remarque Si l'on veut parler de l'effet isotopique secondaire, se souvenir que celui-ci permet de confirmer ou non la déformation de la géométrie autour du carbone étudié.

Remarque Autre plan :

1. Apport de la théorie de l'état de transition
 - (a) Étude d'une réaction de substitution nucléophile
 - (b) Effet(s) isotopique(s)
2. Détermination de mécanisme réactionnel par l'étude des intermédiaires réactionnels
Étude du couplage de HECK, voir [actualite_chimique_1998_electrochimique_organique.pdf](#).

Conclusion

Thème VI

Méthodes d'analyse en chimie

Fiches associées

26 Dosages	122
27 Titrages	123
27.1 Généralités sur les titrages	123
27.1.1 Les différents types de titrage	124
27.1.2 Conditions sur la réaction de titrage	124
27.1.3 En pratique	124
28 Détermination de la structure d'un composé	125
28.1 Détermination de la structure cristalline	125
28.1.1 Obtention de rayons X	125
28.1.2 Loi de BRAGG	125
28.1.3 Détermination de la structure	126
28.2 Caractérisation du volume poreux	126
28.2.1 Isotherme BET	126
28.2.2 Utilisation des isothermes	127
29 Détermination de grandeurs physiques par des méthodes spectroscopiques	128
29.1 Utilisation de la spectroscopie UV-visible	128
29.1.1 Détermination du coefficient d'absorption molaire	128
29.1.2 Utilisation du diagramme de TANABE-SUGANO	128
29.2 Utilisation de la fluorimétrie	128
29.2.1 Description de l'expérience	129
29.2.2 Détermination d'un rendement quantique de fluorescence	129

Pédagogie Ce à quoi il faut faire attention : quels apports par rapport à la terminale dans cette (ces) leçon(s) ?

Fiche 26

Dosages

Ressources utilisées

- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ; sur scholarvox
- FOSSET, Chimie physique expérimentale ; sur scholarvox

Introduction

Pédagogie Leçon que l'on peut placer à plusieurs niveaux, complexité de l'opération de dosage pouvant être abordée de plusieurs façons.

Nécessité de la chimie analytique : identifier, caractériser et quantifier les espèces chimique ! Entre dans le contrôle qualité en industrie, pour l'étude de l'impact environnemental des activités humaines...

Conclusion

Fiche 27

Titrages

Ressources utilisées

- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ; sur scholarvox
- FOSSET, PCSI, tout-en-un ; sur scholarvox
- FOSSET, Chimie physique expérimentale ; sur scholarvox
- Titration d'une eau de JAVEL,
<http://sitedesciences.free.fr/wp-content/uploads/ANNEXES20072008/BTS1/NOUVEAU%20REFERENTIEL%2020>

Introduction

Pédagogie Leçon que l'on peut placer à plusieurs niveaux, complexité de l'opération de dosage pouvant être abordée de plusieurs façons.

Il s'agirait, en première année de licence, d'aborder avec plus de recul les titrages vus en lycée : reprendre la réaction de titrage, comprendre les limites d'une mesure et avoir une autonomie sur les incertitudes à y attacher. Bien sûr, dans l'idéal, ce cours ne serait pas si théorique qu'aujourd'hui, mais serait à dispenser comme un cours-TP.

Le cours-TP suivrait naturellement des cours sur les équilibres en solutions aqueuses, avec notamment les équilibres acides/bases et les équilibres d'oxydoréduction.

Dans ce cours sur les titrages, nous allons aborder une partie de la chimie bien particulière : la chimie analytique. Il s'agit d'un domaine qui vise à identifier, caractériser et quantifier les espèces chimiques dans un échantillon, un environnement. Ce pan est très important, pas dans la vie de tous les jours mais *pour* la vie de tous les jours : il s'agit de la science du contrôle qualité, du contrôle de l'impact de l'Humain sur l'environnement... Quand on pense au contrôle qualité, dans notre société, on peut penser au contrôle de tout produit de consommation ; un exemple très simple, que l'on pourra aborder en TP, est le contrôle de l'acidité d'un vinaigre.

Lors des cours précédents, vous avez en effet vu qu'il existait, dans les solutions aqueuses notamment, des équilibres de plusieurs sortes : acidobasique, d'oxydoréduction... Ces réactions peuvent permettre d'étudier la présence, la quantité, d'une espèce chimique dans un milieu.

Commençons par nous attarder sur le terme « Titration ».

Exemple Nombreux exemples traités dans le FOSSET PCSI.

27.1 Généralités sur les titrages

Un titrage est une opération qui permet de déterminer la quantité de matière d'un composé dans une solution donnée à partir de la mesure de la quantité de réactif qui réagit avec lui de façon *totale et rapide*.

27.1.1 Les différents types de titrage

Titration directe l'espèce à titrer réagit directement avec l'espèce titrante ;

Titration indirecte l'espèce à titrer réagit d'abord avec une première espèce introduite, puis deux types : « en retour » ou « par déplacement », respectivement on titre le reste de l'espèce introduite ou on titre le produit de la réaction de celle-ci avec l'espèce initiale.

27.1.2 Conditions sur la réaction de titrage

27.1.3 En pratique

Avant le titrage déterminer approximativement le volume de la solution titrante : savoir si la burette utilisée sera adaptée. On peut aussi réaliser une simulation avec **dozzaqueux** !

Pendant le titrage en fonction du suivi : prise de point différente, noter les incertitudes de la verrerie, du matériel...

Après le titrage évaluer les incertitudes, prendre du recul sur le matériel, les informations issus du commerce...

Conclusion

Fiche 28

Détermination de la structure d'un composé

Ressources utilisées

— Très largement inspiré du plan de L. BRIDOU et de la correction faite par L. GUILLEMENEY

Introduction

Pédagogie Leçon à placer à un niveau de L3, puisqu'on s'intéresse en particulier à la structure d'un composé cristallin. Il faut donc un certain recul en cristallographie, ainsi qu'une culture autour des différents matériaux et de leur utilisation (on se focalise ici sur une zéolithe, que les élèves auront pu voir sur un cours de catalyse hétérogène).

On restreint l'étude de la zéolithe à la DRX et à l'utilisation des isothermes BET.

Leçon qui ne vise pas à déterminer la structure d'un composé organique, comme on peut le voir dans d'autres leçons ou fiche (par des méthodes spectroscopiques ou plus généralement, avec l'utilisation de la spectrométrie de masse). Aujourd'hui, nous déterminons la structure d'un composé particulier : une zéolithe.

Exemple Suivi sur toute la leçon (ou presque) : la faujasite, une zéolithe.
(Applicatio : tamis moléculaire, craquage catalytique...)

Objectifs Comprendre le principe de la Diffraction de Rayons X (DRX).
Savoir extraire des données structurales à partir de diffractogrammes et isothermes BET.

28.1 Détermination de la structure cristalline

28.1.1 Obtention de rayons X

Fluorescence X.

28.1.2 Loi de BRAGG

Les rayons X sont alors envoyé en incidence sur l'échantillon, qui constitue un obstacle diffractant. En effet, la distance entre les atomes est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de l'onde incidente : la lumière diffracte d'un angle θ .

Projection

Voir schéma, BONARDET ou wikipédia.

La mesure de l'angle donne accès aux distances interplanaires d_{hkl} du réseau cristallin : c'est la loi de BRAGG :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (28.1)$$

L'intensité de l'onde diffractée dépend alors du facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2j\pi(hx_i + hy_i + lz_i)}, \quad (28.2)$$

où f_i est le facteur de forme atomique caractéristique de chaque atome dans la maille...

Pédagogie Relier la loi de BRAGG à l'existence d'interférences constructives qui mènent aux pics du diffractogramme.

Cela permet de déterminer, pour un réseau donné, quels angles de diffraction seront observables et lesquels seront « éteints ».

Projection

Conditions d'existence des pics, voir cours de Delphine CABARET, Documents complémentaires, <http://cge2016.impmc.upmc.fr/>.
Tableau pour la faujasite.

Dans notre cas, il n'y a que des pics indexés sur les indices de même parité : il s'agit donc d'un réseau faces centrées.

28.1.3 Détermination de la structure

Les indices des pics permettent de déterminer la maille ; la faujasite est cubique faces centrées. On peut maintenant remonter, à partir de l'un des pics, au paramètre de maille.

Remarque Structure cristalline de la faujasite est donc élucidée... reste qu'il s'agit d'un matériau poreux, que l'on peut vouloir caractériser par le volume de ces pores : à l'aide de la BET.

28.2 Caractérisation du volume poreux

28.2.1 Isotherme BET

Projection

Hypothèses du modèle de LANGMUIR puis BET.
Équation de l'isotherme.

Histoire Voir fiche BET dans le THÈME V, catalyse hétérogène. BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938.

Remarque Validité de l'équation de l'isotherme, conditions expérimentales : il ne faut pas dépasser la pression de vapeur saturante, sinon le diazote se liquéfie et on n'observe plus uniquement le phénomène d'adsorption !

Pour les phases expérimentales, penser au fait qu'il y a un étalonnage avec He(l) pour les volumes des différents modules du dispositif expérimental.

28.2.2 Utilisation des isothermes

Pour illustrer, utilisons plutôt l'exemple du rutil $\text{TiO}_2(\text{s})$, pour lequel les données sont plus accessibles.

Exemple Voir ATKINS, fiche THÈME V.

Conclusion

La détermination de la structure d'un composé en chimie du solide peut-être plus compliquée, conceptuellement, que la détermination de structure en chimie organique par exemple. Pourtant, les outils expérimentaux et informatiques permettent de réaliser ces études facilement, que ce soit pour la détermination de la structure cristalline à l'aide de la DRX, qui utilise des bases de données, ou l'utilisation de la BET qui se ramène à une équation linéarisée.

D'autres études sont bien sûr accessibles pour compléter l'étude, notamment la spectroscopie infrarouge pour l'étude des propriétés acides des zéolithes ou des silices par exemple...

Fiche 29

Détermination de grandeurs physiques par des méthodes spectroscopiques

Ressources utilisées

- Leçon de B. GREBILLE, corrigée par C. MONNEREAU
- Fiche de M. LECONTE
- MARTINAND-LURIN, 40 expériences

Introduction

Pédagogie Placer en L3 car demande du recul sur la structure des entités chimiques étudiées, le lien entre structure et propriétés.

On redonne ici le lien entre les grandeurs physiques et la spectroscopie, en insistant des aspects expérimentaux et théoriques.

Les pré-requis s'articulent particulièrement autour de notions de chimie et photochimie théorique (absorption, émission par fluorescence/phosphorescence) et des notions expérimentales (caractérisation d'une transition, longueur d'onde et intensité...).

29.1 Utilisation de la spectroscopie UV-visible

29.1.1 Détermination du coefficient d'absorption molaire

29.1.2 Utilisation du diagramme de TANABE-SUGANO

Exemple Sur le chrome Cr^{3+} , voir <https://chem.libretexts.org/>

29.2 Utilisation de la fluorimétrie

Exemple L'anthracène, voir MARTINAND-LURIN.

29.2.1 Description de l'expérience**29.2.2 Détermination d'un rendement quantique de fluorescence****Conclusion**

Thème VII

Méthodes de séparation en chimie

Fiches associées

30 Chromatographies	133
30.1 Aspects généraux théoriques de la chromatographie	134
30.1.1 Chromatogramme	135
30.1.2 Nombre et hauteur de plateaux théorique	135
30.1.3 Grandeurs de rétention	136
30.2 Classification(s) des chromatographies	137
30.3 La chromatographie en pratique : CPV	137
30.3.1 Présentation de la technique chromatographique	138
30.3.2 Quelle optimisation ?	138
30.4 La chromatographie en pratique : HPLC	138
30.4.1 Présentation de la technique chromatographique	138
30.5 La chromatographie en pratique : CES	138
31 Extraction liquide–liquide	139
31.1 Diagrammes ternaire et de distribution	139
31.2 Partage d’une espèce neutre	139
31.3 Espèce extractible, système d’extraction	139
32 Précipitation sélective	140
32.1 Sélectivité par ajout de contre-ion	141
32.2 Précipitation par modification de pH	142
32.2.1 Existence d’un précipité et pH	142
32.2.2 Influence du pH sur la solubilité	143
32.3 Influence du solvant et de la température	143
32.3.1 Généralités	143
32.3.2 La recristallisation	143
33 Dédoublage de racémique	145
33.1 Les mélanges racémiques	145
33.2 Séparation par cristallisation	146
33.2.1 Principe du diagramme ternaire	146
33.2.2 Application à la séparation	146
33.3	146

Fiche 30

Chromatographies

Comme les radiations lumineuses dans le spectre, les différents composants d'un mélange de pigments, obéissant à une loi, se trouvent séparés sur la colonne de carbonate de calcium et peuvent ensuite être déterminés qualitativement et quantitativement. J'appelle une telle préparation un chromatogramme et la méthode correspondante la méthode chromatographique. Mikhaïl TSWETT, 1906

Ressources utilisées

- Leçon de T. OLLA et correction de M. ROUX
- Cours de C. MONNEREAU, prise de notes
- ROUESSAC, Analyse chimique ; pour un peu tout
- MARTINAND-LURIN, 40 Exp. ; fiche CPV
- BLANCHARD, ... ; nitration du toluène (p. 135)
- SKOOG, Chimie analytique ;
- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ; pour CCM et Colonne
- (BOBBIT, Introduction à la chromatographie)

Introduction

Il s'agit d'une leçon qui, en fonction de l'élément imposé, peut se placer à plusieurs niveaux.

Remarque Éléments imposés possibles : HPLC, CCM, CPV, utilisation en TP. Dans le cas d'un élément imposé autour des chromatographies autres que CCM, la leçon se place naturellement en L3, comme un cours d'introduction vers la chimie analytique.

En effet, en L3, les cours peuvent se permettre d'être plus axé sur la découverte d'une discipline en chimie, pour intéresser les étudiant·es et les amener à réfléchir au Master qu'ils souhaiteraient poursuivre. Cependant, bien que ce cours puisse être vu comme une introduction vers l'étude et le développement de techniques chromatographiques, il s'agit avant tout de donner aux étudiant·es la connaissance nécessaire à leur utilisation en séances de TP. On attachera donc une attention particulière à décrire les méthodes/protocoles employés, et à se rattacher à ce que les élèves peuvent rencontrer en TP parallèlement à ce cours.

Remarque Suivant la couleur qu'on souhaite donner à la leçon, on pourra mettre en pré-requis la classification des chromatographies/les définitions ; éventuellement la notion de plateau théorique.

Par rapport à la leçon proposée par T. OLLA, on s'en détache et s'oriente vers les données compilées par le livre de ROUESSAC et ceux de SKOOG et la proposition de plan de M. ROUX.

Les plans proposés par T. et M. sont respectivement :

1. Classification
2. Aspects quantitatifs de la chromatographie
 - (a) Les grandeurs chromatographiques

- (b) Approche thermodynamique
 - (c) Approche cinétique
 - 3. Exemple de la HPLC
- et
- 1. Chromatographie en phase vapeur
 - (a) Caractéristiques chromatographiques
 - (b) Principe de la chromatographie de partage
 - (c) De l'injecteur au chromatogramme
 - 2. Optimisation de la technique chromatographique
 - (a) Nombre et hauteur de plateaux théoriques effectifs
 - (b) Débit du gaz vecteur
 - (c) Facteur de résolution

Pour une leçon se plaçant à un niveau L3, les pré-requis seraient globalement (à moduler) :

- Pratique de la CCM en TP [secondaire, L1]
- Liaisons non covalentes (ioniques, hydrogène, de VAN DER WAALS) [L1]
- Fluide supercritique (définition et propriétés) [L1]
- Équilibres thermodynamiques et application à la distillation [L2]
- Écoulement de POISEUILLE, écoulement turbulent [L2]
- Diffusion de particules [L2]

Pédagogie Il faudra éviter, en particulier en leçon, de rester trop abstrait et théorique : trouver des exemples, des illustrations ; ancrer la leçon et les notions dans le réel...

Histoire L'invention de la chromatographie est attribuée à TSWETT, autour des années 1900, un biochimiste s'intéressant à l'extraction de la chlorophylle des plantes. Au cours de différents travaux (décrits brièvement en première page du ROUESSAC), il nomme certaines propriétés, comme l'adsorption, autour des composés qu'il étudie. C'est en 1906 qu'il écrit ce paragraphe souvent cité, cité en première page.

Aujourd'hui, les différentes techniques chromatographiques sont des techniques de routine pour le chimiste qui s'en sert tout au long d'une réaction : pour son suivi et la purification. La chromatographie présente également des intérêts industriels, comme le suggère l'utilisation de résine échangeuse d'ions.

Vous avez déjà rencontré et étudié particulièrement un type de chromatographie : la chromatographie d'adsorption. On rappelle.

30.1 Aspects généraux théoriques de la chromatographie

La chromatographie est un procédé *physico-chimique* de séparation des constituants d'un mélange homogène liquide ou gazeux. Le principe de base d'une méthode chromatographique est décrit ci-après 30.1 ; l'idée est de séparer les composants d'un mélange en jouant sur leur différence d'affinité avec une phase mobile ou une phase stationnaire.

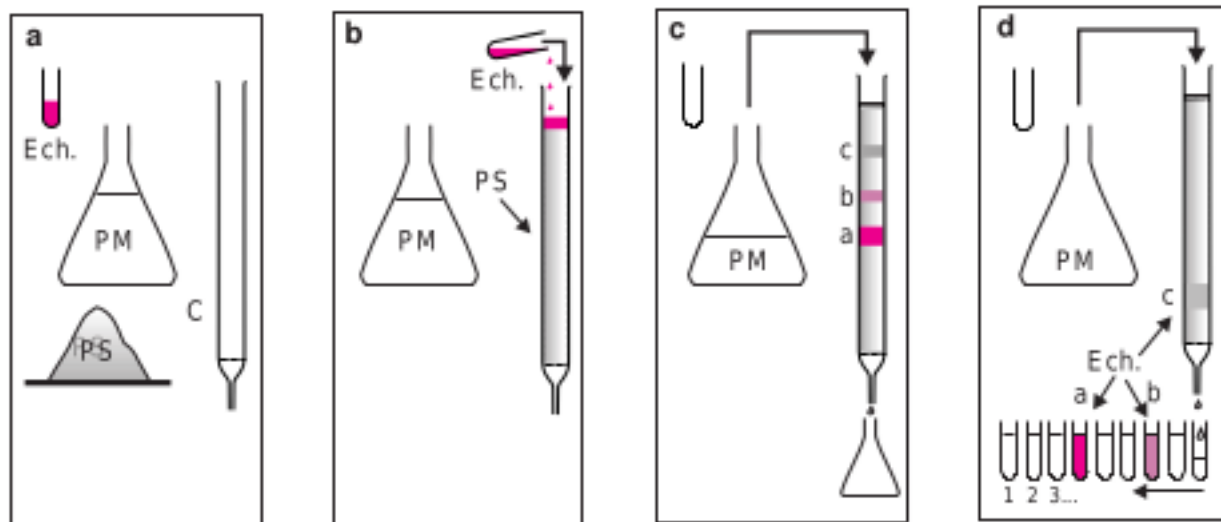


FIGURE 30.1 – L'expérience de base en chromatographie. a) Les ingrédients nécessaires C, colonne, PS, phase stationnaire, PM, phase mobile et E, échantillon ; b), le dépôt de l'échantillon ; c) le début de l'élution ; d) la récupération des produits après séparation. *Source*, ROUESSAC, p. 6.

La méthode ici présentée possède de nombreux inconvénients, dont la difficile reproductibilité à l'identique de l'expérience. Les temps de migration, c'est à dire le temps que met un composé à être extrait à partir de l'instant où la phase mobile est injecté, dépend énormément de l'expérience et ne peut être considéré comme une caractéristique absolue du composé étudié : on doit toujours le comparer à un composé qu'on sait authentique et qu'on soumet au même protocole.

C'est aujourd'hui un enjeu, auquel répondent les chromatographes les plus sophistiqués de notre époque, pilotés par logiciel, permettant de contrôler au mieux les différents paramètres (taille des phases, vitesse d'élution...) et de reproduire les temps de rétention/migration précisément.

30.1.1 Chromatogramme

Ces techniques permettent aujourd'hui d'établir des *chromatogrammes*, c'est-à-dire la courbe qui traduit la variation au cours du temps d'un paramètre relié à la concentration ou la quantité de soluté en sortie de colonne. On y porte le temps en abscisse, l'origine correspondant à l'introduction de l'échantillon.

Remarque Le temps ou parfois le volume d'élution, plus rare.

Un constituant (parmi ceux à séparer) est caractérisé par son temps de rétention t_R ; un constituant non retenu sort de la colonne à un temps t_M appelé temps mort ; on écrit alors le temps de rétention réduit :

$$t'_R = t_R - t_M, \text{ voir figure p. 8 du ROUESSAC.} \quad (30.1)$$

Remarque On retiendra que dans le cas idéal, t_R ne dépend pas de la quantité injectée et que plus le temps de rétention est élevé, plus le pic est large. cf. section du ROUESSAC sur les pics d'élution, p. 9.

30.1.2 Nombre et hauteur de plateaux théorique

Remarque De nombreuses approches des plateaux théoriques existent... on retiendra que la hauteur de plateau dépend de nombreux paramètres et que la notion de plateau théorique en chromatographie n'a plus rien à voir, aujourd'hui, avec la notion de plateau théorique en distillation (modèle analogue chromato/distill proposé par MARTIN et SYNGE, PN en 1952 ; obsolète aujourd'hui).

La notion de plateau théorique provient du modèle le plus ancien proposé par CRAIG, modèle jugé obsolète aujourd'hui ; avec analogie au modèle de la distillation par MARTIN et SYNGE.

Il s'agissait de décomposer la colonne, de toute sa hauteur L , en un nombre N de plateaux fictifs de même hauteur. On pouvait alors donner la hauteur équivalente à un plateau théorique HEPT :

$$H = \frac{L}{N}. \quad (30.2)$$

Aujourd'hui, on a tendance à parler de l'efficacité d'une colonne que l'on nomme N , correspondant aux précédents nombres de plateaux théoriques. Pour tout chromatogramme, à partir du pic d'élution on mesure la variance au cours du temps :

$$\sigma^2 \text{ où } \sigma = \frac{\sigma_L}{v}, \quad (30.3)$$

avec σ_L la dispersion linéaire de la zone occupée par le soluté migrant dans la colonne :

$$\sigma_L^2 = HL \quad (30.4)$$

et v la vitesse moyenne d'élution. On pourra alors calculer l'efficacité théorique N pour ce composé :

$$N = \frac{L^2}{\sigma_L^2} = \frac{L^2 v^2}{\sigma_L^2 v^2} = \frac{t_R^2}{\sigma^2}. \quad (30.5)$$

Et lorsque le temps mort est accessible, on définit l'efficacité réelle (le nombre de plateaux théoriques effectifs) :

$$N_{\text{eff}} = \frac{t_R'^2}{\sigma^2}. \quad (30.6)$$

La hauteur de plateaux est alors :

$$H_{\text{eff}} = \frac{L}{N_{\text{eff}}}. \quad (30.7)$$

L'avantage de H est de pouvoir comparer toutes les techniques de chromatographies entre elles...

Parmi les paramètres qui entrent en jeu dans l'évolution de H et de fait de l'efficacité N (hauteur et nombre de plateaux théoriques), on retiens notamment la vitesse de la phase mobile. Il est important de prendre en compte la vitesse (ce qui n'était pas le cas dans tous les modèles statiques et thermodynamiques...) car, si elle devient trop importante, elle perturbe la cinétique de l'équilibre du soluté entre phase stationnaire et phase mobile.

La forme la plus connue de l'évolution de H est connue sous le nom de l'équation de VAN DEEMTER, proposée en 1956 :

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} \quad (30.8)$$

où $\bar{u}$ est la valeur de la vitesse linéaire moyenne d'écoulement de la phase mobile ; les termes A , B et C sont des coefficients numériques expérimentaux liés à la colonne et aux conditions opératoires :

- A , terme de remplissage, en relation avec le profil d'écoulement de la phase mobile : on parle aussi de facteur de diffusion turbulente ; (considéré absent pour les colonnes capillaires, peu important pour les phases liquides)
- B , terme de diffusion dans la phase mobile, dépend de la diffusivité de l'analyte dans la phase mobile. En conséquence, à débit trop faible, les constituants se mélangent à nouveau, plus vite que ne s'opère la séparation par migration...
- C , terme de transfert de masse, dû à la résistance au transfert de masse du soluté entre les deux phases.

Remarque Ne pas hésiter à lire au passage le SKOOG, schémas et calculs pouvant aider. Aussi, de nombreux exercices sont décrits et corrigés (succinctement), mais avec des exemples concrets.

30.1.3 Grandeurs de rétention

On peut définir pour les temps de rétention, rétention réduit et mort, les volumes associés, en multipliant ces premiers par le débit si celui-ci est stationnaire. Pour toutes les autres grandeurs, on pourra lire de ROUESSAC, p. 15.

Facteur de phase β rapport du volume de la phase stationnaire sur le volume de la phase mobile.

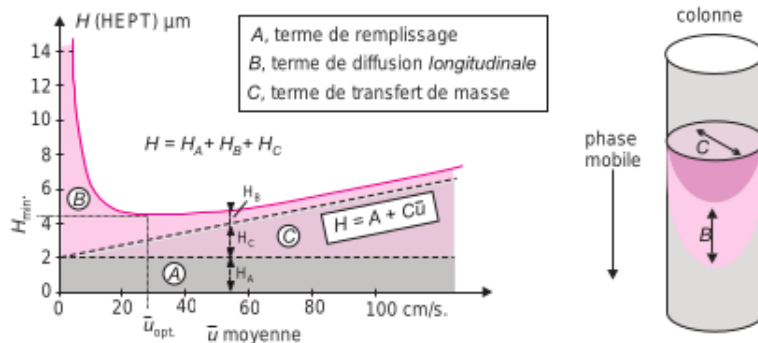


FIGURE 30.2 – Courbe de VAN DEEMTER en chromatographie gazeuse avec indication des domaines propres à A , B et C. *Source*, ROUESSAC, p. 21

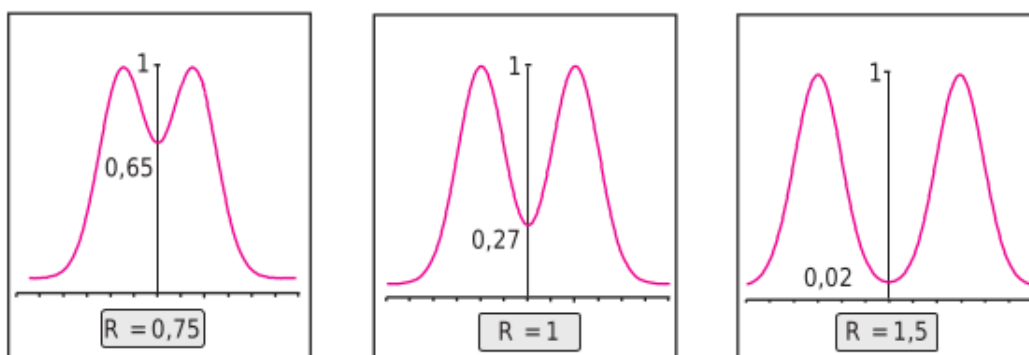


FIGURE 30.3 – Facteur de résolution, *Source* ROUESSAC, p. 18

Facteur de rétention k , rapport de la masse de soluté en phase stationnaire par la masse de soluté en phase mobile. On fait en sorte d'avoir des facteurs de rétention autour de 5 (plus grand, temps d'élution trop longs...).

Facteur de séparation ou sélectivité entre deux composés, le rapport des temps de rétention réduits entre deux composés ; ou rapport des facteurs de rétention.

Facteur de résolution entre deux pics ; fait intervenir la largeur du pic, cf. section sur les pics d'élution...

30.2 Classification(s) des chromatographies

Chromatographie en phase liquide

Chromatographie en phase gaz

Chromatographie par exclusion stérique

Chromatographie par échange d'ions

Chromatographie en fluide supercritique

Remarque Voir tableau 30.4 p. 921 du SKOOG.

30.3 La chromatographie en pratique : CPV

Position du problème.

Exemple Nitration du toluène ; voir BLANCHARD, p. 135.

30.3.1 Présentation de la technique chromatographique

La CPV repose elle aussi sur la la séparation des composés par une différence d'affinité entre deux phases, une stationnaire et une mobile. La phase stationnaire peut ici être un polymère liquide, placé dans une colonne dite *capillaire* (voir plus loin). La phase mobile, quant à elle, est un gaz appelé *vecteur* : par exemple, N_2 , He ou H_2 , qui présentent chacun des avantages et des inconvénients. (discuté et à discuter, dans le ROUESSAC, p. 38). On retiendra que H_2 apporte des avantages concernant la durée de vie de la colonne (moins de perte de charge car moins visqueux) et concernant la vitesse d'analyse (courbes de VAN DEEMTER).

Remarque On en profite pour présenter un schéma de l'installation CPV. À tirer du ROUESSAC ou du SKOOG.

