

Agrégation externe physique-chimie option chimie  
Leçons de chimie

Joachim GALIANA

2019–2020

**But du document** Ce document regroupe l'ensemble des notes prises pendant les préparations aux oraux de l'agrégation (leçon de chimie) de l'année 2019–2020. L'objectif était de rassembler tous les plans proposés mais aussi toutes les remarques faites sur le plan, ainsi que les modifications qui seraient apportées par notre binôme (Manon LECONTE et Joachim GALIANA).

Ainsi, pour chaque titre de leçon est rappelé le thème général parmi les 12 thèmes donnés et l'élément imposé par le correcteur ; sont donnés le plan proposé par le ou la candidate, les pré-requis pour le niveau proposé et la liste des ressources utilisées. Les questions posées par le correcteur et les autres élèves ainsi que le débrief sont aussi ajouté en fin de leçon.

Au cours de l'année et principalement pendant la période de préparation aux oraux, des remarques supplémentaires voire de nouvelles versions entière des leçons seront ajoutées, en particulier si d'autres éléments imposés sont envisagés.

### **Thèmes de leçons**

- LC1 Autour de la classification périodique – Leçons 3, 44,
- LC2 Liaisons intra et intermoléculaires – Leçons 4, 12, 33, 43, 47, 49,
- LC3 Phases condensées – Leçons 11, 21, 51,
- LC4 Principes thermodynamiques appliqués à la chimie – Leçons 9, 14, 20, 23, 24, 34, 46,
- LC5 Aspects cinétiques de la réactivité en chimie – Leçons 10, 25, 29, 41, 54,
- LC6 Méthodes d'analyses en chimie – Leçons 6, 15, 31, 35, 38, 45, 61,
- LC7 Méthodes de séparation en chimie – Leçons 13, 26, 56,
- LC8 Transferts d'électrons en chimie – Leçons 5, 19, 28, 32, 37, 40,
- LC9 Chimie moléculaire – Leçons 1, 2, 8, 17, 22, 27, 30, 36, 42, 48, 50, 55, 58, 59, 62,
- LC10 Chimie macromoléculaire – Leçons 16,
- LC11 Du laboratoire aux procédés – Leçons 18, 52,
- LC12 Chimie dans la matière vivante – Leçons 7, 53, 60,

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Leçons préparées pendant l'année</b>	<b>14</b>
<b>1</b>	<b>Oxydation et réduction en chimie organique</b>	<b>16</b>
1.1	Oxydation et réduction d'alcools et de dérivés carbonylés (5'34")	17
1.1.1	Oxydation des alcools (6'10")	17
1.1.2	Réduction des dérivés carbonylés (13'32")	18
1.2	Oxydation et réduction des alcènes (23'25")	18
1.2.1	Hydroboration des alcènes	18
1.2.2	Oxydation de Lémieux-Johnson (32'21")	19
1.2.3	Réduction des alcènes (37'00")	19
<b>2</b>	<b>Groupements protecteurs</b>	<b>23</b>
2.1	Réaction de protection et de déprotection	24
2.1.1	Principe général	24
2.1.2	Groupe protecteur	24
2.1.3	Cahier des charges	24
2.2	Application en chimie organique	24
2.3	Les limites de la stratégie	24
<b>3</b>	<b>Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome</b>	<b>25</b>
3.1	Historique des éléments et de la classification	26
3.1.1	Découverte des éléments	26
3.1.2	La classification	26
3.1.3	La configuration électronique	26
3.2	Évolution de certaines propriétés de l'atome	26
3.2.1	Propriétés théoriques	26
3.2.2	Propriétés mesurables	26
<b>4</b>	<b>L'eau solvant</b>	<b>29</b>
4.1	L'eau, un solvant aux propriétés remarquables	30
4.1.1	Caractéristiques physico-chimique	30
4.1.2	Propriétés de dissolution de l'eau	30
4.1.3	Enthalpie de dissolution	30
4.2	L'eau en synthèse organique	30
4.2.1	L'eau comme réactif	30
4.2.2	L'eau comme solvant	30
4.2.3	L'eau comme agent de traitement	30

<b>5</b>	<b>Accumulateurs</b>	<b>31</b>
5.1	Description d'un accumulateur . . . . .	32
5.1.1	Schéma de fonctionnement . . . . .	32
5.1.2	Caractéristiques . . . . .	32
5.1.3	Aspects cinétiques . . . . .	32
5.2	Amélioration et choix de l'accumulateur . . . . .	32
5.3	Batterie lithium-ion . . . . .	32
<b>6</b>	<b>Détermination de grandeurs physiques par spectroscopie</b>	<b>34</b>
6.1	UV-visible, une spectroscopie d'absorption . . . . .	35
6.1.1	Détermination de la stœchiométrie d'un complexe . . . . .	35
6.1.2	Information sur l'échelle microscopique . . . . .	35
6.2	Propriétés d'émission . . . . .	35
6.2.1	Fluorescence et phosphorescence . . . . .	35
6.2.2	Rendement quantique de luminescence $\phi$ . . . . .	35
<b>7</b>	<b>Des acides aminés aux peptides</b>	<b>36</b>
7.1	Description structurale de la protéine . . . . .	37
7.1.1	Structure primaire . . . . .	37
7.1.2	Structure secondaire . . . . .	37
7.1.3	Structure tertiaire et quaternaire . . . . .	38
7.2	Stratégie de synthèse et synthèse peptidique. . . . .	38
7.2.1	Les enjeux de la synthèse peptidique . . . . .	38
7.2.2	Protection orthogonale . . . . .	38
7.2.3	Synthèse de MERRIFIELD, en phase solide . . . . .	38
<b>8</b>	<b>Synthèse totale</b>	<b>41</b>
8.1	Les enjeux de la synthèse totale (12 min) . . . . .	42
8.1.1	Molécule cible . . . . .	42
8.1.2	Méthodologie 19 min . . . . .	43
8.2	Conception d'une synthèse totale, 21 min . . . . .	43
8.2.1	Rétrosynthèse . . . . .	43
8.2.2	Stratégies de synthèse 25 min . . . . .	43
8.3	Synthèse de l'achaetolide 32 min . . . . .	44
8.3.1	Analyse rétrosynthétique . . . . .	44
8.3.2	Synthèse . . . . .	44
<b>9</b>	<b>Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques</b>	<b>48</b>
9.1	Adaptation du premier principe . . . . .	49
9.2	Pour déterminer l'enthalpie de réaction . . . . .	50
9.2.1	Expérimentalement . . . . .	50
9.2.2	Calcul théorique . . . . .	50
9.3	Application – Température de flamme . . . . .	51
<b>10</b>	<b>Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel</b>	<b>54</b>
10.1	Étude cinétique de la décoloration de l'Érythrosine B, de l'ordre des réactifs au mécanisme . . . . .	55
10.2	Étude de grandeurs d'activation pour la détermination de mécanismes . . . . .	56
10.2.1	Enthalpie et entropie d'activation . . . . .	56
10.2.2	Volume d'activation, cas des substitutions de ligands dans les complexes . . . . .	56

<b>11 Solides métalliques</b>	<b>59</b>
11.1 Propriétés des solides mécaniques . . . . .	60
11.1.1 Description des propriétés . . . . .	60
11.1.2 Modèle du gaz d'électrons . . . . .	60
11.2 Alliages . . . . .	61
11.2.1 Cristallographie des alliages . . . . .	61
11.2.2 Modification des propriétés . . . . .	62
<b>12 Exploitation de forces intermoléculaires en chimie supramoléculaire</b>	<b>66</b>
12.1 Interactions intermoléculaires en chimie supramoléculaire . . . . .	67
12.1.1 La supermolécule . . . . .	68
12.1.2 Forces mises en jeu . . . . .	68
12.1.3 Aspects thermodynamiques . . . . .	68
12.2 Des propriétés aux applications . . . . .	69
12.2.1 Reconnaissance moléculaire . . . . .	69
12.2.2 Transport . . . . .	69
12.2.3 Catalyse . . . . .	70
<b>13 Chromatographies</b>	<b>75</b>
13.1 Classification . . . . .	76
13.2 Aspects quantitatifs de la chromatographie . . . . .	76
13.2.1 Les grandeurs chromatographiques . . . . .	76
13.2.2 Une approche thermodynamique . . . . .	77
13.2.3 Approche cinétique . . . . .	77
13.3 Exemple de la HPLC . . . . .	77
<b>14 Potentiel chimique</b>	<b>82</b>
14.1 Présentation du potentiel chimique . . . . .	83
14.1.1 Définition . . . . .	83
14.1.2 Utilisation du potentiel chimique . . . . .	83
14.1.3 Influence de T et P sur $\mu$ . . . . .	84
14.2 Expression et application du potentiel chimique . . . . .	84
14.2.1 Expression . . . . .	84
14.2.2 Un exemple : la cryoscopie . . . . .	84
<b>15 Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques</b>	<b>87</b>
15.1 Identification de groupements fonctionnels . . . . .	88
15.1.1 Groupement hydroxyle . . . . .	88
15.1.2 Multiplicité de la liaison C-C . . . . .	89
15.1.3 Groupement carbonyle . . . . .	89
15.2 Détermination du squelette carboné . . . . .	90
15.2.1 Utilisation d'hétéroéléments . . . . .	90
15.2.2 Couplages scalaires . . . . .	90
15.2.3 Protons aromatiques . . . . .	91
15.3 Détermination de la stéréochimie . . . . .	91
15.3.1 Configuration des alcènes . . . . .	91
15.3.2 Polarimétrie . . . . .	91

<b>16 Synthèse de macromolécules</b>	<b>95</b>
16.1 Polymérisation par étape . . . . .	96
16.1.1 Mécanisme . . . . .	96
16.1.2 Limites . . . . .	97
16.2 Polymérisation en chaîne . . . . .	97
16.2.1 Polymérisation radicalaire . . . . .	97
16.2.2 Limites . . . . .	97
16.2.3 Stéréochimie et mode de fixation . . . . .	97
<b>17 Construction de squelettes carbonés en chimie organique</b>	<b>102</b>
17.1 Construction de squelette carboné par couplage de synthons . . . . .	103
17.1.1 Réaction de WITTIG, un exemple de création de liaison C=C . . . . .	103
17.1.2 Couplages catalysé au Palladium . . . . .	104
17.2 Construction d'un squelette carboné par cycloaddition . . . . .	104
17.2.1 Réaction de DIELS-ALDER . . . . .	104
17.2.2 Métathèse des oléfines . . . . .	105
<b>18 Optimisation d'une synthèse industrielle</b>	<b>107</b>
18.1 Aspects thermodynamiques . . . . .	108
18.1.1 Influence de la pression . . . . .	108
18.1.2 Influence de la température . . . . .	109
18.1.3 Composition initiale . . . . .	109
18.2 Aspects cinétiques . . . . .	110
18.2.1 Influence de la température . . . . .	110
18.2.2 Choix du catalyseur . . . . .	110
<b>19 Corrosion</b>	<b>116</b>
19.1 Les phénomènes de corrosion . . . . .	117
19.1.1 Définitions . . . . .	117
19.1.2 Aspects thermodynamiques . . . . .	118
19.1.3 Aspects cinétiques . . . . .	118
19.2 Deux cas concrets . . . . .	119
19.2.1 Corrosion-érosion . . . . .	119
19.2.2 Corrosion par aération différentielle . . . . .	119
19.3 Protection contre la corrosion . . . . .	120
<b>20 Osmose</b>	<b>123</b>
20.1 Principe de l'osmose . . . . .	124
20.1.1 Mise en évidence . . . . .	124
20.1.2 Pression osmotique . . . . .	124
20.2 Applications . . . . .	125
20.2.1 Osmose inverse . . . . .	126
<b>21 Oxydes métalliques</b>	<b>130</b>
21.1 Structure des oxydes . . . . .	131
21.1.1 Le cristal réel . . . . .	131
21.1.2 Justification thermodynamique . . . . .	131
21.1.3 Composé non stœchiométrique . . . . .	132
21.2 Propriétés de conduction . . . . .	133
21.3 Application : les verres auto-nettoyants . . . . .	133

<b>22 Le bore en chimie organique</b>	<b>138</b>
22.1 L'atome de bore et ses particularités . . . . .	139
22.1.1 L'atome . . . . .	139
22.1.2 L'un de ses composés, le borane . . . . .	139
22.2 L'hydroboration de BROWN . . . . .	139
22.2.1 L'équation bilan . . . . .	139
22.2.2 Mécanisme . . . . .	139
22.2.3 Caractéristiques . . . . .	139
22.3 Réduction de composés carbonylés . . . . .	139
22.3.1 Équation bilan . . . . .	139
22.3.2 État de transition et complexe activé . . . . .	139
<b>23 Binaires</b>	<b>143</b>
23.1 Diagrammes binaires à solubilité nulle . . . . .	144
23.1.1 Forme du diagramme . . . . .	144
23.1.2 L'eutectique . . . . .	145
23.2 Autres diagrammes . . . . .	145
23.2.1 Miscibilité partielle . . . . .	145
23.2.2 Formes allotropiques . . . . .	145
23.2.3 Composés intermédiaires . . . . .	146
<b>24 Application du second principe de la thermodynamique à l'évolution d'un système chimique</b>	<b>148</b>
24.1 Sens d'évolution d'une réaction chimique . . . . .	149
24.1.1 L'affinité chimique . . . . .	149
24.1.2 Sens d'évolution . . . . .	150
24.2 Déplacement d'équilibre . . . . .	150
24.2.1 Règle de VAN'T HOFF . . . . .	151
24.2.2 Loi expérimentale de LE CHÂTELIER . . . . .	151
24.2.3 Ajout d'un constituant inactif . . . . .	151
24.2.4 Ajout d'un constituant actif . . . . .	152
<b>25 Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique</b>	<b>154</b>
25.1 Notion de contrôle thermodynamique et contrôle cinétique . . . . .	155
25.1.1 Position du problème . . . . .	155
25.1.2 Influence de différents paramètres . . . . .	155
25.2 Contrôle cinétique . . . . .	156
25.2.1 Contrôle stérique . . . . .	156
25.2.2 Contrôle frontalier . . . . .	156
25.2.3 Contrôle de charge . . . . .	156
<b>26 Dédoublage de racémique</b>	<b>159</b>
26.1 Dédoublage par réaction . . . . .	160
26.1.1 La précipitation . . . . .	160
26.1.2 Dédoublage par synthèse de diastéréoisomères . . . . .	160
26.2 Techniques analytiques . . . . .	161
<b>II Leçons préparées après les écrits</b>	<b>164</b>
<b>27 Interconversion de fonctions</b>	<b>166</b>
27.1 À la recherche d'une sélectivité . . . . .	167
27.1.1 Aspect de chimiosélectivité . . . . .	167

27.1.2	Problème de la stéréosélectivité . . . . .	167
27.2	Réactivité vers l'obtention d'une molécule cible . . . . .	168
<b>28</b>	<b>Cinétique électrochimique</b>	<b>169</b>
28.1	Cinétique limitée par le transfert de charge . . . . .	170
28.1.1	Modèle de BUTLER-VOLMER . . . . .	170
28.1.2	Allure des courbes courant-potentiel . . . . .	170
28.2	Cinétique limitée par le transport de matière . . . . .	170
28.2.1	Diffusion et courant associé . . . . .	170
28.2.2	Modèle convecto-diffusif de NERNST . . . . .	170
28.2.3	Allure des courbes courant-potentiel . . . . .	170
<b>29</b>	<b>Catalyseurs</b>	<b>172</b>
29.1	Première partie . . . . .	173
29.2	Deuxième partie . . . . .	174
29.2.1	Catalyse homogène . . . . .	174
29.2.2	Catalyse hétérogène . . . . .	174
29.3	Choix du catalyseur . . . . .	175
29.4	Fabrication du catalyseur . . . . .	175
<b>30</b>	<b>Stratégie de synthèse de complexes de métaux de transition</b>	<b>179</b>
<b>31</b>	<b>Titrages</b>	<b>180</b>
31.1	La réaction support . . . . .	181
31.2	Déterminer le point d'équivalence . . . . .	182
31.2.1	Suivi pH-métrique . . . . .	182
31.2.2	Les indicateurs de fin de réaction . . . . .	183
31.2.3	(en fonction du temps) Suivi conductimétrique . . . . .	183
31.3	Limites et incertitudes . . . . .	183
31.3.1	Limites des méthodes . . . . .	183
31.3.2	Quantifier les incertitudes . . . . .	183
<b>32</b>	<b>Diagrammes E-pH</b>	<b>187</b>
32.1	Diagramme E-pH . . . . .	188
32.1.1	Principes et conventions . . . . .	188
32.1.2	Construction . . . . .	188
32.2	Prévision de réaction . . . . .	189
32.2.1	Cas d'un élément seul . . . . .	189
32.2.2	Superposition de diagrammes . . . . .	190
32.3	Application à l'hydrométallurgie . . . . .	190
32.3.1	Première étape : lixiviation . . . . .	190
32.3.2	Purification . . . . .	190
32.3.3	Cémentation . . . . .	191
<b>33</b>	<b>Liaison covalente</b>	<b>194</b>
<b>34</b>	<b>Équilibre de complexation</b>	<b>196</b>
34.1	Description de la formation des complexes . . . . .	197
34.1.1	Equilibre de complexation (8'30") . . . . .	198
34.1.2	Notion de couple donneur-accepteur dans les complexes (13')	198
34.1.3	Formation de complexes successifs (28'45") . . . . .	200
34.2	Propriétés des complexes . . . . .	201
34.2.1	Modification des propriétés RedOx (34'40) . . . . .	201

34.2.2	Propriétés spectroscopiques (40'40") . . . . .	201
<b>35</b>	<b>Détermination de la structure d'un composé organique</b>	<b>204</b>
35.1	Spectrométrie de masse . . . . .	205
35.1.1	Présentation de la technique . . . . .	205
35.1.2	Détermination de la masse molaire . . . . .	205
35.1.3	Fragmentation . . . . .	205
35.2	Détermination d'une structure . . . . .	205
35.2.1	Avec seulement la spectrométrie de masse . . . . .	205
35.2.2	Combinée avec d'autres techniques . . . . .	205
<b>36</b>	<b>Sélectivité en synthèse organique</b>	<b>206</b>
36.1	Prédire la sélectivité . . . . .	207
36.1.1	Régiosélectivité : substitution électrophile aromatique . . . . .	207
36.1.2	Aldolisation et modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER . . . . .	207
36.2	Contrôler la sélectivité . . . . .	208
36.2.1	Utilisation d'une copule chirale . . . . .	208
36.2.2	Utilisation d'un catalyseur . . . . .	209
<b>37</b>	<b>Thermodynamique rédox en solution aqueuse</b>	<b>213</b>
37.1	Systèmes d'oxydoréduction à l'équilibre . . . . .	214
37.1.1	Potentiel électrochimique et condition d'équilibre . . . . .	214
37.1.2	Relation de NERNST . . . . .	214
37.1.3	Sens d'évolution des réactions d'oxydoréduction . . . . .	214
37.2	Application . . . . .	215
37.2.1	Les piles : exemple de la pile DANIELL . . . . .	215
37.2.2	Les électrodes de référence . . . . .	215
<b>38</b>	<b>Incertitudes</b>	<b>219</b>
38.1	D'une grandeur à un résultat . . . . .	220
38.1.1	Quelques définitions . . . . .	220
38.1.2	Incertitudes . . . . .	220
38.1.3	De l'incertitude estimée à l'incertitude élargie : confiance et fiabilité . . . . .	221
38.1.4	Méthode de détermination des incertitudes . . . . .	221
38.2	Détermination d'une concentration par un dosage par étalonnage . . . . .	221
38.2.1	Détermination de la mesure . . . . .	221
38.2.2	Incertitudes . . . . .	222
38.3	Détermination d'une concentration par un dosage par titrage . . . . .	222
38.3.1	Détermination de la mesure . . . . .	222
38.3.2	Incertitudes, de type B . . . . .	222
<b>39</b>	<b>Influence des conditions opératoires</b>	<b>224</b>
<b>40</b>	<b>Courbes courant potentiel, pile et électrolyseur</b>	<b>225</b>
40.1	Étude cinétique d'une pile . . . . .	226
40.1.1	Tracé des courbes $i = f(E)$ . . . . .	226
40.1.2	Apport de la courbe $i = f(E)$ . . . . .	227
40.2	Étude d'une électrolyse : le procédé chlore-soude . . . . .	227
40.2.1	Description du procédé . . . . .	227
40.2.2	Choix des électrodes . . . . .	227
40.2.3	Rendement faradique . . . . .	228

<b>41 Mécanistique</b>	<b>231</b>
41.1 Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire (6')	232
41.1.1 Description du mécanisme	232
41.1.2 Détermination de la loi de vitesse (10'50")	233
41.2 Apport de l'expérience pour l'étude de mécanisme (26'30")	233
41.2.1 Mécanisme postulé de la réaction de Heck	234
41.2.2 Etude par voltampérométrie cyclique (31'30")	234
<b>42 Alcynes</b>	<b>237</b>
42.1 Préparation des alcynes	238
42.1.1 Synthèse industrielle de l'acétylène	238
42.1.2 Un exemple de synthèse au laboratoire	239
42.2 Réactions de couplage faisant intervenir des alcynes	239
42.2.1 Alkylation d'un ion alcynyle	239
42.2.2 Couplage de SONOGASHIRA	239
42.3 Aménagement fonctionnel sur un alcène	240
42.3.1 Addition électrophile sur un alcyne	240
42.3.2 Réduction des alcynes	240
<b>43 Liaison métal–ligand</b>	<b>244</b>
<b>III Après annonce des 30 min / 30 min</b>	<b>245</b>
<b>44 Découpage en groupes du tableau périodique</b>	<b>247</b>
44.1 Les blocs s et p	248
44.1.1 Bloc s	248
44.1.2 Bloc p	248
44.2 Charge effective et bloc d et f	248
44.2.1 Charge effective	248
44.2.2 Bloc d	248
44.2.3 Bloc f	248
44.3 Métaux	248
<b>45 Détermination de la structure d'un composé</b>	<b>252</b>
45.1 Détermination de la structure cristalline	253
45.1.1 Obtention de rayons X	253
45.1.2 Loi de BRAGG	253
45.1.3 Détermination de la structure	254
45.2 Caractérisation du volume poreux	254
45.2.1 Isotherme BET	254
45.2.2 Utilisatino des isothermes	255
<b>46 Thermodynamique des gaz</b>	<b>259</b>
46.1 Équation d'état des gaz parfaits	260
46.1.1 Pression cinétique	260
46.1.2 Température cinétique	261
46.2 Distribution des vitesses au sein d'un gaz parfait	261
46.2.1 Distribution de MAXWELL-BOLTZMANN	261
46.2.2 Distribution de vitesse pour un gaz parfait	262

<b>47 La liaison chimique à l'état solide</b>	<b>265</b>
47.1 Le solide covalent . . . . .	266
47.2 Le solide métallique . . . . .	267
47.2.1 De la liaison covalent à la liaison métallique . . . . .	267
47.2.2 Propriétés du solide métallique . . . . .	267
47.3 Le solide ionique . . . . .	267
<b>48 Composés organométalliques en synthèse</b>	<b>272</b>
<b>49 Liaisons faibles</b>	<b>273</b>
49.1 Liaisons non spécifiques (5') . . . . .	274
49.1.1 Interactions de van der Waals (6'40") . . . . .	274
49.1.2 Position d'équilibre et liaison (22'30") . . . . .	275
49.2 Une liaison faible spécifique : la liaison hydrogène (25'06") . . . . .	276
<b>50 Réactions radicalaires</b>	<b>278</b>
50.1 Description des radicaux . . . . .	279
50.1.1 Réactivité . . . . .	279
50.1.2 Formation des radicaux . . . . .	279
50.2 Utilisation en synthèse . . . . .	280
50.2.1 Aménagement fonctionnel . . . . .	280
50.2.2 Aménagement structural . . . . .	280
<b>51 De la molécule au matériau</b>	<b>284</b>
51.1 Cohésion de l'état solide . . . . .	285
51.2 Analyse des matériaux . . . . .	285
51.3 Les matériaux . . . . .	286
51.3.1 Mise en forme . . . . .	286
51.3.2 Applications . . . . .	287
<b>52 Chimie verte</b>	<b>289</b>
52.1 Première approche de la chimie verte . . . . .	290
52.1.1 Les douzes principes de la chimie verte . . . . .	290
52.1.2 Quelques outils... . . . .	291
52.2 Étude de la synthèse de l'ibuprofène . . . . .	291
<b>53 Les métaux du bloc d en chimie bio-inorganique</b>	<b>296</b>
53.1 La place des métaux du bloc d dans l'organisme . . . . .	297
53.1.1 Des métaux essentiels pour la vie : . . . . .	297
53.1.2 Fonction des métaux du bloc d dans l'organisme. . . . .	298
53.2 Une métalloenzyme : l'hémoglobine . . . . .	298
53.2.1 Structure de l'hémoglobine . . . . .	298
53.2.2 Rôle du fer dans le transport du dioxygène . . . . .	299
<b>54 Activité catalytique des complexes de métaux de transition</b>	<b>303</b>
54.1 Les complexes de métaux de transition comme catalyseur . . . . .	304
54.1.1 Propriétés des complexes . . . . .	304
54.1.2 Interaction métal–ligand . . . . .	304
54.2 Construction d'un cycle catalytique . . . . .	304

<b>55 Le phosphore en chimie organique</b>	<b>306</b>
55.1 Réactions de couplage C=C	307
55.1.1 Réaction de HWE	307
55.1.2 Explication de la sélectivité	307
55.2 Interconversion de fonction	307
55.2.1 Réaction	308
55.2.2 Mécanisme de la réaction	308
55.3 Diastéréoisomérisation	308
55.3.1 Réaction	308
55.3.2 Mécanisme	308
<b>56 Précipitation sélective</b>	<b>311</b>
56.1 En jouant sur la température et le solvant	312
56.1.1 Influence des paramètres	312
56.1.2 Recristallisation	312
56.2 En jouant sur le contre-ion	313
56.3 En jouant sur le pH	313
56.3.1 Influence du pH	313
56.3.2 Extraction industrielle de l'aluminium	314
<b>57 Méthodes non stationnaires en électrochimie</b>	<b>318</b>
57.1 Chronoampérométrie	319
57.1.1 Présentation de la méthode	319
57.1.2 Application : détermination de coefficient de diffusion	320
57.2 Voltampérométrie cyclique	320
57.2.1 Présentation de la méthode	320
57.2.2 Étude mécanistique à l'aide d'un voltampérogramme	320
<b>58 Cycloadditions en chimie organique</b>	<b>322</b>
58.1 La cycloaddition	323
58.1.1 Généralités	323
58.1.2 Règles de WOODWARD-HOFFMANN	323
58.1.3 Des exemples	323
58.2 Réaction de DIELS-ALDER	323
58.2.1 Caractéristiques	323
58.2.2 Aspects cinétiques	323
58.2.3 Aspects électroniques	324
<b>59 Activation de fonction en chimie organique</b>	<b>325</b>
59.1 Activation de la nucléophilie	326
59.1.1 Principe de l'activation	326
59.1.2 Synthèse de WILLIAMSON	326
59.2 Activation de la nucléofugacité	327
59.2.1 Activation	327
59.2.2 Les esters sulfoniques	327
<b>60 Oxydoréduction dans la matière vivante</b>	<b>332</b>
60.1 Des acteurs intermédiaires indispensables aux réactions d'oxydoréduction (8'20")	333
60.1.1 Transport d'électrons dans le vivant	334
60.1.2 Transport d'énergie dans le vivant (13'10")	334
60.2 Autour du glucose (17'45")	334
60.2.1 Approvisionnement en glucose (19'20")	335
60.2.2 La photosynthèse (20'40")	335

60.2.3	Consommation du glucose (25'35") . . . . .	335
<b>61</b>	<b>Études d'espèces chargées en solution</b>	<b>339</b>
61.1	La théorie de DEBYE-HÜCKEL . . . . .	340
61.1.1	Présentation de la théorie . . . . .	340
61.1.2	Expression du coefficient d'activité . . . . .	341
61.2	Détermination d'un mécanisme réactionnel impliquant des ions . . . . .	341
61.2.1	Expression de la constante de vitesse . . . . .	341
61.2.2	Hydrolyse basique d'un complexe . . . . .	342
<b>62</b>	<b>Réactions photochimiques</b>	<b>346</b>
62.1	Réaction à la lumière . . . . .	347
62.1.1	Réaction de NORRISH . . . . .	347
62.1.2	Réaction d'électrocyclisation . . . . .	348
62.2	Le photochromisme . . . . .	348
62.3	La photocatalyse . . . . .	349
<b>63</b>	<b>Théorie de l'état de transition</b>	<b>353</b>
63.1	De la théorie des collisions à celle de l'état de transition . . . . .	354
63.1.1	La théorie des collisions . . . . .	354
63.1.2	La chute de la théorie des collisions . . . . .	355
63.1.3	La théorie de l'état de transition . . . . .	355
63.2	Application . . . . .	356
63.2.1	Présentation de l'effet cinétique isotopique . . . . .	356
63.2.2	Explication de l'effet . . . . .	356
<b>64</b>	<b>Utilisation du fond chiral</b>	<b>360</b>
64.1	L'utilisation du pool chiral pour la synthèse d'un seul énantiomère . . . . .	361
64.1.1	Utilisation comme réactif . . . . .	361
64.1.2	Auxiliaires chirales . . . . .	362
64.2	Utilisation du fond chiral pour séparer deux énantiomères . . . . .	363
64.2.1	Par colonne de chromatographie . . . . .	363
<b>65</b>	<b>Enzymes</b>	<b>366</b>
65.1	La structure des enzymes . . . . .	367
65.1.1	Structure de protéine . . . . .	367
65.1.2	Site actif et co-facteur . . . . .	368
65.2	Catalyse enzymatique . . . . .	369
65.2.1	Complexe enzyme-substrat . . . . .	369
65.2.2	Spécificité de l'action enzymatique . . . . .	369

Première partie

Leçons préparées pendant l'année



# Leçon 1

## Oxydation et réduction en chimie organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire

Oxydation et réduction en chimie organique – Pas d'élément imposé

Présentée par Joachim GALIANA (Manon LECONTE), corrigée par Cyrille MONNEREAU

Le 13/09/2020

### Ressources utilisées

- CHAQUIN et VOLATRON (chimie orbitale)
- CLAYDEN (mécanismes)
- DROUIN (*ICO* - équations-bilan)
- FOSSET (PCSI et PC)
- NICOLAOU (Vol. II) (synthèse totale)
- TIETZE (chimie expérimentale - équations-bilan)

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Oxydoréduction en solution aqueuse (nombres d'oxydation, demi-équations) [L1]
- Réactivité en chimie organique (électrophilie, nucléophilie) [L1]
- Groupements fonctionnels (structure, réactivité, alcools, dérivés carbonyles, alcènes, ...)
- Sélectivité en chimie orga (chimio, régio, stéréo) [L2]
- Chimie orbitale (orbitales frontières) [L2]
- Catalyse (régénération, cat. hétérogène) [L2]
- Notion d'état de transition [L2]

Oxydoréduction vue en L1 en solution aqueuse, chimie orga en L1 et L2. On fera le bilan de tout ça dans ce cours, en faisant appel à d'autres notions (chimie orbitale, catalyse, ...). Ce cours sera le 1er aperçu de l'utilisation de l'oxydoréduction en chimie orga.

En L3, on ira plus loin, avec des mécanismes plus compliqués mais plus de sélectivité.

Difficulté : Identification de ce qu'est une réaction d'oxydoréduction en chimie organique.

## Introduction

Vous avez vu l'oxydoréduction en solution aqueuse, les notions d'oxydant, de réducteur, de nombre d'oxydation (charge qu'aurait un atome dans une molécule si toutes les liaisons étaient rompues homolitiquement ou hétérolitiquement en fonction des électronégativités), de demi-équation.

On a aussi vu ensemble quelques groupements fonctionnels.

Ce cours est un bilan de toutes ces connaissances.

Il a également vocation à vous donner les clés pour identifier des étapes dans une synthèse totale. On étudie l'exemple de la synthèse de la Colombiasine A (NICOLAOU, Vol. II, p436). [Projeter]

### Objectifs :

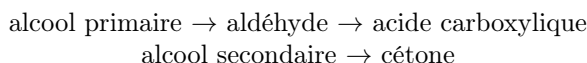
- identifier les réactions d'oxydoréduction dans une synthèse organique ;
- savoir comment convertir des groupements fonctionnels.

## 1.1 Oxydation et réduction d'alcools et de dérivés carbonylés (5'34")


Intérêt de ces fonctions en synthèse : substitution, ajout de chaîne carbonée...

### 1.1.1 Oxydation des alcools (6'10")


On part d'un alcool primaire ou secondaire :



**Réactif de JONES :** L'oxydant est un dérivé chromé.


 ox\_jones.png

Les demi-équations sont les suivantes :

 ox\_jones\_demi-equa.png

Les demi-équations permettent bien de visualiser un transfert d'électron : on a bien une réaction d'oxydation. Problème : on utilise de l'eau, donc on continue l'oxydation vers un acide carboxylique si l'alcool est primaire.

**Réactif de SARETT (11'42")** Il n'y a pas d'eau dans le milieu. On a le même type de demi-équations que pour le l'oxydation de Jones.

 ox\_sarett.png

Le réactif de Sarett est aussi appelé chlorochromate de pyridinium (PCC). Problème : les dérivés chromés sont très dangereux.

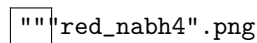
Alternative :  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 1.1.2 Réduction des dérivés carbonylés (13'32")

On a vu le sens alcool  $\rightarrow$  cétone. On peut également faire la réaction inverse, qui peut avoir un grand intérêt en synthèse pour continuer la fonctionnalisation d'une chaîne carbonée.

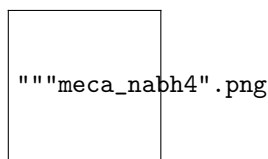
Schéma de principe :  $\text{C=O} \rightarrow \text{H-C-O-H}$ .

On utilise des donneurs d'hydrure, par exemple le tétrahydruoborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) et le tétrahydroaluminat de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ).

 "red\_nabh4".png

On utilise un solvant protique car le mécanisme fait intervenir le solvant.

*Mécanisme :*

 "meca\_nabh4".png

Le mécanisme est concerté, (état de transition cyclique, chaise, à dessiner si possible) à 6 centres.

**Comparaison  $\text{NaBH}_4$  //  $\text{LiAlH}_4$  :**  $\text{NaBH}_4$  est chimiosélectif des cétones et des aldéhydes.  $\text{LiAlH}_4$  réduit également des acides carboxyliques, des esters et des amides.

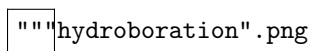
*Illustration : diagramme énergétique  $\rightarrow$  orbitales frontières (BV) des composés à réduire (CHAQUIN).*

Le caractère donneur en alpha de la liaison  $\text{C=O}$  augmente donc l'énergie des BV augmente.  $\text{NaBH}_4$  ne peut pas tout réduire car les BV des acides carboxyliques, esters et amides sont trop hautes en énergie.  $\text{LiAlH}_4$  peut les réduire car  $\text{Li}^+$  effectue une assistance électrophile qui abaisse les BV des composés à réduire.

## 1.2 Oxydation et réduction des alcènes (23'25")

D'autres insaturations peuvent être oxydées ou réduites en chimie organique.

### 1.2.1 Hydroboration des alcènes

 "hydroboration".png

On observe une régiosélectivité, expliquée par le mécanisme.

*Mécanisme*

1. dimérisation  $\text{B}_2\text{H}_6$  et  $\text{BH}_3$
2. syn-addition de  $\text{B}_2\text{H}_6$  sur l'alcène, avec B du côté le moins encombré de la liaison  $\text{C=C}$
3. réaction acidobasique entre la soude et l'eau oxygénée
4. addition de l'ion hydroperoxyde sur l'alkylborane  $\rightarrow$  perborate instable  $\rightarrow$  réarrangement de l'alkyle avec le perborate  $\rightarrow$  borate
5. hydrolyse  $\rightarrow$  alcool

On reproduit le schéma 2 fois pour former B(OH)<sub>3</sub>.

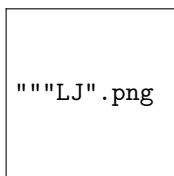
Si possible, écrire le mécanisme

Transition : on peut oxyder d'autres manières les alcènes →, avec notamment la formation de diols vicinaux.

### 1.2.2 Oxydation de Lémieux-Johnson (32'21")

On rompt une double liaison C=C pour former deux aldéhydes, en passant par un intermédiaire diol.

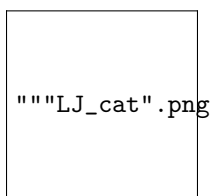
ex : alcène → diol → 2 aldéhydes



1. rendement = 62%, OsO<sub>4</sub> (cat), cooxydant (par exemple : tBuOOH) dans tBuOH, H<sub>2</sub>O
2. coupure oxydante, rendement = 77%, NaIO<sub>4</sub>

Pourquoi OsO<sub>4</sub> en quantités catalytiques ? car il est cher et toxique. On peut le régénérer à l'aide d'un cooxydant.

*Cycle catalytique pour montrer la régénération de OsO<sub>4</sub>*



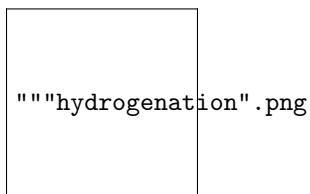
On peut continuer à fonctionnaliser les chaînes carbonées de cette manière. Mais parfois on veut les rendre moins réactives.

### 1.2.3 Réduction des alcènes (37'00")

"C=C" → "C-C"

Il faut apporter des hydrogènes dans le milieu, sous forme gazeuse, via H<sub>2</sub>. Mais, faire buller H<sub>2</sub> ne suffit pas. Il faut un catalyseur. On s'intéresse aux catalyseurs hétérogènes (contrairement à ceux qu'on a vu précédemment qui étaient homogènes).

ex : (ρ = 70%)



Généralement, il y a très peu de réactions parasites, et une grande sélectivité pour le composé syn.

Mécanisme :

Si possible, écrire le mécanisme

1. adsorption de  $H_2$  à la surface du catalyseur
2. approche de l'alcène
3. synaddition : réduction de l'alcène en alcane

## Conclusion (41'16")

On vient de voir un grand nombre de réactions d'oxydoréduction en chimie organique.

Si on revient à la synthèse totale, on peut reconnaître une grande partie des étapes.

*Commenter la synthèse.*

Préciser que la protection de l'alcool a été vue dans un cours précédent. Dire que PCC = autre nom pour Sarett.

Ouverture : application dans des réactions plus simples en TD. (43'00")

## Questions/Réponses

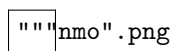
Questions	Réponses
<i>Réduction des dérivés carbonylés.</i>	
Pourquoi utilise-t-on 4 équivalents de cétone ?	Idéalement, $NaBH_4$ a 4 hydrures à donner donc il pourrait réduire 4 cétones. En pratique, les hydrures ne sont pas aussi facilement cédés.
Combien d'équivalent on met en pratique ?	Plus d'1 d'équivalent (généralement 5 à 10) car $NaBH_4$ se décompose en présence de EtOH, surtout si on chauffe.
Est-ce le cas de $LiAlH_4$ ?	On peut se rapprocher des conditions stoechiométriques car $LiAlH_4$ est un excellent donneur d'hydrure.
Est-ce que les conditions opératoires sont semblables ?	Non, il ne faut pas utiliser de solvant protique car $LiAlH_4$ réagit avec les protons acides.
Quel solvant ?	$Et_2O$ ou THF, sans chauffer.
<i>Nombre d'oxydation.</i>	
Que peut-on signaler de particulier en chimie organique ?	On s'intéresse aux carbones. On classe par exemple comme suit : alcane < alcool < aldéhyde/cétone < dérivés d'acide. On privilégie les demi-équations car il existe des cas particuliers où la définition de degré d'oxydation ne marche pas.
Pour le propane, quel est le degré d'oxydation ? Est-il plutôt oxydé ou réduit ?	Il est réduit, au degré d'oxydation -II.

Quelles sont les valeurs limites du degré d'oxydation ?	-IV (méthane) et +IV (CO <sub>2</sub> , carbonate diéthylique)
<i>Oxydation de Jones.</i>	
Dans l'exemple que tu as donné, le composé possède à la fois un alcool et un alcène. Y a-t-il un risque d'oxyder l'alcène ?	Oui c'est possible, même si c'est rare.
Y a-t-il des réactifs sélectifs de l'oxydation des alcools en carbonyles ?	Oxydation de Swern (DMSO, chlorure d'oxalyle), Dess Martin.
Quel réactif est sélectif de l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes ?	MnO <sub>2</sub> .
<i>Hydroboration des alcènes.</i>	
Est-ce que l'hydroboration des alcènes est vraiment dans le sujet ?	On regarde les degrés d'oxydation des carbones de la double liaison, avant et après réaction. On passe d'un couple (0,-1) à (-1,0). C'est compliqué... Il s'agit d'une hydratation. Mais la première étape est une réduction et la seconde une oxydation.
Quelle est la régiosélectivité de la réaction ?	L'intermédiaire est un carbocation. Le plus stable est le plus substitué.
Comment s'appelle cette sélectivité ?	Sélectivité de Markovnikov.
<i>Oxydation de Lémieux-Johnson</i>	
tBuOOH est un cooxydant. Quel est l'autre cooxydant possible ? Donner sa structure.	NMO.
Qu'en est-il de la réactivité sur les alcynes ?	C'est sélectif des alcènes uniquement.
Comment oxyder des alcynes ?	KMnO <sub>4</sub> ou K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .
Quel est le catalyseur ? OsO <sub>4</sub> ou tBuOOH ?	C'est OsO <sub>4</sub> .
Est-ce qu'il y a un troisième type d'oxydation des alcènes ?	Oui, l'oxydation par des peracides, de sélectivité anti.
Est-ce qu'il existe un type d'époxydation qui permet une énantiosélectivité ?	L'époxydation de Sharpless, qui utilise des sels de titane avec du tartrate (agent chélatant).
<i>Réduction des alcènes.</i>	
Peut-on aussi réduire les alcynes ?	Oui.
Qu'est-ce que le palladium de Lindlar ?	Palladium empoisonné au plomb, sur un support BaSO <sub>4</sub> ou CaCO <sub>3</sub>
<i>Contenu pédagogique.</i>	

Pourquoi avoir mis cette leçon en L2?	C'est difficile de commencer la chimie organique par l'oxydoréduction, car il faut connaître beaucoup de groupements fonctionnels. De plus, il faut déjà avoir compris l'oxydoréduction en solution. Il faut digérer tout cela.
Est-ce placé à ce niveau à la fac?	En prépa, on commence à l'aborder en fin de PCSI. Mais, à la fac, on voit plutôt cela en L3.
A quoi sert l'oxydoréduction en chimie organique? Pour quels types de transformations?	Conversion de fonction, aménagement fonctionnel pour une synthèse.
Est-ce que ça peut servir en protection/déprotection de fonctions?	Oui. Par exemple, pour déprotéger des -OBn, on réduit par H <sub>2</sub> /Pd.

---

Structure de NMO (N-oxyde,N-méthylmorpholine) :



## Debrief

Bonne leçon, d'autant plus que c'est la 1ère de l'année. L'intro était bien amenée, très réfléchie. Quelques flottements sur la fin, mais ça peut s'ajuster.

Attention! Ne pas se faire piéger sur les bases (nombres d'oxydation).

On ne demande de faire une leçon exhaustive. Mais si on ne présente pas tout, il faut connaître d'autres réactions qui ne sont pas présentes dans la leçon.

"J'attire votre attention sur... J'y reviendrai plus tard" excellente remarque/transition.

Leçon fluide, mais un peu catalogue, bien que ce soit inhérent au titre de la leçon.

Autre proposition de plan :

I- Intro : qu'est-ce que c'est? Utilité des réactions RedOx (convertir, aménager, protéger, déprotéger, ...). Parler de chimiosélectivité.

II- oxydoréduction alcools; III - oxydoréduction d'alcènes

**ou** II - oxydation; III - réduction.

Joa a passé un peu trop de temps sur les mécanismes. On aurait pu aborder un peu plus de concepts.

La partie orbitalaire était très bien. De manière générale, la leçon était un bon équilibre entre équations redox, mécanismes et notions non organiques (chimie orbitalaire, catalyse, ...). Ne pas hésiter à accentuer les points illustratifs ou particulier qui permettent de sortir du catalogue.

Vérifier la composition du réactif de Sarett. Y a-t-il vraiment deux équivalents de pyridine?

On aurait pu utiliser le March (*Advanced Organic Chemistry*)

Manque : comment augmenter la sélectivité d'un oxydant/d'un réducteur? ...

## Leçon 2

# Groupements protecteurs

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Groupements protecteurs en chimie organique – pas d'élément imposé  
Présentée par Théodore OLLA (Luc PONTOGLIO), corrigée par ??  
Le XX/09/2019

### Ressources utilisées

- VOLHARDT
- CLAYDEN
- KOSCIENSKI
- GREEN

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Notion de spécificité (chimio/régio/stéréo) [L1]
- Réactivités en chimie organique (alcools, carbonyles, acides carboxyliques, organomagnésien)...

**Difficultés** Les difficultés sont :

### Introduction

#### Objectifs

Comprendre les conditions et les enjeux des réactions de protection/déprotection en chimie organique.

## 2.1 Réaction de protection et de déprotection

### 2.1.1 Principe général

Avec exemple de l'introduction : addition d'un organomagnésien sur ester ou cétone...

### 2.1.2 Groupe protecteur

Définition

### 2.1.3 Cahier des charges

Spécificité, réversibilité, quantitatif, facilité des conditions opératoires et purifications, pas de centre stéréogènes...

## 2.2 Application en chimie organique

Notion d'orthogonalité, mécanisme d'acétalisation...

## 2.3 Les limites de la stratégie

Deux étapes supplémentaires ! temps et coûts importants ; rendement affaiblis...

## Conclusion

## Questions

Questions

Réponses

---

## Debrief

## Leçon 3

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

Leçon de chimie

LC1 – Autour de la classification périodique  
Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome – Affinité  
électronique

Présentée par Solène LEGRAND (Arthur LASBLEIZ), corrigée par Martin VÉROT  
Le XX/09/2019

## Ressources utilisées

- BURROWS
- The Elements

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- Notions d'atomistique (nombres quantiques) [L1]
- Configuration électronique [L1]
- Notions d'électrochimie [secondaire]

## Introduction

### Objectifs

Comprendre la construction de la classification périodique des éléments.  
Apprendre à l'utiliser pour prévoir des propriétés simples.

## 3.1 Historique des éléments et de la classification

### 3.1.1 Découverte des éléments

Définition par LAVOISIER... théoriser et classer les éléments.

### 3.1.2 La classification

Histoire, cases vides de MENDELEIEV, prédictions d'éléments non découverts... Arriver à la définition IUPAC : substance chimique pure composée d'atomes possédant un même nombre de protons.

### 3.1.3 La configuration électronique

Projection

Règle de KLECHKOVSKY, HUND, PAULI.

Projection

Découpage de la classification en groupes.

## 3.2 Évolution de certaines propriétés de l'atome

### 3.2.1 Propriétés théoriques

Charge effective (calculée par SLATER); électronégativité, définition et notion de liaison polarisée (connue).

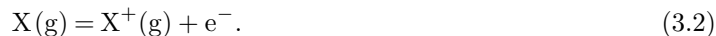
### 3.2.2 Propriétés mesurables

Affinité électronique : énergie libérée lors de la réaction :



Elle augmente sur une ligne.

Énergie d'ionisation, analogue



Elle augmente sur une ligne.

Rayon atomique :

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0. \quad (3.3)$$

## Conclusion

## Questions

Questions

Réponses

---

Comment est mesurer la masse molaire ou le volume d'un atome ?

Définition de la liaison covalente ? Situer le concept par rapport à l'électronégativité.

Propriété chimique qui se retrouve par périodicité ?

Évolution de l'électronégativité dans la CPE

Définition du rayon atomique ? Autre formulation ? Pédagogiquement, laquelle utiliser ?

L'électronégativité est non-mesurable ?

Gaz nobles, exception dans l'évolution ?

---

Triades, ça marche tout le temps ?

DAVY a travaillé sur quel groupe ? Alcalins.

Quelles propriétés chimiques font qu'ils sont souvent utilisés ? Leur caractère réducteur.

Comment sont-ils formés, isolés ? Par électrolyse ? potentiel très faible pour le lithium par exemple,  $-3\text{ V}$ .

Quelle relation relie le volume atomique et la masse molaire ? Densité.

Comment mesurer et remonter au volume atomique ?

De quoi dépend la masse atomique avec la vision connue d'un atome ? Dépend de la structure et masse, mais structure différente... (??)

Pourquoi on a donc toujours la même périodicité pour les alcalins ?

Quel serait l'ordre naturel d'introduction des trois règles ?

Règle de K, elle est empirique ou théorique, d'où vient-elle ?

Comment expliquer les exceptions aux élèves ?

Quelle est l'origine de la table de SLATER ? Quelle démarche a été faite pour paramétrer ce tableau ? Optimisation variationnelle de la charge dans le hamiltonien de l'atome.

Idée de quand est apparu de concept d'électronégativité et les étapes qui y ont mené ? (très vieux, remonte à 1750)

Quelle échelle d'électronégativité reflète le plus les propriétés quantique ? Formule ? Quelles autres échelles ?

Pourquoi plusieurs  $E_I$  mais une seule  $E_A$  ?

Électronégativité, théorique ou empirique ?

## Debrief

- La moitié de la leçon est hors-sujet, attention ! Toute la première partie doit passer en introduction, pour pouvoir partir du modèle quantique de l'atome et expliquer les propriétés et les subtilités sur celles-ci.
- Commencer par parler de l'énergie d'ionisation, plus simple à introduire.
- Électronégativité : il faut introduire celle de MULLIKEN, qui dépend des propriétés électroniques ; on peut alors l'amener après ionisation et affinité...
- Attention à la définition qu'on donne de l'affinité électronique, elle est parfois écrite dans l'autre sens (?)
- Abuser des ressources numériques sur cette leçon : [ptable](#) pour des représentations 2D de la CPE, [elementschimiques.fr](#) pour des représentations 3D de certaines propriétés... aussi, [webelements.com](#), [agregationchimie.free...](#)

# Leçon 4

## L'eau solvant

Leçon de chimie

LC2 – Liaisons intra et intermoléculaires

L'eau solvant – Enthalpie de dissolution

Présentée par Max ROOSE (Estelle MEYER), corrigée par M. MOSSER

Le XX/09/2019

### Ressources utilisées

- LOUPY
- FOSSET
- TI Chimie dans l'eau, TI enthalpie de dissolution
- BUP Juin 2010

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Solvants, liaisons intermoléculaires, polarité et proticité
- Enthalpie
- Extraction liquide-liquide

### Introduction

#### Objectifs

Connaître les caractéristiques physico-chimique de l'eau ; calculer et déterminer une enthalpie de dissolution.

Rôles de l'eau en chimie organique.

## **4.1 L'eau, un solvant aux propriétés remarquables**

### **4.1.1 Caractéristiques physico-chimique**

VSEPR, liaisons H

### **4.1.2 Propriétés de dissolution de l'eau**

### **4.1.3 Enthalpie de dissolution**

Définitio, calcul (loi de HESS)

## **4.2 L'eau en synthèse organique**

### **4.2.1 L'eau comme réactif**

Hors sujet

### **4.2.2 L'eau comme solvant**

Réaction de SUZUKI dans l'eau (existe aussi une WITTIG)

### **4.2.3 L'eau comme agent de traitement**

**Conclusion**

**Debrief**

# Leçon 5

## Accumulateurs

Leçon de chimie

LC8 – Transferts d'électrons en chimie  
Accumulateurs – Batterie Li-ion  
Présentée par Fénril MONTORIER, corrigée par M. VÉROT  
Le XX/09/2019

### Ressources utilisées

- MAYÉ
- FOSSET
- MIOMANDRE
- LINDEN
- VERCHÉ
- TI D330

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Notions d'oxydoréduction de base
- Notion d'électricité (énergie et puissance)
- Loi de FARADAY
- Courbes i-E
- Piles électrochimiques

### Introduction

Différence entre pile et accumulateur ; aspects historiques.

Projection

Historique

## Projection

Accumulateur au plomb.

## Objectifs

Comprendre le fonctionnement d'un accumulateur.  
Calculer des grandeurs caractéristiques associées.

## 5.1 Description d'un accumulateur

### 5.1.1 Schéma de fonctionnement

pour l'accumulateur au plomb; demi équations, équation de fonctionnement, calcul du potentiel standard...

### 5.1.2 Caractéristiques

$e^\ominus$ , loi de FARADAY, énergie massique...

### 5.1.3 Aspects cinétiques

Courbse i-E en décharge.

## 5.2 Amélioration et choix de l'accumulateur

Choix des couples rédox, des systèmes ?

## 5.3 Betterie lithium-ion

## Conclusion

## Questions

Questions	Réponses
Loi de KOLRHAUCSH	
Isolation le $F_2$ ? dangerosité ?	1886, explosif
Spécificité de constitution de Li-ion par rapport à Pb ?	
Quel type d'électrolyte est utilisable ?	
Quel type est utilisé pour Li-ion ?	
Est-ce qu'il n'y a que les E standard qui joue ? sur les choix ?	

Importante exigence de base pour un Rechargeable (attention mur du solvant).  
accumulateur ?

Quel type d'anions dans l'électrolyte?  $\text{PF}_6^-$ , inorganique.

## Debrief

## Leçon 6

# Détermination de grandeurs physiques par spectroscopie

Leçon de chimie

LC6 – Méthodes d'analyse en chimie

Détermination de grandeurs physiques par spectroscopie – EI Rendement quantique de luminescence

Présentée par Bénédicte GREBILLE (Lucille BRIDOU), corrigée par Cyrille MONNEREAU  
Le 22/10/2019

### Ressources utilisées

- GRUBER, MARTINAND-LURIN, 40 expériences illustrées
- GIRARD
- PORTEU DE BUCHÈRE
- PRIARD ?

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Bases de l'UV-Vis, loi de BEER-LAMBERT [L1]
- Théorie du champ cristallin, série spectrochimique [L3]
- États électroniques [L3]

**Difficultés** Les difficultés sont :

**Objectifs** Les objectifs sont :

### Introduction

Définition de spectroscopie : étude d'un système physico-chimique par l'intermédiaire de son interaction avec les ondes électromagnétiques.

## 6.1 UV-visible, une spectroscopie d'absorption

Rappeler la loi de BEER-LAMBER, les unités...

### 6.1.1 Détermination de la stœchiométrie d'un complexe

Méthode de JOB, exemple, hypothèses

### 6.1.2 Information sur l'échelle microscopique

Coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$

Deux méthodes de mesure : *single point* ou régression linéaire. Faire le lien entre  $\epsilon$  et les transitions.

Étude du maximum d'absorption

## 6.2 Propriétés d'émission

### 6.2.1 Fluorescence et phosphorescence

### 6.2.2 Rendement quantique de luminescence $\phi$

Conclusion

Questions

Questions

Réponses

---

Questions

Réponses

Debrief

# Leçon 7

## Des acides aminés aux peptides

Leçon de chimie

LC12 – Chimie dans la matière vivante

Des acides aminés aux peptides – EI Structure tertiaire des protéines  
Présentée par Estelles MEYER (et Max ROOSE), corrigé par Martin TIANO

### Ressources utilisées

- GUILLOTON, manuel de Biochimie
- BERG, Biochimie
- WEIL, Biochimie générale
- VOLHARDT, Traité de chimie organique
- RABASSO, Chimie organique
- BODANSKY

### Introduction pédagogique

- Acides aminés [L3]
- Chimie des carbonyles et des amines [L2]
- Groupements protecteur [L2]
- Notion de stratégie de synthèse [L2]
- Formes mésomères [L1]
- Interactions de faibles énergie [L1]
- Constituants de la cellule [Secondaire]

### Objectifs

- Comprendre comment réorganiser la structure de la protéine
- Comprendre les enjeux de la synthèse peptidique

## Introduction

**Difficultés** Protéine, 20% du corps humain, essentiels à la vie.

Constituées d'acides aminés : rappel sur les acides aminés.

Un carbone  $\alpha$  portant une chaîne carbonnée latérale, une amine et un carbone carboxylique. La plupart du temps, représenté sous sa forme zwitterionique. Il en existe un nombre très grand, mais on se contente de parler des acides aminés essentiels à la production des protéines [Projeter une classification des acides aminés essentiels, par polarité et/ou charge].

Retour à la protéine : en chauffant, leurs propriétés diffèrent et certaines disparaissent. Pourtant l'énergie due à l'agitation thermique n'est pas suffisante pour rompre des liaisons, on touche donc seulement à la structure et l'organisation de la protéine.

## 7.1 Description structurale de la protéine

La protéine est constituée d'acide aminée. Qu'est ce que ça signifie ?

On commence à parler d'abord de /textitpeptide (à partir de deux acides aminés). Définition peptide : dérivé d'acide aminé obtenu par formation d'une liaison peptidique. [Projeter frise acides aminés/peptides/polypeptide et protéines, éventuellement projeter les définitions]

On appelle liaison peptidique : liaison amide obtenue à partir de deux acides aminés.

On appelle polypeptide un peptide composé de 10 ou plus acides aminés.

Une protéine est un polypeptide ayant un poids moléculaire supérieur à 10 000 Dalton

### 7.1.1 Structure primaire

On parle d'une séquence d'acide aminés. Exemple : aniline–aniline

Lorsqu'on écrit une séquence d'acide aminés, on respecte les conventions suivantes : à gauche l'azote terminal, à droite le carbone (carboxylique) terminal. Au centre, on retrouve la liaison peptidique [Dessiner].

Le corps humain peut synthétiser ces séquences, en lisant d'autres types de séquences (grâce au ribosomes), l'ARN. On peut parler de codons et notamment de codons *stop*.

### 7.1.2 Structure secondaire

On s'intéresse principalement aux liaisons hydrogènes qui peuvent se produire dans la chaîne carbonnée. Revenons d'abord aux propriétés de la liaison peptidique. On considère une géométrie dans l'espace, contrairement à la géométrie plane de la structure primaire.

À chaque ajout d'un acide aminés, on doit garder un caractère plan de la double liaison (formes mésomères) de la liaison peptidique.

La molécule peut alors s'orienter aux niveaux des carbones  $\alpha$ , et on peut déterminer les angles et positions dans lesquels la liaison peptidique va s'orienter.

Projection

Diagramme de RAMACHANDRAN, hélice  $\alpha$  et feuillet  $\beta$ .

#### | Biblio – WEIL pour les structures secondaires

Importance des liaisons hydrogènes pour ces deux structures. Molécule hélicoïdale avec un pas de 3,7 acides aminés, les étages étant reliés par les liaisons hydrogènes. En revanche, pour les feuillets  $\beta$  on va avoir un repliement de la molécule, de façon à avoir des liaisons hydrogènes entre les différents feuillets.

Remarque, on peut aussi trouver des structures en pelote statistique, qui n'ont pas d'organisation géométrique particulièrement stabilisante.

### 7.1.3 Structure tertiaire et quaternaire

Existence de pont disulfure notamment avec la cystéine, par exemple (grâce à une fonction thiol). Autres interactions avec des interactions électrostatiques pour les chaînes terminales, et interactions de VAN DER WAALS menant à des interactions hydrophobes.

On parle de structure tertiaire quand on a un repliement de la molécule, de la protéine alors que l'a structure quaternaire est un assemblage de plusieurs chaînes différentes.

Par exemple, on peut parler d'applications avec les enzymes et notamment les systèmes clé-serrure, où underline

**Transition** – On a pu voir comment le corps humain pouvait synthétiser des protéines et quelles étaient les structures possibles pour ces molécules, voyons maintenant la synthèse peptidique d'un point de vue organique.

## 7.2 Stratégie de synthèse et synthèse peptidique.

Pourquoi s'y intéresser alors que le corps humain le fait très bien ? Biomimétisme.

### 7.2.1 Les enjeux de la synthèse peptidique

Vu en cours de chimie organique qu'on pouvait former la liaison amide, mais pourquoi la liaison peptidique est si difficile à mettre en place ?

Prenons l'exemple de la formation du peptide Gly-Ala :



Mais aussi de nombreuses autres réactions...

Comment éviter cela : utilisation de groupements protecteurs.

### 7.2.2 Protection orthogonale

Protection de la fonction amine par le Boc. Schéma de synthèse (Boc<sub>2</sub>O, DIPEA, MeCN, rendement 75%) et mécanisme de protection.

### 7.2.3 Synthèse de MERRIFIELD, en phase solide

Prix Nobel en 1984 (publication en 1963).

Projection

MERRIFIELD, résine de MERRIFIELD et schéma de la synthèse.

## Conclusion

Fin : 41 min

## Questions

Questions	Réponses
Structure secondaire liées aux LH, mais structures tertiaire, normal qu'on ne voit arriver que maintenant les disulfures et les interactions ioniques ?	Réponses
Redire les liaisons de la structure tertiaire ?	Disulfure, hydrogènes, ionique, hydrophobe.
C'est le mêmes les LH secondaires et les LH tertiaire ?	Oui... Interactions au sein de l'hélice puis entre hélices ?
Plus caractériser les LH sec. et ter. ?	LH sur la chaîne principale pour le secondaire, alors que chaîne latérale pour la structure tertiaire.
Liaisons ioniques entre quels types d'acide aminés ? Liaisons fortes ?	En comparant à des liaisons covalentes, non.
Ça change quelque chose au niveau des propriétés que ce soit $\alpha$ ou $\beta$ ?	Au niveau du repliement, oui ?
Si on regarde précisément au niveau de la structure, on peut identifier ce qui est à l'intérieur ou à l'extérieur de l'hélice ?	Plutôt hydrophobe à l'extérieur mais qui s'organisent en trimères d'hélices pour avoir un intérieur hydrophobe.
Peptides naturels mais qui sont pas des protéines	Peptides cycliques, venins des araignés, neuropeptides (moins de 100 acides aminés), pryon (forme sauvage et forme pathogène).
Dans les difficultés : comprendre pourquoi on synthétisait à partir de la fin de la molécule.	Synthèse en phase solide
Est-ce que les structures sont indépendantes du milieu dans lequel on se trouve ?	Dépendance du pH, notamment (c'est ce qu'on voulait faire dire, formes zwitterionique).
Pourquoi essayer de synthétiser ces protéines ?	
Comment on déprotège le Boc	Acide trifluoroacétique
En terme de chimie, acides aminés $\beta$ ou $\gamma$ ?	
Qu'est-ce qu'une protéine chaperonne	Molécule dans les organismes vivants qui donnent le modèle de structure tertiaire.
C'est quoi le Dalton comme unité de mesure ?	Unité de biologistes.
D'autres résines que celle de MERRIFIELD	Oui
Définition d'une résine	

Pourquoi choisir une liaison ester ?

Logiciel de repliement de molécules *Fo-  
liet* ?

## Debrief

Très longue leçon (à faire).

Attention dans les mots utilisés : fonction et groupes à ne pas confondre. Différence entre acides aminés essentiels et naturels ?

Écrire au tableau, les définitions, c'est montrer au jury qu'on sait gérer son tableau. Donc ne pas prendre 1/8 du tableau pour écrire 5 définitions : prendre de la place, plus de place.

Attention au débit de paroles. Fluidité à revoir, ne pas laisser de blancs alors que d'autres moments, tous les mots clés passent en 30 secondes.

Présentation de schémas intéressants. On peut aussi envisager de faire des schémas pendant qu'on écrit les définitions, pour les illustrer.

Nécessité du mécanisme réactionnel à présenter ?

Aspect chiral dont il faudrait parler aussi, en particulier pour les hélices  $\alpha$ .

Difficultés pour les étudiants, comprendre les orientations des hélices et des feuillettes *etc.*

C'est bien d'avoir dit que la leçon des acides aminés vient d'être faite et qu'on reviendra à peine dessus à travers un rapide rappel.

# Leçon 8

## Synthèse totale

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaires  
Synthèse totale – EI Macrocycles  
Présentée par Dylan FOUDAUDEAU, corrigé par Nicolas DE RICKE  
Le 25/10/2019

### Ressources utilisées

- NICOLAOU, tome I
- COREY
- CLAYDEN
- LUBIN
- LEHN
- NICOLAOU, CCS Chimie 2019, 1, 3-37
- MACROLIDE, Wikipédia

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Chimie organique (Substitution, élimination, protection, addition, nucléophile, redox, oléfination, métathèse)
- Mécanismes réactionnels
- Stéréochimie statique
- Rétrosynthèse (démarche et définition) [L2]
- Macrocycle (définition)

Nécessite énormément de connaissances acquises dans différents domaines de la chimie (spectro, orga, expérimental, stéréochimie, mais aussi chimie physique). Il faudra au moins deux ans de recul sur ces pré-requis, pour la leçon placée au niveau L3, en fin de L3.

Nécessite aussi des connaissances en mécanismes et en stéréochimie, avec l'occasion de découvrir ici de nouvelles réactions et de traiter des mécanismes plus complexes.

En amont de ce cours, la démarche de la rétrosynthèse aura été vue, sans pour autant que les élèves aient pratiqué suffisamment pour penser une synthèse.

D'abord présenté les enjeux et stratégie en synthèse totale puis on se penchera sur un cas particulier.

L'élément imposé, macrocycle, donne l'idée de réaliser une synthèse d'un macrocycle, mais cela semblait trop élevé en niveau. On étudiera alors des synthèses faisant intervenir des macrocycles.

En TD, on présentera différentes synthèses totales en insistant sur les analyses rétrosynthétiques.

## Introduction

5 min

Synthèse de composés complexes, en plusieurs étapes. On va distinguer deux catégories de synthèses complexes :

- hémisynthèse ;
- synthèse totale.

Il n'y a pas de définition unique pour la synthèse totale, mais étymologiquement, on parle d'un *processus par lequel on assemble* pour la partie *synthèse*. Pour la synthèse totale, il s'agira donc de la synthèse de molécules complexes à partir de blocs moléculaires simples, commerciaux et accessibles. La différence avec l'hémisynthèse est que celle-ci part de précurseurs naturels déjà complexes.

La synthèse totale a une très longue histoire : 1828, synthèse de l'urée, qui a lancé des démarches de synthèse importante, jusqu'en 1944, avec la synthèse de la quinine par WOODWARD. Celui-ci parlait à l'époque d'atteindre les limites de la synthèse organique, alors que ses progrès continuaient d'augmenter.

Projection

Premières cibles historiques, molécules de plus en plus complexes.

On dégage ici trois objectifs principaux :

**Objectifs** Comprendre les enjeux de la synthèse totale ; savoir mener une analyse rétrosynthétique ; comprendre une stratégie de synthèse totale.

## 8.1 Les enjeux de la synthèse totale (12 min)

### 8.1.1 Molécule cible

Qu'est-ce qui motive le choix de ces molécules cibles ? Quand on pense synthèse totale, on pense d'abord à des produits naturels, mais ce n'est pas toujours le cas.

[Dessiner un schéma, cf feuille de note]

Dans la plupart des cas, le premier intérêt est biologique, avec la synthèse de produits naturels ou analogues.

Projection

Exemple sur les macrolides, intérêts et date de première synthèse totale 1980

Intérêt structurel

Projection

Diazomide A, structure originelle et révisée.

Intérêt théorique, prouver qu'on peut créer certaines structures exotiques.

Projection

Cubane.

Intérêt pratique, synthèse de composés designés sur mesure (parfumeries...).

### 8.1.2 Méthodologie 19 min

Plusieurs aspects de méthodologie : développement de nouvelles réactions, de nouvelles stratégies, et une méthodologie d'industrialisation.

Projection

Érythromolide A par COREY et NICOLAOU

## 8.2 Conception d'une synthèse totale, 21 min

### 8.2.1 Rétrosynthèse

On ne va pas revenir sur les définitions ou le vocabulaire, et se concentrer ici sur un aspect pratique : qu'est-ce qu'une bonne rétrosynthèse ?

La règle d'or de la rétrosynthèse : basée sur des réactions *connues et fiables* répondant à une réalité chimique. Important ici, connues et fiables.

Projection

Liste de réactions connues en fin L3, début M1

Se constituer une boîte à outils de réactions, qui ici sont des réactions de bases, connues et qui permettent déjà de réaliser des synthèses très complexes.

Sur une molécule, une des premières choses à faire est d'identifier les symétries, mais aussi des structures connues simples (sucres, terpènes, acides aminés...)

### 8.2.2 Stratégies de synthèse 25 min

Catégoriser les synthèses et rétrosynthèses qu'on met en place :

- basée sur la création stratégique de liaison  $\equiv$  étapes clés de la synthèse (DIELS-ALDER, mété-thèses...);
- basée sur le produit de départ (identification de parties connues dans la molécule cible);
- basée sur la gestions et protection de groupements fonctionnels;
- basée sur la stéréochimie de la molécule (recours à des réactions asymétriques).

On peut aussi classer les synthèses en trois grands types :

- la synthèse linéaire,  $A \rightarrow B \rightarrow C \dots \rightarrow P$ ;
- la synthèse convergente;
- la synthès divergente.

Projection

Exemple l'érythronolide A de plus tôt, plusieurs fonctionnalisation différentes, plutôt le cas en chimie médicinale

Comparer les rendements entre synthèses linéaire et convergente. La synthèse convergent permet aussi une meilleure flexibilité, adapter qu'une branche de la synthèse et pas toute la synthèse.

## 8.3 Synthèse de l'achaetolide 32 min

### 8.3.1 Analyse rétrosynthétique

[Dessinée au tableau] On reconnaît la famille des macrolides (antibiotiques), objectifs de tester son activité biologique. Deux déconnexions évidentes : une macrolactonisation et une métathèse. On part sur une stratégie de synthèse convergente dans ce cas là. Mais dans quel ordre réaliser les choses? [Dessiner les coupures et les deux rétrons]

### 8.3.2 Synthèse

#### Projection

Schéma de synthèse du premier rétron

Symétrie  $C_2$  de la molécule, très important pour la première monoprotection. SWERN, HWE, DIBAL-H, puis époxydation de SHARPLESS pour obtenir un diastéréoisomère de l'époxyde; iodation depuis l'alcool; ouverture de l'époxyde; puis étape très stratégique : déprotection sélective du OTBDPS en milieu fluorure, plus sensible que le TBS. Oxydation douce pour éviter la déprotection du TBS, et on obtient le premier rétron, protégé ici.

#### Projection

Schéma de synthèse du second rétron, zoom sur la macrocyclisation.

Ici, intéressons-nous à la formation du macrocycle, c'est à dire les trois dernières étapes. Estérification de MITSUNOBU.

Quelques remarques : produits de départ utilisés peu cher, accessible, rendement total  $\eta = 10\%$ , honorable en synthèse totale.

## Conclusion, 41 min

Retour sur les intérêts de la synthèse totale et sur les différentes stratégies, retour sur les schémas

#### Projection

Schémas molécule cible et stratégies/methodologies

Nombreux intérêts 42 min.

## Questions

Questions	Réponses
Questions (élèves)	Réponses
Définition d'un macrocycle	Communément admis : plus de 12 atomes
Considérer le cubane comme un macrocycle ?	Cycles pontés, donc peut-être pas...

Dans quelle branche la synthèse totale est la plus présente ?	Chimie médicinale, pour l'intérêt biologique. Plus de 30% des médicaments sont produits par synthèse totale
Commenter les problèmes de la synthèse totale d'un point de vue industriels ?	Repenser la plupart des étapes, pour <i>scale up</i> , réfléchir en procédés... Très peu de synthèse totale industrialisée.
Un exemple où on sait que l'industrialisation est compliquée ? Si on pense aux conditions plus ou moins drastique ?	
Au contraire un exemple de produits dont la synthèse totale a été industrialisée ? Est-ce le cas pour le <i>taxol</i> par exemple ?	<i>A priori</i> , il s'agit d'une hémisynthèse.
L'estérification de MITSUNOBU, elle se passe comment ? Mécanisme, rapidement ?	(Remarque, il manque un alcool dans les slides)
C'est commun d'avoir des atomes d'azotes électrophiles ?	Non, peut-être des déplacements d'équilibre qui le permettent ?
Quelle est la force motrice ici ?	
À quoi sert l'achaetolide ?	Mesurer l'activité biologique du composé, analogue à d'autres composés utiles comme antibiotiques.
Questions (correcteur)	Réponses
Un certain recule à prendre pour les élèves quant à Wikipédia ?	Rester méfiant, même si c'est de plus en plus contrôlé et fiable, notamment en se référant aux articles et ressources citées. D'une manière générale, préférer les pages anglaises et si possibles les articles initiaux.
Un exemple de macrocycles qu'on pourrait proposer un synthèse en TP avec des élèves ?	Synthèse de la muscone, utilisé en parfumerie.
Quelle fonction réalise la liaison ?	Lactone ? Macrolactonisation.
<i>Quid</i> de la tension de cycles sur les macrocycles ?	
Un classement des cycles tendus et peu tendus ?	Cycle à 3 ou 4 très tendus, puis cycle 5, 6 et 7 stables, instabilités vers 8 puis beaucoup plus de ddl pour les macrocycles.
Un des enjeux majeurs en synthèse totale c'est la sélectivité, pourquoi ne pas en parler dans les pré-requis ? C'est un choix que vous garderiez ?	Ça ne rentre pas dans le cadre de la réactivité, c'est effectivement plus spécifique que ça.
Pas de définition précise, mais la synthèse de produits non naturels c'est donc de la synthèse totale ou non ?	

Quinine : où on la trouve, application ?	Industriellement, utilisé dans le schwepps, aussi comme médicaments... Naturellement, c'est extrait d'une plante. Il s'agit d'une molécule fluorescente (fluorescente bleue). Utilisé comme étalon pour la fluorescence, pour la détermination de rendement quantique.
Vitamine B12, où est-ce qu'on la trouve et pourquoi c'est important ?	vitamines sont des co-enzymes pour l'organisme.
Il y a un intérêt de resynthétiser une molécule pourtant très accessible naturellement ?	Intérêt académique...
Au niveau éthique, par exemple ?	Par exemple <i>taxol</i> initialement extrait directement du bois d'if, mais posait des problèmes de déforestation, ce qui a motivé la synthèse totale de cette molécule ou d'analogues.
Pas vraiment parlé de méthodes d'analyses pour déterminer si on avait bien la molécule cible à la fin. Quel panel de techniques on peut utiliser, notamment pour la stéréochimie ?	HPLC puis HPLC chirale pour avoir une idée de la stéréosélectivité ; pour la structure, voir la RMN.
La RMN, ça marche pour les structures, mais pour les groupes fonctionnels ?	Spectro IR
Et la spectrométrie de masse, ça peut être utile ?	Oui, voir des fragmentations inattendues et vérifier qu'on a au moins le bon isomères.
Diffraction rayons X ?	Utilisé sur le produit final, pour confirmer la structure.
Alcools secondaires sur les dernières structures : une transformation pour vérifier la configuration ?	Acide de MOSCHER
Stéréochimie statique, opposée à ?	Stéréochimie dynamique, réactions asymétriques par induction de chiralité... plutôt niveau M1 que L3.
Utilisation d'un panel de réactions asymétriques : prendre du recul sur stratégies de réactions asymétriques sur réactifs simples ou l'inverse, réactifs chiraux et réactions simples ?	Voir si des réactions sont robustes, sur des réactifs modèles, puis voir l'application aux synthèses totales. Parfois les inductions chirales vont marcher sur les modèles mais pas les molécules complexes cibles.
Point commun entre sucres, terpène et acides aminés ?	Molécules naturelles chirales
Règle d'or ? Pas à contre-sens de la découverte de nouvelles réactions ?	Remarques surtout pour les élèves, qui doivent s'appuyer sur leurs connaissances.
Pas parlé d'aménagement fonctionnels, structurels... choix de votre part ?	

Si je dis que je suis un élève passionné par la synthèse totale, si je veux prendre le moins de risques possibles, où placer les réactions complexes/risquées et les étapes clés ?

Ça dépend de la stratégie, étapes clés en général en fin de synthèse mais étapes risquées à placer le plus tôt possible.

Époxydation de SHARPLESS ?

## Debrief

Très agréable à écouter, solide scientifiquement, leçon de haut niveau. Parfois beaucoup d'importance portée aux concepts mais la chimie est un peu éclipsée, loin de l'expérience. Beaucoup de choses traitées, manque un peu l'aspect chimique, analyses et conditions expérimentales. Attention aux doubles. Attention à bien rajouter la sélectivité dans les pré-requis.

Reproche : l'élément imposé peut-être ? Designer est un anglicisme, attention.

## Leçon 9

# Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques

Leçon de chimie

LC4 – Principes thermodynamiques appliqués à la chimie  
Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques – EI  
Énergie de liaison  
Présentée par Luc PONTOGLIO (Théodore OLLA), corrigée par Vincent KRAKOVIACK  
Le 05/11/2019

### Ressources utilisées

- FOSSET, Tout en un, PC-PC\* ;
- GRÉCIAS, Tec-et-Doc ;
- BRÉNON-AUDAT, Thermodynamique.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Thermodynamique : système, transformations (adiabatique, isobare, *etc.*, premier principe) [L1] ;
- Calorimétrie [L1] ;
- Réaction chimique, tableau d'avancement [Secondaire] ;
- Dérivée partielle [L1] ;
- État standard, état standard de référence [L2].

D'abord de la physique, pour préciser, surtout ce qui a été vu en première année de licence en thermodynamique. En chimie, on travaillera avec les notions de bases sur les réactions chimiques, le tableau d'avancement... On aura déjà abordé aussi dans un cours introductif les états standards et états standards de référence. Enfin, les dérivées partielles étant abondamment utilisées, on supposera que c'est acquis.

Leçon de L2 car il s'agit d'un grand bloc de la chimie.

## Objectifs

Savoir ce qu'est une grandeur de réactionnels.  
Savoir utiliser le premier principe pour déterminer les grandeurs caractéristiques.

**Difficultés** Les difficultés sont : Rassurer les élèves en conciliant la thermodynamique physique et la chimie, puisque certain-es peuvent aimer l'un sans l'autre. On apportera aussi une attention particulière au signe et au sens des réactions.

## Introduction

3 min

Thermodynamique en première année, en physique! Mais pourquoi l'utiliser en chimie, qu'est-ce que c'est la thermochimie par rapport à la thermodynamique physique?

Il faut concilier deux concepts, qui sont la thermodynamique physique et la réaction chimique.

### 9.1 Adaptation du premier principe

5 min

On part d'un système fermé, suivant une évolution isobare. Une fonction d'état intéressante pour l'étude est  $H$ , où  $H$  est l'enthalpie, une fonction d'état qui dépend de la pression, de la température et des quantités de matière du système,  $H = f(P, T, n_i, \dots, \eta_f)$ .

Ça peut-être très pénible de raisonner avec toutes les quantités de matières... Mais en considérant la conservation de la quantité de matière, on passe à une fonction de l'avancement,  $H = f(P, T, \xi)$ . (écrire la conservation de la qdm)

On peut écrire plus facilement la différentielle de  $H$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi \quad (9.1)$$

avec les hypothèses d'une évolution isobare et isotherme.

On peut alors écrire

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi \quad (9.2)$$

et définir une grandeur de réaction :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} \quad (9.3)$$

Remarque, on peut parler de variables de GIBBS et DE DONDER.

Ici,  $\Delta_r H(T, P, \xi)$ , on peut faire deux hypothèses :

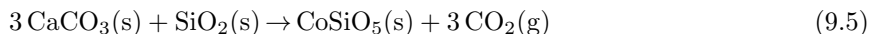
- mélange idéal, les réactifs sont pris à leur état standard, pas de dépendance en  $P$  et  $\xi$  ;
- approximation d'ELLIGHAM, pas de dépendance en  $T$  sur des intervalles restreints de  $T$ .

On a alors

$$\Delta H = Q = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i) \quad (9.4)$$

Discuter du sens d'évolution.

Discuter de l'exemple du ciment de PARTHED :



On a  $\Delta_r H = 419 \text{ kJ mol}^{-1}$ , application numérique pour une tonne de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ .

## 9.2 Pour déterminer l'enthalpie de réaction

### 9.2.1 Expérimentalement

16 min

Projection

Présenter le montage expérimental.

$$\Delta H = Q = 0 = \Delta_r H^\ominus \xi_f + \Delta H_{\text{échauffement}} \quad (9.6)$$

avec

$$\Delta H_{\text{échauffement}} = (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{calo}}) \Delta T \quad (9.7)$$

On peut alors extraire  $\Delta_r H^\ominus = -56 \text{ kJ mol}^{-1}$

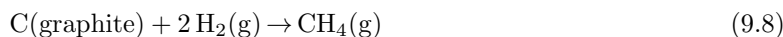
Méthode peu pratique (utilisation d'un calorimètre), peu précise, peu reproductible...

### 9.2.2 Calcul théorique

Exemple de la combustion du méthane : obtenir l'enthalpie de réaction théoriquement ?

On va passer par des enthalpies dites de formation.

**Réaction de formation** formation d'une mole d'un composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence. On note  $\Delta_f H^\ominus$  l'enthalpie de formation de l'espèce étudiée.



Projection

Cycle de combustion et de formation des espèces

Loi de HESS : si une réaction s'écrit comme une combinaison linéaire d'autres réactions, l'enthalpie de réaction est la même combinaison linéaire des enthalpies de réaction considérées.

Application à la combustion, on trouve  $\Delta_r H^\ominus = -803 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Parfois, on a besoin de déterminer ces grandeurs de formation (usuellement tabulées), et pour cela on peut utiliser les énergies de liaison.

### Énergie de liaison



à laquelle on associe  $D_{\text{HCl}} = \Delta_{\text{dissociation}} H^\ominus$ .

Projection

Données sur les constantes de dissociation

On considère alors la réaction de formation du  $\text{HCl}(\text{g})$  à partir de  $\text{H}_2(\text{g})$  et  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . On décompose, de façon analogue à la combustion, mais en dissociant cette fois-ci chaque liaison. On applique de même la loi de HESS (faire le calcul pour  $\text{HCl}(\text{g})$ , trouver  $\Delta_f H^\ominus_{\text{HCl}(\text{g})} = -92.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

À quoi ça peut servir de déterminer et d'avoir ces grandeurs de réactions ? Notamment à calculer une température de flamme.

## 9.3 Application – Température de flamme

31 min

La température de flamme est la température maximale de tous les constituants en fin de réaction.

C'est utile pour savoir en laboratoire ou en industrie, dans quelles conditions on peut faire la réaction souhaitée.

Si l'on revient sur la combustion du méthane, à 298 K au départ, quel est la température finale? On remarque que dans les hypothèses adiabatiques et isobares dont on a parlé, on a sur la réaction une variation nulle de l'enthalpie. On décompose alors, cette fois-ci, en une réaction chimique isotherme, puis après réaction en un échauffement. Remarque : (en rouge) ne pas oublier le diazote de l'air! Car on considère la température finale pour *tous* les constituants du système, y compris les spectateurs. De même, on attire l'attention sur les coefficients stœchiométrique, comme depuis le début de la leçon.

On peut alors décomposer aussi les enthalpies... les calculs amènent à (les faire) : expression littérale de la température de flamme et résultat  $T_{flamme}$

## Conclusion

41 min

Bilan de la leçon. Parler du second principe et de son application.

## Questions

### Questions

### Réponses

Attention, cycle thermo erroné... puis préciser les états

Et sur le calcul de nombre de moles

Retour de même sur le cycle thermodynamique projeté : quel est l'état standard de l'eau ?

C'est le cycle qui est faux ou l'état de l'eau ?

Jusqu'à quel point on peut dire que H est une fonction de P, T et des quantités de matière ?

Est-ce qu'on a une description complète du système comme ça, ou est-ce qu'il manque quelque chose? Si on applique le premier et second principes, est-ce qu'on arrive à cette même différentielle de H ?

Quelles sont les variables naturelles pour H ?

H dépend beaucoup plus de l'entropie que de la température...

Ça peut aussi varier avec l'entropie ?

S, P, n

C'est donc l'enthalpie libre qu'il faut considérer... mais ici on se limite au premier principe donc difficile de considérer G.

Est-ce qu'on a besoin de l'hypothèse des mélanges idéaux pour considérer que les constituants sont dans leur état standard de référence ? Non

On est jamais à l'état standard en fait dans un mélange. On a fait quoi donc ici ? Qu'est-ce qui se passe du point de vue de l'état standard quand on est en mélange ?

Si on prend les réactifs dans leur état standard, par hypothèse, est-ce qu'on peut assimiler toutes les grandeurs à des grandeurs standards ? Je dirais que non...

Faisons le calcul : on a un mélange idéal pour lequel on veut calcul l'enthalpie et l'entropie standard. Comment on obtiendrait  $S^\ominus$  et  $H^\ominus$  ? Comment on obtiendrait l'enthalpie/entropie d'un mélange ? Je ne vois pas

On part de  $G = \sum_i \mu_i n_i$ . Comment on obtient H et S à partir de ça ?  $G = H - TS$ . S comme la dérivée par rapport à la température, puis utilisation de GIBBS-HELMOLTZ.

Maintenant rajoutons du standard : où vont apparaître les états standards là dedans ? Dans les potentiels,  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(x_i)$ .

Que peut-on dire sur l'enthalpie alors ? En dérivant, on peut assimiler l'enthalpie à l'enthalpie standard. Pour l'entropie ?

En fait, on peut prendre les grandeurs comme grandeurs standards mais on ne peut pas dire qu'on a les réactifs dans leur état standard.

Discuter des valeurs d'énergies trouvées ? Comparer à d'autres énergies (centrale nucléaire...)

Cas du HCl(g) pour les énergies de liaison, mais si on parle à nouveau de la combustion du méthane, comment calculer l'énergie de liaison ?

Différence entre l'énergie de liaison et l'énergie de dissociation de liaison ? Énergie de liaison et enthalpie de dissociation = enthalpie liée à la dissociation d'une molécule.

Si on écrit un bilan alors ?

Quelles seraient les réactions qui permettraient de calculer la ou les énergies de dissociations ?

Énergie de liaison est une moyenne fictive sur toutes les énergies de dissociations successives.

Questions élèves

Envisageable d'utiliser  $\text{HCl(g)}$  en classe de lycée ?      Autres exemples (Cuivre et zinc).

À la fin de cette expérience, enthalpie de réaction ou enthalpie standard de réaction ?      Enthalpie standard de réaction.

Comment expliquer à un étudiant en difficulté pourquoi on prend le graphite, plutôt que le diamant pour le carbone,  $\text{O}_2$  plutôt que l'ozone pour l'oxygène... ?      État le plus stable, on pourrait aussi justifier en utilisant les potentiels chimiques

On peut définir deux types de températures de flamme (isochore et isobare).

## Debrief

Leçon pas mal, mais perfectible. Personnellement un peu de mal avec les leçons qui sont des simulations de cours avec interactions avec les élèves.

Pas de trop grosses erreurs, seulement des petites. Essayer de présenter un peu plus vite pour inclure les remarques qui ont débordé.

Commentaire de Luc : leçon assez limitée... on reste sur le premier principe, à ce niveau là l'affinité chimique est bien plus intéressante, avec l'inclusion du second principe.

Penser à écrire et rappeler le premier principe, plus clairement, prendre du temps. Sur la partie 1, partie assez longue, peut-être la séparer en un A et un B.

Grandeurs atteintes : tout ce qui est rattaché aux cycles thermodynamiques. (pour tout type de réaction).

## Leçon 10

# Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

Leçon de chimie

LC5 – Aspects cinétique de la réactivité en chimie  
Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel – EI Échange de ligands  
Présentée par Max ROOSE (Estelle MEYER), corrigée par Guillaume GEORGE  
Le 06/11/2019

### Ressources utilisées

- GRUBER
- LALANDE
- DURUPHTY
- HUKEY
- CLAYDEN
- SCACCHI
- CHIMIE3

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Formalisme de flèches, substitution nucléophile (conditions, mécanismes) [L1/L2]
- Grandeurs thermochimiques (Enthalpie, entropie, enthalpie libre) [L1/L2]
- Théorie de l'état de transition, loi d'ARRHÉNIUS, loi d'EYRING [L3]
- Cinétique formelle (ordre, méthodes) [L1]
- Complexes (métal, ligands, géométrie) [L2]
- Atomes, isotopes, spectroscopies [L1]

Choisi pour un niveau L3, donc avec de nombreux pré-requis. Grande notion, théorie de la loi de transition avec les différentes lois... ce qui amène la leçon à un niveau L3, en milieu ou fin d'année pour réinvestir toutes les notions de l'année.

**Difficultés** Les difficultés sont :

- Savoir distinguer le complexe activé et l'état de transition ;

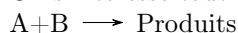
- reconnaître les mécanismes associatifs ou dissociatifs ;
- savoir gérer les unités et en particuliers leurs conversions.

## Introduction

3 min

Si on vous demande de donner un mécanisme, vous pourriez identifier le type de réactivité par rapport à un type de réactions que vous connaissez et qu'on vous a appris. Mais quelqu'un-e a dû un jour déterminer ce mécanisme type : comment, en se basant sur les principes de la chimie organique, pouvons-nous arriver à un mécanisme probable ? Et comment, à partir des résultats expérimentaux, pouvons-nous arriver au mécanisme réel ?

On s'intéresse tout d'abord à un acte élémentaire :



dont la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[A][B] \quad (10.1)$$

### Objectifs

Savoir développer et proposer un mécanisme à partir de résultats expérimentaux et expliquer des mécanismes en étudiant les différents facteurs d'une loi de vitesse.

ce qui nous amène à la première partie, qui sera plus expérimentale

## 10.1 Étude cinétique de la décoloration de l'Érythrosine B, de l'ordre des réactifs au mécanisme

6.5 min Ajout de l'eau de Javel sur l'érythrosine, suivi par spectroscopie UV-vis

### Projection

Solutions d'érythrosine, solutions analytiques des ordres 0, 1 et 2.

**Expérience** – Mise en présence des réactifs (eau de Javel + érythrosine) et prise de point cinétique (blanc déjà effectué) à 530 nm

Pendant que le suivi cinétique est enregistré, on s'intéresse à la théorie derrière cette expérience : la loi de vitesse de cette réaction est de la forme :

$$v = k[\text{érythrosine}]^\alpha [\text{ClO}^-]^\beta \quad (10.2)$$

$$v = k_{\text{app}}[\text{érythrosine}]^\alpha \quad (10.3)$$

avec la concentration en ion hypochlorite largement supérieure à celle en érythrosine. On fait alors une hypothèse sur l'ordre partiel par rapport à l'érythrosine (0, 1 ou 2), qui sera vérifiée ou non par les courbes que l'on va tracer maintenant. On trace alors les différentes hypothèses  $g(a)$  en fonction du temps. On trouve une évolution linéaire pour l'ordre 1. Puis, pour déterminer  $\beta$ , on répète l'expérience avec différentes concentrations en ion hypochlorite, pour tracer  $k_{\text{app}}$  en fonction de celle-ci. (20 min) L'ordre global est de 2, il s'agit donc d'un acte élémentaire bimoléculaire, avec une constante de vitesse que l'on a déterminé.

Nous pouvons maintenant nous focaliser plus sur la constante de vitesse, étant donné que parfois, l'étude des ordres n'est pas aussi facile à mener.

## 10.2 Étude de grandeurs d'activation pour la détermination de mécanismes

### 10.2.1 Enthalpie et entropie d'activation

Théorie de l'état de transition, développée au début des années 30, par EYRING.

Projection

Loi d'EYRING avec explicitation des différents termes.

On s'intéresse en particulier à  $\Delta H$  et  $\Delta S$  les enthalpie et entropie d'activation.  
Par analogie à la thermodynamique, on va définir pour une fonction d'état

(10.4)

Projection

Exemple 1, substitution du brome par l'éthanolate de sodium. Mécanisme  $S_N2$ , avec profil réactionnel à redessiner éventuellement

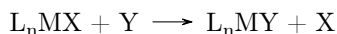
Exemple 2, hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane. Mécanisme  $S_N1$ , avec profil réactionnel à dessiner également.

| **Remarque** – Profils réactionnels ? Enthalpie libre ? Avancement en abscisse ?

L'entropie d'activation est intéressante pour l'étude des mécanismes. Un autre paramètre est le volume d'activation.

### 10.2.2 Volume d'activation, cas des substitutions de ligands dans les complexes

31 min



On peut imaginer deux types de mécanismes :

— associatif :



— dissociatif :



Projection

Mécanismes mixtes, associatifs d'échange, dissociatifs d'échange...

Projection

Substitution du bromure par l'iode ou la thiourée sur le complexe de platine plan carré  
Grandeurs d'activation, volume d'activation

Le volume du CA est inférieur au volume des réactifs (volume d'activation négatif), le mécanisme serait donc associatif (d'échange ou non) (les réactifs se rapprochent d'abord pour atteindre l'état de transition).

#### Projection

Échange de l'eau dans les complexes hexaaqua ou amminoqua octaédriques.  
Volumes d'activation positif pour  $\text{Co}^{3+}$  donc un mécanisme dissociatif (d'échange ou non)

| **Biblio** – HUKEY pour toutes les données sur les mécanismes asso/dissociatifs

## Conclusion

Étudier les mécanismes de deux manières : tout d'abord les ordres partiels puis accéder à des informations sur la constante de vitesse  $k$ . Il existe d'autres méthodes pour obtenir des informations sur les mécanismes : par exemple utiliser des isotopes savoir quels sont les emplacements initiaux et finaux des atomes clés dans certaines réactions, à suivre par exemple par spectroscopie RMN.

40 min

## Questions

Questions	Réponses
Questions	Réponses
Revenir sur l'expérience : essayer de comprendre pourquoi ça n'a pas fonctionné	Peut-être été trop lent lors de l'ajout de l'érythroisine dans l'eau de Javel (ici la concentration la plus concentrée)
Revenir sur les graphes d'enthalpie libre en ordonnée et avancement	Grosse confusion.
Quels différences entre théories d'ARRHÉNIUS et de l'état de transition d'EYRING	L'une est semi-empirique, microscopique, avec l'énergie d'activation ; l'autre est un modèle, macroscopique, avec des informations sur les enthalpies libres standard.
Dans les difficultés, vous parlez d'état de transition et de complexe activé : où est-ce que ça apparaît dans votre leçon ?	Abus de langage à ne pas faire
Qui a fait ces études mécanistiques sur les substitutions et éliminations ?	?? et INGOLD, en particulier l'influence des solvants sur les vitesses de réaction.
Sur quoi repose l'écriture sur la loi de vitesse en A et B que vous aviez écrite ?	Acte élémentaire
Comment on fait le lien entre la réalité moléculaire de la $\text{S}_{\text{N}}2$ et cette forme macroscopique de la réaction ?	Coefficientst stœchiométrique ?

Le lien entre les ordres partiels et le mécanisme, c'est quoi? Le lien que vous faites?

Toutes les réactions avec deux ordres partiels 1 et 1 sont des substitutions?

Non, par exemple aussi élimination

Comment savoir alors, par exemple pour l'érythrosine?

Une loi de vitesse, c'est toujours sous la forme d'un polynome comme ça?

Si la réaction admet un ordre global, oui.

Justifier le choix de ne pas parler de  $\kappa$  dans la loi d'EYRING?

Exemples utilisés pour les substitutions : justifier que l'une soit d'ordre 1 alors que l'autre est d'ordre 2?

Revenir à la chimie organique.

Les deux mécanismes, associatifs et dissociatifs, sont toujours possibles? Qu'est-ce qui peut faire que ce soit si souvent associatif?

Sur le tableau de HUKEEY, selon le groupement entrant, pour la même réaction, on a deux constantes de réaction (??)

Comment on peut obtenir le volume d'activation?

Revenir à la loi d'EYRING, prendre le  $\ln$ , dériver...

Utilité du deutérium : effet cinétique isotopique, rapport de constante de réaction de l'ordre de 7 si c'est H/D qui est en jeu (??).

## Debrief

Première partie, bas niveau pour une L3. Ou alors, puisqu'ici la manip est obligatoire, passer moins de temps (ici 18 min) dessus. Voir correction pour d'autres manip éventuelles.

Bonne leçon, à part la partie une un peu bancale. Tenue du tableau correct, même si très peu de choses écrites. Ne pas effacer ce qu'on vient d'écrire. Sur la langue, des approximations de langage, des manquements, des répétitions... Les exemples étaient bien, mais étranges d'en avoir et de continuer à parler de la loi de vitesse littérale, ou complexe lors de l'échange de ligands.

Sur les difficultés ressenties, inadaptées pour cette leçon. Différence état de transition et complexe activé, ça ne change pas vraiment ici et il faut avoir une argumentation derrière... Pour les conversions, c'est super bateau, à éviter. D'autres difficultés peuvent être trouvées, moins bateaux et plus en lien avec la leçon et ce qui y est dit.

Enchaînement logiques ordres partiels vers les mécanismes... il manque des choses. Ça marche dans l'autre sens. La loi de vitesse est globale, sur l'équation bilan. D'ailleurs, ce n'est pas une substitution, c'est une addition, pour l'érythrosine.

Lien physico-chimique, entre collisions et forme de la loi de VAN'T HOFF (?).

# Leçon 11

## Solides métalliques

Leçon de chimie

LC3 – Phases condensées

Solides métalliques – Les alliages

Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par Lilian GUILLEMENEY

Le 12/11/2019

### Ressources utilisées

- Chimie<sup>3</sup> ;
- HOUSECRAFT ;
- BOTTIN MALLET, cours de chimie 2<sup>me</sup> année ;
- SMORT AND MOORE, Introduction à la chimie du solide ;
- MARUCCO, Chimie des solides.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- 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]

Première approche des métaux. Avec des modèles, travailler sur les propriétés des métaux. Comme on travaillera avec le modèle de SOMMERFIELD, de nombreux pré-requis sont nécessaires. Élément imposé étant les alliages, ils seront traités du point de vue cristallographique d'où les notions de cristallographie demandées en pré-requis.

**Difficultés** Les difficultés sont : Vision dans l'espace, visualisation 3D à l'aide d'un logiciel de modélisation de cristallographie (réutilisables en TD).

En TP, retrouver les propriétés des métaux.

**Objectifs** Les objectifs sont :

## Introduction

2.5 min Retour sur le tableau périodique : 80% des éléments de la CPE.

### Projection

Classification Périodique des Éléments

On s'attachera à décrire les métaux par leurs propriétés.

Parmi les solides métalliques que vous connaissez, il y a aussi les alliages qui sont constitués de plusieurs éléments métalliques trouvables dans la CPE.

### Objectifs

Caractériser les propriétés des solides métalliques.

Comprendre comment il est possible de modifier ces propriétés à l'aide d'alliages.

## 11.1 Propriétés des solides mécaniques

### 11.1.1 Description des propriétés

6 min

| **Expérience** – Montrer différentes plaques métalliques.

Différentes propriétés, qui sont de différentes natures :

- propriétés mécaniques :
  - malléabilité : aptitude à se déformer sans rupture ;
  - ductilité : aptitude à être mis sous forme de fil ou aptitude au filage ;
  - tenacité : aptitude à ne pas se déformer sous action mécanique ;
- propriétés optiques ;
- propriétés de conductivité :
  - électrique ;
  - thermiques ;
- propriétés chimiques.

### Projection

Module d'YOUNG ; conductivités (à comparer avec bois, verre...) ; potentiels standards.

Comment comprendre les propriétés de ces métaux ?

### 11.1.2 Modèle du gaz d'électrons

Ces propriétés indiquent que les électrons sont libres de se déplacer dans le métal.

### Projection

Modèle de SOMMERFIELD, 1923, équation de MQ et propriétés ondulatoires des électrons.

[On décrit le modèle, en s'aidant de la projection/du schéma, cf. MARUCCO, *Chimie des solides*.]

Si on regarde ce modèle à une dimension, équation de SCHRÖDINGER (indépendante du temps), on peut écrire le vecteur d'onde associé. Les conditions aux limites de BORN-VAN-KARMAN imposent d'avoir une boucle d'un périmètre de taille L plutôt qu'un modèle linéaire de taille L, soit mathématiquement :  $\psi(L/2) = \psi(-L/2)$  et  $\frac{\partial\psi}{\partial x}(L/2) = \text{idem en } -L/2$ , ce qui donne les conditions sur le vecteur d'onde en fonction d'un nombre entier relatif.

On trouve alors une expression de la fonction d'onde et on peut trouver que la densité de probabilité de présence est égale à  $1/L$ .

Si on revient à l'expression de l'énergie (noter l'expression), ordre de grandeur de  $E$  en  $\frac{h^2}{8mL^2}$  de l'ordre de  $10^{-32}$  J ou  $10^{-13}$  eV : on peut considérer qu'on a un continuum d'énergie.

[Parler du remplissage, arriver au niveau le plus haut, le niveau de FERMI et son énergie.]

Comment faire le lien avec les propriétés des métaux ? Mouvement d'ensemble des électrons pour la conductivité par exemple.

Projection

Mouvement d'ensemble, Chimie<sup>3</sup> et FOSSER, PCSI.

Concernant le pouvoir réducteur : il y a un gaz d'électrons qui sont plus facilement arrachable que s'il s'agissait d'un cation et des ses électrons.

Comment modifier ces propriétés : c'est ce que nous allons voir maintenant, notamment avec les alliages.

## 11.2 Alliages

Laiton, bronze, acier... L'alliage est défini comme un mélange de deux composés ou plus dont l'un est un métal.

25 min

Pour comprendre la formation d'alliages...

### 11.2.1 Cristallographie des alliages

Vous avez déjà vu le modèle du cristal parfait : [rappel des hypothèses].

Projection

Représentation CFC et population, coordinence, compacité.

Si on revient à la structure cfc, [Rappel de la structure et des caractéristiques], très compacte.

**Alliage de substitution** Un premier type d'alliage sera l'alliage par substitution. Il s'agit d'un mélange de deux métaux ayant des structures similaires à l'état pur.

Projection

FOSSER, PCSI, figure 11.39, cas du Cuivre et de l'Or.

Les deux métaux ont des rayons proches, justifiant qu'ils puissent se déloger l'un l'autre en formant un mélange (ici  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ).

**Alliages par insertion : sites intersticiels** Un autre type d'alliages

## Projection

Sites intersticiels dans un cfc ;  
visualisation 3D (internet)

[Décrire les deux types de sites, leur position] Il est possible de caractériser la taille de ces sites ; pour un site octaédrique [Dessiner le cas présenté] site au milieu d'une arête. On regarde les conditions de tangeance (hypothèse des sphères dures), calculs pour tomber sur la taille du site octaédrique. Pour les sites tétraédriques, tangeance sur la diagonale du petit cube → site plus petit.

Cela définit donc un nouveau type d'alliages, ceux par insertion, dans lesquels un atome se loge dans les sites intersticiels d'une structure.

## Projection

Un exemple d'acier, l'osténite, figure 11.41 de FOSSET)

[Décrire la structure], le carbone ne peut se placer que dans les sites octaédriques

### 11.2.2 Modification des propriétés

Retour sur le cas de l'acier. Le fer n'est pas assez dur pour résister à l'usinage et à des utilisation industrielles : on améliore ses propriétés avec différents alliages.

## Projection

Diagramme binaire Fe-C  
Dureté de VICKERS pour les différentes formes d'acier

Dans le diagramme binaire entre le fer et le carbone, on trouve plusieurs composés, dont un composé défini.

Parler de compromis entre dureté et ductilité et d'un procédé industriel permettant d'atteindre la martensite.

## Conclusion

38 min Bilan de ce qui a été fait.

On a compris la formation des alliages : on est resté ici sur la cfc, mais on pourra travailler sur la hc en TD, puisqu'elle est aussi très représentée.

Concernant les propriétés, les alliages ne permettent pas que de jouer sur la dureté, mais aussi sur les propriétés chimiques (inoxydable exemple Chrome, Fer et Carbone).

## Questions

### Questions

C'est quoi la définition d'un métal ?

### Réponses

Décroissance de la conductivité en fonction de la température (cf. IUPAC), mais choix de ne pas le définir ici puisqu'il est plus facile au départ pour les élèves de définir un métal par ses propriétés.

Différence de changement de propriétés entre substitution et insertion ?	Compacité et propriétés mécaniques différentes particulièrement.
Sur l'alliage d'insertion, le rayon du carbone est toujours très grand devant la taille des sites	Il y aura quand même une petite définition.
Quelle définition du rayon qui est prise ?	Pour le fer rayon interatomique, pour le carbone, je ne sais plus.
D'autres types d'alliages ?	Composés intermétalliques, Retour sur la MQ, expression du $\Delta E$ ?
Il s'agissait d'un ordre de grandeur.	
Sur la dernière slide, pourquoi il n'y a pas d'unités en duretés ?	C'est normal : piston avec une pointe de diamant et on mesure à quel point on peut déformer et faire pénétrer la pointe dans le matériau.
La première colonne de la CPE, il s'agit de métaux, sauf H : peut-on tout de même considérer H comme un métal sous certaines conditions ?	Déjà, il ne s'agira pas d'un solide mécanique. Du point de vue de comment cela a été présenté dans cette leçon, ce n'est pas possible. Du point de vue chimie.
Questions Lilian :	
Énergie de FERMI, celle du plus haut niveau occupé... Une précision pour rendre plus exacte cette définition ? Valable quelque soit l'état, les conditions extérieures ?	Valable à 0 K.
Les niveaux d'énergie se resserrent... quelle théorie ?	Théorie des bandes
On peut en dire plus ?	Une bande incomplète, avec un niveau de FERMI au milieu de celle-ci, permet d'expliquer la conductivité des métaux.
Ce schéma est valable pour tous les métaux ?	Non, au sein des conducteurs
Mais on a une seule bande ?	Deux bandes qui peuvent se superposer
Faire le lien entre bandes s et p.	
Autre propriété qu'on donne souvent : le température d'ébullition des métaux ? En parler, faire le lien avec la liaison métallique ? Que pouvez-vous dire sur l'énergie d'une liaison métallique ?	Assez importante ? Température très élevée car énergie pour casser cette liaison est très importante.
Quelle serait la relation entre cette énergie de liaison et la température d'ébullition ?	Plus un modèle parabolique ?

Propriétés optiques, vous pouvez nous en dire un peu plus? Puisque vous ne l'avez que cité	Expliquer par le modèle de S, comme il y a un gaz d'é se déplaçant autour des cations : avoir comme un effet de peau sur le métal, le rayon oem ne va pas pénétrer le métal et sera réfléchi.
Et justement, il y a des recherches en nano, où on voit des particules qui absorbent la lumière, quel phénomène physique? L'expliquer avec les mains.	
Deuxième partie, quand on présente la cristallographie à des élèves, on est amené à parler de défaut. Est-ce qu'un alliage ce ne serait pas des défauts?	Défauts, ce n'est pas censé être reproduit périodiquement, alors que c'est le cas avec les alliages.
Dans le cristal, quels défauts sont courants?	Lacunes, insertions ponctuelles.
Quels noms pour ces défauts?	
Quelle pertinence des chiffres significatifs pour les rayons?	Trop de chiffres
Comment expérimentalement on a des paramètres de maille et ces rayons? Présenter ces techniques?	Diffraction par rayon X, grosso modo on envoie une oem sur un matériau et par effet de diffraction, on aura un effet de réseau et une figure de diffraction en sortie, grâce à laquelle on peut remonter aux différents paramètres.
Quelle relation est utilisée?	La loi de BRAGG, qui lie l'angle d'incidence, la longueur d'onde utilisée, la distance interatomique.
Alliages avec le fer.	
C'est quoi la différence entre l'acier et la fonte	Moins de 2% de C pour l'acier.
Différents types d'acier, autres que ceux présentés, classés par utilisation qu'on en fait	Acier inoxydable, acier dur, mou, en fonction des différentes applications.
D'autres types d'alliages et leurs application?	Laiton, pour faire des vases, orfèvrerie, bronze pour les armes et décorations, dérivés de l'or pour la bijouterie.
Différence entre amalgames et alliages?	Ions dans les amalgames...

## Debrief

Thème pas facile. Très agréable à écouter.

Bien dire comment tu veux définir le métal (ici par ses propriétés). Gagner du temps sur les calculs, surtout que certains résultats manquaient (notamment théorie des bandes, température d'ébullition). Prendre moins de temps pour les calculs et beaucoup plus sur ce à quoi ça a servi, ce que ça montre! Les résultats sont essentiels, il faut les commenter.

Point par point : Définition du métal à donner.

Description des propriétés, pas mal, mais attention aux erreurs dans les slides... (unités, chiffres significatifs, incohérence, orthographe).

Modèle du gaz d'électrons *libres*. Mettre la définition du modèle qu'on suit. Avant de se lancer dans les calculs, dire pourquoi on va avoir une liaison isotrope, plus concrétiser le modèle et le pourquoi on l'utilise. Énergie de *Fermi*, faire attention à la définition et illustrer comment ça peut servir en théorie des bandes, très schématiquement. Dans les propriétés, manque ce que c'est qu'une liaison métallique (et donner la définition si possible). Pour les propriétés optiques : effet résonance plasmon pour l'absorption de solides métalliques (onde guidée à la surface du métal).

Sur les alliages : mettre la définition complète au tableau et écrire pourquoi on fait ça. Cristallographie : ressources dans le compte-rendu. Il manquait la définition de « solution solide » : les métaux sont dissouts dans un autre. (D'où la différence avec amalgame.)

Remarques générales : bon plan, plan plus catalogue envisagé par le correcteur, avec définition initialement (liaison métallique...) Ici finalement, corps simples puis composés binaires.

Les années précédentes : sortir du cadre du cristal parfait, défauts, modèle des bandes...

Sur la bibliographie : s'aider du PUF PC de LEUECQUE, chapitre 10, p. 237. L'indispensable Liaisons chimiques et L'indispensable État Solide, BONARDET. Hprépa, Chimie des matériaux inorganiques, 1996.

## Leçon 12

# Exploitation de forces intermoléculaires en chimie supramoléculaire

Leçon de chimie

LC2 – Liaisons intra et intermoléculaires

Exploitation des forces intermoléculaires en chimie supramoléculaire – Reconnaissance moléculaire

Présentée par Manon LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par T. FOGERON  
Le 13/11/2019

### Ressources utilisées

- ATWOOD, Supramolecular Chemistry ;
- LEHN, La chimie supramoléculaire ;
- HOUSECRAFT-SHARPE, Inorganic chemistry ;
- Tech Ingé, CHV1550V1 ;
- BUP 797 p. 1665
- Sujet chimie PC ENS 2009

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Forces intermoléculaires [L1]
- Chimie de coordination [L1]
- Thermochimie de base :  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  [L2]
- Catalyse, notion de site actif [L1]
- Photochimie de base : absorption, transfert d'énergie et émission [L3]
- Propriétés du solvant : polarité, proticité [L1]

Cette leçon est placée niveau L3 pas forcément pour les pré-requis mais plus dans l'idée de la licence. L1 et L2 pour acquérir les bases généralistes dans de nombreux domaines de la chimie alors que l'année de L3 a pour buts d'introduire les élèves à des thèmes qu'ils pourront approfondir en

Master. Ce cours a pour but de réfléchir à la fin de la licence et à faire un bilan des connaissances acquises.

Pré-requis, forcément, les forces intermoléculaires et la chimie de coordination de L1 pour étudier le complexe hôte-invité, ainsi que des notions de thermochimie pour justifier de l'existence de ces complexes. Concernant les domaines d'application, les élèves auront à connaître les bases de catalyse et de photochimie, et pour les propriétés il leur faudra des notions de propriétés de solvants.

**Difficultés** Les difficultés sont : Identifier les interactions en jeu mais aussi savoir faire la différence entre molécule, supermolécule... mais particulièrement entre reconnaissance moléculaire et fixation. (Difficulté de vocabulaire)

Pourquoi la chimie supramoléculaire, qu'est-ce que cela apporte et comment (annonce du plan, en quelques sortes)

Concernant les TPs, macromolécules sont assez onéreuses : on pourrait éventuellement animer une séance sur les CD et leur utilisation en transfert de phase. En TD, lectures d'articles : comprendre les enjeux, les interactions en jeu et comment cela apporte quelque chose dans le domaine étudié. En examen, idem.

## Introduction

5 min Idée, essayer de comprendre comment les molécules du vivant ont pu apparaître et comment elles fonctionnent. Rapide historique de la chimie moléculaire : mais c'était insuffisant pour comprendre la chimie du vivant.

Projection

Diapo 2, historique A

FISCHER et EHRLICH, concepts clé-serrure et récepteurs, WERNER pour la chimie de coordination.

Plusieurs définitions existent pour la Chimie Supramoléculaire, donnée par LEHN, PN en 1987 : Parallèle fait entre la chimie supramoléculaire et la chimie moléculaire : les liaisons covalentes dans celle-ci correspondent à des interactions intermoléculaires en chimie supramoléculaire.

Projection

Définition de IUPAC pour la chimie supramoléculaire

IUPAC complète que les objets étudiés sont appelés supermolécules, résultant d'une association spontanée d'un grand nombre de composés dans une phase spécifique (projeté).

Objectifs

Comprendre les interactions mises en jeu en chimie supramoléculaire ;  
Comprendre les propriétés qui en découlent.

## 12.1 Interactions intermoléculaires en chimie supramoléculaire

10 min

### 12.1.1 La supermolécule

Projection

Schéma de diapo 5

Vu en chimie moléculaire : synthèse des récepteurs et substrats... ce qui amène à la formation de la supermolécule, définition :

**La supermolécule** est une entité supramoléculaire formée par l'association d'un *substrat* et d'un *récepteur*. Il existe plusieurs synonymes à ces différents concepts, on pourra parler de *Complexe hôte-invité* pour la supermolécule, celle-ci étant caractérisée par sa *superstructure* et ses *interactions intermoléculaires*.

Comment faire la différence maintenant entre substrat et récepteur ?

**Substrat** molécule plus petite, molécule d'intérêt (en général) dans le processus étudié (chaîne à agrandir, modifier...), en général acide de LEWIS.

**Récepteur** en général molécule plus grande, qui peut être qualifiée de *macromolécule*, en général base de LEWIS.

Comment ces composés peuvent former un complexe ?

### 12.1.2 Forces mises en jeu

Ces forces, vous les connaissez puisque vous les avez vues les années précédentes. Les voici par ordre d'énergie décroissante : (en ne considérant pas les liaisons covalentes)

- les liaisons ioniques, entre  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $350 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;
- l'interaction dipôle-ions, entre  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;
- les interactions de VAN DER WAALS, inférieur à  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;
- les liaisons hydrogène, entre  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;
- les interactions hydrophobes, avec lesquelles vous êtes probablement le moins familier.

Projection

Exemples, Diapo 7 et 8, insister sur les interactions hydrophobes

Les différents concepts sont maintenant connus mais on ne sait toujours pas pourquoi ces complexes seraient plus stables...

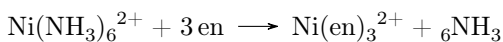
### 12.1.3 Aspects thermodynamiques

20 min

#### Effet chélate

Projection

Effet chélate



On observe ici un phénomène entropiquement favorisé [Données à 298 K].  $\Delta_r H^\ominus = -16.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $T\Delta_r S^\ominus = 36.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  donnent  $\Delta_r G^\ominus = -52.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  Effet entropique qui favorise les ligands polydentates.

## Effet macrocyle

Projection

Exemple avec la réorganisation du récepteur linéaire

Exemple tiré du sujet ENS PC, donnée idem : l'effet est à la fois entropique et enthalpique, mais les données montrent qu'il s'agit principalement d'un effet enthalpique

Reconnaissance moléculaire, transport et catalyse

## 12.2 Des propriétés aux applications

25.5 min

### 12.2.1 Reconnaissance moléculaire

Un des points fondamentaux : il ne s'agit pas seulement de la fixation du substrat sur le récepteur ! Ici il y a à la fois une information de stockage moléculaire (fixation) et de lecture moléculaire (échange d'information). Il s'agit d'une interaction spécifique.

Un nouveau terme de vocabulaire :

**Des pléromères** sont deux partenaires complémentaires.

On peut étudier ce cas avec un exemple de photochimie.

Projection

Complexe d'euporium

Le récepteur absorbe un photon et effectue un transfert d'énergie vers le substrat (ici cation d'euporium), qui se désexcite en émettant un photon à son tour. Cela peut servir, notamment pour ce complexes, dans des tests immunologiques.

Projection

Diapo 12, complexe d'euporium fixé par les anticorps

À l'aide d'un second transfert d'énergie, on peut alors identifier ou non la présence d'antigènes.

### 12.2.2 Transport

30 min Utilisation pour passer des composés notamment d'une phase organique à une phase aqueuse et inversement... Le réactif passe en phase aqueuse, réagit, puis repasse en phase organique.

Projection

Schéma de principe

Schéma sur l'exemple des cyclodextrine (transfert de phase inverse)

Particularité : extérieur hydrophile et intérieur hydrophobe, les CD sont *amphiphiles*. [Description de la réaction permise par le transfert de phase inverse.]

### 12.2.3 Catalyse

33 min En catalyse, vous avez vu que travailler sur le site actif est essentiel. En chimie supramoléculaire, on pourra utiliser des récepteurs comme cavité/site actif.

Projection

Schéma de principe d'une cocatalyse

Exemple de fixation de deux substrats rapprochés par liaisons hydrogènes sur le récepteur.

## Conclusion

5 min

Ce qu'on a vu au cours de cette leçon, ce sont les interactions intermoléculaires entre un substrat et un récepteur, qui mène à la formation d'une supermolécule. Cette supermolécule peut avoir divers intérêt comme celui de la catalyse, du transport et de la reconnaissance moléculaire. Pour revenir à ce qui était dit en introduction, la chimie supramoléculaire permet une première approche de la chimie du vivant mais avec des outils et objets plus simples que ceux de la chimie du vivant.

Un autre prix Nobel sur les machines moléculaires, inspirées de la chimie du vivant (2016).

37 min

## Questions

Questions	Réponses
Questions	Réponses
Questions élèves	
Retour sur la slide 5, c'est quoi la translocation	Dans le corps du texte, ils parlaient de transport, donc il s'agit d'un autre nom pour le transport
Par rapport à l'effet macrocycle, les valeurs données correspondent à quoi ?	Celle de la réaction de remplacement de la molécule linéaire par la molécule macrocyclique
On pouvait s'attendre à ce que l'entropie soit positive ?	En transférant le cation métallique, le ligand linéaire va pouvoir adopter de nombreuses conformations, d'où une augmentation de l'entropie.
Axée principalement la leçon sur les édifices hôte-invitée : d'autres formes d'édifices supramoléculaire ?	Si on considère vraiment qu'il s'agit d'une interaction entre un substrat et un récepteur... Considérer que des molécules comme ADN, ARN, certains molécules sont aussi des supermolécules (?); ici choix de parler surtout de cavités et de complexes hôtes-invités... Exemple du test révélateur de diiode avec l'amidon : il s'agit d'une reconnaissance moléculaire, avec l'amidon étant un polymère.
Autre que ces trois propriétés ? L'émergence d'un matériau à grande échelle	Les gels supramoléculaires, ou cristaux liquides

Par rapport aux liaisons H, liaisons H entre une cétone et un alcool, il s'agit de chimie supramoléculaire ?	Oui, la chimie supramoléculaire est partout, mais dans l'étude qu'on en fait, on s'intéresse à ce qu'elle nous apporte.
La macromolécule, c'est quoi ?	Molécule constituée d'un grand nombre d'atomes, ça reste de la chimie moléculaire, produit de synthèse, subjectif...
Et pour vous, c'est quoi ?	Si on se donne un critère sur le nombre d'atomes...
Pédagogiquement, pourquoi ce choix de parler de macrocycle alors qu'on fait attention à séparer supermolécules et molécules, plus claires...	C'est tout l'intérêt des TD derrière, développer un recul et une propre définition au cours des exemples rencontrés.
Questions correcteur :	
Qu'est-ce que des élèves aurait pu voir en chimie de coordination en L1 ?	Savoir qu'un complexe de coordination c'est association entre centre métallique et ligands, connaître le terme chélate/polydentate. Ils peuvent connaître les termes sans avoir l'idée de thermochimie sous-jacente.
Notion de site actif, pareil en L1, quels types d'exemples...	Prolongement de ce qui est vu en terminale, qu'ils soient allé un peu plus loin que les différents types de catalyseurs (hétéro, enzymatiques...)
Comment parler du site actif en L1 à des élèves ?	C'est le site ou on a interaction entre les substrats et les récepteurs
Concerne tous les types de catalyse ?	Hétérogène c'est le plus visuel ; pour une catalyse homogène, c'est sur certains groupements qu'il peut y avoir réaction ; enzymatique, interaction très spécifique à un endroit particulier
Ce serait vraiment compréhensible en L1 ?	Peut-être un peu vaste pour la L1 effectivement, plutôt placer ce pré-requis en L2 au moins.
C'est quoi la différence entre une supermolécule et un complexe ? Et la définition d'un complexe en général ?	?
Tu te restreints de suite beaucoup avec la définition substrat/récepteur... par exemple deux brins d'ADN	Définitions assez vagues dans la bibliographie...
Manque une notion dans la définition de supermolécule... Quelle serait la différence entre une supermolécule et un assemblage supramoléculaire ?	Supermolécule c'est discret, alors qu'assemblage ce n'est pas forcément dénombrable.
Quels sont les différentes forces de VAN DES WAALS ?	KEESOM dd, DEBYE d-di et LONDON di-di.

Quels types d'interaction il y aurait donc dans l'exemple que tu as donné avec le toluène ?

Léger moment dipolaire dans le toluène, que l'on peut négliger, et dans le calixarène, il y a un moment dipolaire. On peut probablement parler d'une interaction d-di.