La séparation, (différence d'affinité), repose sur un équilibre de partage (de solubilité) entre phase stationnaire (polymère) et mobile (gaz vecteur).

Paramètres opérationnels pour une phase stationnaire donnée :

- L, longueur de la colonne (lien avec N!);
- u, vitesse de la phase mobile (lien avec N!);
- T, température;
- β , rapport de phase (lien avec k!);

30.3.2 Quelle optimisation ?

Remarque En ouverture : vers l'analyse par spectrométrie de masse, GC-MS.

30.4 La chromatographie en pratique : HPLC

30.4.1 Présentation de la technique chromatographique

30.5 La chromatographie en pratique : CES

Quelques mots...

Exemple Détermination de masse molaire pour les macromolécules... ROUESSAC p. 145.

Conclusion

Fiche 31

Extraction liquide–liquide

Ressources utilisées

- BERNARD
- BOSTYN
- Voir <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/lextraction-liquide-liquide-891>
- TI P1425, [bien plus abordable!], POITRENAUD
- TI J2760, Extraction liquide–liquide, Présentation générale, COTE
- TI J2761, Extraction liquide–liquide, Bases physico-chimiques, COTE

Introduction

Remarque Ce cours peut se placer dans le THÈME XI; s'il est donné dans le thème 7, c'est qu'il faut insister sur « la théorie » ou le laboratoire.

31.1 Diagrammes ternaire et de distribution

Voir BOSTYN.

31.2 Partage d'une espèce neutre

Remarque Cadre connu, extraction liquide–liquide réalisée en laboratoire.

Voir BOSTYN et POITRENAUD.

31.3 Espèce extractible, système d'extraction

Voir POITRENAUD, COTE.

Conclusion

Vers les procédés...

Fiche 32

Précipitation sélective

Ressources utilisées

- Leçon de L. BRIDOU, correction par T. FOGERON
- Un exemple de précipitation sélective d'hydroxydes pour la séparation de métaux Mg^{2+} et Co^{2+} , leonardvinci.e-
monsite.com
- ROUCQUÉROL, Cours de Chimie générale de Paul ARNAUD (voir notamment annexe 7, produits de solubilités)
- BUP « Une vie d'aluminium », VIGNES
- FOSSET, PCSI
- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie

Éléments imposés envisageables

Effet du contre-ion ; dédoublement de racémique ; recristallisation, impuretés ; influence de la température, du solvant ; influence du pH...

Introduction

Pédagogie Les pré-requis :

- équilibres physico-chimiques, loi de GULDBERG–WAAGE, réaction exo/endothermique ;
- équilibres acido-basiques, espèces amphotères ;
- équilibres de complexation ;
- équilibres de précipitation, produit de solubilité, solubilité ;
- compétence expérimentale : recristallisation ;
- (solides ioniques, cristalochimie [mais on s'en sort sans])

Leçon qui se place assez naturellement en L1 après l'introduction et l'étude des réactions liées aux équilibres de précipitation, cloturant la séquence sur les solutions aqueuses. Essentiel pour le cursus des étudiant-es car les notions abordées dans ce cours peuvent être mobilisées dans plusieurs séances de travaux pratiques et en général en chimie expérimentale.

Il s'agit alors d'énoncer dans cette leçon les principales influences sur la précipitation (avec lesquelles les étudiant-es peuvent être familier-es) et d'en donner si possible rapidement des applications, des cas concrets, qu'ils pourront avoir à réaliser au laboratoire.

La leçon se dirige de ce que les étudiant-es connaissent de plus récent, donc les solutions aqueuses, vers l'application de la précipitation sélective dans d'autres domaines : la chimie organique par exemple, avec la recristallisation.

Nous avons étudié lors du dernier cours les équilibres de précipitation et la notion de solubilité qui y était associée : par exemple, dans une solution aqueuse contenant des ions chlorure (apportés par NaCl par exemple) et des ions argent (apportés par $AgNO_3$ par exemple), on observe formation du précipité $AgCl(s)$ pour lequel on peut

Espèce	CuS	PbS	Ag ₂ S	CuCl ₂	PbCl ₂	AgCl
Produit de solubilité K_s	6×10^{-37}	3×10^{-28}	6×10^{-51}	2	1.7×10^{-5}	1.8×10^{-10}

écrire :



avec la constante de solubilité dans l'eau K_s , permettant d'écrire alors à l'équilibre (lorsque le solide et les constituants sont présents dans le système) :

$$s = \sqrt{K_s}. \quad (32.2)$$

Considérons alors un système chimique où l'ion Ag^+ est également en présence d'autres cations, tels que Pb_2^+ et Cu_2^+ , que l'on souhaite séparer les uns des autres. Comment réaliser une telle séparation ? C'est possible par des méthodes de précipitations sélective : faire précipiter une espèce en particulier dans un mélange laissant les autres espèces en solution, par un jeu sur les conditions opératoires.

Objectifs Comprendre les leviers permettant de réaliser une précipitation sélective.
Lire, comprendre et exploiter un protocole de précipitation sélective.

32.1 Sélectivité par ajout de contre-ion

Exemple Séparation des ions Ag^+ , Cu^{2+} et Pb^{2+} que l'on peut supposer être en présence de contre-ions SO_4^{2-} . Voir leçon de L. BRIDOU.

On se rappelle la tendance donnant que un solide (un précipité) est d'autant plus soluble dans l'eau que son produit de solubilité est grand (constante d'équilibre associée à l'équilibre de dissolution).

On donne, pour les trois cations présents, les produits de solubilité des précipités avec deux anions : sulfure et chlorure.

Exemple Exemple de raisonnement faux : On voit donc qu'en ajoutant des ions sulfures, tous les métaux resteraient sous forme ioniques dans, en solution. Cependant, en ajoutant des ions chlorure, par exemple par le biais de NaCl(s) , on voit clairement que le produit de solubilité baisse grandement.

Il faut calculer les solubilités pour le cas du sulfure et le cas du chlorure.

Remarque C'est important car on ne peut pas comparer les K_s associés à des solides de stœchiométries différentes.

En ajoutant du chlorure de sodium et donc des ions chlorure, on permet donc au cuivre (II) de rester en solution là où le plomb (II) et l'argent (I) précipitent pour former les chlorure correspondant. La solution est alors filtrée pour récupérer en précipité ceux de plomb et d'argent, séparés du cuivre, présent dans le filtrat.

Pour séparer les deux derniers métaux, l'une des solutions peut-être de diluer le milieu. En effet, comme les quantités :

$$K_s(\text{Pb}) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \text{ et } K_s(\text{Ag}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (32.3)$$

sont constantes à l'équilibre, à une même température et que $[\text{Cl}^-]$ diminue lors de la dilution, le précipité au plomb (II) va se dissoudre pour augmenter la concentration en plomb (II), bien plus que ce que ne va se dissoudre le précipité d'argent (I).

Remarque Attention, ici encore, le raisonnement semble... au mieux bancal, au pire foireux.

À nouveau, la solution est filtrée et les métaux séparés.

Remarque On propose de cette manière de voir l'influence directe du contre-ion ainsi que l'influence de sa concentration. On peut proposer d'augmenter la température, la réaction étant endothermique, pour faire précipiter d'abord le chlorure de plomb (II).

Transition : dans certains cas, le cas des hydroxydes, le contre-ion s'alliant au cation pour former un précipité n'est autre que l'ion HO^- , pour lequel une quantification est possible, par le pH. C'est ce que l'on voit dans la prochaine partie, comment tirer profit du pH d'une solution pour sélectivement faire précipiter un ion ?

32.2 Précipitation par modification de pH

32.2.1 Existence d'un précipité et pH

Remarque Exemple de rédaction proposée, qui n'aurait pas de sens pour l'exemple de la bauxite, puisque l'aluminium est amphotère !

On suppose avoir du Fer (III) et de l'Aluminium (III) en solution aqueuse, en présence d'ions hydroxydes dont la concentration est liée au pH de la solution. On se place avant formation de précipité, avec les concentrations approchées suivantes : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = C_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Al}^{3+}] = 3C_0 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Les équilibres de précipitation considérés sont :



et



Si l'on souhaite avoir moins d'1% de fer en solution (99% précipitent), on a :

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad (32.6)$$

ou encore

$$h^3 = \frac{C_0 K_e^3}{100 K_{s1}}. \quad (32.7)$$

ce qui amène à $\text{pH}_1 = 2,8$ (au delà, plus de fer précipite).

Si l'on souhaite ensuite avoir au moins d'99% d'aluminium en solution (1% précipitent), on a :

$$K_{s2} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad (32.8)$$

ou encore

$$h^3 = \frac{99 \cdot 3C_0 K_e^3}{100 K_{s2}}. \quad (32.9)$$

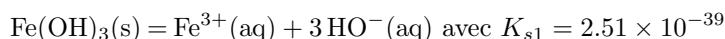
ce qui amène à $\text{pH}_1 = 4,2$ (en dessous, plus précipitent).

On a donc une gamme de pH entre 2.8 et 4.2 dans laquelle au moins 99% du fer est sous forme de précipité et au moins 99% de l'aluminium est en solution ! Ils ont été séparés.

Étudions la bauxite, minéral dont on extrait l'aluminium (donner les chiffres pour l'élaboration industrielle, BUP ou Élémentarium). Il s'agit d'un solide composé majoritairement (et on fera l'hypothèse de « seulement ») les hydroxydes de fer (III) et d'aluminium (III).

Il convient, avant d'extraire l'aluminium et de réaliser la réduction en aluminium métallique, de séparer le fer de l'aluminium ! Pour cela, on va utiliser en même temps les propriétés de précipitation du fer et de l'aluminium, mais aussi la capacité qu'a ce dernier à former des complexes.

En effet, on a des équations :



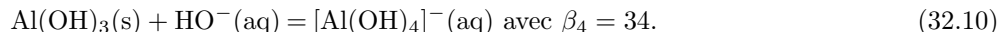
et



permettant d'établir, comme on l'a vu en chimie des équilibres de précipitation, les domaines d'existence des précipités ici hydroxydes. [le faire pour le fer ou l'aluminium ; fait dans le FOSSET, autour des p. 886, pour une concentration en fer (III) de $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, avec $K_{s1} = 1.0 \times 10^{-38}$, et une concentration égale en aluminium (cadre du laboratoire étude théorique).] Les pH limites d'existence du solide sont respectivement de 2 et 4 pour l'hydroxyde de fer (III) et l'hydroxyde d'aluminium (III). On se dit alors qu'il faudrait se placer entre les deux pour tenter d'extraire l'un de l'autre... pourtant, une technique bien plus efficace existe, et consiste à exploiter le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium (III).

En effet, pour une solution aqueuse contenant de l'aluminium III, on a pu remarquer dans les cours précédents que par ajout de soude, on passait d'une solution limpide à une solution avec précipité (l'hydroxyde d'aluminium (III)), puis finalement à une solution à nouveau limpide.

Cela est dû à l'existence d'un équilibre de précipitation :



Il est donc possible d'établir de pH tel que la dernière particule de solide hydroxyde d'aluminium (III) disparaît, que l'on trouve égal à 10. [On complète alors le diagramme d'existence/prédominance associé aux espèces aluminées.]

En mettant en vis-à-vis les deux diagrammes, on remarque donc que l'on peut faire précipiter sélectivement le fer sous forme d'hydroxyde de fer (III) dès que l'on a dépassé le pH de 10, au-delà duquel l'hydroxyde d'aluminium (III) est totalement dissout en tétrahydroxyaluminate !

32.2.2 Influence du pH sur la solubilité

Remarque Légèrement hors sujet.

On pourra en parler en disant que l'influence du pH n'es'arrête pas à la précipitation « sélective », il s'agit ensuite d'optimiser la quantité de précipité que l'on obtient alors même qu'on a qu'une seule espèce à faire précipité : mais c'est le même principe.

Voir cours « Précipitation » de M. LECONTE.

Transition : nous venons de voir quelques exemples de précipitations sélectives et de facteurs à notre portée pour les mener à bien. Cependant, elles étaient toutes réalisées en solutions aqueuses ; pourtant, vous connaissez une famille de précipitations sélectives très importante dans la vie du chimiste : celle de la recristallisation ! Cette dernière joue principalement sur deux facteurs.

32.3 Influence du solvant et de la température

32.3.1 Généralités

Un soluté toujours « soluble » dans un solvant, dans le sens où même si la solubilité est faible, elle n'est pas nulle. Cela doit être gardé à l'esprit, notamment dans la suite où l'on souhaite précipiter sélectivement un produit d'intérêt : il faudra le faire dans un minimum de solvant pour perdre le minimum de quantité de matière !

32.3.2 La recristallisation

[Décrire le protocole de recristallisation à partir du BERNARD.] La recristallisation est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité (dont on rappelle la définition) entre un produit et d'éventuelles impuretés dans un solvant choisi.

Il faut alors choisir ce solvant : il faut que le produit d'intérêt y soit soluble à chaud mais peu soluble à froid ; que les impuretés soient solubles à chaud et à froid.

Conclusion

Retour sur les trois précipitations étudiées : par « substitution » de l'anion, par modification du pH ou par jeu du solvant et de la température...

Point commun dans toutes ces précipitations sélectives : concernent des espèces différentes, en particulier possédant des propriétés physiques différentes (produits de solubilités, coefficients stœchiométrique, solubilités)... Amène

alors à réfléchir à la précipitation sélective comme une méthode de séparation de diastéréoisomères, qui possèdent des propriétés physiques différentes... et donc aux dédoublements de racémiques : sera vu plus tard dans le cursus (L2/L3).

Fiche 33

Dédoublement de racémique

Ressources utilisées

- Fiche de M. LECONTE
- Leçon de A. LASBLEIZ, correction de B. SÉCORDEL
- Cours de Laure GUY, prise de notes
- A. COLLET, Molécules Chirales, disponible sur scholarvox.
- Voir cours en ligne T. WALLACE

Ceci est une reprise des notes prise lors du cours de L. GUY, pas une leçon en tant que telle.

Introduction

Pourquoi le dédoublement (la séparation) de racémique ? Les synthèses organiques mène souvent, sans conditions particulières, à des mélanges racémiques.

Or le milieu biologique est un milieu chiral : cela signifie que les interactions et leurs énergies dépendent des énantiomères.

Ajouter de la chiralité à un médicament, c'est augmenter son efficacité voire se protéger d'effets secondaires de l'un des énantiomères, potentiellement néfaste. En pharmacologie, l'énantiomère actif est appelé eutomère, l'énantiomère non (ou moins, ou différemment) actif est appelé distomère.

Exemple Thalidomide en 1960, distomère toxique ! eutomère sédatif ; clopidogrel (plavix)...

Quelles sont les voies d'obtention d'un énantiomère pur ?

- Hémisynthèse à partir du réservoir chiral ;
- synthèse asymétrique à partir de substrats pro-chiraux (catalyseur chimique ou catalyseur enzymatique) ;
- séparation d'un mélange racémique, par ordre d'utilisation :
 1. par chromatographie ;
 2. par cristallisation ;
 3. par dédoublement cinétique.

La séparation d'énantiomères dans un mélange (racémique) ne peut reposer sur leurs propriétés physiques, qui sont identiques. En revanche, leurs propriétés chiroptiques, c'est à dire liées à l'interaction entre la lumière et le milieu chiral, permet de les identifier/séparer.

33.1 Les mélanges racémiques

Il existe trois types de mélanges racémiques :

Racémique vrai les plus fréquents (env. 90%), dont on peut réaliser une cristallisation hétérochirale, ordonnée/régulière.

Conglomérats moins fréquents (env. 10%), dont on peut réaliser une cristallisation homochirale.

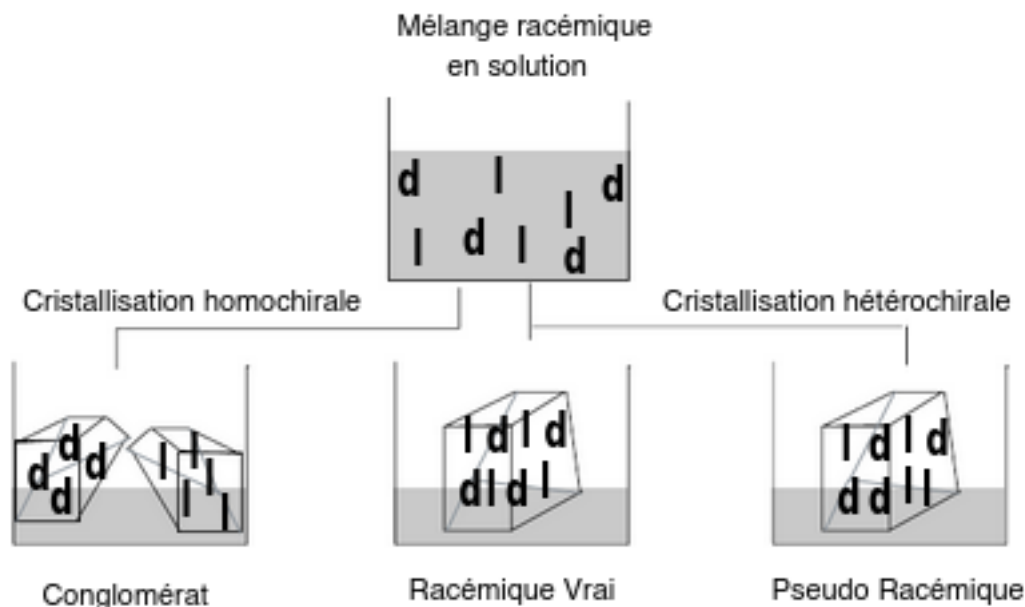


FIG. 8.5 – Modes de cristallisation des mélanges racémiques.

FIGURE 33.1 – Source : COLLET, p. 180 et quelques

Pseudo-racémique bien plus rares, dont on peut réaliser une cristallisation hétérochirale, désordonnée/irrégulière.

On peut aussi considérer leurs diagrammes binaires de fusion ; avec 2 points eutectiques pour les racémiques vrais, 1 pour les conglomérats et 0 point particulier pour les pseudo-racémiques. On comprend alors que pour les conglomérats, la cristallisation permet d'obtenir l'un ou l'autre des énantiomère pur par cristallisation par déplacement de la composition du mélange vers la droite ou la gauche ; pour les racémiques vrais, c'est moins souvent le cas, et on reste souvent autour d'une composition ne menant qu'à des cristaux hétérochiraux.

Finalement, il manque une notion de solubilité dans l'étude des diagrammes binaires, on étudie alors les racémiques à l'aide de diagrammes ternaires.

33.2 Séparation par cristallisation

33.2.1 Principe du diagramme ternaire

Un diagramme ternaire est une projection isotherme des trois diagrammes binaires de fusion constituant le mélange (donc dans notre cas, les deux énantiomères et le solvant).

Remarque Très bien traité dans le COLLET, p. 190.

33.2.2 Application à la séparation

33.3

Conclusion

Thème VIII

Transferts d'électrons en chimie

Fiches associées

34 Oxydoréduction et électrochimie	150
34.1 Notions d'oxydant, de réducteur	150
34.2 Différencier oxydoréduction et électrochimie	150
35 Aspects thermodynamiques du transfert d'électron	151
35.1 Approche thermodynamique de l'électrochimie	151
35.1.1 Vers un critère d'équilibre électrochimique	152
35.1.2 Vers un potentiel électrochimique ?	153
35.1.3 Grandeurs thermodynamiques et cellules électrochimique	153
35.1.4 Influence de différents facteurs sur l'équilibre électrochimique	154
35.2 Diagrammes thermodynamiques	154
35.3 Activités des ions en solution	154
36 Cinétique électrochimique	155
36.1 Approche expérimentale des courbes courant-potentiel	156
36.1.1 Tracé expérimental et allure	157
36.1.2 Système lent, système rapide	157
36.1.3 Modèle convecto-diffusif de NERNST et courant limite de diffusion	157
36.1.4 Utilisation des courbes i-E	158
36.2 Approche calculatoire et descriptive des courbes i-E	158
36.2.1 Modèle de BUTLER-VOLMER	159
36.2.2 Cinétique limitée par le transfert de charge	161
36.2.3 Cinétique limitée par le transport de matière	162
36.2.4 Contrôle mixte	162
37 Corrosion	163
37.1 Définitions	164
37.2 Étude de la corrosion uniforme	165
37.2.1 Aspects thermodynamique	165
37.2.2 Aspects cinétique	165
37.3 Particularités d'autres types de corrosion	165
37.3.1 Corrosion différentielle	165
37.3.2 Corrosion galvanique	166
37.4 Protection contre la corrosion	166
37.4.1 Méthodes passives	166
37.4.2 Méthodes actives	166

Fiche 34

Oxydoréduction et électrochimie

Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- FOSSET, PC/PC*
- FOSSET, PCSI
- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes

Introduction

34.1 Notions d'oxydant, de réducteur

Un oxydant est une espèce capable de gagner des électrons, un réducteur une espèce capable d'en céder. Pour prévoir le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce, on peut s'intéresser :

- à son affinité électronique et son énergie d'activation
- à ses orbitales moléculaires/atomiques

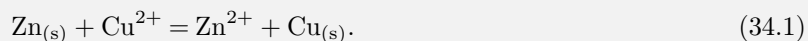
34.2 Différencier oxydoréduction et électrochimie

Il s'agit de différencier ce qui est fait en première année de ce qui est fait par la suite. En première année sont étudiés les équilibres de réactions d'oxydoréduction qui ont lieu lorsqu'on a échange d'un (ou plusieurs) électrons entre un oxydant et un réducteur, par l'intermédiaire d'un autre couple oxydant/réducteur.

Exemple *Tiré du FOSSET, PC/PC**, réaction entre le zinc métallique et les ions cuivrique : la réaction peut se dérouler :

- soit directement, en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre(II) ;
- soit en construisant une pile constituée de deux électrodes : d'une part une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc(II) et d'autre part une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre(II).

Dans les deux cas, la réaction qui se déroule est :



La différence est rappelée dans le chap. 1 du MIOMANDRE, accompagné de la première figure (p. 6) qui met bien en opposition les deux situations possibles

Conclusion

Fiche 35

Aspects thermodynamiques du transfert d'électron

Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- FOSSET, PC/PC*
- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes
- (Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes (PC*, cahier 2))

Introduction

Pédagogie Il sera très important, pendant les cours ou pendant une leçon, d'insister sur la séparation entre l'étude thermodynamique et l'étude cinétique en électrochimie.

Les pré-requis pour une telle leçon serait :

- thermochimie
- potentiel chimie
- oxydoréduction

Cette fiche permet d'aborder le transfert d'électron par son étude thermodynamique selon deux plans : le plan de la thermodynamique des *réactions d'oxydoréduction* et le plan de la thermodynamique des *transferts d'électron en électrochimie* ; ils correspondent respectivement plutôt à un niveau L1/L2 et (L2/L3).

Remarque Il s'agit d'insister sur la différence entre le domaine d'étude « oxydoréduction » et le domaine d'étude « électrochimie », cf. fiche dédiée.

35.1 Approche thermodynamique de l'électrochimie

Chapitres précédents : études des équilibres chimiques et recherche d'un potentiel thermodynamique ainsi que d'un critère *d'évolution spontanée*.

Remarque Seuls les processus (de transfert d'électrons) faradiques (qui mènent à une conversion d'une forme oxydée en une forme réduite ou inversement) sont traités ici.

Cependant, on pourra s'intéresser à des processus non faradiques, dû par exemple à la réorganisation de charges au voisinage d'une interface : cf. MIOMANDRE, p. 32.

35.1.1 Vers un critère d'équilibre électrochimique

On considère la cellule électrochimique formée des deux demi-piles :



permettant d'écrire la réaction de fonctionnement de la pile



Remarque Le système est aussi composé du pont salin qui sépare les deux demi-piles, supposé parfait de telle sorte que le potentiel de jonction soit nul.

Pourquoi ne pas utiliser directement ce qui a été établi plus tôt, à savoir que l'on souhaite minimiser l'enthalpie libre et donc avoir $dG < 0$? Ce n'est pas possible en thermodynamique électrochimique, puisqu'une autre énergie est échangé par le système ! le travail associé à l'échange d'énergie électrique.

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (35.4)$$

où

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' = \delta Q - pdV + \delta W' \quad (35.5)$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \quad (35.6)$$

ce qui amène donc à, en considérant le système à température T et pression p constantes

$$dG = \delta W' - T\delta S_c. \quad (35.7)$$

La présence de ce nouveau travail, associé au passage des électrons dans un conducteur électrique extérieur au système considéré, implique que l'enthalpie libre G n'est plus le potentiel thermodynamique adapté. Cependant, on peut écrire :

$$dG - \delta W' = T\delta S_c < 0 \quad (35.8)$$

ce qui se réécrit encore

$$\Delta G < \Delta W' \quad (35.9)$$

ou

$$-\Delta W' < -\Delta G \quad (35.10)$$

où $-\Delta W'$ est le travail maximal récupérable par le milieu extérieur !

Remarque On peut se dire que cette quantité associée à l'enthalpie libre moins le travail électrique est un potentiel thermodynamique...

Nous n'avons toujours pas retrouvé de critère d'équilibre pour l'équilibre que nous décrirons maintenant comme *électrochimique*. Si la cellule fonctionne avec une tension e entre ses bornes, on peut écrire le travail reçu par l'extérieur :

$$\delta W_{\text{ext}} = \mathcal{P}dt = eiddt = edq \quad (35.11)$$

et donc le travail reçu par le système considéré :

$$\delta W' = -edq = -n\mathcal{F}e d\xi \quad (35.12)$$

en exprimant la charge en fonction de l'avancement de la réaction.

En réécrivant la différentielle totale exacte de l'enthalpie libre, on arrive alors à

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}_{T,p} = \underbrace{\Delta_r G}_{\text{Chimie...}} = \underbrace{-n\mathcal{F}e}_{\text{Elec.}}. \quad (35.13)$$

On lit alors, sur ce critère d'équilibre électrochimique, le lien entre électrocinétique et chimie, le lien entre grandeur mesurée (la différentielle de potentielle e) et la grandeur chimique (caractéristique de la transformation en cours, l'enthalpie libre de réaction...).

Remarque Aussi, pour l'étude d'une cellule électrochimique, on peut considérer séparément les deux demi-piles considérées et écrire une *enthalpie libre formelle* associée à un couple Ox/Red.

En effet, comme

$$e = E_1 - E_2, \quad (35.14)$$

on peut réécrire

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E_1 - (-n\mathcal{F}E_2) \quad (35.15)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r g_1 - \Delta_r g_2. \quad (35.16)$$

On écrira donc, pour un couple Ox/Red i l'enthalpie libre électrochimique associée au couple i (écriture dans le sens de la réduction pour NERNST) :

$$\Delta_r g_i = -n\mathcal{F}E_i, \quad (35.17)$$

que l'on utilise souvent sous la forme standard :

$$\Delta_r g_i^\ominus = -n\mathcal{F}E_i^\ominus, \quad (35.18)$$

pour trouver facilement des résultats sur les potentiels standard ou les constantes d'équilibres de réactions d'oxydoréduction.

Exemple Praticité : voir FOSSET p. 319, exemples sur la relation entre les potentiels standard de couples faisant intervenir du brome.

Voir de même FOSSET, p. 323, pour un calcul de constante d'équilibre sur une réduction du fer (III) par de l'étain (IV).

Idem, plus loin, pour la prise en compte de la complexation...

35.1.2 Vers un potentiel électrochimique ?

Pour aller plus loin...

Le potentiel thermodynamique pertinent pour l'étude menée, dont on parle plus haut, n'est autre que l'enthalpie libre électrochimique, notée $\tilde{G}$. Par analogie avec l'enthalpie libre, elle est définie par :

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i, \quad (35.19)$$

où on a le potentiel électrochimique,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \phi. \quad (35.20)$$

avec z_i et ϕ respectivement la charge de l'espèce i considérée et le potentiel de la phase dans laquelle l'espèce i se trouve. En réécrivant alors la condition d'équilibre par analogie avec la conditions d'équilibre chimique, on distingue une contribution chimique et une contribution électrique :

$$\widetilde{\Delta_r G} = \underbrace{\Delta_r G}_{\text{Chimique}} + \underbrace{\sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \phi_i}_{\text{Elec.}} = 0 \quad (35.21)$$

Remarque Pour plus d'informations, voir MIOMANDRE p. 21.

On pourra parler des étapes menant à l'établissement de la loi de NERNST, en cherchant de même dans le MIOMANDRE, p. 42.

35.1.3 Grandeurs thermodynamiques et cellules électrochimique

La mesure de la tension de cellule en circuit ouvert est une mesure directe de l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement de la cellule, étant donnée l'équation 35.13. Dans les conditions standard ($p = p^\ominus$), on

écrira pareillement :

$$\Delta_r G^\ominus = -n\mathcal{F}e^\ominus. \quad (35.22)$$

L'étude de la pile à différentes températures (dans les conditions standard) permet alors de remonter aux grandeurs standard de réaction telles que l'entropie standard et l'enthalpie standard de la réaction.