C'est quoi cette représentation ? RX ? Visualisation 3D ? Quelle autre interaction on pourrait donc avoir ?

Hydrophobes... mais ce serait en comparant à l'eau, pas possible ici.

Quelle autre interaction dont vous n'avez pas parlé ?

$\pi$ -stacking, on en a volontairement pas parlé car elle est très spécifique et peu connue, limitée aux aromatiques...

Est-ce qu'on peut avoir d'autres interaction entre aromatiques et autres molécules ?

Ferrocène par exemple.

Sur l'effet chélate, essentiellement entropique, mais enthalpie non négligeable, comment l'expliquer ?

On s'attend en effet à une enthalpie nulle... Le fait que les deux amines soient reliées...

Comment on pourrait tester la force de liaison entre le métal et les ligands, et vérifier que la liaison est effectivement plus forte ?

Calorimétrie pour déterminer l'enthalpie et aussi la force de la liaison, mais en terme de techniques spectroscopiques... spectro UV-vis pour les complexes... Est-ce que le champ cristallin sera relié à la liaison métal ligand ? [Réflexion à voix haute]. Je vois pas comment faire.

Est-ce que la température aurait pu être précisée pour l'enthalpie ? Quelle approximation on pourrait faire pour l'enthalpie ?

Approximation d'ELLINGHAM permettant, pour des gammes restreintes de température, de considérer l'enthalpie comme constante en fonction de la température.

Sur les exemples, la reconnaissance c'est une fixation et une identification. Tu entends quoi par ça alors ?

Lorsqu'il y a fixation entre le substrat et le récepteur, il y a échange d'information qui peut être exploité par le chimiste en observant les changements de propriétés.

En quoi un éther-couronne va faire de la reconnaissance moléculaire ? Il reconnaît tous ces cations de la même façon ? Notion de sélectivité, c'est la clé de la reconnaissance moléculaire.

Le ligand qui absorbe et transfère l'énergie, comment ça s'appelle ce ligand, cet effet ? Utilisé aussi pour les lanthanides par exemple : pourquoi les lanthanides n'absorbent pas eux-mêmes et nous pousse à utiliser cette stratégie ?

f-f interdite de symétrie pour l'absorption...

Quelle type d'absorption dans un spectre UV alors ? Qui correspond à un transfert d'énergie du ligand vers le métal

LMCT. Différence à faire entre transfert d'énergie et transfert de charge, alors...

Pour l'exemple d'application de l'euro- prium... Un pré-requis bio peut-être? C'est quoi un anticorps ?	Point de vue chimiste, molécule spécifique d'un antigène.
Combien d'entités supramoléculaires là alors ?	Au moins 2, 3 avec le récepteur secondaire ?
Comment en synthétise les CD... et les macrocycles comme ça par exemple? D'une manière générale, chimiquement, comment vous feriez ? Quelle est la brique élémentaire ?	Liaison éther entre deux groupement gluco- pyranose, en milieu basique on déprotonne un hydroxyle pour faire une substitution nu- cléophile.
Et que dire de cette stratégie, des ren- dements ?	Très faibles : plusieurs tailles de CD puis pos- sibilité de linéarité et ramification de poly- mères.
Comment favoriser la formation des cycles alors ? Qui utilise la chimie su- pramoléculaire ?	
Première synthèse d'éther-couronnes, se- lon la base utilisée, et quelle serait la partie importante de la base utilisée ?	Le cation contre-ion de la base, arrangement autour du cation lors de la formation du poly- mère, qui peut favoriser la cyclisation par rapprochement autour du cation. C'est <i>l'effet template</i> . Autre moyen : travailler en milieu très dilué, évite les polymérisations.
Pourquoi moins d'affinités entre R-S et P-S dans le cas particulier présenté pour la catalyse ?	Il est précisé que le produit précipite dans le texte...
Qu'est-ce qui pourrait faire que les liaisons H soient moins fortes après qu'avant, principale propriété utilisée ?	La liaison H est directionnelle, liaison linéaire. Ici le fait de former la molécule peut modifier la géométrie et donc défavoriser les liaisons H (peut-être).
Sur la vidéo de la course de molécules, comment on fait bouger ces molécules ?	Par mouvement des électrons, on créé un « moteur », ce qui est aussi utilisé dans le vivant.

## Debrief

Plutôt une bonne leçon. Pour le choix de cette leçon : très haut niveau, limite L3+, mais en soit il n'y a rien de compliqué dedans ; et il y a deux prix Nobel français assez récents. Attention tu es allée très vite sur les exemples... Pourquoi ne pas se focaliser sur un type d'application : éther-couronne, mais pas terrible ; les cryptants, plus de sélectivité ; puis passer à plus de complexité... ? L'exemple n'est pas le plus simple pour aborder la notion de reconnaissance moléculaire.

Pour le plan, la partie définitions est longue... niveau L3, on peut probablement passer les définitions sur projection. Il y a aussi que les définitions sont trop restrictives avec beaucoup de vocabulaires, qui est ambiguë de plus. En faisant une partie détaillée sur la reconnaissance, les définitions auraient pu arriver petit à petit au cours de la leçon plutôt que toute en première partie.

Sur l'introduction pédagogique, très bien, très bien placé. Attention tout de même sur les pré-requis L1 (catalyse et chimie de coordination) qui sont un peu ambitieux... plutôt de la L2 voire L3 ? Préciser que le programme choisi est subjectif, *a priori* rien de fixé en faculté... Un peu longue... mais très bien, donc c'est pas dramatique.

Parler de biologie et de chimie, on peut parler de l'axe complexité (bio) et l'axe diversité (chimie), avec en diagonale, toute la chimie supramoléculaire, c'est assez visuel. Première sous-partie, peut-être un peu redondante avec l'introduction ; penser à préciser que la supermolécule est une entité discrète (différence possible avec les assemblages). Utilité de la définition IUPAC discutable...

Sur les forces mises en jeu, c'était une liste mais bien obligé : c'était très bien de mettre des exemples, mais les consolider notamment pour VAN DER WAALS, peu appropriée... Mettre un exemple sur les liaison H (ADN...).

Sur l'aspect thermodynamique, effet chélate pourrait ne pas être mis... Dans le ATWOOD, possibilité de trouver un résumé de ce qui se passe thermodynamiquement. Possibilité, en allant plus vite sur les définitions, de parler de cinétique (échange dynamique, rapides et les échanges lents, pièges).

Parler possiblement des effets templates, des auto-assemblages... sur un point particulier.

Éviter de tout balayer très vite...

Sur la conclusion, faire une slide conclusion avec les idées à retenir, les concepts clés, la suite... conclure sur les objectifs aussi.

Commentaires candidate : biblio, voir ce qui est en BU Monod, chimie supra de LEHN et ATWOOD. Beaucoup d'exemples, d'applications, mais ils sont un peu vieux/datés... Très subjectifs comme texte, c'est son/leur point de vue. Pour reconnaissance moléculaire, peu clair, plusieurs définitions différentes. Le Tech Ingé est bien fait, avec de bons exemples (transfert de phase) ; le BUP c'est un résumé de LEHN. Le sujet c'est pour avoir des données et exemples.

Cours sur internet à regarder, en étant sûr de ce qui est dit/écrit. Ce qui est proposé par le correcteur : en première partie, différentes forces, effets thermodynamiques puis une deuxième grande partie sur la reconnaissance moléculaire (parler de sélectivité et de comment on peut la moduler, puis cinétique d'échanges...) et enfin dernière partie sur des capteurs (exemples plus compliqué, du même type que ce qui est fait dans cette leçon).

Tout considérer comme de la supra : il faudrait que ce soit isolable (supermolécule = discret, isolable).

## Leçon 13

# Chromatographies

Leçon de chimie

LC7 – Méthodes de séparation en chimie

Chromatographies – HPLC

Présentée par Théodore OLLA (Luc PONTOGLIO), corrigée par Margaux ROUX

Le 15/11/2019

### Ressources utilisées

- SKOOG, Chimie analytique ;
- BERNARD, Techniques expérimentales en chimie ;
- BOBBIT, Introduction à la chromatographie ;
- BASSEZ, cours de l'université de Strasbourg ;
- cours de la faculté d'Orsay.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- 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 turbulente [L2]
- Diffusion de particules [L2]

**Difficultés** Les difficultés sont :

#### Objectifs

Comprendre les principes de la chromatographie d'un point de vue qualitatif et quantitatif.

## Introduction

Projection

Historique, invention en 1901 par TSVET

**La chromatographie** Méthode de séparation basée sur la migration différentielle entre une phase stationnaire et une phase mobile. Deux effets antagonistes : entraînement de l'analyte et effet de rétention.

### 13.1 Classification

La classification peut se faire selon plusieurs critères :

- but : analyse ou préparation ;
- géométrie (recoupe le but) : plane (CCM), colonne ;
- nature de la phase mobile : liquide (CCM), gaz, fluide supercritique ( $\text{CO}_2$ , même propriétés qu'un gaz) ;
- les phénomènes physico-chimiques [à plus développer] :
  - d'adsorption (CCM, LH et VdW) ;
  - de partage ;
  - par échange d'ion : interaction de type coulombienne ;
  - exclusion stérique, séparation des analytes en fonction de leur taille.

Ceci décrit des aspects qualitatifs, mais on peut en chromatographies traiter d'aspects quantitatifs.

### 13.2 Aspects quantitatifs de la chromatographie

Un exemple qui vient directement est le rapport frontal pour la CCM, sur lequel on ne va pas s'apésantir car il est peu adapté pour comprendre les autres chromatographies.

#### 13.2.1 Les grandeurs chromatographiques

- le temps de rétention :  $t_R = t_O + t'_R$  où  $t_O$  est le temps mort ;
- le volume de rétention : de façon totalement analogue,  $V_R = V_O + V'_R$  ;
- le facteur de rétention : exprime la capacité qu'a une colonne à retenir un analyte donné sans faire référence au volume ou au temps. Dans ce cas,  $k = \frac{t_R - t_O}{t_O} = \frac{t'_R}{t_O} = K$  grandeur thermodynamique ;
- la sélectivité  $\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}}$ .

Projection

Temps de rétention, mort, rétention 1 et rétention 2.

- la résolution  $R = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\omega_1 + \omega_2}$ , où la chromatographie est efficace si la résolution est au moins de 1,5 (?).

Projection

Étalement des temps de rétention.

## 13.2.2 Une approche thermodynamique

Projection

MARTIN et SYNGE pour la théorie des plateaux en 1941 (PN chimie en 1952)

. Faire l'analogie entre une colonne de distillation (type VIGREUX...) et une colonne de chromatographie. [Dessiner, colonne avec plateaux théoriques avec équilibre thermodynamique entre, à chaque plateau, une phase mobile et une phase stationnaire]. On suppose alors avoir N plateaux théoriques sur une longueur de colonne L, pour travailler avec le HEPT, hauteur équivalente de plateau théorique. L'idéal est d'avoir un HEPT le plus fin possible.

Pour faire cette approximation, il faut supposer que l'équilibre est à chaque plateau à l'équilibre thermodynamique... Mais ce n'est pas forcément un problème, puisqu'un nouvel modèle permet de tout de même travailler avec des plateaux : théorie cinétique en 1956.

## 13.2.3 Approche cinétique

Projection

VAN DEEMTER, théorie cinétique homodnyme, 1956.

$HEPT = A + \frac{B}{u} + cu$  où  $u$  est la vitesse d'écoulement de la phase mobile, relation semi empirique.

A est un terme anisotropique (chemin préférentiels); B est le terme longitudinal, *cf.* écoulement de POISEUILLE : le profil de vitesse impose une différence de vitesse entre centre et bords d'une canalisation, l'étalement de ce profil est quantifié par B; C, passage par des pores ou non.

[Tracé de HEPT en fonction de  $u$ ], on cherche donc le minimum de la courbe, qui correspond à un  $u$  optimal.

## 13.3 Exemple de la HPLC

Famille de méthodes de chromatographie

Projection

HEPT en fonction de la vitesse, du débit, et en fonction de la pression, sur un exemple très concret.

Quantifier un gain d'efficacité entre différentes conditions.

[Calcul du temps mort pour l'éluant, calcul du temps de rétention...]

## Conclusion

## Questions

Questions

Réponses

---

Questions

---

Réponses

$t_{R1}$ et $t_{R2}$ , ont été calculé comment ?	On change $t_O$ en faisant varier $u$ ici. $k'$ ne doit effectivement pas changer car caractéristique de l'analyte.
C ?	Terme de résistance au transfert : résistance due à la diffusion dans des pores.
Dans l'écoulement de POISEUILLE, le profil de vitesse dépendrait de quoi ?	Température, viscosité, pression...
Une idée de l'expression ?	Non.
Dans la partie classification, fluide supercritique, il y aurait une autre utilisation de ce fluide ?	Utilisé en extraction, de façon analogue à une extraction liquide-liquide (caféine par exemple).
Conditions pour le FSC pour $CO_2$ , et pourquoi c'est $CO_2$ qui est utilisé pour une chromatographie, plutôt que $O_2$ par exemple ?	
Par rapport à HEPT, aspect thermo : comment ils déterminaient le HEPT ?	Plus personne n'en parle parce que la théorie est fausse, il ne faut en garder que la notion de plateau théorique ; pour le calcul il faut se référer à la méthode cinétique
Comment sont déterminés les paramètres A, B et C alors ?	Faire varier le HEPT d'un point de vue expérimentale ou bien dans certains cas calculs de A, B et C de façon théorique. Par exemple, dans le cas de la chromatographie de partage, on aura $A = 2\lambda d_{particule}$ .
Mais comment on mesure HEPT expérimentalement ? Ça existe HEPT ?	Mesure en fonction du temps de rétention au carré sur la largeur de bande au carré.
Pourquoi c'est mieux d'avoir un HEPT minimum ?	Avoir plus de plateaux sur une même longueur.
Revenir à une des slides, celle avec l'établissement des temps de rétention : il n'y a pas d'ordonnée, est-ce que c'est normal ?	Ça peut être une concentration (??)
Écoulement turbulent dans les pré-requis, c'est quoi et ça apparaît à quel moment dans votre leçon ?	Écoulement dans lequel les particules de fluides auront des mouvements anarchiques ; c'est le cas quand on fait passer un fluide au sein CPV
Colonne capillaire et colonne remplie ; colonne remplie, comme avec la silice ; On a aussi une différenciation colonne polaire et colonne apolaire	
Pourquoi quand on augmente la vitesse, on aurait un $\frac{1}{u}$ ?	En augmentant la vitesse, le schéma de POISEUILLE est étiré en longueur et l'analyte est plus dispersé... Questions correctrice

Pratique de la CCM en TP de chimie : au niveau des différentes chromatographie énoncée, à quel niveau ça intervient, introduction aux élèves	CCM introduite en premier ; autres méthodes, colonne de silice en L1, le reste au fur et à mesure en L3.
Pourquoi on a besoin de plus de quantité pour utiliser les chromatographies préparatives	C'est pas qu'on a besoin, c'est que c'est le cas : on a besoin de suffisamment de produit pour travailler avec derrière la préparation.
Effet de la polarité du solvant ?	Plus il est polaire, plus il va faire migrer les analytes
Pourquoi	
Un exemple de chromatographie sur colonne échangeuse d'ion ou par exclusion stérique ?	Exclusion stérique pour les macromolécules pour les polymères ou protéines ; échangeuse d'ion en métallurgie plutôt. Groupement ionique de la colonne type ammonium, greffé sur une résine polymère.
Pour les grandeurs chromatographiques, comment on mesure concrètement le temps, le temps de rétention'...	Le temps mort va correspondre au temps de passage de l'éluant dans la colonne sans aucune interaction.
Pourquoi il y a un facteur 2 dans le terme de résolution ? D'où il vient ?	Bonne question. Assimilation des pics obtenus à des gaussiennes, qui viendrait de la symétrie (??)
Pourquoi 1,5 pour la résolution ?	
Parmi tous les paramètres cités, lesquels sont les plus pertinents et ceux à retenir ?	Les temps de rétention et la résolution ; parce que c'est ce qu'on lit et parce que c'est ce qui permet de dire si la séparation a été efficace ou non.
A, B et C sont des constantes ?	Pas des constantes absolues, ce sont des constantes pour une colonne donnée.
Pour la HPLC, les quatre types d'interactions pourront être exploités, c'est à dire ?	Différence par rapport à la CPV, où il s'agit principalement de chromatographies de partage, et où on se prive donc des autres interactions.
Si un pic de temps de rétention est déformé, ça peut être du à quoi ?	L'un des phénomènes les plus connus est la cinétique d'adsorption qui ne serait pas idéal et créer des trainées.
Pourquoi on aurait des trainées pour un composé ?	Exemple de la chromatographie d'adsorption. On peut définir les isothermes d'adsorption.
En CPV, quel gaz peut être utilisé en phase mobile, et pourquoi celui-là plutôt qu'un autre ?	Gaz chimiquement inertes, gaz pas trop denses, par exemple He (mais cher). Si trop dense, trop lent. Diazote pas très performant (dense) mais peu cher, et H <sub>2</sub> mais dangereux... Ce qui va jouer : température, inerte, sec et désoxygéné.

Le modèle des plateaux théoriques, est-ce qu'il n'y a pas une autre limite ?

Si tu injectes une quantité trop importante en CPV, quel sera l'allure du pic ?

En général quand on fait un dépôt sur une colonne, on comment à éluer tout de suite, pourquoi ?

Comment mesurer à partir d'un chromatogramme de volume de la phase mobile et le volume de la phase stationnaire de la colonne ?

Par exemple, le volume de la phase mobile, vous pouvez le relier à quel paramètres ?

Concernant la partie quantitative, en général on parle de la quantité de produit qu'on a dans notre échantillon... En ce sens, selon la technique de chromatographie ?

Ça veut dire quoi HPLC, pourquoi c'est haute performance ?

C'est quoi une haute pression ?

HPLC c'est meilleur que les autres techniques ?

En HPLC on parle parfois de phase normale et de phase inverse, ça correspond à quoi ?

Vous savez pourquoi la silice tient sur la plaque CCM ?

On cherche plutôt un k grand ou petit ?

Saturation du capteur, ou cas de la saturation de la phase stationnaire, saturation de l'une des deux phases, on se retrouve avec une traînée après le pic.

Si tu élues pas, le terme de diffusion est prépondérant (B), et dans B il y a le coefficient de diffusion ?

Volume mort mesuré directement donne le volume de phase mobile et volume de la phase stationnaire mesuré indirectement (colonne moins mobile).

Le temps mort, d'autant plus grand que la phase mobile est volumineuse.

Ce sera plutôt selon le type de capteur en sortie d'une chromatographie. Par exemple, un spectromètre de masse sera quantitatif. (Il y a besoin d'avoir un étalon, interne ou externe, pour avoir un résultat quantitatif. Nécessaire quand on répète la mesure, car erreur sur le volume d'injection.)

Historiquement, à haute pression, mais dans les années 80-90, nouvelle génération de HPLC mais avec une performance bien plus grande que la première génération.

100 bar

Se distingue au nombre de composés qu'elle est capable de séparer

Éluant polaire sur phase stationnaire polaire, mais phase inverse, silice greffée avec chaînes carbonnées, phase stationnaire très apolaire, éluer à l'eau puis à l'éthanol : tout est inversé.

Liants organiques

Petit puisqu'on veut faire vite nos séparations. Compromis entre bonne séparation et temps mis à la faire.

## Debrief

De manière générale, une bonne leçon pour cette période de l'année.

Partie pédagogique, deux minutes c'est court, 5 min vraiment. Relire le rapport du jury, il semble bien que ce soit 5 + 35. Justifier le niveau, les pré-requis à détailler, les objectifs de la leçon, difficultés de la leçon, comment y remédier. Ok pour les pré-requis, mais un peu violent de passer de CCM à le

leçon telle quelle. Mettre la CPV ?

Est-ce qu'il y a besoin de HEPT pour parler de l'aspect expérimental des chromatographies, en particulier la partie thermodynamique si elle est fausse. On peut probablement ne parler que de la partie cinétique mais aussi parler beaucoup plus d'expérimental, de concret...

Écrire plus! Beaucoup de choses dites à l'oral mais qui ne sont pas écrites.

Sur la HPLC, c'est un peu rapide. Écrire quelques mots sur ce qui est fait, surtout pour le calcul.

Conclusion : faire une diapo conclusion ou alors un schéma au tableau qui rappelle de tout.

Biblio : ROUESSAC pour toute la chromato, toutes les spectro..

# Leçon 14

## Potentiel chimique

Leçon de chimie

LC4 – Principes thermodynamiques appliqués à la chimie

Potentiel chimique – EI Cryoscopie

Présentée par Arthur LASBLEIZ (Solène LEGRAND), corrigée par Vincent KRAKOVIACK

Le 25/11/2019

### Ressources utilisées

- BOTTIN-MALLET, cours de Chimie Tome 2
- DURUPHTY, H prépa PC

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Grandeurs molaires partielles [L2]
- Définition H, S, G [L2]
- Condition d'équilibre en thermochimie ( $dG = 0$ ) [L2]
- États standards et grandeurs associées [L2]
- Développements limités [L2]

Généralement en L2 qu'on voit l'ensemble des notions de thermochimie. Ce cours suit donc un cours assez général sur les fonctions d'état utiles en thermochimie, avec les grandeurs molaires et standards.

Dans le cadre de ce cours, on traitera seulement une partie de l'utilisation du potentiel chimique : on ne travaillera pas sur les réactions chimiques, puisque l'élément imposé nous en éloigne un peu.

On essaiera de définir ce qu'est un potentiel chimique pour tendre vers l'application qui sera la cryoscopie.

#### Objectifs

Comprendre l'origine du potentiel et savoir l'utiliser dans le cadre d'exercices simples

## Introduction

2 min

Toujours intéressant : trouver les conditions d'équilibre et le sens d'évolution : pour cela, on a besoin de définir un potentiel chimique.

2.5 min

## 14.1 Présentation du potentiel chimique

### 14.1.1 Définition

G l'enthalpie libre est la fonction d'état généralement à privilégier quand on a un système qui dépend des variables P, T et  $n_i$ . On rappelle que

$$G = H - TS \quad (14.1)$$

Commençons par travailler à composition fixée, on écrit la différentielle totale de G :

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (14.2)$$

On peut alors appliquer le premier et le second principe, avec des travaux de force de pression seulement :

$$dG = VdP - SdT \quad (14.3)$$

Alors, dans le cas où les quantités de matières sont variables :

$$dG = VdP - SdT + \sum \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i \quad (14.4)$$

On peut alors identifier le volume et l'opposé de l'entropie aux dérivées partielles par rapport à la pression et à la température. Enfin, on identifie

$$\frac{\partial G}{\partial n_i}_{P,T,n_i} = \mu_i \quad (14.5)$$

[Encadrer] on a alors une grandeur molaire d'enthalpie, comme vous pouvez l'avoir vu dans d'autres cours : il s'agit du potentiel chimique à pression et température fixées. À quoi peut-t-il servir pour le chimiste, comment l'utiliser ?

### 14.1.2 Utilisation du potentiel chimique

9 min

On se place dans le cadre d'un équilibre de phase entre une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$ . On peut écrire

$$G_{tot} = G^\alpha + G^\beta \quad (14.6)$$

et on peut écrire de même la différentielle totale de cette fonction  $G_{tot}$  en développant celles de la phase alpha et de la phase beta.

On a donc, à l'équilibre isotherme isobare :

$$dG = 0 = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta, \quad (14.7)$$

or, on système fermé,  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ . On dit alors qu'à l'équilibre thermodynamique, on a égalité des potentiels chimiques.

| **Remarque** – On a des  $i$  en indices ? un seul ou plusieurs composants ?

### 14.1.3 Influence de T et P sur $\mu$

14 min

On a établi tout à l'heure :

$$V = \frac{\partial G}{\partial P}, -S = \frac{\partial G}{\partial T}, \mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (14.8)$$

On peut alors dériver le potentiel chimique par rapport à la pression (resp. à la température), pour arriver, par application du théorème de SCHWARTZ, au volume molaire partiel (resp. à l'opposé de l'entropie molaire partielle).

[Commenter par exemple pour les phases condensées et une phase gazeuse.] [Tracer de  $\mu$  en fonction de la température, de solide à gazeux, pentes de plus en plus décroissantes.]

## 14.2 Expression et application du potentiel chimique

19.5 min

### 14.2.1 Expression

Donnons dans un premier temps les expressions du potentiel chimique... On va le définir différemment suivant le cas dans lequel on se place.

Le cadre très général est celui-ci :

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i) \quad (14.9)$$

où  $\mu_i^\ominus$  est le potentiel chimique standard à  $P^\ominus$ .

| **Remarque** – potentiel chimique du corps pur, pas standard normalement, ici on néglige les effets de volume

Projection

Expression de l'activité d'un constituant selon le cas, **Biblio** [agregationchimie.free.fr](http://agregationchimie.free.fr)

On explicite le cas des gazs : pour un GP, pression partielle et pour un gaz réel, on introduit la fugacité, qui traduit un écart à l'idéalité. Pour les phases condensées, on a le cas où le constituant est seul dans sa phase. Existente alors deux conventions s'il n'est pas seul dans sa phase :

- convention mélange : idéal ( $a_i = x_i$ ) ou réel ( $a_i = \gamma_i x_i$ )
- convention solution : idéale ( $a_i = \frac{c_i}{c^\ominus}$ ) ou réel ( $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\ominus}$ )

25 min

### 14.2.2 Un exemple : la cryoscopie

Revenir au quotidien : qu'est-ce qui se passe quand on sale les routes en hiver, pourquoi on fait ça ?  
Eau + sel implique que la température de fusion de l'eau diminue !

On considère deux constituants, A et B et que B est le constituant majoritaire ( $x_B \simeq 1$ ) et A minoritaire ( $x_A \ll 1$ ).

**Première approche** Avec l'entropie molaire partielle, en revenant au graphe de  $\mu_i$  en fonction de la température. Potentiel chimique entre corps pur et corps impur pour les trois phases

Comment retrouver ça de façon plus rigoureuse ?

### Calcul associé cf cours de thermochimie DB

Écriture des potentiels chimiques corps pur :  $\mu_{B,s}^* = \mu_{B,l}^*$  donc idem en potentiels standards et corps impur en convention mélange.

GIBBS-HELMOLTZ que l'on peut écrire en grandeurs molaires.

Intégration par rapport à la température ce qui nous amène à  $Rx_A = -\frac{\Delta_{fus,m,i}^\ominus}{T^{*2}}(T - T^*)$  que l'on peut réécrire en isolant la différence de température.

## Conclusion

42 min

Présentation du potentiel chimique, ses expressions et applications mais en occultant ici les réactions chimiques et grandeurs de réactions associées. Autres applications possibles : ébullioscopie et pression osmotique, par exemple.

## Questions

Questions	Réponses
Faire un topo sur les états standards, comment on les définit, dans quelles circonstances	
Transparent sur les expressions : première ligne pas un peu trop restrictive ?	pour tout corps pur en phase condensée, pas seulement en solide.
Il y a un approximation sur l'écriture de $\mu_i^\ominus$ d'ailleurs	redémonstration dans le BOTTIN-MALLET. Normalement, l'activité est définie par rapport au potentiel chimique du corps pur.
D'autres échelles que la concentration ?	La molalité en $\text{mol.k}^{-1}$ , plus robuste mais moins pratique et moins parlante que la concentration, qui reste très largement acceptée.
Domage d'avoir manqué de temps, la première approche pour la cryoscopie était très intéressante ! Pour la seconde, reprendre le résultat : que pouvez-vous en dire ?	le coefficient ne dépend pas de A, l'impureté ! Donc s'il y en a plusieurs, $A_i$ , on somme les fractions molaires en impuretés (résultat additif).
Comment on appelle ce genre de propriétés ? Ça ne dépend pas du détail des impuretés mais de leur quantité	Propriété colligatives : cryoscopie, ébullioscopie et pression osmotique
Pouvez-vous démontrer l'expression du potentiel chimique pour le gaz parfait ?	Partir du volume molaire et de l'équation d'état.

À quel moment tu aurais parlé des états standards ? Dans un cours de thermodynamique globale ?	Chapitre un peu intermédiaire qui sortirait du lot ? Le correcteur propose que ce soit en même temps que les potentiels...
Topo sur la pression osmotique	Manière intuitive et manière rigoureuse : attention à ne pas négliger les effets de volume dans ce cas !
Application ?	Détermination de la masse molaire moyenne des polymères (non chargés)...
Lien entre le transfert thermique et l'entropie, toujours vrai ?	Reversibilité

## Debrief

Pas forcément une bonne idée de faire une leçon entière sur le potentiel chimique (restreindre par exemple en phase condensée), faire un bout de cours seulement en leçon. En plus ce serait raccord avec la fin de la leçon, parler de la pression osmotique. Attention au vocabulaire : opposé et inverse, dérivée et différentielle...

Éviter la première partie et faire la différence entre potentiel standard et potentiel standard de référence...

## Leçon 15

# Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques

Leçon de chimie

LC6 – Méthodes d'analyse en chimie

Détermination de structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques – EI

Fonction carbonyle

Présentée par Joachim GALIANA (Manon LECONTE), corrigée par Martin TIANO

Le 27/11/2019

## Ressources utilisées

- ROUESSAC, Chimie analytique ;
- HESS ;
- CRIDDLE ;
- DROUIN (Manip) ;
- Bases de données : Bio-rad, SDBS, [rmndb.org](http://rmndb.org).

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- spectroscopie IR et RMN (principes, spectres) [L1] ;
- spectroscopie IR : loi de Hooke [L1] ;
- polarimétrie (principe, loi de Biot) [L1] ;
- groupements fonctionnels (hydroxyles, carbonyles) [L1] ;
- formes mésomères [L1] ;
- stéréochimie (liaisons C=C, C asymétriques) [L1].

**Niveau :** fin de L1 → les élèves viennent de finir un cours avec les spectros IR et RMN, et on acquit un certain bagage en chimie organique au cours des cours et des TP.

On présentera de manière complémentaire les spectros IR et RMN.

**Plan :** chaque partie cible un type d'information (fonctions, structure, stéréochimie).

**TD** : exercices pour résoudre des structures

**TP** : autonomie pour analyser des spectres tout au long des TP de L2 et L3. TP particulier de RMN car non accessible aux élèves de licence en routine.

## Introduction

3.5 min

**Objet de l'étude** : structure des composés organiques.

→ Identification de fonctions

→ Détermination du squelette

→ Stéréochimie

Au travers de méthodes spectroscopiques.

**Définition – Spectroscopie** : (IUPAC) étude d'un système physique par son interaction avec des ondes EM.

Étudiées précédemment : IR, RMN. On ajoutera à celles-ci la polarimétrie.

### Objectifs

Savoir quelle méthode spectroscopique utiliser en fonction des informations que l'on souhaite obtenir.

## 15.1 Identification de groupements fonctionnels

7.5 min

**Cadre** : TP de chimie organique → on fait une interconversion d'un groupement fonctionnel. On veut vérifier que le produit formé correspond à ce que l'on souhaitait.

**Exemple** – Le passage alcool → cétone

### 15.1.1 Groupement hydroxyle

9 min

Groupement hydroxyle : liaison O-H

**Exemple** – pentan-1-ol

#### Projection

Spectre IR

Caractéristique de l'élongation O-H : bande large et intense centrée sur  $\sigma = 3200 \text{ cm}^{-1}$ .  
Peut-on identifier le proton de l'hydroxyle par RMN ?

#### Projection

Spectre RMN

On identifie 5 pics. Or, il y a 6 groupes de protons équivalents sur la molécule. Pour certains types de solvants, qui peuvent échanger leur deutérium avec le proton de l'alcool, le pic correspondant au proton formé par l'hydroxyle ne se voit pas.

**Remarque** – Foireux ici : la base de donnée indique que le proton de O–H sort (logique puisque le solvant est  $\text{CDCl}_3$ . Donner d'autres arguments ou trouver d'autres exemples !

**Conclusion** : on privilégie les spectres IR.

### 15.1.2 Multiplicité de la liaison C-C

13.5 min

On va comparer trois systèmes simples :

	Propane	Propène	Propylène
<b>Nombres d'onde</b>	$2\,900\text{ cm}^{-1} \rightarrow C_{tet}\text{-H}$	$3\,200\text{ cm}^{-1} \rightarrow C_{tri}\text{-H}$	$3\,300\text{ cm}^{-1} \rightarrow C_{dig}\text{-H}$
	$1\,500\text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C-C}$	$1\,700\text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C=C}$	$2\,100\text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C}\equiv\text{C}$
<b>Déplacement chimique</b>	-	5-6 ppm	7-8 ppm

Projection

Spectres IR et RMN des trois molécules

En IR : Pour comprendre ces différences de nombres d'onde, on utilise la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ avec : } k \text{ la force de la liaison } \sigma \text{ le nombre d'onde}$$

On remarque que puisque la force de la liaison augmente avec la multiplicité de la liaison C-C, le nombre d'onde augmente.

**Remarque** – Penser à une transition du type : on a étudié la liaison double entre deux carbones, qu'en est-il de la liaison C=O

### 15.1.3 Groupement carbonyle

20.5 min

Le groupement carbonyle C=O est associé à deux types de fonctions chimiques : les aldéhydes et les cétones.

**Exemple** – Propanal et acétone

Projection

Spectres IR

En IR : bande fine et intense autour de  $\sigma = 1750\text{ cm}^{-1} \rightarrow$  pas de différence entre cétone et aldéhyde. On utilise la RMN pour obtenir cette information :

## Projection

Spectres RMN simulés par [rmndb.org](http://rmndb.org) → ressource intéressante et on encourage les élèves à l'utiliser en TP pour prévoir leurs spectres RMN

On remarque un déplacement chimique caractéristique pour un aldéhyde :  $\delta = 9-10$  ppm. Pour les H en  $\alpha$  d'une cétone, le déplacement chimique est plus bas :  $\delta = 2-2,6$  ppm. On peut ainsi différencier un aldéhyde et une cétone.

**Transition** – Cette dernière sous-partie va en fait plus loin que la simple détermination de fonction. On obtient une information sur les protons à proximité des fonctions chimiques, soit sur la localisation de celles-ci.

## 15.2 Détermination du squelette carboné

26 min

On considère une molécule inconnue.

— **Formule brute** :  $C_xH_yO_2$

— **Spectre IR** :  $\sigma = 1690\text{ cm}^{-1}$  fine et intense → caractéristique d'une elongation C=O ;  $\sigma = 1500\text{ cm}^{-1}$  fine et peu intense → caractéristique d'une elongation C=C d'un aromatique

— **Spectre RMN** : il reste à l'attribuer. Pour cela, on a besoin d'indices.

*Construire la molécule au fur et à mesure de l'attribution.*


### 15.2.1 Utilisation d'hétéroéléments


28.5 min

**Remarque** – Changer pour la version finale en « Présence d'un atome électroattracteur

Déblindage des protons à proximité d'un hétéroélément.

On doit avoir d'une part, une cétone avec deux protons **a** en  $\alpha$ , et d'autre part deux protons **b** en  $\alpha$  d'un autre oxygène.


 "protons\_a".png


 "protons\_b".png

### 15.2.2 Couplages scalaires

30.5 min

On voit que les protons **b** sont voisins de deux protons car on observe un triplet, eux-mêmes voisins de trois protons. Les protons **a** sont voisins de trois protons car on observe un quadruplet.

 "protons\_a\_couplage".png

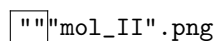
 "protons\_b\_couplage".png

### 15.2.3 Protons aromatiques

32.5 min

On a un cycle aromatique disubstitué. On observe 3 groupes de protons équivalents (1-2-1). Cela correspond à des groupements en position *meta*.

On peut ensuite compléter le schéma de la molécule avec les informations précédemment recueillies.



| **Remarque** – Il manque un carbone sur la molécule finale, la partie étherée.

Le groupement carbonyle est bien lié à l'aromatique car il y a délocalisation des doubles liaisons sur l'ensemble du cycle. D'après la loi de Hooke, le nombre d'onde est plus faible qu'une liaison C=O isolée.

On confirme la structure grâce à l'outil informatique en confrontant les deux spectres RMN.

| **Transition** – On a déterminé des structures, mais on n'a pas pris en compte les différences de stéréochimie.

## 15.3 Détermination de la stéréochimie

36.5 min

### 15.3.1 Configuration des alcènes

Projection

Spectres IR et RMN du propan-2-ène (E) et (Z)

IR : informations dans la carte d'identité. RMN : couplage des H (E) plus fort que celui des H (Z)  
Qu'en est-il de la configuration absolue des carbones ?

### 15.3.2 Polarimétrie

38 min

| **Exemple** – Réduction du camphre

Projection

Calculs

On peut calculer la proportion en isobornéol.

| **Remarque** – Utiliser cet exemple pour la partie identification, tant qu'à faire, pour identifier hydroxyle et carbonyle ?

## Conclusion

39.5 min

Projection

Bilan – *Mind map*

Il existe des outils beaucoup plus puissants pour caractériser la structure (y compris la stéréochimie) d'une molécule : RMN 2D, RMN avec hétéroéléments, voire RMN dans un solvant deutéré chiral ou avec un réactif chiral qui dédouble le spectre RMN.

**Remarque** – Inclure la biblio à venir (*arXiv* avec spectres avec et sans shifting reagent, de Martin TIANO).

*Fin* : 40.5 min

## Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Notions de base en RMN.</i>	
Pourquoi utiliser un solvant deutéré en RMN ?	Le deutérium a un spin entier. Il est donc invisible sur des spectres RMN proton (la sensibilité n'est pas assez bonne).
Pourquoi y a-t-il déblindage en présence d'un hétéroatome ?	Effet inductif attracteur qui attire les électrons à lui et diminue la constante d'écran. La fréquence est donc augmentée.
<i>Loi de Hooke.</i>	
Peut-on s'assurer avec la loi de Hooke que $\sigma$ est homogène à l'inverse d'une longueur ?	$c$ est dimensionné en L/T, $\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ est en T <sup>-1</sup>
Et quelle est la dimension de $\mu$ et de $k$ ?	$\mu$ est une masse $\rightarrow$ M ; $k$ est en N/m $\rightarrow$ M.T <sup>-2</sup>
<i>Multiplicité de la liaison.</i>	
On a parlé de la C=O, mais quelle est le nombre d'onde de la vibration d'élongation de la C-O ?	1 100 cm <sup>-1</sup> .
Quel est le déplacement chimique de la propyne en RMN ?	Ca n'est pas intéressant à retenir pour des élèves.
Spectres IR du propène et du propyne. Pourquoi y a-t-il beaucoup moins de pics pour la propyne que pour le propène ?	Il y a beaucoup moins de degrés de liberté, et donc de mouvements de déformation.
Qu'est-ce qui permet d'avoir des informations en plus en RMN entre propène et propyne ?	Nombre de protons équivalents. Systèmes non reliés entre eux par des couplages.

<i>Détermination du squelette carboné.</i>	
Que fait-on avant de se lancer dans la détermination d'un spectre à partir de la formule brute ?	On calcule le nombre d'insaturations : $n_I = 1 + n_C - \frac{n_H}{2} + \frac{n_N}{2}$ .
<i>Stéréochimie.</i>	
Pourquoi le couplage d'un alcène (E) est-il plus grand que celui d'un alcène (Z) ?	C'est expliqué par la loi de Karplus.
Que veut-on montrer en polarimétrie ? Quelles informations peut-on obtenir ?	Calculer les proportions entre deux sélectivités différentes.
<i>Modélisation de spectres.</i>	
Parler des limites de la modélisation des spectres ? Jusqu'où peut-on aller ? Avec quelle précision ?	On néglige les effets de solvant, on n'a pas d'impuretés classiques (eau, ...) → prédiction simpliste des spectres RMN. Il est possible d'optimiser cela sur Gaussian. Le logiciel utilise des spectres dans une base de données et les modifie s'il ne trouve pas exactement la même molécule mais une structure proche.
<i>Utilisation de la RMN.</i>	
Peut-on faire de la RMN sur des polymères ?	Oui. On l'applique aussi aux protéines. Mais il y a deux limitations en solution : la solubilité dans un solvant deutéré, et signaux plus larges → constantes de couplage non exploitables. On peut toutefois l'utiliser en phase solide.
<i>Pédagogie.</i>	
Que veux-tu que les élèves retiennent de ton cours ?	cf. objectif. Il y a plusieurs niveaux de précision. En fonction de ce que l'on cherche comme info, on peut se contenter d'une seule méthode.

## Debrief

Très bonne introduction, bien placée. Le plan est bien pensé : du plus général au plus fin.

Bien expliciter que les élèves peuvent avoir libre accès au simulateur de spectre RMN et à la base de données [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi).

Il aurait aussi été judicieux de présenter des spectres de "vraies" molécules que l'on pourrait synthétiser en TP (comparer avec et sans la fonction chimique).

Il faut préciser le solvant dans lequel on se place car ça peut avoir une influence sur le déplacement chimique des pics.

On ne sait pas si les déplacements chimiques et les nombres d'ondes sont à retenir... Il faudrait le dire/l'écrire explicitement, en l'encadrant lors de la leçon et en le revendiquant dans l'intro pédagogique (on va voir les fondamentaux à savoir en fin de L1). (et mettre en pré-requis l'utilisation de tables)

## Intro

Ce n'était pas la peine de redonner la définition de spectroscopie car ça a déjà été vu en pré-requis.  
On pourrait évoquer la spectro UV-visible en intro et dire que cela ne servirait pas à déterminer une structure d'un composé organique.

## Section 2

La structure choisie en section 2 était bien choisie.  
Remplacer le titre du section 2.1 par "Présence d'un atome électroattracteur".

## Section 3

Il faut bien défendre le fait que la polarimétrie permet de déterminer une structure d'un composé organique car ce n'est pas trivial. Il faut réfléchir à toute cette partie car l'exemple n'est pas non plus ouf. On pourrait essayer d'introduire un centre asymétrique dans la molécule du II pour montrer son intérêt.

# Leçon 16

## Synthèse de macromolécules

Leçon de chimie

LC10 – Chimie macromoléculaire  
Synthèse de macromolécules – EI Stéréochimie  
Présentée par Fénril MONTORIER, corrigée par Maëlle MOSSER  
Le 27/11/2019

### Ressources utilisées

- FOSSET, PC-PC\*;
- FONTANILLE, Chimie et physico-chimie des polymères ;
- HALARY, De la macromolécule au matériel polymère ;
- FRAJMAN, Chimie organique et polymères.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Notions de base sur les polymères (Degrés de polymérisation) [L3]
- Réaction de base en chimie organique (Estérification) [L2]
- Taux d'avancement [L1]
- Déplacement d'équilibre [L1]
- Stéréochimie [L1]
- Représentation de FISCHER [L1]
- Principe de base de la chimie radicalaire [L1]

Elle nécessite de nombreuses connaissances de Licence mais c'est une leçon très intéressante car elle permet de réinvestir de concert toutes ces connaissances. On s'intéressera particulièrement ici aux polymères, avec un cours qui sera comme une introduction aux différentes méthodes de synthèses (radicalaire et par étape ici). Pour étudier ces mécanismes, on aura besoin de notions de bases en chimie organique et en chimie radicalaire. On s'appuiera sur des éléments du réel, en se ramenant à ce que des élèves doivent connaître dans leur vie de tous les jours.

**Difficultés** Les difficultés sont : les termes (macromolécules, polymères) qui ne sont pas très bien définis. L'élève aura l'habitude de la chimie organique où tout se passe bien entre guillemets alors que de nouveaux obstacles apparaissent en synthèse de macromolécules.

En TD ; et TP caractérisations des polymères

### Objectifs

Connaître les mécanismes et comprendre pourquoi ces mécanismes peuvent poser problème, leurs limites.

## Introduction

4 min Partout autour de nous, des macromolécules qu'on appellera ici des polymères.

### Projection

Photo de nylon, bouteille en plastique (PET) et production de polymères au cours des époques

**Macromolécule** composé de masse moléculaire relativement grande avec répétition d'un motif de masse molaire relativement faible (Définition IUPAC) ; définition très vague ! On s'intéresse ici particulièrement aux polymères.

**Polymères** est une macromolécule formée d'unités assemblées par des liaisons chimiques, unités étant appelées monomères.

### Projection

Polymères naturels, photo caoutchoux, polymères du vivant  
Polymères artificiels : modification d'un naturel (vulcanisation)  
Polymères synthétiques : synthèse de polymères

Comment synthétiser des polymères ? Plusieurs mécanismes existent et c'est l'objet de ce cours.

## 16.1 Polymérisation par étape

8.5 min

### 16.1.1 Mécanisme

Par étape : réaction de deux fonctions antagonistes *ie* qui vont réagir l'une sur l'autre. Exemple : acide carboxylique sur un alcool pour former un ester... ce qui peut être répété plusieurs fois pour arriver à un polymère. Ici, on parlera d'ailleurs de polycondensation puisqu'on a libération d'une petite molécule, ici l'eau.

Quels limites pour ce mécanisme ?

### Projection

Réaction de polymérisation pour obtenir le nylon et le PET

## 16.1.2 Limites

Projection

Molécule suffisamment grande pour éviter les problèmes de cyclisation intramoléculaire

- Cyclisation Pour éviter encore plus efficacement la formation de cycle sur le motif, on peut utiliser deux molécules différentes : cependant, il reste un problème qui est la macrocyclisation, une fois que le polymère a commencé à croître.
- Une autre limite : si l'un des réactifs est introduit en excès (à compléter) ;
- viscosité Une limite qui ne saute pas aux yeux quand on est habitué à la chimie organique : par croissance du polymère, on augmente la viscosité du milieu.
- COROTHERS Si on a un taux d'avancement  $p$ ,  $N_t$  le nombre de polymères à  $t$  et  $N_0$  le nombre de polymères à  $t = 0$ .  
 $N_t = N_0(1 - p)$  et  $D_p = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p}$ .  
En jouant sur le taux de conversion (donc en déplaçant l'équilibre, DEAN STARK ou filage), on augmente donc le  $D_p$ .

## 16.2 Polymérisation en chaîne

19.5 min

En quatre étapes : on détaille pour la polymérisation radicalaire.

### 16.2.1 Polymérisation radicalaire

- amorçage utilisation de AIBN, formation de deux radicaux et de diazote. On a ensuite réaction avec les électrons  $\pi$  d'une double liaison sur un alcène par exemple.
- propagation Réaction entre le premier monomère radical avec un deuxième monomère *etc.*
- terminaison Réaction entre le radical et un autre polymère ou entre le radical et un autre radical...

Projection

Polymérisation radicalaire, exemple.

Ici, difficultés à contrôler la réaction en chaîne et les réactions radicalaires.

### 16.2.2 Limites

- Transfert réaction entre un polymère en formation et un hydrogène d'un autre polymère en formation : on aurait donc une molécule ramifiée.
- Stéréochimie...

### 16.2.3 Stéréochimie et mode de fixation

26 min

Exemple du polystyrène : lors de l'initiation, deux radicaux possibles... puis lors de la propagation, création de liaison par attaque des radicaux sur l'un ou l'autre des carbones de l'alcène... On parlera de modes de fixation qt, tq, qq et tt.

Si on a un mécanisme de fixation tête à queue, [Dessiner le polymère], succession de  $n$  monomères... mais quelle stéréochimie ? Première question : comment assigner les stéréodescripteurs ? Dépendance de la taille de la molécule : inversion de la configuration du polymère au milieu de celui-ci. On utilise

alors plutôt la représentation de FISCHER (horizontale) que la description R ou S. On parlera enfin de tacticité plutôt que de tacticité.

#### Projection

Polymères atactique, isotactique, syndiotactique ; sur une forme générale

Atactique : aléatoire ; isotactique : tous les groupements du même côté du plan ; syndiotactique : alternance avant/arrière du plan.

Enjeux pour le polymériste : les propriétés sont très différentes en fonction de la tacticité.

#### Projection

Polystyrène : différents propriétés en fonction de la tacticité, source Wikipédia (?).

Exemple au tableau : trois monomères ; pour étudier l'influence sur les propriétés. On définit des triades ; isotactiques, syndiotactique et hétérogène. On compte alors le nombre de ces triades dans le polymère et on définit un taux de chaque tacticité. Sur plusieurs triades, on peut alors calculer des taux :  $\tau_{\text{syndio}} = \frac{n_S}{n_{\text{triades}}}$ .

## Conclusion

38 min

Deux mécanismes : très loin d'être exhaustif!

#### Projection

Bilan de ce qu'il faut retenir : comparaison polymérisation par étape, polymérisation radicalaire

## Questions

### Questions

### Réponses

Sur les triades, pourquoi compter en terme de triades ?

C'est plus facile

Est-ce qu'il manquerait pas une triade dans votre décompte ?

Oui en effet.

Mécanisme de polymérisation radicalaire : quand les différentes étapes sont décrites, ce sont des flèches simples... Ce sont des étapes équilibrées ou non ?

Rien n'empêche de faire la réaction dans l'autre sens.

À la fin, on garde les initiateurs sur les polymères ?

Oui, mais on peut les enlever avec des réactions particulières... Avec l'AIBN c'est pas le plus simple, mais certains s'enlèvent plus facilement.

Réaction de transfert, c'est toujours un inconvénient ?

Préféré ne pas en parler en L3, mais on peut utiliser des agents qui viendraient diminuer la réactivité des radicaux pour forcer la linéarisation et empêcher le transfert.

Est-ce que le transfert peut être utile ?	Si on veut des polymères ramifiés et de la réticulation, oui, ça peut donner d'autres propriétés.
Pourquoi on parle de transfert alors dans votre mécanisme projeté ?	Terme plus ancien, cette phase fait partie de l'amorçage, il ne s'agit pas du même transfert.
Par rapport à l'intro, définitions de macromolécules et polymères, quelle différence vous voyez et particulièrement pour les élèves, qu'est-ce que vous souhaitez qu'ils retiennent ?	Complicé et très vague... dans les définitions, par vraiment de différences.
Pas d'effet de gel en polymérisation en chaîne ? Vous ne l'avez pas mentionné...	Ça devrait être le cas aussi.
Synthèse de polymères... autres grandes synthèses de macromolécules ?	Ça dépend de ce qu'on considère comme des macromolécules ?
Synthèse de macrocycles ?	
Synthèse et en particulier filage du nylon, tu peux nous le présenter plus précisément ?	Réactifs dans deux phases différentes, on a formation d'une couche de nylon à l'interface : on forme un film qui arrête la polymérisation si on ne l'enlève pas.
Question correctrice	
Introduction pédagogique, quand est-ce que vous comptez aborder la cinétique si vous n'en parlez pas ici ? Avant ou après ?	Après.
Et au niveau des propriétés des polymères, c'est important que l'élève ait des notions avant ? Redonner un ordre de comment vous parliez des polymères.	Définition/Introduction, les masses molaires, le $D_p$ ; sur la synthèse d'un polymère, mécanismes ; études de la cinétique, caractérisations des polymères ; enfin les propriétés et caractéristiques pour leurs applications.
Vous parliez de chimie organique où je cite <i>Tout se passait bien</i> , c'est à dire ?	Dans une logique de chimiste organicien à ce niveau
Qu'est-ce qui peut mal se passer en chimie organique ?	
Pour la polymérisation par étape, les monomères réagissent un à un, vous avez dit... Est-ce que c'est toujours un monomère qui réagit avec un autre ? Possible de modérer ces propos ?	Polymères plus ou moins grands qui vont réagir avec d'autres polymères de taille différente, avec un monomère...
Différence entre un monomère et un motif ?	Motif encadré entre crochet, c'est l'unité de répétition alors que le monomère c'est les unités de réaction.

Différents amorceurs pour la polymérisation en chaîne : vous avez parlé de l'AIBN, quel est son nom ?	Azobisisobutyronitrile. Pourquoi il y a une stabilité préférentielle d'un radical plutôt que l'autre ? Est-ce qu'on parle vraiment de formes mésomères ici ?
Formes mésomères ; on a une délocalisation de la charge électronique... Remarque : on parle de stabilisation par résonance.	
Et si c'était une chaîne alkyle plutôt qu'un aromatique ? Lequel est le plus stable ?	Hyperconjugaison (?)
Vous connaissez le premier radical isolé et synthétisé ?	
Quels sont les différents types de chaînes qui peuvent exister dans les polymères ? En terme de vocabulaire ?	Linéaire ; branché ; réticulé ; dendritique (séparation).
Méthodes pour éviter ça : citer quelques méthodes pour limiter ces étapes de transferts	Auxiliaire qui désactivent les radicaux (formation de radicaux dormants).
Polymères anisotactique, ça vous dit quelque chose ?	
Qu'est-ce qui va faire que les propriétés de la macromolécule changent avec la tacticité ?	Symétrie et régularité va mener à plus de cristallinité.
Si on reste sur ces caractéristiques : est-ce qu'un polymère cristallin va le rester, après synthèse ?	En chauffant le polymère, on peut perdre la cristallinité, et en fonction des modes de refroidissement, on pourrait récupérer un polymère cristallin ou amorphe.
Définir la température de transition vitreuse ?	Transition entre vitreux et visqueux... diagramme (T, ?).
Pour finir, les synthèses pour gérer la stéréochimie ?	Polymérisation par ZIEGLER et NATTA, qui utilise des sels de titane et l'aluminium.
Élément imposé, stéréochimie : quel autre élément imposé on aurait pu te donner ?	Un type de mécanisme en particulier (anionique ou cationique) ; régularité des polymères avec les modes de fixation ; cinétique d'une réaction en particulier ; synthèse de différents types de polymères (à plusieurs types de monomères).

## Debrief

Dérive : traiter beaucoup de choses sans tout traiter correctement... Avis : il aurait fallu faire un choix dans le plan (qui est ici classique et pertinent pour ce titre) mais qui est peut-être un peu loin de l'élément imposé ; notamment un peu de hors-sujet sur la fin, on s'éloigne de la synthèse.

Attention : le polymère est un ensemble de macromolécule : la macromolécule c'est la structure et le polymère c'est l'ensemble de ces macromolécule et c'est le polymère qui a des propriétés. Faire le

choix du vocabulaire, se donner et en particulier donner un cadre aux élèves, c'est à toi d'apporter la clarification aux élèves. Faut-il redonner ces définitions ? Pour le jury, dans le contexte de la leçon, oui : à la limite, elle passerait dans l'introduction pédagogique.

En terme de forme, c'est bien de redonner des exemples *etc.* mais attention à la rigueur du vocabulaire scientifique... Objectifs bien définis, mais attention à y revenir, y répondre. (et les préciser). À chaque fois que vous voulez vous lancer dans un mécanisme : toujours redonner le cadre, l'équation bilan et des éventuels constats expérimentaux, les rendements (sur lesquels on pourrait revenir en chimie des polymères...) Essayer de rapprocher à des exemples concrets dès qu'on utilise des notations simplifiées (sur une diapo éventuellement, pour gager du temps).

Si un tel cas se présente, le jury serait très certainement déçu de ne pas avoir de synthèse où on voit la stéréochimie, où on voit comment elle est gérée. Par exemple, dire qu'on se place dans un cours après un cours sur la polymérisation par étape, puis traiter la polymérisation en chaîne, éventuellement les autres types où la stéréochimie apparaît. Il manque un peu de synthèse dans cette leçon.

## Leçon 17

# Construction de squelettes carbonés en chimie organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Construction de squelettes carbonés en chimie organique – Couplage pallado-catalysé  
Présentée par Max ROOSE (Estelle MEYER), corrigée par Floris CHEVALLIER  
Le 12/12/2019

### Ressources utilisées

- NICOLAOU, I et II,
- Cours de chimie du phosphore et de chimie organométallique.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Rétrosynthèse [L3]
- Aménagement fonctionnel [L3]
- Chimie de coordination, complexes et catalyseurs [L3]
- Réactivité des fonctions usuelles [L2]
- Réaction de cyclisation []

**Difficultés** Les difficultés sont de repérer des déconexions stratégiques sur un squelette carboné.

#### Objectifs

Les objectifs sont les suivants

Pour ce qui est des TD : réactions supplémentaires non adoptés ici mais aussi d'autres couplages (avec possibles présentations à faire par les élèves sur les différents couplages.) TDs à 4 niveaux différents (les expliciter).

Évaluation, par groupe, rétrosynthèse de molécules analogues à celles vues en TD, évalués non pas sur la justesse de la RS proposée mais sur la démarche et sur la validité de ce qui est proposé.

## Introduction

4.5 min Lors des années précédentes, vous avez acquis de nombreux outils autour de la réactivité des différentes fonctions : des légos à mettre ensemble pour arriver à une molécule complexe, ce que l'on va essayer de voir aujourd'hui (tendre vers la synthèse totale).

La chimie organique n'est pas seulement sur le papier !

Enjeu de taille : créer des liaisons C–C.

### Objectifs

Acquérir des techniques pour construire un cycle carboné

## 17.1 Construction de squelette carboné par couplage de synthons

Exemple

### Projection

Épothylone A (NICOLAOU, p161, 1997)

Macrolactone = ester cyclique de grande taille

### | Remarque – Grande taille ?

. Beaucoup de déconexions faisables et de nombreuses fonctions sur lesquelles jouer.

### Projection

Seconde approche de NICOLAOU, p200

Création d'une double liaison C=C.

### 17.1.1 Réaction de WITTIG, un exemple de création de liaison C=C

Réaction pour obtenir un alcène.

### Projection

Étape molécule 80 jusqu'à 83, p200 du NICOLAOU

Schéma de réaction dans un cadre général, sachant que la réaction se déroule plus facilement avec un aldéhyde qu'avec une cétone. Établissons le mécanisme de la réaction (dans le cadre de NICOLAOU).

1.  $S_N2$  de  $PPh_3$  sur l'iodoalcane ;
2. déprotonation H en  $\alpha$  de P par base forte (ici LDA) pour former l'ylure de phosphore [formes mésomères, ylène] ;
3. cyclisation sur l'aldéhyde (affinité O pour P), oxaphosphétane ;
4. ouverture du cycle, formation alcène (Z, commenter après) et triphénylphosphine.

Réaction équilibrée jusqu'à la formation de la triphénylphosphine.

Remarquons que la stéréochimie est déterminée par la stabilisation ou non de l'ylure intermédiaire :

- non stabilisé donne Z ;
- stabilisé donne E ;
- semi-stabilisé donne mélange Z/E.

20 min

**Expérience** – Réaction de HORNER, WADWORTH et EMMONS, *40 exp. illustrées*, MARTILAND-L., p276

#### Projection

Réaction de HORNER, WADWORTH et EMMONS  
Résultats, bandes caractéristiques IR réactifs et produits  
Mécanisme (proposé)

Avantages de cette réaction, par rapport à la WITTIG : le produit phosphoré final n'est pas aussi embêtant à séparer que la l'oxyde de triphénylphosphine : un simple essorage suffit.

#### Projection

Dynemicin A, autre exemple où la HWE est utilisée (NICOLAOU II, p83), approche de DANISHEFSKY

Autre méthode ! Celle des couplages pallado-catalysés.

## 17.1.2 Couplages catalysé au Palladium

28 min

#### Projection

Cycle catalytique très général partant d'un catalyseur de palladium au do 0.  
Additions du réactif halogéné, puis transmetallation par le second réactif puis élimination réductrice donant le produit d'intérêt

#### Projection

Dynemicin A, approche de MYERS avec utilisation du couplage de SUZUKI (NICOLAOU, II, p79)

## 17.2 Construction d'un squelette carboné par cycloaddition

### 17.2.1 Réaction de DIELS-ALDER

#### Projection

Dynemicin A, retour sur l'approche de DANISHEFSKY avec utilisation du couplage de SUZUKI (NICOLAOU, II, p97)

Blablabla

## 17.2.2 Métathèse des oléfines

La nature fait bien les choses... et l'Homme fait de son mieux pour l'imiter.

Projection

Épothilone A, approche de NICOLAOU, NICOLAOU II, p 189, mécanisme

Réaction dite de métathèse qui a donné lieu à CHAUVIN un PN en 2005 : échange entre deux alcènes.

Projection

Épothilone A, approche de NICOLAOU, NICOLAOU II, p 193, voie de synthèse

## Conclusion

Projection

Bilan et perspectives en stéréochimie

## Questions

### Questions

### Réponses

C'est quoi la chimie organique ?

Elles viennent d'où ces molécules ?

Historiquement, première réaction par exemple ?

Synthèse totale, c'est quoi ?

Déconnexions et connexions, par rapport à un support choisis par exemple, où est-ce que tu les vois ?

Pourquoi choisir des macrocycles à construire ?

C'est quoi cette petite boule dans les premières slides ?

Quel avantage ?

Synthèse et mécanisme de la molécule 80 à 81 ?

C'est quoi un ylure ?

Synthèse de l'urée par WHÖLER (?)

Pas de définition IUPAC ;

Enjeux particuliers en synthèse totale ; grosse molécules, complexes... parvenir à cycliser la molécule un moment dans la stratégie de synthèse.

Surface solide, les précurseurs sont greffés sur un phase solide (résines...)

WILLIAMSON

Pour WITTIG, comment se fait l'approche des réactifs dans le mécanisme?	Approche <i>supra-antara</i> ?
Comment expliquer alors la stéréosélectivité entre ylures stab. et non stabilisé?	
Comment évoluent les couplages scalaires (RMN) pour les alcènes?	Règle de KARPLUS
Source de palladium dans ces réactions?	Tétrakis (quatre ligands triphénylphosphine sur le palladium) triphénylphosphine palladium (0) (?)
Réaction de métathèse, de manière générale?	Réaction permettant de réaliser un échange entre deux molécules?
Entendu parler de métathèse anionique?	

## Debrief

Avis perso JG : plutôt un plan plus général au début (liaisons simples et liaisons doubles) puis partie sur un bel exemple du NICOLAOU par exemple... Autre chose, pourquoi ne pas mettre la WITTIG en pré-requis puis parler de la HWE dans la leçon?!

Attention à la taille des documents projetés, trop d'informations non commentées.

## Leçon 18

# Optimisation d'une synthèse industrielle

Leçon de chimie

LC11 – Du laboratoire aux procédés  
Optimisation d'une synthèse industrielle – Optimisation de réacteurs ouverts  
Présentée par Manon LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par Vincent WIECZNY  
Le 13/12/2019

### Ressources utilisées

- KING, synthèse de l'acide sulfurique
- Techniques de l'Ingénieur, J4030

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Chimie industrielle : cours introductif [L3]
- Thermochimie : 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principes [L2]
- Cinétique chimique : vitesse de réaction [L1]
- Catalyse hétérogène : structure du catalyseur [L3]

Leçon : placée au niveau L3 puisqu'elle parle d'une chimie moins académique que ce qui se fait en licence : une sorte de spécialisation qui est en accord avec les choix qu'auront à faire les élèves pour le M1. Elle appelle de nombreux pré-requis et un certain recul dans de nombreux domaines. En terme de séquence pédagogique, elle se placerait après un cours introductif avec des exemples de synthèses, du vocabulaire lié à celle-ci, des ordres de grandeurs. On discutera d'optimisation de la synthèse en utilisant les outils tant de thermodynamique que de cinétique (en particulier de vitesse de réaction et de catalyse, hétérogène ici.)

Un plan tourné autour d'un exemple : l'acide sulfurique (premier tonnage mondial!), dont la synthèse est très bien documentée. Plan divisé en deux parties : thermodynamique et différents facteurs puis partie cinétique avec compromis à trouver.

L'élément imposé sera rappelé au maximum au cours de la leçon en parlant des réacteurs et installations dès qu'une discussion pertinente pourra être faite.

Toutes les notions auront déjà été vues en L1–L3 :

**Difficultés** Les difficultés pour les élèves sont : de savoir combiner les différentes connaissances (thermo et cin) sans les mélanger et les confondre

Séquence péda : un cours introductif puis ce cours et enfin un cours sur les réacteurs isothermes, plus connus des élèves mais pas traité ici ; et enfin un cours par un intervenant extérieur, du domaine industriel.

Pour les TD : études de docs autour de cette synthèse et d'une autre. Évaluation en binôme ou en trinôme pour l'étude d'autres synthèses industrielles.

## Introduction

5 min Vous avez vu que certaines synthèses, en chimie industrielle, amènent à de plus gros tonnages et demandent des installations particulières.

Projection

Synthèse de l'acide sulfurique : trois étapes puis concentration sur la formation de  $\text{SO}_3$

On verra comment optimiser cette synthèse : en taux de conversion/rendement, en coût ET en terme de chimie verte.

Objectifs

Connaître les leviers permettant d'optimiser une synthèse industrielle.

Dans cet objectif, on va parler d'une synthèse d'une manière générale : ce qu'on voit pour l'acide sulfurique peut être mobilisé pour d'autres exemples ! (ammoniaque par exemple...).

## 18.1 Aspects thermodynamiques

Pourquoi les aspects thermodynamiques : il y a une influence de T, de P... sur le taux de conversion !

| **Remarque** – Faire ici le calcul de la variance, pour savoir combien de leviers existent.

Projection

Taux de conversion en fonction de la température, King p83

L'allure de cette courbe est donnée par la loi de VAN'T HOFF

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad (18.1)$$

Pour l'acide sulfurique, l'enthalpie de réaction vaut  $-192 \text{ kJ mol}^{-1}$  qui est négative : avec la température donc, K diminue et avec le taux de conversion.

### 18.1.1 Influence de la pression

Projection

TI p2, Influence de la pression sur la courbe d'équilibre

Ce résultat, on peut le prévoir avec la loi de GULBERG et WAAGE

$$Q = \frac{P_{\text{SO}_3} P^{\ominus \frac{1}{2}}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{x_{\text{SO}_3}}{x_{\text{SO}_2} x_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{P^{\ominus}}{P} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18.2)$$

C'est pour cela qu'on doit augmenter la pression dans le réacteur si l'on veut maximiser le taux de conversion. Cependant, d'un point de vue de l'optimisation des réacteurs, l'augmentation de la pression augmente le coût (très énergivore) et les risques (chimie verte, normes...).

Le deuxième facteur auquel on pense : la température!

### 18.1.2 Influence de la température

Ce qui est important ici : nous travaillons dans un réacteur adiabatique et non isotherme.

**Remarque** – Ne pas hésiter à faire un cycle thermo avec réaction puis chauffage ou l'inverse.

Cela se traduit par un trajet différent sur les courbes que l'on a vu auparavant et on va devoir mobiliser le premier principe de la thermodynamique :

$$\xi \Delta_r H^{\ominus} + [C_0 + \xi \Delta_r C_p^{\ominus}] \Delta T = 0. \quad (18.3)$$

On isole alors la température :

$$\Delta T = -\frac{\xi \Delta_r H^{\ominus}}{C_0 + \Delta_r C_p^{\ominus}} \simeq -\frac{\xi \Delta_r H^{\ominus}}{C_0}, \quad (18.4)$$

en remarquant que ce terme peut s'approximer à, en calculant  $C_0 = 3022 \text{ J K}^{-1}$  et, pour 100 mol,  $\xi \Delta_r C_p^{\ominus} = -393 \text{ J K}^{-1}$ .

et en introduisant le taux de conversion ( $\xi = \phi \xi_{\text{max}}$ ), on trouve une fonction affine de celui-ci en fonction de la température :

$$\phi = -\frac{C_0 \Delta T}{\xi_{\text{max}} \Delta_r H^{\ominus}}. \quad (18.5)$$

**Remarque** – Projeter les données et faire le calcul (application numérique) avec les élèves? Plus important : validité de ce calcul? Pour les réacteurs fermés... ici, bilan dynamique/premier principe industriel?

Projection

King, p86, influence de la température : réacteurs et échangeurs thermiques

Enfin, un autre facteur est celui de la composition initiale

### 18.1.3 Composition initiale

Déplacement d'équilibre en ajoutant plus de réactifs à l'état initial : c'est le principe de LE CHÂTELIER. Mais en réalité, il n'y a pas que le second principe, comme on vient de le voir, il y a aussi le premier principe avec la dépendance du taux de conversion en fonction de  $C_0$ .

Projection

Modification des proportions, KING, p??

On voit donc que pour un même paramètre, qui est la température, on a un compromis sur la thermodynamique.

19 min C'est ce qu'on va observer maintenant : aussi discuter de la cinétique de cette réaction et dans les réacteurs.

## 18.2 Aspects cinétiques

La température va aussi jouer en cinétique : il y a là aussi un compromis sur lequel on va devoir discuter pour optimiser la synthèse.

### 18.2.1 Influence de la température

Projection

Courbes d'isovitesse et de progression optimale de température, TI p7

Assez chargé, mais on va y passer du temps pour le comprendre! Vous reconnaissez la courbe d'équilibre qui est donc la courbe qu'on a vu précédemment, le taux de conversion en fonction de la température.

Ce qui est tracé aussi ici, ce sont des courbes tracées pour plusieurs vitesses, qui encadrent ce qu'on appelle la courbe de progression optimale de température, outil très utilisé par les industriels. [Expliquer comment c'est obtenu ?]

**Remarque** – Ne pas hésiter à expliquer comment une isovitesse est obtenue : tracé de la quantité de  $\text{SO}_3$  en fonction du temps, pour différentes températures.

Une isovitesse s'obtient en déplaçant une tangente sur ces courbes entre le faisceau en température : donnant un couple (taux de conversion, température)

Celle-ci (la courbe POT) relie les maxima des isovitesses. L'analyse des courbes est la même que précédemment : et c'est l'industriel qui décide, par la taille des réacteurs et des échangeurs thermiques, du chemin qu'il prend, avec une tendance autour de la courbe de progression optimale de température.

### 18.2.2 Choix du catalyseur

Catalyseurs hétérogènes pour gérer facilement la séparation des produits.

Projection

Structure du réacteur et des catalyseurs, King, p3 et 74

Le réacteur est donc une succession de lits de catalyseurs, avec entre chaque lit un échangeur thermique : il s'agit donc d'une grande colonne.

Le catalyseur comme vous le savez est en général un composé actif supporté sur un support. Ici, il s'agit d'oxyde de Vanadium (V),  $\text{V}_2\text{O}_5$  supporté sur des oxydes d'alcalins et de la silice (ce qu'on voit sur la projection) Quel est le cahier des charges du catalyseur ? Ses caractéristiques :

- maximiser la quantité de  $\text{V}_2\text{O}_5$  : bien plus coûteux mais aussi toxique ;
  - maximiser la surface spécifique : c'est pour cela qu'on utilise la silice, dont les pores permettent d'avoir une surface spécifique de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ;
  - Résistance à haute température (entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ )
  - Résistance au flux en pression importante (quelques atmosphères).
- Tout ces paramètres permettent de trouver le meilleur compromis sur catalyseur.

## Conclusion

30 min

Projection

Bilan de la leçon

Jouer sur la thermodynamique avec le second principe (déplacement d'équilibre) et le premier principe (endo ou exothermique) où on voit intervenir la température, qui joue aussi sur la cinétique de la réaction, avec la progression optimale de température. On pourra, toujours en cinétique, optimiser le catalyseur. Enfin, et cela à chaque étape du raisonnement, il faut réfléchir à l'installation : on n'utilise pas de réacteurs isothermes (trop dangereux) mais adiabatiques.

Les réacteurs isothermes seront vus dans un prochain cours. Rappelez-vous qu'ici on avait une courbe décroissante pour l'équilibre dans le cas de la réaction exothermique :

Projection

Réactions endothermiques, points de fonctionnement

32 min, fin

## Questions

### Questions

### Réponses

Questions d'ordre disciplinaire

Une idée du tonnage pour l'acide sulfurique ?

Pourquoi autant ? À quoi ça sert ?

Exemple phare de synthèse où on a besoin d'acide sulfurique ? Un exemple concret dans la vie quotidienne sinon ?

La première étape serait de développer les différentes étapes : quelles sont les spécificités sur les différentes étapes de la synthèse ?

Quelles difficultés ?

Soufre élémentaire, sous quelle forme ?

Est-ce que c'est facile alors d'avoir du soufre à l'état gazeux ? À température ambiante et pression atmosphérique ?

Est-ce qu'il y aurait pu avoir d'autres paramètres à considérer, et pourquoi on considère ceux là ?

Largement utilisé en chimie (acide fort)

Réactions d'oxydation pour les deux premières étapes.

Soufre extrait de minerais, première oxydation assez simple par rapport aux autres

S<sub>8</sub>, polymérique ou oligomérique

Pression et température sont des variables d'états

Comment on va savoir quels paramètres sont à optimiser, quel outil on peut utiliser ?	La variance
On peut la calculer ?	Nombre de degré de liberté du système... (à compléter) ; $v = 2 + N_{\text{composés}} - N_{\phi} - R$ , formule de GIBBS.
D'où vient le facteur 4 ? Et c'est quoi ce terme de phase ?	
L'appliquer ici ?	Une phase, pression fixée mais T varie, $v = 2$
Qu'est-ce qu'on tire de ce résultat, en admettant qu'il soit juste ?	
Tout premier graphe : justifier l'évolution, loi de Van't Hoff, corriger cette loi ? Est-ce que le comportement vous va là ?	On peut le redémontrer... mais il doit y avoir une erreur de signe
Est-ce qu'on parle vraiment de loi de Van't Hoff ? Pour le vocabulaire ? C'est plutôt en cinétique la loi de Van't Hoff (c'est conceptuel comme question)	Relation de VH.
Est-ce que vous vous attendez à ce que les élèves aient un niveau suffisant en anglais pour comprendre ces textes là ?	
Influence de la température : réacteur adiabatique, quel est le rendement qu'on étudie depuis le début, comment il se définit ? À quel point il décrit une réalité ?	
Plusieurs termes entendus : rendement, taux de conversion, avancement maximal ? Quel est la bonne définition de notre rendement ?	Les trois sont des choses différentes !
Oui mais on a tendance à faire les mêmes conclusions pour les trois... pour quel type de réacteur est défini d'avancement maximal par exemple	Réacteur fermé, c'est pas le cas ici
Qu'est-ce qu'on peut reprocher à ce raisonnement alors ? Est-ce que c'est un problème de faire ce raisonnement sur un réacteur fermé ?	
Comment il faudrait transformer ce raisonnement, au lieu d'un avancement, pour un réacteur ouvert ?	On prendrait le taux de conversion
$[R]_S = (1 - x)[R]_e$ donne la définition de x, taux de conversion, qui est plus adapté.	

Si on revient aux courbes d'évolution de température avec les différents réacteurs : adapter la géométrie des réacteurs ? Quels types de réacteurs	(On peut pas décrire les réacteurs adiabatiques entre RPAC et RP ??) plutôt RP
Est-ce que c'est possible de faire de la catalyse hétérogène avec un RPAC ?	Pas vraiment... mais c'est étonnant d'utiliser un piston qui dissipe moins bien la chaleur.
Comment on décrirait la colonne entière ?	L'échangeur thermique n'est pas un réacteur...
Description par des pistons en chaînes avec échangeurs thermiques	
Courbe POT : conceptuellement, comment expliquer qu'à plus haute température, on descend en vitesse ? Pourquoi c'est un maximum dans cette zone là ?	En augmentant la vitesse, on diminue le taux de conversion pour une même température...
Est-ce qu'on prend en compte que des aspects cinétique là ?	Non la cloche est une combinaison des aspects cinétique et thermodynamique.
Pourquoi il faut chauffer, finalement ?	Vitesse de réaction trop lente à basse température... Cinétique prédomine au début puis thermodynamique à la fin.
Comment on adapte la géométrie du réacteur avec la donnée de ces courbes ?	Industriel modélise ces courbes et les réacteurs pour savoir à quelle température il va s'arrêter et donc la taille du lit de catalyseur.
Choix du catalyseur : $V_2O_5$ , pourquoi pas finement divisé, sans silice ?	Le rôle de la silice est aussi de dissiper la chaleur (??)
Préciser la question : quel est le problème lorsqu'on cherche à diviser de plus en plus finement un solide ? Sa Stabilité est-elle remise en cause ? En nanométrique ?	Parfois les propriétés diffèrent... mais pas vraiment le cas ici. Propriété mécanique qui entre en jeu.
Critère de toxicité : est-ce que c'est un problème dans le cas de cette synthèse ?	Montage et démontage de la colonne : très mauvais pour les personnes qui le mettent en place
Un avantage alors : pourquoi utiliser un réacteur ouvert plutôt que fermé ?	Le gaz qui porte les réactifs et les produits, personne n'a à gérer ça « manuellement ».
Quels sont les critères pour définir ce qui est un bon catalyseur pour une réaction donnée ?	Activité catalytique
Comment on définit cette activité catalytique ? Quels termes ?	
On compare la vitesse de réaction avec et sans catalyseur, c'est ça ?	
Pensez que la réaction se fait, sans catalyseur ?	Il me semble avoir lu qu'elle se faisait mais très très lentement.

## Questions pédagogiques

Question générale : dans ce cadre, quel type d'élèves vous avez devant vous ? BTS/DUT, L3 Chimie ?

Plus un profil de L3 Chimie, parcours académique, qui réfléchissent à l'après-licence... Un élève de licence pro aurait vu ça plus en avant, ils seraient bien plus familier-es des procédés.

Thème général de la leçon : procédé et synthèse, quelle différence selon vous s'il y en a une ?

Synthèse : comment à partir de réactifs on obtient un produit particulier alors qu'un procédé (qui n'implique pas nécessairement synthèse) donne les leviers pour réaliser une action.

Électroraffinage du cuivre, on peut appeler ça une synthèse ?

Oui.

Pourquoi décrire après les réacteurs isothermes alors ?

C'est un cours qui sera davantage mathématique/calcul, plus proche de ce qui est fait académiquement en L1 ; on resterait loin de ce cours là.

Exploiter toutes les compétences de licence : que pensez-vous directement de donner directement les données ; vous les avez trouvées où ces données ?

Généralement, quelle difficulté pour l'enseignant de concevoir une leçon sur une synthèse industrielle ?

Formation particulière...

En admettant que vous ayez rattrapé ce retard, pourquoi ça reste compliqué de faire une leçon sur une synthèse industrielle ?

Les procédés sont peu accessibles : industrie ou recherche

D'autres bouquins alors \*sort de GUI-NET\*, qui ne donne que des réactions en A donne B

Est-ce qu'on pourrait envisager une mise en œuvre expérimentale ? Avec quels types d'élèves et dans quelles conditions ? Dans la mesure où là on est dans un cours introductif ?

Petits RP et RPAC, modèles, en essayant de les comparer. Les élèves de Licence pro ou DUT auraient déjà pu faire ce genre d'expériences.

Qu'est-ce que vous attendez de l'élève à l'examen, à la suite de ce cours et des TD ?

Avoir une démarche d'investigation, quelque soit l'exemple... Le plus problématique sera de trouver une molécule bien documentée.

Plutôt une étude documentaire ou alors un examen avec de nombreuses questions... Démarche déductive ou dans l'autre sens ? Qu'est-ce que vous privilégierez comme méthode ?

## Debrief

Deux synthèses principales pour cette leçon : ammoniac et acide sulfurique. C'est bien d'avoir voulu parler des réacteurs à tout instant. L'optimisation est là, pour chaque critère.

Étape par étape. Intro péda est bonne, pré-requis ok... attention à bien préciser à qui on s'adresse, quel type d'élèves, dans le cadre de cette leçon. Question qu'on peut poser : mais tout ça iels l'ont déjà vu, à quoi ça sert, qu'est-ce qu'on apporte ici? Ici, apporter du concret pour la chimie industrielle. Dubitatif sur la description des réacteurs après... mieux d'en parler avant pour y revenir facilement. Exemples de réacteurs isothermes pour les synthèses athermiques (esters...).

Sur l'acide sulfurique : introduction à faire dessus, une carte d'identité à pouvoir lui donner (tonnage, à quoi il sert, historique, consommation énergétique mondiale par exemple...). Le schéma du réacteur doit venir plus tôt : c'est plus simple de comprendre la courbe et le cheminement ! Pourquoi pas faire le bilan de la réaction et calculer les valeurs. Pas assez insisté sur le fait qu'on soit exothermique et donc qu'on doit se mettre à basse température.

Attention sur la variance : il faut que les élèves l'aient acquise et qu'on l'utilise ici ! Elle donne les paramètres intensifs qu'il faut fixer pour être à l'équilibre. Faire un calcul de variance au tableau. Savoir le justifier, variance de GIBBS, éviter de l'utiliser puisqu'elle a disparu de plusieurs programmes. Utiliser nombre de paramètres intensifs moins nombre de relations (ce qui permet de retrouver GIBBS, en passant). Ici, la variance vaut 3.

Influence de la composition est difficile à décrire avec les mains : avec les courbes c'est très bien.

Démarche déductive dans cette leçon est essentielle : donner une courbe et l'étudier, la justifier, l'exploiter.

Concitant le calcul avec l'avancement final... ça pose problème en réacteur ouvert, mais c'est MV qui fait ça. Il faudrait en fait dès le départ être clair sur le rendement qui est utilisé (rendement thermodynamique, taux de conversion).

Premier principe, comment le traiter... premier principe industriel ? avec débit et taux de conversion plutôt qu'avec avancement...

Transition entre les deux parties ok. Au niveau de la courbe POT, ajouter un schéma du réacteur, où on voit la longueur du réacteur à adapter pour arriver à la température. Pour le choix du catalyseur : courbe en volcan (?), courbe qui permet de caractériser les catalyseurs. (TOF ou TON en fonction de l'enthalpie standard d'adsorption)

Le bilan était excellent : ne pas hésiter à revenir vers l'exemple choisi du coup !

# Leçon 19

## Corrosion

Leçon de chimie

LC8 – Transferts d'électrons en chimie

Corrosion – Aération différentielle

Présentée par Théodore OLLA (Luc PONTOGLIO), corrigée par T. FOGERON

Le XX/XX/20XX

### Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- BÉNARD
- MANSOUR, TI BN3751

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Réactions d'oxydoréduction, demi-équations électroniques [L1]
- Diagrammes de POURBAIX [L2]
- Courbes i-E, droites de TAFEL [L2]
- Piles et électrolyseurs [L2]
- Notions de mécanique et de mécanique des fluides [L2]

Dans la continuité et en fin du chapitre d'électrochimie : iels auront déjà vu toute la théorie thermodynamique et cinétique avec d'éventuelles applications comme les piles et les électrolyseurs. La corrosion sera un troisième type d'applications qui a donc une importance considérable dans le domaine industrielle, c'est un chapitre particulièrement important pour des étudiants en licence.

Pré-requis bien sûr en lien avec l'électrochimie (courbes et diagrammes utilisés) ; on se servira également de quelques notions élémentaires de mécanique et méca flu.

Une approche plutôt théorique se basant sur les courbes i-E ou une approche basée sur les exemples du domaine de l'industrie. C'est quelque chose qu'on voit peu dans un parcours académique, ça permettra donc aux étudiant-es d'avoir quelques notions un peu plus appliquées que la simple exploitation de données théoriques.

**Difficultés** Les difficultés sont :

## Objectifs

Comprendre l'importance de la corrosion et des méthodes permettant de s'en protéger dans la chimie industrielle.  
Savoir calculer des grandeurs caractéristiques de la cinétique de corrosion (potentiel, intensité de courant et vitesse).

## Introduction

4.5 min

Problématique majeure de l'industrie moderne : les métaux sont partout, pour de nombreuses applications (industrie, secteur naval...); problématique de la corrosion, dégradation des métaux ( $\simeq$  4% du PIB mondial pour combattre leur corrosion).

Je pense que c'est assez intuitif pour tout le monde même sans définition rigoureuse de la corrosion.

### Projection

Vert de gris sur une statue en bronze, clous rouillés

Vous l'avez tous-tous vu, et en fait on la retrouve partout, au travers de nombreux phénomènes que nous allons voir maintenant.

## 19.1 Les phénomènes de corrosion

### 19.1.1 Définitions

**La corrosion** est une réaction d'oxydoréduction entre un métal et son environnement contenant des agents oxydants.

Définition qui appelle plusieurs remarques : entre un métal « au degré d'oxydation 0 »; agents oxydants, principaux étant  $H_2O$ ,  $O_2$  (mais aussi  $NO_3^-$ ,  $ClO^-$ ...) Quand on parle de corrosion, on pense implicitement à la corrosion dite humide, qui est la corrosion en milieu aqueux. (Pouvant être seulement l'humidité dans l'air). Opposée à la corrosion sèche, qu'on observe plutôt en métallurgie dans les hauts fourneaux : *cf.* autre chapitre.

Il existe de nombreuses variantes de corrosion et chacune aura sa spécificité; on se focalise ici sur les aspects les plus courants.

### Corrosion uniforme

#### Projection

Corrosion uniforme de l'aluminium en alumine, source Wikipédia

L'aluminium, brillant, va se corroder en alumine un peu plus mâte. On parle de corrosion uniforme puisque la surface du métal semble oxydée de façon homogène.

**Corrosion par piqûre** Effet « moucheté », auto-catalyse de la corrosion par l'alumine elle-même, là où la corrosion a commencé elle se poursuit plus vite. Aussi le cas pour le fer en rouille

#### Projection

Corrosion par piqûre de l'aluminium et du fer

**Corrosion galvanique** Corrosion entre deux métaux ayant des potentiels électrochimiques différents.

Projection

Corrosion galvanique de l'acier par l'inox, source wikipédia et cdcorrosion

On remarque un système qui est en fait une pile.

**Corrosion sous contrainte** Plus large que ce que l'on pense, corrosion sous contrainte dans la zone mécaniquement fragilisée... lien avec la mécanique.

**Corrosion érosion** Lien avec la mécanique des fluides.

**Corrosion microbienne**

Projection

Corrosion-érosion et corrosion biologique (bactérie sulfato-réductrice, qui produisent les oxydants qui corrodent le métal). Sources...

### 19.1.2 Aspects thermodynamiques

Diagrammes potentiel-pH.

Projection

Diagramme de POURBAIX du fer superposé à celui de l'eau.

Raisonner sur les zones disjointes ou non pour savoir si la corrosion est thermodynamiquement faisable.

Projection

Diagramme de POURBAIX du cuivre superposé à celui de l'eau.

On remarque ici que l'eau peut directement oxyder le fer alors que pour le cuivre, c'est le dioxygène dissout dans l'eau qui pourra corroder le cuivre.

### 19.1.3 Aspects cinétiques

Encore une fois, on va lire un graphique : la courbe intensité-potentiel.

Projection

Courbe i-E fer, nickel, zinc et eau

[Dessiner à nouveau les courbes i-E] L'information importante à lire ici, c'est le potentiel de corrosion (et l'intensité du courant de corrosion). Potentiel de corrosion à l'endroit où sur les deux courbes on a en valeur absolue la même intensité. À partir de celle-ci, on peut s'intéresser à la vitesse de corrosion :

$$V_{\text{cor}} = \frac{N}{St} = \frac{i_{\text{cor}}}{nFS} = \frac{j_{\text{cor}}}{nF}, \quad (19.1)$$

définie en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

On peut notamment travailler avec cette grandeur multipliée par la masse molaire, avec une vitesse en  $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ; que l'on peut à nouveau diviser par la masse volumique ce qui amène à une vitesse en « épaisseur corrodée par unité de temps ».

On peut aussi travailler avec une variante de ces courbes qui sont les courbes de TAFEL pour déterminer, en pratique, les grandeurs de corrosion.

Projection

Courbe i-E fer, nickel, zinc et eau avec les courants et potentiels de corrosion

On a vu les principes de la corrosion, étudions maintenant deux cas concrets.

## 19.2 Deux cas concrets

### 19.2.1 Corrosion-érosion

Prolématique majeure dès qu'on fait de l'industrie chimique : en effet, présence de nombreux tuyaux ; corrosion éventuelle par les espèces mais peut être accélérée par la mécanique des fluides ! Pour comprendre cela, différents modèles mis au point.

Projection

Modèle de la C-E, source TI ; oxydation du Fe (0) en  $\text{Fe}_2^+$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , diffusion des espèces dans l'eau, précipitation de la magnétite à la surface de la couche oxydée, évacuation des espèces solubles dans l'eau.

Déplacement de l'équilibre par déplacement des espèces... Modèle très utilisé notamment dans les centrales nucléaires, un exemple (qu'il ne s'agit pas de retenir) :

Projection

Vitesse de C-E, dépendant de nombreux paramètres qu'il convient d'optimiser pour un industriel.

### 19.2.2 Corrosion par aération différentielle

Projection

Corrosion par aération différentielle ou effet EVANS, source wikipédia

Intuitivement, on se dit qu'on va corroder le fer du côté où on fait buller le dioxygène... en fait non, oxydation du fer la plus rapide du côté où le gaz inerte est injecté. Qui est l'anode et qui est la cathode ? Oxygène est l'espèce réduite, il définit la cathode : par opposition, c'est l'autre côté qui joue le rôle d'anode.

Quelle application concrète ?

Projection

Coque d'un bateau

À la surface de la coque, proche de l'air, partie la plus aérée, là où se réduit l'oxygène ; partie la plus profonde, oxydation du fer. Où est le circuit électrique ? Boucle de circulation entre la coque et l'eau...

Deux applications majeures : principales sources de dégradation de métaux dans le monde (usines et bateaux). C'est un problème, comment le résoudre ?

### 19.3 Protection contre la corrosion

Méthode qui peut être toute simple : séparer métal et environnement oxydant. Par exemple, peintures polymères... revêtement non métallique.

Projection

Protection par passivation, rapport de PILLING-BEDWORTH

Passivation ne fonctionne pas dans tous les cas. Plus le rapport s'éloigne de 1, plus il y aura de fissure dans la couche de corrosion et donc moins la passivation est efficace.

D'autres méthodes qu'on peut citer : méthodes électrochimiques.

Projection

Protection par anode sacrificielle et protection cathodique

Anode qui sera sacrifiée car potentiel plus bas, le métal à protéger l'est tant qu'il y a de l'anode sacrificielle. Ajout avec une protection cathodique où on impose un potentiel au métal à protéger.

On peut évidemment coupler toutes ces techniques de protection : par exemple, recouvrir l'objet par ce qui constitue l'anode sacrificielle (galvanisation). L'intérêt étant que même en cas de fissure et d'accès au métal à protéger, l'anode sacrificielle continue de se corroder à sa place.

## Conclusion

La corrosion est un problème, certes... Dans un prochain cours, étudier une autre forme de corrosion, la corrosion sèche qui consiste à oxyder un métal pour réduire un oxyde : on trouve alors ici un intérêt de la corrosion !

## Questions

### Questions

### Réponses

Difficultés que l'élève pourrait rencontrer

Calculs simples par rapport à ce qui a pu être fait précédemment en électrochimie ; par contre, étudiant-e non familier des applications industrielles, concrétiser ce qu'ils utilisent depuis le début de la licence.

Courbes i-E projetée, couple de l'eau ?

Milieu basique... donc on s'attendrait pas à avoir des ions métalliques mais des hydroxydes.

Qu'est-ce qui concrètement fait que le potentiel de l'eau et de l'oxygène là, fait que ça dépend du milieu ?

pH nul.

Comment ça évolue avec le pH ?

Écrire le potentiel de NERNST ?

Corrosion galvanique, l'inox... qu'est-ce qui fait que ça oxyde ?	Ajouter du chrome dans l'inox permet d'augmenter son potentiel, mais pas vraiment de modèle permettant de comprendre cet effet là.
Mais donc c'est bien l'inox qui oxyde ?	Non en fait c'est pas ça, l'inox joue le rôle d'électrode.
Surface des anodes sacrificielles	
Autre phénomène physique que l'érosion lié au fait qu'un fluide passe à haute vitesse dans un tube ?	Corrosion par cavitation, microbulles dans le fluide (vraiment ce qui est attendu ?)
Quels expériences peuvent être faites pour illustrer la corrosion aux élèves ?	Corrosion sous contrainte : clou droit et clou préalablement tordu, indicateur coloré pour visualiser la corrosion
Qu'est-ce qu'on veut détecter dans cette expérience ?	
C'est quoi l'indicateur coloré ?	Phénolphtaléine
D'autres expériences ?	
Corrosion, ça concerne que les métaux ?	Apparemment toutes les définitions ne sont pas cohérentes : ici sens le plus courant dans l'industrie. Selon la définition IUPAC, elle est plus large et concerne aussi la corrosion de matériaux organiques
Tu cites d'autres agents oxydants : dans quels contextes on peut avoir ces agents oxydants ?	$\text{ClO}^-$ rejets ménagers (eau de JAVEL), pour le soufre $\text{SO}_3$ , c'est le cas de milieux biologiques.
Pourquoi on utilise autant de fer ?	Le plus présent dans la croûte terrestre
Comment on obtient un acier, inox ?	Alliages, on ajoute du carbone lors de la fonte de l'acier.
Pourquoi l'inox est inoxydable ?	
Diagramme E-pH : généralement on parle de trois zones	Immunité, corrosion et passivation.
Comment sont tracés les diagrammes E-pH ?	
Parler des conventions de tracé	
Pourquoi il est là le potentiel de corrosion ? C'est une difficulté pour les élèves ?	
Droite de TAFEL et droite d'EVANS ?	
Retour sur l'aération différentielle : expliquer avec les courbes d'intensité potentielle ?	

Pourquoi on la peint tous les trois ans plutôt que de mettre des anodes sacrificielles ?

## Debrief

Avec l'approche choisie, leçon très descriptive et finalement peu scientifique. Ok, la thermo il y a pas grand chose de plus à faire. Application industrielle ok aussi, mais mettre en avant des explications bien plus rigoureuses, plus scientifique, en pas faire qu'avec les mains !

En 40 minutes, parler de toutes les corrosions qui existent... inutile si tu n'en fais rien après. Le supprimer ça permettrait de passer plus de temps sur le fond dans la suite.

Attention la passivation c'est dans tous les cas la formation d'une forme oxydée non soluble ; la passivation n'est en revanche pas toujours protectrice.

Grande difficulté pour la leçon, comprendre qu'on a un équilibre mais quand même réaction (??). Attention, l'oxygène qui se réduit : il y a un plateau de diffusion ! En raisonnant sur l'oxygène, le potentiel serait entre le plateau et la courbe d'oxydation du fer...

Sur l'expérimental : tracer des courbes de TAFEL. Aluminium, mesures de courant de corrosion, anodisation de l'aluminium, mesures de courant de corrosion, placement dans l'eau chaude, mesure de courant de corrosion... En montage, tracé de diagramme d'EVANS. Qualitatif : plonger une plaque de fer dans HCl, avec zinc, avec zinc entouré de maille de fer.

Attention à la tenue du tableau : garder un ordre chronologique, revenir sur les titres. Écrire plus.

Exemple sur la C-E, il est bien mais seulement décrit : pas le temps de le détailler... ça serait parfait pour une activité par exemple, le proposer ?

Biblio : LANDOLT, traité de la corrosion : donne de nombreux exemples notamment sur la passivation.

Manque la justification des choix faits pour la leçon. Pourquoi se limiter, pourquoi telle ou telle définition...

# Leçon 20

## Osmose

Leçon de chimie

LC4 – Principes thermodynamiques appliqués à la chimie

Osmose – Désalement de l'eau de mer

Présentée par Bénédicte GREBILLE (Lucile BRIDOU), corrigée par Sébastien PROST

Le 10/01/2020

### Ressources utilisées

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

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Potentiel chimique : définition, expression et condition d'équilibre [L2]
- Loi de l'hydrostatique [L1]
- Volume molaire, fraction molaire [L1]
- Masse molaire en nombre [L2]

L2 Chimie cursus universitaire : nécessite pré-requis de thermochimie uniquement vus en deuxième année (en particulier sur le potentiel chimique). Ce cours suivrait celui sur les potentiels chimiques et donnerait une application concrète de ces derniers. Aussi quelques pré-requis de mécanique (pression dans des fluides... hydrostatique) ; ainsi que des notions classiques de chimie (grandeurs molaires) et un pré-requis un peu particulier qui concerne les polymères, pour une application particulière dans la leçon.

#### Objectifs

Comprendre le phénomène d'osmose et savoir calculer une pression osmotique.

**Difficultés** La plus grosse difficulté concerne le calcul de la pression osmotique (où il faudra insister sur le fait qu'on fait la somme des concentrations en soluté). Pour y pallier, on rappellera à chaque

fois qu'il faut sommer.

Une autre difficulté est de comprendre dans quel sens se déplace le solvant, en particulier en fonction du but souhaité (osmose, osmose inverse). Pour cela, on utilisera une vidéo explicative et on s'appuiera sur de nombreux schémas.

Dernière difficulté : mathématique, utilisation de développements dérivés...

Ce cours pourrait être suivi d'un TP (calcul de masse molaire d'une macromolécule) puis étude de document (utilisation dans la biologie ou dans l'industrie)

## Introduction

5 min

Projection

Différents phénomènes d'osmose

Pourquoi les confitures ne moisissent pas ; pourquoi on utilise des sérum phy ; comment on arrive à sésaler l'eau de mer ? Il s'agit du phénomène d'osmose, qui est présent partout autour de nous.

Définition (osmose) : passage d'un solvant à travers une membrane semi-perméable. Elle va de solutions où on a de faibles concentrations vers les fortes.

Définition (membrane semi-perméable) : laisse passer uniquement le solvant et une fraction (en général faible) des solutés.

Permet de faire passer du solvant ou des solutés : sans utiliser d'énergie ! Utilisé donc par les cellules par exemple, mais aussi pour des applications industrielles, le déssalement de l'eau de mer.

## 20.1 Principe de l'osmose

### 20.1.1 Mise en évidence

8.5 min

Projection

Vidéo en ligne, montrant l'osmose

[Schéma de principe, deux compartiments séparés par une membrane perméable, solvant, solutés → équilibrage du système, solvant passe du côté le moins au plus concentré.] Comment quantifier ce phénomène ?

### 20.1.2 Pression osmotique

Pression qu'il faut appliquer pour que les deux niveaux soient à la même hauteur. [Schéma : tube en U, membrane semi-perméable, à l'équilibre à la même hauteur parce qu'on applique une pression] La pression appliquée est  $P_0 + \Pi$  où  $\Pi$  est la pression osmotique. Pour expliquer cela, on utilise les potentiels chimiques.

Comme vous l'avez vu, pour avoir un équilibre, il faut :

(20.1)

$$\mu_s^1 = \mu_s^2 \quad (20.2)$$

$$\mu_s^2 = \mu_s^*(P_0) \quad (20.3)$$

$$\mu_s^1 = \mu_s^*(P_0 + \Pi) + RT \ln(x_s) \quad (20.4)$$

et par définition

$$d\mu^* = S_m^* dT + V_m^* dP, \quad (20.5)$$

d'où

$$\mu_s^*(P_0 + \Pi) = \mu_s^*(P_0) + \int_{P_0}^{P_0 + \Pi} V_m^* dP. \quad (20.6)$$

Donc

$$\mu_s^*(P_0) = \mu_s^*(P_0) + \int_{P_0}^{P_0 + \Pi} V_m^* dP + RT \ln(x_s). \quad (20.7)$$

On a donc :

$$- RT \ln(x_s) = \int_{P_0}^{P_0 + \Pi} V_m^* dP. \quad (20.8)$$

On fait alors les approximations :

1.  $\ln(x_s) = \ln(1 - x_A) \simeq -x_A = \frac{n_A}{n_A + n_s} \simeq \frac{n_A}{n_s}$  ;
2.  $V_m^* = \text{constante}$  donc l'intégrale vaut  $\Pi V_m^*$ .

Comme

$$V_{\text{tot}} = n_s V_m^*, \quad (20.9)$$

on arrive à l'équation de VAN'T HOFF :

$$\Pi = RT[A] \quad (20.10)$$

que l'on généralise pour plusieurs solutés en *sommant* leurs concentrations :

$$\Pi = RT \sum_{\text{soluté}} [\text{soluté}]. \quad (20.11)$$

## 20.2 Applications

21 min  
Osmométrie

Projection

Tube en U pour l'osmométrie, mesure de la masse molaire en nombre d'un polymère (PVC dans le cyclohexane).

D'après l'hydrostatique :  $\Pi = \rho g \Delta h$  et d'après ce qui précède,  $\Pi = RT[PVC] = RT \frac{C_m(PVC)}{M_n}$ . On aurait donc une relation linéaire entre la différence d'altitude et la concentration massique.

Projection

Osmométrie : courbe  $\Delta h = f(C_m)$  n'est pas linéaire. ATKINS p.150

N'est pas valide, on va faire un développement du VIRIEL :

$$\Pi = RT \frac{C_m}{M_n} \left(1 + B \frac{C_m}{M_n}\right), \quad (20.12)$$

où B est le coefficient du VIRIEL osmotique. En remplaçant dans ce qui précède...

$$\frac{\Delta h}{C_m} = \frac{RT}{\rho g M_n} + \frac{RT B C_m}{\rho g M_n} \quad (20.13)$$

Projection

Osmométrie, ATKINS p.152.

Application numérique : amène à  $M_n = 158.8 \text{ kg mol}^{-1}$   
Autre application, industrielle et à plus grande échelle.

### 20.2.1 Osmose inverse

Pays côtiers ont l'enjeu de dessaler l'eau de mer, pour pallier à une pénurie d'eau douce. Salinité de l'eau de mer, en moyenne :  $35 \text{ g L}^{-1}$  ; alors que l'eau potable a une salinité inférieure à  $350 \text{ mg L}^{-1}$

Projection

Vidéo site internet : appliquer une pression sur la partie à dessaler, osmose inverse.

On aimerait donc savoir quelle pression appliquer à l'un des compartiment pour arriver à de l'eau pure ou déminéralisée.

Projection

Composition de l'eau de mer, FOSSET p.65

Approximation : la salinité de l'eau de mer n'est due qu'à la présence de NaCl, donc  $C_m(\text{NaCl}) = 35 \text{ g L}^{-1}$ )

$$\Pi = RT \frac{2C_m}{M_{\text{NaCl}}} \quad (20.14)$$

**Remarque** – Attention aux erreurs ici, la concentration de la salinité est massique ! Repasser en concentration molaire.

On arrive à une pression osmotique de 29.6 bar, pour arrive à l'équilibre donc ! Dans l'industrie en général on utilise une pression encore plus importante et donc des membrane semi-perméable résistante : TFC pour *Thin Film Composite*.

Projection

Illustration de la TFC et de la machinerie.  
Vidéo site internet pouleau de désalement.

Possibilité que ces membranes se bouchent et elle est rendue inutilisable : il y a donc des étapes de traitement de l'eau avant d'arriver dans ces cylindres (décantation...) Autre problème est qu'une partie de l'eau voit sa concentration en soluté augmenter : problème d'entartrage.

## Conclusion

Osmose utilisée à toutes les échelles.

Projection

Schéma bilan, site internet

Lien avec la biologie : plante et dialyse, sérum physiologique. Retour sur toutes les questions de l'introduction.

## Questions

Questions	Réponses
Questions	Réponses
La pression osmotique est la pression exercée de quoi sur quoi ?	Pression qu'on doit appliquer pour que les solutions soient à la même hauteur.
Quelle différence entre solubilisation et dissolution ?	Dissolution d'un solide ou d'un gaz ; on dissout pas un liquide dans un solvant. La solubilisation c'est dire si l'espèce est soluble ou pas.
Pourquoi utiliser la masse molaire en nombre ?	
Quel impact a le réchauffement climatique sur la ou les pénuries d'eau douce ?	Assèchement des sources sur terre, impact le cycle de l'eau.
Développement du VIRIEL, pourquoi on s'autorise à faire ce développement ?	
Question sur les propriétés colligatives	Ok
TP avec un osmomètre : comment ça fonctionne ?	
Déssalement : est-ce qu'il y a des problèmes liés à cette méthode ? Solution miracle ?	Concentration de l'eau de mer, niveau biodiversité, pas forcément génial. Ce qui coûte le plus cher c'est la membrane.
Question correcteur :	
Comment s'appelle ce cours central, cette eau très salée ?	La saumure
Autre alternative ?	Distillation (coûteux en énergie).
Laquelle des deux techniques est la plus utilisée ? Quels états ont des problèmes d'eau potable ?	Arabie saoudite, îles... pays du Golf.
Pays du Golf utilisent quelle méthode, vu leurs ressources ?	Distillation

Comment on peut diminuer ce coût en énergie pour la distillation ?	Diminuer la pression
Ça coûte cher de diminuer la pression ?	
Autre réponse	Système multi-étage
On parle alors de possible récupération d'énergie, mais c'est un abus de langage, pourquoi on parlerait de récupérer de l'énergie ?	Vapeur à condenser, exothermique, on récupère de l'énergie.
Quel nom pour l'osmomètre ?	De DUTROCHET
Quel type de membrane on peut utiliser pour ce TP, qui peut bien marcher ?	Polyamides, film célophane.
Retour sur le VIRIEL, on fait quoi quand on fait ce développement ?	Développement limité à l'ordre supérieur pour le log !
Masse molaire en nombre et en ?	Masse. En nombre, masse molaire moyennée sur le nombre de polymère ; en masse, ...
Laquelle est la plus naturelle ?	La masse molaire en nombre, moyenne de la masse molaire.
Pourquoi introduire une autre masse molaire ; avec quel dispositif la mesurer ?	
Quelle propriétés dépendent de la masse molaire en masse et comment on peut les calculer ?	
Pourquoi avoir deux masses molaires moyennes ? Qu'est-ce qu'on va pouvoir calculer à partir de ces deux masses ? Indices de polydiversité ?	Ça date de quand la découverte du phénomène d'osmose ? Au siècle près ? Et osmose inverse ?
18eme ; 1950.	
VAN'T HOFF, il a été récompensé pour quelque chose ?	Prix NOBEL de 1901, pour l'osmose.
Différents exemples : solutions isotoniques, pourquoi en observation en biologie on doit faire attention à l'eau qu'on utilise	L'eau qu'on met si elle est déminéralisée, l'eau serait hypotonique, on ferait exploser les cellules.
Quelle autre méthode de conservation des aliments est basée sur l'osmose	Conservation dans le sel.
Pourquoi est-ce que l'eau rentre dans le côté concentré, comment le montrer simplement ?	Avec les potentiels chimiques.
Quel est l'équilibre, l'écrire, un bilan de réaction chimique	Solvant pris en 2 = Solvant pris en 1.

Ok, quand on est à l'état initial et qu'on veut savoir dans quel sens va évoluer le système ?

Affinité chimique

Écrire la condition d'évolution spontanée

L'inégalité sort d'où

Comment suivre, en TP, la concentration en chlorure et sodium ?

Conductimétrie, AgCl avec nitrate d'argent ; électrodes spécifiques et dosage par étalonnage (pas de titrage simple).

## Debrief

Points fondamentaux qui manquent : il ne faut pas se placer qu'à l'équilibre. Il faut écrire l'équilibre, il faut parler du sens d'évolution en écrivant  $\Delta_r G d\xi$  (et savoir le redémontrer en question).

Objectif : plutôt « être capable de prévoir le sens d'évolution » ? Difficultés ok, et attention aux unités.

Attention, on écrit pas « [NaCl] ». On peut utiliser la notion de concentration molaire en soluté apporté (écrire  $C_m$ ).

Sur l'introduction, presque trop d'exemples de la vie quotidienne. Choisir et y passer du temps (confiture, salaison ; cellule au microscope ; boissons énergisantes ; la sève, faire attention parce qu'il y a beaucoup de phénomènes). Faire les schémas dans le même sens et dans le même que la vidéo.

Dans l'expression du potentiel chimique : le potentiel chimique dépend de la température, l'écrire. Aussi, le étoile est pour un corps pur ! Attention donc à ne pas mettre de composition. Attention aussi dans les hypothèses : incompressibilité du fluide pour la dernière (volume molaire constant).

Pour l'application à la mesure de la masse molaire : faire un point seulement en leçon, pas forcément besoin d'aller jusqu'au Viriel... voir en exercice.

# Leçon 21

## Oxydes métalliques

Leçon de chimie

LC3 – Phases condensées

Oxydes métalliques – Conductivité

Présentée par Solène LEGRAND (Arthur LASBLEIZ), corrigée par Céline CHIZALLET

Le 13/01/2020

### Ressources utilisées

- MARUCCO, Chimie des solides ;
- HPrépa, chimie des matériaux inorganiques ;
- FOSSET, Chimie générale et minérale ;
- PERUCHON, thèse.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Cristallographie : cristal parfait, maille, sites interstitiels [L2]
- Thermochimie : enthalpie libre, enthalpie, entropie par le modèle statistique [L2]
- Mathématiques : formule de STIRLING [L2]

Leçon assez difficile à placer dans le sens où plusieurs approches des oxydes métalliques existent : ici l'élément imposé impose de passer par la cristallographie, alors qu'on pourrait parler des oxydes métalliques en solutions aqueuses et étudier leurs propriétés acido-basiques par exemple.

Le cours se place donc après un premier cours sur la cristallographie, avec quelques notions sur les défauts ; et aurait besoin d'un cours de thermochimie assez avancé. Plus tard, le cours pourra être suivi d'un cours sur la théorie des bandes pour aller plus loin sur l'étude de la conductivité de ces composés.

Autre difficulté du cours : le choix de ce qu'est un oxyde métallique. Définition qu'on utilisera : composé constitué d'un oxyde anion et d'un métal cation.

**Difficultés** Les difficultés sont : Maîtriser le formalisme de ?? . Difficulté parce qu'on ne le voit que dans cette leçon, il est essentiel pour comprendre les défauts. Dans cette leçon on s'attachera à écrire plusieurs exemples pour pallier à cette difficulté.

## Objectifs

Comprendre certaines propriétés des oxydes métalliques en se basant sur leur structure cristalline ainsi que leurs applications

4 minutes.

## Introduction

La plupart des métaux, à l'état naturel, sont sous forme d'oxydes métalliques : intéressant de comprendre leurs propriétés pour savoir si on peut les utiliser directement sans traitement.

**Remarque** – Un mot sur les traitements ?

Définition : matériau composé d'anions oxydes et de cations métalliques. Ce qu'on rencontre dans les oxydes de fer ou l'oxyde de titane ! Certains ont de nombreuses applications et sont abondamment utilisés. On s'intéresse donc à leurs propriétés, mais en partant de leur structure cristallographique.

## 21.1 Structure des oxydes

### 21.1.1 Le cristal réel

Ce que vous connaissez comme cristaux, après votre cours, était dans une optique de cristal parfait. Ici, on s'intéresse aux cristaux réels, notamment pour les cristaux d'oxydes métalliques stœchiométrique.

- Défaut de SHOTTKY : présence de lacunes cationiques et anioniques ;
- défaut de FRENKEL : présence simultanée d'une lacune et de cette espèce en position interstitielle.

#### Projection

Défauts de SHOTTKY et FRENKEL.

Souvent, on va supposer qu'ils n'ont qu'un seul défaut en supposant que l'un des défauts est prédominant, avec la condition suivante : Si les rayons du cation et de l'anion sont de taille comparables, on aura principalement des défauts de SHOTTKY.

Pour les décrire, on va devoir introduire un nouveau formalisme qui est celui de KRÖGER-VINK :

$$X_a^b, \quad (21.1)$$

où X est le type d'imperfection ; a le site occupé ; b (\* si site neutre, ° si oxydation et ' si réduction.)

Pourquoi il y aurait des défauts dans les cristaux, quelle justification peut-on donner ?

15 minutes.

### 21.1.2 Justification thermodynamique

Partons d'un cristal stœchiométrique qui a N sites avec n défauts anioniques et n défauts cationiques. On compte alors le nombre de microétats :

$$\Omega = (C_n^N)^2 = \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right)^2 \quad (21.2)$$

$$\Delta_r S = k \ln \Omega = 2k \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad (21.3)$$

ce qui donne avec la formule de STIRLING [calcul...]

$$\Delta_r S = 2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (21.4)$$

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

$$\Delta_r H = \frac{n}{\mathcal{N}_A} \Delta_f H^\ominus, \quad (21.5)$$

et on arrive alors enfin à

$$\Delta_r G = \frac{n}{\mathcal{N}_A} \Delta_f H^\ominus - T2k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (21.6)$$

Projection

du HPrépar, énergie en fonction de la quantité de défaut.

En faisant la somme des deux courbes, on obtient une concentration en défaut où on a un minimum d'énergie!

En finissant le calcul, on peut arriver à

$$n = N \exp - \frac{\Delta_f H^\ominus}{2RT}. \quad (21.7)$$

Le nombre évolue donc fortement avec la température!

24 minutes

### 21.1.3 Composé non stœchiométrique

Pour cela on prend comme exemple la maille de zirconium  $ZrO_2$

Projection

Maille du zirconium

On prend un cas où l'oxyde est *sous-stœchiométrique*, c'est à dire qu'il a moins d'oxydes que de zirconium :  $ZrO_{2-x}$ .

On va essayer de retrouver les lacunes avec le formalise de KRÖGER-VINK.



On a donc des circulations d'électrons : conductivité.

## 21.2 Propriétés de conduction

On va appliquer la loi d'action des masses à 21.8 :

$$K^{\ominus}_1 = \frac{a(\text{O}_2)a(\text{V}_\text{O}^{\text{oo}2})a(\text{e}^-)}{a(\text{O}_\text{O}^{2-})^2} \quad (21.10)$$

D'abord, on suppose que les ions  $\text{O}^{2-}$  agissent comme un solvant, activité de 1, et  $a(\text{O}_2) = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\ominus}$ .  
On note enfin  $n = a(\text{e}^-) \rightarrow a(\text{V}_\text{O}^{\text{oo}}) = \frac{n}{2}$

Il vient donc :

$$n = \left( \frac{4K^{\ominus}_1 P^{\ominus \frac{1}{6}}}{P_{\text{O}_2}} \right), \quad (21.11)$$

où l'on voit que le nombre de défauts dépend de la température et de la pression en dioxygène !.

Pour le cas *sur-stœchiométrique* :

$$p = \left( \frac{4K^{\ominus}_2 P^{\ominus \frac{1}{5}}}{P_{\text{O}_2}} \right), \quad (21.12)$$

On voit donc apparaître deux types de conducteurs :

un semi-conducteur de type n (le premier, sous) et un semi-conducteur de type p (le second, sur).

Projection

Deux types de semi-conduction en fonction de la pression en  $\text{O}_2$ , pour le zirconium, HPrépa.

## 21.3 Application : les verres auto-nettoyants

Qui utilisent les principes de conduction des oxydes métalliques. Ici il s'agit de  $\text{TiO}_2$ .

Projection

Schéma de principe bande de valence et conduction, à discuter, et illustration.

Le  $\text{TiO}_2$  est hydrophile : l'eau s'étale donc lorsque la pluie tombe ; et il est photocatalyseur : formation de radicaux, qui attaquent les composés organiques.

Nettoie les molécules organiques mais par les parties minérales par exemple, inerte à la présence de radicaux...

D'autres applications concernent la couleur des semi-conducteurs...

## Conclusion

Plusieurs types d'application qui utilisent les oxydes métalliques : il est important de

À retenir :

Projection

Points à retenir

Il existe deux types de défauts ; la structure cristalline et les défauts expliquent les propriétés de conduction ; pour une température donnée, la conduction ne dépend que de la pression en  $\text{O}_2$  ; il existe de nombreuses applications, autres que celles illustrées, permises par le mouvement des électrons dans les oxydes métalliques.

40 minutes

## Questions

Questions	Réponses
Quel nom entre l'entropie et le nombre de micro-états ?	Relation de BOLTZMANN.
Elle est homogène, écrite avec $\Delta_r S$ ?	Non... ?
Pourquoi c'est un carré qui est mis ?	Une approximation qui est $N \gg n$ .
Est-ce que tout ça n'est pas lié à un manque de définition ? De $N$ ? $N$ en quoi, en qui ?	$N$ sites cationiques et $N$ sites anioniques (pour les stœchiométriques).
Plusieurs définitions de l'oxyde métallique : qu'est-ce qu'il en est de la définition du métal, dont vous n'avez pas parlé ?	Définition qu'on emploie couramment : résistivité inférieure à ... et conductivité qui décroît (résistivité qui croît) avec la température.
Quelle autre définition de l'oxyde métallique ?	Oxyde qui possède les propriétés de conduction des métaux, mais c'est beaucoup trop restreint, oxydes métalliques c'est bien plus large que ça.
Pourquoi on trouve les métaux sous forme d'oxydes dans la nature ?	Présence d'oxygène dans la nature... plus stable
La plupart des gisements sont pas en surface, qu'est-ce qui peut oxyder autrement que l'oxygène, lequel serait de principal d'après vous ?	L'eau, dans des conditions acides dans certains cas, mais plus généralement basique pour faciliter la précipitation.
Et si on est en profondeur ?	Température et pression différentes, eau solide (température basse) ou eau supercritique (dépend énormément) ; on parle plutôt de conditions hydrothermales (liquide au moins en partie mais chaude).
Pourquoi on définit l'activité de la lacune en $\frac{n}{2}$	C'est juste une réflexion en proportion.
À ce stade là, les étudiants savent ce qu'est un semi-conducteur, à la manière introduite, sans pré-requis ?	Mettre en pré-requis ; ici c'est une définition. On comptait presque introduire le semi-conducteur comme ça puis parler généralement des semi-conducteurs dans le cours suivant.
Comment définir un semi-conducteur	Utiliser la théorie des bandes, avec l'énergie du gap.
Rappeler la définition du métal	Résistivité qui croît avec la température.
S'en inspirer pour définir un semi-conducteur... En regard de la température, le comportement est-il le même ?	

Quel est le terme qui dépend de la température ?	$K^{\ominus}$
Comment dépendent, en général, ces constantes de la températures ?	$\exp \frac{-\Delta_r G^{\ominus}}{RT}$ qui diminue avec la température.
Normalement on doit arriver à la conclusion inverse : plus on chauffe plus on augmente les défauts, plus la conductivité augmente ; en général la définition généralement donnée ?	
Quelle définition vous prenez de la taille d'un atome ?	Pour le cas de la cristallographie, on prendra les relations de tangence...
Comment on appelle ce type de rayons ?	VAN DER WAALS
Pas nécessairement, plutôt rayons ioniques	
Quel est le nom du modèle utilisé ?	Modèle des sphères dures.
Dans l'intro péda : volonté de parler de diagrammes de bandes en L3, mais vous l'utilisez ici...	Avec plus de temps, on aurait pu parler de la théorie des bandes, mais ça montait aussi la leçon en niveau L3

**| Remarque** – Possibilité de parler de théorie des bandes avec les mains, introduire le gap *etc.*

Question très générale : défauts sur la conductivité... est-ce que cela signifie qu'aucun oxydes métalliques sans défaut n'est conducteur (ou semi...) ?	
Avec ce qu'on a écrit, je dirais que oui...	
Est-ce que pour un métal, on a besoin d'écrire ce genre d'équilibres ?	Non... donc probablement que certains oxydes métalliques sans défaut pourrait être conducteur...
Est-ce que vous pouvez schématiser le diagramme de bande d'un métal ?	
Quels défintions données aux différentes bandes ?	De valence (pleine) et de conduction (la plus basse complètement vide)
Et dans le cas des métaux...	une seule bande, appelée bande de valence (bande la plus haute totalement ou partiellement occupée)
Définition physique ? Autrement qu'avec les schémas	Analogie, avec nuance, de la HO et la BV.
Conséquences du gap et du niveau de FERMI	
Comment expliquer à des élèves des propriétés de conduction avec ces schémas là ?	Changement énergétique illustré ici

En fait, pour les élèves, c'est un électron qui bouge la conduction, comment faire le lien ?	Aucune notion de dimension spatiale représentée ici.
C'est pas évident du tout, dans la théorie des bandes il y a une abscisse dans ces diagrammes... se cache une dimension spatiale. Dans le SHRIVER, il y a quelque chose de très utiles à avoir en tête. Relier le mouvement spatial avec le mouvement énergétique (en accolant les bandes, sur un système à 1D...)	
Structure présentée pour $ZrO_2$ est-elle la seule qui existe ?	Maille tétragonale, en plus de la cubique. Regarder le ANGENOT pour les structures...
Décrire plus rigoureusement la maille	$Zr^{4+}$ en cfc et oxydes dans les sites tétraédriques.
Il y a une autre manière de décrire les structures, plus général	Définir le réseau suivi et le motif
Essayer de traduire pour ce réseau, ce que ça donnerait ?	Le motif devrait être $ZrO_2$ ; motif = élément physique qui se répète. Dans un réseau cubique F.
Caractère conducteur : restreint aux semi-conducteurs par les électrons... d'autres types de conduction (électronique) mais par d'autres relais ?	Cations ou anions...
Exemples en tête ?	Exemple très populaire basé sur la zirconite – zirconite dopée calcium : lacune d'oxygène, les anions peuvent se déplacer. Bien détaillé dans le SMART & MOORE.
D'un point de vue intuitif, comment l'activité des électrons dépend de la pression en oxygène ?	Si la pression en oxygène augmente, la conductivité va diminuer, ici. Si la pression augmente, on a moins de lacune anionique, moins d'électrons formés...
L'origine du lien entre pression et lacune ?	Plus de pression, plus d'oxygène : loi de LE CHÂTELIER.
Vous connaissez la structure de $TiO_2$	Anatase... pour la photocatalyse. Moins simple à décrire. Aussi rutile... propriétés différentes.
Schématiser comment expliquer le comportement d'un semi-conducteur de type n et un de type p ?	Défauts, souvent, introduisent des niveaux électroniques intermédiaires (plus discrets car plus localisés...), dans le gap (selon le type de semi-conducteur, vacant ou de valence...).

## Debrief

La chose qui est le plus gênant : choix pédagogique fait un peu biaisé ; un oxyde semble être nécessairement avec des défauts et ne pas conduire sans défauts... Commencer par parler des oxydes métalliques qui ont des propriétés métalliques ! il y en a, sans défauts. Cette leçon, avec cet élément, n'est pas hyper restrictif : tout ne doit pas s'articuler autour de la conduction. Leçon donc sur les défauts dans les oxydes, mais trop restrictif.