On pourra montrer, à l'aide de l'expression (dérivée partielle) entre l'enthalpie libre et l'entropie d'une part et la relation de GIBBS-HELMOLTZ d'autre part :

$$\Delta_r S^\ominus = n\mathcal{F} \frac{de^\ominus}{dT} \quad (35.23a)$$

$$\Delta_r H^\ominus = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\ominus}{dT} - e^\ominus \right). \quad (35.23b)$$

Remarque La quantité $\frac{de^\ominus}{dT}$ est appelée coefficient de température de la cellule.

Exemple Pile DANIELL, caractéristiques, FOSSET, PC/PC*, p. 321.

35.1.4 Influence de différents facteurs sur l'équilibre électrochimique

Voir MIOMANDRE p. 48.

35.2 Diagrammes thermodynamiques

Dans une fiche dédiée, mais parler un peu des utilisations et de pourquoi ce n'est que de la thermodynamique.

35.3 Activités des ions en solution

Dans une fiche dédiée ? C'est pas si long, vu qu'on ira pas loin...

Conclusion

La suite des cours peut porter sur plusieurs choses, dont dans l'utilisation de diagrammes de thermodynamiques (ELLINGHAM et E-pH voire E-pL) ou sur les aspects cinétique du transfert d'électron (pour aller jusqu'aux courbes courant-potentiel)...

Fiche 36

Cinétique électrochimique

Ressources utilisées

- Plan de A. LASBLEIZ
- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes
- MIOMANDRE (aller vers la L3/M1)
- FOSSET (rester au niveau L2)
- GIRAULT, chapitre *Ampérométrie stationnaire*.

Introduction

Remarque La première grande partie présentée ici semble plus s'articuler autour d'un titre « Courbes intensité-potentiel » plutôt que réellement « Cinétique électrochimique ». Cependant, suivant le niveau, les deux sont intimement liés ou non.

Nous avons pu voir dans les cours précédents de L1 quelques aspects de thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (équilibres) que nous avons étudié plus en détail en L2 dans le cadre de l'électrochimie (montage de cellule électrochimique, critère d'équilibre électrochimique et d'évolution spontanée, potentiel électrochimique...).

Pourtant, certaines réactions ou certains phénomènes « prévus » par la thermodynamique ne sont pas observés... comme c'est le cas simplement en chimie organique quand une réaction est favorable thermodynamiquement mais très lente, en électrochimie, on peut trouver des *blocages cinétiques*. Nous allons nous intéresser dans ce cours à l'étude de la cinétique du transfert d'électron, appliqué à ce que nous connaissons déjà en électrochimie ; et développerons des outils particulièrement utiles que sont les courbes courant-potentiel (étude expérimentale et théorique).

Remarque Encore une fois, de nombreux éléments imposés sont possibles dans ce cours et orientent le niveau de la leçon : montage à trois électrodes, courbes courant-potentiel, modèle de BUTLER-VOLMER...

Pédagogie Au niveau L3 : il s'agit d'une leçon qui peut très vite être calculatoire. On pourra décider de prendre les calculs établis ici ou dans les références pour les projeter et les commenter en cours, éventuellement proposer de les revoir en TD. À un niveau L3, il est préférable que les étudiant-es retiennent l'essentiel des résultats plutôt que des lignes de calcul.

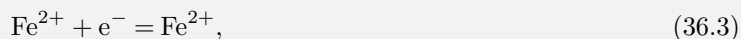
Pourquoi, en électrochimie, l'intensité du courant électrique est une mesure de la cinétique de la réaction ? Prenons :



La vitesse est :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{Red}}} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\text{Ox}}} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}. \quad (36.2)$$

Exemple On peut citer le très simple exemple de la réduction du fer(III) :



exemple que l'on pourra suivre tout au long de la leçon/du cours.

Donc, en faisant le lien entre quantité de matière et charge,

$$v = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} i. \quad (36.4)$$

L'électrochimie ayant pour objet l'interface entre solution et électrode, on caractérise les grandeurs par rapport à la surface de l'électrode $\mathcal{A}$, en exprimant alors la vitesse surfarique :

$$v_S = -\frac{1}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} i, \quad (36.5)$$

que l'on peut écrire pour la réaction d'oxydation (vitesse anodique) et la réaction de réduction (vitesse cathodique), sommable :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_a + i_c}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{i}{n\mathcal{F}\mathcal{A}}. \quad (36.6)$$

Par convention (IUPAC), l'intensité du courant anodique (resp. cathodique) est prise positive (resp. négative).

Remarque Par la suite, on omet de préciser que la vitesse est surfarique, comme on omet en cinétique homogène de préciser que la vitesse est volumique.

On voit donc très bien avec ces simples raisonnements que si l'on veut étudier la cinétique d'une réaction électrochimique (donc une réaction en cinétique hétérogène), on doit s'intéresser à l'intensité du courant donc à une mesure du transfert électronique !

Remarque Même remarque qu'en thermodynamique électrochimique ; on ne s'intéresse ici qu'aux processus faradiques c'est-à-dire qui conduisent à une conversion d'un oxydant en un réducteur ou inversement. Des processus non faradiques peuvent intervenir et avoir une contribution dans le courant mesuré expérimentalement ; par exemple, la double couche électronique (différents modèles existent, voir MIOMANDRE p. 32.)

Dans ce cours, on considère que le déplacement du courant est assuré par l'électrolyte support (migration).

Projection

Mécanisme du transfert électronique : transport de matière, transfert électronique.

Deux étapes principales composent ce mécanisme, suivant laquelle sera l'ECD, on aura donc deux régimes possibles ! Le transport de matière, quant à lui, est encore divisé en deux régimes : transport par diffusion et transport par convection.

Remarque La couche associée à la diffusion est de l'ordre de quelques μm .

36.1 Approche expérimentale des courbes courant-potentiel

Approche stationnaire ici seulement, pour un niveau L2 ! Comme on l'a vu, on souhaite obtenir des informations sur la cinétique de la réaction électrochimique étudiée, notamment en fonction de la différence de potentiel imposée aux bornes de la cellule électrochimique. Pour cela, il convient donc de mesurer l'intensité du courant en fonction de la différence de potentiel imposée... mais comment l'obtenir expérimentalement ?

36.1.1 Tracé expérimental et allure

[Tracer deux électrodes parcourue par un courant, électrode de travail et électrode de référence.] Pour que le tracé de la courbe i - E soit réaliste, il faut qu'on puisse mesure i face à un E imposé... mais il faut l'imposer face à une référence, donc un E_{ref} fixe (pour pouvoir imposer la différence de potentielle souhaitée). Hors, si l'électrode de référence est celle utilisée pour faire passer un courant, son potentiel ne sera pas fixe (le potentiel d'une électrode varie avec l'intensité du courant puisqu'on est hors équilibre, donc en présence d'un transfert électronique...).

Pour palier ce problème, il faut donc un *montage à trois électrodes* :

1. une électrode de travail : celle que l'on étudie
2. une contre-électrode ou électrode auxiliaire : celle qui ferme le circuit faisant passer le courant mesuré
3. une électrode de référence, permettant d'imposer un potentiel choisi à l'électrode de travail.

Remarque Un potentiostat d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence pendant qu'on mesure le courant traversant le circuit.

On peut alors étudier différents *systèmes* électrochimique. Un système électrochimique est l'association d'un couple et d'une électrode. On pourra alors parler de systèmes *lent ou rapide*, ce que nous allons étudier maintenant.

36.1.2 Système lent, système rapide

Exemple Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ étudié sur une électrode de platine est un système dit *rapide*.

Exemple Le couple $\text{HAsO}_2/\text{H}_3\text{AsO}_4$ étudié sur une électrode de platine est un système dit *lent*.

Un système est dit rapide si dès qu'on impose $E \neq E_q$, on mesure une intensité de courant i non nulle. On définit alors la notion de surtension seuil du système, qui caractérise la lenteur d'un système

- $\eta_{a,s}$, surtension anodique seuil
- $\eta_{c,s}$, surtension cathodique seuil (inférieure à zéro)

La surtension seuil est la différence de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre ($i = 0$) pour observer une intensité de courant non nulle (critère arbitraire, on considère plutôt une valeur d'intensité de courant seuil).

Remarque D'une manière plus générale, on pourra définir la notion de surtension telle que :

$$E(i) = E_q + \eta(i) \quad (36.7)$$

La surtension seuil est alors telle que :

$$E(i = 0^\pm) = E_q + \eta_s \quad (36.8)$$

S'aider d'un schéma pour redéfinir ces termes.

36.1.3 Modèle convecto-diffusif de NERNST et courant limite de diffusion

Position du problème : on a vu plus tôt qu'une des étapes du mécanisme est le transport de matière à l'électrode depuis le sein de la solution. Cela veut dire que si l'on augmente très fortement la différence de potentielle, l'intensité de courant augmente (en valeur absolue...), ce qui traduit une augmentation de la cinétique de la réaction. Ainsi, les composés à l'électrode sont convertis de plus en plus rapidement... jusqu'à ce que le transport de matière à l'électrode ne soit plus suffisant : on atteint une limite due au transport, qui se traduit par un *palier de diffusion* sur la courbe intensité-potentiel. On dira que le réactif est consommé à l'électrode plus vite qu'il n'est apporté (par diffusion).

Le palier de diffusion est caractérisé par une intensité de courant limite, qui dépend de nombreux paramètres, que l'on étudie ci-après à l'aide d'un modèle simpliste en régime stationnaire : le modèle *convecto-diffusif* de NERNST.

[Dessiner le schéma de la couche de diffusion + sein de la solution, électrode en $x = 0$, modèle unidirectionnel.]
On introduit $\vec{j}$ le vecteur densité de courant particulaire, c'est-à-dire la quantité de particules qui traverse traversant une unité de surface par unité de temps. Ce vecteur suit la loi phénoménologique de FICK, à l'électrode :

$$\vec{j} = -D \vec{\text{grad}} C, \quad (36.9)$$

ou en unidirectionnel avec l'espèce considérée étant le réducteur, à l'électrode :

$$\vec{j} = -D \frac{d[\text{Red}]}{dx} \vec{u}_x. \quad (36.10)$$

Or, en régime stationnaire, le gradient de concentration est constant et égal à $\frac{[\text{Red}]_s}{\delta}$ où $[\text{Red}]_s$ est la concentration en le sein de la solution et δ la longueur associée à la couche de diffusion.

Si l'électrode considérée possède une surface $\mathcal{A}$ immergée dans la solution, on a alors le flux de particule arrivant à l'électrode par unité de temps :

$$\phi = \frac{[\text{Red}]_s}{\delta} D \mathcal{A} = \frac{dN}{dt}, \text{ par définition du flux} \quad (36.11)$$

et alors :

$$i_{\text{lim}} = n\mathcal{F} \frac{dN}{dt} = \frac{n\mathcal{F}AD[\text{Red}]_s}{\delta} \quad (36.12)$$

Remarque À compléter avec la version de A. LASBLEIZ ou du MIOMANDRE, pour aller vers un niveau L3 et ne pas juste calculer l'intensité du courant limite de diffusion. Le cours de V. W. donne ce qui suit.

Le profil de concentration est en fait, à l'électrode :

$$\frac{d[\text{Red}]}{dx} = \frac{[\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0}{\delta} \quad (36.13)$$

donnant lieu à

$$i_a = n\mathcal{F}AD \frac{[\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0}{\delta} = i_{a,\text{lim}} \left(1 - \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_s} \right). \quad (36.14)$$

On a alors ici un lien entre courant et concentration à l'électrode ($[\text{Red}]_0$), qui est la concentration que l'on retrouve dans l'équation analogue à la formule de NERNST, que l'on exprime à l'aide de la relation de BUTLER-VOLMER (hors programme...).

À partir de la première expression de $i_a = i$ dans le cas du réducteur présent esul en solution (ou de même pour la réduction) :

$$[\text{Red}]_0 = \frac{i_{a,\text{lim}} - i}{n\mathcal{F}Am_{\text{Red}}} [\text{Ox}]_0 = \frac{i - i_{c,\text{lim}}}{n\mathcal{F}Am_{\text{Ox}}} \quad (36.15)$$

ce qui permet d'écrire

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{i - i_{c,\text{lim}}}{i_{a,\text{lim}} - i} \quad (36.16)$$

et on peut introduire le potentiel de demi-vague, utile quand le potentiel à l'équilibre n'est pas défini. Il est défini pour l'intensité du courant étant la demie somme des intensités de courant limites de diffusion anodique et cathodique.

Remarque on a ici introduit $m = \frac{D}{\delta}$ qui n'est autre que la constante de vitesse associée au transport de matière.

36.1.4 Utilisation des courbes i-E

Étude des réactions spontanées (pile) ou forcées (électrolyseur)

Potentiel de FLADE, un blocage cinétique

36.2 Approche calculatoire et descriptive des courbes i-E

Pédagogie Leçon qui passe immédiatement au niveau L3/L3+ avec le modèle de BUTLER-VOLMER. Pré-requis à ajouter : ce qui précède et Théorie de l'état de transition.

On fera attention au fait que les notions habituellement séparées de thermochimie et de cinétique chimique ne sont plus si facilement décorréliées du fait de l'utilisation de la théorie de l'état de transition...

Il s'agit de comprendre qu'en cinétique électrochimique, donc à l'interface entre un conducteur métallique et un conducteur ionique (à l'électrode), le potentiel d'électrode a un rôle qui doit être pris en compte.

Remarque Favoriser l'oxydation ou la réduction d'une espèce en changeant l'énergie de FERMİ de l'électron dans le métal par le biais de l'application d'un potentiel différent de celui à l'équilibre, MIOMANDRE, p. 23.

Si l'application d'un potentiel à l'interface entraîne une variation de l'énergie de l'électron, alors l'énergie de l'état des réactifs (dans le cas de la réduction) varie de même ; d'après le postulat de HAMMOND, la position de l'état de transition s'en trouve donc également changée : c'est l'objet de ce cours que d'étudier comment l'état de transition est affecté et quelles conséquences cela a sur la cinétique électrochimique et donc sur l'intensité du courant mesurée.

36.2.1 Modèle de BUTLER-VOLMER

Histoire BUTLER est un électrochimiste britannique, VOLMER un électrochimiste allemand, milieu du XIX^{me} siècle.

L'objectif de BUTLER et VOLMER était de décrire l'évolution des constantes de vitesse (surfiques...) de transfert électronique k_a et k_c en fonction du potentiel appliqué E . Leur modèle s'appuie sur la théorie de l'état de transition, qui permet d'écrire pour la réaction d'oxydation (k_a) et la réaction de réduction (k_c) :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_a}{RT}\right) \quad (36.17a)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_c}{RT}\right) \quad (36.17b)$$

où $\Delta^\ddagger G_a$ (resp $\Delta^\ddagger G_c$) est l'enthalpie libre d'activation anodique (resp. cathodique). C'est l'objectif du modèle de BUTLER-VOLMER que d'exprimer ces enthalpies libres d'activation en fonction du potentiel appliqué. Or, on sait que la variation de potentiel entraîne une variation d'enthalpie libre molaire s'exprime :

$$\Delta G_m = -n\mathcal{F}(E - E^\circ). \quad (36.18)$$

Remarque Démonstration :

$$\Delta G_m = G_m(E) - G_m(E^\circ) = \Delta_{E^\circ \rightarrow E}(\mu_{Ox} + n\mu_{e^-}) = z_{Ox}\mathcal{F}(\phi_{sol,E} - \phi_{sol,E^\circ}) - n\mathcal{F}(\phi_{M,E} - \phi_{M,E^\circ}) \quad (36.19)$$

d'où le résultat en supposant que la diminution de E n'est due qu'à une modification du potentiel du métal.

L'hypothèse de BUTLER et VOLMER est de décomposer une fraction (notée α_c et $\alpha_a = 1 - \alpha_c$) de cette variation d'enthalpie libre molaire en fonction des enthalpies libres d'activation décrite plus haut. Cela revient à dire que l'enthalpie libre molaire se répercute à la fois sur l'activation anodique et sur l'activation cathodique. Dans le cas de la réduction : l'enthalpie libre d'activation cathodique est abaissée tandis que l'anodique est élevée ! Dessiner, dans l'ordre :

1. un axe ascendant en enthalpie libre molaire ;
2. la situation à l'équilibre (dans le cas symétrique, $\alpha = 0.5$), en plaçant les réactifs ($Ox + ne^-$) et les produits (Red), en plaçant l'énergie libre d'activation standard ;
3. la situation à $E \neq E^\circ$, en plaçant la différence d'enthalpie libre molaire induite et les nouvelles énergies libres d'activation anodique et cathodique.

La fraction α_i est appelée coefficient de transfert (anodique ou cathodique) et caractérise en quelque sorte la symétrie de la réaction (ou du profil réactionnel) à l'équilibre (et donc hors équilibre).

Remarque En première approche, le coefficient de transfert de charge est considéré comme indépendant du potentiel ; en réalité, une dépendance existe et elle est traitée par une théorie hors programme : la théorie de MARCUS.

On peut alors écrire, en suivant le modèle :

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G^\ominus + \alpha_a m \quad (36.20a)$$

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G^\ominus - \alpha_c m \quad (36.20b)$$

On peut alors réécrire le lien entre constantes de vitesse anodique et cathodique :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus + \alpha_a n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT} \right) \quad (36.21a)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus - \alpha_c n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT} \right). \quad (36.21b)$$

En écrivant ces relations à l'équilibre électrochimique ($E = E^\ominus$), où l'intensité de courant est nulle et où l'on a les concentrations à l'électrode égales, il vient (en prenant $\kappa_a = \kappa_c$) :

$$k_a = k_c = k^\ominus = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT} \right) \quad (36.22)$$

On appelle $k^\ominus$ la constante de vitesse standard de la réaction de transfert de charge ; elle permettra entre autre de caractériser la vitesse d'un transfert de charge (lent, rapide ou mixte) comme on le verra par la suite.

Remarque On peut représenter les constantes de vitesse cathodique et anodique en fonction du potentiel avant d'aller plus loin, voir MIOMANDRE p. 62.

On obtient alors directement l'expression de l'intensité du courant électrique :

$$i = n \mathcal{F} \mathcal{A} k^\ominus \left([\text{Red}]_0 \exp \left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT} \right) - [\text{Ox}]_0 \exp \left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT} \right) \right), \quad (36.23)$$

où l'indice $[C]_0$ indique que la concentration est prise à l'électrode. Cette relation est la relation de BUTLER-VOLMER, que l'on pourra réécrire sous bien des formes au cours de cette présentation.

D'un point de vue plus général de l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire qu'on a $i = i_a + i_c = 0$ et $E = E_{th}$ de potentiel à l'équilibre électrochimique, on a que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution et donc

$$[\text{Red}]_\infty \exp \left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}(E_{th} - E^\ominus)}{RT} \right) = [\text{Ox}]_\infty \exp \left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}(E_{th} - E^\ominus)}{RT} \right) = \frac{i_0}{n \mathcal{F} \mathcal{A}}. \quad (36.24)$$

i_0 est le courant d'échange. Remarquons qu'on peut diviser le second terme par le premier, en égalisant à un (puisque'ils sont égaux) et retrouver, en notant que $\alpha_a + \alpha_c = 1$, une relation équivalente à celle de NERNST à l'équilibre électrochimique.

On peut aussi noter que

$$E - E^\ominus = (E - E_{th}) + (E_{th} - E^\ominus) = \eta + E_{th} - E^\ominus, \quad (36.25)$$

et donc

$$i = i_0 \left(\frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_\infty} \exp \left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F} \eta}{RT} \right) - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \exp \left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F} \eta}{RT} \right) \right). \quad (36.26)$$

Remarque On pourra noter dans la suite $\alpha = \alpha_a$ et $1 - \alpha = \alpha_c$ ainsi que $f = \frac{\mathcal{F}}{RT}$.

Jusque là, aucune hypothèse n'a été faite sur le caractère limitant de l'un des transfert (charge ou masse) décrit plus avant. Par la suite, on effectuera l'une ou l'autre des hypothèses pour modifier en conséquence l'équation de BUTLER-VOLMER.

36.2.2 Cinétique limitée par le transfert de charge

Description et courbe courant-potentiel

Dans l'hypothèse d'une réaction électrochimique où le transfert de charge est limitant, le transport de matière assure l'apport de matière à l'électrode si bien que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution.

Remarque C'est toujours le cas (généralement) dans le cas de l'oxydation du matériau d'électrode.

L'équation de BUTLER-VOLMER se simplifie alors :

$$i = i_0 [\exp(\alpha n f \eta) - \exp(-(1 - \alpha)n f \eta)] . \quad (36.27)$$

On peut alors très simplement tracer la courbe courant-potentiel associé à cette réaction !

Remarque Le faire apparaître courbe par courbe ; faire varier les paramètres.

Pédagogie Utiliser le tracé des courbes en toute première approche : montrer aux élèves que lors d'un transfert électronique, on a le courant anodique, le courant cathodique, et que celui qu'on mesure en est la somme : comment décrire, par des équations et des modèles, ces observations ?

Script disponible sur le site perso, `courbes_i-E.py` Montrer à la fois l'importance de i_0 et de α

Le courant d'échange i_0 est la valeur du courant anodique pour $\eta = 0$. Il permet de caractériser au niveau microscopique la réaction d'oxydoréduction bien que macroscopiquement, à l'équilibre, on observe que les courants anodique et cathodique se compensent. Noter que plus i_0 le courant d'échange est grand, moins la surtension à appliquer pour observer la réaction est importante.

Remarque Le courant d'échange évolue comme la constante de vitesse standard du transfert électronique $k^\ominus$. Lors qu'il (ou elle) est grand (grande), on parle d'un système au transfert électronique rapide, et inversement.

Par ailleurs, on peut rapprocher le courant d'échange de la constante de vitesse en reprenant la relation de BUTLER-VOLMER et en y appliquant la loi de NERNST :

$$i_0 = n \mathcal{F} A k^\ominus [\text{Red}]^\alpha [\text{Ox}]^{1-\alpha} . \quad (36.28)$$

(voir MIOMANDRE p. 101.)

Pour caractériser la cinétique du transfert de charge pour un système considéré, il faut donc accéder à i_0 , le courant d'échange, et au coefficient de transfert de charge α . Comment faire ?

Courbes de TAFEL

Dans la limite des « fortes surtensions » (positives ou négatives), on peut réécrire l'intensité du courant donnée par la relation de BUTLER-VOLMER :

$$i \simeq i_0 \exp(\alpha n f \eta) \quad \text{si } \alpha n f \eta \gg 1 \quad (36.29a)$$

$$i \simeq -i_0 \exp(-(1 - \alpha)n f \eta) \quad \text{si } (1 - \alpha)n f \eta \ll 1 \quad (36.29b)$$

Ainsi, en traçant le log de l'intensité (en valeur absolue) du courant en fonction de la surtension, on peut arriver à retrouver expérimentalement le courant d'échange (ordonnée à l'origine) et le coefficient de transfert (exploitation des pentes). La tracé de ces courbes est appelé représentation de TAFEL pour un couple d'oxydoréduction.

Exemple Courbes de TAFEL du fer, GIRAULT, deuxième édition, p. 362 et 363. Cas de la corrosion du fer.

Remarque On parle de forte surtension, mais il s'agit de quelque chose de relatif... c'est à dire pas en allant jusqu'aux paliers de diffusion.

Remarque Diagrammes d'EVANS : il s'agit d'une représentation autre, on trace le potentiel en fonction du log de l'intensité ; utilisé en général en étude de corrosions pour déterminer le potentiel et l'intensité du courant de corrosion. Se trace en général pour plusieurs couples ; alors que la représentation de TAFEL est plus utilisée pour l'étude d'un couple, en trouvant courant d'échange et coefficient du transfert de charge.

Exemple Dans le MIOMANDRE, p. 235, oxydation du fer mais avec diagramme d'EVANS.

36.2.3 Cinétique limitée par le transport de matière

La cinétique limitée par le transport de matière a été traitée précédemment. On peut ajouter que l'épaisseur de la couche de diffusion peut être exprimée pour une électrode tournante à partir de la loi de LEVICH.

Remarque L'intérêt d'une électrode tournante est la reproductibilité qu'elle apporte.

36.2.4 Contrôle mixte

Les deux constantes de vitesse précédemment établies permettent donc, par leur comparaison, de savoir si l'on se place en limitation du transfert d'électron ou du transport de masse. Ainsi, quand la constante de vitesse du transfert d'électron est grande devant celle du transport de masse, on parle de système rapide (et inversement). En revanche, quand ces deux constantes sont du même ordre de grandeur, on parlera de contrôle mixte.

Remarque Plage de variations des constantes dans le MIOMANDRE, p. 96, bien que l'on parle de réversibilité et non de « vitesse » dans ces pages...

Remarque On peut montrer (difficilement ? Cours de V. W. déjà peu suivable sur ce point) que l'intensité du courant en régime mixte est telle que :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{TC}} + \frac{1}{i_{TM}}, \quad (36.30)$$

où les courants TC et TM sont donnés par les contrôles respectivement en transfert de charge et en transport de matière.

Conclusion

Retour sur les courbes i-E : montrer qu'on a la somme des deux... Ouverture : quand on a pas les deux espèces en présence, on ne peut pas avoir d'équilibre et donc pas non plus de potentiel d'équilibre... ouvrir vers potentiel mixte.

Retour sur les différents contrôles (transfert de charge, mixte, transport de matière ; droites, mixte, paliers de diffusion).

Bonjour les étudiant-es

Fiche 37

Corrosion

Ressources utilisées

- Cours de V. WIECZNY, polycopié et prise de notes
- MIOMANDRE, Chapitre 12, p. 227
- GIRAULT, Chapitre 7, p. 362
- Plan de T. OLLA
- Techniques de l'ingénieur (Composés ferritiques dans une centrale nucléaire ; La corrosion des aciers)
- LANDOLT, corrosion and surface chemistry of metals
- LANDOLT, traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces, vol. 12, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- Penser à voir le DURUPHY Hprépa PC/PC* p. 396, section 5 du chapitre courbes i-E

Introduction

Pédagogie Pré-requis, leçon niveau L2(/L3) :

- Aspects thermodynamique du transfert d'électron, diagrammes E-pH
- Cinétique électrochimique, courbes de TAFEL
- Notions de piles et électrolyseurs

Difficultés : il s'agit d'un domaine complet, dans le sens où il utilise toutes les notions d'électrochimie précédemment étudiées ; il faut donc un certain recul que n'ont pas les élèves... On pourra cependant dans un premier temps ne pas attendre des élèves qu'ils sachent totalement décrire la corrosion (cinétiquement plus compliquées) mais qu'ils sachent raisonner sur une situation donnée, au moins thermodynamiquement. Autre difficulté : aération différentielle, comprendre pourquoi l'oxydation se fait dans la zone la plus pauvre en oxygène ; on insistera alors sur le fait qu'une pile est créée et qu'il faut raisonner sur anode/cathode.

On prendra comme exemple suivi celui de la corrosion du fer, car il s'agit du plus important et du plus visible par les élèves ; de plus, le fer a déjà été utilisé normalement dans les cours de thermodynamique (son diagramme E-pH a un intérêt avec présence d'oxydes ou hydroxydes, nombreuses frontières...) et en cinétique, tracé des courbes i-E.

La corrosion est un phénomène que vous avez déjà observé, bien qu'en général il s'effectue sur des temps longs... En effet, vous avez déjà vu du fer dit *corrodé*, la rouille [à projeter, montrer] ; et ça vous semble naturel, quand vous vous baladez sur un port, de voir cette rouille sur les coques des bateaux par exemple. Pourtant, ce phénomène, la corrosion, se déroule aussi bien sur le fer des bâtiments que l'humain a construit (la tour EIFFEL, repeinte tous les trois ans pour ces raisons !) à l'air libre que sur les bateaux qui mouillent au port !

Objectifs Identifier les conditions et domaines de corrosion pour un métal donné.
Savoir décrire les aspects thermodynamiques et cinétiques de ce phénomène.

37.1 Définitions

Corrosion humide oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse.

Corrosion sèche oxydation d'une espèce métallique en milieu non aqueux ; la corrosion sèche est principalement étudiée d'un point de vue thermodynamique par l'utilisation des diagrammes d'ELLINGHAM.

Remarque Digramme donnant l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (cf. fiche THÈME IV).

La corrosion sèche n'est pas abordée dans cette fiche.

Domaine d'immunité domaine où le métal est stable thermodynamiquement.

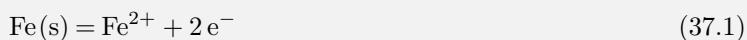
Domaine de corrosion domaine où le métal est totalement oxydé par son environnement.

Domaine de passivation domaine où l'oxydation du métal est limitée à la surface, dont la couche oxydée isole le métal du milieu corrosif (milieu aqueux, ici).

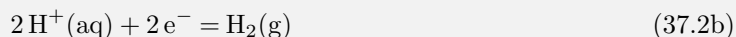
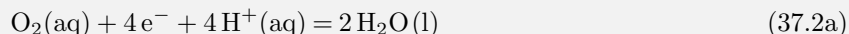
En solution aqueuse (cadre de la corrosion humide), les oxydants réalisant la corrosion du métal sont l'eau et le dioxygène dissous (respectivement les couples H^+/H_2 et O_2/H_2O).

Remarque Il est intéressant de noter que la corrosion par le dioxygène dissous est généralement moins importante que celle par les protons en milieu acide, du fait de la faible concentration en O_2 , de l'ordre de 9 mg L^{-1} ou $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Exemple Oxydation du fer : le fer est corrodé en ions fer(II) :



là où les espèces oxydantes présentes subissent une réduction :



On note aussi, expérimentalement, que la corrosion (du fer par exemple) est d'autant plus importante (mesure par l'intensité du courant de corrosion) que le milieu contient d'ions (chlorures, sulfates...).

Remarque La corrosion du fer, en terme de traitement, représente un très grand coût (de l'ordre des dizaines de milliards d'euros).

Enfin, il existe, au niveau traité, deux modes de corrosions humides :

la corrosion uniforme très rare, lorsque le métal est corrodé de façon homogène sur toute sa surface. Dans ce cas, on peut définir facilement une vitesse de corrosion comme la quantité de matière (ou la masse) de métal corrodée par unité de surface et de temps :

$$\frac{n_M}{\mathcal{A}t} = \frac{I_{corr}}{n\mathcal{F}\mathcal{A}}, \quad (37.3)$$

en faisant apparaître l'intensité du courant de corrosion ;

la corrosion différentielle lorsqu'un gradient de concentration induit une différence de potentiel qui mène à la présence d'une anode (sur laquelle s'oxyde le fer) et d'une cathode (sur laquelle se réduit, en général, O_2).

Projection

Fig 12.1 du MIOMANDRE.

Remarque Dans le cas de la corrosion uniforme, on voit que pour étudier la vitesse de corrosion, on va devoir accéder à ce *courant de corrosion* qui sera accessible par l'étude de la cinétique de la corrosion ! Mais avant de pouvoir s'intéresser à la cinétique de la corrosion, il faut pouvoir déterminer si le métal s'oxyde et si oui dans quelles conditions...

37.2 Étude de la corrosion uniforme

37.2.1 Aspects thermodynamique

Superposition du diagramme E-pH de l'eau et du fer, MIOMANDRE p. 231.

Projection

Éventuellement : imprimer celui du fer et tracer, à la flexcam avec les élèves celui de l'eau.
Disponibles dans le LANDOLT ou le site perso.

Pédagogie Faire superposer aux élèves le diagrammes de l'eau est important puisque c'est ce qu'on fera en permanence pour étudier la thermodynamique de la corrosion du métal.

Expérience Faire plonger un clou de fer dans une solution acide (pH inférieur à 4) et observer un dégagement gazeux.

Remarque Les oxydes sont en général plus stables que les hydroxydes, même si la formation des seconds est plus rapide, on considère donc ici si possible les diagrammes présentant des oxydes.

37.2.2 Aspects cinétique

Pédagogie Au niveau L2, n'utiliser que les courbes i-E ; au niveau L3, utiliser les courbes de TAFEL ou la représentation en diagramme d'EVANS (en réintroduisant BUTLER-VOLMER ?).

Projection

Coubres de TAFEL dans le GIRAULT, p. 363 ; diagramme d'EVANS dans le MIOMANDRE, p. 235.
Aussi disponibles dans le LANDOLT, ou sur le site perso.

37.3 Particularités d'autres types de corrosion

Expérience Éventuellement, bricoler les expériences permettant de mettre en évidence différents types de corrosion, avec les clous...

37.3.1 Corrosion différentielle

Corrosion différentielle, aération différentielle...

Expérience Mise en évidence avec la goutte d'EVANS ou l'utilisation d'un clou en acier. Voir DURUPHY p. 399

Exemple Aération différentielle dans un tube à essai... pile dite d'EVANS.

Corrosion se fait dans la zone la moins oxygénée : amène à la corrosion caverneuse ou la corrosion des fonds de coque de bateaux.

37.3.2 Corrosion galvanique

Contact entre deux métaux, formant une pile (dite galvanique).

Exemple Joction de canalisation entre zinc et cuivre.

37.4 Protection contre la corrosion

37.4.1 Méthodes passives

Revêtement ou anode sacrificielle.

Exemple Revêtement par nickel ou cuivre, défaut de revêtement et conséquence : DURUPHY p. 402.

37.4.2 Méthodes actives

Protection cathodique (courant imposé dans la structure) ; protection anodique (électrolyse de la surface pour former une couche passivante).

Conclusion

Ouverture sur les autres types de corrosion : la corrosion-érosion par exemple, couplée à de la mécanique des fluides (voir TI3751).

Thème IX

Chimie moléculaire

Fiches associées

38 Modèles de réactivité en chimie organique	171
38.1 Retour sur la notion de réactivité	172
38.2 Théorie de la liaison de valence	172
38.2.1 Rappels (sur slide)	172
38.2.2 Apport de la mésomérie : SEAr	173
38.2.3 Limites	173
38.3 Théorie des orbitales moléculaires	173
38.3.1 Position du problème	173
38.3.2 Prédiction de réactivité	173
38.3.3 Aller plus loin...	174
39 Influence des conditions opératoires	176
39.1 Solvant et auxiliaires	177
39.1.1 Choix du solvant	177
39.1.2 Auxiliaires de réaction : autres que catalyse	178
39.2 Influence de la température et de la pression	178
39.2.1 Influence de la température	178
39.2.2 Influence de la pression	178
39.3 Autres...	179
39.3.1 Ordre et conditions d'ajout	179
39.3.2 Déplacement d'équilibre par retrait	179
40 Sélectivité en synthèse organique	180
40.1 Les différents types de sélectivité	180
40.2 Prédire la sélectivité	181
40.2.1 Régiosélectivité	181
40.2.2 Stéréosélectivité	182
40.3 Contrôler la sélectivité en synthèse	182
40.3.1 Utilisation d'une copule chirale	182
40.3.2 Utilisation d'un catalyseur	182
41 Stéréosélectivité	183
41.1 Décrire et expliquer la stéréosélectivité	184
41.1.1 Dès la formation de l'énolate	184
41.1.2 Approche des réactifs	184
41.2 Augmenter et contrôler la stéréosélectivité	185
41.2.1 Utilisation du bore	185
41.2.2 Vers l'énantiosélectivité	185
42 Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique	186
42.1 Oxydation et réduction des alcools et des dérivés carbonylés	188
42.1.1 Oxydation des alcool	188
42.1.2 Réduction des dérivés carbonylés	189
42.2 Oxydation et réduction des alcènes	189
42.2.1 Hydroboration des alcènes	189

42.2.2	Réaction de LEMIEUX-JOHNSON	190
42.2.3	Utilisation de peracide	190
42.2.4	Réduction des alcènes	190
43	Fonction chimique : alcènes et alcynes	192
43.1	Préparation des alcènes	193
43.1.1	β -élimination	193
43.1.2	Réaction de WITTIG	193
43.2	Propriétés d'oxydoréduction des alcènes	193
43.3	Aménagement fonctionnel des alcènes	193
43.3.1	Hydratation	193
43.3.2	Hydroboration	193
43.3.3	Hydrohalogénéation et halogénéation	193
43.4	Modification du squelette carboné à partir d'une fonction alcène	193
43.4.1	Réaction de DIELS-ALDER	193
43.4.2	Métathèse des alcènes	193
43.5	Préparation des alcynes	195
43.5.1	Synthèse industrielle de l'acétylène	195
43.5.2	Un exemple de synthèse au laboratoire	195
43.6	Réactions de couplage faisant intervenir des alcynes	195
43.6.1	Alkylation d'un ion alcynyle	195
43.6.2	Couplage de SONOGASHIRA	196
43.7	Aménagement fonctionnel sur un alcène	196
43.7.1	Addition électrophile sur un alcyne	196
43.7.2	Réduction des alcynes	196
44	Fonction chimique : les amines	199
44.1	Formation	200
44.1.1	Réaction de GABRIEL	200
44.1.2	Réaction de STAUDINGER	200
44.1.3	(Alkylation de HOFMANN)	200
44.2	Propriétés acido-basiques	200
44.2.1	Bases pour la formation d'énolates	200
44.2.2	Piège à proton	200
44.3	Nucléophilie	200
44.3.1	Diazotation	200
44.3.2	Élimination de HOFMANN	200
44.3.3	Catalyseur nucléophile	200
45	Réactions radicalaires	201
45.1	Radicaux, formation et réactivité	201
45.1.1	Orbitale semie-occupée et réactivité	202
45.1.2	Stabilité des radicaux	202
45.2	Aménagement fonctionnel	202
45.3	Création de liaison C-C	202
46	Éléments de stratégie de synthèse de complexes	203
46.1	Notions essentielles	204
46.1.1	Réactivité – substitution de ligand	204
46.1.2	Effets classiques	204
46.2	Mise en application	204
46.2.1	Les ligands phosphine	204
46.2.2	Une synthèse/rétrosynthèse	204
46.2.3	Parallèles avec la biochimie inorganique...	204
46.2.4	Quelles caractérisations?	204

De nombreux mécanismes (pas forcément utiles) sont repris dans le scan mecanismes_en_vrac.pdf.

Fiche 38

Modèles de réactivité en chimie organique

Ressources utilisées

- Inspiré de plans de leçons : plan en ligne et plan de T. G., LC7.
- Cours de J. LECLAIRE, polycopié et prise de notes
- DROUIN, Introduction à la chimie organique
- FLEMING, Molecular orbitals and organic chemical reactions
- DURUPTHY, HPrépa Vers PC/PC*
- FOSSET, PC/PC*

Pré-requis

- Cinétique chimique, constantes de vitesse et loi d'ARRHÉNIUS
- Diagrammes microscopique $E_p = f(CR)$
- Modèle de LEWIS, écriture de formes mésomères
- Chimie organique, réaction de substitution et d'élimination, addition d'organomagnésien
- Chimie organique, réaction de DIEL-ALDER

Pédagogie Leçon à placer en L3 ou éventuellement L2 hors PC. L3 : approfondir ce qui a été vu dans les cours de L2, aller notamment plus loin pour la théorie des orbitales moléculaires en explicitant le théorème de FUKUI et en introduisant l'équation de KLOPMAN et SALEM rationaliser les trois types de contrôle en contrôle cinétique (stérique, de charge et frontalier).

Introduction

En chimie organique, le chimiste est amené à prédire quelle réactivité lui permettra d'atteindre une certaine molécule cible. Pour cela, il dispose bien sûr de faits expérimentaux, mais aussi de modèles de réactivité, ayant cherché à rationaliser les observations expérimentales. Bien que la plupart du temps, le modèle de LEWIS permette de rationaliser une approche d'un réactif sur un autre (polarisation de la liaison, mésométrie et régiosélectivité...), certaines réactions demandent une étude totalement différente : à l'aide des orbitales moléculaires.

Cadre de l'étude : contrôle cinétique.

Pédagogie Choix de ne parler, dans un premier temps, que de l'état de transition et de son énergie d'activation sur des diagrammes d'énergie potentielle (en coordonnées de réaction). La théorie de l'état de transition ne serait pas forcément nécessaire (difficulté à séparer thermodynamique et cinétique chimique...)

38.1 Retour sur la notion de réactivité

Remarque À éventuellement abréger et mettre en introduction lors d'une leçon.

La volonté du chimiste est d'étudier l'état de transition de la réaction considérée, pour savoir comment réduire l'énergie d'activation qui lui est associée. Cependant, la durée de vie d'un état de transition (de l'ordre de 10^{-14} s) est bien trop faible pour qu'une étude de celui-ci soit directement possible expérimentalement.

Remarque Cas particulier ou méthode d'analyse femtosecond (TRPES?) ?

Il faut donc se rattacher à l'étude des réactifs, des produits ou des intermédiaires réactionnels lorsqu'il y en a... mais comment savoir quels composés regarder ? On applique le postulat de HAMMOND.

Postulat de HAMMOND (source : ICO p. 133) : si deux états apparaissant consécutivement sur le chemin réactionnel présentent des contenus énergétiques voisins, alors leur interconversion n'implique qu'une faible réorganisation de leur structure.

Lorsque l'état de transition de la réaction étudiée est dit précoce, proche des réactifs, il est alors naturel d'étudier les réactifs pour étudier (indirectement donc) l'état de transition. Inversement, quand l'état de transition de la réaction est dite tardif, proche des produits, il est naturel d'étudier les produits et leurs stabilités relatives... ce n'est pas l'objet du cours présenté ici. [Faire ou projeter diagrammes d'énergie en fonction de la coordonnée de réaction. Ici, on est en contrôle cinétique, on s'intéresse donc à l'état de transition ; par le postulat de HAMMOND, cela nous indique si l'on doit analyser les réactifs ou les produits.]

38.2 Théorie de la liaison de valence

38.2.1 Rappels (sur slide)

voir CLAYDEN, chap. 7, *Délocalisation et polarisation*, p. 151

Histoire LEWIS, VSEPR

La théorie de la liaison de valence, ou *valence bond theory*, s'appuie principalement sur deux descriptions : la représentation de LEWIS et le modèle VSEPR. La première indique si les électrons de valence considérés sont utilisés pour faire des liaisons (ils sont partagés) ou des paires libres. Le second apporte une représentation 3D de la géométrie se basant sur la répulsion électrostatique entre les paires d'électrons.

On dispose alors des outils suivants comme outils prédictifs de la réactivité :

Mésomérie (*resonance*) : il s'agit des formes mésomères. Une structure de LEWIS ne suffit pas pour décrire l'entité considérée : on peut en écrire d'autres, qui ont des poids différents.

Remarque Rappel, les critères pour qu'une forme mésomère ait un poids important/non négligeable sont : le respect de la règle de l'octet pour un maximum d'atomes ; le moins de charges possibles, et le moins de charges de même signe possible ; des charges en accord avec l'électronégativité.

Encombrement basé sur la répulsion des électrons des couches externes d'orbitales pleines.

Électronégativité et polarisation de la liaison

Effets inductifs sur une liaison simple σ , dirigée axialement, l'électronégativité peut déformer le nuage électronique.

Polarisabilité le nuage électronique de la molécule peut être subir des déformations à cause d'un partenaire.

38.2.2 Apport de la mésomérie : SEAr

Exemple Réaction de FRIEDEL-CRAFTS. DROUIN, Manip. 55.
Mécanisme reproduit, avec formes mésomères, dans `friedel_crafts_anisole.pdf`.

Dans cet exemple, le modèle de la liaison de valence permet d'expliquer la régiosélectivité observée.

En effet, après formation de l'ion acylium, le composé aromatique peut s'additionner sur celui-ci (mécanisme déjà connu des élèves, dans les grandes lignes). Il y a alors formation d'un intermédiaire réactionnel : le complexe de WHEELAND. L'étape cinétiquement déterminante est la formation de ce complexe ; l'ECD est donc endothermique (l'intermédiaire est de plus haute énergie que les réactifs) et l'état de transition de celle-ci tardif : on raisonne donc sur l'intermédiaire réactionnel.

Lorsque l'on écrit le mécanisme, il y a trois régiosélectivités possible : addition en ortho, meta ou para du groupement méthoxy. Ce groupement méthoxy possède un caractère « ortho/para » orienteur ; ce qui se comprend bien en écrivant les formes mésomères (le faire pour l'addition en para et montrer en meta) : ici, se sont les formes mésomères qui permettent de discriminer la stabilité de l'intermédiaire meta, le groupement méthoxy ne stabilisant pas la charge positive. Le composé obtenu en majorité est donc issu d'une addition en ortho ou en para. Il est alors possible de prédire l'obtention du composé para par un argument stérique : la libre rotation du groupement méthoxy gêne l'approche de l'ion acylium en ortho.

38.2.3 Limites

Cette théorie est adaptée pour l'étude de réactions où des intermédiaires, souvent chargés, sont ceux qui décrivent le mieux la stabilité de l'état de transition. Addition sur une α -énone (pour nucléophilie), réaction de DIEL-ALDER (pour mésomérie ?)... où la théorie de la liaison de valence ne suffit plus !

38.3 Théorie des orbitales moléculaires

Remarque Penser à regarder les limites dans le FOSSET, PC/PC*, p. 663.

38.3.1 Position du problème

Exemple Addition organomagnésien sur un carbonyle, ou autre organométallique. *Hprépa PC/PC**, DUBUPRUPHY, *vert*, p. 640.

Exemple Addition d'un organométallique sur le cinnamaldéhyde : données de la simulation (Gaussian, méthode AM1) et de l'expérience (spectres IR et RMN) ; rationalisation... On pourrait utiliser HuLiS.

La mésomérie, par exemple, permet de prédire qu'il y a deux sites réactifs électrophiles, mais ne permet pas de prédire lequel sera le plus réactif. Pour cela, on peut avoir recours à une autre théorie qui est celle des orbitales moléculaires.

38.3.2 Prédiction de réactivité

Histoire HAMMOND en 1955, KLOPMAN & SALEM en 1968 ?, FUKUI...

Dans l'exemple précédent, le cinnamaldéhyde joue le rôle d'électrophile, on considère donc son orbitale basse vacante (BV) pour déterminer quel site est le plus réactif.

Le site le plus réactif est le site terminal : on devrait avoir une addition en 1,4.

C'est ce que l'on observe expérimentalement pour les organocuprates par exemple. Mais... pas pour les organomagnésiens.

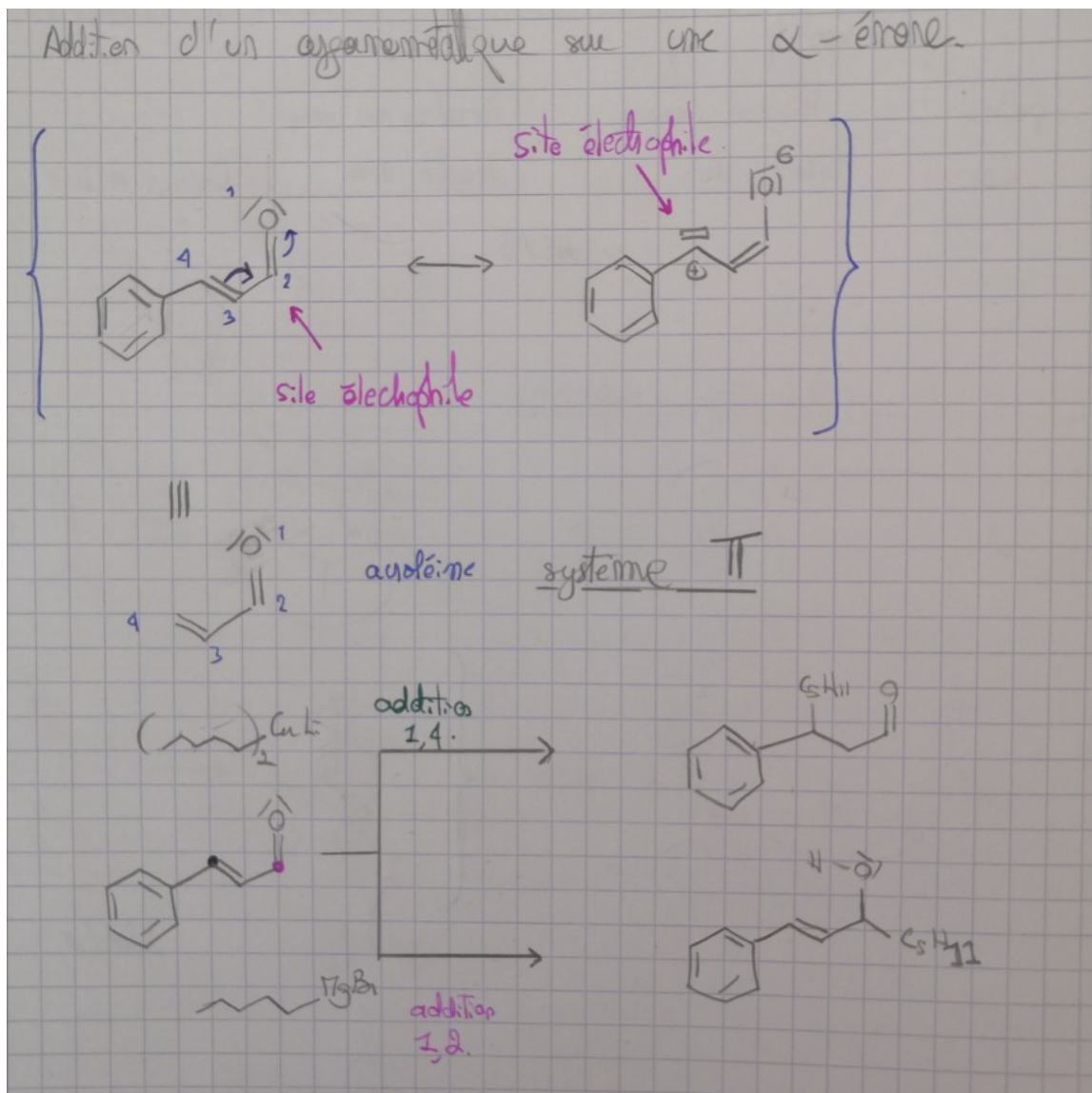


FIGURE 38.1 – Addition 1,4 ou 1,2 sur le cinnamaldéhyde

38.3.3 Aller plus loin...

Cette utilisation de la théorie des orbitales moléculaires marche dans le cas où l'on utilise des organocuprates ou bien des organomagnésiens en présence de catalyseur au cuivre... pourquoi cela ?

La réponse tient dans le fait que suivant les conditions opératoires (et les réactifs, principalement, ici), la réaction peut être sous contrôle cinétique : de charge ou frontalier. Ces contributions sont données par l'équation de KLOPMAN & SALEM :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Stérique}} + \Delta E_{\text{Électrostatique}} + \Delta E_{\text{Orbitaire}} \quad (38.1)$$

mais peuvent être intuitées en fonction des réactifs que l'on considère – notamment à l'aide de la théorie HSAB.

Remarque Théorie HSAB par PEARSON en 1968. Principes et tables de données dans le FLEMING, p. 98 et plus.

Les deux premiers contrôles rejoignent, finalement, la première partie de ce cours ; alors que le contrôle frontalier lui est totalement décrit par la théorie des orbitales moléculaires.

Remarque Le TP de l'addition d'organomagnésien sur le cinnamaldéhyde permet alors de trancher entre le contrôle de charge ou le contrôle frontalier comme modèle de réactivité !

Conclusion

Cela amène à conclure de la façon suivante :

Projection

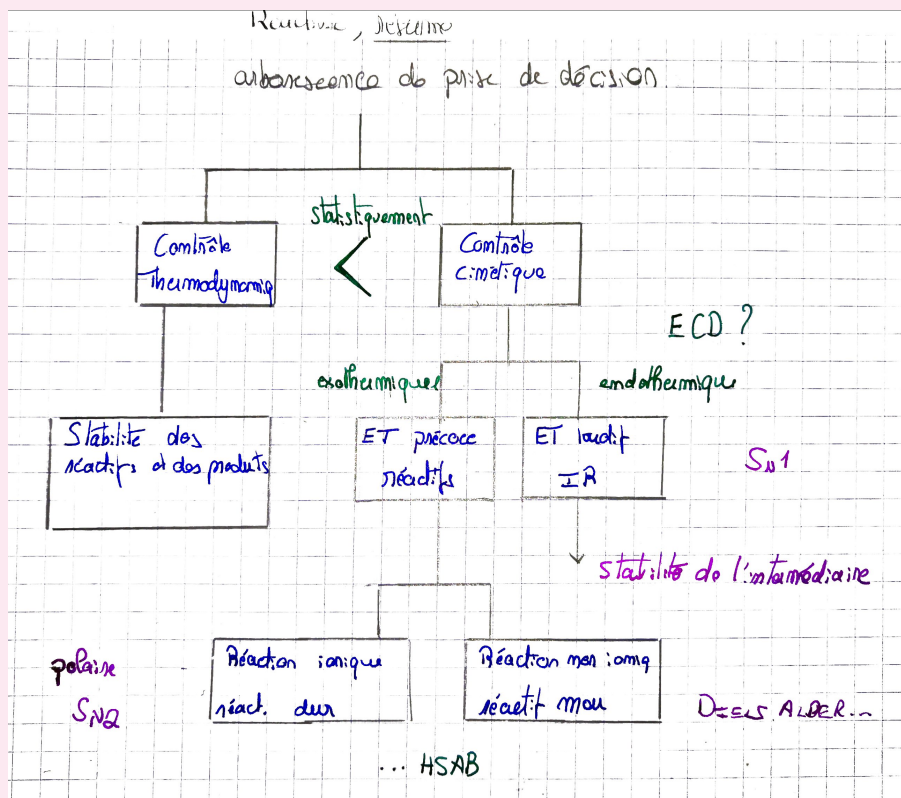


FIGURE 38.2 – Arborescence de prise de décision pour l'étude de la réactivité

Fiche 39

Influence des conditions opératoires

Ressources utilisées

- FOSSET, PC/PC*
- Cours de F. CHEVALLIER, prise de notes et polycopié (chimie organique de base)
- Cours de B. ANDRIOLETTI, transparents et prise de notes (chimie organométallique)
- WEISSERMEL, Chimie organique industrielle
- (DROUIN, Manipulations commentées)
- (MESPLÈDE, 100 manipulations de chimie organique et inorganique)
- BUP Équilibre NO_2 | N_2O_4 , 2005, 12, numéro 879

Réflexions en tutorat

En tutorat et brainstorming, nous avons rassemblé les points suivants :

- Cette leçon peut être vue comme une leçon « bilan ».
- Sur le titre de la leçon, elle s'inscrit possiblement aussi bien en chimie organique qu'en chimie inorganique : dans tous les cas, il faut le justifier.
- Influence doit être différencié de « optimisation », qui concerne plus le thème lié à l'industrie.
- Les conditions opératoires sont ici à définir proprement ; il semble cohérent de penser qu'on ne parlera pas de choix des réactifs, mais des conditions autour. On pourra dire que les conditions opératoires sont *toutes les opérations et conditions réalisées pendant la transformation qui n'interviennent pas dans le bilan de celle-ci* – cela permettant d'inclure les catalyseurs ou composés auxiliaires (solvant, agents complexant...).
- On pourra aborder (dans une moindre mesure, vu le thème général) l'influence des conditions opératoires sur l'impact environnemental.
- L'élément imposé (pression) semble rendre de prime abord la leçon « organique » compliquée ; pourtant, en fouillant, on trouvera des exemples exploitables (voir plus loin).
- Concernant les découpages possibles... on envisage un *listing* (T,p ; solvant et autres), une prise de recul sur la réaction (contrôle thermodynamique, contrôle cinétique...) ou une prise de recul sur le processus de transformation entier (étude de l'influence des conditions ; optimisation cinétique ; impact environnemental).

Une proposition de plan par la correctrice, sur une leçon à coloration inorganique : En introduction, donner une phrase sur le placement du titre dans la chimie moléculaire (ce que c'est) ; une phrase sur ce qu'est l'influence et quelle différence avec l'optimisation ; définir strictement pour la leçon les conditions opératoires.

1. Contrôle thermodynamique : regarder la faisabilité de la synthèse, en termes de pression, de température
2. Contrôle cinétique : si la réaction est possible thermodynamiquement, comment l'optimiser ?
3. Ouverture sur l'impact environnemental

Voir CR pour plus d'informations.

Exemple En chimie inorganique, on pourra porter notre intérêt sur l'équilibre entre NO_2 et N_2O_4 , voir BUP.

Introduction

Remarque Éléments imposés possibles : solvant, température, pression... Est-ce possible de parler de chimie moléculaire inorganique (oxydation du dioxyde de soufre...) ?

Pédagogie Cours que l'on peut placer en chimie organique de deuxième année ou de troisième année de licence. De nombreuses choses sont discutables autour des énolates, que ce soit leur formation ou leur utilisation ; cela rejoint donc en partie la fiche sur la sélectivité en chimie organique.

Les pré-requis s'articulent autour des notions suivantes :

- Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique
- Moment dipolaire, solvation
- Catalyse, catalyseurs
- Chimie organométallique, cycles catalytiques

En chimie, le chimiste profite de la réactivité des réactifs à sa disposition pour effectuer les transformations souhaitées sur une molécule de départ pour atteindre une molécule cible. De plus, on sait que certains réactifs seront dits sélectifs de certaines fonctions ou de certains sites, c'est ce qu'on appelle la sélectivité (stéréosélectivité et régiosélectivité).

En revanche, les leviers d'action du chimiste sur la sélectivité ou le rendement d'une réaction ne s'arrêtent pas au choix du réactif, mais bien à toutes les conditions expérimentales : quel solvant utiliser, à quelle température ou quelle pression travailler, quelle verrerie utiliser, comment sont ajoutés les réactifs...

Remarque La leçon peut être orientée chimie organique ou chimie inorganique !

Objectifs L'objectif de la leçon d'aujourd'hui, c'est de comprendre que le résultat d'une transformation en chimie organique ne dépend pas simplement de la mise en présence des réactifs, mais des conditions autour de cette mise en présence.

39.1 Solvant et auxiliaires

Titre alternatif : au laboratoire... bof parce qu'on peut aussi jouer sur la température (et dans une moindre mesure la pression) au laboratoire.