Il existe des exemples d'oxydes avec des propriétés de conceptions métalliques dans le SHRIVER. Parler ensuite des défauts... Il est pratique d'utiliser les diagrammes de bandes en rectangles mais on peut aussi simplement se contenter des orbitales moléculaires.

Il semble plus facile de traiter cette leçon en niveau L3 : plus confortable dans le sens où on peut définir plus de choses, en supposant que les défauts ont déjà été traités en partie, sont en pré-requis... Ce serait un choix personnel à faire évidemment.

Attention aussi à la nature de la liaison chimique qui n'est pas du tout traité dans la leçon... Faire une partie plus générale donc sur les oxydes métalliques avant de parler des défauts – en levant effectivement comme fait l'ambiguïté sur la définition des oxydes métalliques... Il est important d'aborder des aspects de structure, comme fait, mais aussi électronique...

Ne pas hésiter à montrer qu'on sait décrire une maille au tableau, en la dessinant et la commentant point par point. C'est une leçon à tiroirs, on peut montrer de nombreuses capacités : dessiner des cristaux, faire un calcul de thermochimie (excellente initiative par ailleurs), aborder des notions électroniques (recouvrement d'orbitales d, à dessiner aussi par exemple ; comparaisons aux métaux de transitions)...

Attention à la qualité des définitions que vous donnez ! Métal, oxydes métalliques, conducteurs, isolants et semi-conducteurs... ne pas montrer d'hésitations dans le cours de la leçon, mais ne pas hésiter à dire qu'il existe des alternatives dans la littérature.

Dans la partie pédagogique, sur les difficultés inhérente à la leçon... vous avez surtout mentionné ce qui était difficile *pour vous*, plutôt expliquer fermement les choix faits, parmi lesquels : ne pas montrer que vous y allez à reculons !

En terme de progression, la dernière partie est compliquée dans le sens où elle fait appel à des formalismes non présentés et finalement peu connecté aux deux premières parties. Si pour des raisons de temps, vous voulez rester sur un fil rouge, parler d'un autre type de conductivité pour le  $ZrO_2$  qu'on a abordé en questions. Ne pas hésiter à préciser au début d'une partie où est-ce qu'on en vient, où est-ce qu'on veut arriver. (parler éventuellement d'objectif de la partie.)

Cheminement proposé : définition et descriptif des liaisons chimiques dans un oxydes ; aller ensuite assez vite sur les propriétés de conduction, avec le lien avec les structure cristallographique *et* structure électronique ; aborder isolant, conducteur métallique et éventuellement les semi-conducteurs avec les défauts... ouvrir sur les conductivités ioniques.

## Leçon 22

# Le bore en chimie organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Le bore en chimie organique – Réduction par le borane  
Présentée par Luc PONTOGLIO (Théodore OLLA), corrigée par Maëlle MOSSER  
Le 15/01/2020

### Ressources utilisées

—  
—  
—

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Chimie organique : formationisme et mécanisme réactionnel, règle de MARKONIKOV [L1]
- Configuration électronique [L1]
- État de transition, complexe activé [L1]
- Lacune électronique [L1]
- Électronégativité [L1]

**Difficultés** Les difficultés sont :

#### Objectifs

Comprendre les propriétés du bore pour en expliquer sa réactivité en chimie organique.

## Introduction

### 22.1 L'atome de bore et ses particularités

#### 22.1.1 L'atome

#### 22.1.2 L'un de ses composés, le borane

### 22.2 L'hydroboration de BROWN

#### 22.2.1 L'équation bilan

Réaction sur le 4-méthylpent-1-ène, première étape  $\text{NaBH}_4$ , THF et seconde étape  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ; rendement 80/

| **Remarque** – C'est le  $\text{NaBH}_4$  ou du borane ?

#### 22.2.2 Mécanisme

Règle de MARKOVNIKOV : le groupement hydroxyle se place sur le carbone le moins substitué.

#### 22.2.3 Caractéristiques

Projection

Extrait d'une synthèse multiétape (monensine, NICOLAOU).

La réaction a un intérêt médical, notamment puisqu'on la retrouve dans la synthèse totale de la monensine qui est un médicament contre les maux d'estomac.

Les caractéristiques principales de la réaction sont :

- réaction régiosélective : le bore se fixe sur le carbone le moins substitué ;
- addition *syn* ;
- utilisation de  $\text{NaBO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  : meilleur rendement, conditions plus douces et moins cher.
- règle anti-MARKOVNIKOV

Donc tout cela donne une première utilisation du bore en chimie organique, quelles autres ?

### 22.3 Réduction de composés carbonyles

#### 22.3.1 Équation bilan

Réaction sur le pentaldéhyde, en présence de  $\text{NaBH}_4$ , THF, EtOH ; rendement 85/

#### 22.3.2 État de transition et complexe activé

Passage par un état de transition à six centres.

| **Remarque** – C'est un intermédiaire réactionnel ou un état de transition ? Quelles conventions pour l'état de transition ?

Possibilité d'utiliser des conditions plus douces : au lieu d'utiliser de tétrahydroborate de sodium (dit tétraborane de sodium) :  $\text{NaCNBH}_3$ , THF

## Conclusion

Projection
Bilan

Structure électronique particulière (3 électrons de valence) à l'origine de sa réactivité ; forme dimère et autres ; réactions d'hydroboration et de réduction des carbonyle.

## Questions

Questions	Réponses
Est-ce qu'on peut toujours remplacer $\text{NaBH}_4$ par $\text{NaCNBH}_3$ ?	
Est-ce qu'il y a des conditions à éviter dans ce cas là ?	
L'ion cyanure en soi est dangereux ? C'est sous cette forme là qu'il va être respiré et dangereux ?	HCN, éviter milieu acide
Intermédiaire réactionnel ou complexe activé ?	
Une représentation graphique où on pourrait voir les différents concepts ?	
Attention à la différence entre modèle d'attaque et état de transition	Modèle d'attaque on fait figurer seulement les traces, état de transition on fait seulement figurer seulement en pointillés toutes les liaisons en cours de rupture ou en cours de formation.
Sur l'extrait de la synthèse totale, pourquoi l'hydroxyle s'addition majoritairement d'un côté.	
Concernant la géométrie de $\text{BH}_3$ que tu as dessinée, tu peux revenir dessus ? Quelle théorie est utilisée ?	VSEPR
Est-ce que tu sais quelle est la forme motrice de l'hydroboration de BROWN ? Une idée de l'énergie de liaison B-H ?	
Au tout début, sur l'atome de bore, à quelle famille d'éléments il appartient ?	
Pourquoi mettre la leçon en L2 si tous les pré-requis sont en L1 ?	

Une raison pédagogique à avoir mis l'hydroboration avant la réduction ?	
Pourquoi sur le carbone le moins substitué ?	
Quel matériau utilisé en verrerie contient du bore ?	Pyrex
Comment est extrait le bore ?	Borax
Redessiner l'adduit de LEWIS entre $\text{BH}_3$ et le THF ?	Attention, furane écrit, pas THF
Question correctrice	
Le bore présente une lacune, tu as dit au début de la leçon, quelle structure de LEWIS pour l'atome de bore donc	Bore entouré de 3 électrons
Pourquoi il y a donc une lacune ?	Conséquence de la règle de l'octet.
Avec quelle échelle sont données les électronégativités ?	
Quelle conclusion, plus poussée que sur leur différence, peut-on faire ?	Liason polarisée ?
Géométrie du borane $\text{BH}_3$ ?	$\text{AX}_3$ , plan trigonal
Quelles autres géométrie pour les autres formes utilisées ?	
Quelle différence, pour la réactivité, va impliquer la géométrie, entre $\text{BH}_3$ et $\text{BH}_4^-$ ?	
Si l'alcène avait été Z ou E pour l'hydroboration, qu'aurait apporté l'hydroboration ?	Addition <i>syn</i> et concertée, réaction stéréosélective et stéréospécifique.
On obtient le trialkyleborane ? Est-ce que ça va toujours jusqu'à la trialkylation ?	Non, dépend de l'encombrement sur le bore.
Quelle différence entre hydrolyse, hydratation et protonation ?	Protonation : réaction acide/base, alcoolate et $\text{H}_2\text{O}$ , ici ; hydratation, ajout d'une molécule d'eau dans l'équation bilan, au total ; hydrolyse, ajout d'un O-H.
Réduction pour les aldéhydes ; c'est la même réactivité pour les cétones et pour les alpha-énone ? Qui réagit le plus rapidement/facilement ?	L'aldéhyde. L'alpha-énone est elle encore plus difficile.
Attaque préférentielle d'un côté ou de l'autre ? Pour l'addition de l'hydrure ? En terme de stéréosélectivité, sur une cétone	Mélange racémique, attaque équiprobable d'un côté ou de l'autre du carbonyle. Pas de chiralité au début, pas de chiralité à la fin

Quel angle d'attaque ?	BURGI-DUNITZ
Si on avait pris seulement la réduction par le borane, qu'est-ce qu'il va pouvoir réduire ?	Les acides carboxyliques (c'est le réactif spécifique pour les AC).
Une idée de manipulation à présenter aux élèves ?	Le camphre.

## Debrief

Dans l'élément imposé : réduction par le borane égal réduction par  $\text{BH}_3$ , pas par  $\text{BH}_4^-$ . Un des intérêts du bore, c'est la différence de réactivité entre les différentes géométries du bore. Quelle est la différence entre une équation bilan et pour un exemple de la littérature ?

En terme de forme bonne alternance entre tableau et projection, bonne tenue de tableau de même. Attention à être plus présent face au jury en particulier pendant l'introduction pédagogique.

Introduction de la seconde un peu courte... qui pourrait être étoffée avec l'origine du bore.

Plan : semble effectivement essentiel de présenter le bore en première partie, mais étoffer en parlant des autres composés du borane ; se restreindre éventuellement à ceux présentés en leçon et parler de leur différence en réactivité. (qu'on exploite ensuite dans les autres grandes parties)

Comment justifier que c'est bon ou pas acide de LEWIS... informations données sont correctes mais manque d'explications...

On se dit, à la fin de la leçon, qu'on ne peut obtenir que alcools... remarque à faire sur l'hydroboration ou au niveau du bilan, préciser qu'on peut faire des C-C ou C-N.

# Leçon 23

## Binaires

Leçon de chimie

LC4 – Principes thermodynamiques appliqués à la chimie  
Binaires – Eutectique  
Présentée par Fénril MONTORIER, corrigée par Vincent KRAKOVIAK  
Le 17/01/2020

### Ressources utilisées

- BRÉNON-AUDAT, Thermodynamique chimique ;
- FOSSET, Chimie PC-PC\* ;
- HPr epa, thermodynamique chimique ;
- CASALOT, Chimie inorganique.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Diagrammes binaires solide-liquide à miscibilité totale [L2]
- Motion de cristallographie (Rayon atomique, structure cristallographique) [L1]
- Construction des diagrammes [L2]
- Théorème des moments [L2]
- Thermochimie (potentiel chimique, conditions d'équilibre, chaleur latente de fusion) [L2]
- Relation de GIBBS-HELMOLTZ [L2]

Placée au niveau L2, assez fondamental donc il faut le voir tôt, mail il faut un bagage thermodynamique important, donc après plusieurs cours de thermodynamique. En particulier, le cours suit un premier cours sur les diagrammes binaires les plus simples, les fuseaux. Le but de cette leçon sera d'aller plus loin, de voir de nouveaux diagrammes et comment les utiliser.

L'important sera de leur montrer qu'il n'y a rien de plus compliqu e que les diagrammes fuseaux, en assemblant tous les outils vus au cours précédents.

On aura évidemment aussi besoin de notions de cristallographie, au moins une introduction puis-qu'on parlera de rayons atomiques, de formes allotropique. On aura besoin de nombreuses relations de thermochimie également pour montrer quelques développements mathématiques.

**Difficultés** Les difficultés sont : la compréhension des phases qui seront en jeu : qu'est-ce qui est en présence dans chaque phase.

Appliquer le théorème des moments, qui était très simple à utiliser en fuseau mais plus compliqué ici.

En terme de TP, on ira du plus simple au plus compliqué. On pourra éventuellement faire la construction du diagramme binaire du naphthalène et naphthal?? par calorimétrie.

Le cours se place avant le cours sur les diagrammes liquide-vapeur, car ceux-là sont plus faciles, et on y passera donc moins de temps. On finira éventuellement par une introduction aux diagrammes ternaires.

### Objectifs

Savoir lire et utiliser des diagrammes binaires.

5 min

## Introduction

Au dernier cours, binaires en miscibilité solide totale, que vous savez utiliser.

### Projection

Fuseau du système Au–Ag.

Dans la vie de tous les jours, par exemple, en hiver, on met du sel dans l'eau : pourquoi faire, comment l'expliquer ?

## 23.1 Diagrammes binaires à solubilité nulle

### 23.1.1 Forme du diagramme

Le bismuth et le cadmium ne sont pas du tout miscibles en phase solide. Pourquoi il ne le serait pas ?

Propriétés cristallines complètement différentes !

### Projection

Cristallisation du bismuth et du cadmium

### Projection

Diagramme binaire, miscibilité nulle : Cd–Bi.

Première chose à se demander ? Quelles sont les phases présentes dans le diagramme ?

[Dessiner : diagramme binaire, remplir avec phase solide (Cd + Bi) et liquides.] Il se trouve qu'il y a un point particulier, qui lie les trois domaines ! On l'appelle le point eutectique, E.

[Tracer courbe de refroidissement  $T=f(t)$ , à gauche, côté cadmium : première pente, brisure de pente, pallier, nouvelle pente]

Comment connaître la composition des phases ? Comme avant, on utilise le théorème des moments :

$$\frac{x_l}{x_s} = \frac{MS}{ML}. \quad (23.1)$$

| **Remarque** – C'est faux, il s'agit de  $\frac{n_s}{n_l}$ .

[Le tracer]

Qu'est-ce qui se passe quand on la dernière pente? On regarde ce qu'il se passe en cadmium pur et bismuth pur. Un peu après ou avant, l'un est noyé dans l'autre, mais ils ne se mêlent pas. Au point E, on recristallise avec une courbe de refroidissement différente : [Pente, pallier, pente].

### 23.1.2 L'eutectique

Comment déterminer l'eutectique?

1. Expérimentalement : méthode des triangles de TAMMAN. Pallier forcément plus court que le pallier de l'eutectique. On trace une échelle arbitraire de temps qui correspond au temps sur le pallier de cristallisation. Le maximum, à l'endroit où les droites se croisent, on trouve la composition de l'eutectique.
2. Théoriquement : ce qu'il se passe à l'eutectique, formation d'une phase solide à partir d'une phase liquide et d'un solide. À l'équilibre, on a :

$$C_{i(s)} = C_{i(l)}. \quad (23.2)$$

À l'équilibre, on a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_i(s) = \mu_i(l), \quad (23.3)$$

$$\mu_i(s)^\ominus = \mu_i(l)^\ominus + RT \ln x_i, \quad (23.4)$$

$$\frac{\mu_i(s)^\ominus - \mu_i(l)^\ominus}{RT} = \ln x_i, \quad (23.5)$$

et avec la relation de GIBBS-HELMOLTZ : [calculs] et on arrive à l'équation de VON-LAAR :

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right). \quad (23.6)$$

Retour sur l'eutectique et les applications : Diagramme eau-sel pour les routes en hiver, banc KOFFLER et impuretés...

## 23.2 Autres diagrammes

### 23.2.1 Miscibilité partielle

Comment on arrive à ce genre de situation : composé assez proches en terme de propriétés cristallines.

Projection

Miscibilité partielle, diagramme Pb-Sn.

[Dessiner le diagramme] On peut de la même façon appliquer le théorème de moments, dans les différents domaines du diagramme! On peut aussi de la même façon tracer les triangles de TAMMAN pour retrouver l'eutectique... Les zones qu'on a pas encore vues se traitent de la même façon.

27.5 min

### 23.2.2 Formes allotropiques

Quand on a une forme allotropique, on a des diagrammes plus compliqués.

Projection

Diagramme avec forme allotropique

[Le dessiner, phases en présence, théorème des moments...]

### 23.2.3 Composés intermédiaires

Projection

Composé défini, aniline-phénol

Projection

Point péritectique, diagramme eau-méthanol

Couplé tout ça pour arriver à comprendre tous les diagrammes !

Projection

Diagramme très compliqué : le diagramme fer-carbone

Plusieurs formes allotropiques, plusieurs points eutectique... pourtant, seulement le théorème des moments à utiliser, en combinant ce qu'on sait sur tous les diagrammes ! Celui ci très utilisé en métallurgie.

## Conclusion

37 min

## Questions

### Questions

### Réponses

Pourquoi insister à ce point sur le théorème des moments chimiques ?

On en fait quoi, concrètement ?

C'est quoi l'expression du théorème des moments chimiques ?

D'où vient le concept de miscibilité dans le déroulé du cours de thermodynamique, dans la séquence ?

Donc ça fait partie de cette leçon ou c'est un pré-requis ?

Ça interroge en fait le choix pédagogique de faire d'abord les diagrammes solides-liquides ?

Écriture utilisée fautive, c'est le rapport des quantités de matière.

Introduit dans le cours de cristallographie ou dans le début du cours sur les binaires.

Courbe de refroidissement passant par une composition quelconque ; quelle différence par rapport à celles que vous avez tracées ?

La valeur des pentes. C'est l'inverse, la deuxième pente est moins forte, au lieu d'abaisser la température, on fait du solide lors de la cristallisation.

Réexpliquer ce qu'il se passe quand on refroidit un mélange liquide quand il y a un eutectique ?

Qu'est-ce que vous appelez l'eutectique ?

La composition globale des deux solides (séparés, hein, on a que deux phases, cadmium et bismuth) est égale à l'eutectique.

Quelle est la température de l'eutectique eau-sel ? Question culturelle, dans les pays où la température descend encore plus bas

MgCl.

Quelle est la relation entre eutectique et échelle de température FAHRENHEIT ?

En fait le 0 de cette échelle est la température de fusion de l'eutectique eau-chlorure d'ammonium.

Sur le composé défini, si miscibilités partielles ?

Sûr que le théorème des moments il est applicable directement ?

Attention aux coefficients stœchiométriques du composé défini quand on est en fraction molaire.

En fait, inchangé, il s'applique de la même façon mais rapport de masses ou rapport de quantités de matière.

## Debrief

Trop familier pour une leçon, attention aux remarques, au vocabulaire, à l'attitude...  
Réflexion à avoir sur la notion de miscibilité, à savoir où la placer, où la traiter...

## Leçon 24

# Application du second principe de la thermodynamique à l'évolution d'un système chimique

Leçon de chimie

LC4 – Principes thermodynamiques appliqués à la chimie  
Application du second principe de la thermodynamique à l'évolution d'un système chimique –  
Loi de LE CHÂTELIER  
Présentée par Manon LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par Céline CHIZALLET  
Le 22/01/2020

### Ressources utilisées

- BRÉNON-AUDAT, Thermodynamique chimique ;
- MESPLÈDE, Thermodynamique chimique, matériaux (Bréal, les nouveaux précis) ;
- l'élémentarium (web), acide sulfurique ;
- TI J4030.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Thermodynamique physique (1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principes) [L1]
- Loi d'action des masses [L1]
- Identités thermodynamiques [L2]
- Premier principe en thermochimie [L2]
- Potentiel chimique [L2]

Placée au niveau Licence 2 puisque c'est une leçon qui nécessite pas mal de pré-requis de L1 et L2 mais est essentielle pour la suite des études en chimie. Premier pré-requis avec les principes dans un cours de physique, sans réaction chimique. En première année aura aussi été introduite la LAM, avec la constante d'équilibre et le quotient de réaction. Cette leçon s'inclut dans une séquence pédagogique où le premier principe et les identités thermodynamique auront été introduits ; dans un second temps auront été définis et présentés les potentiels chimique. Enfin, dans ce cours, on s'attache

à décrire d'utilisation du second principe dans le cadre d'une réaction chimique, quelles informations et comment on les utilise en chimie ? La séquence se terminerait par un cours sur la chimie industrielle.

Présentation du plan : affinité chimique puis facteurs influençant un équilibre et son déplacement. Seconde partie s'articulera autour de l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

Les ruptures d'équilibres seront traitées dans un second cours et particulièrement traités en TD.

**Difficultés** Les difficultés sont : De ne pas confondre affinité chimique et enthalpie libre de réaction, qui ont des signes différents ; ni affinité et enthalpie libre, qui n'ont pas la même dimension.

De plus, il faudra toujours être au clair sur les différents facteurs

5 min

Ne pas confondre toutes les dénominations autour du principe et des lois de LE CHÂTELIER.

## Introduction

7 min

Dans le cours précédent, on a vu que le premier principe était un principe de conservation permettant de remonter à des grandeurs utiles en thermochimie (énergie de liaison, température de flamme...). Aujourd'hui nous allons voir comment étudier un équilibre en thermochimie, et les facteurs qui l'influencent.

### Objectifs

Prédire l'évolution d'un système chimique simple.

Connaître les leviers permettant de déplacer un équilibre

Pour cela, nous allons devoir définir une nouvelle grandeur qui est l'affinité chimique, que l'on va étudier pour un système simple, théorique.

## 24.1 Sens d'évolution d'une réaction chimique

### 24.1.1 L'affinité chimique

Repartir des résultats de la thermodynamique : dans un système en évolution monobare et monotherme, pour écrire la variation infinitésimale de l'enthalpie libre.

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi, \quad (24.1)$$

que l'on peut aussi écrire à partir de l'expression de G :

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - dS. \quad (24.2)$$

On peut écrire le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (24.3)$$

avec  $\delta W = -PdV$  (hypothèse monobare),

ainsi que le second, qui précise qu'il existe une fonction d'état extensive S telle que

$$dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T}, \quad (24.4)$$

avec  $\delta S_c > 0$ .

Tout cela nous permet enfin d'écrire que

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c, \quad (24.5)$$

et on définira alors l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G, \quad (24.6)$$

que l'on peut écrire avec le quotient de réaction (garder la démo s'il y a du temps) :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^\ominus}{Q_r} \quad (24.7)$$

**Remarque** – Possible de développer encore plus l'affinité en identifiant des termes par nature physico-chimiques, ainsi que des termes dépendant de la température : pour arriver très facilement à une démonstration de la règle de VAN'T HOFF puis la loi expérimentale de LE CHÂTELIER.

### 24.1.2 Sens d'évolution

15 min

Projection

Sens d'évolution et condition d'équilibre, courbe G en fonction de  $\xi$  et  $\mathcal{A}$  en fonction de  $\xi$ .

On peut voir facilement qu'on a un équilibre en se rappelant que l'enthalpie libre est une fonction potentielle, une énergie potentielle : on a un équilibre quand elle est minimal ! Le minimum de G correspond alors à une dérivée nulle selon l'avancement, ce qui revient à retrouver une affinité nulle. Le signe de la pente de G, donc le signe de l'affinité, indique alors le sens d'évolution du système !

$$\mathcal{A} > 0 \quad (24.8)$$

**Remarque** – Attention, écrit comme ça c'est trompeur voire faux, écrire  $\mathcal{A} d\xi$ .

Projection

Sens d'évolution et condition d'équilibre, constante d'équilibre sur un axe en quotient de réaction.

18 min Comment va évoluer le système pour atteindre un nouvel état d'équilibre, si l'on modifie les conditions expérimentales telle que la température, la pression...

## 24.2 Déplacement d'équilibre

Définition : passage d'un état d'équilibre d'un système physico-chimique à un autre état d'équilibre, pour ce même système physico-chimique. On notera :



On va étudier cela sur un exemple simple et pourtant essentiel dans l'industrie chimique aujourd'hui : l'oxydation du dioxyde de soufre.



### 24.2.1 Règle de VAN'T HOFF

État d'équilibre 1 vers 2 où la pression varie, passant de 1 à 2, mais où pressions et quantités de matières restent les mêmes. Étant donnée la dépendance de la constante de réaction en fonction de la température, on change donc la constante de réaction.

Pour notre exemple,  $\Delta_r H^\ominus = -192 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

On peut alors écrire la relation de VAN'T HOFF, disans que la constante d'équilibre varie comme :

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}. \quad (24.11)$$

[Discuter de la dépendance, avec le signe de l'enthalpie de réaction : constante d'équilibre diminue avec la température qui augmente, revenir au quotient de réaction].

### 24.2.2 Loi expérimentale de LE CHÂTELIER

Variation de pression seulement, entre un état 1 et un état 2.

On réécrit alors le quotient de réaction, cette fois-ci qui évolue, en utilisant la loi de DALTON liant les pressions partielles et les fractions molaires :

$$Q_r = \frac{a(\text{SO}_3)}{a(\text{SO}_2)a(\text{O}_2)^{1/2}} = \frac{x_{\text{SO}_3}}{x_{\text{SO}_2}x_{\text{O}_2}^{1/2}} \left( \frac{P^\ominus}{P} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (24.12)$$

Juste après la perturbation, on suppose être encore à l'état d'équilibre 1, et le quotient réactionnel, lui, a changé.

Donc, si on a  $P_2$  supérieur à  $P_1$ , on arrive à constante d'équilibre supérieure au quotient de réaction, on se déplace donc dans le sens direct.

**Remarque** – Possibilité d'écrire un état fictif, pas à l'équilibre, où on a la pression qui a changé mais pas les fractions molaires. Dans les démonstrations, essayer d'être plus clair les fractions molaires écrites, si elles viennent du 1 ou du 2.

Projection

Loi expérimentale de LE CHÂTELIER

Une augmentation de pression va nous amener vers une diminution du volume.

[Calcul des nombres stoechiométrique gazeux, voir que c'est cohérent entre la loi expérimentale énoncée et le calcul fait.]

30 min

### 24.2.3 Ajout d'un constituant inactif

**Remarque** – inactif?

Supposons ici qu'on change seulement la quantité de matière en diazote  $\text{N}_2$ .

En réécrivant le quotient de réaction, en faisant apparaître cette fois les quantités de matière et la quantité de matière totale.

Projection

Constituant inactif

En rajoutant du diazote, on va avoir une diminution de la pression en composant actif.

#### 24.2.4 Ajout d'un constituant actif

Quantité totale de matière et quantité en le réactif qu'on modifie. On passe par des évolutions et des différentielles, en repartant de l'affinité chimique.

On différencie donc l'affinité et on arrive à [calculs...]

$$dA = RTdn_{SO_2} \left[ \frac{1}{n_{SO_2}} - \frac{1}{n_{tot}} \right] > 0. \quad (24.13)$$

Projection

Constituant actif.

Lorsqu'on ajoute un constituant actif, l'évolution se fait dans le sens de la consommation de ce constituant.

Projection

Loi générale de modération, dit principe de LE CHÂTELIER

## Conclusion

39 min

Projection

Bilan affinité et LAM : méthode de résolution (Qr, K, signe de l'affinité puis conclusion).

Projection

Bilan, loi générale et règle de VAN'T HOFF.

Par la suite, on pourra étudier le cas d'une rupture d'équilibre et toutes nos connaissances en thermochimie pour étudier des réactions appliquées industriellement.

40.5 min

## Questions

Les questions :

### Questions

Questions

Monotherme et monobare, c'est quoi et quelle différence avec iso ?

Pourquoi utiliser l'affinité et pas seulement l'enthalpie libre.

### Réponses

Réponses

Pression extérieure autour du système reste constante, alors que iso impose que la pression soit la même dans le système.

Valable quelque soit la fonction d'état privilégiée du système.

Pourquoi la présenter dans cette leçon sans trop l'utiliser dans la suite ?

Rappeler les conditions d'évolution d'évolution en fonction de l'affinité ?

Et donc  $A$  ne peut pas être négatif ?

Revenir à la définition, qu'est-ce qui doit toujours être positif

Industriellement, pourquoi il faut une grande quantité de diazote ?

Ne pas trop monter en température (réaction exothermique).

Pédagogiquement, pourquoi on introduit  $A$  si on ne l'utilise pas vraiment, si on précise vraiment que plus tard son grand intérêt ?

Usage de l'affinité. Possibilité de construire toute la leçon sur l'enthalpie libre mais il faut à minima préciser le lien...

Quelle différence pour les élèves entre premier principe physique et premier principe chimique ?

Arrivé en licence 2, on introduit la thermochimie, les cycles de HESS.

Objectifs : est-ce que c'est pas ce qu'on fait déjà en L1 avec la LAM ?

On comprend mieux ici son origine physique

L'objectif, ce serait pas donc comprendre le sens d'évolution ?

Rupture de l'équilibre dans un cours suivant ? C'est quoi ?

Apparition ou disparition d'un des constituants dans une phase ?

Potentiel chimique dans les pré-requis mais pourquoi ?

Démontrer le lien entre l'affinité et la constante de réaction et le quotient de réaction.

## Debrief

Critique qui peut-être émise, c'est de faire les démonstrations sur les exemples. L'exemple suivi est forcément très bénéfique, mais en thermodynamique, il y a moyen de faire une démonstration très générale pour que les élèves aient une vision générale des lois énoncés. Remarque sur la première partie, il n'y a pas d'exemples. Il faudrait un exemple simple sur celle-ci.

Globalement, sur la leçon, il manque peut-être des précisions sur ce qui est important pour l'élève, ce qui doit être écrit et retenu. Il pourrait être bénéfique d'équilibrer entre les calculs sur tableaux et slides et ainsi que les énoncés de lois et principes. En particulier, les principes généraux étaient tous sur slide, alors que c'est ça qu'il faut retenir : mais il sont évidemment embêtant à écrire, et ça n'apporte concrètement pas grand chose.

Si on choisit d'introduire massivement l'affinité, il faut l'utiliser un peu partout.

## Leçon 25

# Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique

Leçon de chimie

LC5 – Aspects cinétiques de la réactivité chimique  
Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique – Régiosélectivité  
Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par Guillaume GEORGE  
Le 24/01/2020

### Ressources utilisées

- HPrépa, PC-PC\*
- FOSSET, PC-PC\* et PCSI
- DROUIN, ICO

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Cinétique formelle, loi de vitesse et loi d'ARRHÉNIUS [L1]
- Profil réactionnel, postulat de HAMMOND [L1]
- Équilibre chimique, constante d'équilibre [L1]
- Gène stérique, mésomérie, règle de ZAITSEV [L1]
- Sélectivité [L1]
- Chimie orbitalaire, réactivité et théorème de FUKUI [L2]
- Réactions et mécanismes en chimie organique (hydrohalogénéation et hydroboration des alcènes, DIELS-ALDER, réactivité des organomagnésiens) [L2]
- Notion d'électronégativité [L1]

Deux grandes parties : introduire l'élève aux notions de contrôle T et C, en comparant des profils réactionnels – puis étude des cas de contrôle cinétique. Forcément, un grand bagage de chimie organique pour illustrer tous les aspects du cours.

Ce cours suit un cours sur la sélectivité – l'objet étant ici d'expliquer comment le contrôle peut permettre ces sélectivités.

**Difficultés** Différence entre CT et CC

Plus difficile de prédire le contrôle cinétique – d'où une partie qui lui est dédiée.

## Introduction

Projection

Réaction de bromation du butadiène.

Comprendre comment, en jouant sur le type de contrôle, influencer le ration des différents produits.

Objectifs

Comprendre les notions de contrôle cinétique et thermodynamique ainsi que leur influence sur la sélectivité.

## 25.1 Notion de contrôle thermodynamique et contrôle cinétique

### 25.1.1 Position du problème

Modifier les conditions opératoires change les proportions en les produits... pourquoi ?

Projection

Conditions opératoires et proportions

[Écriture des formes mésomères]

| **Remarque** – Utiliser des couleurs différentes pour les deux mécanismes

On peut tracer les profils énergétiques pour ces deux mécanismes, sur un même graphique. [Tracé de  $E_p$  en fonction de CR]

D'après la règle de ZAITSEV, le produit D est (thermo?)

Ensuite, on peut s'intéresser à la cinétique des deux réactions.

Projection

Mécanisme cinétique

Cas où les équilibres ne sont pas atteints : rapport des vitesses et constantes de vitesse.

**Définition** contrôle cinétique : obtention du produit qui se forme le plus rapidement majoritairement

Cas où les équilibres sont atteints : rapport des constantes d'équilibre.

**Définition** contrôle thermodynamique : obtention du produit le plus stable.

### 25.1.2 Influence de différents paramètres

- Influence du temps : temps courts, contrôle cinétique ; temps long, contrôle thermodynamique.
- Influence de la température : retour à la loi d'ARRHÉNIUS : à haute température, contrôle thermodynamique ; à basse température, contrôle cinétique

| **Remarque** – Parfois, le produit thermo et le produit cinétique sont les mêmes.

On remarque qu'il est assez difficile de trouver quel est le produit cinétique, alors que le produit thermodynamique est lui plus simple à trouver. En effet, pour le contrôle cinétique, c'est les états de transition qui nous intéressent.

## 25.2 Contrôle cinétique

### 25.2.1 Contrôle stérique

Projection

Hydroboration

[Dessiner états de transition de l'approche du bore sur l'alcène.] Interaction entre les différents nuages électroniques.

Projection

Réaction de DIELS-ALDER

Montre ici que le contrôle stérique n'est pas valide pour expliquer l'obtention du produit majoritaire obtenu. On est en fait dans un autre contrôle cinétique.

### 25.2.2 Contrôle frontalier

Théorème de FUKUI

Projection

Utilisation d'HULIS, logiciel de calcul de systèmes  $\pi$ .

Projection

Tableau résumé des données obtenues avec HULIS.

[Calcul différence d'énergie entre HO et BV]

Projection

Coefficients des différents atomes sur la HO du diénophile et BV du diène.

### 25.2.3 Contrôle de charge

Projection

Réaction organomagnésien sur alpha-énone.

## Conclusion

## Questions

Questions	Réponses
Questions	Réponses
Si vous aviez eu 10 minutes de plus, vous auriez parlé de quoi ? en particulier sur la régiosélectivité ?	Énolates, d'autres conditions opératoires qui jouent sur le contrôle appliqué.
Expliquer à un élève comment est obtenue l'équation de KLOPMAN-SALEM, sans faire la démonstration ?	Théorie des perturbations appliquée à deux systèmes qui se rapprochent.
Dans quels conditions il y a un intérêt à l'utiliser ?	État de transition précoce
Et pourquoi c'est intéressant dans ce cas et pas dans le cas d'un état de transition tardif ?	Parce qu'on travaille avec les produits pour un état de transition tardif
Qu'est-ce qui permet de dire ça ?	Le postulat de HAMMOND
Dessiner un profil réactionnel faisant intervenir un IR	
Qu'est-ce qui vous permet de dire qu'on ne va pas s'intéresser à la formation de l'IR ? Et qu'on va seulement s'intéresser à la suite de la réaction ? Est-ce que c'est parce que c'est la dernière étape ?	Étape cinétiquement déterminante, on regarde les différences d'énergies d'activation
Dans la première partie et sous partie, vous avez considéré que l'étape cinétiquement déterminante était pas la formation du carbocation mais la réaction qui suivait, vous voulez revenir là dessus ?	
Redessiner les réactifs et le mécanisme réactionnel entier ?	
Qu'est-ce qu'une forme mésomère ?	
Question péda : quel cours sur la sélectivité qu'il y aurait avant celui-ci, quel contenu ?	
Quelle différence vous donneriez entre chimiosélectivité et régiosélectivité ?	

Dans l'influence des différents paramètres, il manquait un peu... Addition d'un magnésien sur une cétone, comment on sait que c'est pas un contrôle thermodynamique?	Retour en arrière non favorisé, on peut pas atteindre les équilibres.
Écrire le mécanisme pour la déhydrohalogénéation	Béta-élimination, type E <sub>2</sub> et E <sub>1</sub> , mélange?
Qu'est-ce que vous auriez fait pour favoriser une E <sub>2</sub>	Prendre une meilleure base
Déssiner le profil réactionnel, en partant sur une E <sub>2</sub>	
Comment vous pouvez justifier le théorème de FUKUI? (et l'énoncer au passage)	
Pourquoi BV et pas BV + 1?	
D'autres types de sélectivité, est-ce que vous voulez nous en illustrer une, avec une réaction au choix?	

## Debrief

Utiliser des notations plus claires notamment pour la première réaction, l'hydroboration du butadiène. Définitions, peu, mais il faut les mettre en valeur! Réaction de DIEL-ALDER, faire un graphique pour le calcul des deux énergies, bien plus visuel et pédagogique.

Plan ok. Ce qui aurait pu être ajouté, faire une troisième partie où on module la sélectivité : passage d'un contrôle à un autre.

# Leçon 26

## Dédoublement de racémique

Leçon de chimie

LC7 – Méthodes de séparation en chimie

Dédoublement de racémique – Chromatographie chirale

Présentée par Arthur LASBLEIZ (Solène LEGRAND), corrigée par Bruno SÉCOLRDEL

Le 04/02/2020

### Ressources utilisées

- DROUIN, manipulations commentées de chimie organique
- ROUESSAC, analyse chimique
- COLLET, molécules chirales
- TODA, enantiomer separation
- NICOLAOU, classics in total synthesis

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Stéréosélectivité (chiralité, diastéréoisomérisation, excès énantiomérique)
- Chiralité centrale, chiralité axiale
- Chromatographies
- Chiroscopie (notion de maille)

Rentre dans le long processus d'apprentissage avant de faire de la synthèse totale, la stéréochimie y étant particulièrement importante. Suit donc un cours de chimie organique. Le but de cette leçon est d'insister sur la notion d'énantiomérisation et sur les techniques de dédoublement. Le cours serait suivi d'un cours sur la synthèse totale qui soulignerait l'importance de ce que l'on voit ici.

En TP, le plus simple serait de faire des dédoublements par précipitation par exemple.

**Difficultés** Les difficultés sont : Une leçon qui regroupe plusieurs notions récentes ou nouvelles pour les élèves ; ils auront à les mobiliser ensemble pour comprendre ce qui se passe dans cette leçon.

4 min

## Introduction

Rappel : molécule chirale, quelle importance ? Importance capitale pour la vie de tous les jours : exemple de la thalidomide, scandale des années 1970.

Projection

Thalidomide.

Comme on le voit sur cette molécule, l'un des carbones est asymétriques, donnant lieu à deux énantiomères → amenant à deux effets différents dans le corps humain, chiral par nature !

Il est donc souvent important de pouvoir séparer deux énantiomères, en particulier dans un racémique.

**Racémique** mélange de deux énantiomères dans des proportions égales.

**Dédoublement** séparation de chacun des énantiomères d'un racémique.

Objectifs

Identifier les différentes méthodes de dédoublement de racémique ; comprendre leurs avantages et inconvénients.

Complicé car : mêmes propriétés physiques ! (or pouvoir rotatoire spécifique).

## 26.1 Dédoublement par réaction

### 26.1.1 La précipitation

**Agent de dédoublement** composé énantiopur.

Projection

Dédoublement du binaphtol, source DROUIN.

L'agent de dédoublement permet de faire cristalliser sélectivement l'un des énantiomères du binaphtol.

Projection

Structure RX de la maille/du cristal, source TODA.

Quels avantages ? Simple à mettre en plac et peu coûteux.

L'inconvénient principal est qu'on utilise un demi équivalent du composé énantiopur, c'est donc important ; et cela suppose d'avoir déjà un composé énantiopur. De plus, cette molécule est spécifique à ce dédoublement.

### 26.1.2 Dédoublement par synthèse de diastéréoisomères

Projection

Taxol

Avantages : champ d'application plus vaste.

Inconvénient : met en jeu deux réactions et l'utilisation d'une molécule énantio pure et spécifique.

Projection

Réactions.

Projection

Résumé pour dédoublement par réaction.

## 26.2 Techniques analytiques

Vous connaissez déjà la chromatographie, parlons d'un type particulier, la chromatographie chirale.

Modèle des trois points (*cf.* COLLET.)

Exemple

Projection

Séparation par chromatographie, TODA, phase stationnaire = manose.

Avantages : pas de réaction.

Inconvénients : coûteux, besoin d'une étape de recherche pour trouver la phase stationnaire spécifique.

## Conclusion

Projection

Tableau de conclusions : avantages et inconvénients pour les différentes techniques explicitées.

Plus gros inconvénient, commun à tous les dédoublements : rendement maximal est de 50%! Donc se dériver vers la synthèse asymétrique.

Projection

Synthèse asymétrique, utilisation du binaphtol comme agent chiral.

## Questions

### Questions

### Réponses

Questions

Réponses

Pour la chromatographie, pourquoi une résolution supérieure à 1,5 ?

Qui a réalisé le premier dédoublement de récamique, quand, comment et pourquoi on ne fait plus comme ça ?

PASTEUR

Autres exemples que la thalidomide ?	L-dopa, PARKINSON ; limonène
Un dernier, dans la vie quotidienne? Pour le goût ?	L'aspartame, l'un est sucré et l'autre est amère.
Peut-on vraiment parler de méthodes analytiques ?	Méthodes préparatives
Un autre type de dédoublement que le dédoublement de racémique ?	Dédoublement cinétique? C'est toujours un dédoublement racémique... on y revient à la fin.
Comment on détermine les stéréodescripteurs pour le binaphtol ?	
Associé à quel élément stéréochimique ?	L'axe C-C.
C'est quel nom associé au stéréodescripteur ?	M et P
Pédagogiquement, que pensez-vous de parler d'abord de synthèse totale avant de parler de dédoublement ?	D'un point de vue, intérêt du point de vue du laboratoire de faire d'abord la synthèse totale, mais les deux ont un intérêt.
Est-ce que pour la thalidomide, le seul problème c'est d'avoir l'un qui est ok et l'autre qui est dangereux ?	Racémisation <i>in vivo</i> ...
D'où venait cette définition du racémique ?	Elle est juste mais pas complète. Pour préparer un racémique, il faut vraiment que ce soit un racémique obtenu au cours d'une synthèse (sinon on est imprécis nous, si on les prélève et mélange.)
Quel est le gros problème de la manipulation de dédoublement du racémique binaphtol ? L'agent de dédoublement, il appartient à quelle famille ?	C'est un alcaloïde, comme la cocaïne... impossible quasiment à commander.
Qu'est-ce qu'on peut utiliser d'autres ?	Acide tartrique, acides organiques...
D'autres familles de composés chiraux naturels ?	Sucre, terpène, acides aminés...
Est-ce que c'est un problème de devoir utiliser une molécule énantiopure pour les agents de dédoublement ?	
Est-ce que c'est si coûteux que ça ? Si extrait naturellement...	Naturellement énantiopur.
Est-ce qu'on fait toujours la synthèse totale du taxol de nos jours ?	

Qu'est-ce que tu connais sur le taxol ?	Extrait de l'écorce des ifs de Californie (1 g pour plusieurs tonnes...) donc se tournait vers la synthèse totale (autour de 38 étapes, toujours pas viable...) mais possibilité de faire une hémisynthèse, à partir d'un composé extrait des aiguilles des ifs ! À partir de cette hémisynthèse, ils sont tombés sur le taxotère, plus actif et plus facile à synthétiser (quelques étapes) ( <i>cf.</i> la chimie et la nature, bouquin de la BU Monod.).
Retour sur l'étape du NICOLAOU, dérivé de quel composé ?	Le camphre.
Comment faire une lactone à partir d'une cétone ?	BAEYER-VILLIGER
Pourquoi sélectif de cet oxygène pour l'ajout de l'agent de couplage ?	La publication ne donnait pas de réponse...
Est-ce que ce rendement c'est bien 90%	Manque le 50%
Pourquoi PASTEUR a pris l'acide tartrique ; est-ce que c'était de la chance ou du génie ?	

## Debrief

Le personnage est rassurant. Quelque chose de très bien, les tableaux – mais à améliorer, être plus précis, moins vague, plus scientifique.

Dédoublement par réaction : peu clair et bateau.

Exemples : essayer d'être plus précis, d'aller vraiment au fond. Prendre la chiralité axiale comme exemple, c'est dangereux... à éviter. Pareil pour le taxol, pas très « routine » ou commun. Regarder l'acide tartrique, ou MOSHER (plus actuel). Ça manque d'une enzyme ! Ça dédouble et laisse intact l'autre.

À la fin, possibilité de revenir sur dédoublement dynamique et dédoublement cinétique (Agrégation 1993A) Site de Faidherbe, page stéréochimie dynamique (Gérard Dupuis), pour des exemples de synthèse.

Si tu te débarrasses de la chiralité axiale, tu es bien en L2, en rajoutant de la RMN (avec MOSHER). Sinon, ça passe en L3...

## Deuxième partie

### Leçons préparées après les écrits



# Leçon 27

## Interconversion de fonctions

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Interconversion de fonction – EI : substitutions  
Présentée par Max ROOSE (Estelle MEYER), corrigée par ??  
Le 03/04/2020

### Ressources utilisées

—  
—  
—

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 : [Compléter avec fichier de Max].

- Réactivité fonctionnelle
- Sélectivité et stéréochimie
- Caractère électrophile ou nucléophilie
- Réactivité du phosphore, réaction de WITTIG.

L'aspect totalement nouveau est celui de la synthèse totale et de la construction du squelette carboné. À l'issue d'une première leçon sur les généralités de la synthèse totale suivrait cette leçon, puis une leçon donnerait les grandes lignes de la rétrosynthèse. Les élèves auront donc compris l'enjeu : atteindre une molécule cible, avec les outils à disposition (dont l'interconversion de fonction). Aussi, le choix est fait de ne pas parler de groupements protecteurs dans cette leçon, puisque l'enjeu dans la conversion de fonction ici n'est pas du tout le même.

En TD : d'abord une étude des réactivités en synthèse totale ; puis par groupe de plusieurs élèves sur des synthèses plus complexes que les élèves auraient à présenter à leurs camarades. En TP : deux synthèses d'interconversion.

Concernant l'évaluation : contrôle de connaissances (théorique et pratique) sur les réactions de l'ordre de ce qu'ils auront vu en TP ; puis études avec possibles documents sur une synthèse plus compliquée.

**Difficultés** Les difficultés sont : [À compléter]

**Objectifs** Les objectifs sont : comprendre le principe d'aménagement fonctionnel et son rôle dans l'obtention d'une molécule cible.

## Introduction

Certaines classes de réaction : les interconversions de fonction. Le réactif que les organiciens ont au départ n'a pas forcément la réactivité souhaitée pour aboutir à la molécule cible : il faut donc modifier la molécule pour modifier sa réactivité, sans toucher à son squelette carboné.

Il existe plusieurs aménagements de fonction : insertion, suppression et enfin interconversion, l'objet du cours d'aujourd'hui. Il s'agit de la conversion d'une fonction en une autre.

### Projection

Les trois types d'aménagements de fonction ; enrober avec des exemples précis ? sur une synthèse totale/fil rouge ?

## 27.1 À la recherche d'une sélectivité

### 27.1.1 Aspect de chimiosélectivité

La situation est la suivante :

#### Projection

p-nitroacétophénone, selon deux manipulations

Réduction chimiosélective de la cétone ou du groupement nitro.

— par  $\text{NaBH}_4$  pour la cétone

#### Projection

Caractérisations IR et RMN réactifs et produits, à commenter.

— par ??,

#### Projection

Tests caractéristiques pour le réactif... caractérisations IR et RMN.

### 27.1.2 Problème de la stéréosélectivité

Problèmes existent en pharma...

Exemple avec la réaction de MITSUNOBU, qui permet d'inverser la configuration d'un carbone asymétrique.

#### Projection

Vannusai B, NICOLAOU III.

Changement de la configuration absolue du carbone portant un groupement hydroxyle.

Mécanisme, simplifié, avec le DEAD

— réaction AB entre DEAD et acide carboxylique ;

- addition de  $\text{PPh}_3$  ;
- addition du groupement hydroxyle de l'alcool sur le phosphore ;
- prototropie ;
- départ de la molécule dérivée du DEAD ;
- substitution nucléophile d'ordre 2, facilitée par le départ de l'oxyde de triphénylphosphine\*.

| **Remarque** – Insister sur pourquoi est-ce que cette  $\text{SN}_2$  est cruciale!

## 27.2 Réactivité vers l'obtention d'une molécule cible

Projection

Synthèse de l'ambruticine, jusqu'à l'obtention d'un intermédiaire A, LUBIN-GERMAIN.

Réactions : WITTIG, hydroboration (avec 9-BBN), oxydation par PCC.

Insister sur PCC (pyridinium +  $\text{CrCl}_3$ ).

Mécanisme présenté (sur slide ou flexcam).

## Conclusion

## Questions

Questions	Réponses
Questions	Réponses
WITTIG c'est une interconversion de fonction pour vous ?	
En quoi la MITSUNOBU est une interconversion de fonction ?	
Quand est-ce que vous feriez voir la protection de fonction ?	
C'est quoi une fonction chimique ?	
Combien de bandes d'élongation attendues pour $\text{NO}_2$ ?	

## Debrief

## Leçon 28

# Cinétique électrochimique

Leçon de chimie

LC8 – Transfert d'électrons en chimie  
Cinétique électrochimique – Molède de BUTLER-VOLMER  
Présentée par Arthur LASBLEIZ (Solène LEGRAND), corrigée par C. ARONICA  
Le XX/03/2020

## Ressources utilisées

— MIOMANDRE

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Courbes courant-potentiel : allures et réactions associées [L2]
- Thermochimie, lien entre enthalpie libre et potentiel [L2]
- Théorie de l'état de transition, relation d'EYRING [L3]
- Cinétique, constante de vitesse, ECD, HAMMOND [L1]
- Diffusion des particules, loi de FICK [L2]

Choix de faire tourner la leçon autour des courbes i-E, quelque chose que les élèves connaissent et qui est concret pour elleux. Il s'agirait du premier cours sur la cinétique électrochimique à un niveau L3, on ne parlerait pas encore ici de régime transitoire (d'autres cours permettraient de l'aborder, avec les techniques associées : coulométrie, voltacyclique...).

**Difficultés** Leçon calculatoire : on ferait attention, avec des élèves, à ne pas sauter d'étapes... Attention aussi à bien différencier les deux types de régimes (diffusif et charge?).

## Introduction

Introduction sur les courbes i-E, déjà connues. Courbes i-E pour le couple fer(III)/fer(II) Pourquoi les courbes i-E ont cette allure, quelles informations on peut en tirer ? On insiste sur le fait que cette mesure du courant (face à un potentiel) est une mesure de la cinétique électrochimique des réactions en jeu !

## Objectifs

Comprendre l'origine de l'allure des courbes i-E.  
Comprendre quelles informations en tirer et comment.

L'origine de ces courbes est donc *cinétique*, et les informations qu'on en tirera pourront l'être aussi.

## 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 !

## 28.1 Cinétique limitée par le transfert de charge

### 28.1.1 Modèle de BUTLER-VOLMER

### 28.1.2 Allure des courbes courant-potentiel

## 28.2 Cinétique limitée par le transport de matière

### 28.2.1 Diffusion et courant associé

### 28.2.2 Modèle convecto-diffusif de NERNST

### 28.2.3 Allure des courbes courant-potentiel

## Conclusion

Ont été abordés dans cette leçon les deux régimes qui limitent la cinétique électrochimique. Grâce à ces régimes et leur formalisation, on a pu expliquer l'allure des courbes i-E. On peut par ailleurs désormais attribuer le caractère réversible ou non à un couples par différentes méthodes : détermination de  $i_0$  par les courbes de TAFEL ; analyse quantitative de l'allure des courbes.

| **Remarque** – Lent/rapide, plutôt...

De plus, la mise en équation a permis de montrer que d'autres paramètres existent pour caractériser la réaction :  $\alpha$  ;  $i_{lim}$ ...

Pour ouvrir sur la suite : nous avons vu les régimes extrêmes, mais que ce passe-t-il quand aucun régime ne prédomine ? C'est ce qu'on appelle le régime mixte.

## Questions

### Questions

### Réponses

---

Quelle différence faites-vous entre couple lent/rapide et couple irréversible/reversible ?

En quoi un couple peut être ou pourrait devenir irréversible ?

Définir la notion d'irréversibilité en chimie ?

Comment s'appelle le coefficient  $\alpha$  ? Coefficient de transfert anodique/cathodique

Qu'est-ce qu'une surtension ?

Qu'est-ce qu'une surtension anodique ?

Quelle est l'utilité/l'application des courbes de TAFEL ?

Courbes analogues ? Même utilisation ? Diagrammes d'EVANS (quand on a plusieurs couples ?). Tracé en faisant varier R et en mesurant i.

## Debrief

Introduire plus tôt l'utilisation de Python, pour faire apparaître :

1. la réaction d'oxydation et le courant d'oxydation
2. la réaction de réduction et le courant de réduction
3. la somme des deux !

puis parler de « comment on formalise ça ? ».

Le schéma de BUTLER-VOLMER est à faire au tableau, même s'il est compliqué : c'est là qu'on voit ce qu'on a compris, et c'est cohérent avec l'introduction pédagogique qui dit qu'on fait les calculs en projection et le reste au tableau.

# Leçon 29

## Catalyseurs

Leçon de chimie

LC5 – Aspects cinétiques de la réaction chimique  
Catalyseurs – EI : Mise en forme du catalyseur  
Présentée par F  nriL MONTORIER, corrig  e par Martin VÉROT  
Le 08/04/2020

| **Remarque** – Pr  sent  e sous le titre de « Catalyse » erreur de lecture du candidat...

### Ressources utilis  es

— TI J1250

—

—

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Profils réactionnels
- Loi d'ARRHÉNIUS
- Réaction d'hydrogénation
- Oxydes, notions

Aspect de la chimie essentiel, la catalyse, à voir assez tôt à voir dans le cursus de chimie. Mais tout de même besoin de pré-requis à connaître en L1. Choix de faire une approche qualitative et descriptive, plus un cours d'introduction, sans calculs...

Choix de traiter donc la catalyse homogène et hétérogène, on pourra voir en TD ou autre les autres types de catalyses, comme enzymatique...

Prendre un exemple que les élèves connaissent déjà : hydrogénation des alcènes.

TD sur l'étude de vitesses de réaction (  l  ves familiers avec les notions de cinétique utiles). Catalyse rédox, photocatalyse...

TP réaction simple avec et sans catalyse (suivi cinétique, voir la différence avec et sans).

**Difficultés** Les difficultés sont : différence entre catalyse homogène et hétérogène; comprendre la différence entre chimie et physisorption, adsorption/absorption...

## Introduction

En quoi la catalyse est importante et qu'est-ce que c'est ?

### Projection

Tableau A : Chiffres dans le monde, secteur industriel (raffinage, dépollution...); coût très important. Tableau B : catalyseur et consommation...

Mais on s'en sert aussi en laboratoire : par exemple, hydrogénation d'un alcène. Slide 2

### Objectifs

Comprendre ce qu'est une catalyse; comprendre ce qu'est la catalyse homogène, hétérogène et ses caractéristiques.

## 29.1 Première partie

**Catalyseur** espèce introduite dans le milieu qui change la vitesse de la réaction mais ne prend pas part au bilan général.

| **Remarque** – Ni à la thermodynamique de la réaction, donc.

Il s'agit donc d'une espèce qui va seulement changer la vitesse de la réaction (ou des réactions).

### Projection

Profil réactionnel, slide 3

| **Remarque** – Qui n'en est pas un ! Attention !

On peut alors relier cette énergie d'activation, comme vous le savez, à la constante de vitesse de la réaction par la loi d'ARRHÉNIUS.

| **Remarque** – On appelle par abus catalyseur ce qui accélère la vitesse de réaction, mais on peut aussi avoir des inhibiteurs

Même si le catalyseur n'apparaît pas dans le bilan, il a une durée de vie, limitée.

**TOF** nombre de cycle réalisés par le catalyseur par unité de temps (entre  $10 \text{ s}^{-1}$  et  $100 \text{ s}^{-1}$ )

**TON** nombre de cycle réalisés par le catalyseur

**Durée de vie**

## 29.2 Deuxième partie

### 29.2.1 Catalyse homogène

Définition : catalyseurs et réactifs dans la même phase ! Au sein de cette catégorie, il existe plusieurs types : on se concentre ici sur deux cas : catalyse acido-basique et organométallique (la plus utilisée donc qu'on développera le plus).

Projection

Catalyse acido-basique, slide 4

Dans la catalyse organométallique, le catalyseur est un complexe métallique pour lequel le nombre d'oxydation du métal utilisé varie au cours du cycle catalytique.

Projection

Cycle catalytique général, slide 5.

| **Remarque** – Parler de do, de sphère de coordination... de régénération du catalyseur...

Hydrogénation des alcènes, avec un complexe soluble.

Projection

Projection du cycle catalytique.

Cette réaction ne se fait pas si on a pas de catalyseur, et en fonction des alcènes qu'on a en réactif, on a des constantes de vitesse différentes.

| **Remarque** – Transition : catalyse hétérogène, avec des mécanismes différents

### 29.2.2 Catalyse hétérogène

Même exemple que dans l'introduction Catalyse hétérogène car le catalyseur n'est pas dans la même phase que les réactifs.

Projection

Mécanisme de la catalyse hétérogène, SCACCHI, 7 étapes (diffusion, diffusion interne, adsorption et symétrique).

Attention : le terme adsorption qui n'est pas une absorption.

Projection

Adsorption *vs.* absorption. (Tarte à la crème).

Cette adsorption peut avoir deux aspects : chimie (liaison covalente) et physisorption (liaisons faibles).

## Projection

Chimisorption *vs.* physisorption, SCACCHI.

## Projection

Réaction à la surface, adsorption de l'alcène.

**Remarque** – Penser à parler ou garder dans un coin l'adsorption dissociative de  $H_2$  !  
C'est ce qui est le plus important ici !

Ce qui nous importe alors en catalyse hétérogène : c'est le nombre de sites actifs, site où la réaction peut se dérouler. Il nous faut donc un maximum de surface. Mise en forme du Pd sur la charbon actif. On caractérise cela à l'aide de la surface spécifique  $\sigma$  en  $m^2/g$ .

Donner des ordres de grandeurs, notamment pour le Pd/C.

Enfin, il est important que les produits s'adsorbent mais aussi se désorbent ! C'est SABATIER qui a le premier établi un principe pour étudier ce compromis (énoncer le principe de SABATIER, le réactif ne doit pas être trop fortement lié au catalyseur sous peine d'empoisonnement).

## Projection

Courbe en volcan

**Remarque** – Très important en chimie catalytique ! En ordonnée, une grandeur qui correspond à l'efficacité de la réaction, en abscisse, quelque chose qui correspond à l'affinité entre catalyseur et réactif. Noter que chaque point est un catalyseur testé !

Rhodium et Iridium les plus adaptés pour l'hydrogénation : mais trop cher, on choisit le Palladium : comment choisit-on un catalyseur ?

## 29.3 Choix du catalyseur

Choix entre homogène et hétérogène. Problème de la catalyse homogène : traitement et purification !  
Problème de la catalyse hétérogène : moins efficace ?

## Projection

Comparaison dans l'industrie ;

Choix du métal, du catalyseur. Activité la plus grande ? D'autres paramètres à garder à l'esprit...

- Concentration pour avoir la réaction
- Sélectivité
- Temps de vie
- Coût du catalyseur
- Conditions opératoires
- Toxicité

## 29.4 Fabrication du catalyseur

À rattraper...

## Conclusion

Projection

Slide « ce qu'il faut retenir »

## Questions

Questions	Réponses
Comment on a l'énergie de liaison en abscisse des courbes en volcan ?	
Commenter le diagramme utilisé...	
Quelles grandeurs de réaction on a sur ce type de diagramme ? Quel est le lien avec l'énergie d'activation ?	
Déssiner un profil réactionnel pour un acte élémentaire endothermique.	
Quelle est la grandeur de réaction qui apparaît dans le diagramme ?	Enthalpie de réaction qu'on peut lier à l'énergie d'activation parce qu'on a pas d'effets entropique ?
Dans l'enthalpie, quels éléments apparaissent, ça correspond à quoi ?	
Le terme $PV$ comment il est pris en compte dans le diagramme ?	
Est-ce que vous pourriez énoncer le premier principe de la thermodynamique ?	
C'est plutôt quelle grandeur thermodynamique sur le diagramme d'énergie potentielle alors ? C'est l'enthalpie ou pas ?	Finalement, dans le débrief, réponse : $\Delta_r U^\ominus$ à 0 K (puis lien entre cette grandeur et énergie d'activation à un $\mathcal{N}_A$ )... en tout cas c'est ce qui s'en rapproche le plus.
Est-ce que c'est une autre fonction d'état qui sera adaptée à la description ?	Si on fixe le volume (ce qu'on fait le plus souvent), c'est l'énergie interne...
Où apparaît la température dans le diagramme d'énergie potentielle ?	À température fixée ?
À quelle température alors ?	
Est-ce que le profil réactionnel dépend de la température ?	
Quantités qui permettent de caractériser l'efficacité et durée de vie d'un catalyseur ?	TOF et TON
Les définir	

Comment on peut mesurer une surface spécifique ?	Méthodes BET ?
Si on parle d'isotherme de LANGMUIR par exemple ?	Modélise la chimisorption
Avec quel gaz on fait ces études ?	N <sub>2</sub> ou d'autres, inertes, cf BOND, Heterogeneous Catalysis, p. 29!
Quel nom associé aux courbes en volcan ?	SABATIER.
Sur la désactivation des catalyseurs, une espèce qui a tendance à désactiver les catalyseurs hétérogènes (une famille d'espèce) ?	Espèces souffrées : en particulier,
Qu'est-ce qui est le plus intéressant entre une surface plane et une surface « cabotée » ?	Études ont montré que la grande partie des sites actifs vient en fait des irrégularités (sur lesquels se fixent alors les espèces souffrées).
Grande famille de molécules prometteuses, proche des zéolithes, une nouvelle catégorie ?	MOF Matériau où la forme est donnée par de la chimie de coordination.
Vers quels métaux on se concentre activement en ce moment, pour respecter au mieux votre cahier des charges ?	Cuivre, Palladium, Fer... Métaux d'avenir car peu coûteux, disponibilité et non toxicité. cf. poster sur la rareté des métaux catalytiques !
Acide sulfurique, vous connaissez des types de catalyseur ? Employé pour l'oxydation de SO <sub>2</sub> ?	Oxydes de vanadium V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Exemple de mise en forme de le KING.
Et pour la synthèse de l'ammoniac ?	Catalyseur au fer
Comment on fait cette mise en forme à partir de la poudre (ou d'autre chose ? gel) ?	
Charbon actif : des ordres de grandeur en m <sup>2</sup> / pour une poudre classique ?	
Comment on obtient du charbon actif ?	
Quelle source de ressources pour le charbon actif ?	
Il y a un problème, pour un catalyseur hétérogène, si on a un composé cristallin ? Le simple fait de prendre ce cristal et d'avoir la plus grande surface spécifique est suffisant ou il y a d'autres paramètres à prendre en compte ?	
Pédagogiquement, questions de Vincent	
À quoi l'élève a pu penser à $E_l$ en physique, et donc à éviter en chimie (qui s'appelle aussi l'énergie de liaison).	Désigne la différence d'énergie entre un noyau atomique et ses constituants pris seul... attention à son utilisation donc.