39.1.1 Choix du solvant

Le choix du solvant peut avoir une influence sur le cours de la transformation menée. En particulier dans le cas des réactions jouant sur la polarisation des liaisons, le solvant peut orienter une transformation en :

- changeant son mécanisme : c'est le cas des réactions de substitution nucléophile ou d'élimination par exemple. Dans ce cas, le produit peut être différent (substitution ou élimination) et la stéréosélectivité peut l'être également (monomoléculaire ou bimoléculaire).

Exemple À trouver...

Remarque Diagrammes de MORE O' FERALL pour les mécanismes réels d'élimination et de substitution ? en dire un mot pour dire que l'action du solvant ne fait que déplacer, nuancer un mécanisme.

- changer la réactivité ou le contrôle de réactivité : O-alkylation *versus* C-alkylation dans la chimie des énolates.

Exemple Voir Prise de note énolates F. CHEVALLIER.

La discussion entre C et O-alkylation se fait en comparant le pouvoir dissociant des solvants utilisés (donc ϵ_r), respectivement de 29,6 et 4,3 pour HMPT et Et₂O.

On a donc respectivement O-alkylation et C-alkylation avec ces deux solvants. En revanche, avec EtOH et $\epsilon_r = 25$, on observe de la C-alkylation malgré le fort pouvoir dissociant de l'éthanol : cela est dû à la proticité de l'éthanol, qui engage des liaisons hydrogènes avec l'oxygène de l'énolate (on a donc bien C-alkylation).

Remarque Un cas particulier expérimental : synthèse d'une chalcone, sans solvant... JD90

39.1.2 Auxiliaires de réaction : autres que catalyse

Le cas des contre-ions

Exemple Effet du cation pour C/O-alkylation Prise de note énoles F. CHEVALLIER.

Exemple À plus haut niveau, on pourra parler de la réaction de WITTIG avec modification de SCHLOSSER.

Ajout d'un catalyseur

Exemple Simple, ajout de CuI ou CuX dans une réaction d'addition d'organomagnésien sur une α -énone, voir T& D, GRÉCIAS, p. 513. Compléter avec le CLAYDEN p. 239.

39.2 Influence de la température et de la pression

titre alterantif : vers l'industrie ?

39.2.1 Influence de la température

Exemple FOSSET, PC/PC*, p. 775, addition d'organomagnésien sur un ester à température ambiante (alcool) et à basse température (cétone, passage par un hémicétal).

39.2.2 Influence de la pression

Certaines réactions, pour la plupart des réactions catalysée qui se mettent en œuvre au niveau industriel, les réactifs sont introduits en phase gazeuse. C'est le cas par exemple de l'hydrogénation catalytique ou de l'hydroformylation.

Exemple Hydrogénation catalytique.

Exemple Hydroformylation : voir `hydroformylation_pression.pdf` cycle catalytique pris en note du cours de B. ANDRIOLETTI.

Dans ce cas, la pression partielle en H₂ dans le mélange de gaz de synthèse (CO + H₂) joue un rôle dans le cycle catalytique écrit, dans le cas du catalyseur HCo(CO)₄. En effet, si la pression partielle est « raisonnable », le cycle suit son cours selon la réaction que l'on souhaite réaliser ; en revanche, si la pression partielle augmente de trop, l'une des étapes se voit être une addition oxydante de H₂ au lieu d'une coordination de CO (qui se suit naturellement d'une insertion).

La conséquence de cette addition oxydante et l'élimination réductrice qui s'en suit et mène à l'alcane.

On trouvera une version du cycle écrite par ANDRIOLETTI dans le document `hydroformylation_cobalt.pdf`.

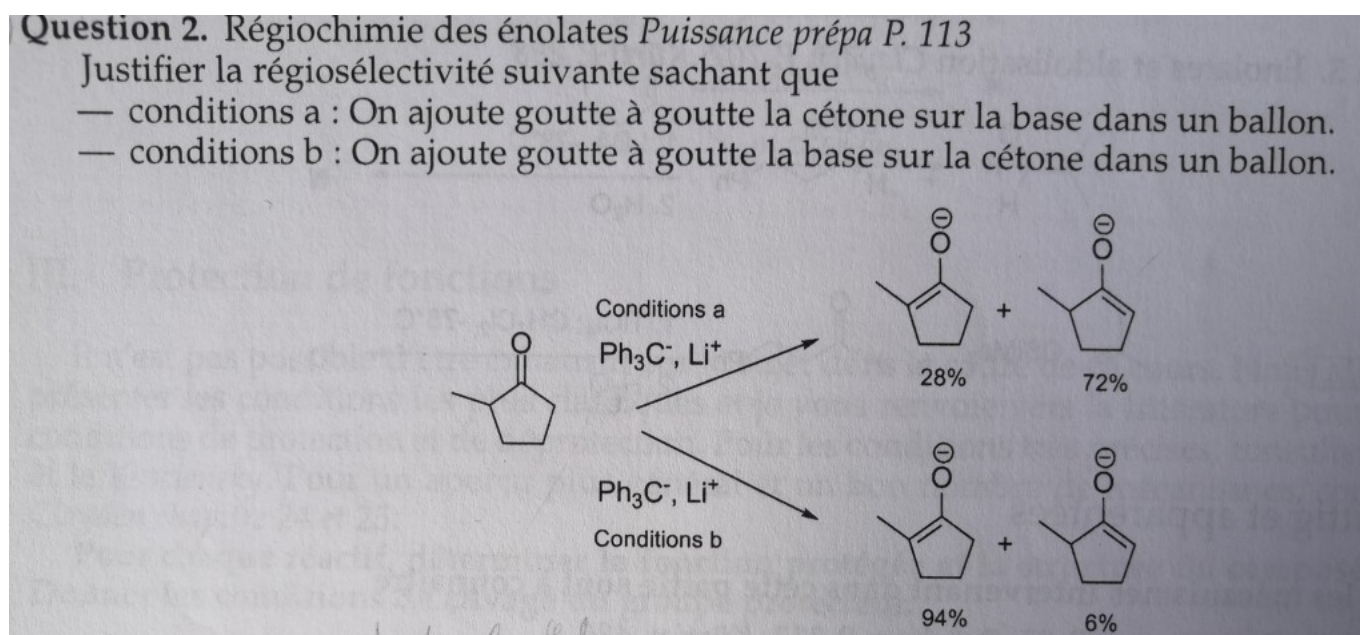
Remarque Sur ce même exemple, le WEISSERMEL donne quelques notions d'influence de la pression partielle (en CO ou en H₂), la température et la concentration sur le ratio en isomères mais aussi sur la cinétique de la réaction ; voir p. 134 et environs.
Aussi, une discussion sur les catalyseurs est menée.

On présente à l'oral le cycle en reprenant sur slide les différentes étapes.

39.3 Autres...

Titre alternatif : Influence du protocole expérimental/du montage expérimental

39.3.1 Ordre et conditions d'ajout



39.3.2 Déplacement d'équilibre par retrait

Exemple Utilisation du DEAN-STARK pour retirer l'eau.

Exemple Distillation du produit, éventuellement sous pression réduite, exemple des esterifications présentées dans de MESPLÈDE.

Conclusion

Reprendre et remettre en contexte avec notion de contrôle, thermodynamique ou cinétique (de charge, frontalière...).

Ouverture sur l'impact environnemental.

Fiche 40

Sélectivité en synthèse organique

Ressources utilisées

- DROUIN
- COREY
- NICOLAOU
- CLAYDEN
- RABASSO

Introduction

Il n'existe pas un cours sur la sélectivité en synthèse organique, mais une infinité. Le niveau choisi (L1 à L3) permet de varier grandement les réactions présentées et leur apport.

Pédagogie Jusqu'à un niveau L2, on resterait très formel, avec des définitions simples et des réactions exemples simples pour illustrer les concepts, qui peuvent être nombreux dans une chimie déjà très vaste. À un niveau L3, une leçon peut facilement s'ancrer dans un cadre de *synthèse totale* qui serait illustré par un fil rouge autour de la synthèse d'une molécule cible. Les modèles utilisés seraient aussi plus faciles à développer, en particulier pour régio et stéréosélectivité. Bien sûr, selon l'élément imposé, on pourra se restreindre en niveau ou se restreindre à un ou deux types de sélectivité (en adaptant en conséquence les pré-requis).

Il est courant d'entendre parler de sélectivité en synthèse organique. À quoi cela fait-il référence ?

Projection

Un exemple d'une synthèse avec plusieurs produits... On peut penser à DIELS-ALDER : ou à une réaction d'aldolisation :

Objectifs Décrire et prédire la sélectivité d'une solution.
Proposer des solutions pour contrôler ou moduler une sélectivité.

40.1 Les différents types de sélectivité

Titre alternatif : décrire la sélectivité.

La sélectivité d'une réaction est la propriété d'obtenir préférentiellement un produits parmi plusieurs produits possibles.

Remarque Tiré principalement du FOSSET, PC/PC*, p. 649 ; pour reprendre les bases...

Chimiosélectivité Aptitude l'un réactif à sélectionner entre deux groupes chimiques susceptibles de réagir.

Exemple Utilisation de NaBH_4 .

Régiosélectivité Aptitude d'un réactif à sélectionner entre deux sites réactionnels. Les produits de la réaction sont des régioisomères.

Exemple Réaction d'élimination...

Stérosélectivité La stéréosélectivité peut être une diastérosélectivité ou une énantiosélectivité ; aptitude d'un réactif à sélectionner entre deux sites stéréoisomères l'un de l'autre. Les produits de la réaction sont des stéréoisomères de configuration.

Exemple Réaction d'élimination...

Remarque Attention, on parle aussi de stéréospécificité : une réaction est dite stéréospécifique si la configuration des produits obtenus dépend de la configuration des réactifs en présence.

40.2 Prédire la sélectivité

La sélectivité peut être prédite à l'aide de modèles. Ces modèles ont été édifiés pour retrouver des résultats expérimentaux connus, mais permettent finalement d'adapter les conditions d'une synthèse pour atteindre une molécule cible.

40.2.1 Régiosélectivité

Exemple Réaction de FRIEDEL-CRAFTS entre l'anisole et l'isobutyryle chloride (DROUIN, Manipulation 55.)

La réaction est hautement régiosélective : pourquoi le produit para est obtenu uniquement, parmi les produits para, ortho et méta ? Le mécanisme est en deux étapes : la première, cinétiquement déterminante, est la substitution d'une position de l'aromatique par l'ion acylium. La seconde est l'élimination d'un hydrogène pour former à nouveau le cycle aromatique.

Il est nécessaire d'étudier l'état de transition ; or, on se rappelle qu'on a pas directement accès à celui-ci, mais qu'il est proche de l'intermédiaire (postulat de HAMMOND, l'état de transition est haut en énergie, proche de l'intermédiaire donc il lui ressemble). L'intermédiaire que l'on considère est appelé intermédiaire de WHEELAND. C'est en réfléchissant sur cet intermédiaire, proche en énergie des états de transition et donc de structure similaire, que l'on interprète la régiosélectivité de la réaction.

Le groupement méthoxy est un groupement donneur : il permet de stabiliser à son pied une charge positive, qui s'y délocalise dans le cas d'une substitution en position ortho ou para du groupement. La réaction suit préférentiellement le chemin où l'intermédiaire est le plus stable/rapide à former (?). On forme donc préférentiellement la forme para, la forme ortho étant elle moins stabilisée du fait de l'existence d'une gêne stérique supplémentaire.

Remarque On trouvera un résumé des effets directeurs et activants dans le CLAYDEN, p. 568.

● Summary of directing and activating effects

Now we can summarize the stage we have reached in terms of *activation* and *direction*.

Electronic effect	Example	Activation	Direction
donation by conjugation	$-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$	very activating	<i>ortho</i> , <i>para</i> only
donation by inductive effect	alkyl	activating	mostly <i>ortho</i> , <i>para</i> but some <i>meta</i>
donation by conjugation and withdrawal by inductive effect	F, Cl, Br, and I	deactivating	<i>ortho</i> and (mostly) <i>para</i>
withdrawal by inductive effect	$-\text{CF}_3$, $-\text{NR}_3^+$	deactivating	<i>meta</i> only
withdrawal by conjugation	$-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{R}$	very deactivating	<i>meta</i> only

Leur interprétation est *bien plus claire* dans le RABASSO, Généralités, 2^{me} édition, p. 265 ; ou le RABASSON, Généralités, 1^{re} édition, p. 138.

Remarque Dans le cas d'un fil rouge sur la sélectivité autour de la formation et de l'utilisation des énolates, on pourra parler de la formation des énolates et la différence entre contrôle cinétique et contrôle thermodynamique (voir fiche Influence des conditions opératoires).

40.2.2 Stéréosélectivité

Aldolisation et modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER. Si l'on reprend la réaction d'aldolisation : elle se déroule en deux temps, d'abord la formation d'un énolate, puis l'addition de l'énolate sur un autre composé carbonyle. La position du problème n'est pas évidente... en fait : la formation de l'énolate ET son utilisation présentent une stéréosélectivité particulière ! Ce sont deux modèles que l'on va voir à présent.

Formation de l'énolate : modèle d'IRELAND

Modèle d'IRELAND s'applique (dire quelles sont les conditions d'application).

Remarque Attention, énolate de bore : le modèle ne s'applique plus !

Réaction d'aldolisation : modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER

S'appliquent pour les énolates de lithium et de bore ; ne s'applique pas en présence d'un complexant du lithium !

Remarque Modèle encore plus « efficace » pour le bore. Cela est dû au fait que la liaison B–O est plus courte (1.4 Å) que la liaison Li–O (2.0 Å)

40.3 Contrôler la sélectivité en synthèse

40.3.1 Utilisation d'une copule chirale

40.3.2 Utilisation d'un catalyseur

Conclusion

Fiche 41

Stéréosélectivité

Ressources utilisées

- Cours de P. MAURIN, polycopié et prise de notes
- Plan de L. BRIDOU, correction de M. ROUX
- NICOLAOU, II

Remarque La leçon est quasiment totalement rédigée dans les notes `notes_stereoselectivite_aldolisation.pdf`.

Introduction

Pédagogie Leçon à placer à un niveau de L3 si possible. Les pré-requis seraient les suivants :

- formation d'énolate [L2]
- réaction d'aldolisation [L2]
- régiosélectivité, contrôle thermodynamique et cinétique [L2]
- stéréosélectivité : diastéré/énantio [L1/L2]
- cinétique formelle (état de transition, postulat de HAMMOND) [L2/L3]

La leçon permet d'amener les élèves à comprendre les enjeux de sélectivité dans la stratégie de synthèse totale ; bien sûr, la leçon s'ancrerait dans une séquence sur la sélectivité en général, avec régio et chimio sélectivité.

Le fil rouge de l'aldolisation est choisi ici, de la formation de l'énolate à l'addition sur un aldéhyde, puisqu'elle permet de discuter de diastéréosélectivité puis d'énantiosélectivité. Aussi, deux modèles « similaires » sont utilisés et sont présentés pour la première fois aux élèves, ce qui permet d'insister sur la notion d'état de transition.

Aujourd'hui, nous illustrons une notion que vous connaissez mais que vous n'avez pas abordé pour toutes les réactions : la notion de stéréosélectivité. Vous connaissez la définition de stéréosélectivité, qui est l'obtention préférentielle d'un stéréoisomère par rapport au d'autre au cours d'une réaction.

La stéréosélectivité a été étudiée en première année de licence au travers des réactions de substitutions nucléophiles et éliminations bimoléculaires : l'approche, facile à étudier, des réactifs faisait que l'on obtenait majoritairement un stéréoisomère par rapport à l'autre.

Entre temps, des réactions plus compliquées comme celles faisant intervenir les énolates ont été vues, que ce soit leur formation ou leur utilisation, par exemple pour l'aldolisation.

Exemple Aldolisation croisée entre la 2,2-diméthylpentan-3-one et le benzaldéhyde, avec le LDA (lithium diisopropylamine).

Il s'agit d'une réaction essentielle en synthèse totale puisqu'elle concerne la création de liaison C–C. Or, autour de cette nouvelle liaison C–C, une très riche stéréochimie existe ! et l'intérêt est alors très grand de la compréhension et le contrôle de cette stéréochimie, en particulier en pharmaceutique.

Exemple Synthèse du swinholide A, NICOLAOU II, p. 59. On observe l'obtention d'un couple de diastéréoisomère et d'un certain excès de l'un deux.

Par ailleurs, on remarque l'utilisation d'un composé boré pour la formation de l'énolate et l'obtention enfin du diastéréoisomère anti. Nous revenons sur ces résultats au cours de la leçon.

Décrire et rationaliser la stéréosélectivité d'une réaction ; en connaître par ailleurs des leviers de contrôle.

41.1 Décrire et expliquer la stéréosélectivité

41.1.1 Dès la formation de l'énolate

Retour sur ce que l'on connaît en L2 : utilisation du LDA, base forte, à basse température : on est en contrôle cinétique. On va donc réfléchir sur l'état de transition et sa stabilisation, et l'état de transition ressemble ici, par le postulat de HAMMOND, aux réactifs en approche.

Exemple Même exemple que dans l'introduction, + exemple symétrique, noter les obtentions de chaque stéréoisomère.

Remarque Notons ici qu'on a pas de problème de régiosélectivité, qui a été discutée en L2 avec notamment la comparaison entre contrôle cinétique et contrôle thermodynamique.

On explique alors cette obtention à l'aide du modèle d'IRELAND, qui propose un état de transition cyclique, permis par la coordination du lithium avec l'oxygène et la stabilité d'un système sous conformation chaise (ici pseudo-chaise, on a des doubles liaisons...).

Exemple Sur l'exemple précédent, l'un des états de transition. L'autre, projeter. Insister sur l'écriture : on place l'amidure, puis le lithium, qui coordine l'oxygène qui permet de tracer la cétone. On a alors deux positions pour le groupement méthyl terminal. Pointer les interactions gauches et les interactions 1,3-diaxiales.

Dans le cas général, il s'agit de juger de l'importance du volume du groupement en lieu et place du tert-butyle ; s'il est très volumineux, les interactions gauches sont plus destabilisantes que les interactions 1,3-diaxiales et inversement.

Ici, on rationalise donc l'obtention majoritaire de l'énolate (Z).

Cependant, il ne s'agit que d'une première étape, et pour comprendre l'obtention d'un composé anti ou syn, il faut considérer l'approche de l'énolate et de l'aldéhyde.

41.1.2 Approche des réactifs

En partant de l'énolate (Z). L'approche se traduit ici aussi, en présence de métal coordonnant, par l'utilisation d'un modèle faisant intervenir un état de transition cyclique à 6 centres. Il s'agit du modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER.

Exemple Sur l'exemple de l'introduction, présenter l'obtention de l'un des énantiomère, avec une approche au tableau ; projeter l'autre.

Considérant les interactions 1,3-diaxiales, le composé obtenu majoritairement est le composé syn à partir de l'énolate Z.

En raisonnant sur l'énolate E, on arrive de façon analogue au résultat pour lequel le composé majoritairement obtenu est le composé anti.

Il s'agit d'une règle qu'on peut appliquer de prime abord avec les énolates de lithium, mais pour laquelle quelques subtilités existent.

41.2 Augmenter et contrôler la stéréosélectivité

41.2.1 Utilisation du bore

Une façon de contrôler la stéréosélectivité est d'utiliser du bore plutôt qu'une base forte azotée comme le LDA. Cela a principalement deux effets.

Sur la formation de l'énolate

L'utilisation de deux composés borés différents : $(\text{Cy})_2\text{BCl}$ et $(9\text{-BBN})\text{BOTf}$, en présence respectivement de triéthylamine et de DIPEA (diisopropyléthylamine).

La première combinaison amène à la formation d'un énolate E majoritaire ; la seconde à l'énolate Z.

Si l'on reprend l'exemple de la synthèse totale traité, on voit qu'on utilise $(\text{Cy})_2\text{BCl}$, permettant d'obtenir l'énolate E qui amène donc à la formation des composés trans, ceux souhaités !

Sur le modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER

Le modèle est en fait totalement conservé, à une nuance près. En effet, les oxygènes ne sont plus simplement coordonnés à un cation lithium, mais à du bore substitué !

Or, la liaison B–O est de 1.4 Å contre 2 Å pour Li–O. Cela a pour effet que le cycle de l'état de transition, en pseudo-chaise, est plus contraint. Les déstabilisations liées aux interactions stériques sont donc plus importantes ! La diastéréosélectivité est accrue avec le bore.

Enfin, et cela nous amène vers la fin de l'exposé : le bore porte des substituants ; le choix de ces substituants, en plus d'être important pour la formation de l'énolate, peuvent amener une énantiosélectivité s'ils sont chiraux. Mais de nombreuses autres façons de dyssymétriser la réaction existent, c'est ce qu'on voit en dernière partie.

41.2.2 Vers l'énantiosélectivité

Exemple Aldolisation avec utilisation d'une copule chirale : oxazolidinone d'EVANS. KÜRTI p. 162., à reproduire avec `aldolisation_evans.pdf`.

On pense bien qu'il faut considérer plus d'état de transition, avec la rotation possible de la partie oxazolidinone, pour laquelle il convient de minimiser le moment dipolaire en l'opposant à celui de la liaison C–O de la cétone.

Cela permet alors d'arriver à un énantiomère sélectivement, la réaction est énantiosélective. Cela dit, la stratégie n'est pas possible dans toutes les stratégies : il faut ne rien avoir d'un côté de la cétone voulue, quoi...

Exemple Un autre type de copule chirale... Sultame d'OPPOLZER, KÜRTI p. 9

Exemple Utilisation d'un catalyseur chiral, (S)-LLB, au lanthanide, KÜRTI p. 9.

Conclusion

On a vu au travers de cette leçon comment il était possible de rationaliser la stéréosélectivité avec un modèle particulier pour une réaction particulière, puis comment utiliser ces raisonnements pour augmenter ou contrôler la stéréosélectivité associée notamment en synthèse totale.

Mainenant, il faut penser que ces modèles ne concerne que l'aldolisation ici, mais que pour toutes les réactions présentant une stéréosélectivité, l'enjeu est le même : la rationaliser, pour l'utiliser et la contrôler à des fins de synthèses totale. Certaines stratégies se retrouvent, notamment le principe de l'utilisation d'auxiliaires chiraux pour aller vers l'énantiosélectivité, comme on pourrait l'étudier avec la réaction de DIELS-ALDER.

Fiche 42

Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique

Pré-requis

pour une leçon utilisant les ressources de cette fiche, les pré-requis seraient :

- Oxydoréduction en solutions aqueuses (nombre d'oxydation, demi-équation) [L1]
- Réactivité en chimie organique (électrophilie et nucléophilie) [L2]
- Groupement fonctionnels (structure, réactivité...) [L2]
- Sélectivité en chimie organique (chimio, régio, stéréo) [L2]
- Chimie orbitale (orbitales frontalières) [L2]
- Groupements protecteurs des alcools [L2]
- Catalyse (définitions, principe, cycle) [L2]

Pédagogie Dans un plan de leçon, on pourra faire :

1. une partie introductive : qu'est-ce que c'est, quelle utilité en synthèse organique (convertir, aménager, protéger, déprotéger...), parler de chimiosélectivité ;
2. une partie oxydoréduction des alcools ;
3. une partie oxydoréduction des alcènes.

Ressources utilisées

- CLAYDEN
- NICOLAOU II pour les exemples de synthèse totale
- TIETZE pour les exemples complets de réaction
- CHAQUIN VOLATRON, Chimie organique, une approche orbitale
- DROUIN, introduction à la chimie organique
- FOSSET, PCSI
- COREY T2 pour MnO_2
- BRUCKNER pour l'ozonolyse

Introduction

Pédagogie Cours à donner à un niveau L2, s'inscrit en conclusion des cours de chimie organique dispensés en L2. Les notions d'oxydants et de réducteurs seront connues depuis la L1 et sont importantes pour comprendre comment s'articulent les conversions de groupements fonctionnel en chimie organique. Ce cours se veut être un premier aperçu de l'utilisation des réactions d'oxydo-réduction appliquées à la

synthèse organique. Par la suite, en L3, plus de détails pourront être données sur les fonctions opératoires et des mécanismes plus compliqués pourront être étudiés, en particulier sur des réactions présentant un intérêt en synthèse totale. Cet aspect de synthèse totale sera néanmoins déjà illustré en partie dans ce cours.

Les difficultés principales résident dans l'identification de ce qu'est une réaction d'oxydoréduction en chimie organique. Pour palier cela, les réactions seront toujours commentées en terme de groupement réduit/oxydé, en insistant sur la classe d'oxydation des carbones considérés plutôt que leur nombre d'oxydation. Aussi, si les difficultés persistent, l'écriture systématique d'équations bilans et de demie réactions pourra aider les élèves à reprendre le train en marche.

En TD : questions de cours et synthèse à trou ; en TP réactions classiques (camphre, menthol...), amener à plus d'autonomie dans les caractérisations...

Nous parlons ici d'oxydation et de réduction **en chimie organique**. Vous précédemment : oxydoréduction en solution aqueuses, avec la définition du nombre d'oxydation ; chimie organique, présentations des réactivités des différents groupements fonctionnels rencontrés. Ici, nous faisons un premier bilan de ces notions pour les appliquer à l'utilisation de réactions d'oxydoréduction en synthèse organique : stratégie d'interconversion de fonction principalement.

Exemple Synthèse totale de la (-)-colombiasine, NICOLAOU II p. 436., ??

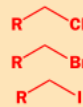
On peut repérer les réactions qui nous intéresseront aujourd'hui : en regardant lors des transformations s'il y a changement de la classe de carbones. La classe d'oxydation est un outil plus fiable, en chimie organique, que le degré d'oxydation !

Remarque Se garder dans un coin l'exemple de l'hydratation ou la déshydratation...

Projection

Projeter un tableau récapitulatif sur la classe des carbones, dans le CLAYDEN, p. 37.

● Summary: Important functional groups and oxidation levels

Zero bonds to heteroatoms Alkane oxidation level	One bond to heteroatom Alcohol oxidation level	Two bonds to heteroatoms Aldehyde oxidation level	Three bonds to heteroatoms Carboxylic acid oxidation level	Four bonds to heteroatoms Carbon dioxide oxidation level
 alkanes	 alcohols  ethers  amines  alkyl halides  alkenes	 aldehydes  ketones  acetals  alkynes	 carboxylic acids  esters  amides  nitriles  acyl chlorides	 carbon dioxide  diethyl carbonate  CFC-12

Objectifs Faire un bilan des connaissances acquises en L1/L2 (chimie organique, réactivité, oxydoréduction en solutions aqueuses, catalyse et chimie théorique...) en les réinvestissant pour comprendre et appliquer les conversions de groupements fonctionnels par oxydo-réduction.

Identifier les réactions d'oxydoréduction les plus courantes en chimie organique et acquérir les premiers réflexes sur l'interconversion des groupements fonctionnels.

Remarque Ce qui suit est un plan détaillé pour une leçon portant sur l'oxydation et la réduction en chimie organique, sans élément imposé... La leçon est une leçon « tiroir » dans le sens où l'on peut développer séparément plusieurs aspects. Il serait bon d'insister sur les concepts plutôt que de faire une leçon « catalogue », même si c'est un exercice compliqué sur cette leçon.

Aussi, s'agissant d'une leçon de chimie organique, elle doit contenir des exemples complets (réels, conditions et rendement, cf. TIETZE pour cela). Au moins un mécanisme doit être entièrement traité.

42.1 Oxydation et réduction des alcools et des dérivés carbonylés

42.1.1 Oxydation des alcool

Lors de l'oxydation des alcools, on augmente le nombre de liaison avec des hétéroatomes pour le carbone considéré. Pour des alcools primaires, on pourra ainsi aller jusqu'à l'acide carboxylique (et possiblement s'arrêter à l'aldéhyde, c'est ce que nous verrons) alors que pour des alcools secondaires, l'oxydation mène à la cétone correspondante. Ce sont les différences dans les conditions opératoires et les réactifs qui permettent d'arrêter l'oxydation à l'aldéhyde ou de la continuer jusqu'à l'acide carboxylique, dans le cas des alcools primaires.

Exemple Oxydation d'un alcool secondaire (allylique, mais ce n'est pas ce qui est discuté ici !) par l'oxydant CrO_3 : source DROUIN p. 409.

On écrit les demies équations associées à l'oxydation de l'alcool et la réduction de CrO_3 en Cr^{3+} pour insister sur le caractère oxydoréduction ; on établit l'équation bilan.

Remarque Nombreux exemples dans la page 409 du DROUIN, prendre ce qui semble le plus adapté et intéressant sur le moment de la leçon.

Comme on le voit dans l'équation bilan, le CrO_3 agit en présence de protons : on utilise alors le réactif dit de JONES : $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. On observe bien, avec les demies équations, un transfert électronique ! Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction.

Problème ici : si l'on a un alcool primaire, ces conditions amènent à l'acide carboxylique ; or on peut souhaiter vouloir seulement l'aldéhyde. On remédie à ça à l'aide d'un autre réactif : le réactif de SARETT, où l'oxydant est le même mais en présence de pyridine et d'acide chlorhydrique.