Quelle devrait être la grandeur à mettre en abscisse alors ?	Parler d'enthalpie d'adsorption plutôt.
Si vous deviez résumer l'intérêt de la catalyse, ses objectifs principaux ?	
Quels sont vos attendus pour les élèves concernant la lecture d'un cycle catalytique ?	
L'hydrogénation est thermodynamiquement favorisée... comment expliquer à un élève qu'on ait besoin d'un catalyseur pour réaliser cette réaction ?	Chimie orbitalaire
Quelles orbitales interviennent pour la formation de l'alcane ?	HO et BV (à préciser) que l'on va vouloir faire se rapprocher : en fait, $\sigma$ et $\pi^*$ n'ont pas de recouvrement entre elles sans l'intervention des orbitales d.
La leçon aurait-elle été traitée différemment si le titre était Catalyseurs et non catalyse ?	Insister sur les caractéristiques du catalyseur puis sur l'action du catalyseur, dans différents cas... Aussi toute la partie catalyse enzymatique, action avec modèle clé-serrure...
Sur quoi vous auriez insisté davantage ?	

## Debrief

Manque d'ordres de grandeur (regarder dans le ASTRUC). Trouver des équivalents en français pour TOF et TON : fréquence de rotation et ?? Manque d'isothermes (LANGMUIR, BET...)

Éventuellement : un fil rouge ? Avec le catalyseur de RENAY pour l'hydrogénation catalytique (sélectivité, mise en forme, obtention...)

## Leçon 30

# Stratégie de synthèse de complexes de métaux de transition

# Leçon 31

## Titrages

Leçon de chimie

LC6 – Analyses quantitatives en chimie  
Titrages – EI : Titrages à indicateur de fin de réaction  
Présentée par Solène LEGRAND (Arthur LASBLEIZ), corrigée par Vincent WIECZNY  
Le 10/04/2020

### Ressources utilisées

- CACHAU, Acide/bases
- Cours de chimie analytique, FLEURY
- Dozzaqueux/Regressi

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- Chimie des solutions (Acido-basicité de BRÖNSTED,  $K_a$ ) [L1]
- Notions de titrages (équivalence) [Lycée]
- pH-métrie et conductimétrie [Lycée]
- Incertitudes de type A et B [Lycée]

Placée en L1, mais qui peut se placer à différents niveau... Juste après les cours de chimie des solutions (acido-basicité et oxydo-réduction); sert un peu de bilan sur ces notions, on réinvestit les notions vues pour une application essentielle, les titrages.

Ils connaissent déjà les principes du titrage, le principe d'équivalence. Mais on souhaitera ici utiliser les nouvelles connaissances, le constante d'acidité... pour comprendre la méthode et développer une certaine autonomie. Une autre notion importante : développer l'esprit critique des élèves, comprendre les incertitudes et leur nécessités, ainsi que les limites des méthodes employées. Pour cela, une partie entière dédiée à la notion de limite et d'incertitudes.

On se limite ici à un titrage, un titrage acido-basique pour reprendre avec les élèves chaque point de la méthode à suivre. L'objectif est bien sûr que ce soit accessible et portable pour des titrages de polyacides ou d'oxydants/réducteurs!

En premier lieu, il peut s'agir d'un cours très formel, avec des équations à apprendre... le but ici est de donner un contexte tout autour de ces connaissances. Elle est difficile car elle est entre le cours et le

TP. On s'aidera donc d'outils pour simuler un TP (Regressi et Dozzaqueux) sur lesquels on insistera pour qu'ils les utilisent en autonomie.

La leçon sera suivi d'un TP pour que les élèves mettent directement en application ces connaissances, sans tarder.

## Introduction

La chimie analytique est une partie de la chimie qui permet d'identifier, de caractériser et de quantifier les espèces chimiques. Il s'agit d'une partie essentielle.

Pour identifier et doser les espèces présentes dans un milieu, un analyste a plusieurs méthodes à sa disposition...

### Projection

Chimie analytique : quantitatif et qualitatif... Source : Analytical Chemistry, Wiley, Courtesy of Merck KGoA.

Dans ce cours, on s'intéresse à une méthode quantitative : les titrages. (qui font partie des dosages)

Les titrages ont pour but de déterminer une concentration grâce à une réaction chimique. Ce dernier point est celui qui fait la différence entre les titrages et les autres types de dosages. On souhaite alors suivre l'avancement de cette réaction chimique.

Concentration de l'acide acétique dans un vinaigre ?

### Objectifs

Comprendre et savoir reproduire la démarche utilisée lors d'un titrage et évaluer les incertitudes sur le résultat donné.

## 31.1 La réaction support

Distinguer les titrages en trois types de titrages.

### Projection

Titration directe : l'espèce à titrer réagit directement avec l'espèce titrante (oxonium et hydroxyle, on peut la suivre directement).

Titration indirecte : espèce à titrer réagit avec une première espèce et l'espèce titrante réagit avec un produit de réaction.

Titration en retour : l'espèce à titrer réagit avec une quantité connue d'une autre espèce en excès. L'espèce titrante réagit avec l'excès du réactif introduit.

1. On souhaite s'intéresser à l'acide acétique : quel est sa réactivité ? Il s'agit d'un acide, on peut donc s'orienter vers une réaction acido-basique comme support de titrage.
2. Ensuite, il nous faut choisir l'espèce titrante : on souhaite que la réaction soit quantitative, il faut donc une base assez forte. On choisit le critère que la réaction doive être supérieure à  $10^4$ , et cela oriente le choix de la base.

Ce qu'il faut retenir, c'est qu'une réaction support d'un titrage doit être :

- quantitative ;
- rapide ;
- unique (peu paraître contradictoire, mais il faut que ce soit la seule réaction ayant une influence sur la grandeur que l'on va suivre pendant le dosage).

Il faut enfin qu'on s'intéresse aux quantités à introduire, et aux aspects pratique (volume de la burette...)

Projection

Estimer le volume à l'équivalence, exemple avec le vinaigre

## 31.2 Déterminer le point d'équivalence

### 31.2.1 Suivi pH-métrique

Fonctionne sur la base d'une différence de potentiel : en fait un pH-mètre, c'est un volt-mètre! (Électrode spécifique aux ions  $H^+$  et une électrode de référence, en général ECS.)

Projection

Électrode de verre, spécifique aux ions  $H^+$ .

On peut alors faire le lien entre la différence de potentiel et le pH donné par

$$\Delta E = A + BpH. \quad (31.1)$$

et on doit donc faire un étalonnage! Pour déterminer ces deux constantes (au sein du pH-mètre...)

Projection

Simulation de la courbe de titrage par **Dozzaqueux**.

L'équivalence se situe au milieu du saut de pH, c'est ce que vous avez déjà vu précédemment. En termes pratique, ce qu'il faut bien voir, c'est qu'on a pas besoin d'autant de points! Ce qu'il faut retenir, c'est qu'il est très important de resserer les points autour du volume équivalent!

Mais une fois qu'on a ces données, comment on obtient, rigoureusement, ce point d'équivalence? On utilise **Regressi**.

Le but est de trouver le point d'inflexion.

Projection

Traitement de données par **Regressi**, méthode des tangentes.

On obtient un volume à l'équivalence de 16.65 mm.

Cependant, on peut utiliser une autre technique, celle de la dérivée.

Projection

Calcul et affichage de la dérivée sur **Regressi**.

Le volume équivalent est le volume pour lequel la dérivée est la plus grande.

On peut s'intéresser à une autre méthode : le milieu change, on peut donc s'intéresser à ce qui permettrait de voir directement la modification du milieu.

### 31.2.2 Les indicateurs de fin de réaction

Un changement de couleur qui va indiquer l'équivalence. Il faut qu'il y ait une manifestation physique de l'équivalence.

Ici, on parle d'un indicateur acido-basique, mais il en existe des spécifiques à des espèces ou au caractère oxydant ou réducteur.

#### Projection

Tables d'indicateurs colorés et zones de virage (HPrépar, PCSI, 2010).  
Phénolphthaléine.

Le but est de choisir un indicateur coloré pour lequel la zone de virage est comprise dans le saut de pH.

#### Projection

Affichage de la zone de virage sur Dozzaqueux.

Cette méthode a plusieurs avantages et remarques :

- facile à mettre en œuvre ;
- visuelle ;
- attention à ne pas en mettre trop !
- attention à la toxicité !
- précision ne peut pas être supérieur à celle d'une goutte ;

### 31.2.3 (en fonction du temps) Suivi conductimétrique

## 31.3 Limites et incertitudes

Dans cette partie, l'idée est de prendre du recul sur les résultats qu'on a donnés...

### 31.3.1 Limites des méthodes

Pour les indicateurs colorés : limites dans la quantité d'indicateur coloré.

Pour la première méthode, la pH-métrie : limites propres à l'électrode de verre. Erreur alcaline et erreur acide : domaines de linéarité pour la loi de correspondance donnée (NICOLSKII.)

### 31.3.2 Quantifier les incertitudes

Les types A : que vous allez faire en TP, grand nombre de mesure, moyenne et écart-type ! Méthode efficace quand on a pas d'erreurs systématique (donc faire attention à ce qui précède), et qu'on fait un grand nombre de manipulations identiques.

Les types B : prendre en compte pour chaque variable qui rentre en compte dans le calcul de la concentration finale.

## Conclusion

Pour conclure : la méthode

Méthode : Étudier la réactivité, choisir l'espèce titrante, choisir le mode de suivi puis évaluer les incertitudes.

## Questions

Questions	Réponses
Comment théoriquement on peut prédire où sera la zone de virage pour l'indicateur coloré ?	
On parle de volume à l'équivalence, mais est-ce vraiment ce qu'on note ? Quand faire la différence pour les élèves ?	
Pourquoi la soude devrait être dosée avant utilisation ? Comment elle se dégrade ?	CO <sub>2</sub> dans l'air, acide carbonique.
Est-ce que vous pouvez définir le terme « analyte », c'est acquis par les élèves à ce moment ?	
Vous avez dit qu'on avait pas besoin de connaître en détail l'espèce pour la doser, mais on peut doser et être quantitatif sans rien savoir sur l'espèce ?	
De quoi on a besoin pour être quantitatif ?	Réactivité, pKa, connaître la structure...
Quel est l'avantage des réactions de titrages, en propriété, vis à vis de l'avancement ?	On maîtrise l'avancement de la réaction !
La réaction est quantitative, donc <i>a priori</i> , on se pose pas la question de l'avancement... pourquoi ça reste intéressant dans le cas des titrages ?	
Quel est le risque si la réaction n'est pas quantitative ?	Ne pas pouvoir évaluer la concentration initiale (sous-évaluation).
Quel différence vous faites entre un titrage indirect et un titrage en retour ? Est-ce que l'un n'est pas l'autre ?	
Qu'est-ce que les élèves auraient à retenir là dedans alors ?	Pour la candidate, le plus important est de retenir qu'il y a plusieurs méthodes de titrages...

- Je rebondis, à la place des élèves : comment on sait qu'on va trouver une méthode de titrage direct qui marche ? *A priori* on ne sait pas...
- Qu'est-ce qu'on peut donner comme conseil à l'élève alors ? Sachant qu'il a à avoir une autonomie en manipulations... Faire des hypothèses...
- Un volume équivalent important pour réduire les incertitudes... pourquoi ? Vous pourriez préciser ? Le volume à l'équivalence, on va s'intéresser à des incertitudes relatives, pour lequel la formule de calcul par propagation des incertitudes, le volume à l'équivalence y sera au dénominateur...
- Quelle nuance il faut faire entre point d'équivalence et de fin de titrage... Est-ce qu'on peut mesurer un volume équivalent ? Non, c'est un volume théorique.
- Il est toujours sur-estimé ce volume, on ne le sous-estime jamais ?
- C'est vraiment le diiode qui est capturé/piégé par l'empois d'amidon ?  $I_3^-$
- Lorsque le pH a été simulé sur Dozzaqueux, on voit un saut de pH, mais on remarque au tout début du volume ajouté, on voit une légère inflexion. À faible concentration en acide acétique, on ne l'aurait plus, pourquoi ? Ions oxonium présents dans le milieu.
- Est-ce que la méthode des tangentes est valable pour toutes ces courbes, quand est-ce qu'elle est valide ? Elle a des limites ? À vérifier, mais il semblerait que ce soit ok que si on a des stœchiométries 1-1... mais l'erreur est faible.
- Redéfinir ce qu'est un indicateur de fin de réaction ? Espèce qui a la propriété de changer de couleur en fonction du milieu environnant.
- Vous connaissez d'autres indicateurs ?
- L'empois d'amidon, vous le rangeriez dans quelle catégorie, quel type de réaction est mis en jeu ? Rédox et complexation.
- D'autres indicateurs dans le cadre de complexations ?
- À la goutte près pour les suivis colorimétrique, c'est mieux ou moins bien qu'un suivi pH-métrique par exemple ? La précision est plus importante pour les suivis colorimétriques la plupart du temps, mais ça dépend évidemment des incertitudes qu'on a *etc.* ?

Erreur alcaline et acide, préciser à quels phénomènes c'est associé ?	Dû au fait qu'à fort pH, on a très peu d'ions $H^+$ , et on ne pourra plus négliger les ions autres (alcalins) tels que $Na^+$ qui perturbent les mesures.
Comment on appelle ces ions ?	Un ion interférant
Et pour l'erreur acide ?	Activité plus assimilable à la concentration, dérive...
Est-ce que le logiciel peut se substituer au TP ? Quelle attente vous avez ?	
Est-ce que vous pensez que c'est légitime d'avoir une leçon formelle sur les titrages ?	
Est-ce que vous vous attendez à ce que les élèves savent faire eux-mêmes le calcul de la constante de la réaction acide base ? Vous l'avez donné directement...	
Qu'est ce que vous pensez du fait de parler de la loi entre pH et différence de potentielle à ce niveau ?	

## Debrief

Leçon compliquée même au niveau L1. Choses « bateaux » mais à présenter de façon clair, et en apportant de la plus value par rapport au lycée... Il faut vraiment se poser cette question à tout instant de la préparation. Il faut aller vers l'acquisition d'autonomie, donc c'est bien placé ici, et c'est bien de donner des éléments de méthodologie.

Évoquer les incertitudes : au lycée, ils savent faire type A et type B, mais on leur donne tout. Il faut qu'ils soient capables de repérer quelle est l'incertitude la plus importante... Il faut insister sur la maîtrise de la propagation de l'incertitude. Il faut donc donner un cadre à la leçon et l'ancrer dans le leçon tout de suite. Des questions de la vie quotidienne.

Il ne faut pas cacher les calculs, les ordres de grandeur, la détermination de la constante de réaction... C'est là qu'on insiste pour les élèves...

Est-ce qu'on introduit la notion de point de fin de titrage et d'équivalence ? C'est déjà indiqué dans les programmes de PCSI, mais il faut faire un choix et savoir le justifier. C'est important parce que ça permet d'évoquer la sur ou sous estimation, éventuellement à évoquer côté limites...

Remarque : titrage direct ou indirect (puis titrage « en retour » ou « par déplacement »). Mais pas vraiment de définitions définitives...

## Leçon 32

# Diagrammes E-pH

Leçon de chimie

LC8 – Électrochimie

Diagramme E-pH – Hydrométallurgie

Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par M. FOUR

Le 14/04/2020

### Ressources utilisées

- FOSSET, PCSI
- GRÉCIAS, T&D PC/PC\*
- SCHOTT, PCSI
- BUP 770 et 790, vie de Zinc

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- Chimie des solutions aqueuses (AB, rédox, précipitation)
- Définition du pH, constante de réaction acido-basique
- Diagramme de prédominance et d'existence en fonction du pH et potentiel
- Potentiel standard et équation de NERNST
- Degré d'oxydation
- Notion de dismutation
- Potentiel apparent

Leçon qui s'inscrit dans un niveau de première année de licence. Avant ce cours, les élèves auront déjà vu toute la thermodynamique des réactions rédox, ainsi que les équilibres analogues, toute la chimie des solutions aqueuses. Ils savent tracer des diagrammes de prédominance/existence en axe en pH ou pL... Ils connaissent ces notions ainsi que celle de la dismutation.

**Difficultés** Les difficultés sont : Appréhender les conventions et difficultés de tracer des diagrammes. Pour palier à ça, on tracera étape par étape un diagramme, pour détailler l'importance de chaque étape.

On utilisera un élément fil rouge : le Zn. Pourquoi ? Car c'est celui qui nécessite le plus l'hydrométallurgie, qui est un exemple très pratique pour présenter l'utilité des diagrammes E-pH. On ne parlera

pas de la dernière étape, électrolyse, qui sera vue par les élèves dans un cours suivant (électrochimie, cellules électrochimiques...)

TD : tracé de diagrammes E-pH et prévoir des réactions, par exemple méthode de dosage du  $O_2$  dans l'eau (WINKLER)...

TP : effectuer ce protocole et obtenir expérimentalement un E-pH.

## Introduction

Diagrammes de prédominance d'une espèce, selon un axe en potentiel ou potentiel hydrogène...  
POURBAIX en 1938 Visent à montrer l'influence du pH sur les réactions rédox...

### Objectifs

Savoir construire un diagramme E-pH.  
Savoir prédire des réactions grâce aux diagrammes.

## 32.1 Diagramme E-pH

### 32.1.1 Principes et conventions

Les diagrammes E-pH concernent un élément donné à une température donnée. On y place les espèces contenant cet élément, à différents états d'oxydation... reliés par des réactions rédox, mais aussi des réaction acido-basiques, de complexation ou de précipitation.

On a besoin de conventions :

- température fixée ;
- activités égales aux concentrations pour les solutés, égales à 1 pour les solides (considérés seuls dans leur phase), égales à 1 pour les gaz ;
- les concentrations sont fixées ;
- on considère soit les hydroxydes, soit les oxydes d'un élément (jamais les deux en même temps!).

### Projection

Plutôt le projeter que l'écrire ? Passer vite à du concret... On a encore besoin de conventions dont dépendent les diagrammes : des conventions dites de tracé pour les concentrations aux frontières :

- « normale » ;
  - « atomique » ;
  - « espèce »,
- illustrées avec  $I_2$  et  $I^-$ .

Maintenant qu'on a posé ces conventions, on peut passer à la construction du diagramme.

### 32.1.2 Construction

### Projection

Étapes :

- classer les espèces par do de l'élément et les placer sur un axe vertical : les espèces au plus haud to en haut, les plus réduites en bas ;
- classer les espèces acido-basique d'une espèce au même do, les plus acides à gauche, les

plus basiques à droite.

Construction du diagramme pour l'élément Zn, en convention de tracé donnée, simple. On liste les espèces à placer :  $Zn_{(s)}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_{2(s)}$  et le complexe  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . On donne toutes les données nécessaires (pKs, potentiels standards, formations...)

Projection

Diagramme « de situation » du zinc.

Cela nous renseigne sur la position relative des espèces...

Projection

Étapes de construction :

- déterminer les positions des frontières verticales (entre espèces AB) ;
- déterminer les frontières horizontales : écrire les demi-équations pour chaque couple considéré ;
- déterminer

Pour chaque étape, il faut écrire l'équation qui lie les espèces considérées ; on écrit alors aussi la constante d'équilibre associée.

[ Faire le calcul puis l'application numérique pour la première frontière verticale. (on trouve  $pH = 6,5$ ) ]

Pour la deuxième frontière, de même... (13,75 pour le pH.)

Projection

Placer ces pH sur le diagramme de situation

On passe ensuite au tracé des frontières horizontales. [...]

Projection

Diagramme E-pH du zinc.  
Chaque domaine donne une espèce prédominante.

Quelle est l'utilité du diagramme potentiel pH ?

## 32.2 Prédiction de réaction

On garde à l'esprit que ces diagrammes dépendent toujours des concentrations de tracé...

### 32.2.1 Cas d'un élément seul

Projection

Diagramme E-pH du fer

On voit qu'il n'y a pas de diagramme de coexistence entre le fer solide et le fer au do 3, en milieu acide. On peut écrire la réaction, qui est une réaction dite de dismutation.

## 32.2.2 Superposition de diagrammes

Projection

Superposition diagramme de l'eau et du zinc.

On voit qu'il n'y a pas de domaine de coexistence entre l'eau et le zinc solide, on a donc une réaction entre les deux...

**Remarque** – Ces diagrammes ne donnent qu'une information thermodynamique! Aucune information sur la cinétique des réactions prévues

Projection

Superposition diagramme de l'eau et du manganèse

Si on met des ions  $\text{MnO}_4^-$  dans l'eau, ils devraient se réduire pour donner... En fait, vous en avez déjà manipulé en TP, la réaction ne se fait pas à cause d'un (ou grâce à un...) blocage cinétique.

## 32.3 Application à l'hydrométallurgie

*T&D p. 614*

**Métallurgie**

**Hydrométallurgie**, métallurgie en phase aqueuse.

90% de la production mondiale de zinc! Présent dans les bâtiments...

Matière première, oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , calcine, qui vient du grillage de la blende  $\text{ZnS}$ .

Projection

Schéma d'obtention du Zn solide : lixiviation acide, précipitation neutre... électrolyse...

### 32.3.1 Première étape : lixiviation

Projection

Diagramme E-pH pour présenter la lixiviation

Lixiviation : mise en solution d'un métal sous forme ionique, par lavage acido-basique. Ici, on utilise l'acide sulfurique.



Si on se place en milieu acide (attention, diagramme mal choisi, il faut travailler avec un diagramme en oxydes...)

Reste d'autres impuretés à éliminer...

### 32.3.2 Purification

Lixiviation neutre. On va considérer que les impuretés présentes sont  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{Cu(II)}$ .

Positioner le problème : on ne peut pas réduire sélectivement le zinc !

Stratégie : traiter d'abord le fer par  $O_2$  en pour passer le Fe(II) à Fe(III). En passant à un pH plus fort (5), on voit que le fer va précipiter mais pas les autres ions (on précipite le fer (III) en  $Fe(OH)_3$ ). On arrive alors à une troisième étape, l'étape de cémentation.

### 32.3.3 Cémentation

Réduction d'un cation métallique par un métal.

Pour cela, on place du zinc solide dans la solution... pourquoi ? Il est réducteur et sans domaine de stabilité entre lui et le Cu(II), ce dernier précipite ! et on a du zinc en solution.

La dernière étape est ensuite une étape d'électrolyse, que nous n'étudions pas ici : l'idée est de transformer à nouveau le zinc en solution en zinc solide.

## Conclusion

Garder à l'esprit qu'il ne s'agit que de thermodynamique !

Une autre application de ces diagrammes : l'étude de la corrosion (entrevue dans la réaction entre le zinc et l'eau).

## Questions

Questions	Réponses
Définition de la dismutation ?	
Expérience en TP qui fait intervenir $Cu_2O$ ?	Un test caractéristique qui produit $Cu_2O$ , li-queur de FHELING.
Autre métal dont le minerais naturel est majoritairement un sulfure ?	Le plomb, la galène $PbS$ .
Quelle autre forme à part les sulfures pour les métaux ?	Oxydes, carbonates, sulfates...
Le fer, sous quelle forme il est combiné dans avec le zinc dans le minerais ? Quelle formule chimique du minerais ?	C'est aussi un oxyde $FeO$ en général.
Ouvrir sur la corrosion des métaux : lors de l'hydrométallurgie du zinc, si on superposes à l'eau, ça paraît étonnant qu'on arrive à faire l'hydrométallurgie du zinc...	On part du zinc oxydé...
Et quand vous rajoutez du zinc métallique pendant la cémentation, ça formerait quoi ?	$Zn^{2+}$ et $H_2$ .

Pourquoi c'est pas considéré comme gênant industriellement ?	Cinétique assez lente, on gaspille alors peu de zinc (surtension de la réduction de $H^+$ ...)
Commente expliquer à un élève que $Fe(OH)_3$ précipite à un pH beaucoup plus bas que $Fe(OH)_2$ ?	
En réalité, ils sont sous quelle forme les ions de fer II et III ?	Complexes avec molécules d'eau
Donc on passe d'un complexe à 6 ligands, donc concrètement qu'est-ce qu'il se passe chimiquement ?	On fait une réaction acido-basique, les ligands autour du $Fe(III)$ sont plus acides !
Autres métaux où l'on fait de l'hydro-métallurgie ?	Aluminium (bauxite, procédé BAYER) et cuivre (20% de la production).
Quels diagrammes à tracer en TP ? Facile à tracer ?	Celui du Fe, on peut tracer au moins une partie
Comment on peut faire comprendre qu'on peut pas tracer les frontières $Fe(0)$ et $Fe(II)$ ?	(Solide) et pas stable dans l'eau... l'électrode de fer se corroderait dans l'eau.
Méthode de WINKLER, c'est quel objectif ?	Doser l' $O_2$ dans l'eau.
Quelles espèces interviennent ?	Celle du manganèse.
Comment on choisit les espèces qu'on fait figurer sur le diagramme E-pH ?	Espèces qui ont des domaines de prédominance (par exemple, pas $Cu^+$ )...
Quelle est la différence entre un oxyde et un hydroxyde ? D'un point de vue chimique ?	Déshydratation !
Pourquoi on met souvent les hydroxydes dans un diagramme E-pH ?	Parce qu'on est en milieu aqueux...

**Remarque** – Cinétiquement, le plus rapide à former est l'hydroxyde, mais le plus stable est plus souvent l'oxyde, on a une déshydratation lente...

Quelles sont les limites ? d'autres limites que la thermodynamique ?	Autres réactions, non majoritaires, qui se passent... d'autres espèces en solution (cyanure et fer...).
Dans quelle zone le diagramme est le moins précis ?	
À quel endroit des frontières on est le plus approximatif ?	Entre trois éléments... ça vient, dans les hypothèses, ? tenir compte des deux espèces dissoutes simultanément

## Debrief

Un peu long (dans les conditions).

Pédagogiquement : choix de détailler la construction d'un diagramme... une autre possibilité, se concentrer sur une lecture pour aller plus vite sur l'application. Le zinc c'est un très bon choix, diagramme simple (même à tracer), et application facile à traiter.

Sur les difficultés... c'est pas forcément le plus important, puisqu'elle est pas mal axées sur la construction. Est-ce que ça dépend vraiment beaucoup de la convention de tracé? Surtout qu'on dit clairement que c'est déjà imprécis comme diagramme. Il faut relativiser cette difficulté...

Prévision de réaction, c'était bien! Peut-être travailler plus sur le détail du diagramme E-pH de l'eau, pour qu'il ne sorte pas de nulle part! Ce temps là se gagne en ne détaillant pas la construction de celui du zinc, par exemple... Attention tout de même au vocabulaire, des termes scientifiques, précis... revenir à la chimie, ne pas rester que graphiquement.

Un peu dommage d'un point de vu introductif, on passe brutalement au diagramme sans forcément montrer comment le pH intervient! Faire apparaître tout cela sur un couple, montrer comment c'est moduler par le pH... et montrer ensuite pourquoi on a besoin des diagrammes : ça permet de les introduire!

Pour l'hydrométallurgie, ce diagramme est lourd... essayer de le faire apparaître étape par étape, si possible (le jour de l'oral, imprimer trois fois et mettre des couleurs pour mettre sur la flexcam?)

# Leçon 33

## Liaison covalente

Leçon de chimie

LCX – Thème  
Titre – Élément imposé  
Présentée par (), corrigée par  
Le XX/XX/20XX

### Ressources utilisées

—  
—  
—

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Pré-requis [niveau]
- Pré-requis [niveau]
- Pré-requis [niveau]

**Difficultés** Les difficultés sont :

**Objectifs** Les objectifs sont :

### Introduction

### Conclusion

### Questions

Questions

Réponses

---

Questions

Réponses

## Debrief

## Leçon 34

# Équilibre de complexation

Leçon de chimie

LC4 – Applications des principes de la thermodynamique à la chimie  
Équilibres de complexation – Lien avec l'oxydoréduction  
Présentée par Joachim GALIANA (Manon LECONTE), corrigée par N. WYBO  
Le 17/04/2020

### Ressources utilisées

- ROCHE, *Chimie des solutions*
- SCHRIVER, *Chimie inorganique*
- BERNARD et BUSNOT, *Usuel de chimie générale et minérale*
- *Pour ce type de leçon, penser à regarder les livres de prépa, dont FOSSET PCSI...*

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Equilibres acido-basiques, d'oxydoréduction [L1]
- Potentiel hydrogène, opérateur p [L1]
- Loi d'action des masses [L1]
- Méthode de la réaction prépondérante [L1]
- Diagrammes accepteur/donneur, domaines de prédominance [L1]
- Relation de NERNST [L1]
- Principe des spectroscopies [secondaire]

La leçon est placée en L1 car elle s'inscrit parfaitement dans une séquence sur les solutions aqueuses et les différents équilibres que les élèves doivent savoir identifier pour le reste de leur cursus. La séquence pédagogique serait constituée des cours suivant :

1. Equilibres acido-basiques ;
2. Réactions d'oxydoréduction ;
3. Equilibres de complexation ;
4. Réactions de précipitation.

Les élèves sont désormais familiers des constantes d'équilibre, des diagrammes accepteur/donneur, mais également des potentiels (éventuellement standard). On pourra ainsi aborder l'influence de la complexation sur les propriétés RedOx d'un cation métallique.

Le cours est composé d'une première partie présentant les différents concepts liés à la complexation. On fera notamment une analogie avec les systèmes acide/base et oxydant/réducteur. La seconde partie évoque les effets de la complexation sur différentes propriétés des cations métalliques.

La nomenclature ne sera pas abordée dans la leçon, mais elle le serait si on avait fait le cours devant des élèves. De même, on ne décrira pas les ligands (hapticité, denticité, ...).

**Difficulté** : attribuer les rôles de donneur, accepteur ou particule aux différentes espèces étudiées. On s'aidera donc d'une analogie avec les réactions acido-basiques pour que les élèves comprennent mieux ce qu'il se passe.

**TD** : déterminer la composition d'un système chimique siège d'équilibres de complexation, éventuellement en compétition.

**TP** :

- mesure de la dureté d'une eau minérale (titrage des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par l'EDTA) ;
- détermination de la stoechiométrie d'un complexe et de sa constante de formation par la méthode de Job.

## Introduction (3'40")

Considérons une expérience simple (**Source** : Roche). On prend une solution de nitrate ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $3 \text{NO}_3^-$ ), incolore, que l'on verse dans un tube à essais.

1. On ajoute une solution de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{SCN}^-$ ) incolore. La solution dans le tube à essais devient rouge ;
2. On ajoute une solution de fluorure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ) incolore. La solution redevient incolore.

Au cours du premier ajout, une réaction chimique a lieu, ce qui explique le changement de couleur. De quelle nature peut-elle être ?

Ce ne peut pas être ni une réaction acido-basique, ni une réaction d'oxydoréduction. Il y a en fait formation d'un **composé de coordination** ou **complexe** entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SCN}^-$ , de couleur rouge. Il est noté  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

**Définition – Complexe** : édifice polyatomique constitué d'un ion ou atome central autour duquel sont coordonnés des groupes d'atomes appelés **ligands**.

Dans cette leçon, on se restreint à l'association d'un cation métallique et d'un ensemble de molécules ou anions.

### Objectifs

Décrire les équilibres de complexation en phase aqueuse.  
Comprendre les effets de la complexation sur d'autres propriétés des espèces en solution.

## 34.1 Description de la formation des complexes

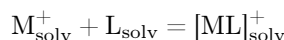
Dans cette partie, on fait une analogie avec ce qui a été vu en oxydoréduction ou avec les réactions acido-basiques.

### 34.1.1 Equilibre de complexation (8'30")

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  $[M(H_2O)_6]^+$ .

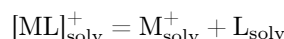
L'équilibre de complexation est noté :



auquel est associé une constante d'équilibre  $\beta$ , 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) :

$$\beta = \frac{[ML^+]c^\circ}{[M^+][L]} \quad (34.1)$$

On peut également étudier la réaction inverse, appelée **équilibre de dissociation** :



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

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.

### 34.1.2 Notion de couple donneur-accepteur dans les complexes (13')

Si l'on considère la constante de formation des complexes, on a l'impression que le métal et le ligand jouent un rôle symétrique. Ils peuvent donc tous les deux jouer le rôle de particule.

**Exemple** – Complexe  $[Fe(SCN)]^{2+}$ .

On peut considérer le couple donneur-accepteur  $[Fe(SCN)]^{2+}/SCN^-$ , où la particule échangée est le cation  $Fe^{3+}$ , ou le couple  $[Fe(SCN)]^{2+}/Fe^{3+}$  où la particule échangée est le ligand  $SCN^-$ . Le complexe  $[Fe(SCN)]^{2+}$  est toujours donneur.

Le choix du couple à considérer dépend des réactions que l'on étudie (formation de différents complexes à partir d'un même cation métallique, formation de complexes successifs, échange de ligands, ...).

Avec ces descriptions, on peut maintenant retrouver les outils utilisés pour les réactions acido-basiques.

**Exemple** – Formation d'un complexe entre le cuivre et le ligand éthylènediaminetétracétate EDTA ( $Y^{4-}$ ).

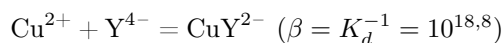


FIGURE 34.1 – Structure du ligand EDTA.

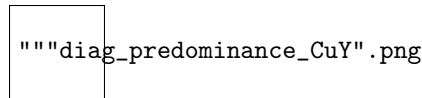
Considérons l'ion cuivre (II) comme particule. Le couple donneur/accepteur est donc  $\text{CuY}^{2-}/\text{Y}^{4-}$ . On réécrit la constante de dissociation du complexe avec l'opérateur  $p = -\log$  :

$$pK_d = p\text{Cu} - \log \left( \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{CuY}^{2-}]} \right) \quad (34.2)$$

On fait l'analogie avec la relation :

$$pK_a = \text{pH} - \log \left( \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right) \quad (34.3)$$

On peut alors tracer un diagramme de prédominance en fonction de  $p\text{Cu}$  :



**Remarque** – On pourrait de même tracer un diagramme de prédominance en fonction de  $p\text{Y}$ .

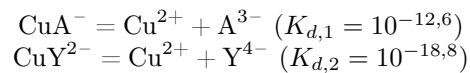
Étudions maintenant la compétition entre deux ligands pour un même cation métallique.

**Exemple** – Compétition entre les ligands EDTA ( $\text{Y}_4^-$ ) et nitrilotriacétate NTA ( $\text{A}^{3-}$ ).

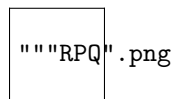


FIGURE 34.2 – Structure du ligand NTA.

Les équilibres susceptibles de se réaliser sont :



On peut classer les couples  $\text{CuA}^-/\text{A}^{3-}$  et  $\text{CuY}^{2-}/\text{Y}_4^-$  sur un diagramme accepteur-donneur en fonction de leurs  $pK_d$  :



Supposons qu'à l'état initial, la composition du système est :

$$\text{Cu}^{2+}_0 = 15 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{Y}^{4-}_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{A}^{3-}_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

La réaction prépondérante quantitative n° 1 (RPQ<sub>1</sub>) est :  $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CuY}^{2-}$  ( $K_{d,2}^{-1} = 10^{18,8}$ ).

La composition du système devient :

$$\text{Cu}^{2+}_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{Y}^{4-}_1 = 0 \text{ mol/L};$$

$$\text{CuY}^{2-}_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{A}^{3-}_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

La RPQ<sub>2</sub> est :  $\text{Cu}^{2+} + \text{A}^{3-} = \text{CuA}^-$  ( $K_{d,1}^{-1} = 10^{12,6}$ ). La composition du système devient :

$$\text{Cu}^{2+}_2 = 0 \text{ mol/L};$$

$$\text{CuY}^{2-} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{A}^{3-} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{CuA}^{-} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

Enfin, la réaction prépondérante de contrôle est :  $\text{CuA}^{-} = \text{Cu}^{2+} + \text{A}^{3-}$   
 ( $K_{d,1} = 10^{-12,6}$ ). La composition du système devient :

$$\text{Cu}^{2+} = 2,5 \times 10^{-13} \text{ mol/L};$$

$$\text{CuY}^{2-} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{A}^{3-} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L};$$

$$\text{CuA}^{-} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}.$$

**Transition** – Nous venons de voir comment comparer deux complexes avec un ligand différent, mais rien n'empêche de considérer des complexes avec plusieurs ligands.

### 34.1.3 Formation de complexes successifs (28'45")

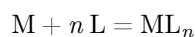
On considère maintenant la dissociation d'un ligand :



la constante de dissociation associée s'exprime :

$$K_{d,i} = \frac{[\text{ML}_{i-1}][\text{L}]}{[\text{ML}_i]c^{\circ}} \quad (34.4)$$

On peut également considérer la réaction de formation globale du complexe :



et la constante de formation globale s'exprime :

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n](c^{\circ})^n}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (34.5)$$

On peut montrer que :

$$\text{p}K_{d,i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1} \quad (34.6)$$

**Exemple** – Complexation du cuivre (II) par le ligand éthylènediamine (en)

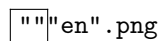


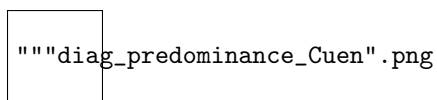
FIGURE 34.3 – Structure du ligand en.

**Données :**

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

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

On en déduit que  $\text{p}K_{d,1} = 10,6$  et  $\text{p}K_{d,2} = 9,6$ . On peut alors tracer le diagramme de prédominance du cuivre en présence du ligand en :



**Transition** – La complexation a, notamment, des effets sur les propriétés acido-basiques, RedOx et spectroscopiques des cations métalliques. C'est ce que nous allons voir dans la partie suivante.

## 34.2 Propriétés des complexes

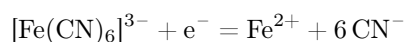
### 34.2.1 Modification des propriétés RedOx (34'40)

Considérons le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . On travaille dans une solution contenant des ions  $\text{CN}^-$ . On suppose que seul  $\text{Fe}^{3+}$  peut former un complexe avec les ions  $\text{CN}^-$  selon l'équilibre :  $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , auquel est associé la constante de formation  $\beta_6$ .

La relation de NERNST appliquée au couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (34.7)$$

Cette expression ne traduit pas la réalité dans la solution étudiée. Il faut prendre en compte la complexation par les ions  $\text{CN}^-$ . La demi-équation RedOx associée est :



La relation de Nernst à considérer est donc :

$$E = E_{app}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}](c^\circ)^6}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} \right) \quad (34.8)$$

On peut exprimer la concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  grâce à la constante de formation du complexe :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}](c^\circ)^6}{\beta_6[\text{CN}^-]^6} \quad (34.9)$$

On injecte cette expression dans la première relation de Nerst. On en déduit alors l'expression du potentiel standard apparent :

$$E_{app}^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \beta_6 \quad (34.10)$$

On remarque que  $E_{app}^\circ < E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ . Si l'oxydant est complexé, son pouvoir oxydant diminue.

**Remarque** – Si le réducteur avait été complexé, son pouvoir réducteur aurait augmenté.

### 34.2.2 Propriétés spectroscopiques (40'40")

L'association d'un métal avec des ligands modifie les états énergétiques du premier. Cela conduit à des transitions énergétiques dans le domaine visible, que l'on peut observer par spectrophotométrie.

Projection

Spectre d'absorption UV-visible d'un complexe (**Source** : Martinand-Lurin (p. 195)).

Cet aspect sera vu plus en détail en L2, grâce à la théorie des complexes.

## Conclusion (41'25")

Tout comme pour les réactions d'oxydo-réduction ou acido-basiques, on peut définir des couples donneur-accepteur pour les complexes. Alors, on peut considérer que soit le métal est la particule échangée, soit le ligand est échangé. Le complexe métal-ligand est quant à lui toujours considéré comme donneur.

La complexation a une influence sur les propriétés d'oxydoréduction du centre métallique, mais aussi sur ses propriétés acido-basiques ou spectroscopiques.

*Fin* : 41'45"

## Sous-partie non traitée : Modification des propriétés acido-basiques

On peut traiter cette partie de deux façons :

- soit parler de la modification des propriétés acido-basiques des ligands lorsqu'ils sont complexés (**Source** : ROCHE p. 146, exemple permettant de voir l'effet de la complexation sur l'acidité des H des ligands aqua autour de Fe(II) ou Fe(III) ; autre **Source** : FOSSET PCSI, autour des p. 487.)
- soit parler de l'effet de la complexation sur des réactions acido-basiques ou l'inverse : on peut traiter l'exemple de l'EDTA (traité dans de FOSSET PCSI, p. 490) ou de l'eau régale pour la dissolution de l'or.

## Questions/Réponses

Questions	Réponses
Est-ce que tous les ligands ont un doublet non liant ?	Non, certaines petites molécules (par exemple H <sub>2</sub> ) ou des composés insaturés peuvent se lier par leur liaison, sans avoir de doublet non liant.
Quelle est la description de couple la plus pratique ?	Par rapport au métal ou au ligand ? Généralement, on considère que la particule échangée est le ligand.
Peut-on faire un parallèle entre la complexation et une certaine forme d'acidité ?	On peut faire le parallèle avec l'acido-basicité de Lewis. Le complexe peut être considéré comme un adduit de Lewis.
Quelle théorie est la plus générale ?	La théorie de Lewis permet de décrire des associations entre un donneur et un accepteur, quelle que soit la liaison qui les lie.
Quel est le nom du complexe de la partie 34.2.1 ?	Hexacyanoferrate (III)
Peut-on toujours dresser un diagramme de prédominance sur tous les complexes, par exemple entre Ag et NH <sub>3</sub> ?	Non... FOSSET, PCSI p. 819. Exemple à trouver...
Est-ce que la complexation a une influence sur le potentiel de Nernst ?	Oui.
Est-ce que le métal et le ligand ont vraiment des rôles symétriques ?	Pas vraiment, cela dépend du contexte.

Pourquoi dans la partie 34.1.2 on place les ions cuivre (II) seuls à  $pK_d = 0$ ?  
Il devrait s'agir du couple  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ .  
Quel est le "vrai" couple associé?

---

## Debrief

La leçon était très claire et bien organisée. La gestion du tableau est bonne.

Le niveau de la leçon et les pré-requis sont bien trouvés. Les idées de TP sont bonnes. Le plan se tient. On aurait pu mettre la précipitation en pré-requis pour la comparer dans la seconde partie. Il ne faut effectivement pas parler de nomenclature dans cette leçon.

L'exemple de l'introduction est bien, mais il faut aller doucement dessus car c'est la première fois que les élèves entendent parler de complexes. Le second objectif est mal formulé.

C'est discutable de mettre sur un même plan l'oxydo-réduction et l'acido-basicité ou la complexation : l'électron est une particule qui ne participe pas aux constantes d'équilibre.

Il faudrait remettre la définition de complexation en conclusion et davantage insister dessus dans la première partie car c'est une notion nouvelle.

En L1, on devrait se limiter au cas où le ligand est la particule, sinon cela complexifie la leçon pour les élèves. On peut alors faire le parallèle entre l'association de plusieurs ligands et les polyacides – puis éventuellement ouvrir sur la possibilité de compter le métal comme particule.

C'est très bien d'utiliser les diagrammes de prédominances. Par contre, ce n'est pas la peine de montrer la méthode de la réaction prépondérante.

Autre idée pour la leçon : faire des superpositions de diagrammes de prédominance.

Pour mieux amener la sous-partie 34.1.3, il faut parler de formation globale dès le début et raisonner sur les formations plutôt que sur les dissociations.

Petit point de nomenclature :

- cyanure : ion  $\text{CN}^-$  libre ;
- cyano : ligand  $\text{CN}^-$  ;
- cyanate : ion  $\text{OCN}^-$  ;
- thiocyanate : ion  $\text{SCN}^-$  .

Il faudrait parler brièvement de la liaison de coordination pour mieux amener la seconde partie car c'est elle qui est responsable des propriétés des complexes.

**Autres éléments imposés envisageables** : réaction d'un complexe sur lui-même ; lien entre constantes successives et globale ; échange de ligand ; effet sur l'acido-basicité ; (effet chélate, pour nous forcer à mettre la leçon en L2).

## Leçon 35

# Détermination de la structure d'un composé organique

Leçon de chimie

LC6 – Méthodes d'analyse en chimie  
Détermination de la structure d'un composé organique – EI : fragmentation  
Présentée par (), corrigée par  
Le XX/XX/20XX

### Ressources utilisées

—  
—  
—

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Pré-requis [niveau]
- Pré-requis [niveau]
- Pré-requis [niveau]

**Difficultés** Les difficultés sont :

Objectifs

Les objectifs sont les suivants

## Introduction

### 35.1 Spectrométrie de masse

35.1.1 Présentation de la technique

35.1.2 Détermination de la masse molaire

35.1.3 Fragmentation

### 35.2 Détermination d'une structure

35.2.1 Avec seulement la spectrométrie de masse

35.2.2 Combinée avec d'autres techniques

## Conclusion

## Questions

Questions

Réponses

---

Questions

Réponses

## Debrief

## Leçon 36

# Sélectivité en synthèse organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire

Sélectivité en chimie organique – Modèle de sélectivité à l'échelle microscopique (au choix du candidat)

Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par Margaux ROUX

Le 26/04/2020

## Ressources utilisées

- BUP 925
- DROUIN, Introduction à la chimie organique
- KURTI

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Stéréochimie statique (stéréodescripteurs, prochiralité) [L3]
- Excès énantiomérique [L2]
- Notion d'orbitales moléculaires, théorème de FUKUI [L2/3]
- Addition nucléophiles sur les carbonyles, aldolisation [L2]
- Contrôle thermodynamique et contrôle cinétique [L2]
- Profil réactionnel, postulat de HAMMOND, état de transition [L1]
- Conformation chaise, interaction 1,3-diaxiales [L1]
- Réaction en chimie organique : DIELS-ALDER, aldolisation, substitution nucléophile aromatique... [Licence]

La notion de sélectivité est abordée dès la première année de Licence. Ici on va faire un cours niveau L3, comprendre cette sélectivité à l'échelle moléculaire. Dans une séquence sur la stratégie de synthèse. Ici sélectivité dynamique, on traite seulement une partie dans cette leçon. À la suite, cours sur caractérisation de la stéréochimie de molécules et la séparation notamment d'énantiomère. Niveau L3 car raisonnements sur les états de transitions + élèves doivent avoir déjà un certain recul vis à vis de notions qui peuvent être difficile comme la notion de contrôle thermodynamique et cinétique ou encore l'interprétation des profils réactionnels. But du cours : Mieux comprendre certaines réactions + rationaliser résultats connus comme sélectivité de la DIELS-ALDER.

Cadre de la leçon très large : on se restreint à régio et stéréosélectivité : prédiction et exemple de stratégie de synthèse : utilisation de copule (chirale) et catalyseur (achiral ou chiral).

**Difficultés** Les difficultés sont : l'introduction de modèle, et la vision dans l'espace associée. On attachera une importance particulière à détailler la méthode suivie pour le modèle considéré ainsi qu'à la clarté des schémas apportés.

En TD, on pourra réutiliser les modèles de ZIMMERMAN-TRAXLER et en voir d'autres (IRELAND) ; en TP, on pourra appliquer un exemple vu qui est celui de la réaction de FRIEDEL-CRAFTS.

## Introduction

### Projection

Réaction de DIEL-ALDER.  
4 fois 2 produits

Sélectivité : obtenir préférentiellement un produit parmi plusieurs.

Plusieurs types de sélectivité : régiosélectivité (2 premiers produits) ; stéréosélectivité + énantiosélectivité.

Comment prédire, avec quels outils, la sélectivité d'une réaction ; et comment la contrôler ?

### Objectifs

Savoir prédire la sélectivité d'une réaction à l'aide de modèle.  
Savoir comment moduler cette sélectivité.

## 36.1 Prédire la sélectivité

### 36.1.1 Régiosélectivité : substitution électrophile aromatique

#### Projection

Acylation de FC, anisole et chlorure d'acyle

En théorie, trois produits différents.

Pourtant, expérimentalement, on obtient seulement le groupement para. Pourquoi ?

On peut s'intéresser à l'intermédiaire de la réaction : il s'agit de l'intermédiaire de WHEELAND.  
[Dessiner le mécanisme. Dessiner les formes mésomères.]

#### Projection

Formes mésomères.

### 36.1.2 Aldolisation et modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER

#### Projection

Énolate de lithium et carbonyle ; faces Si et Re.

Pourquoi observe-t-on cette sélectivité ? On s'intéresse pour cela à l'état de transition de la réaction. Pourquoi s'intéresser à l'ET ? On est en contrôle cinétique.

D'après le postulat de HAMMOND, l'état de transition est précoce, on regarde l'approche des réactifs.

#### Projection

Modèle de ZIMMERMAN-TRAXLER, état de transition à 6 centres.

1. Pour l'attaque de l'énolate sur le carbonyle on dessine un état de transition cyclique à 6 centres en conformation chaise, le métal est coordonné par les deux atomes d'oxygène ;
2. en fonction de la stéréochimie de l'énolate on place les substituants ;
3. on place les substituants du carbonyle de l'ordre à minimiser les interactions 1,3 diaxiale ;
4. on détermine les stéréodescripteurs stéréogènes formés.

[Dessiner l'une des approches ! Étape par étape...]

#### Projection

Les quatre approches possibles...

Comment contrôler cette sélectivité lors d'une synthèse ?

## 36.2 Contrôler la sélectivité

### 36.2.1 Utilisation d'une copule chirale

On souhaite obtenir un seul énantiomère à l'issue d'une réaction d'aldolisation... utilisation d'un auxiliaire chiral. Par exemple, la copule d'EVANS (dérivée de la valine, par exemple). Elle est « greffée » sur l'énolate, on induit alors une stéréochimie dans la réaction.

#### Projection

Projection synthèse.

#### Projection

Modèle de ZT avec copule d'EVANS.

Il est important de minimiser au mieux la gêne stérique ET le moment dipolaire.

#### Projection

Synthèse d'un médicament, utilisation de copule chirale.

Cependant, il est possible de procéder autrement, en utilisant un catalyseur par exemple, pour rendre stéréosélective une réaction.

## 36.2.2 Utilisation d'un catalyseur

Projection

Retour sur la réaction de DIELS-ALDER.

Sans catalyseur, la réaction se déroule avec déjà une certaine sélectivité, comme on l'a vu : on obtient préférentiellement 1 par rapport à 3 et 2 par rapport à 4 pour la stéréo ; et 1 par rapport à 2 pour la régio.

Pourquoi cette régiosélectivité ? Contrôle frontalier : théorème de FUKUI.

Projection

HuLiS pour comparer les niveaux d'énergie puis la taille des lobes !

Projection

Modèle sur l'acroléine sans catalyseur, regarder les coefficients orbitaux sur la BV de l'acroléine.

Ensuite, comment expliquer la sélectivité du produit 1 par rapport au produit 3 ? Interactions secondaires et règle de l'endo, que vous connaissez !

On a donc ici une très légère sélectivité : comment peut-on l'augmenter ? Catalyseur.

D'abord, effet de la protonation sur les coefficients de la BV de l'acroléine.

Projection

Modèle sans et avec complexation

Favorise d'autant plus la régiosélectivité. On vérifie cela expérimentalement.

Projection

Régio et stéréosélectivité améliorées avec un catalyseur.

Pourquoi la stéréosélectivité est elle aussi améliorée ? Augmentation de la densité électronique sur l'un des carbones intervenant dans les interactions secondaires ! L'interaction est plus forte, donc la stéréosélectivité aussi.

Comment maintenant séparer deux énantiomères (de 1) ? Utilisation d'un catalyseur chiral.

Projection

Catalyseur chiral L\*

Pour comprendre cette sélectivité, il faut regarder l'approche des réactifs

Projection

Exemple dans une synthèse totale...

## Conclusion

Voir une autre forme de sélectivité dans un prochain cours : la chimiosélectivité.

## Questions

Questions	Réponses
Quel est la nature des interactions secondaires dans la partie DIELS-ALDER.	
À quel niveau scolaire les élèves ont vu une première notion de sélectivité ?	Dès le secondaire (sélectivité statique)...
Avant d'arriver à ce cours, quelles notions les élèves ont ?	Régio et stéréosélectivité connue, vu sur des faits et résultats expérimentaux, mais ils ne savent pas interpréter ou justifier ces résultats.
Ok, alors attention : par écrit dans les pré-requis...	
Justification particulière de mettre à part la chimiosélectivité plutôt qu'une autre ?	Exemples isolés, parfois difficiles à rationaliser à leur niveau...
SEAr, vue quand ?	En début de L3, où on a déjà un peu vu les règles de ? et l'intermédiaire de WHEELAND.
Qu'est-ce que cette partie apporte donc à la leçon ?	Rappel, pour analogie avec ces types de raisonnements pour la suite.
Sur la SEAr, si on avait un groupement mésomère attracteur, comment la sélectivité aurait évolué ?	Régiosélectivité plutôt meta, désactivation des positions ortho et para.
Du coup, à tes élèves, quelle méthode serait conseillée ou non pour déterminer ce qu'on va former préférentiellement ?	Tracer à chaque fois les formes mésomères pour voir lesquels seraient ou non favorisés.
Sur ZT, dans quels cas on applique le modèle de ZT en aldolisation ?	Quand on a un état de transition à 6 centres : énolates de lithium et de bore. Dans le cas où on a pas cet état de transition à 6 centres, d'autres modèles (YAMAMOTO ? ouvert), quand il n'y a pas de métaux chélatant.
Quelle est l'influence du métal sur l'état de transition/sur la sélectivité ?	Avec l'énolate de bore, liaison B-O plus courte, réactifs plus proches donc sélectivité accrue + substituants du bore peuvent donner une sélectivité supplémentaire (comme avec une copule chirale... ?)
Est-ce que c'est une règle général Z donne sin <i>etc.</i> ?	Non ça dépend des constituants.

La liaison B–O, c'est grand comme différence par rapport à Li–O ?	De l'ordre de la dizaine de pm ?
L'introduction d'une copule chirale se fait avant ou après formation de l'énolate ?	Avant
Est-ce que ça va influencer la sélectivité de la formation de l'énolate alors ?	
Comment retirer la copule d'EVANS ?	Utiliser un réducteur ?
ZT on l'utilise dès qu'on a un métal dans le milieu ?	Pas forcément ?
S'il n'y a pas de métal, il y a des modèles sur l'état de transition ?	Modèle de l'état de transition ouvert YAMAMOTO.
En parler/le dessiner dans un cas précis.	
Le nom de la copule chirale, celle dessinée, en particulier pour celle d'EVANS ?	
Dans l'introduction pédagogique, parler d'IRELAND ; c'est un choix pédagogique de présenter ZT plutôt que celui-ci ? Pourquoi l'avoir écarté ?	Plus simple à appréhender que ZT, donc mieux pour les élèves de le voir en TD, pour comprendre d'eux-même.
Dans quels cas on applique IRELAND ? Idem que ZT ?	État de transition à 6 centres, pour la formation des énolates de lithium, mais pas de bore?? [À vérifier...]
Comment on veut faire, si on veut quand même utiliser une base lithiée et qu'on ne veut pas de ces modèles pour l'ET ?	Complexant du lithium, HMPA ou HMPT ?
Modèle de CRAM-chélate évoqué : quand est-ce qu'on l'utilise ?	Addition nucl. sur les carbonyles en présence d'un métal qui peut chélater les oxygènes ? Il faut un hétéroatome voisin, non ?
La copule chirale, vous l'avez utilisée avec le bore, mais c'est restreint au bore ou non ?	La facteur le plus important est celui de la gêne stérique entre substituants du bore et la copule, donc ce serait moins efficace sans le bore.
Minimiser le moment dipolaire, pourquoi ?	Plus le moment dipolaire est grand, plus l'ET est haut en énergie, donc l'énergie d'activation est grande... (contrôle cinétique, donc on cherche l'état de transition d'énergie d'activation la plus basse ?)
Mais la position des états d'énergie dépend essentiellement de quoi à part du moment dipolaire ?	Le solvant ! Pour les solvants apolaires, minimiser le moment dipolaire est important.
Pourquoi il y a une addition à $-78^{\circ}\text{C}$ parfois ?	C'est pour favoriser la sélectivité due au contrôle cinétique (favoriser le produit obtenu par l'état de transition le plus bas en énergie).

Pourquoi on est en contrôle cinétique ?	On regarderait seulement la stabilité des produits et on pourrait difficilement moduler cette sélectivité.
Partie sur DIEL-ALDER, c'est vu quand par les élèves ?	L2
Avec $\text{HULIS}$ , on aurait observé l'activation du diénophile ; sur le diène, on aurait pu faire quoi ?	Augmenter en énergie la HO du diène, donc avec des groupements électro-donneurs.
Sur la partie catalyseur achiral, $\text{SnCl}_4$ à un équivalent ?	Plutôt un activateur, hydrolysé à la fin de la réaction.
Sur SHARPLESS, c'est seulement une chimiosélectivité ?	Vu qu'on utilise un tartrate chiral, aussi une énantiosélectivité.
Méthodes dans un prochain cours pour contrôler l'énantiosélectivité et la séparation éventuelle d'énantiomères : comment les séparer, avec des élèves ?	Formation de sels de diastéréoisomère ; colonne de chromatographie chirale...

## Debrief

Manquait de stéréospécificité (ZT l'est, YAMAMOTO ne l'est pas). CRAM-chélate, carbone asym. en  $\alpha$  et avec hétéroatome. Attention, la copule chirale intervient bien aussi dans la formation de l'énolate. En général, mais en particulier sur ZT, insister sur les conditions d'application du modèle utilisé !

Leçon bien, partie pédagogique bien traitée. Pas très convaincu du fait de faire ZT avant IRELAND, même si c'est défendu dans les questions...

Pourquoi ne pas prendre une réaction en fil rouge ? Sur l'aldolisation, on en a de bout en bout ! Régio et stéréo pour la formation de l'énolate ; stéréo avec ZT... autres modèles... puis copule chirale.

Si on ne veut pas présenter ZT, on peut faire IRELAND pour l'élément imposé mais il faut trouver d'autres choses pour combler.

Première difficulté de la leçon : placer les groupements sur l'ET, ne rien confondre... puis une fois qu'on a le bon, réussir à trouver la molécule (déplier, stéréodescripteurs...).

ELIEL pour IRELAND (synthèses, différents groupements et bases...) puis CAREY II pour l'influence du métal ! (notamment énoate de BORE.) Pour ZT, CLAYDEN et RABASSO des hétéroéléments.

Élément conducteur, synthèse de la monensin dans le NICOLAOU I, à vérifier.

## Leçon 37

# Thermodynamique rédox en solution aqueuse

Leçon de chimie

LC8 – Transfert d'électrons en chimie  
Thermodynamique rédox en solution aqueuse – Électrodes de référence  
Présentée par Bénédicte GREBILLE (Lucile BRIDOU), corrigée par Guillaume GEORDE  
Le 04/05/2020

### Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- FOSSET, PCSI
- BERNARD, Tech. exp.

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Thermodynamique chimique (potentiel chimique, condition d'équilibre, sens d'évolution) [L2]
- Électrostatique (notion de potentiel, énergie potentielle) [L1]
- Notion d'oxydoréduction : oxydant, réducteur, demi-éq, différents types d'électrodes...
- Réaction A/B prépondérante

Leçon choisie à placer en niveau L2, ce serait une leçon intégrée dans un chapitre sur l'électrochimie, l'oxydoréduction aurait été vue en première année... Juste avant ce cours, on aurait eu un cours sur l'introduction à ce qu'est l'électrochimie, avec rappels de L1 et différences entre électrochimie et oxydoréduction (électrode, cellules électrochimiques...).

Qu'une partie de la thermodynamique électrochimique traitée ici, la première puis aller vers les applications :

- ce premier cours, les bases et les grandeurs physiques ; donc connaissances en thermodynamique chimique
- cours sur les diagrammes E-pH
- applications : titrages potentiométriques et piles

Analogies faites avec les équilibres acide/base, donc à connaître ; aussi, connaître les équilibres de précipitation puisqu'on en parle dans l'ECS.

**Difficultés** Les difficultés sont : Comprendre que la charge des espèces a un rôle important dans la thermodynamique : on le fera apparaître avec les démonstrations ; aussi, difficile de comprendre qu'on accède seulement à des différences de potentiels, ce qu'on montrera en utilisant des électrodes de références.

Objectifs

À remplir

TD/TD cours sur les piles...

## Introduction

Vous connaissez déjà les réactions d'oxydoréduction : réaction au cours de laquelle se réalise un transfert d'électrons entre un donneur (réducteur) et un accepteur (oxydant) d'électron.

On s'intéresse ici à l'électrochimie, c'est à dire le domaine qui prend en compte l'interface !

### 37.1 Systèmes d'oxydoréduction à l'équilibre

#### 37.1.1 Potentiel électrochimique et condition d'équilibre

Potentiel électrochimique, c'est l'équivalent du potentiel chimique mais pour des espèces chargées.

Projection

Expression du potentiel chimique, rappel de thermodynamique chimique.

On introduit alors le potentiel électrochimique comme :

$$\mu_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \phi_i \quad (37.1)$$

qui possède donc une contribution chimique et une contribution électrostatique.

**Remarque** – Cette expression est valable pour toutes les espèces participantes à l'équilibre chimique, donc aussi pour l'électron !

$$\mu_e = \mu_e + -\mathcal{F} \phi_i. \quad (37.2)$$

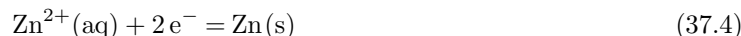
[...] démonstration pour arriver à

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} E_{\text{électrode}} \quad (37.3)$$

#### 37.1.2 Relation de NERNST

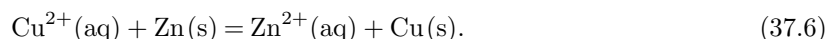
#### 37.1.3 Sens d'évolution des réactions d'oxydoréduction

Si on a plusieurs espèces en solution, comment savoir quelle réaction va se faire majoritairement ? Par exemple, si l'on a du zinc solide et en solution et du cuivre solide et en solution, on peut écrire les demi-équations :



où les potentiels standard des couples sont respectivement  $-0.76\text{ V}$  et  $0.34\text{ V}$ .

Avec la règle du Gamma, on peut écrire que la réaction majoritaire (analogie avec A/B ou pré-requis de L1) :



Pour avoir la constante de réaction, on peut utiliser ce qu'on a vu précédemment et les notions de thermodynamique chimique.

Maintenant qu'on connaît  $K^\ominus$ , avec ce qu'on connaît des équilibres en solution aqueuse, on peut prédire le sens d'évolution par comparaison avec le quotient de réaction.

## 37.2 Application

### 37.2.1 Les piles : exemple de la pile DANIELL

La pile DANIELL.

### 37.2.2 Les électrodes de référence

Le cas de l'ECS.

Projection

Issu du cours d'électrochimie de M. VÉROT.

## Conclusion

Projection

Potentiel électrochimique, condition à l'équilibre, relation de NERNST, tension d'une pile...

## Questions

### Questions

### Réponses

Est-ce que c'est la loi de HESS qui permet d'écrire la combinaison linéaire sur les enthalpies libres ?

Dans l'introduction : est-ce qu'on a toujours des espèces chargées en solution ?

Exemple de réaction rédox dans laquelle ni l'oxydant ni le réducteur ne sont chargés ?

Et en chimie organique par exemple ?

Possible d'équilibrer cette réaction sur un exemple très simple ?

Non pas systématiquement ; ici, surtout important de voir que les espèces ne sont pas dans la même phase !

Ce qu'il se passe dans l'ECS

Passage d'un alcool à un acide carboxylique...

Éthanol donne acide carboxylique, eau du côté de l'éthanol, deux protons et deux électrons du côté de l'acide carboxylique.

Un exemple d'alcool particulièrement utilisé en tant que réducteur ? (après la question suivante, le glucose)

Quel type de réaction de dioxygène fait dans le corps ?

Bien aimé la démo avec les potentiels chimiques, mais en PC, comment on modifierait la première partie, la démonstration ? Définir correctement la réaction ; en fait, pas au programme, donc on partirait du travail max récupérable, ou on resterait seulement avec l'enthalpie libre + la contribution électrostatique ?

Comment on définit l'équilibre en termes de potentiel ?

Est-ce que c'est habituel pour savoir quelle réaction se fait de ne regarder que le potentiel standard des couples considérés ?

Pourquoi on fait ça ? Parce qu'en fait on est proche des potentiels standard...

Développer une partie de la démo sur la pile DANIELL, définie comme étant pas la plus intéressante... proposer une pile plus intéressante ? Deuxième pile, qui a lancé la recherche sur les piles, en séparant les compartiments ; une autre pile : pile saline ou alcaline (zinc mais autres couples)

Développer l'idée du pont salin ? Historiquement, pourquoi, comment... Papier imbibé de chlorure de sodium ; maintenant, sels autres types nitrate de potassium. Sert à fermer le circuit quand la pile débite et permet de maintenir l'électroneutralité de la cellule électrochimique.

Quand vous dites que ça ferme le circuit, qu'est-ce qui passe dans le pont salin ?

Et sur les premières grandes électrolyses, on avait besoin de grosses ddp, comment on les obtient ces grandes ddp, et est-ce qu'on peut citer des personnages importants dans le développement de la chimie (au dix-neuvième) ? DEVIS et MOISSAN

Par exemple, FARADAY, lors de ses premiers travaux, il arrivait à avoir un arc électrique de 10 centimètres rien qu'avec des piles, comment il fait ? (sachant que la tension de claquage de l'air est très grande ?) Beaucoup de piles en séries ?

Sur le programme de PC, il y a un item qui est : irréversibilité et travail max. récupérable, qu'est-ce que tu en penses ? C'est une partie qu'on aurait voulu traiter, notamment pour parler de processus faradique et non faradique

Processus non faradiques ?	Processus qui ne résulte pas en une réaction d'oxydoréduction ; par exemple, la création d'une double couche électronique.
Irreversibilité ça fait penser à quoi comme grandeur ? On connaît quoi comme source de cette grandeur ?	Entropie ; énergie thermique
Comment relier énergie thermique et irréversibilité...	Effet JOULE
D'un point de vue pratique, comment évolue, graphiquement, la fém de la pile en fonction de la durée d'utilisation ?	Maximale au départ puis baisser fortement au début (polarisation des deux électrodes) puis diminuer tout au long de la réaction ?
Par exemple, si on prend la télécommande... est-ce que ça lui pose pas problème de commencer à une fém puis passer en dessous... est-ce qu'on considère une pile vide quand la tension est nulle ?	
Est-ce que dans le cas de la pile DANIELL, tu peux réécrire la fém avec les concentratinos des espèces ?	
Comment est-ce que les différentes variables de l'équation évoluent avec le temps ?	Les concentrations... en cuivre diminue, en zinc augmente ; donc le log. va diminuer, donc la fém va diminuer...
Mais la manière dont ça diminue ?	C'est pas affine, c'est logarithmique.
Est-ce que vous avez déjà eu l'occasion de vouloir tracer, à partir d'une équation similaire, le pH en fonction du volume... ou quelque chose qui évolue de manière linéaire ?	
L'équivalent de cette réaction en pH métrie, comment on l'écrit/l'appelle ?	$\text{pH} = \text{pKa} + \log A/A...$
Vous l'avez déjà tracé ça en fonction du volume...	Courbe est donc la même pour les piles
Une pile de 1.5 V, après utilisation, on sait la valeur ?	Autour des 0.1 ou 0.2 V ? Non, 1.3 V. 0.1 V de différence de potentiel c'est déjà énorme pour un déplacement d'équilibre.
Quand vous développez l'élément imposé, vous avez directement remplacé l'activité par le rapport des concentrations... limites de ce choix	Coefficient d'activité considéré égal à 1, à faire en L2 sans trop en discuter, mais on pourrait introduire l'idée de la loi de DEBYE-HÜCKEL...

## Debrief

Sécuriser du temps pour l'élément imposé ! Ici c'est un choix de la mettre ici... mais on peut quand même l'aborder avant la pile, d'autant qu'on en parle dans la première partie ! Donc c'est logique quand

même... Possible à rajouter quand on parle des électrodes de référence (qui manque dans la manière de présenter) : prendre 30 secondes/une minute sur le concept ; il faut dire qu'on utilise des couples particuliers parce qu'ils nous permettent de définir le potentiel de manière stable (soit parce qu'on est avec l'ECS : on fixe la seule concentration ça dépend ; soit avec AgCl).

Prendre aussi du temps pour dire que l'équilibre, en termes de potentiel, c'est quand les potentiels des couples sont égaux.

Faire plus court sur la première partie qui a duré 25 minutes ; réduire, éventuellement en mettant une partie des démonstrations sur slides (interactives ou non)... de 5 min au moins, pour avoir plus de temps pour les applications.

Sur NERNST... voir CR.

# Leçon 38

## Incertitudes

Leçon de chimie

LC6 – Méthodes d'analyse en chimie  
Incertitudes – Facteur d'élargissement  
Présentée par Max ROOSE (Estelle MEYER), corrigée par Anaïs GARNIER  
Le 06/05/2020

### Ressources utilisées

- Cours de M. VÉROT
- citation de KELVIN, voir cette page Internet

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Dosage spectrophotométrique

Leçon placée en L1, quand les élèves commencent à manipuler en TP et ont à développer un esprit critique. Il est alors important pour eux d'adapter les conditions opératoires en ayant une prise de recul par rapport à ces conditions, et en particuliers aux instruments qu'ils utilisent.

Fil directeur qui tourne autour de la mesure d'une concentration d'une espèce en solution. Cette leçon reste très théorique, donc il faudra contextualiser au mieux pour les élèves. Le fil directeur sera utile pour cela, pour reposer les bases et faire des applications.

La contextualisation se fera en parlant de plusieurs domaines dans lesquels les incertitudes pourraient trouver une application particulièrement intéressante : contrôle qualité, contrôle dopage... On évoquera au mieux la transdisciplinarité avec la physique notamment.

En TD, on pourra réaliser un travail sur l'analyse de modes opératoires donnés ; en TP, on mettra l'accent sur la différences entre les types d'incertitudes. La détermination d'une concentration sera abordée par le dosage par spectrophotométrie.

**Difficultés** Adapter le calcul d'incertitude au protocole opératoire réalisé.

## Introduction

Notion d'incertitude est reliée, vous le savez, à la mesure. L'action de mesurer, c'est quelque chose de primordial en chimie. On citera KELVIN, *if you can't measure it, you can't improve it!*.

Mesurer, ce n'est pas seulement rechercher la valeur d'une grandeur, mais aussi lui associer une incertitude pour rendre compte de la qualité de la mesure effectuée.

### Objectifs

Comprendre les moyens de mesure direct (par l'expérimentateur) et indirecte (via un outil).  
Connaître leurs limites et caractériser en termes d'incertitudes et d'expression du résultat, la qualité de la mesure réalisée.

## 38.1 D'une grandeur à un résultat

### 38.1.1 Quelques définitions

**Grandeur**

**Valeur**

**Mesurande**

**Mesure**

**Capteur** L'œil! Il convertit une intensité lumineuse en des signaux électriques que le cerveau peut interpréter.

### 38.1.2 Incertitudes

Une incertitude est une quantité numérique qui permet, pour une grandeur physique, d'associer une valeur numérique à un intervalle de confiance. Cet intervalle de confiance apporte une probabilité donnée de contenir la valeur vraie. [Schéma? une ligne, la valeur vraie, la mesure, l'incertitude...]

#### Projection

Schéma Justesse, fidélité sur les cibles.

**Justesse**

**Fidélité**

**Répétabilité** Fidélité de mesures effectuées selon la même procédure, par les mêmes opérateurs, dans les mêmes conditions...

**Reproductibilité** Fidélité de mesure dans des conditions, lieux ou opérateurs qui peuvent être différents.

#### Projection

Application...

Comment donner enfin un résultat d'une mesure, en prenant cette grandeur incertitude?

$$\text{Grandeur} = z \pm u_z \quad (38.1)$$

où Grandeur est la grandeur mesurée,  $z$  la valeur trouvée et  $u_z$  l'incertitude calculée sur la valeur trouvée. Comment alors calculer cette incertitude? Il en existe deux types.

**Incertitudes de type A** Dites aussi incertitudes *a posteriori*, qui se base sur la moyenne statistique d'un grand nombre de valeurs.

**Incertitudes de type B** Dites aussi incertitudes *a priori*, sur une seule valeur.

[Donner les méthodes de calcul pour l'incertitude de type A, puis de type B.]

**Remarque** – On fera attention au fait que l'écart-type dans l'incertitude de type A est l'écart-type  $\sigma_{n-1}$ , qui ne peut donc se calculer qu'à partir de  $n = 2$ .

Enfin, quand la mesure est complexe et repose sur plusieurs grandeurs pour lesquelles on possède des incertitudes, on peut *propager* les incertitudes connues vers l'incertitudes sur la grandeur souhaitée.

**Remarque** – On pourra insister sur le fait que la formule n'est pas nécessaire si l'on propage par la formule générale ; en effet, on peut retrouver les résultats en différenciant la grandeur...

**Remarque** – On pensera à distinguer les incertitudes absolues des incertitudes relatives. Les premières sont adimensionnées.

### 38.1.3 De l'incertitude estimée à l'incertitude élargie : confiance et fiabilité

Les outils précédentes portent sur l'incertitude *estimée* ; pour avoir une estimation plus réaliste/fiable, on choisi d'élargir l'incertitude, pour associer au résultat un intervalle de confiance plus grand.

C'est ce qu'on appelle une incertitude élargie, en multipliant l'estimée par un facteur d'élargissement, nombre supérieur à 1.

Le résultat se met alors sous la forme :

$$\text{Grandeur} = z \pm u_{z, \text{élargie}} (k = \dots, \dots \%) \quad (38.2)$$

Projection

Table sur le facteur d'élargissement, voir cours de M. VÉROT, niveau de confiance...

### 38.1.4 Méthode de détermination des incertitudes

Pour chaque phase de manipulation, on fait comme suit :

1. identification du mesurande ;
2. identification et analyse des sources d'incertitude ;
3. quantification des composantes des sources d'incertitude ;
4. calcul de l'incertitude composés (estimée).

L'exploitation des résultats peut se faire numériquement...

Voyons comment appliquer cela à deux exemples de détermination d'une concentration.

## 38.2 Détermination d'une concentration par un dosage par étalonnage

### 38.2.1 Détermination de la mesure

[Rappeler la loi de BEER-LAMBERT.]

## 38.2.2 Incertitudes

1. identification du mesurande : la concentration ;
2. indentification et analyse des sources d'incertitude : incertitude sur l'absorbance, cumule de trois contributions (lecture, appareil et expérience)... les deux premières sont prises nulles ;
3. quantification des composantes des sources d'incertitude : pour  $\Delta A = 0.02$  ;
4. calcul de l'intercitude composés (estimée) : calcul par propagation...

## 38.3 Détermination d'une concentration par un dosage par titrage

| **Expérience** – Dosage de  $\text{KMnO}_4$  par l'acide oxalique ?

### 38.3.1 Détermination de la mesure

### 38.3.2 Incertitudes, de type B

## Conclusion

## Questions

Questions	Réponses
Commenter le nombre de signes significatifs pour l'incertitude ou le résultat ?	
Quelles sont les limites de la loi de BEER-LAMBERT	
Comment on estime la concentration « pas trop élevée » ?	
Il y a des incertitudes liées à l'étalonnage ?	(normalement oui, on les obtient en prenant les incertitudes sur les concentrations connues et sur l'absorbance puis on propage à l'aide de Regressi par exemple.)
Comment vous feriez tracer cette courbe d'étalonnage en L1 à des étudiant-es ?	
Quelles seraient les étapes pour la tracer cette droite ?	
Quel critère ... (rattraper, coupure internet).	
Vous pourriez justifier mathématiquement le fait que ce soit une fonction affine et pas linéaire ? Pourquoi on leur ferait tracer une courbe affine ?	

Qu'est-ce qu'un point aberrant ?

En L1, commencer à développer l'esprit critique... donc ils ne développent pas d'esprit critique au lycée ?

Dans les deux exemples de début de leçon : vous dites pour la première expérience que c'est le pèse-personne qui déterminer votre « poids », c'est quoi le nom scientifique de l'appareil de mesure ?

C'est une balance.

Repréciser la différence entre une erreur et une incertitude ?

Voir cours de M. VÉROT

C'est quoi la condition nécessaire pour déterminer une erreur ?

En fait, une erreur est liée à la valeur vraie du mesurande. Pour connaître cette valeur vraie, il faut avoir un objet étalonné...

| **Remarque** – On en revient à faire un schéma.

## Debrief

Globalement, bonne expression. Sur les compétences pour évaluer :

- communication ok, c'est clair, un flux posé ;
- connaissances scientifiques et techniques, ok au début mais moins précis sur les exemples ;

Niveau L1 bien placé, difficile de le mettre à un niveau plus élevé.

Ce qui est dommage (personnel)... Faire une toute petite introduction avec une carte mentale peut-être pour préciser ce qu'est une incertitude de type A et type B, puis rentrer bien plus vite dans les exemples. On redonne alors les incertitudes et les formules directement pour l'application.

Qualitativement, penser à dire de quoi on peut tenir compte après avoir donné le résultat (pour justifier pourquoi on ne rentrerait pas dans l'intervalle).

VOIR COMPTE-RENDU DE LA CORRECTION.

## Leçon 39

# Influence des conditions opératoires

## Leçon 40

# Courbes courant potentiel, pile et électrolyseur

Leçon de chimie

LC8 – Transfert d'électrons en chimie  
Courbes i-E, pile et électrolyseur – Choix des électrodes  
Présentée par Solène LEGRAND (Arthur LASBLEIZ), corrigée par C. DUPUY  
Le 13/05/2020

### Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- BUP 698 Électrolyse, procédé chlore-soude
- Élémentarium, site internet

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Thermodynamique de l'oxydo-réduction
- Notions de cinétique en électrochimie
- Notions sur les piles
- Thermodynamique

Placée en niveau L2 après un premier cours sur les courbes i-E. Séquence globale sur l'électrochimie en deuxième année : thermodynamique des réactions d'oxydoréduction ; ensuite, cinétique électrochimique, avec tracé et lecture des courbes intensité-potentiel. Dans l'idée, simplement un cours d'introduction, et le cours d'application serait celui d'aujourd'hui.

On commencera donc par une étude sur les piles, en traçant les courbes i-E et voir les informations qu'elles donnent sur les piles ; illustré sur la pile DANIELL. Ensuite, on s'intéressera aux électrolyseurs, l'une des grandes applications des courbes i-E, qui permettent de les introduire. On étudie le procédé chlore-soude.

**Difficultés** Les difficultés sont : Tracer des courbes i-E ; les élèves ont du mal à identifier les réactions possibles et courbes associées, on les trace donc avec les élèves. Autre difficulté : différence entre les

piles et les électrolyseurs ; comprendre que la pile est spontanée, et inversement : on insistera donc à l'oral.

En TD : accumulateur au plomb (charge ou décharge) ; en étude de document, d'autres techniques autour du procédé chlore-soude.

En TP : tracé de courbes i-E.

## Introduction

Lors du dernier cours, nous avons vu l'utilisation de courbes i-E pour décrire la cinétique électrochimique. Vous savez qu'on utilise ces courbes, mais pourquoi et comment ? Quelles applications ?

Aujourd'hui, étude des piles et électrolyseurs ; quels sont les apports de cette approche par rapport à la thermodynamique ?

**Pile** un système qui convertit de l'énergie chimique en énergie électrique.

**Électrolyseur** un système qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique.

### Objectifs

Comprendre l'intérêt des courbes i-E pour l'étude des piles et électrolyseurs en particulier.  
Savoir les utiliser pour choisir des conditions opératoires.

## 40.1 Étude cinétique d'une pile

On s'intéresse à la pile DANIELL.

### Projection

Schéma historique, 1836 ; schéma moderne.

[Description de la pile : compartiments et pont salin.]

### 40.1.1 Tracé des courbes $i = f(E)$

La méthode, vous la connaissez !

1. Listons les espèces présentes : Zn(s) et Zn<sup>2+</sup>, Cu(s) et Cu<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O.
2. Quelles réactions sont possibles ? On les liste de même, écrite dans le sens de la réduction (pour le zinc, le cuivre et l'eau).

On définit enfin les potentiels à l'aide de la relation de NERNST. Conditions où les concentrations en les ions zinc, cuivre et H<sup>+</sup> sont les concentrations standard (?). On peut donc avoir les valeurs des trois potentiels calculés.

3. Ensuite, on regarde les surtensions.
4. Enfin, palier de diffusion : quelles espèces diffusent et peuvent être limitantes ?
5. On peut alors tracer les courbes courant potentiel.

On a bien fait de ne pas noter l'oxydation de l'eau.

## 40.1.2 Apport de la courbe $i = f(E)$

Réaction la plus à droite pour la réduction, la plus à gauche pour l'oxydation.

Intensité à l'anode  $i_a$  et  $-i_a$  à la cathode. On voit alors que la différence de potentiel est différente de celle à courant nul.

On peut écrire alors que :

$$U = U_{(i=0)} + \eta_{Ox} - \eta_{Red} - Ri \quad (40.1)$$

où  $\eta_{Red}$  est négative, attention !

En remarque, pour améliorer la pile, il faut choisir des couples ou électrodes tels que les systèmes soient rapide ; aussi, un électrolyte fort permettra de réduire la résistance interne  $R$  liée à la chute ohmique.

Mais ici, la réaction est thermodynamiquement favorable, on dit qu'elle est spontanée, c'est pour ça qu'on en tire une énergie électrique. On peut pourtant faire l'inverse !

## 40.2 Étude d'une électrolyse : le procédé chlore-soude

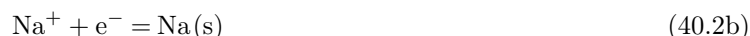
### 40.2.1 Description du procédé

Production mondiale de  $\text{Cl}_2$  de l'ordre de 70 millions de tonnes en 2017. Par électrolyse de solution de  $\text{NaCl}$ , principalement.

Projection

Projeter la cellule et les équations à l'anode et la cathode, dont la réduction de l'eau.

Les équations de la réaction sont :



donc

$$\dots \quad (40.3)$$

**| Remarque** – Il faut faire attention à la dismutation de  $\text{Cl}_2$  !

On peut calculer la constante de réaction de cette équation, avec les enthalpies standard de réaction que vous avez vu au dernier cours. On obtient une constante de réaction de l'ordre de  $10^{-50}$  : elle n'est absolument pas spontanée !

Première différence avec une pile : l'anode est reliée au pôle + du générateur ! (et la cathode au pôle -)

### 40.2.2 Choix des électrodes

Les électrodes ont un rôle particulier.

Projection

BUP : choix des électrodes.

### 40.2.3 Rendement faradique

On calcule le rendement faradique :

$$r = \frac{n_{\text{Cl}_2}^{\text{exp}}}{n_{\text{Cl}_2}^{\text{th}}}. \quad (40.4)$$

## Conclusion

Projection

Bilan et ouverture vers corrosion

## Questions

Questions	Réponses
À quoi sert le $\text{Cl}_2$ , pourquoi on doit en produire autant ?	Utilisé en synthèse organique mais aussi utile pour la purification de l'eau (+ à l'heure actuelle, dans les piscines privées, le $\text{Cl}_2$ est amené par un électrolyseur ; choix des électrodes tel qu'on a réduction de l'eau, un capteur pH et une pompe rebalance de l'acide de façon à maintenir le pH ; ce serait un exemple permettant de contextualiser, mais sans mercure ! avec pH contrôlé). Une usine de Solvay qui est couplée, par exemple, à une usine de polymérisation.
Pourquoi on veut pas réduire l'eau ?	On ne veut pas réduire l'eau parce que ? Réaction de dismutation de $\text{Cl}_2$ ?
L'eau de mer serait comme une solution aqueuse de NaCl, quoi d'autre dans l'eau de mer ?	Dioxygène dissout, iode... Il y a une étape de purification avant de faire l'électrolyse ? En fait, on travaille avec de la saumure, pas de l'eau de mer ! Trop peu concentrée sinon.
Est-ce que vous connaissez d'autres applications d'électrolyse à l'échelle industrielle ?	Celle de l'eau, pour former du $\text{H}_2$ ? (réponse : hydrométallurgie, purification : procédé à anode soluble, pour le cuivre en particulier).
Et en métallurgie ?	Pour extraire/purifier des métaux (précipitations).
Définir faradique, et à quoi on l'oppose ?	
Dans le procédé présenté, on créer du sodium solide, c'est pas problématique ?	Avec mercure, créer un amalgame qui réagit avec l'eau pour former soude et mercure ?
Comment on récupère le mercure ?	On le fait passer sur du graphite ? (pas compris).

Connaissez-vous une utilisation de la réactivité du sodium avec l'eau ?	En général on montre des vidéos d'alcalins solides dans l'eau, réaction exothermique...
Mais en chimie organique ? Et concernant la préparation des solvants ?	Enlever l'eau de certains solvants ; électrons dissouts ; synthèse de WILLIAMSON...
<hr/>	
Pour l'étude de la pile, la pile DANIELL a déjà été étudiée par les élèves (sa polarité notamment) ou non ? D'un point de vue pédagogique, comment vous vous positionnez ?	Leçon vraiment juste après la théorie des courbes intensité potentiel.
Pourquoi n'envisager que le premier couple de l'eau ?	
Comment vous utiliseriez les courbes pour trouver le $i_{\max}$ ?	Potentiels cathodique et anodique nuls, mais en fait pas possible avec la courbe tracée.
Comment va évoluer la courbe, en fonction de l'utilisation de la pile ?	
C'est le potentiel ou la hauteur du palier de diffusion qui va bouger ?	
Vous pouvez faire le calcul	En fait le potentiel a quasiment pas bougé (log) mais le palier de diffusion lui a baissé (donc $i_{\max}$ a baissé).
Sur l'électrolyse : comment vous utiliseriez les courbes i-E à disposition pour déterminer la tension minimal à appliquer pour réaliser l'électrolyse ?	Différence de potentiel à appliquer pour que l'intensité soit différente de 0.
Électrolyse, soit à courant soit à tension imposée : quel est l'avantage ou inconvénient de l'un par rapport à l'autre ?	À différence de potentiel imposée, il faut la choisir suffisamment grande ; à courant imposé, on sait qu'on aura la différence de potentiel qu'il nous faut pour avoir la réaction qu'on veut ?
Dans ce que vous avez présenté, au fur à mesure de l'électrolyse, on consomme les ions chlorure... est-ce qu'on peut faire apparaître le palier de diffusion sur la courbe tracée ?	Ah oui, on pourrait dépasser le palier de diffusion et faire l'électrolyse de l'eau.
L'avantage c'est qu'à courant imposé on sait quelle quantité d'électron on apporte et donc quand s'arrêter.	
S'il y a une coupure de courant pendant la réaction... il se passe quoi ?	La réaction se ferait spontanément dans l'autre sens.

## Debrief

1. sur la pile, préciser qu'on fait l'approximation activité/concentration.
2. lorsque la constante d'équilibre est calculée... conclusion ? Quel est le critère qu'on utilise, en fait ? L'affinité. La constante donne la position de l'équilibre, il faut l'affinité (donc le quotient

réactionnel) pour savoir si c'est spontané ou pas! Sur l'électrolyse et le mercure, trouver un schéma de principe (c'est un lit de mercure) mais plus d'actualité avec le mercure.

3. faire plus rapide sur les piles, pour avoir plus de temps sur l'électrolyse. Peut-être parler d'une pile à combustible pour avoir le choix de l'électrode! Jouer sur les surtensions... et sur le matériau d'électrode (métal ne soit pas corrodé)...

Platine...

- 4.

# Leçon 41

## Mécanistique

Leçon de chimie

LC5 – Aspects cinétiques de la réaction chimique

Mécanistique – Mécanisme par chaîne

Présentée par Joachim GALIANA (Manon LECONTE), corrigée par C. DUPUY

Le 13/05/2020

### Ressources utilisées

- *Actualité chimique*, C. Amatore, 1998

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- 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]

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 revues 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.

**Exemples de TD** : catalyse enzymatique (complexification du modèle de Michaelis-Menten : multi-site, inhibiteur)

**Exemples de TP** : 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

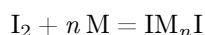
Appliquer les outils de la mécanistique à des processus complexes (polymérisation, catalyse organométallique).

## 41.1 Mécanisme d'une réaction en chaîne : polymérisation radicalaire (6')

### 41.1.1 Description du mécanisme

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

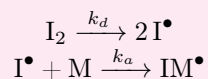
Pour effectuer cette synthèse, on a besoin d'un amorceur, par exemple AIBN (Azobisisobutyronitrile), que l'on notera  $I_2$ . Le bilan de la formation du PVC est en réalité :



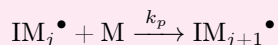
### Projection

On peut décomposer le mécanisme en chaîne en trois grandes étapes :

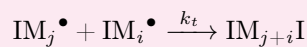
**initiation** :



**propagation** :



**terminaison** :



### 41.1.2 Détermination de la loi de vitesse (10'50")

La vitesse de la réaction est :

$$r = -\frac{[M]}{t} = k_a[I^\bullet][M] + \sum k_p[M][IM_j^\bullet] \quad (41.1)$$

On effectue un certain nombre d'hypothèse 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 appliqué à  $IM^\bullet$  :

$$\frac{[IM^\bullet]}{t} = v_a - k_p[M][IM^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0 \quad (41.2)$$

AEQS appliqué à  $IM_j^\bullet$  :

$$\frac{[IM_j^\bullet]}{t} = v_a + k_p[M][IM_{j-1}^\bullet] - k_p[M][IM_j^\bullet] - \sum_{i=1}^n k_t[IM_j^\bullet][IM_i^\bullet] \simeq 0 \quad (41.3)$$

En sommant les équations sur  $j$ , on obtient :

$$\sum_j \frac{[IM_j^\bullet]}{t} = v_a - k_p[M][IM_n^\bullet] - k_t \left( \sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \right)^2 \simeq 0 \quad (41.4)$$

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

$$\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] = \sqrt{\frac{v_a}{k_t}} \quad (41.5)$$

AEQS appliqué à  $I^\bullet$  :

$$\frac{[I^\bullet]}{t} = 2v_d - v_a = 2k_d[I_2] - v_a \simeq 0 \quad (41.6)$$

d'où

$$\sum_{i=1}^n [IM_i^\bullet] \simeq \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} \quad (41.7)$$

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

$$r = k_p[M] \sum [IM_j^\bullet] \simeq k_p \sqrt{\frac{2k_d[I_2]}{k_t}} [M] \quad (41.8)$$

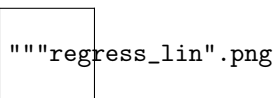
On s'attend à une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au monomère M et d'ordre 1/2 par rapport à l'initiateur  $I_2$ .

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  $K = 1,41 \times 10^{-3} \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$ .

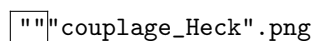
## 41.2 Apport de l'expérience pour l'étude de mécanisme (26'30")



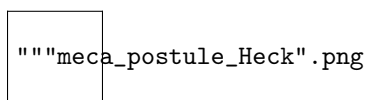
| **Biblio** – *Actualité chimique*, C. Amatore, 1998.

### 41.2.1 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  $\text{PPh}_3$ . 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.

### 41.2.2 Etude par voltampérométrie cyclique (31'30")

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  $\text{PhI}$  sur le complexe. Le pic d'oxydation précédemment observé disparaît en effet en présence de  $\text{PhI}$ . On peut en outre montrer que l'on obtient un pic d'oxydation correspondant à  $\text{I}^-$ . Le complexe formé est alors :  $\text{PhPd}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2$ . Cela est confirmé par l'étude du mélange sans  $\text{AcO}^-$  : il n'y a pas de réaction avec l'alcène.

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

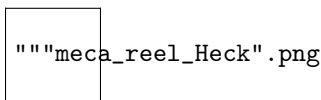


FIGURE 41.1 – Mécanisme réel du couplage de Heck (**Source :** *Actualité chimique*).

## Projection

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.

*Fin : 39'47"*

## Questions

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 ?

---

*Polymères.*

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 cristallins.

Ils sont synthétisés par polymérisation anionique.

Citer d'autres amorceurs que l'AIBN.

S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, les peroxydes (plus utilisés en TP).

---

## Debrief

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.

# Leçon 42

## Alcynes

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire

Alcynes – Couplages

Présentée par Manon LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par C. MONNEREAU

Le 19/05/2020

### Ressources utilisées

- PERRIN, Chimie industrielle
- VOLLHARDT
- KÜRTI
- NICOLAOU
- CHAQUIN
- DROUIN

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Réactivité en chimie organique
- Chimie orbitalaire
- Addition électrophile sur les alcènes
- Réduction des alcènes
- Sélectivité
- Catalyse
- Aménagement fonctionnel
- Réactions radicalaires
- Chimie industrielle
- Synthèse totale

Une catégorie de molécule déjà connue par les élèves, et 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 total.

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

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

Alcynes sont peu présents dans la nature, néanmoins, elles sont utilisées et synthétisées dans de nombreux contextes, notamment dans la pharmaceutique (médicaments, plus actifs que les stéroïdes naturels). Exemple de la Dinémicine A

Projection

Exemples

Projection

OF de l'éthène et de l'acétylène, CHAQUIN, p. 117.

Les alcynes sont un peu plus nucléophiles que les alcènes.

Aussi, les alcynes/alcynyles ont un  $pK_a$  plus faible que dans le cas des alcènes. Cette acidité des alcynes peut être utilisée en synthèse totale, c'est ce qu'on va voir au cours de cette leçon.

Objectifs

Connaître des méthodes de préparation des alcynes.

Connaître la réactivité des alcynes.

## 42.1 Préparation des alcynes

Dans un contexte industriel mais aussi au laboratoire !

### 42.1.1 Synthèse industrielle de l'acétylène

Pourquoi l'acétylène ? Précurseur de nombreuses molécules organiques.

Projection

Deux voies de synthèse de l'acétylène : à partir du calcaire ou à partir du méthane.

Première voie est la voie principale, par le calcaire. La seconde voie est une méthode de craquage qui possède quelques inconvénients dont : le fait que le méthane et acétylène peuvent se décomposer

en coke à cette température (on laisse donc un très faible temps de séjour dans le réacteur, et on filtre en sortie...);

En général impossible en laboratoire!

### 42.1.2 Un exemple de synthèse au laboratoire

On peut synthétiser les alcynes en laboratoires en faisant une double élimination, permise par l'ajout d'une base (trois équivalents, on voit par la suite pourquoi).

Projection

VOLLHARDT, double élimination pour conduire à l'alcyne

On en présente 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.

Or la base utilisée est plus forte (38) que l'alcyne (25), on forme l'ion alcynyle; c'est pour cela qu'on a besoin de trois équivalents de base! (pour être sûr de tout convertir)

15 min

Comment ces alcynes peuvent réagir ?

## 42.2 Réactions de couplage faisant intervenir des alcynes

Assemblage de deux fragments hydrocarbures. Pourquoi les alcynes permettent ces réactions de couplage ?

### 42.2.1 Alkylation d'un ion alcynyle

Une première réactivité peut être d'exploiter l'acidité de l'alcyne terminal pour utiliser l'alcynyle.

Projection

VOLLHARDT, 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

Dinémicine A, NICOLAOU.

La branche possédant un alcyne terminal, par déprotonation, on peut compléter le cycle de la dinémicine A. Dans cette synthèse total, il existe au autre réaction mettant en jeu des alcynes. Il s'agit d'un autre couplage, qui fait l'objet de la partie suivante.

### 42.2.2 Couplage de SONOGASHIRA

20 min

1970 : essor des couplages palladocatalysés. Ces réactions de couplage ont valu un prix NOBLE en 2010 à HECK, SUZUKI, ...

Projection

Couplage de SONOGASHIRA pour la dinémicine A dans le NICOLAOU.

Pourquoi toutes ces espèces dans les conditions opératoires ?

Projection

Cycle catalytique du couplage de SONOGASHIRA, voir KÜRTI.

On voit donc l'utilité de la base : déprotonation de l'alcyne, qui chélate alors le cuivre. Par trans-métallation, l'alcyne est ajouté au palladium, et par élimination réductrice, on a bien le couplage souhaité.

L'alcyne étant linéaire, on ne se pose encore pas de question de régio ou stéréosélectivité. C'est pourtant possible, lorsqu'on s'intéresse à l'aménagement fonctionnel sur un alcyne, c'est l'objet de la troisième partie.

## 42.3 Aménagement fonctionnel sur un alcène

Réactivité proche des alcènes, on va donc faire des parallèles.

### 42.3.1 Addition électrophile sur un alcyne

Halogénéation, hydratation, hydroboration... Les mécanismes sont semblables à ceux pour les alcènes. On se consacre ici à l'hydroboration.

Projection

Hydroboration, DROUIN ; polyhydroboration !

Première différence avec les alcynes : possibilité de polyhydroboration.

On remarque aussi une régiosélectivité anti-MARKOVNIKOV, les alcools qui seraient formés par hydrolyse mène aux alcools les moins substitués. Cependant, si le borane utilisé est très encombré, on n'observe qu'une seule hydroboration (cyclohexyle borane ou chatécol borane...). On parle d'une hydroboration oxydante. En effet, suite à la première hydroboration et à son hydrolyse, on obtient un énol, qui est alors en équilibre très déplacé vers la cétone (ou aldéhyde).

Projection

VOLLHARDT, alcool le moins substitué, aldéhyde obtenu.

Autre réactivité proche de celle des alcènes, c'est en ce qui concerne leur réduction.

### 42.3.2 Réduction des alcynes

28 min

#### Hydrogénation catalytique

Si on utilise les mêmes catalyseurs que pour les alcènes, on observe une hydrogénation totale, jusqu'à l'alcane.

### Projection

Hydrogénation totale, DROUIN.

Cependant, il est possible de s'arrêter à l'alcène : avec le catalyseur de LINDLAR.

### Projection

Hydrogénation partielle, DROUIN.

Catalyseur de palladium supporté sur carbonate de calcium ou sulfate de baryum, empoisonné par acétate de plomb et quinoléine.

L'intérêt de ce catalyseur, c'est que la réaction est chimiosélective : les alcènes et carbonyles ne sont pas réduits ! Un autre avantage, c'est la stéréosélectivité très grande : l'alcène Z est obtenu en très grande majorité, puisque l'addition, comme pour les alcènes, est syn.

Mais si l'on souhaite réduire un alcyne et obtenir un alcène E ?

### Réduction par les métaux dissous

Également chimiosélective des alcynes (donc sans toucher aux alcènes et carbonyles).

### Projection

VOLLHARD, menant à l'alcène E.

Également enfin une grande stéréosélectivité, inverse de la précédente ; elle s'explique par le mécanisme que l'on présente :

initialement, l'alcyne réagit avec le sodium dissous : premier SET ; addition de l'anion sur l'ammoniac ; second SET ; seconde addition sur l'ammoniac. (pKa du carbanion alcène de l'ordre de 50.) L'alcène E est obtenu car le carbanion radical s'organise pour réduire la gêne stérique.

36 min

On a donc deux voies de réduction différentes permettant d'arriver à l'une ou l'autre des stéréochimie.

## Conclusion

### Projection

Slides bilan : Synthèses industrielles *versus* synthèses à laboratoire.

Réactivité : acidité de l'hydrogène terminal *versus* richesse de la liaison en électrons.

## Questions

### Questions

Signatures spectroscopiques particulières : lesquelles ? en RMN ou IR ?

### Réponses

En IR deux signatures caractéristiques : s'il est terminal, C-H au delà de 3000, et C-C triple entre ?? ; 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 du pic de $\text{CDCl}_3$ , entre 90 et 100.
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.
pKa de l'acide... à nuancer... Comment on mesure un pKa 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 charbon/carbone.
Est-ce que c'est que du carbone ?	Chargé 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 chose pour l'alkylation, où c'est le sodium qui est utilisé que le lithium ? (pas spécifique aux alcynes)	Réaction 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...
Cet homocouplage d'ailleurs, proposé en introduction, quel nom elle a ?	Le couplage de GLÄSER ou variante d'EGLINGTON, aussi hétécouplage de CADIOT-CHODKIEWICZ.
Pourquoi on utilise 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 ?	Cyclo-additions (DIEAL-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, il semble qu'on parle de contrôle frontalier, d'interactions frontalières mais d'orbitales frontières ou frontalières? (voir Wikipédia...)
- 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, mais montrer aussi entre hydrogénation et métaux dissous : lien de stéréochimie.

## Leçon 43

# Liaison métal–ligand

Troisième partie

Après annonce des 30 min / 30 min



## Leçon 44

# Découpage en groupes du tableau périodique

Leçon de chimie

LC1 – Autour de la classification périodique  
Découpage en groupes du tableau périodique – Le bloc f  
Présentée par Arthur LASBLEIZ (Solène LEGRAND), corrigée par Martin VÉROT  
Le 27/05/2020

### Ressources utilisées

- Configuration électronique [L1]
- Électrons de cœur, de valence, règle de l'octet [L1]
- Orbitales atomiques stables lorsque remplie ou demi-remplie [L1]

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- FOSSET, PCSI

**Difficultés** Les difficultés sont :

Suit un cours on a un introduit les pré-requis via le modèle quantique de l'atome. Ce cours est équivalent à la construction de la classification à partir du modèle quantique, mais au lieu de le construire on l'analyse.

### Introduction

Comparer les propriétés des halogènes : chlore, brome et iode. Qu'est-ce qui peut expliquer que deux atomes différents aient des propriétés similaires ?

## Objectifs

Dégager différents groupes du tableau périodique ; connaître et comprendre les propriétés de ces groupes.

En chimie, les propriétés d'un atome sont dues aux électrons de valence, on va donc regarder quelles parties de la classification périodique présentent les mêmes électrons de valence.

## 44.1 Les blocs s et p

Si on regarde le tableau :

### Projection

<https://ptable.com/Orbital>

On constate que les deux premières colonnes/groupes possèdent une sous-couche de valence s.

### 44.1.1 Bloc s

Configuration électronique  $ns^1$  ou  $ns^2$ . Sodium, 1 électron de valence ; pour respecter la règle de l'octet, Na peut : gagner 7 électrons ; perdre 1 électron.

Le sodium solide a donc une forte capacité à donner un électron : il a un caractère réducteur.

### 44.1.2 Bloc p

En conclusion, on a vu qu'on peut dégager certaines propriétés en s'intéressant aux deux premiers blocs : de gauche à droite, on passe de réducteurs à oxydants.

On peut se poser la question : quelles autres propriétés ont une évolution significative dans une période ?

## 44.2 Charge effective et bloc d et f

### 44.2.1 Charge effective

### 44.2.2 Bloc d

### 44.2.3 Bloc f

## 44.3 Métaux

*À shunter éventuellement, surtout en 30 min.*

## Conclusion

On a pu découper la classification selon différents groupes : blocs (s, p, d et f)... Le bloc f présente une évolution notable : la taille, correspondant à la contraction des lanthanides.

## Questions

## Questions

## Réponses

Où et pourquoi placer l'hydrogène ?

Remarque, parallèle entre  $H^-$  et les halogènes, au dessus du carbone en fonction de l'électro-négativité, tout à gauche pour les propriétés physiques...

Et l'hélium ?

## Debrief

1. Deux manières totalement opposées pour l'aborder :
  - Partir des propriétés pour ensuite faire le lien avec la configuration électronique (construction historique) ;
  - partir de l'atomistique pour remonter à des propriétés.
2. Manque électrochimie/degrés d'oxydation !
3. Pour les éléments imposés : position de l'hydrogène ; position de l'hélium ; le bloc f ; la définition de bloc d/métaux de transition ; semi-métaux.
4. Bibliographie... à l'oral, pas sûr, mais voir le Essential trends in inorganic chemistry, MINGOS.
5. Côté réducteur des alcalins, ok, mais revenir sur les propriétés historiques : densité, aspect métallique... tous des métaux à l'aspect grisâtre avec une faible densité : et réagissent tous avec l'eau.
6. Remarque : on peut se contenter de présenter une vidéo sans la jouer, dans le cadre exceptionnel des 30 min de passage... pour gagner du temps.
7. Le bloc p est le plus difficile à découper, il faut prendre du temps... dans le cas où l'élément imposé ne porte pas sur le bloc f, on pourrait presque se contenter de parler de s et p.
8. Pourquoi parler de la charge effective ? Elle pourrait être associée à l'atomistique, dans les pré-requis (dire qu'elle augmente de gauche à droite). Le lien charge effective/contraction des lanthanides n'est pas trivial...
9. Bloc d, assez simple, 3\*10... comportement en terme de groupe c'est assez homogène, pas vraiment de grosse anomalie ; juste le coup mercure et métaux de transition...
10. On peut aussi bien plus insister sur les températures d'ébullition etc.  
[http://agregationchimie.free.fr/boiling\\_point.php](http://agregationchimie.free.fr/boiling_point.php) pour faire ressortir les groupes.  
et les points de fusion [http://agregationchimie.free.fr/melting\\_point.php](http://agregationchimie.free.fr/melting_point.php) qui fait encore mieux ressortir, avec notamment les semi-métaux...
11. Sur le bloc f, faire attention si on fait par les orbitales... savoir si on inclut les extrêmes, qui on met dans les 14 ? Parce que normalement, 15 à placer mais que 14 dans f..  
Attention, les actinides font partie d'une vieille chimie (uranium...), on a pas attendu la CPE pour les utiliser.
12. Qu'est-ce qui justifie le découpage d/f ? Différence dans les do accessibles... (et un autre truc que j'ai pas noté).
13. Attention, si on parle des propriétés rédox, il faut quand même bien préciser où on se place : en solution aqueuse.
14. Sur la définition de métal, il faut faire attention sur le fait que ça regroupe plusieurs groupes : bloc s, bloc d et une partie du bloc p, mais chacune des catégories présente des choses particulières.
15. Montre qu'aucun découpage n'est définitif ; dès qu'on va plus loin, on risque de changer les découpages... Exemple typique : hélium, si on se base que sur les orbitales, on oublie qu'il s'agit d'un gaz noble...

16. Propriétés atomiques à discuter (températures de fusion, ébullition, électrochimie...) enp priorité, et leurs tendances/évolutions.
17. Remarque de Manon, autre découpage possible avec les différents types de découpage? Blocs, puis colonnes, puis métaux ou non métaux... est-ce que c'est faisable? Réponse : pragmatiquement, compliqué à faire tenir en 30/40 min. Ce serait plutôt un élément de conclusion.
18. Manque quelques visions en 3D, voir <https://www.elementschimiques.fr/>.

## Leçon 45

# Détermination de la structure d'un composé

Leçon de chimie

LC6 – Méthodes d'analyse en chimie  
Détermination de la structure d'un composé – DRX  
Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par Lilian GUILLEMENEY  
Le 27/05/2020

## Ressources utilisées

- ATKINS
- SCACCHI
- Collection of simulated XRD powder patterns and zeolites
- Techniques of zeolithe characterization
- [cultursciencesphysique.ens-lyon.fr/ressources/diffraction-rayon-x](http://cultursciencesphysique.ens-lyon.fr/ressources/diffraction-rayon-x)

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Cristallographie : structure de BRAVAIS, maille, réseau [L1]
- Indices de MILLER, plan réticulaire [L3]
- Notion sur les zéolithes : description [L3]
- Phénomènes d'adsorption [L3]
- Modèle de LANGMUIR et modèle BET [L3]
- Technique de caractérisation de chimie moléculaire : IR [L1]

Niveau L3 : avoir un certain recul notamment en cristallographie. On s'intéresse particulièrement dans cette leçon à une zéolithe particulière, qui nous servira de fil directeur.

Les zéolithes auront déjà été vue en partie dans un cours antérieur. On se retreint par ailleurs à la DRX et la BET dans cette leçon, qui n'est donc pas exhaustif.

## Introduction

Détermination de la structure d'un composé, particulièrement, une zéolithe, la faujasite

Projection

La faujasite

Il s'agit d'un mélange alumino-silicate mésoporeux.

Il y a plusieurs applications : tamis moléculaire et craquage catalytique pour l'obtention d'étain ?

Composé de choix en chimie, mais il est intéressant de l'étudier et de le caractériser. Le cadre de la leçon est de vouloir caractériser après synthèse le composé.

Objectifs

Comprendre le principe de la diffraction par rayons X.

Savoir extraire des données structurales à partir de diffractogramme et d'isothermes BET.

## 45.1 Détermination de la structure cristalline

### 45.1.1 Obtention de rayons X

Ondes électromagnétiques de haute énergie, longueurs d'onde de 0.1 Å à 100 Å.

Comment les obtenir ?

Projection

Tub à rayon X : culturesciencesphysique ; voir aussi BONNARDET.

Les électrons vont arracher les électrons de cœur du cuivre, puis les électrons de valence vont reprendre la place des électrons de cœur en émettant des rayons X : c'est le principe de la fluorescence X.

On reprend ce schéma au tableau.

Il est possible d'avoir plusieurs longueurs d'onde : on peut donc mettre un filtre monochromateur pour sélectionner une seule. Celle qu'on retient en général pour le cuivre est celle à 1.54 Å.

### 45.1.2 Loi de BRAGG

Rappel : diffraction, une onde rencontre un obstacle dont la taille est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, la lumière diffracte.

Projection

<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/imagerie-medicale-radiographie-principe.xml>.

La mesure de cet angle permet d'accéder à la distance interplanaire :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \text{ loi de BRAGG, 1915} \quad (45.1)$$

L'amplitude ou l'intensité de l'onde diffractée dépend du facteur de structure du cristal :

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2j\pi(hx_i + hy_i + lz_i)}, \quad (45.2)$$

où  $f_i$  est le facteur de forme atomique qui dépend de chaque atome et notamment de la masse molaire ;  $n$  le nombre d'atomes dans la maille.

En fonction des atomes et des plans de MILLER, on aura des diffractogrammes différents. En fonction des incidences, il est possible que le facteur de structure s'annule : on parle d'extinction systématique.

#### Projection

Extinction systématique et conditions en fonction du mode de réseau, <http://cge2016.impmc.upmc.fr/>

Cela permet alors de remonter au mode de réseau du cristal étudié.

### 45.1.3 Détermination de la structure

Faujassite possède un réseau cubique.

#### Projection

Diffractogramme obtenu sur un faujassite simulée, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, MMJ Treacy, JB Higgins.

On voit qu'il n'y a que des indices avec la même parité. Cela correspond alors, avec le tableau précédent, à un réseau F.

Le réseau et le mode de réseau sont donc connus.

Pour une structure cubique, on a par ailleurs :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (45.3)$$

En revenant au diffractogramme et en prenant par exemple le pic (1,1,1), on peut remonter à  $a$ , à l'aide de la loi de BRAGG.

L'application numérique avec  $2\theta = 6,19$ ,  $\lambda = 1.5248 \text{ \AA}$  :  $a = 24.70 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la valeur théorique attendue,  $a = 24.74 \text{ \AA}$ .

Transition : structure poreuse, comment déterminer alors ce qui nous intéresse, le volume des pores et taille des pores ?

## 45.2 Caractérisation du volume poreux

### 45.2.1 Isotherme BET

On considère l'espèce A, souvent du diazote ou de l'argon, pour la caractérisation, qui va s'adsorber sur la surface de la zéolithe nommée M.



où A est une molécule adsorbée, à droite. Déjà vu dans le cours de catalyse hétérogène, modèle des isothermes BET, dont on rappelle les hypothèses.

#### Projection

Hypothèses du modèle BET.

Dans le modèle BET, on se souvient que ce qui est ajouté par rapport à LANGMUIR, c'est la possibilité de multicouche. Pour caractériser ces nouvelles couches, on considère que leur thermodynamique est associée à celle de la condensation du gaz considéré.

Lorsqu'on revient à l'équation de l'isotherme :

$$\frac{V}{V_{mono}} = \frac{cp_A/p_A^{sat}}{(1 - \frac{p_A}{p_A^{sat}})(1 - \frac{p_A}{p_A^{sat}} + c\frac{p_A}{p_A^{sat}})} \quad (45.5)$$

avec  $V$  le volume de molécules adsorbées ;  $V_{mono}$  le volume de la monocouche ;  $c$  une constante.

À  $T$  fixé, on trace alors  $v = f(p_A/p_A^{sat})$ .

#### 45.2.2 Utilisatino des isothermes

On regarde  $N_2(g)$  sur le rutile  $TiO_2(s)$  à 75 K.

En traçant...

Projection

ATKINS

On peut remonter à la pente et l'ordonnée à l'origine, que l'on combine pour remonter à  $c = 30$  et  $V_{mono} = 811 \text{ mm}^3$

On peut enfin remonter à une surface spécifique, en comptant le nombre de molécules adsorbée, on remonte alors à, pour le rutile,  $S_{BET} = 3.5 \text{ m}^2$ .

Projection

Comparer à d'autres composés : zéolithes, feuilles A4 et terrain de Basket...

## Conclusion

Projection

Caractérisation : de la structure cristalline par DRX et surface spécifique par BET ; on pourrait ouvrir vers l'étude de l'acidité de la zéolithe par IR, par exemple.

## Questions

### Questions

Est-ce qu'il y a d'autres moyens de générer des rayons X ?

Est-ce qu'on peut utiliser la DRX comme une méthode d'analyse, et si oui comment ? Comme une technique d'analyse en soi, la fluorescence X ?

### Réponses

Si on veut balayer en longueur d'onde, on peut utiliser un synchrotron par exemple. Réponse sur le fonctionnement : en gros, électrons accélérés dans un anneau, avec rayon de courbure et rayonnement de freinage. Avantage : très forte intensité et optique parfaitement alignée. Voir synchrotron de Paris (Orsay, soleil) ou Grenoble.

Mesurer la longueur d'onde... donnerait des informations sur les atomes présents dans la structure (lien avec les orbitales...). Réponse : fluo X utilisée en art, étude de pigments...

Sur la loi de BRAGG, est-ce qu'il y a des conditions de cette loi ? S'applique-t-elle toujours ou non ?	S'applique dans le cas d'un réseau cristallin...
Quel est le phénomène physique qui se cache derrière la loi de BRAGG, autre thème que diffraction ?	Réponse : interférences constructives !
Pourquoi on parle pas de spectres, mais de diffractogrammes ?	
Quand on fait de la diffraction, comment peut évoluer un diffractogramme en fonction de la taille du cristallite ?	Si on passe à des nanoparticules... Réponse : article sur le sujet... mais en fait, plus le cristallite est petit, plus les pics vont s'élargir ; particules alignées sur le substrat, on joue aussi sur les intensités. Par contre, en principe, la position des pics ne varie pas.
Je fais une synthèse et je veux le passer en DRX, on fait quoi comme étape ?	Soit on a une poudre, soit on a des monocristaux, pas le même appareillage.
En termes de sécurité ?	Vitres avec plomb...
En termes de vitesse d'étude ?	Monocristal peut prendre quelques heures, poudre une quinzaine de minutes ?
Que dire des incertitudes sur le résultat pour le paramètre de maille ?	Il faudrait avoir l'incertitudes sur $\theta$ ; aussi, en faisant sur plusieurs pics, on pourrait faire une étude statistiques donc des incertitudes de type A.
La formule entre l'écart type et l'incertitudes est laquelle ? Quel coefficient ?	Coefficient de STUDENT, 2 pour avoir 95%, fois l'écart type sur le nombre de mesures...
Est-ce qu'on doit, expérimentalement, faire tout ces calculs à la main ?	Non, expérimentalement, le logiciel compare le diffractogramme à une base de données...
Utiliser cette techniques permet d'accéder à des distances intermoléculaires dans le cristal... vous maintenez cette assertion ?	Non, interplanaire et éventuellement interatomiques.
Quelles informations on peut obtenir si on se place à de petits angles de diffraction ?	Informations sur des impuretés ?
Est-ce que ça apporte des informations cette zone entre 0 et 5 par exemple...	
Est-ce que avec un diffractogramme classique de laboratoire, est-ce qu'on peut aller à ces angles là ?	Pas très pertinent

Autre technique, le SAXS (?), qui permet d'accéder à cette technique ?	Réponse : faite au synchrotron : diffraction détectée aux angles très petits ; donc phénomènes à des phénomènes à grandes distances, éléments structuraux donc sur le cristal. Plan inter sur un classique, et plus on descend en angle, plus on a des phénomènes qui se passent à grande échelle.
Sur la BET ; équation de l'isotherme : quelle est sa validité, quelle condition expérimentale avoir pour que cette loi soit valide ?	Respect des hypothèses du modèle ;
Par rapport à la pression de vapeur saturante, et pourquoi ?	Il faut qu'on soit en dessous ?
D'un point de vue expérimental, comment ça se présente ?	Échantillon introduit dans un compartiment dans lequel on a fait le vide. Le volume du compartiment est mesuré en faisant passer du diazote avant de mettre l'échantillon. On mesure donc ensuite le volume, pour avoir le volume de l'échantillon ; puis une dernière mesure, différence de pression entre un compartiment à volume connu et le compartiment de l'échantillon...
Donc, étalonnage par manométrie, donc, mais avec du diazote aussi ? Est-ce que c'est pertinent de l'utiliser aussi pour l'étalonnage ?	Non. Il faut utiliser un autre gaz...
L'examineur pense à l'hélium...	
Retour sur le titre... si on ouvre, c'est quoi pour vous la structure...	
Qu'est-ce qu'on a de plus classique pour obtenir la structure d'un composé ?	RMN, Infrarouge...
Quoi d'autre ?	
Fluorescence déjà connue des élèves ?	Oui, manque dans les pré-requis.
La DRX est-elle nécessairement réservée aux matériaux cristallins ?	Un solide amorphe qui peut être caractérisé par DRX, silice mésostructurée, globalement amorphe.
Expérimentalement, on obtient quels types de courbes ?	6 types en théorie mais dans la BET seulement type II et type III.
Sur la structure de la faujassite, à quoi correspondent toutes les boules représentées sur la slide 2 ?	Aluminium en gros, oxygène en rouge, au sein des tétraèdre, silicium en blanc.
Est-ce que vous connaissez d'autres techniques qui pourraient confirmer une telle structure, par exemple avec comparaison à des bases de données ?	RMN du solide pour l'environnement de certains atomes...

Une technique qui permettrait de voir les plans cristallins...	Microscopies...
À partir de la microscopie, qu'est-ce qu'on peut tirer de plus ?	Plans de coupe des cristaux ? Surface active ou non, pour un catalyseur... ?
Réponse : transformée de FOURIER permet d'obtenir la diffraction électronique (MET).	
Est-ce que toutes les zéolithes ont la même surface spécifique ?	Non.
Autre chose que les zéolithes ?	Les MOF.

## Debrief

- Très bien géré pour le temps.
- Exactement ce qu'il fallait faire sur cette leçon : prendre un exemple et y rester.
- BET une surprise mais agréable.
- Questions très bien gérées.
- Pas très grave de traiter zéolithe et un autre exemple comme le rutile, c'était bien amené.
- Le plan très bien.
- Pour le temps, et éventuellement parler plus expérimentalement... peut-être placer les calculs sur des slides (pour la BET)...
- Bonne ouverture.
- Structure composé orga ; structure cristalline ; structure électronique. Pour la dernière, structure électronique des complexes de métaux de transition, avec TANABE-SUGANO, magnétisme...

## Leçon 46

# Thermodynamique des gaz

Leçon de chimie

LC4 – Principes thermodynamiques appliqués à la chimie  
Thermodynamique des gaz – Distribution de MAXWELL-BOLTZMANN Présentée par Manon  
LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par Anaïs GARNIER  
Le 28/05/2020

### Ressources utilisées

- TAILLET
- SALAMITO, Physique PCSI
- Cours « Thermodynamique des gaz parfaits » d'E. PARIZOT, univ. Paris 7
- Cours « Statistique de MAXWELL-BOLTZMANN », [barquins.isabelle.free.fr](http://barquins.isabelle.free.fr)

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Thermodynamique physique (équation d'état des gaz parfaits) [L1]
- Lois de NEWTON en mécanique [L1]
- Introduction à la thermodynamique statistique (discernabilité, entropie) [L3]
- Calcul d'une valeur moyenne [L2]

Leçon qui se place à un niveau de L3, dans une séquence pédagogique sur la thermodynamique statistique, en particulier les applications en chimie (modélisations du solide cristallin, du solvant, du repliement des polymères...).