Exemple Exemple 6 de la page 409 du DROUIN, PCC + dichlorométhane pour l'oxydation de l'heptan-1-ol.

Remarque C'est l'absence d'eau qui permet de ne pas obtenir l'acide carboxylique : le faire remarquer, sans source d'oxygène comme l'eau, pas de sur oxydation.

Ces composés d'oxydations sont pourtant très dangereux (cancérogènes), on essaye donc de trouver les alternatives. Il en existe de nombreuses, certaines plus spécifiques que d'autres. On pourra citer l'oxydation du menthol par l'eau de JAVEL que l'on peut voir en TP, ou les réactifs d'oxydation ménagée comme MnO_2 ou d'oxydation forte comme KMnO_4 .

Remarque MnO_2 a pour action d'oxyder les alcools en position allyliques ; en général, en n'allant pas jusqu'à l'acide carboxylique. Le COREY, T2, précise que la réactivité de MnO_2 dépend notamment de son mode de préparation... (p. 619 en Fr).

Nous venons de voir comment augmenter le degré d'oxydation d'un carbone dans un composé organique : en synthèse, on peut être amené à souhaiter l'inverse, notamment pour avancer dans une synthèse et préparer des réactions de couplage.

Remarque Penser à y revenir avec l'exemple de synthèse totale.

42.1.2 Réduction des dérivés carbonylés

Pédagogie Dessiner formellement ce qui est souhaité : carbone lié à C, C et doublement à O, menant à carbone lié à C, C, H et O-H.

On voit bien qu'on forme une liaison C-H, il est donc nécessaire d'utiliser ce qu'on appelle un donneur d'hydrure : une espèce qui apporte, si on doit l'illustrer, un ion hydrure H^- . (par exemple : NaBH_4 ou LiAlH_4 , dont les noms sont à connaître (tétrahydruoborate de sodium et tétrahydruoaluminate de lithium) et que l'on comparera.)

Exemple Réduction de l'nona-5-one par NaBH_4 , tirée du TIETZE, réaction C1 p. 51.

On attire l'attention sur la présence de l'éthanol : il s'agit d'un solvant protique, nous allons voir dans le mécanisme pourquoi on en a besoin !

On écrit le mécanisme, avec les deux réactifs et le solvant qui intervient, en dessinant l'état de transition associé, puis les produits. On remarque qu'on en sort avec $(\text{EtO})\text{BH}_3^-$ qui est encore réactif et peut encore donner des hydrures.

Remarque Parler de la chimiosélectivité de NaBH_4 par rapport à LiAlH_4 . Pourquoi ? Mobiliser quelques notions de chimie orbitale, faire le lien entre oxydant, gain d'électron, caractère électrophyle et enfin orbitale Basse Vacante.

Projection

CHAQUIN VOLATRON, p. 229

Exemple De chimiosélectivité : CLAYDEN p. 617.

Remarque Table de réduction... Un exemple sur wikipédia ou CLAYDEN, p. 622 pour comparaison entre quelques réducteurs (et pages avant pour mécanismes).

42.2 Oxydation et réduction des alcènes

42.2.1 Hydroboration des alcènes

Pédagogie Attention ! Le bilan de cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction ! Cependant, il s'agit d'une réaction bilan de deux réactions d'oxydoréduction successive : une réduction puis une oxydation lors de l'hydrolyse. Une idée peut être de présenter ce résultat en conclusion/ouverture, pour cibler le piège avec les élèves et leur montrer que les réactions d'oxydoréduction peuvent avoir un bilan qui n'en est pas une.

En L1, l'hydratation des alcènes en milieu acide a été étudiée et l'on aura vu que la réaction est régiosélective, et suit la règle de MARKOVNIKOV qui trouve son origine dans la stabilité du carbocation formé (règle de ZAITSEV). Pourtant, le produit majoritaire (issu du carbocation le plus stable, menant à l'alcool le plus substitué) n'est pas forcément le produit souhaité. Pour obtenir l'autre produit (dit anti-MARKOVNIKOV), on utilise alors d'autres conditions opératoires pour réaliser une hydroboration.

Exemple Hydroboration du 1-méthyl-cyclohex-1-ène par B_2H_6 et soude/eau oxygénée, *cf.* DROUIN p. 217.

Enfin, plutôt que de chercher l'oxydation d'un alcène en un alcool, on peut souhaiter former un diol voire rompre entièrement la liaison entre les deux carboènes insaturés.

42.2.2 Réaction de LEMIEUX-JOHNSON

La coupure oxydante de LEMIEUX-JOHNSON se réalise en deux étapes, qui sont séparables. La première étape est l'oxydation de l'alcène en diol syn ; la seconde la rupture des carbones porteurs des groupements hydroxyles. L'oxydant nécessaire à la première étape est usuellement OsO_4 dont le réducteur associé est OsO_4H_2 . Ce premier étant cher et toxique, il est souvent utilisé en tant que catalyseur aux côtés d'un co-oxydant : par exemple le $tBuO_2H$, la N-oxyde de N-méthyl morpholine ou le periodate de sodium $NaIO_4$.

Exemple Oxydation du cyclohexène en deux étapes, FOSSET p. 1147.

Remarque Suivant le temps qu'il reste en leçon et les choix de mécanismes présentés, on pourra insister ou non sur le tracé du cycle catalytique avec formation de diol syn et régénération de tétraoxyde d'osmium.

On peut s'arrêter à cette première étape et utiliser le diol tel quel ou alors aller jusqu'à la coupure oxydante par l'ajout d'un second équivalent de $NaIO_4$.

Remarque Possibilité de coupure d'oléfine par ozonolyse : *cf.* BRUCKNER p. 506.

42.2.3 Utilisation de peracide

Formation d'époxydes.

Exemple FOSSET, p. 709, utilisation de peracide (m-CPBA) ; illustration de la stéréosélectivité faciale associée à la réaction (faces non équivalentes de l'alcène).

Remarque Sur l'ouverture des époxydes : approche du nucléophile (eau ou autre) en anti. Mène à des diols anti, contrairement à l'oxydation de LEMIEUX-JOHNSON.

Nous venons de voir comment oxyder ou rompre une insaturation : on peut simplement souhaiter la réduire et obtenir l'alcane correspondant.

42.2.4 Réduction des alcènes

Il s'agit ici d'une chimie très vaste qui s'appuie le plus souvent sur l'utilisation de catalyseurs hétérogènes comme le Pd/C ou le Pt .

Remarque Il existe aussi des catalyseurs homogènes, par exemple avec le catalyseur de WILKINSON.

L'objectif étant de réduire un alcène en alcane, il faut introduire deux hydrogène dans le système moléculaire : cette opération sera réalisée à l'aide de H_2 et non d'un donneur d'hydrure comme précédemment, d'où la nécessité d'un catalyseur pour affaiblir la force de la liaison $H-H$.

Exemple Deux exemples dans le FOSSET, p. 703. Le premier montre que la réaction est prépondérante : rendement très important, pas de réactions parasites. Le second amène une information sur la stéréosélectivité de la réaction (syn-addition des hydrogènes).

Conclusion

Les points précédents permettent d'avoir une première idée de la boîte à outil du chimiste, en L2, pour réaliser de l'interconversion de fonction notamment. Comment mettre cela en pratique? TP sur la réduction du camphre (différentes conditions, avec catalyseur sélectif...), l'oxydation du menthol, pour donner les réflexes de caractérisations peu traités ici (!).

Dans la suite logique : utiliser ces notions pour comprendre le cheminement fait par des chercheurs lors d'une synthèse totale.

Projection

Synthèse totale de la (-)-colombiasine, NICOLAOU II, p. 436., retranscrite ici pour mettre à part les réactions de protection.

où l'on reconnaîtra toutes les réactions étudiées dans cette fiche sur l'oxydation et la réduction en chimie organique.

Fiche 43

Fonction chimique : alcènes et alcynes

Remarque Les fiches « Fonction chimique » sont des compléments aux fiches de M. LECONTE.

Ressources utilisées

— Plans et fiches de M. LECONTE, que je remercie

Tutorat sur les alcènes avec M. MOSSER

Pour un titre « Les alcènes » avec élément imposé « Hydroboration », les plans proposés étaient les suivants :
À un niveau L2

1. Généralités sur les alcènes
2. Hydratation et halogénéation (MARKOVNIKOV)
3. Hydroboration (anti-MARKOVNIKOV)

permettant de faire étape par étape l'hydroboration (attention, en fin de leçon, donc risqué en terme de temps à y passer).

Remarque Attention, l'hydrohalogénéation n'est pas une réaction rédox, mais la (di)-halogénéation en est une !

Un plan plus tourné vers la synthèse totale, mais qui serait toujours L2 :

1. Aménagement fonctionnel des alcènes (de l'alcène à l'alcool)
 - (a) Position du problème : régiosélectivité
 - (b) Différentes stratégies : hydratation et hydroboration
2. Construction de squelette carboné à partir d'alcènes (DIEL-ALDER par exemple)

Introduction

Les alcynes et les alcènes font partie des composés insaturés, qui de fait présentent une réactivité intéressante pour la fonctionnalisation mais aussi, par le biais de certains couplages, pour la construction du squelette carboné.

Alcènes

Pédagogie Cours sur les alcènes qu'on pourrait donner à un niveau de L2 : de nombreuses choses à voir, accessible avant la L3 et qui sont essentiels (DIELS-ALDER notamment !).

43.1 Préparation des alcènes

43.1.1 β -élimination

43.1.2 Réaction de WITTIG

43.2 Propriétés d'oxydoréduction des alcènes

43.3 Aménagement fonctionnel des alcènes

43.3.1 Hydratation

43.3.2 Hydroboration

Remarque Possibilité de coupler ces deux parties, positionner le problème de la régiométrie (que l'on peut avoir évoqué plus haut : alcènes par nature deux sites réactifs en un!).

43.3.3 Hydrohalogénéation et halogénéation

43.4 Modification du squelette carboné à partir d'une fonction alcène

43.4.1 Réaction de DIELS-ALDER

43.4.2 Métathèse des alcènes

On pourrait proposer alternativement :

1. Présentation des alcènes
 - (a) Structure de la double liaison
 - (b) Propriétés physiques et spectroscopiques
2. Utilisation en chimie organique
 - (a) Formation
 - (b) Utilisation, réactivité

Alcynes

Pédagogie Cours sur les alcynes et leur réactivité serait à porter au niveau L3. Il y aurait donc de nombreux pré-requis puisque la réactivité des alcynes est appliquée en chimie industrielle, s'appuie sur des réactions organométalliques...

Remarque Attention, certaines sources disent parfois que les alcynes sont plus nucléophiles que les alcènes ; ce n'est pas ce qui est reporté dans le CHAQUIN, qui donne les orbitales frontalières et les énergies associées p. 117 pour l'acétylène (et avant pour l'éthylène).

Passage de M. LECONTE, en 40 min.

Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Réactivité en chimie organique [L2]
- Chimie orbitale [L2]
- Addition électrophile sur les alcènes [L2]
- Réduction des alcènes [L2]
- Sélectivité [L2]
- Catalyse [L3]
- Aménagement fonctionnel [L3]
- Réactions radicalaires [L3]
- Chimie industrielle [L3]
- Synthèse totale [L3]

Une catégorie de molécule déjà connue par les élèves, qui savent comment les repérer dans les spectroscopies usuelles ; on parlera peu de généralités et plus de réactivité et de leur préparation.

Leur réactivité est proche de celle des alcynes, mais certaines notions plus difficiles sont nécessaires, ce qui place la leçon au niveau de L3. Aussi, l'élément imposé sur les réactions de couplage permet d'ancrer cette leçon dans un cadre de synthèse totale.

Réaction de couplage définie par *Wikipédia* : association de deux hydrocarbures.

Première partie sur la formation des alcynes, puis partie sur le couplage et donc l'utilité pour la construction du squelette carboné.

Séquence sur la réactivité fonctionnelle, en L3 on pourra aller plus loin que ce qui aura déjà été fait : les aromatiques, les amines...

Difficultés Les difficultés sont : de bien voir quelles différences existent entre les alcynes et les alcènes et savoir isoler une réactivité fonctionnelle à partir d'exemples globaux (à partir d'une synthèse totale par exemple).

Séances de TD sur des synthèses totales et à trous. Réécriture de mécanismes déjà vus et écriture de mécanisme analogue. En TP, on peut envisager l'homocouplage du phénylacétylène, catalysé par du cuivre II.

4.5 min

Introduction

Projection

Exemples (**Source** : Drouin (pp. 262-263)).

Projection

OF de l'éthène et de l'acétylène, CHAQUIN, p. 117.

Nucléophilie et propriété du couple alcyne/alcynyle. Lien avec la synthèse totale dans la suite.

Objectifs Connaître des méthodes de préparation des alcynes.
Connaître la réactivité des alcynes.

43.5 Préparation des alcynes

43.5.1 Synthèse industrielle de l'acétylène

Intérêt de l'acétylène : précurseur de nombreuses molécules organiques.

Projection

Deux voies de synthèse de l'acétylène : à partir du calcaire ou à partir du méthane.

43.5.2 Un exemple de synthèse au laboratoire

Projection

VOLLHARDT (p. 577), double élimination pour conduire à l'alcyne

Présenter le mécanisme : en partant du composé dibromé, élimination par l'amidure en anti, obtention de double liaison C-C, bromée. Ensuite, seconde élimination par l'amidure de l'halogène cette fois ci, menant à l'alcyne terminal.

Remarque Insister sur la justification et la nécessité de trois équivalents de base.

15 min

43.6 Réactions de couplage faisant intervenir des alcynes

Couplage : assemblage de deux fragments hydrocarbures.

43.6.1 Alkylation d'un ion alcynyle

Projection

VOLLHARDT (p. 578), déprotonation par BuLi puis substitution nucléophile sur un halogénoalcane.

Remarque On peut aussi voir cette voie de synthèse comme une autre voie de synthèse des alcynes.

Projection

Dinémycine A, NICOLAOU (p. 90).

43.6.2 Couplage de SONOGASHIRA

20 min

Années 70 : essor des couplages palladocatalysés. Prix NOBEL en 2010 à HECK, SUZUKI et NEGISHI.

Projection

Couplage de SONOGASHIRA pour la dinémycine A dans le NICOLAOU (p. 86).

Projection

Cycle catalytique du couplage de SONOGASHIRA, voir KÜRTI (p. 424).

Rôle de chaque espèce, présentation des étapes.

43.7 Aménagement fonctionnel sur un alcène

Réactivité proche des alcènes, faire des parallèles.

43.7.1 Addition électrophile sur un alcyne

Halogénéation, hydratation, **hydroboration** (ici présentée)...

Projection

Hydroboration, DROUIN ; polyhydroboration !

Différence avec les alcynes : possibilité de polyhydroboration, sauf si le borane utilisé est très encombré.

Projection

VOLLHARDT (p. 586), alcool le moins substitué, aldéhyde obtenu.

43.7.2 Réduction des alcynes

28 min

Hydrogénation catalytique

Projection

Hydrogénation totale, DROUIN (p. 264).

Projection

Hydrogénation partielle, DROUIN (p. 264).

Catalyseur de palladium supporté sur carbonate de calcium ou sulfate de baryum, empoisonné par acétate de plomb et quinoléine.

Remarque Insister sur chimio ET stéréosélectivité.

Réduction par les métaux dissous

Projection

VOLLHARD (p. 580), menant à l'alcène (E).

Grande stéréosélectivité, inverse de la précédente ; elle s'explique par le mécanisme que l'on présente : initialement, alcyne réagit avec le sodium dissous : premier SET ; addition de l'anion sur l'ammoniac ; second SET ; seconde addition sur l'ammoniac.
36 min

Conclusion

Projection

Slides bilan : Synthèses industrielles *versus* synthèses au laboratoire.
Réactivité : acidité de l'hydrogène terminal *versus* richesse de la liaison en électrons.

Questions

Questions	Réponses
Signatures spectroscopiques particulières : lesquelles ? en RMN ou IR ?	En IR deux signatures caractéristiques : s'il est terminal, C-H au delà de 3000 cm^{-1} , et C-C triple entre 2000 et 3000 cm^{-1} , région spécifique aux liaisons triples ; en RMN, repérer l'alcyne terminal aux alentours de 3 ppm, si le solvant ne permet pas d'échange
Et en RMN du carbone ?	Ça sort quasiment immédiatement après le pic de CDCl_3 , entre 90 et 100 ppm.
Et en IR, la bande de la triple liaison est-elle intense, et pourquoi ?	Bande peu intense car règles de sélection ne favorise pas cette variation : moment dipolaire faible.
$\text{p}K_a$ de l'acide... à nuancer... Comment on mesure un $\text{p}K_a$ si grand, dans l'eau ?	Mesure dans un autre solvant que l'eau et on le rapporte à la déprotonation d'une autre espèce dans l'eau.
Dans la partie de la synthèse des alcènes : la coke, qu'est-ce que c'est ?	Forme allotropique du carbone, semblable au charbon mais chargée en impuretés elles-mêmes calcinés.
Sur le mécanisme de double élimination, erreur, c'est un composé dibromé !	
D'autres méthodes de synthèses organiques d'alcynes ? Sans alcènes ?	COREY-FUCHS.
Autre exemple d'alkylation, où on utilise du sodium et non des ions lithium ? (pas spécifique aux alcynes)	Couplage de WURST.

Retour sur la double élimination : on a pas de problème de régio-sélectivité... c'est pas envisageable ici ? Qu'est-ce qui fait qu'on a pas de problème dans l'exemple projeté ?

Molécule symétrique... effet inductif du brome...

Sur le couplage de SONOGASHIRA, le cycle : dans le cas où l'on utilise du Pd II, qu'est-ce qui rend la réduction possible ?

L'amine peut jouer ce rôle. La phosphine aussi. Une chose mentionnée : palladium 0 en faisant de l'homocouplage des alcynes terminaux...

Quels sont les autres couplages d'alcynes ?

Un couplage de GLÄSER ou sa variante d'EGLINGTON, aussi hétérocouplage de CADIOT-CHODKIEWICZ.

Pourquoi on utilise plus souvent du Pd II que du Pd 0 du coup ? Si on a déjà ce problème d'activation...

Dans son stockage, dégradation et empoisonnement.

Est-ce qu'on a vraiment fait le tour des couplages avec les alcynes ?

Cycloadditions (DIELS-ALDER), réaction ou couplage alcyne-azide catalysée par le cuivre : la chimie Click ! Équivalent thermique, réaction de HUISGEN, TRÈS IMPORTANTE EN CHIMIE MODERNE ASKIP.

Encombrement et sélectivité anti-MARKOVNIKOV... c'est vraiment l'encombrement qui permet de déduire ça ?

Debrief

- Le plan est très bien, orienté sur un aspect organique.
- Les seuls éléments inorganiques ont été abordés en introduction, mais ont été réutilisés dans les autres parties... C'est un choix, mais un autre choix aurait pu être de faire une première partie sur la spécificité des alcynes, nature électronique, par rapport aux alcènes et alcanes...
- Attention, on privilégie bien le terme d'orbitales frontalières devant le jury de l'agrégation.
- Dans la réactivité, quelque chose à potentiellement mentionner, pourquoi pas en conclusion : tout ce qui concerne les polymères conducteurs (polyacétylène...), polymérisation radicalaire...
- Sur la conclusion, très très bien. Ajouter l'information de la stéréosélectivité de la réduction sur la diapo.

Fiche 44

Fonction chimique : les amines

Remarque Les fiches « Fonction chimique » sont des compléments aux fiches de M. LECONTE.

Ressources utilisées

- Plans et fiches de M. LECONTE, que je remercie
- CHAQUIN pour les données orbitales

Introduction

Pédagogie Leçon « cible » qui se placerait naturellement en L3 : on ferait un bilan autour des amines, avec quelques notions sur leur préparations et un focus sur chacune des propriétés de celles-ci (acido-basicité et nucléophile).

Ainsi, l'essentiel des pré-requis tourne autour des notions de chimie organique et de réactivité acquises en L1 ou L2, certaines réactions on L3...

En introduction, on pourrait rappeler quelques propriétés des amines

44.1 Formation

44.1.1 Réaction de GABRIEL

44.1.2 Réaction de STAUDINGER

44.1.3 (Alkylation de HOFMANN)

44.2 Propriétés acido-basiques

44.2.1 Bases pour la formation d'énolates

44.2.2 Piège à proton

44.3 Nucléophilie

44.3.1 Diazotation

44.3.2 Élimination de HOFMANN

44.3.3 Catalyseur nucléophile

Réflexions sur les plans

Possibilité de traiter d'un plan alternatif :

1. Retour sur les caractéristiques des amines
 - (a) Formation
 - (b) Acido-basicité
 - (c) Nucléophilie, orbitales moléculaires
2. Utilisation des amines en synthèse
 - (a) Piège à proton
 - (b) Catalyse nucléophile
 - (c) Alkylations et éliminations

Fiche 45

Réactions radicalaires

Ressources utilisées

- Fiche de M. LECONTE
- Leçon de S. LEGRAND, correction de F. CHEVALLIER
- synarchive.org
- CHAQUIN

Introduction

Pédagogie Cours de réactivité à placer en L3 (début), risque de demander de nombreux pré-requis et d'avoir un certain recul sur la synthèse totale, ses enjeux/son vocabulaire. Familiers des radicaux seulement en cinétique chimique puisqu'ils permettaient d'illustrer les mécanismes en chaîne : cela est bien sûr réinvesti ici, avec le vocabulaire d'initiation/propagation/termination.

Il s'agira de donner une description de ce que sont les radicaux et en quoi leurs propriétés permettent des réactions « à part » que sont les réactions radicalaires.

Difficultés : réactivité et stabilité des radicaux ; mécanismes peu usuels, nouveau formalisme ; nouvelles réactions/conditions, pas forcément à apprendre mais savoir rationaliser les mécanismes ou observations expérimentales.

Première partie consiste à donner les outils pour étudier ce qui est au centre des réactions radicalaires : la formation et stabilité des radicaux ainsi que leur réactivité.

Définition IUPAC : radical, entité moléculaire possédant un électron non apparié symbolisé par un point dans la formule brute.

Remarque Notons que :

- on exclut les composés paramagnétiques tels que le dioxygène dans cette étude ;
- l'électron non apparié est essentiel dans la description, comme on va le voir dans la partie qui suit, de la réactivité en lien avec les orbitales moléculaires.

Histoire Premier radical « découvert » en 1900 par M. GOMBERG.

45.1 Radicaux, formation et réactivité

Introduire la formation de radicaux : en particulier rupture homolytique à mettre en opposition à la rupture hétérolytique avec lesquelles les étudiant-es sont familier-es. Commençons par décrire ce qu'est un radical, notamment d'un point de vue des orbitales moléculaires.

Pédagogie Permet d'expliquer la stabilité d'un radical substitué plus facilement par la suite ; il faut déjà avoir introduit la SO.

45.1.1 Orbitale semie-occupée et réactivité

Voir p. 52 du CHAQUIN, LPS9 Interaction molécule–radical (électrophile et nucléophile).

Penser par la suite dans la leçon à revenir sur cette réactivité particulière ?

45.1.2 Stabilité des radicaux

Voir CHAQUIN, p. 57, stabilité expérimentales des radicaux puis LPS stabilité thermodynamique des radicaux carbonés.

45.2 Aménagement fonctionnel

Remarque Décrire un mécanisme en chaîne, être sûr de traiter d'un peu de chimie orbitale (voir CHAQUIN, p. 112.)

45.3 Création de liaison C–C

Remarque Faire un mécanisme en début de cette partie, être sûr de le traiter.

Conclusion

Fiche 46

Éléments de stratégie de synthèse de complexes

Ressources utilisées

- SHRIVER, Chimie inorganique
- KETTEL, Physico-chimie inorganique, (dont effet trans)
- HUHEEY, Chimie inorganique (dont effet trans)
- BUP 12/207 vol. 101 : effet chélate et macrocyle, effet template (voir aussi site de M. VÉROT pour données thermodynamiques)
- j. chem. edu. 1997, 74(3)325, exemples de synthèses en laboratoire...
- JEAN, pour les aspects orbitaux
- ALBRIGHT, pour les aspects orbitaux
- MATHEY et SEVEIN, pour les aspects orbitaux
- LEHN pour des exemples en chimie supramoléculaire (synthèse de sépulcrates...)

Introduction

Pédagogie Dans le cadre d'une leçon ou même d'un cours, ne pas hésiter à préciser qu'on peut restreindre l'étude de différentes façons :

- choix de ne traiter que les complexes plans carrés ;
- choix de ne s'intéresser qu'au métaux du bloc d.

Remarque Absolument éviter de découper une leçon sur la synthèse des complexes en « Aspects thermodynamiques » et « Aspects cinétiques ». La raison principale est la très grande difficulté à rationaliser et décorréliser ces deux types d'aspects pour la synthèse des complexes.

Pédagogie Difficulté pour des élèves (et pour les enseignants) consiste en la difficile rationalisation de certains effets observés, qu'il faut parfois passer sous silence.

46.1 Notions essentielles

46.1.1 Réactivité – substitution de ligand

Position du problème

Substitution de ligand monodentate

Mécanismes associatif, concerté et dissociatif : décrits dans le SHRIVER, Physico-chimie inorganique, étudié aussi dans la fiche « LC5 Théorie de l'état de transition » S'intéresser aux décomptes électroniques, à la labilité des ligands, (liée) à la possibilité d'oxyder ou réduire le centre métallique...

Remarque Réactivité – autres réactions : plutôt du domaine de la chimie organométallique ?

46.1.2 Effets classiques

Remarque Le jury a tendance à dire que les candidat-es vont vers des choses trop compliquées. Il est possible de faire simple, concret, et toujours intéressant. On peut décrire un effet, parler de série (existe pour l'effet trans, comme pour la série spectrochimique) établie expérimentalement... sans aller vers la rationalisation.

Effet trans

Exemple Effet trans pour la synthèse du cis-Pt.

Décrit dans les trois sources principales...

Remarque On peut parler d'effet trans cinétique ou thermodynamique

Effet chélate pour les polydentate

Effet macrocycle, effet template

46.2 Mise en application

46.2.1 Les ligands phosphine

Effet stérique

Parler de l'angle de TOLMAN, qui mesure la gêne stérique d'un métal dans un complexe de transition, et permet usuellement de classer les ligands phosphines.

46.2.2 Une synthèse/rétrosynthèse

46.2.3 Parallèles avec la biochimie inorganique...

46.2.4 Quelles caractérisations ?

RMN du proton, par exemple pour le cis et trans platine : le platine a un spin 1 et on peut observer un couplage Pt-H si le complexe est diamagnétique. On peut aussi envisager la RMN hétéronucléaire, en particulier sur le phosphore...

Diffraction de rayons X sur monocristal.

Conclusion

Thème X

Chimie macromoléculaire

Fiches associées

47 Généralités sur les matériaux polymères	209
47.1 Définitions fondamentales et exemples de polymères courants	209
47.1.1 Polymère, macromolécule, monomère et motif	209
47.1.2 Les deux grandes classes de réactions de polymérisation	209
47.1.3 Architecture d'une macromolécule : chaîne linéaire, ramifiée ou réticulée	210
47.1.4 Polymères obtenus par polycondensation	210
47.1.5 Structure stéréochimique (tacticité) d'une macromolécule	211
47.2 Répartition des macromolécules dans le matériau : notion de polymolécularité	211
48 Propriétés physiques des matériaux polymères	212
48.1 États des matériaux polymères	213
48.2 Propriétés mécaniques des polymères	213

Fiche 47

Généralités sur les matériaux polymères

Ressources utilisées

- Cours polycopié de M.-P. REY-NONY
- De la macromolécule au matériau polymère, HALARY, LAUPRÊTRE, disponible sur scholarvox
- Chimie et physico-chimie des polymères, FONTANILLE, GNANOU, disponible sur scholarvox

Introduction

Pédagogie Généralités de niveau L2 – faire plus attention au vocabulaire à un niveau L2+/L3.

47.1 Définitions fondamentales et exemples de polymères courants

47.1.1 Polymère, macromolécule, monomère et motif

Polymère Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.

Remarque Polymère vient du grec *pollus*, plusieurs, et *meros*, partie.

Remarque On pourra possiblement insister sur une autre définition, décrite probablement dans le De la macromolécule au matériau polymère, LAUPRÊTRE, HALARY.
Elle consiste à voir la macromolécule comme une entité chimique, et le polymère comme un matériau. Lier les deux par une relation d'ordre ou de structure n'est donc pas forcément pertinent.

Macromolécule Une macromolécule est formée par la répétition d'unités constitutives appelées motifs, liés entre eux par des liaisons covalentes. Le nombre de motifs d'une macromolécule peut-être très important (10^5) et varie d'une macromolécule à l'autre.

Remarque Image simple : un collier de perles.

Polymérisation Une polymérisation est une réaction permettant de passer des réactifs appelés monomères à la macromolécule.

47.1.2 Les deux grandes classes de réactions de polymérisation

Voir éventuellement fiche dédiée.

Polymérisation en chaîne Elles nécessitent l'apport d'un centre actif (radical ou ion) et la croissance des chaînes relève ensuite d'un processus de réaction en chaîne (*cf.* fiche Mécanistique). Ces réactions sont ainsi regroupées sous le terme de polymérisation en chaîne (radicalaire ou anionique). Les monomères réagissent successivement l'un après l'autre sur les centres actifs portés par les chaînes en croissance.

Polycondensation ou polyaddition Elles mettent en jeu des monomères de réactivité complémentaire et procèdent par couplage d'entités réactives de plus en plus longues. Au cours du temps, on a de moins en moins de macromolécules, qui deviennent de plus en plus longues. Dans cette classe de polymérisation, on distingue les polycondensations et les polyadditions, selon la formation ou non d'une petite molécule comme sous-produit.

47.1.3 Architecture d'une macromolécule : chaîne linéaire, ramifiée ou réticulée

Ramifications

Remarque Pour les copolymères, on parle aussi de formes « en peigne » dans le cas où sur le polymère linéaire initial sont greffés d'autres monomères, à des espacements voisins et de longueur voisine

Copolymères

Par ailleurs, un homopolymère est constitué d'un motif unique, là où un copolymère est constitué d'au moins deux motifs différents.

Exemple PVC, polychlorure de vinyle et polystyrène choc (polystyrène-co-1,3-butadiène). Ce dernier est un polymère à blocs du styrène et du 1,2-butadiène qui a de meilleures propriétés de résistance que les homopolymères pris séparément : le PS est brut et cassant, le BR est un élastomère mou aux propriétés mécaniques médiocres ; le copolymère à bloc est lui un caoutchouc dur, éventuellement réticulable (réglage de la souplesse), résistant aux chocs. Utilisé dans les pneumatiques, les semelles...

Il existe différents types de polymères :

statistiques répartition au hasard de motifs A et B ;

alternés répartition régulière, alternée... ;

greffés ramifications d'un homopolymère B sur une chaîne homopolymère A ;

par bloc

47.1.4 Polymères obtenus par polycondensation

Rappel : réaction de condensation, les réactifs A et B réagissent pour donner le produit C avec élimination d'une petite molécule. C'est le cas d'une réaction d'estérification

Exemple Polytéréphtalate d'éthylène, PET. Il est utilisé dans les bouteilles plastiques, les emballages divers, les fibres textiles... Il est préparé à partir de téréphtalate de diméthyle et d'éthane-1,2-diol ; il s'agit d'une réaction de transestérification.

Exemple Polyester insaturé : obtenu à partir de l'anhydride maléïque et de diols divers. L'intérêt de ces macromolécules est de posséder une double liaison qui pourra permettre de faire des réticulations (greffage d'autres chaînes) et ainsi moduler les propriétés du polymère.

On pourra enfin parler de fonctionnalité des monomères : dans le cas de la polycondensation, ceux-là doivent être au minimum bifonctionnels (deux sites réactifs). Selon la valeur de la fonctionnalité, on obtient des chaînes linéaires ou tridimensionnelles.

Alors, on trouvera des cas où l'on fait polymériser deux monomères bifonctionnels (AA et BB).

Exemple Cas du PET...

On trouvera aussi la polymérisation d'un seul monomère difonctionnel (AB).

Exemple Synthèse du PLA à partir d'acide lactique.

Enfin, on pourra trouver, plus rarement, le cas de la polymérisation d'un monomère trifonctionnel avec un autre difonctionnel (AAA et BB) donnant lieu à des macromolécules tridimensionnelles.

Remarque Pour de tels polymères, la viscosité augmente avec le degré de polymérisation.

47.1.5 Structure stéréochimique (tacticité) d'une macromolécule

Dans certains types de macromolécules ramifiées, par exemple le PS, on peut étudier la stéréochimie des carbones et ainsi différencier plusieurs sortes de macromolécules :

atactique aléatoire

syndiotactique alterné

isotactique tous « du même côté ».

Remarque Ces différences structurales entre les macromolécules induisent des différences de propriétés physiques entre les différents matériaux polymères (les interactions entre les macromolécules étant essentiellement de type VAN DER WAALS) : les polymères atactiques sont le plus souvent amorphes alors que les polymères iso ou syndiotactiques (réguliers) ont une bonne aptitude à la cristallisation.

On pourra ainsi définir un taux de tacticité à partir de l'étude de triades de monomères...

47.2 Répartition des macromolécules dans le matériau : notion de polymolécularité

Un matériau polymère est constitué de nombreuses chaînes individuelles qui n'ont pas toutes la même longueur. Il est donc important d'étudier la répartition des macromolécules (dépendante de la synthèse...) selon leur nombre de motifs ou leur masse...

Conclusion

Fiche 48

Propriétés physiques des matériaux polymères

Ressources utilisées

- FOSSET, PC/PC*, disponible sur scholarvox
- De la macromolécule au matériau polymère, HALARY, LAUPRÊTRE, disponible sur scholarvox
- Chimie et physico-chimie des polymères, FONTANILLE, GNANOU, disponible sur scholarvox
- VERRIER, TI3231, Plastifiants

Remarque Ce qui s'est dit en tutorat : deux choses, plan du titre « Propriétés mécaniques des matériaux polymères » et discussion sur les thermogrammes.

Plan proposé par B. GREBILLE :

1. Généralités

- (a) États physiques (vitreux, caoutchouteux, fondu...)
- (b) Propriétés mécaniques

2. Modulation des propriétés

Modulation = effets du motif, des liaisons interchaînes... sur les propriétés physiques et mécaniques.

- (a) Influence sur la température de transition vitreuse
- (b) Utilisation d'agents plastifiants (TI sur le sujet)
- (c) Mise en forme du polymère

Question (légitime) : sur un titre « Propriétés mécaniques », est-il possible de passer du temps sur la nature des états physiques des matériaux polymères...

Sur les thermogrammes : étude des pics des trois différentes transformations (vitreux vers visqueux, cristallisation puis cristal vers fondu) permet d'atteindre le taux de cristallinité. (Voir wikipédia, c'est l'analyse DSC...) Le taux de cristallinité est censé être le rapport :

$$\frac{\text{Aire pic 3} - \text{Aire pic 2}}{\text{Aire pic 2}}. \quad (48.1)$$

Enfin, dernière remarque, penser que parmi les polymères, il n'y a pas que les polymères organiques ; il existe aussi des polymères inorganiques ou hybrides (par exemple, les MOF ?).

Autre proposition de plan, mais dépend de la nature du titre :

1. États physiques des polymères

- (a) Présentation et caractérisations
- (b) Influence des caractéristiques des macromolécules

2. Propriétés mécaniques des polymères

- (a) Présentation et caractérisations
- (b) Modulation

Introduction

48.1 États des matériaux polymères

48.2 Propriétés mécaniques des polymères

Conclusion

Thème XI

Du laboratoire aux procédés

Fiches associées

49 Optimisation d'une synthèse industrielle	218
49.1 Aspects thermodynamiques et influence de différents paramètres	218
49.1.1 Système et taux de conversion	218
49.1.2 Influence de différents paramètres	219
49.2 Aspects cinétiques et optimisation	219
49.2.1 Choix du catalyseur	219
49.2.2 Influence de la température	219
50 Du minerai au métal	220
50.1 Traitement des minerais	220
50.1.1 Traitements physiques	220
50.1.2 Traitements chimiques	221
50.2 Vers l'obtention des métaux	221
50.2.1 Hydrométallurgie	221
50.2.2 Pyrométallurgie	221
51 Métallurgie	223
51.1 Pyrométallurgie du zinc	224
51.1.1 Aspects thermodynamiques	224
51.1.2 Présentation du procédé	225
51.2 Hydrométallurgie du zinc	225
51.2.1 Principe de l'hydrométallurgie	225
51.2.2 Vers le procédé industriel	225
52 Chimie verte	227
52.1 Une première approche de la chimie verte	228
52.1.1 Les douze principes de la chimie verte	228
52.1.2 Des outils pour l'étudier	228
52.2 Étude de la synthèse de l'ibuprofène	228

Remarque Les réacteurs ouverts peuvent être vus comme appartenant à ce thème ; ils sont traités dans le THÈME V.

Voir BOSTYN, Génie chimique et des procédés sur scholarvox.

Tutorat avec V. WIECZNY

Obtention de grands composés minéraux/inorganiques

Il faut ici recycler d'autres leçons : on peut parler à la fois de l'obtention de métaux à partir de leur minerais et de composés inorganiques pour arriver aux composés utiles (H_2SO_4 , FR_3).

Il faut savoir extraire des généralisation à partir d'exemples que l'on utilise. Aussi, les données sont importantes dans ce thème : il faut aborder les tonnages... voir le site de l'Élémentarium pour cela.

Hydrocarbures, ou carburants hydrocarbures : pouvoir calorifique, aspects environnementaux

Voir bibliographie : le Techniques de l'Ingénieur « Pétrole » (BE8520) et « Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie » (J5920). Du pétrole... à la combustion.

- on peut d'abord insister sur la longueurs de chaînes : utilisation de telle ou telle gamme en nombre d'hydrocarbures ;
- aspect séparation : il s'agit de distillation, on peut facilement faire des parallèles entre le laboratoire (colonne de vigreux...) et l'industrie (palliers).
- aspect « synthèse » ou valorisation : les composés insaturés doivent être réduits (hydrogénation, notamment du benzène), il faut limiter en nombre de carbone les produits (craquage des grandes molécules, synthèses à partir de plus petite)
- pour la combustion et les aspects environnementaux : comparer les énergies massiques/volumiques pour les hydrocarbures ; voir que c'est le méthane qui pour une énergie donnée libère le moins de CO_2 ...

Exemple Exercice normalement dans le HPrépa pour ça.

Réacteurs ouverts

Pourquoi parler de réacteurs ouverts dans ce thème et pas dans le THÈME V (et comment en parler).

On peut s'intéresser notamment au « Génie chimique et des procédés » de BOSTYN sur scholarvox qui détaille les calculs pour les RO isothermes.

Il peut être intéressant de les traiter pour faire le parallèle entre l'ordre de la réaction au laboratoire (dans le ballon), qui invite au choix de l'un ou l'autre des réacteurs idéaux isothermes la mise en place du procédé.

Aussi, il est important de garder à l'esprit que les réacteurs ouverts sont entre les modèles isothermes et adiabatiques : il n'est donc pas inutile de considérer les réacteurs isothermes.

Fiche 49

Optimisation d'une synthèse industrielle

Ressources utilisées

- Leçon de M. LECONTE
- TI J4030, V2
- TI J4010, V1
- KING, manufacturing sulfuric acid
- L'élémentarium

Éléments imposés envisageables

Optimisation de réacteurs ouverts ; influence de [paramètre]

Introduction

Pédagogie Leçon qui se place en troisième année de licence.

Difficultés :

- un calcul thermodynamique qui demande donc de la rigueur, mais fait en réacteur adiabatique contre le réacteur isotherme usuellement vu.
- difficile de comprendre *la compétition* entre la thermodynamique et la cinétique : on verra qu'il y a une courbe pour cela, la progression optimale de température.

Plus haut tonnage mondial (voir l'Élémentarium)

49.1 Aspects thermodynamiques et influence de différents paramètres

49.1.1 Système et taux de conversion

Relation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}, \text{ où } \Delta_r H^\ominus = -192 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (49.1)$$

Calcul entre constante d'équilibre et taux de conversion mène à la courbe :

Projection

Allure de la courbe du taux de conversion en fonction de la température.

49.1.2 Influence de différents paramètres

Pression Relation de GW, Affinité chimique... Augmenter la pression pour minimiser le quotient réactionnel et s'assurer une réaction dans le sens direct.

Température Bilan énergétique sur un volume infinitésimal, mène à

$$X = -\frac{\rho c_p}{\Delta_r H^\ominus c_i} T \quad (49.2)$$

Projection

Taux de conversion en fonction de la température, superposé à la courbe d'introduction.
Succesion réacteurs/échangeurs thermiques.

Composition Joue sur la capacité calorifique molaire qui apparaît précédemment...

49.2 Aspects cinétiques et optimisation

49.2.1 Choix du catalyseur

49.2.2 Influence de la température

Remarque A une même vitesse (courbe d'isovitesse), le taux de conversion commence par augmenter avec la température (à T faible) parce qu'on « lève » les blocages cinétiques ; par contre, quand on monte trop en température, on commence à baisser à nouveau le taux de conversion (toujours à vitesse égale) car on a atteint l'équilibre ?

Conclusion

Fiche 50

Du minerai au métal

Ressources utilisées

- Wikipédia
- Voir les BUP, les « Une vie de [élément] »
- L'élémentarium pour des données par élément
- T& D PC/PC* GRÉCIAS

Éléments imposés envisageables

Hydrométallurgie du zinc ; extraction de [élément] ; élaboration de [élément : fer, aluminium] ; ... ; purification de métaux ;

Introduction

Pédagogie Leçon placée en fin L2 ou en L3. Il s'agit d'une sorte d'introduction aux cours qui suivraient sur la métallurgie (pyro/hydro).

Fils rouges possibles : sur l'extraction du zinc ou l'extraction de l'aluminium dans la bauxite (que l'on pourra alors voir réellement en TP!).

Les métaux existent rarement sous leur forme solide pure à l'état naturel. La plupart du temps, pour utilisation, ils sont extraits de minerais.

Un minerai est une roche contenant des minéraux (oxydes, sulfures, carbonates, silicates) utiles en proportion suffisamment intéressante pour en justifier l'exploitation. Ils nécessitent une transformation pour être utilisés par l'industrie. (*Wikipédia*)

50.1 Traitement des minerais

50.1.1 Traitements physiques

Exemple Flottation de la blende pour éliminer la gangue.

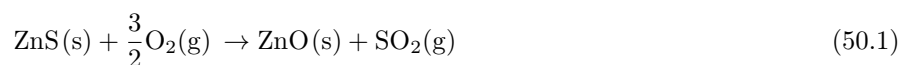
Le minerai contenant le zinc (20%) est constitué de blende ZnS mais aussi de ce qu'on appelle une gangue, constituée de calcite CaCO_3 et de dolomie MgCO_3 qu'il convient d'éliminer pour enrichir le minerai en zinc. Cela est réalisé par flottation : le minerai est finement broyé (0.1 mm) en une poudre mise en suspension dans de l'eau et certains adjuvants (CaO pour ajuster le pH, tensioactifs pour obtenir des mousses) avec insufflation d'air. Les différents constituants ayant des propriétés de mouillage différents, la blende se trouve entraînée par les bulles d'air insufflé, flottant à la surface, pendant que la gangue précipite.

On obtient alors un concentré de blende, à hauteur de 40 à 60% en zinc.

50.1.2 Traitements chimiques

Le précédent traitement était purement physique ; d'autres traitements sont nécessaires, ceux-là étant chimiques, et peuvent varier en fonction de la suite du procédé. Ces traitements permettent de purifier la blende (ou la calcine ensuite) obtenue pour se débarrasser peu à peu des autres métaux.

Grillage de la blende



Remarque On a $\Delta_r G^\ominus = -439,1 + 0.073T$ en kJ mol^{-1} .

Les possibles autres sulfures sont également oxydés ; la plupart sont éliminés sous la forme d'un laitier liquide (PbO, CdO, FeO).

Choix industriel : le concentré est chauffé dans un courant d'air ; vers 700 °C, on observe le phénomène d'allumage, lorsque la réaction d'oxydation s'amorce. La réaction est exothermique, la température peut alors dépasser 1000 °C.

Remarque Il existe des réactions parasites (obtention de ZnSO_4 ou SO_3 , la première n'intervenant pas dans le domaine de température étudié, la seconde étant utilisée pour la formation d'acide sulfurique...).

Après cette première étape, on peut continuer la métallurgie du zinc de deux façons : soit directement passer au procédé de pyrométallurgie (la calcine est réduite en zinc solide) ; soit continuer le traitement pour aller vers le procédé d'hydrométallurgie (privilégié dans l'industrie).

Remarque La pyrométallurgie n'est pas privilégiée car il s'agit d'un traitement thermique et donc coûteux.

Autres traitements : lixiviations et cémentation

Lixiviation acide L'étape de lixiviation (acide, neutre) consiste en la solubilisation de l'oxyde de zinc sous forme d'ion Zn^{2+} dans une solution aqueuse.

Lixiviation neutre Formation de $\text{Fe(OH)}_3\text{(s)}$...

Remarque Insister sur la nécessité de séparer le zinc du reste : si passe au zinc solide, on aura aussi passé tous les autres métaux dissous en solides, pas souhaitable.

Cémentation On appelle cémentation la réduction d'un cation métallique par un métal. Consiste à utiliser les propriétés rédox (caractère réducteur du zinc solide) pour réduire le cuivre dissous en cuivre solide (amenant par la même à d'autres ions Zn^{2+} ...). (On montre ça avec le diagramme E-pH ou les courbes i-E.)

Ces trois derniers traitements concernent en réalité directement le procédé d'hydrométallurgie du zinc.

50.2 Vers l'obtention des métaux

50.2.1 Hydrométallurgie

Électrolyse du zinc... voir BUP « Une vie de zinc ».

50.2.2 Pyrométallurgie

Choix du réducteur : on se base sur le diagramme d'ELLINGHAM. Le dihydrogène est un réducteur gazeux, non polluant ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) mais cher, on préfère en général utiliser le monoxyde de carbone, peu coûteux (CO_2/CO).

Conclusion

Conclure sur les deux types de métallurgie pour le zinc, ouvrir sur ce qui se fait pour d'autres métaux : cuivre, aluminium... Ouvrir vers la pyrométallurgie étudiée plus en détail dans un prochain cours ; l'hydrométallurgie étudiée conceptuellement avec les outils de L2...

Fiche 51

Métallurgie

Ressources utilisées

- Wikipédia pour la partie historique
- Voir les BUP, les « Une vie de [élément] »
- L'élémentarium pour des données par élément
- T& D PC/PC* GRÉCIAS
- (TI pyrométallurgie du cuivre : M2241)

Remarque Pour le zinc spécifiquement : BUP :

- Tracé du diagramme d'Ellingham du zinc, MESNIL (données thermodynamiques sur le zinc !)
- Peuvent être utiles les données suivantes sur le carbone :
- Une vie de Zinc, VIGNES

Éléments imposés envisageables

Hydrométallurgie du zinc ; extraction de [élément] ; élaboration de [élément : fer, aluminium] ; ... ; purification de métaux ;

Tutorat avec V. WIECZNY

Il est ressorti du tutorat qu'il n'était pas évident de parler « du laboratoire au procédé » dans ce cas, mais qu'on pouvait comprendre « du laboratoire » comme « des concepts » ou « de la théorie ».

Dans tous les cas, si la leçon se place dans ce thème, c'est qu'il faut insister sur et maintenir au plus l'aspect industriel : les tonnages, les échelles, quels sont les réacteurs, d'où viennent les réactifs/les roches...

Un plan que l'on peut proposer en faisant appel à des titres très vagues pour extraire des généralités de l'exemple (qui peut être le zinc, l'aluminium) est :

1. Extraction du minerai
2. Métallurgie [pyro ou hydro]
3. Affinage et purification [vers le cahier des charges...]

Pour l'hydrométallurgie, voir aussi ce qui se fait dans le MIOMANDRE, partie « Électrosynthèse de métaux ».

Introduction

Pédagogie Leçon qui se place soit en fin de L2 dans un cursus qui tend très vite vers la chimie industrielle ou inorganique, soit en L3. Nécessite du recul sur les classes de composés (métaux, oxydes...) et sur l'utilisation, en particulier dans cette leçon, de diagrammes thermodynamiques (ELLINGHAM, E-pH)... En particulier, le

cours suivrait une « introduction » un peu forte sur l'obtention des métaux à partir des minerais : donc l'existence de nombreuses techniques en particulier pour séparer avant d'élaborer un métal (et le vocabulaire allant avec). Cela permettra dans ce cours de se concentrer sur les étapes réellement associée à la métallurgie dans la production des métaux.

On pourrait s'attacher à suivre un fil rouge : la métallurgie du zinc, que l'on aborderait au travers de deux domaines de la métallurgie, la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie.

Les pré-requis pour une telle leçon serait, pour une leçon L3 :

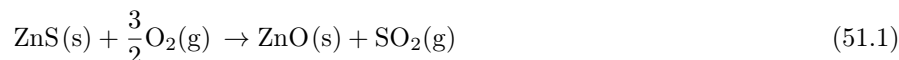
- Oxydes métalliques, diagrammes d'ELLINGHAM (tracé, diagramme du carbone)
- Électrochimie, diagramme E-pH (thermodynamique), courbes i-E
- Du minerai au métal

Les difficultés résident particulièrement dans la lecture des diagrammes thermodynamiques : on fera au mieux pour les lire avec les élèves, possiblement en reproduisant au tableau ou à la flexcam des versions simplifiées...

La métallurgie est la science des matériaux qui étudie les métaux, leurs élaborations, leurs propriétés, leurs traitement.

Cette définition, large, laisse bien sûr place à plusieurs domaines quand il s'agit d'obtenir, à partir d'un minerai, le métal souhaité. Le zinc, dont la production mondiale dépasse en 2018 les 12 000 millions de tonnes (!), est obtenu principalement à partir de minerais comme la blende. On trouve le zinc sous la forme de blende (ZnS) contenue elle-même dans une gangue constituée de calcite (CaCO₃) et de dolomie (MgCO₃). Le minerai de zinc, constitué de la blende ET de la gangue, contient jusqu'à 20% de zinc ; le sulfure de zinc, ZnS, est aussi associé à d'autres sulfures : ce qui amènera à réfléchir aussi à leur séparation.

Comme vu dans le cours précédent [on projetterait], la blende est enrichie par flottation (la gangue précipite, le sulfure de zinc remonte en surface) puis suit une opération de grillage de la blende :



51.1 Pyrométallurgie du zinc

Représente 10% de la production de zinc. L'objectif de cette partie est alors d'étudier la réduction de la calcine ZnO.

51.1.1 Aspects thermodynamiques

L'étude thermodynamique se fait à l'aide des diagrammes d'ELLINGHAM.

Remarque Rappel : tracé de l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du corps par une mole de O₂(g).

Le tracé des droites d'ELLINGHAM est fait pour le zinc (Zn(s), Zn(l), Zn(g) en équilibres avec ZnO(s)) et pour le carbone (C(s), CO(g), CO₂(g)) **pyrometallurgie_zinc.pdf**.

Industriellement, on utilise le carbone et le monoxyde de carbone comme réducteur, que l'on rencontre au travers des trois couples présentés ici.

Les températures au point A et B, intersections entre les droites du zinc et du carbones, sont respectivement de 1217 K et 1652 K ; dans les deux cas, le zinc est obtenu à l'état gazeux.



et



Remarque Les calculs donnent respectivement

- $\Delta_r G^\ominus = 361,5 - 0,297T$
- $\Delta_r G^\ominus = 189 - 0,121T$

les deux réactions sont endothermiques.

Composé	C(s)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-110,5	-393,5
S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	5,7	197,6	213,6

Le carbone solide est meilleur réducteur du point de vue thermodynamique (la température d'inversion est plus faible et la droite d'ELLINGHAM de CO/C est toujours en dessous de celle de CO₂/CO). Cependant, la cinétique est bien plus rapide entre un gaz et un solide qu'entre deux solides ; CO est donc un meilleur réducteur du point de vue cinétique.

Remarque Il est montré par analyse des gaz en sortie de réacteur que le réducteur le plus efficace est CO, il s'agit donc d'une réaction sous contrôle cinétique (industriellement aussi).

51.1.2 Présentation du procédé

L'opération de pyrométallurgie est réalisée dans un haut fourneau. Le réacteur est chargé en haut (gueulard) de calcine ZnO, de coke (du carbone) et de fondant (qui se combine à la gangue restante pour former un laitier liquide, qui est récupéré en bas du fourneau). L'air est injecté à 920 °C au bas du réacteur, entraînant la combustion du carbone, avec production de CO (principalement responsable de la réduction comme on l'a vue). Une deuxième entrée d'air à la même température est prévue juste en dessous du chargement. Cette réaction étant exothermique, elle permet aux réactions endothermiques de réduction de la calcine par le carbone et monoxyde de carbone d'avoir lieu (température supérieure à environ 1000 °C).

Le fonctionnement du réacteur est continu. En haut est recueilli le mélange gazeux contenant le zinc : ce mélange sort du haut fourneau vers 1000 °C, avec une composition de 8% en zinc sous 1 bar (reste bien sûr du dioxyde et monoxyde de carbone, du diazote...). Ce gaz est envoyé dans un condenseur, réfrigérant refroidit par une puile de plomb liquide vers 450 °C amenant à la liquéfaction du zinc sous la forme d'un alliage Pb–Zn. Cet alliage est encore séparé en deux phases par refroidissement.

Remarque Voir diagrammes de phase <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/pdweb.php>.

La première phase est riche en plomb est ramenée vers le condenseur ; la seconde, riche en zinc à hauteur de 98%, constitue le zinc d'œuvre, qui doit encore être raffiné par la suite (distillation fractionnée conduisant au métal pur au delà de 99,9%, utilisable dans l'industrie).

51.2 Hydrométallurgie du zinc

Représente 90% de la production de zinc.

51.2.1 Principe de l'hydrométallurgie

Voir fiche de M. LECONTE et leçon de L. BRIDOU sur les diagrammes E-pH.

51.2.2 Vers le procédé industriel

Voir de BUP « Une vie de zinc », en particulier les aspects industriels abordés dans la partie Électrolyse...

Conclusion

Conclure sur la pyrométallurgie du zinc : et l'hydrométallurgie du zinc.

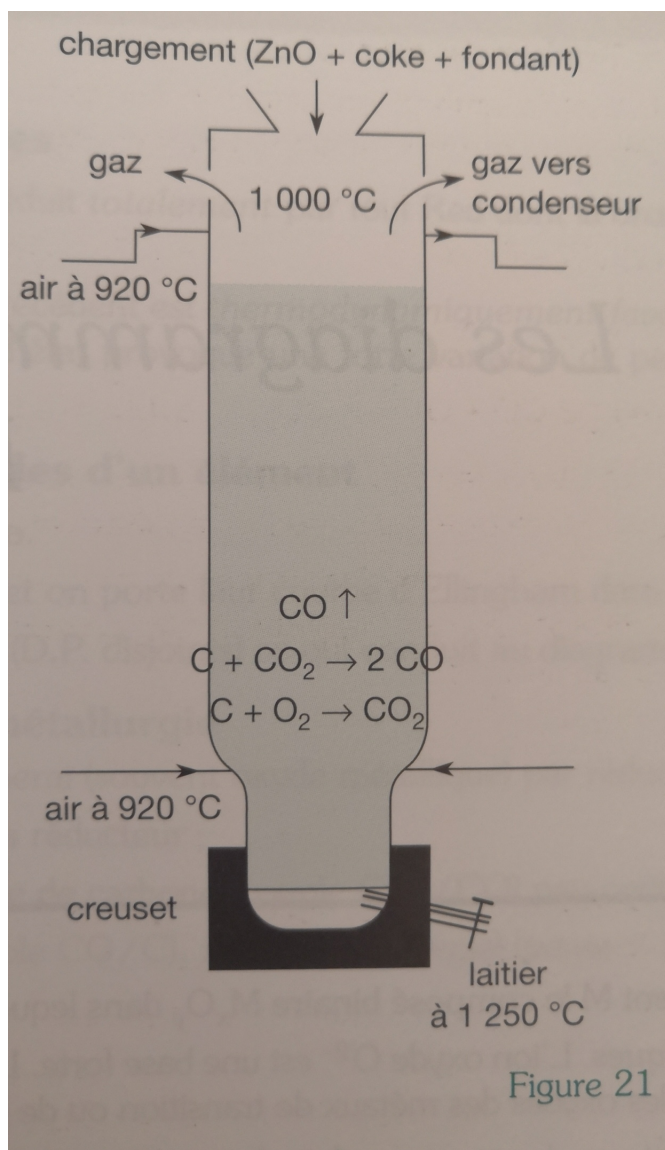


FIGURE 51.1 – Haut fourneau, schématisé par GRÉCIAS, T& D, PC/PC*, p. 655

Fiche 52

Chimie verte

Ressources utilisées

- AUGER disponible sur scholarvox
- Leçon de B. GREBILLE, correction de M. VÉROT
- <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-concepts-de-la-chimie-verte-utilisation-atomique-et-facteur-e-815>
- <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>
- <http://www.lactualitechimique.org/numero/427-428> Actualité chimique. Traite notamment, parmi les articles gratuits, de
 - chimie durable ;
 - biomasse : avenir du carbone ? ;
 - sucres et huiles biosourcées ;
 - biotechnologies, polymères biodégradables ;
 - solvants biosourcés ;
 - recyclage déchets électriques et électroniques.
- Techniques de l'Ingénieur, K1200

Introduction

Pédagogie Leçon placée en fin de L2 ou L3. En particulier, après un premier cours d'introduction sur la chimie industrielle, ses enjeux et son importance.

- Chimie organique (types de réactions + named reactions)
- Catalyse : procédé catalytique, hydrogénation catalytique
- Chimie industrielle : introduction et enjeux

Un certain recul est bien sûr attendu sur les réactions en chimie organique particulièrement, puisque ce serait les plus connues des étudiant-es.

Cette leçon permet de faire prendre conscience aux étudiant-es de l'importance de réfléchir à la façon de faire de la chimie, au laboratoire (ce que l'on essaiera de rappeler à chaque TP) et en industrie...

Choix pédagogique ici fait de ne pas développer les alternatives aux solvants particulièrement en chimie organique, puisqu'il pourrait s'agir d'un cours à part entière.

Il sera bien sûr compliqué pour les étudiant-es de comprendre que la chimie verte ou chimie durable ne s'apprécie qu'avec un esprit critique et une idée des compromis réalisables : on insistera là dessus lors de l'introduction des principes associés. En particulier, nous donnerons aussi quelques outils permettant de discuter de la compatibilité entre un procédé et un principe, qu'il conviendra alors de discuter avec les étudiant-es.

L'industrie chimique s'est particulièrement développée au cours du XX^e siècle. Avec ce développement, et l'ouverture de nombreuses usines dans tous les pays pour la fabrication de produits nécessaires à l'agriculture

comme l'ammoniac ou d'autres domaines comme l'acide sulfurique, s'est aussi développée une réputation de la chimie.

Encore dans l'agroalimentaire : l'utilisation du DDT, insecticide contre le paludisme, découvert comme un polluant organique très persistant dans la nature ; mais aussi des catastrophes chimiques : incendies et explosions de Seveso, Bhopal ou encore AZF les dernières décennies, à Rouen cette année même... qui marquent l'histoire de la chimie par des conséquences désastreuses pour l'environnement et la vie humaine.

Le développement d'une réflexion sur une « chimie durable » ou une « chimie verte » s'est donc imposé face à ces problèmes et aux impacts de la chimie sur l'environnement : nous en présentons les principales idées aujourd'hui.

Comprendre les enjeux liés à la chimie verte ; avoir une idée des 12 principes qui la constituent.

Savoir utiliser des outils pour savoir si un procédé est compatible avec le concept de chimie verte.

52.1 Une première approche de la chimie verte

52.1.1 Les douze principes de la chimie verte

52.1.2 Des outils pour l'étudier

52.2 Étude de la synthèse de l'ibuprofène

Conclusion

Thème XII

Chimie dans la matière vivante

Fiches associées

53 Oxydoréduction dans la matière vivante	233
53.1 Les agents oxydo-réducteur du vivant	234
53.1.1 Un agent oxydant : NAD^+	234
53.1.2 Transport d'électrons dans le corps humain	234
53.2 Les réactions d'oxydo-réduction comme sources d'énergie dans la cellule	234
54 Chimie bio-organique et enzymes	235
55 Chimie bio-inorganique	238
55.1 Autour du co-facteur	239
55.1.1 Les ligands du vivant	239
55.1.2 Le rôle des complexes métalliques	239
55.2 La métalloprotéine dans son ensemble	240
55.2.1 La myoglobine	240
55.2.2 L'hémoglobine	240
56 Chimie bio-inspirée	242
56.1 Synthèse bio-inspirée ?	243
56.2 (Bio)catalyse : s'inspirer de la nature	243
56.2.1 La biocatalyse	243
56.2.2 Bioinspiration de catalyseur : exemple de la nitrogénase	243

Tutorat supplémentaire avec L. GUILLEMENY

Il y a trois aspects majoritairement dans ce thème, rappelés ci-après.

- Être descriptif :
 - leçon sur les acides aminés/la liaison peptidique, les nucléotides ;
 - les sucres ;
 - leçon sur les polymères biologiques ;
 - leçon sur le fond chiral et l'utilisation en synthèse organique ;
 - leçon sur les complexes en chimie bioinorganique.
- Présenter des concepts :
 - chiralité en biochimie (voir BURROWS, p. 1046, le mécanisme de la vision) ;
 - mécanistique, catalyse enzymatique et cinétique (voir actualité chimique d'août 2020) ;
 - catabolisme (photosynthèse, glycolyse...) ;
 - photochimie et biologie (mécanisme de la vision, photosynthèse...) ;
 - chimie bio-inspirée (voir au delà de la biochimie, vers l'oxygène singulet, le photovoltaïque...).
- Présenter des caractérisations ou des techniques, en abordant :
 - la fluorescence (galodinium...) ;
 - la microscopie électronique (à transmission) (coupes d'organes...) ;
 - l'IRM, les agents de contraste ;
 - le dichroïsme circulaire (TI ou actu. chimique).

Remarque Penser à voir du côté du DROUIN autour des p. 650 pour l'utilisation de la biochimie en chimie organique.

Concernant les sucres, leçon difficile qui peut être descriptive en partie mais peut aussi être traitée d'un point de vue des sucres dans le corps humain, par exemple pour le catabolisme ; ou du point de vue de leur synthèse en laboratoire ou de l'utilisation en synthèse organique/ailleurs (cyclodextrines)...

Fiche 53

Oxydoréduction dans la matière vivante

Ressources utilisées

- Cours de F. CHEVALLIER, prise de notes et diaporama
- Cours de C. CAMP, prise de notes et diaporama
- Voir passage de J. GALIANA en fin d'année 2020, correction par W. WIECZNY

Éléments imposés possible

Production d'énergie dans le vivant ; séquence de transport d'électron ; utilisation du Fer ; catalyse enzymatique ; ...

Introduction

Pédagogie Niveau L3 : il s'agit d'un enseignement qui permet aux étudiant·es de commencer une spécialisation. En particulier, les pré-requis pour cette leçon tournent autour de :

- Oxydoréduction en solution aqueuse [L1]
- Oxydoréduction en chimie organique [L2]
- Biologie et biochimie : sucres, enzymes, ADN, ATP/ADP... [L1/L2/L3]
- Biologie et biochimie : structure de l'hème
- Photosynthèse [secondaire]
- Thermochimie
- Mécanisme réactionnels

L'autre avantage de cette leçon en niveau L3 est donc de se placer comme une leçon bilan : sont réinvesties de nombreuses notions de L1/L2 dans un cadre appliqué, la biochimie.

Pourra suivre un premier cours sur l'élément fer dans la matière vivante, ou bien le précéder, en fonction de l'agencement choisi ! Mais deux thèmes qui se recoupent et renvoient l'un à l'autre.

Retour sur l'oxydoréduction en L1 et L2 : L1, espèces capables d'échanger des électrons, apports d'énergie quand cela est spontané (pile...) et L2, espèces organiques, dont la classe d'oxydation est changée à l'aide d'agents oxydants (que sont les composés chromés, les hydrures...).

Vous aviez peut-être évoqué la possibilité de comprendre certains phénomènes biologiques comme des phénomènes d'oxydoréduction : mais dans le vivant, il n'y a pas d'agents chromés (cancerigène) ou d'hydrures comme NaBH_4 ou LiAlH_4 (trop réactifs). Trop réactifs ? Enjeux de chimiosélectivité important en chimie biologique, qui est totalement gouverné par l'existence des enzymes ! Cependant, enzymes ont tout de même besoin d'autres composés (métalliques ou non : coenzymes) pour leur fonctionnement et donc pour le fonctionnement de l'organisme.

Savoir donner des exemples de d'agents d'oxydo-réduction dans le vivant.

Comprendre comment l'oxydoréduction intervient dans la production de l'énergie dans la matière vivante (corps humain).

53.1 Les agents oxydo-réducteur du vivant

53.1.1 Un agent oxydant : NAD^+

Exemple Nicotinamide Adénine Dinucléotide, essentiel à la production d'énergie dans le vivant.

Projection

NAD et NADH



il s'agit bien d'un agent qui peut s'oxyder, puis se réduire : NADH est un agent réducteur.

Le NAD joue un rôle particulier dans le métabolisme : il est impliqué dans la production d'énergie dans la cellule

Remarque Équilibre en milieu acide : pH physiologique de 6,5.

53.1.2 Transport d'électrons dans le corps humain

53.2 Les réactions d'oxydo-réduction comme sources d'énergie dans la cellule

Conclusion

Fiche 54

Chimie bio-organique et enzymes

Ressources utilisées

— Cours de F. CHEVALLIER

Introduction

Chimie bio-organique : étude de la structure, des interactions et des réactions des composés organiques dans les systèmes biologiques. Touche à la biologie, la chimie théorique et physique, supramoléculaire, catalytique...

Approfondir la compréhension des systèmes biologiques et s'en inspirer.

Conclusion

Notions à connaître

Questions	Réponses
Structure des protéines	Primaire : séquence d'acide α aminés qui constituent la protéine. Secondaire : repliement local : hélice α (liaisons hydrogènes entre n et $n + 4$) ; feuillet β association de plusieurs brins formant des plans plissés. Tertiaire : association d'acides α aminés éloignés, liaisons de coordination (ML), covalentes (ponts disulfures entre deux cystéines), liaisons H et interaction électrostatique. Quaternaire : association de plusieurs chaînes peptidiques tertiaires (exemple : hémoglobine ?)
Définition d'une enzyme	Protéine ayant des propriétés catalytiques.
Site actif	Zone de l'enzyme permettant d'interagir avec le substrat et de réaliser la réaction enzymatique. Il s'agit à la fois d'un site de reconnaissance moléculaire (fixation et orientation complémentaires) et d'un site catalytique (diminution de l'énergie d'activation de la réaction). Très restreint en volume par rapport à l'enzyme totale.

Ordres de grandeurs des interactions dans le site actif.	Liaison covalente : quelques dizaines/centaines de kJ mol^{-1}. Stabilisation par interactions non covalentes : LH (20 kJ mol^{-1}) ; VdW (2 kJ mol^{-1}) ; interaction cation-π (8 kJ mol^{-1}) ; interaction ionique (15 kJ mol^{-1}).
Utilisation des enzymes en chimie organique : avantages et inconvénients	Hautes régio/chimio/stéréo sélectivités et coûts faibles ; mais stabilité moindre (à haute température, dénaturation des protéines) et spécificité du substrat...
Classes d'enzymes	EC1 oxydoreductases : oxydoréduction ; EC2 transférases : transfert de groupes fonctionnels ou de molécules ; EC3 hydrolases : hydrolyses d'ester, peptides, polysaccharose... ; EC4 lyases : rupture sélective de liaison (C-C, C-O...) ; EC5 isomérases : racémisation, épimérisation ; EC6 ligases : formations de liaisons covalentes.
La plupart des enzymes sont constituées de...	une apoenzyme et un (ou des) co-facteur(s) (qui peuvent être métalliques (ions, clusters) ou des co-enzymes : molécules organiques ou organométalliques).
Co-facteurs métalliques : exemples dans des réactions essentielles.	Mg^{2+} dans les kinases (phosphorylation d'un OH, déphosphorylation, passage d'ATP à ADP). $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, catalases, nitrogénases (N_2 vers NH_3), hydrogénases (H^+ vers H_2)... Zn^{2+} anhydrases carboniques ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vers H_2CO_3).
Co-enzymes : lister deux types, et des exemples.	Co-enzymes d'oxydoréduction : NAD et NADH^+ (nicotinamide adénine dinucléotide) ou FAD, FADH_2^+. Co-enzymes de transport : acétyl-coenzyme A (transfert de groupement acétyl) ou autre...
Retrouver nucléotide, formule, utilité et exemples.	ARN, ADN, AT/DP.
Appariement des nucléotides.	Appariement A-T (2LH) et C-G (3LH), dit de WATSON-CRICK, mène à l'auto-assemblage en double-brins de l'ADN.
Définition d'une protéine et de polypeptide.	Biopolymère constitué de chaîne polypeptidiques ; polypeptide : polymère composé d'acides α aminés associés par liaison peptidique.

Acides α aminés

20 essentiels, 18/20 S, 19/20 chiraux ; connaître cystéine (Soufre, R), glycine (la plus simple, achirale), proline. Biosynthèse des protéines : de l'ADN à la protéine, étapes et description... qu'est-ce que le ribosome ?

Transcription : dans le noyau, ADN bicaténaire en ARN monocaténaire ; ARN messenger traverse le noyau et se rend dans le cytoplasme ; traduction en protéine par le ribosome (site **P**rotéine, **A**cide aminé et **E**xit) : trois nucléotides forment un codon qui donne un acide α aminé.

Synthèses peptidiques : quels problèmes et solutions ?

Formation de la liaison N(H)C(O) peu favorable : il faut des agents de couplage ; et très peu sélective (croisements...) : il faut protéger certains côtés des acides aminés.

Grandes familles de synthèses peptidiques ?

Synthèse en phase liquide classique. Synthèse sur support solide : synthèse de MERRIFIELD, Prix NOBEL en 1984. Le peptide est lié à un « espaceur » fixé sur un résine (insoluble) : la purification et l'automatisation sont simplifiées.

Synthèses peptidiques : agents de couplage, rôle et exemple ?

DMAP : activation nucléophile ?

Synthèses peptidiques : quels groupements protecteurs ?

Pour les acides carboxyliques : ester méthylique/tert-butylique ou ester silylé ; pour les amines : Boc, CBz ou Fmoc...

Qu'est-ce que l'IC₅₀ ? Qu'est-ce qu'un antagoniste ?

concentration inhibitrice médiane : quantité d'une substance (inhibiteur) nécessaire pour inhiber de moitié un processus biologique. Un antagoniste est une molécule interagissant avec un récepteur et bloquant ou diminuant l'effet physiologique d'une autre molécule.

Fiche 55

Chimie bio-inorganique

Ressources utilisées

- Cours de C. CAMP, prise de notes et diapositives
- CRABB
- <http://www.rcsb.org/search>

Remarque Cacher la partie « polymer » ; se déplacer avec click droit, tourner avec click gauche.

- Fiche « Métaux d en chimie bio-inorganique » de M. LECONTE
- CRICHTON, Biological Inorganic Chemistry, sur scholarvox (tout une partie sur le Fer)
- LOURO, CRICHTON, Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry, sur scholarvox

Introduction

Pédagogie Décrire précisément dans quel cadre se place la leçon : étude des métalloprotéines ou étude de composés bio-inorganique en médecine.

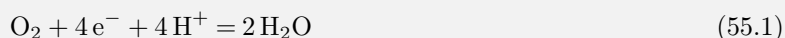
Ici, premier cas ; on insiste alors sur l'utilisation de métaux, de transition, dans le vivant : leur nécessité et comment ils permettent certains phénomènes (respiration, métabolisme...).

Qu'est-ce que la chimie « bio-inorganique » ? La vie est ce qui donne le préfixe *bio* ; pourtant, si l'on ne considère que la biochimie *organique*, on ne s'intéresse qu'aux atomes C, H, N et O, dans les composés carbonés. Cela représente certes 99% des atomes dans le corps humain par exemple, mais le pourcent restant, constitués d'éléments appartenant à la chimie *bio-inorganique*, sont tout autant essentiel à la vie comme nous allons le voir aujourd'hui.

Le corps ayant besoin de métaux pour fonctionner, il réalise l'homéostasie : la concentration en éléments métalliques est finement régulée. Si le corps en manque, il est en carence ; s'il en a de trop, cela est toxique.

Remarque On règle cela par deux moyens : respectivement l'alimentation et le stockage (pour le stockage, voir les ferritines).

Exemple Pour la réaction, essentielle à la respiration :



le vivant, par exemple le corps humain, utilise un catalyseur : une enzyme, la cytochrome c oxydase. Il est possible de l'observer sur PDB. Cette enzyme possède un site actif qui est un site actif composé en partie de métaux : on parle de métalloenzyme.

On voit bien qu'il y a deux « parties » importantes à considérer : le site actif (ou les sites actifs) d'une part et l'apoenzyme (la partie biopolymère) de l'autre.

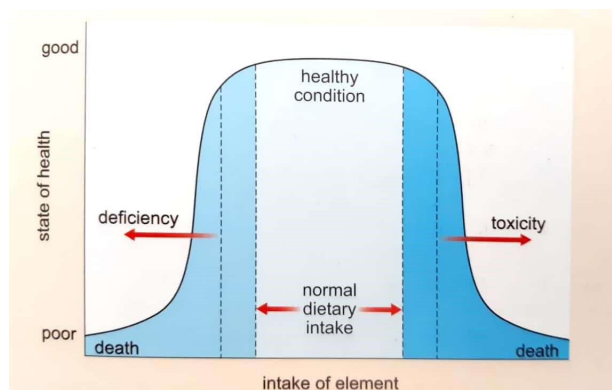


FIGURE 55.1 – Diagramme de BERTRAND pour l'homéostasie ; CRABB, p. 11.

On revientra petit à petit puis plus en détail cette métalloprotéine dans ce cours et plus tard ; aujourd'hui nous nous concentrerons principalement sur le transport du dioxygène, avec l'exemple de la myoglobine et de l'hémoglobine.

55.1 Autour du co-facteur

Le métal se trouve dans le corps humain sous forme complexée : il y a donc des ligands à sa disposition. Quels sont-ils ?

55.1.1 Les ligands du vivant

Les ligands du vivant peuvent être :

Les acides aminés (et protéines) par leur chaîne latérale. On trouvera souvent, notamment dans ce cours : la cystéine (ligand par le soufre) et l'histidine (ligand par l'azote).

Exemple D'autres peuvent intervenir, comme l'aspartate, la méthionine, le glutamate, la tyrosine...

Les porphyrines macrocycles pyrroliques, L_2X_2 dans le formalisme de GREEN. Il s'agit donc de ligands importants, puisque polydentates (moins réversible, piège à métal). Les substituants changent bien entendu les propriétés électroniques et physiques des complexes, comme on pourra le voir plus tard.

Exemple L'hème b, porphyrine avec deux acides carboxyliques, complexées au fer.

Remarque Il en existe de nombreuses variantes : noyau porphyrine, chlorine, corrine... qui mène respectivement à l'hème b, la chlorophylle a, la cobalamine (VB12).

Les acides nucléiques dans l'ADN, l'ARN... Les groupements phosphates, l'oxygène sera plutôt dur et interagira avec des métaux durs (alcalins et alcalino-terreux) ; dans les bases nucléiques, les ligands reposent sur des atomes d'azotes ou de soufre, moins bons ligands : métaux de transitions ou liaisons hydrogènes.

55.1.2 Le rôle des complexes métalliques

Rôle structural par exemple, le doigt de zinc, repliement et stabilisation de la structure tertiaire des protéines. Utile par exemple pour la reconnaissance de l'ADN/ARN.

Transfert électronique métaux ont plusieurs degrés d'oxydation possible : chaîne de réactions d'oxydation/réduction pour le transfert d'électrons (en effet, les électrons ne sont pas libres dans le corps !). Retour sur l'exemple de la cytochrome c oxydase.

Rôles fonctionnels autres comme le transport ou le stockage de composés dans le corps : on insiste dessus en seconde partie.

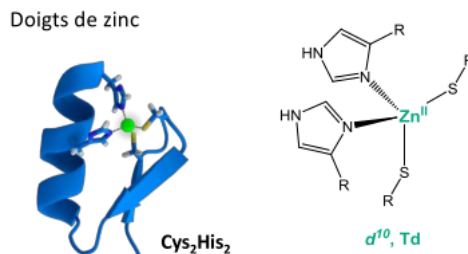


FIGURE 55.2 – Doigts de zinc, C. CAMP.

55.2 La métalloprotéine dans son ensemble

Comme on a déjà pu le voir pour le transfert électronique, la structure de la métalloprotéine joue un rôle important dans son fonctionnement. Voyons un cas un peu plus simple que celui du transfert électronique, que l'on a déjà commenté en partie : le cas du stockage et transport de dioxygène.

55.2.1 La myoglobine

Exemple Chercher sur PDB (difficile d'en trouver une humaine, mais celle-ci fera l'affaire...).

On observe ici un noyau hémique dont on a parlé précédemment, lié à du dioxygène et une histidine de la protéine (myoglobine). On arrive sur le fait que le noyau hémique complexé avec le fer ne trouve pas du tout la même réactivité *in vitro* que la myoglobine ou l'hémoglobine *in vivo* : la structure du site actif ne suffit pas ! Il s'agit donc de la protéine autour de l'hème qui joue le rôle d'empêcher la réaction de l'oxygène avec un autre noyau hémique, principalement par gêne stérique.

Cependant, cette forme de la protéine ne permet pas d'expliquer le transport de l'oxygène, mais seulement son stockage. On sait par ailleurs que le corps contient de l'hémoglobine, dont la forme est similaire à celle de la myoglobine, qu'on étudie ci-après.

55.2.2 L'hémoglobine

L'hémoglobine est, pour simplifier, constituée de quatre unités myoglobine. On a donc deux protéines qui ont les mêmes caractéristiques/formes, mais absolument pas le même rôle : la myoglobine a un rôle de stockage, l'hémoglobine un rôle de transport du dioxygène. Comment expliquer cela ?

Ici encore, plutôt que simplement le site actif et le noyau hémique, c'est toute la protéine qui va permettre de comprendre cela.

Exemple Structure PDB de l'hémoglobine désoxygénée et de l'hémoglobine oxygénée. Sur cette figure, on a des hèmes désoxygénés et une hème oxygénée.

Remarque Voir leçon de M. LECONTE pour cela.

Conclure sur les courbes de saturation en dioxygène, rappeler le rôle de chacune.

Conclusion

Revenir sur la leçon. Chimie bio-inorganique concerne les groupements prosthétiques métalliques des protéines mais leur étude ne suffit pas pour expliquer et comprendre les phénomènes biologiques.

Pourtant, certaines approches tendent à exploiter les propriétés de certains sites actifs en les simplifiant grandement, pour réaliser des transformations en dehors du vivant : il s'agit d'approches de chimie bio-inspirée.

Exemple La nitrogénase comme enjeu pour la formation en CNTP de l'ammoniac !

Connaissances à avoir

Questions	Réponses
Homéostasie	Régulation de la concentration des éléments métalliques
Rôle dans le vivant de Na, K, Fe ?	Sodium et potassium : faiblement coordonnés ; régulent la force ionique. Le fer « libre » serait toxique (formation d'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et $HO^{\bullet}$) ; ils sont donc sous la forme de complexes (comme la plupart des autres métaux).
Exemples de groupement prosthétique ?	Macrocycles pyrroliques : noyaux porphyrine par exemple, aromatique plan et rigide... donne par exemple l'hème a...
Rôle des métaux dans les biomolécules	Protéines : stockage et transport (d'éléments métalliques, d'électrons, de O_2) ; catalyse (enzymes : hydrolases, oxydoreductases, isomérases)...
Rôle des métaux dans la médecine	Diagnostic : agent de contraste en IRM (Gd gadolinium, lanthanide) ; traitements : régulation des métaux, mort cellulaire (cis-platine, anti-cancéreux), troubles psychiques...
Stockage et transport de l'oxygène	Myoglobine : protéine qui entoure un hème. Fe(II) en dehors du plan sans O_2 , remonte quand il y a complexation.

Fiche 56

Chimie bio-inspirée

Éléments imposés possibles

Catalyse ; matériaux

Ressources utilisées

- <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/vers-une-chimie-douce-bio-inspiree-1211>
- VOET, SHRIVER, dans les DeBoeck
- Penser à voir le TI PHA2005 v1, Synthèses totales bio-inspirées de substances naturelles - Concepts, par E. POUPON, TI_PHA2005.pdf
- Cours de M. FONTECAVE, vidéo enregistrée

Tutorat avec M. MOSSER

Thème et titres compliqués : se ramener à ce que l'on connaît (ici, l'élément imposé étant Catalyse, c'est faisable).
Les plans proposés tournaient autour de la séparation :

1. Matériaux issus de bio-inspiration

Exemple L'utilisation des diatomées, liens avec les zéolithes ; la peau de gecko et sa reproduction ; l'effet lotus et l'hydrophobicité de surface...

2. Catalyse et bio-inspiration

Remarque Insister sur ce que l'on connaît : les enzymes, leurs utilisations en biochimie et en laboratoire, leurs inconvénients... aller vers des sites actifs seulement.

Remarque M. LECONTE propose sur ce plan là de parler de bioinspiration avec l'effet lotus puis d'étayer la description d'un matériau bioinspiré du lotus pour la création de vitre auto-nettoyante : utilisation du TiO_2 dont la surface permet une hydrophobicité ET dont les propriétés de semi-conducteurs peuvent amener à un nettoyage par catalyse de réaction... cela offre même un nouveau point pour l'élément imposé et/ou une transition vers la suite.

Si l'on souhaite se focaliser sur la chimie moléculaire (organique ou non) bio-inspirée, proposer le plan suivant, avec une forte introduction sur les concepts de chimie bioinspirée/biomimétique (différence faite dans le TI).

1. Synthèse bio-inspirée
2. Catalyse : mimer les sites actifs

Introduction

Pédagogie Cours à donner à un niveau de L3 : se focaliser alors sur une bioinspiration dans la synthèse organique (si possible, suivant élément imposé...); pré-requis relativement forts en chimie organique, en catalyse et en caractérisations... mais peu de besoin en bio et biochimie.

Différence faite entre bioinspiration et biomimétisme dans le TI.

Présentation de ce que fait la nature, pourrait faire la nature... Comment l'exploiter, pour le chimiste, pour la société? Plusieurs enjeux : chimie « déjà optimisée » dans le vivant ; matériaux innovants répondant à des besoins nouveaux/autres.

Se focaliser ici sur ce qui relève le plus de la L3 : retour sur la synthèse, organique ou non ; quels apports de la nature ici ?

56.1 Synthèse bio-inspirée ?

Regarder le TI.

56.2 (Bio)catalyse : s'inspirer de la nature

*Inspiré très largement du cours de M. FONTECAVE, *nitrogénase vers 10'*.*

56.2.1 La biocatalyse

La biocatalyse regroupe l'étude de nombreuses méthodes pour catalyser des réactions. Sur un axe du plus « biologique » au plus « chimique », l'on retrouve les réactions faites à l'aide de micro-organismes, ou d'extraits (levures ?) ; les enzymes ; les enzymes artificiels (regroupant une partie biologique et un cofacteur issu de synthèse) ; et enfin la catalyse bioinspirée. On se focalise ici uniquement sur les catalyseurs issus de bioinspiration.

La méthode suivie par le chimiste, ou le biologiste, en chimie bioinspirée est :

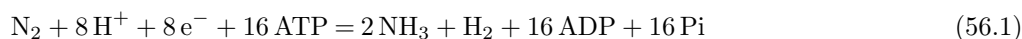
1. poser la question de ce qui est recherché ;
2. étudier et comprendre la réponse naturelle à la question ;
3. étudier le système mis en œuvre à l'échelle moléculaire et atomique (composés, structures, mécanismes...) ;
4. reproduire : la molécule, ou bien le matériau, ou bien seulement le processus.

Ainsi, ce qu'il est commun de faire est de regarder l'activité d'une enzyme donnée pour un processus réalisé *in vivo*, de s'intéresser spécifiquement au site actif de cette enzyme (souvent une métallomolécule) et de le reproduire : la molécule reproduite est alors un composé bioinspiré.

Une question légitime à se poser est alors : peut-on réduire le problème à son site actif seulement ? et la réponse n'est pas si évidente...

56.2.2 Bioinspiration de catalyseur : exemple de la nitrogénase

La nitrogénase est, avec une réductase au fer, une protéine qui permet de former de l'ammoniac dans les conditions normales de pression et de température : ce qui est très loin d'être maîtrisé par l'homme ! La réaction n'est pas exactement la même, et le processus nécessite des échanges de protons et d'électrons.



Remarque Pour la nitrogénase, il existe deux cofacteurs, qui ne diffèrent que d'un atome de Mo ou V. La nitrogénase $\text{N}_{2\text{ase}}(\text{V})$ a été montrée comme bien plus active que le $\text{N}_{2\text{ase}}(\text{Mo})$.

L'étude de ce complexe, et des clusters inorganiques qui le composent, est donc un enjeu très important : reproduire la synthèse de l'ammoniac à très faible coût énergétique.

Catalyseur	FeMoCO	N _{2ase} (Mo)	FeVCO	N _{2ase} (V)
Activité	0.07	0.1	0.05	100

Remarque L'apport d'énergie est fait par l'ATP.

Cependant, l'enjeu n'est pas que celui-ci. En effet, il a été montré que la nitrogénase pouvait aussi réduire d'autres composés : par exemple, du monoxyde de carbone en hydrocarbures !

Remarque L'apport de protons et d'électrons permis par la nitrogénase n'est pas seulement applicable à N₂ !

Les cofacteurs peuvent être extraits de la nitrogénase/protéine ; il a alors été montré que la réaction de réduction de CO se faisait toujours, sans ATP cette fois, mais à une activité parfois (très) moindre.

Cela montre que la protéine (apoenzyme) a un rôle, mais qu'il est mal connu par rapport à celui du site actif : l'approche de s'intéresser au et de mimer le site actif seulement est donc en partie légitimée.

Conclusion

Retour sur la démarche pour les catalyseurs en chimie moléculaire ; aller vers une ouverture sur la bioinspiration pour les matériaux (diatomés, effet lotus)...