En L3 car les élèves commencent à souhaiter se spécialiser dans divers domaines ; on leur donne donc un bagage important en physique s'ils souhaitent s'orienter vers la chimie physique pour le Master.

**Difficultés** Les difficultés sont :

- définition du système pour la détermination de la pression cinétique ;
- lien entre nombre de molécules d'énergie  $\epsilon_i$  et distribution de vitesses.

TD : détermination de distributions de MB dans des cas simples (niveaux d'énergie discrets), calcul de T, P ou u à partir de données...

TP : modélisation de la distribution de vitesses à l'aide de Python.

3 min

## Introduction

Thermodynamique des gaz en partie déjà traitée en L1, mais on y revient pour définir de nouveaux concepts qui seront utiles pour la suite.

Retour sur *gaz* : état dilué de la matière dans lequel les interactions entre composants ne sont pas suffisantes pour faire apparaître une organisation, même locale.

On fait un focus sur les *gaz parfaits* : gaz dont les constituants interagissent si peu entre-eux que l'on peut considérer que l'énergie d'interaction est négligeable devant l'énergie cinétique. On considère alors les molécules comme ponctuelles.

Ces gaz sont caractérisés par  $p$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $n$ , reliés par l'équation d'état des GP... Comment redémontrer cette équation d'état ?

### Objectifs

Définir la pression et la température cinétiques.  
Retrouver la loi des gaz parfaits.  
Connaître l'allure de la distribution de vitesses dans un gaz parfait.

Commençons par retrouver l'équation d'état des GP. 8 min

## 46.1 Équation d'état des gaz parfaits

### 46.1.1 Pression cinétique

La pression d'un gaz peut être considérée comme la résultante des forces pressantes exercée par le gaz sur la paroi qui contient le gaz.

#### Projection

SALAMITO, p. 829, système étudié (gaz, paroi, extérieur).

Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- les molécules ont toutes une vitesse de norme  $u$  ;
- le milieu est isotrope ;
- les vitesses des molécules sont dirigées selon les axes  $\vec{u}_x$ ,  $\vec{u}_y$  ou  $\vec{u}_z$  ;
- les chocs sur la paroi sont élastiques ;
- le gaz est constitué d'un seul type de molécules (rajouté après).

L'élément de force  $d\vec{F}$  : force exercée par les molécules du gaz sur la surface de la paroi  $dS$ . On a ici, avec le principe fondamental de la dynamique :

$$\frac{d^2 \vec{p}_{\text{paroi}}}{dt} = d\vec{F}. \quad (46.1)$$

On peut alors appliquer le principe des actions réciproques :

$$d^2 \vec{p}_{\text{gaz}} = -d^2 \vec{p}_{\text{paroi}}. \quad (46.2)$$

Pour une molécule qui rebondit (choc élastique) sur la paroi :

$$\vec{p}_{\text{mol}} = m(-u\vec{u}_x - (u\vec{u}_x)) = -2mu\vec{u}_x. \quad (46.3)$$

Combien de molécules rebondissent sur la surface  $dS$  pendant  $dt$  ?

Le volume s'écrit :  $d^2v = dLdS = udt dS$ , la densité particulaire est  $n^*$ , et on suppose le milieu isotrope : 1/6 des molécules vont dans le sens considéré (selon  $\vec{u}_x$ ).

On arrive donc à :

$$\delta^2 N = \frac{1}{6} n^* u dt dS. \quad (46.4)$$

Ainsi, on a :

$$d^2 \vec{p}_{\text{gaz}} = \partial^2 N \vec{p}_{\text{mol}} = \frac{1}{6} n^* u \times (-2mu) dt dS \vec{u}_x, \quad (46.5)$$

donc

$$d^2 \vec{p}_{\text{gaz}} = \frac{1}{3} n^* m u^2 dt dS \vec{u}_x, \quad (46.6)$$

ce qui amène à

[calculs...]

$$p = \frac{1}{3} n^* m u^2. \quad (46.7)$$

19 min

### 46.1.2 Température cinétique

On considère un gaz monoatomique, pour lequel on peut considérer que l'énergie cinétique est :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (46.8)$$

pour une molécule. T mesure l'agitation thermique des molécules.

On peut aussi écrire l'énergie cinétique comme :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m u^2. \quad (46.9)$$

Avec la première partie, on aboutit alors à :

$$pV = nRT \quad (46.10)$$

l'équation d'état des gaz parfait.

Cependant, l'hypothèse que toutes les molécules ont la même vitesse en norme est très forte... en réalité ce n'est pas le cas, et leur distribution en vitesse est l'objet de la suite.

21 min

## 46.2 Distribution des vitesses au sein d'un gaz parfait

### 46.2.1 Distribution de MAXWELL-BOLTZMANN

Décrit un ensemble de particules identiques mais *discernables* à l'équilibre thermodynamique, à T fixée.

La distribution de MB donne que le nombre de particules d'énergie  $\epsilon_i$  est :

$$N(\epsilon_i) = g_i \frac{N}{Z} \exp - \frac{\epsilon_i}{k_B T} \quad (46.11)$$

où  $g_i$  est la dégénérescence ou le nombre d'états différents d'énergie  $\epsilon_i$ ; Z, la fonction de partition et l'exponentielle le facteur de BOLTZMANN.

Cette distribution est utile pour décrire de nombreux systèmes chimiques. Cela permet de modéliser les GP, mais aussi les solides ioniques...

25 min

## 46.2.2 Distribution de vitesse pour un gaz parfait

Nombre de molécules possédant une vitesse dde norme  $v = ||\vec{v}||$  ce qui correspond au nombre de molécules possédant une énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ .

Alors, la proportion est :

$$\mathcal{P}(v) = \frac{N(\epsilon_i)}{N} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp - \frac{mv^2}{2k_B T}, \quad (46.12)$$

qui représente la distribution de vitesse pour un gaz parfait.

**Remarque** – Il s’agit d’une gaussienne

On pourrait, par ailleurs, calculer moyenne de l’énergie cinétique en utilisant cette fonction comme répartition des vitesses.

Projection

Distribution de vitesse pour différentes températures.

Projection

Distribution de vitesse pour différents gaz, donc différentes masse.

**Remarque** – Le calcul de la moyenne amène alors (on pourrait le faire en 40 min...) à ce qu’on a écrit plus tôt :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (46.13)$$

29.5 min

## Conclusion

Projection

Slide de conclusion.

Ouverture, solides cristallins.

**Remarque** – En fait, à la base de beaucoup de choses en matière condensée aussi.

## Questions

**Questions**

Que représente Z dans la distribution de MB ?

**Réponses**

Fonction de partition : somme sur les énergies du facteur de BOLTZMANN associé ; en fait, un facteur de normalisation...

Intro pédagogique; code <code>Python</code> , est-ce que l'informatique ne permet pas de faire de l'expérimental ?	La candidate sépare simulation et expérimental.
Considérez-vous que les étudiant-es savent déjà coder en <code>Python</code>	À mettre dans les pré-requis, notamment savoir tracer des courbes et mettre une légende.
Intro de la leçon : pas d'organisation dans un gaz, pouvez-vous détailler en termes de principes thermodynamique, chimique? Qu'est-ce que ça veut dire pas d'organisation dans un gaz ?	Entropie grande...
En comparaison à quoi ?	Au liquide, au solide.
Parfois vous parlez de molécules de gaz ; quelle différence vous faites entre molécules et particules ?	Particules correspondent aux molécules dans cette leçon.
Pour les étudiant-es, il faudrait normaliser ce langage, soit particule, soit molécule.	
Diapo sur le système étudié pour la pression cinétique, le cylindre, pourquoi qu'en 2D ?	
Quelle différence entre le terme entrechoque et le terme rebondir ?	
En quoi la distribution de MB s'applique aussi aux solides ioniques ?	
Pour la distribution des vitesses : la température augmente, alors le facteur de B diminue, vous confirmez ?	
Dans l'expression de la proportion de particules à une vitesse donnée, pourquoi on ne prend en compte que l'énergie cinétique ?	Énergie d'interaction et autres négligeable devant l'énergie cinétique pour un gaz parfait.
Connaissez-vous d'autres distributions ?	FERMI-DIRAC et BOSE-EINSTEIN.
Pourquoi choisir MB, est-ce que ces distributions sont décorélées ?	Température cinétique, à partir d'une certaine température, on a MB (qui confond FD et BE).
Différence entre un fermion et un boson ?	Fermions ne peuvent pas être dans le même état quantique, ce qui est possible pour les bosons. Par exemple, électrons sont des fermions ;
Ça porte un nom cette condition sur les fermions ?	Principe d'exclusion de PAULI.

Comment expliquer aux étudiant-es, quelle est la différence entre thermodynamique et thermodynamique statistique ?

## Debrief

- Expression claire, il faudrait insister vraiment sur le choix des termes utilisés.
- C'est bien d'avoir repris son temps et d'avoir shunté une partie de la démonstration de la première partie.
- En termes de plan, bien comme ça : c'est fluide.
- Diapositive avec sources, très appréciable.
- Écrire quand les graphes sont obtenus avec Python.

# Leçon 47

## La liaison chimique à l'état solide

Leçon de chimie

LC2 – Liaisons inter et intra-moléculaires

La liaison chimique à l'état solide – Évolution dans la classification périodique  
Présentée par Estelle MEYER (Max ROOSE), corrigée par Laurent BONNEVIOT  
Le 28/05/2020

### Ressources utilisées

- BURROWS, Chimie<sup>3</sup>
- BONNARDET, L'indispensable en état solide
- BONNARDET, L'indispensable en liaison chimique
- FOSSET, PCSI
- HUHEEY, Chimie inorganique
- L'actualité chimique, juillet-octobre 2014, Cristal? Oh, Chimie!, M. QUARTON

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Orbitales atomiques, orbitales moléculaires
- Forces intermoléculaires : WAN DER WAALS, liaisons hydrogènes
- Cristallographie
- Évolution des propriétés des atomes dans la classification périodique
- Électronégativité
- Premier principe en chimie : cycle de HESS, enthalpies standard de changement d'état, de formation...

Pluridisciplinaires, donc on la place en niveau L2.

**Difficultés** Les difficultés sont :

## Introduction

Étude au cours précédent de la cristallographie, donc la description des solides. On s'intéresse maintenant aux interactions qui assurent la cohésion des solides et aux propriétés qui en découlent.

Les solides possèdent en effet des propriétés variées : on cherche dans ce cours à étudier l'influence du type de liaison sur les propriétés du solide.

### Objectifs

Connaître les différents types de solides et leurs propriétés.  
Savoir rationaliser les propriétés d'un solide à l'aide de la nature des interactions qui assurent sa cohésion.

On fait l'hypothèse de départ suivante : comme pour les molécules, les solides sont faits de liaisons covalentes. C'est le cas de certains d'entre eux comme par exemple le diamant. On parle alors de solides covalents.

## 47.1 Le solide covalent

### Projection

Tableau périodique des éléments, bloc p donne solide covalent.

Carbone diamant, silicium, silice...

### Projection

Structure du diamant, BONNARDET.

Hors, la liaison covalent est décrite par les orbitales moléculaires. Considérons par s'intéresser à deux orbitales s... on a une orbitale liante et une orbitale antiliante. Si on les combine à nouveau, pour avoir quatre orbitales s, donnant quatre orbitales moléculaires.

Avec un nombre grand de molécules... on observe une structure dite de bande.

### Projection

Structure de bande pour le diamant, avec bande s et bande p, BONNARDET.

Définir bande de valence, bande de conduction. 5.5 eV.

Lorsqu'on a un diagramme de bande avec cet écart, on dit qu'on a un isolant électronique.

La liaison covalent est directionnelle, forte (température de fusion très élevée, résistant à la contrainte et non déformable).

Si l'on s'intéresse à la suite de la famille du carbone, quelles propriétés ?

## 47.2 Le solide métallique

### 47.2.1 De la liaison covalent à la liaison métallique

#### Projection

C, Si, Ge, Sn avec température de fusion et énergie du gap.

Pour l'étain, on a plus qu'une seule bande, qu'est-ce que ça signifie ?

Pour un solide dont le gap est inférieur à 3 eV, on parle de semi-conducteurs : les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction et conduire l'électricité (augmente avec la température).

Pour l'étain, on a plus qu'une seule bande, on parle d'un conducteur, ou d'un métal : dans ce cas, les électrons peuvent circuler dans la bande.

Comme expliquer ces évolutions ? Plus on descend : orbitales de plus en plus diffuses, liaisons de moins en moins fortes...

### 47.2.2 Propriétés du solide métallique

#### Projection

Retour sur la CPE : métaux de transition dans le bloc d, métaux en général avec bloc s et partie du bloc p.

Solides monoélémentaires ou alliages... Métaux présentent, du fait de la libre circulation des électrons, une conductivité thermique et électrique élevée, ce qu'on explique avec le modèle des bandes.

La liaison est cependant toujours forte.

#### Projection

Métaux Na, Mg, Al, température de fusion et conductivité.

On trouve aussi des métaux avec les alcalino-terreux...

## 47.3 Le solide ionique

Chlorure de sodium. Sodium pas sous forme mono-élémentaire mais sous forme de cations accompagnés d'anions.

Liaison ionique très énergétique ; permet d'assurer la cohésion du cristal. On retrouve le bloc s et les dernières familles de la CPE : qui ont une grande différence d'électronégativité.

0,9 pour le sodium, 3,1 pour le chlorure ; en effet, l'électronégativité croit en allant de gauche à droite.

Modèle du cristal parfait : on assimile les ions à des sphères dures.

On peut calculer l'énergie d'interaction (du réseau) via la formule de KAPUTINSKII On trouve :  $763 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### Projection

Cycle de BORN-HABER, Chimie<sup>3</sup>.

On retrouve une valeur correcte :  $787 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Énergie d'interaction élevée, température de fusion élevée : il s'agit encore d'un solide dur et cassant. Par ailleurs, la liaison ionique fait que la conductivité du solide est faible (électrons localisés sur les ions) (sauf si fondu ou en solution dans l'eau). Aussi, ces solides ioniques sont très solubles dans l'eau.

## Conclusion

Durant ce cours, nous avons pu voir les différentes propriétés des solides en fonction du type de liaison qui le décrit. Nous reste enfin à décrire les solides moléculaires.

Toutefois, de nombreux cas existent où les composés ne peuvent être rigoureusement classés par les modèles types proposés ; pour cela, on peut utiliser le triangle de VAN ARKEL-KATELAAR.

Projection

Triangle, Chimie<sup>3</sup> : moyenne des électronégativités et différence des électronégativités.

## Questions

Questions	Réponses
Qu'est-ce que vous pourriez donner pour introduire la leçon : quels sont les différents types de liaison chimique ?	Liaisons fortes (covalente, ionique, métallique) et liaisons faibles (hydrogènes et VdW).
Est-ce qu'une liaison détermine nécessairement qu'on aie un solide ? Est-ce que la liaison métallique implique qu'on a un solide ?	Dépend de la température, de la pression... qui donne l'état.
Est-ce qu'il y a un critère pour cela ? Exemples de métaux liquides ?	Mercure, Gallium (qui fond à 30 °C).
Et dans l'autre sens, un composé ionique qui serait liquide à température ambiante ?	Les liquides ioniques, sels organiques !
Et pour le covalent ?	(il y en a pas ?)
Quel est pour vous le solide covalent avec la plus basse température de fusion ?	
Quelles sont les propriétés de malléabilité, à quelle échelle ou quelle grandeur on se réfère ?	Échelle de MOHR qui juge la dureté, entre 0 et 10.
Est-ce que vous avez une idée de la dureté du diamant dans cette échelle ?	Très élevée, la plus haute.
Solide qui serait quasiment aussi durs que le diamant, et qui seraient ioniques ?	

À partir de l'équation de KAPUTINSKII, donner une idée de comment comparer NaCl à d'autres sels? Comment augmenter l'énergie interne?	Rayons ioniques faibles? Charge élevée...
Et dans la classification, ça nous place où?	LiF...
Ok ça existe, mais d'autres possibilité?	BeO?
Pourquoi l'oxygène? Quel est votre raisonnement?	Pour avoir deux charges, pour augmenter le terme de charge.
Quelle est la relation, ça manque dans le discours, de KAPUTINSKII, elle vient d'où?	Elle vient de l'interaction électrostatique, donc COULOMB (?)... Constante de MADELUNG et formule de BORN-LANDE (?)
En ordre de grandeur, de combien de fois est plus élevée l'interaction, entre BeO et LiF?	Quatre fois.
Pour faire encore mieux que quatre fois, qu'est-ce qu'il faudrait faire?	Augmenter les charges...
Comment on fait alors? Quels types d'éléments on proposerait?	BN, nitrure de bore : non.
À partir de là, je perds le fil un peu...	
Sur le bloc p, il y a une frontière diagonale... B va correspondre à quel oxyde en diagonale?	
La silice c'est quoi?	Un solide covalent.
Un oxyde ionique, on peut faire quoi?	
Vers où on va augmenter l'électropositivité?	Vers l'aluminium
Quelle structure pour l'aluminium?	Corrindon
Exemples de solides très mous sur l'échelle de MOHR? Très très mou, solide utilisable comme lubrifiant même...	
Un solide qui laisse des traces par frottements? On l'utilise pour faire du dessin par exemple	Le graphite.
Pourquoi le graphite laisse des traces?	Le graphite s'effrite?
Pourquoi il s'effrite?	Solide covalent mais...
Quelle structure?	Hexagonale non compacte.
Pourquoi non compacte?	
Structure lamellaire.	
Une idée de ce qu'est un plan graphique?	Couches de graphites les unes au dessus des autres?

Non, des couches de graphènes! Vous voyez ce que c'est le graphène?	Couche de carbones.
Quel est le lien alors entre les couches de graphène dans le graphite?	Liaisons faibles
Autres exemples de solides lamellaires?	
MoS <sub>2</sub> ça vous dit rien?	Lubrification des moteurs autrefois.
Est-ce que vous connaissez une pierre qu'on sculpe, très très molle, utilisée par les esquimaux?	Pierre à savon
Un solide qui ne serait pas dur comme la silice, mais malléable, mais avec aussi du silicium et de l'oxygène?	L'argile.
Pourquoi c'est malléable? Est-ce que c'est relié à sa structure?	Encore quelque chose de lamellaire : tétraèdre de SiO <sub>4</sub> qui forment des plans, et entre les plans il y a des ions sodium ou calcium, qui peuvent s'introduire avec l'eau.
Quelle énergie permet d'avoir une conduction dans un semi-conducteur?	
Quelle est la variation avec la température?	SM et isolant, conductivité augmente avec la température; métaux, diminue.
D'où ça vient?	

## Debrief

- En L2, il faut connaître la structure globale d'une argile, il faudrait l'utiliser. Introduire le fait que dans un solide on peut avoir des liaisons covalentes, mais que si, pour certaines directions, il y a des liaisons faibles, on peut avoir des liaisons très faciles à faire : par exemple, graphite et argile! Un autre solide à utiliser, c'est les polymères! Tout cela pour introduire que la solidité, cohésion, dureté ou molesse, c'est ce qui peut s'introduire ou non dans le solide! Ça manque un peu dans la partie sur le solide covalent. Pareil : avec la liaison hydrogène, dans la glace, quelque chose d'intermédiaire entre liaison covalente et liaison faible.
- Pas très clair dans la série sur les gaps : il manque un critère quantitatif... C'est pas 3 electronvolt, en fait, c'est 1.5 eV.
- Attention, il faut toujours donner des raisons! Pour les semi-conducteurs, il faut comparer le gap avec l'énergie thermique. Donc comparer à  $k_B T$ , pour savoir si cela suffit à passer en bande de conduction.  
C'est quoi la différence d'électronégativité suffisamment grande pour que le modèle ionique soit suffisamment valable? 1.5, il faut le dire!  
Remettre alors ces chiffres sur le triangle en conclusion par exemple...
- Autre propriété dont vous n'avez pas parlé : est-ce que la liaison a un effet sur la couleur? Les sels d'argent, par exemple, AgCl, c'est blanc. AgBr, quelle couleur? Jaune très clair. AgI, quelle couleur? Jaune plus doré, qui va vers le rouge...  
Pourquoi alors? C'est vraiment dans la liaison qu'on trouve l'explication. Photon, et absorption de photons. Comment le photon est absorbé dans la matière? Transition électronique. Où sont localisés les électrons?  
Molécule à la base de la sensibilité rétinienne, de la vision?
- Il y a le local, la liaison chimique, puis la partie délocalisée avec la formation du solide, puis la

formation des bandes ! c'est ça qui permet d'expliquer la couleurs... Ça manque à la leçon.

La théorie des bandes permet alors d'en parler...

- Remarque : les piézoélectriques, ça marche comment ? Décalage, dû à la pression appliquée, du barium ( $\text{BaTiO}_3$ , pérovskite) dans le solide, qui donne une différence de potentiel.
- Citer la piézo et le magnétisme dans la conclusion : comportements collectifs (solide) qui fait qu'on obtient des propriétés qui sont supramoléculaires.
- L'entrée, elle, se fait sur la conductivité, la dureté (à expliquer mieux, avec graphite, argile), et la couleur, qu'il manque (faire par exemple sur les halogénures d'argent). Ces derniers font intervenir les transferts de charge.

Quelques mots sur les transferts de charge... Diagramme de LiF par exemple, très très décalé comme diagramme. Les électrons sont du côté du fluor, on en amène un sur l'antiliant à l'aide d'un photon, mais qui passe donc sur le lithium (puisque le diagramme est très très dissymétrique). C'est donc un transfert de charge !

Électron transite du lithium vers le fluor, dans la formation du solide ; mais avec le photon, on fait l'inverse, contre le sens thermodynamique.

Donc pour l'argent, il devient facile de le réduire en argent zéro, avec des halogènes pas loin...

- Les métaux sont tous noirs ! Si l'on diminue, on annule les propriétés de réflexion... (à revoir, pas compris).

Peut absorber toutes les couleurs.

Avec les ondes évanescentes, on sonde le métal sur 20 nm.

#### | Remarque – Couleurs, revoir cours de T. LE BAHERS.

Bandes p trop proches de la s pour avoir des couleurs sur les autres que Ag, Cu et Au.

Enfin, si l'on diminue la taille, à l'état nanométrique, la largeur des bandes est diminuée et on l'ouvre, on peut donc avoir des semi-conducteurs voire des isolants.

- BN a même structure que le graphite. Isolélectronique du carbone.  
Même structure que graphite, mais pas la même liaison ! Ici, la liaison est localisée, ionique, et on a un solide blanc, et pas noir ! C'est un exemple *must* pour la leçon.
- Penser à garder en tête la conductivité thermique ; qui n'est pas toujours liée à la conductivité électronique. C'est le cas du diamant par exemple (? vérifier), isolant mais conducteur thermique.

On résonne alors avec les vibrations couplées, les phonons plutôt que les électrons. Dans le diamant, les liaisons C-C sont couplées...

## Leçon 48

# Composés organométalliques en synthèse

# Leçon 49

## Liaisons faibles

Leçon de chimie

LC2 – Liaisons intra- et intermoléculaires

Liaisons faibles – VAN DER WAALS

Présentée par Joachim GALIANA (Manon LECONTE), corrigée par L. BONNEVIOT

Le 13/05/2020

### Ressources utilisées

- Bonnardet, *L'indispensable en état solide*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- Energie potentielle, attraction, répulsion [secondaire]
- Propriétés atomiques et tableau périodique (électronégativité, polarisabilité)
- Liaisons covalentes, liaisons polarisées, moment dipolaire
- Modèle de Lewis
- Etats de la matière (gaz, liquide, solide)
- Equation d'état des gaz parfaits

### Introduction pédagogique

La leçon est placée au niveau L1, dans une séquence sur la structure et la cohésion de la matière. On se focalisera sur les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène. Il est fondamental d'aborder ce chapitre au début du cursus des étudiants car les interactions faibles pourront intervenir dans un grand nombre de situations qu'ils étudieront par la suite. Les concepts abordés, bien que pouvant avoir une origine physique compliquée, sont présentés avec les outils simples de L1.

On fait le choix de développer chaque interaction de van der Waals pour faire le lien entre elles et des situations de la vie quotidienne ou de la chimie.

**Remarque** – A ce moment-là, Vincent qui s'était incrusté pendant le début de ta leçon t'as souhaité bonne chance et disait que tu étais bien parti, avant de se déconnecter :)

**Difficultés** : recul nécessaire pour comprendre les liaisons faibles → elles seront revues en L3 avec des développements mathématiques plus poussés.

## Introduction

On connaît des interactions responsables de la cohésion des solides. Elles sont regroupées sous l'appellation "liaisons fortes" et sont :

- covalente → cohésion d'une molécule ;
- ionique → cohésion d'un sel comme NaCl.

On peut désormais se demander pourquoi il existe des phases condensées (solide, liquide) pour les molécules neutres. Les interactions à l'origine de cette cohésion sont des **liaisons faibles**. Ce nom est dû au fait que leur énergie (1 à 50 kJ/mol) est faible devant celle des liaisons fortes (supérieure à 100 kJ/mol).

### Objectifs

Décrire les liaisons faibles et leurs effets.

## 49.1 Liaisons non spécifiques (5')

### Projection

Van der Waals, physicien néerlandais du XIX<sup>me</sup> siècle, qui reçut un Prix Nobel de physique en 1910.

Van der Waals établit une équation d'état pour les gaz réels, qui ne respectent pas le modèle des gaz parfaits : les molécules ne peuvent être considérées comme ponctuelles et les interactions entre elles ne peuvent être négligées.

Définition : **équation d'état des gaz de van der Waals** :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (49.1)$$

où  $\frac{an^2}{V^2}$  est un terme d'interaction et  $V - nb$  le volume effectif accessible par les molécules du gaz.

C'est cette interaction que l'on détaillera dans la partie suivante.

### 49.1.1 Interactions de van der Waals (6'40")

Définition : **Interaction de van der Waals** : interaction **attractive** entre deux molécules qui évolue en  $\frac{1}{r^6}$ , où  $r$  est la distance entre les deux molécules.

Une interaction de van der Waals n'est ni covalente, ni électrostatique (du moins entièrement).

Il existe trois types d'interactions de vdW :

- l'**interaction de Keesom** apparaît entre **deux dipôles**. Exemple pour deux molécules d'eau.

L'énergie associée à cette interaction a pour expression :

$$E_K = -\frac{\mu^4}{3(4\pi\epsilon_0)k_B T r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (49.2)$$

Il s'agit bien d'une interaction attractive (signe  $-$ ) et en  $\frac{1}{r^6}$ .

Il s'agit de la seule interaction de van der Waals dépendante de la température. Elle permet d'expliquer la différence de températures d'ébullition entre le butane ( $T_{eb} = -95^\circ\text{C}$ ) et l'acétone

( $T_{eb} = 56^\circ \text{C}$ ) par exemple. En effet, le butane est apolaire donc l'énergie associée à l'interaction de Keesom est très faible. Sa température d'ébullition est donc inférieure à celle de l'acétone, une molécule polaire.

- l'**interaction de Debye** apparaît entre un **dipôle** et un **dipôle induit** ou **instantané**. A ce dernier est associée une polarisabilité  $\alpha$ .

#### Projection

Interaction entre une molécule d'eau (dipôle) et une molécule de dioxygène (dipôle induit) (**Source** : Fosset).

L'énergie de cette interaction s'exprime :

$$E_D = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (49.3)$$

Elle permet d'expliquer la relative solubilité de gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) dans l'eau, mais aussi l'existence d'hydrates de gaz nobles comme  $[\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_n]$  non expliquée par la liaison covalente.

- l'**interaction de London** apparaît entre deux dipôles induits. Elle permet d'expliquer la cohésion de la matière.

Par exemple : dans la colonne des halogènes, on a, à 298 K,  $\text{Cl}_{2(g)}$ ,  $\text{Br}_{2(l)}$  et  $\text{I}_{2(s)}$ .

L'énergie associée à l'interaction de London est proportionnelle à  $-\frac{\alpha^2}{r^6}$ . Comme la polarisabilité augmente du chlore vers l'iode, cette énergie augmente également en valeur absolue, ce qui fait que la température de fusion du diiode est bien supérieure à celle du dibrome, encore supérieure à celle du dichlore.

#### Projection

Comparaison des énergies des interactions de Keesom, Debye et London pour différentes molécules (**Source** : Bonnardet).

On voit que pour l'eau, l'interaction de Keesom est majoritaire car il s'agit d'une molécule polaire alors que pour le dichlore c'est l'interaction de London qui est majoritaire.

On peut comparer les énergies associées aux interactions de van der Waals à  $k_B T \simeq 2,5 \text{ eV}$  pour déterminer la phase d'une molécule.

### 49.1.2 Position d'équilibre et liaison (22'30")

Les interactions de van der Waals sont attractives. Il manque cependant un terme de répulsion sinon on ne pourrait former de liaison.

**Remarque** – L'écriture de cette phrase me fait prendre conscience que l'interaction hydrophobe peut s'inscrire dans un titre "Interactions de faible énergie" mais pas dans "Liaisons faibles" !

Le terme de répulsion en question traduit l'impossibilité des nuages électroniques de s'interpénétrer, et la répulsion des noyaux.

#### Projection

Tracé sur Geogebra d'une fonction en  $-\frac{1}{r^6}$  (terme d'attraction), puis d'une fonction en  $\frac{1}{r^{12}}$  (terme de répulsion), puis de la somme des deux.

On observe un minimum de l'énergie potentielle et donc un état d'équilibre. On comprend ainsi qu'une liaison est un compromis entre attraction et répulsion.

## 49.2 Une liaison faible spécifique : la liaison hydrogène (25'06")

### Projection

Évolution de la température de fusion au sein des colonnes des halogènes, des chalcogènes et des pnictogènes (**Source** : Fosset).

Pourquoi les températures de fusion de HF, H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> ne suivent-elles pas l'évolution prédite par l'interaction de London ?

Définition : **Liaison hydrogène** : interaction attractive entre un composé A-H et un atome B où A et B sont très électronégatifs (en pratique F, O et N).

L'énergie associée à une liaison hydrogène est de l'ordre de 10 à 40 kJ/mol. C'est généralement supérieur à l'énergie des interactions de van der Waals.

La liaison hydrogène est linéaire (l'angle  $\widehat{AHB}$  est proche de 180 °) et donc directive/directionnelle. Elle est également spécifique.

## Conclusion

### Projection

#### Bilan

On observe un lien entre interaction et cohésion. On réutilisera les notions vues sur les liaisons faibles dans le prochain cours, consacré à la solvatation.

*Fin* : 30'35"

## Questions

### Questions

### Réponses

*Choix pédagogiques.*

Pourquoi avoir placé cette leçon en L1 ?

Ce sont des interactions que l'on voit tout au long de la licence (pour expliquer la solubilité, les températures de fusion et d'ébullition, ...). Elles sont de plus accessibles en L1.

Savent-ils comment interagissent deux dipôles ?

Ils savent comment interagissent deux espèces chargées. Les dipôles sont vus plus tard en L2-L3. On se limite donc à une approche qualitative.

Donner un exemple d'analogie pour voir comment interagissent deux dipôles.

Les aimants.

*Interactions de van der Waals.*

Comment créer un dipôle avec une molécule ?

La non-homogénéité du nuage électronique implique une polarisation de la liaison car le barycentre des charges négatives se déplace.

Pourquoi choisir comme premier exemple l'eau alors qu'elle peut engager des liaisons hydrogène ?	On aurait pu plutôt présenter l'acétone.
<hr/>	
<i>Liaisons hydrogène.</i>	
Comparer d'énergie d'interactions de van der Waals et celle de liaison hydrogène pour l'eau.	Elles sont du même ordre de grandeur.
De quoi dépendent l'énergie ou la longueur d'une liaison hydrogène ?	De l'état de la matière, de la température.
Quelle est la relation entre cette énergie et cette distance ?	
Y a-t-il une mémoire de l'eau ?	Pas vraiment elle serait trop faible (bien que cette hypothèse soit utilisée pour défendre l'homéopathie ou dans la Reine des neiges 2).
Pourquoi la liaison hydrogène est-elle spécifique ?	Car il y a des conditions sur les molécules qui entrent en jeu (A et B très électronégatifs).
<hr/>	

## Debrief

La leçon était très bien.

On pourrait ajouter comme exemple la solubilité de l'éthanol dans l'eau. On pourrait aussi expliquer pourquoi la masse volumique de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide. De manière générale, il faut utiliser des exemples concrets.

Pour aller plus vite sur les interactions de vdW, on pourrait donner une formule plus générique et passer plus vite sur les différents types.

# Leçon 50

## Réactions radicalaires

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Réaction radicalaire – Formation de radicaux  
Présentée par Solène LEGRAND (Arthur LASBLEIZ), corrigée par Floris CHEVALLIER  
Le 04/06/2020

### Ressources utilisées

- RABASSO tome II
- NICOLAOU tome I
- CLAYDEN
- BRÜCKNER
- DROUIN

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Chimie orbitale (HO, BV) [L2]
- Réaction en chaîne (aspect cinétique, étapes d'initiation, propagation et terminaison) [L1]
- Synthèse totale (aménagement fonctionnel, structural...)

Leçon qui se place à plusieurs endroits, ici fin L2/début L3 : avoir du recul sur les notions orbitales et de réactivité. Il faut donc que les élèves soient à l'aise avec, pour ne pas avoir à les redéfinir. Ils connaissent déjà les radicaux avec les réactions en chaîne en L1 : permet de ne pas avoir à redéfinir les termes en lien avec cette cinétique.

Ils n'ont jamais étudié les radicaux, leur formation et leur réactivité. Après un cours sur les réactions en chaîne, mais on fait le choix de ne pas parler de réaction de polymérisation en chaîne, qui ferait l'objet d'un cours spécifique.

Vocabulaire de la synthèse totale : classer les réactions, pour se constituer un bagage en chimie organique et synthèse totale.

**Difficultés** Mécanisme avec flèche harpon, s'habituer au formalisme. Prévoir la réactivité des radicaux est assez difficile. Savoir repérer un initiateur dans une synthèse.

## Introduction

Étudier leur réactivité.

Définition : un radical est une espèce possédant un électron non apparié. Cet électron est représenté par un point.

### Objectifs

Comprendre l'intérêt de l'utilisation des radicaux en synthèse et savoir écrire un mécanisme de réaction radicalaire en chaîne.

## 50.1 Description des radicaux

### 50.1.1 Réactivité

Approche radicalaire.

#### Projection

Diagramme d'énergie du radical méthyl, source CLAYDEN.

Une orbitale est *semi-occupée*, appelée SO. Elle est responsable de la réactivité des radicaux ; puisqu'elle peut interagir avec une HO ou une BV, le radical peut avoir une réactivité nucléophile ou électrophile.

On peut s'intéresser aussi à la stabilité des radicaux :

#### Projection

RABASSO, tome 2 p. 329, Énergie de dissociation menant aux différents radicaux.

De nombreuses choses peuvent jouer sur la stabilité d'un radical... À retenir : les radicaux tertiaires sont plus stables que les secondaires plus stables encore que les radicaux primaires.

Comment le radical peut alors réagir ? Un radical peut réagir avec un autre, par exemple pour mener à une molécule, dont les spins sont appariés (MCMURRY) ; un radical peut réagir avec une molécule pour donner une nouvelle molécule et un nouveau radical ; enfin, un radical peut mener à un nouveau radical de lui-même ainsi qu'à une molécule. Les deux dernières possibilités amènent à des réactions en chaînes.

### 50.1.2 Formation des radicaux

Vous le savez, si on met HCl dans l'eau, on a dissociation en  $H^+$  et  $Cl^-$  dissouts dans l'eau. Il s'agit d'une hétérolyse, un atome emporte les deux électrons de la liaison. Possible uniquement puisque les espèces sont solvatées.

En phase gaz, ce n'est pas possible, mais à 200 °C, HCl se dissocie en  $H^\bullet$  et  $Cl^\bullet$  : il s'agit d'une homolyse, chaque atome emporte un électron de la liaison.

Formation des radicaux à partir de molécules : homolyse d'une liaison sigma, nécessite un chauffage ou un apport d'énergie par des photons. Autre possibilité : transfert d'électrons, par exemple utilisation de métaux dissous.

#### Projection

RABASSO tome 2 p.350

, utilisation du sodium dissous dans l'ammoniac pour passer de carbonyle à ion cétyle à alcoolate puis alcool.

Mais comme on l'a vu auparavant, un radical peut être formé à partir d'un autre radical, c'est une forme de propagation... comme on a pu le voir dans les réactions en chaînes. Enfin, il est aussi possible de former des radicaux à partir de complexes de titane.

## 50.2 Utilisation en synthèse

### 50.2.1 Aménagement fonctionnel

Réaction de déshalogénéation : réduction des dérivés halogénés,

Projection

DROUIN, p. 374

Remplacer un halogène par un hydrogène.

Écriture du mécanisme. Initiateur : l'AIBN (azobisisobutyronitrile).

**Initiation** rupture homolytique de l'AIBN, formation du diazote et de deux radicaux ; réaction entre le radical nitré et  $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$ .

**Propagation** réaction entre  $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$  et la liaison C-Cl ; puis réaction entre le radical organique formé et  $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$ .

**Terminaison** réaction entre deux  $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$  ou entre les autres radicaux...

### 50.2.2 Aménagement structural

Réaction de MCMURRY, formation d'un alcène à partir de carbonyles. Découverte en 1974 (par MCMURRY et FLEMING), possible aussi de s'arrêter à la formation de diol comme c'est le cas dans la synthèse du Taxol décrite par NICOLAOU.

Projection

Bilan de la réaction ; CLAYDEN, p. 1031

Projection

Première étape : étape clef avec radicaux, CLAYDEN, p. 1031

Étape clef car le titane permet de coordonner les oxygènes (?).

Ici, il n'y a pas de mécanisme en chaîne.

Projection

Synthèse du Taxol, NICOLAOU, p. 665.

## Conclusion

### Projection

À retenir :

- Réactivité particulière due à la SO ;
- formation à partir de molécules par rupture homolytique ou par transfert d'électrons dans le cas des métaux dissous ;
- utilisation courante en chimie organique, aménagements fonctionnel et structural.

Concernant l'analyse des radicaux : par RPE, équivalente à la RMN mais pour le spin électronique.

## Questions

### Questions

### Réponses

Est-ce que toutes les espèces qui ont une HO à moitié remplie sont des radicaux ?

Non, en tout cas pas pour IUPAC.

Vous pensez que ce cours se place avant quels cours ?

Chimie radicalaire est un peu « annexe », s'ancre pas forcément naturellement dans une séquence pédagogique...

C'est quoi la notion la plus importante pour les élèves dans cette leçon ?

Espèces très réactives, intermédiaires réactionnels.

Anti-oxydant dans l'introduction... c'est quoi ces radicaux dans le milieu bio, ça vient d'où et ça fait quoi ?

Moduler la réactivité des radicaux... comment ça fonctionne, quels groupements pour quels réactivités ?

Déshalogénéation ; remplacer un halogène par un hydrogène... réactions qui font l'inverse ?

Avec NBS (n-bromosuccinimide)... substitue l'hydrogène par le brome ; sinon, réaction haloforées...

AIBN et radical issu, que dire de ce radical ?

Espèce stabilisée par groupement électroattracteur et groupement électrodonneur (composé captodatif)

Comment prouver que l'hydrogène vient bien du dérivé stannilé ?

Marquage isotopique par deutérium : on ne verrait plus le signal correspondant en RMN du proton.

Il n'y a pas plus simple que la RMN du proton pour voir l'apparition du deutérium ?

RMN du carbone, couplage (? ; oui).

Quel est le signal du  $\text{CDCl}_3$  en RMN du carbone ?

Couplage entre le carbone et le deutérium

À quoi devrait ressembler le spectre de l'hydrure de tributylétain en RMN du proton ?	
L'isotope majoritaire de l'étain n'est pas actif, mais deux isotopes minoritaires le sont.	Un doublet, pour le H seul ?
Mais ils ne sont pas majoritaire, donc le massif ressemble à quoi ?	Un pic fort (isotope majoritaire) et deux satellites de chaque côté.
Sur le couplage, réaction pour avoir diol 1,2, quels autres réactions le permettent, quelque-soit le produit de départ ?	Alcène : OsO <sub>4</sub>
Comment fonctionne la RPE ?	Équivalent de la RMN mais sur le spin électronique ; effet ZEEMAN ; les radicaux vont coupler avec les atomes qui ont un spin demi-entier ( ? )
Que dire sur la polymérisation radicalaire, en une minute ?	Une des synthèses couramment étutilisée, comme pour le polystyrène : difficile à contrôler, polymères amorphes, longueur des chaînes...
Polymérisation radicalaire vivante, ça vous dit quelques choses ?	La polymérisation serait contrôlée par l'ajout de réactifs... ( ? )
Dans quel cadre ça peut fonctionner alors ? Quelles conditions remplir ?	Il faut que le radical soit suffisamment stable...
Et par rapport au mécanisme présenté ?	Pas de terminaison, qu'ils ne couplent pas ensemble.
Aussi, il faut qu'il n'y ait pas de transferts de chaîne, vous pouvez en parler ?	Radical reste sur la chaîne, toujours en bout de chaîne ; mais s'il est transféré sur un solvant ou sur un monomère...
Comment prouver qu'une réaction est radicalaire ?	Inhibiteur de réactions radicalaires ? Voir galvinoxyle ( ? ) : espèces qui bloquent la réaction si elle est radicalaire.
Réactions présentées sont-elles faisables en TP ?	Tributylétain, toxicité ; purification difficile (il est soluble...)?
Comment s'affranchir de ces soucis ? Et pourquoi on l'utilise lui alors ?	Faiblesse de la liaison Sn-H, mais pour remplacer l'étain il y éventuellement des triméthylsilyl-trisilane... peut être couplé à de l'étain en catalytique...
Méthode pour déterminer la cinétique des réactions radicalaires ?	
Horloge radicalaire ?	Méthode indirecte spécifique des radicaux : compétitions entre deux réactions, une monomoléculaire dont on connaît la cinétique, et une bimoléculaire avec constante à déterminer.

## Debrief

- Stabilité : énergie de dissociation... il faut citer le benzyle (le plus stable). Et il faut vraiment insister sur de quoi on parle, de la stabilité de quoi... peut-être parler de la formation avant de parler de la réactivité? (d'ailleurs, remarque, pourquoi s'intéresser à la stabilité? lien avec la cinétique?)
- Partie MCMURRY est un peu rapide, d'autant qu'il restait un peu de temps...
- Présentation très agréable.
- Aménagement structural, vérifier le vocabulaire, plutôt dire construction du squelette carbonné...
- Formation des radicaux : évoquer l'électrochimie
- Dans toute la partie 1, une équation bilan et un seul exemple, ça manque... il faut écrire des exemples de radicaux au tableau (même s'ils sont présentés...).
- Sur le mécanisme ; manque des doublets non-liants!

# Leçon 51

## De la molécule au matériau

Leçon de chimie

LC3 – Phases condensées

De la molécule au matériau – Matériaux à haute surface spécifique

Présentée par Fénril MONTORIER, corrigée par Bruno SÉCORDEL

Le 04/06/2020

### Ressources utilisées

- SCACCHI
- HPrépa, matériaux inorga

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

- Polymères (formation)
- Cristallographie
- Diffraction de rayons X
- Forces intermoléculaires
- RMN

Niveau L3 car leçon qui intervient tard dans le cursus de l'élève, qui a besoin de nombreuses notions (polymères, solides et cristallographie). Aussi, étude essentielle avec la DRX... Pour amener les élèves à comprendre la cohésion des solides : forces intermoléculaires ; notions de spectro pour arriver au

Choix de ne pas parler de polymère plus que ça, car ils feraient l'objet d'un cours à part entière. Se concentre sur des matériaux plus inorganique : silices etc. permettant d'inclure l'élément imposé.

### Introduction

Différents matériaux pour pour différents besoins.

Un matériau : un solide qui répond à un besoin.

Projection

Les matériaux dans l'histoire : âges en fonction des matériaux.

Donc tout au long de l'humanité, matériaux de plus en plus travaillé, élaborés... qui vont avec des besoins de plus en plus précis, de plus en plus techniques (exemple : contenir de l'eau, légèreté...).

#### Projection

Depuis les années cinquantes, augmentation de la production de polymères dans le monde.

#### Objectifs

Comprendre comment on obtient un matériau et son utilisation.

Pour l'instant, on a étudié des molécules : mais comment passe-t-on de la molécule au matériau ?

## 51.1 Cohésion de l'état solide

Dans les cours précédents, vous avez déjà vu avec les solides métalliques qu'on avait une liaison spécifique : la liaison métallique entre les atomes.

#### Projection

Iode, eau, silice...

#### Projection

Formation de polymère : bilan de formation du PET, pour les bouteilles.

**| Remarque** – Est-ce que c'est vraiment les liaisons covalentes qui font le matériau polymère ?

Interactions faibles : de VAN DER WAALS, décomposées en K, D et L. Pour le diiode, c'est les interactions de LONDON qui font amener à la cohésion du cristal de diiode.

Interaction par liaison hydrogène : c'est de cas dans l'eau, où les liaisons assurent la cohésion de la glace.

Enfin, liaison ionique, dans le cas de la silice.  $\text{SiO}_2$ , structure tridimensionnelle malgré cette structure simple.

Donc, grâce aux interactions intermoléculaires, on peut former un matériau... comment l'analyser et le caractériser à présent ?

## 51.2 Analyse des matériaux

On se concentre sur les derniers matériaux présentés : la silice par exemple.

#### Projection

Zéolithe, la faujasite.

On peut faire de la diffraction rayons X, permettant de remonter à l'agencement des molécules dans l'espace et la structure du cristal.

Rayons X envoyés sur échantillon cristallin.

Projection

Diffraction de rayons X sur des plans.

Projection

Diffractogramme de la faujasite (simulé, voir leçon de Lucile BRIDOU).

| **Remarque** – C'est une poudre qu'on met là, ou un monocristal ?

Étude de la surface de ces espèce ? Méthodes de microscopie : microscopie électronique à balayage.

Projection

Surface de cristaux de Weddelite.

Intéressant car c'est sur la surface des matériaux qu'on a de la réactivité en chimie, en général.

Retour sur l'exemple de la faujasite : zéolithe de formule générale  $\text{Si}_{1-b}\text{Al}_b\text{O}_2^{b-}$ . Contrôler la composition car elle influence les propriétés. On peut déterminer ce ration en faisant de la RMN du solide. En fonction de déplacement chimique du silicium, on peut savoir s'il est coordiné à 0, 1 ou 2 aluminium...

Projection

RMN du solide d'une zéolithe.

Plusieurs méthodes pour caractériser un matériau, dont DRX, microscopie et RMN du solide (structure, surface, composition...).

## 51.3 Les matériaux

### 51.3.1 Mise en forme

Les propriétés des matériaux sont grandement déterminées par la forme des matériaux : on va surtout s'intéresser aux poudres ici, on peut avoir différentes formes.

Projection

Les différentes formes des matériaux : pastille, anneau, bille, comprimé, grain, extrudé...

Comment obtenir industriellement une poudre ?

On utilise la méthode par précipitation. On prend le sel d'un minéraux, dissous dans un liquide. Ajout de soude pour faire précipiter le sel. Filtrer, laver et sécher : obtention du matériau « solide », qu'on chauffe puis qu'on broie pour obtenir le matériau, la poudre.

Depuis le début du cours, on parle de surface et de la maximiser... mais pourquoi ? En tant que chimiste, ce qui va nous intéresser quand on utilise les matériaux comme la silice ou les zéolithes, c'est la surface des matériaux. On définit une grandeur qui permet de rendre compte de la surface accessible : la surface spécifique est la surface d'un matériau par gramme du matériau considéré.

Pour la silice, surface spécifique de  $300 \text{ m}^2/$  à  $800 \text{ m}^2/$ , alors que pour le charbon actif, on a une surface spécifique de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2/$ .

### 51.3.2 Applications

Matériaux poreux...

Le charbon actif, souvent utilisé en catalyse hétérogène, Pd sur charbon actif pour les hydrogénation, pourquoi? Pd a une surface spécifique faible dans sa forme non supportée... pour augmenter la vitesse de réaction, on augmente la surface spécifique du catalyseur en déposant le palladium sur le charbon actif.

Projection

Imprégnation du support.

## Conclusion

Dans ce cours, on a vu ce qui nous permet d'expliquer la cohésion des matériaux à l'état solide. On connaît quelques méthodes également pour caractériser les matériaux... les propriétés structurales étant liées aux propriétés souhaitées du matériau.

## Questions

Questions	Réponses
Comment mesurer la surface spécifique des matériaux?	Isothermes d'adsorption, de $N_2$ , remonter au nombre de sites et donc à la surface...
Nom de modèles	LANGMUIR ou BET.
Qu'est-ce que c'est un site actif à votre sens?	
Site actif ou site réactif?	C'est vraiment les liaisons covalentes qui font le matériau dans le polymère?
Comment faire la différence entre l'état solide et le matériau?	
Légère erreur dans ce que vous dites : un solide c'est un état de la matière. Le matériau, c'est un objet chimique possédant un certains nombres de propriétés, qu'on peut moduler.	
Retour sur la slide avec les différents matériaux. Silice, c'est ionique? Mettre le sel alors... et mettre la silice plutôt comme une nuance justement.	
Quelle est la première matière plastique? Historiquement?	Le celluloïde : fulmicoton... trop dangereux, mais en mettant du camphre, arrivé à quelque chose de stable; plastique blanc et dur... Bonne exemple de chimie verte.

## Debrief

- Tu as pas réussi à te mettre d'accord sur un fil conducteur (silice, zéolithe...)
- Caractérisations : pas bien organisées. Elles doivent être au service du matériau, ça manque aussi d'un fil conducteur.
- Entre histoire et polymère : manque un peu d'un intermédiaire. Préciser quand c'est devenu synthétique.
- PET : bon moment pour parler de matériau *fonctionnel*.
- Différence entre propriétés micro (diode considéré pour sa réactivité); mais s'il était mis en forme, si sa mise en forme apportait un intérêt fonctionnel, ok, matériau.
- Quand tu parles d'un matériau cristallin, ça manque peut-être de matériau amorphe (en parler, la silice peut l'être).
- Deux exemples : une polymérisation organique et une polymérisation inorganique. À partir du PET, introduire la notion de matériau en montrant les propriétés différentes sur les bouteilles... Répondre à un cahier des charges : devient un matériau fonctionnel. Exemple du polystyrène par voie radicalaire, anionique (désordonné; plus grande maîtrise des propriétés matériaux.) Avec ZIGLER-NATA, syndiotacticité, propriétés optiques... (transparent...).
- Puis caractérisation...
- Puis conclusion, malgré tout, les propriétés sont jamais les mêmes d'un produit à un autre : enjeu de la reproductibilité.
- 1. Synthèse de macromolécules – de la macromol. au matériau ;
- 2. Matériaux fonctionnels – diversification de la structure
- 3. Caractérisations
- Matériau : on s'intéresse vraiment aux propriétés d'un ensemble, et pas aux propriétés du truc microscopique...
- De la molécule au matériau : synthèse de matériau à partir de composés microscopiques.

# Leçon 52

## Chimie verte

Leçon de chimie

LC11 – Du laboratoire aux procédés  
Chimie verte – Économie d'atomes  
Présentée par Bénédicte GREBILLE (LucileBRIDOU), corrigée par M. VÉROT  
Le 10/06/2020

### Ressources utilisées

- TI K1200
- Methods and reagents for green chemistry, TUNDO
- Chimie verte, concept et application, AUGÉ
- Culturescience.com, wikipédia

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Chimie organique : réactions de FRIEDEL-CRAFTS, DIELS-ALDER, WITTIG, substitutions, éliminations, réarrangement, oxydoréduction [L1 à L3]
- Catalyse : procédé catalytique, hydrogénation catalytique [L2]
- Chimie industrielle : introduction, enjeux [L3]

Leçon placée en L3 dans une séquence sur la chimie industrielle ; en particulier, se place après un premier cours sur la chimie industrielle : introduction de ses enjeux notamment. Aussi, un certain recul à avoir sur les réactions en chimie organique (sous-produits) et sur la catalyse. Cette leçon permet de faire prendre conscience aux étudiant-es de l'importance de l'impact sur l'environnement des procédés et de leur indiquer quels solutions existent.

Choix pédagogique : ici, surtout une introduction à la chimie verte, ici, on aborde pas la solution pour remplacer les solvants organiques usuels, qui serait par exemple abordées dans un second cours ou en TP.

**Difficultés** Les difficultés sont :

- Comprendre qu'il est difficile d'avoir des outils permettant de dire si un procédé est vert ou non, il faut toujours avoir du recul, savoir assimiler que ce sont toujours des compromis entre les différents principes.

— Comprendre la différence d'importance de la chimie verte entre le laboratoire et l'industrie.  
En TP, on pourra envisager une WITTIG dans l'eau (cinnamaldéhyde + chlorure de benzyltriphenylphosphine) et BAEYER-VILLIGER sans solvant...

## Introduction

### Objectifs

Comprendre les enjeux liés à la chimie verte et connaître les 12 principes.  
Savoir utiliser des outils pour savoir si un procédé est compatible avec le concept de chimie verte.

Industrie chimique développée particulièrement en XX<sup>me</sup> siècle; l'image de la chimie qui y est associée est de mauvaise réputation...

### Projection

Accidents et incendits de Seveso, en Italie, en 1976; Bhopal en Inde en 1984; AZF à Toulouse en 2001.

Avec le développement de la chimie industrielle, il est aussi important de développer une chimie durable, une chimie respectueuse de l'environnement.

## 52.1 Première approche de la chimie verte

### 52.1.1 Les douzes principes de la chimie verte

#### Projection

Développement durable, wikipédia.

Prise de conscience en 1980... Dans les années 90, idées qui émerge : celle de la chimie verte (ou chimie durable).

Le but de la chimie verte est de concevoir des produits et des procédés chimiques qui permettent de réduire ou d'éliminer l'utilisation ou la synthèse de substances dangereuses (homme ou environnement).

S'applique alors pour les procédés en cours de mise en place ou en place!

ANASTAS et WERNER, en 1998 : principes de la chimie verte.

#### Projection

Les 12 produits de la chimie verte

1. Prévenir la pollution. Acylation de l'anisole, voir TI K1200.
2. Économie d'atomes et d'étapes. On y revient plus tard.
3. Concevoir des synthèses moins dangereuses. Synthèse des alkylaminomercaptobenzothiazoles, procédés classique et catalytique, Monsanto, TI K1200.
4. Concevoir des produits chimiques plus sécuritaires.
5. Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires de synthèses. Voir les cours de ANDRIOLETTI?

6. Réduire la dépense énergétique et favoriser l'emploi d'énergies renouvelables.
7. Mettre à profit les matières premières renouvelables.
8. Réduire le nombre de dérivés pouvant engendrer des déchets. Groupements protecteurs...
9. Privilégier les procédés catalytiques aux procédés stœchiométriques.
10. Concevoir des produits non persistants. Pesticide...
11. Mettre au point des méthodes d'analyse en temps réel de lutte contre la pollution.
12. Minimiser le risque d'accidents en pratiquant une chimie à sécurité maximale.

Est-ce qu'on peut essayer de quantifier cette chimie « verte » et voir si les procédés sont compatibles avec les principes de la chimie verte ?

### 52.1.2 Quelques outils...

#### Économie d'atomes

Retour sur l'économie d'atomes, qui constitue l'un des principes de la chimie verte. Maximiser le nombre d'atomes de réactifs qui sera présent dans les produits.

Cette grandeur se calcule, le pourcentage d'utilisation/d'économie d'atomes :

$$\%_A = \frac{\nu^P M(P)}{\sum_i \nu^i M(i)} \times 100 \quad (52.1)$$

avec la conservation de la matière, revient à :

$$\%_A = \frac{\nu^P M(P)}{\sum_i \nu^i M(i)} \times 100 \quad (52.2)$$

Le but est donc d'avoir une économie d'atomes la plus proche de 100% ; on connaît de telles réactions ; additions plutôt que substitutions et/ou éliminations, réarrangements... Oxydation d'un alcool : culturescience. Code couleur... Première oxydation avec l'oxyde de chrome : [faire l'application numérique] on trouve 42%.

Seconde synthèse, avec du dioxygène et un catalyseur à base de cuivre ! [faire l'application numérique] on trouve 87%.

On peut se poser la question : on trouve une économie d'atome plus grande mais toujours pas de 100%, pourtant, il ne s'agit que d'eau qui est produite !

#### Facteur E

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse des produits}} \quad (52.3)$$

où les déchets sont tout ce qui n'est pas recyclé ! On peut alors calculer

$$Q \times E \quad (52.4)$$

Avec Q le quotient environnemental qui prend des valeurs entre 1 et 1000, qui dépend des produits considérés !

On a vu les principes et outils pour l'évaluer, comment appliquer cela en synthèse ?

## 52.2 Étude de la synthèse de l'ibuprofène

Anti-douleur et anti-inflammatoire : 15 000 tonnes par an.

#### Projection

Formule topologique de l'ibuprofène.

Découverte par une société dans les années 60, brevetée alors... le procédé Boots.  
Voyons si elle s'inscrit dans les principes de chimie verte.

#### Projection

Procédé Boots, culturescience.

7 étapes, et toutes les réactions sont stœchiométriques... Si l'on s'intéresse aux étapes :

1. FC où on perd pas mal d'atomes ;
2. A/B puis substitution, on perd encore pas mal d'atomes ;
3. élimination, de même...
4. ... puis substitution et déshydratation, on perd seulement de l'eau ;
5. puis hydrolyse.

#### Projection

Masse molaire des différents composés.

[Faire l'application numérique de l'économie d'atomes] on trouve pour l'économie d'atomes : 40%.  
Sur 15 000 tonnes produites, 40000 milles tonnes produites comme déchets qu'il faut traiter, gérer...  
Dans les années 90, seconde synthèses proposée : le procédé BHC (Boots, Heutsh et ...)

#### Projection

Procédé BHC, culturescience.

3 étapes plutôt que 7! Très peu d'atomes perdus, qui sont par ailleurs uniquement lors de la FC :  
acide éthanoïque que l'on peut recycler... Le seul sous-produit peut-être réutilisé!

#### Projection

Catalyse de la dernière étape sur du palladium, diphasé, séparation bien plus facile, voir TUNDO.

#### Projection

Masse molaire des composés.

[Faire l'application numérique de l'économie d'atomes] on trouve pour l'économie d'atomes : 77,4%  
sachant que le sous-produit formé a un coût très simples...

## Conclusion

#### Projection

Chimie verte et ses principes, Site de René SOUTY.

Comment remplacer les solvants de chimie organique pour éviter d'utiliser des solvants trop polluants.

## Questions

Questions	Réponses
Concernant votre ouverture et les solvants, à quoi vous pensez ?	Remplacer le solvants (de l'eau, liquides ioniques) ou le supprimer. (Penser aux solvants type méthylTHF...)
Quels avantages et inconvénients vous connaissez sur les liquides ioniques ?	
Une idée du type de composés utilisés ?	
Quelle grande famille de composés organiques est capable d'être chargée ?	(Les sels d'ammonium.)
Qu'est-ce qu'on peut utiliser comme grande famille qui est soluble en solvants organiques, qui est chargé ?	Les sels d'ammonium.
Température d'ébullition élevée, en quoi c'est un avantage ou inconvénient pour la chimie verte ?	Chauffer sans vaporiser ? sans pression ?
À partir de quand l'ibuprofène aurait pu être introduit à des étudiant·es, dans un cursus ?	EA sans insister sur les réactions, possible d'en parler dès la L2, mais si l'on veut prendre du recul sur les réactions, à mettre en L3.
Concepts neuf, pour la chimie verte, à l'échelle de l'enseignement de la chimie ; comment vous envisagez de l'aborder en séquence/en cours ?	En parler dès que possible, après une analyse documentaire solide en lycée par exemple.
Dans les programmes de lycée actuels, vous savez si c'est abordé ?	
Introduction : quelques exemples de catastrophes chimiques, vous auriez encore plus récent ?	Cette année, à Rouen...
Comment montrer aux étudiant·es à quel point c'est effectivement compliqué de travailler sur tous les fronts en même temps, sur tous les principes ? Vous voyez une manière synthétique/visuelle deux synthèses ? À des étudiant·es.	Diagramme en toile d'araignée (ou simplement griser les principes non respectés...).
Exemple utilisé : l'ibuprofène ; vous avez d'autres exemples de procédés industriels utilisables pour illustrer la leçon ?	La candidate pense à la synthèse du viagra.

Dans les douzes principes, vous avez parlé d'échelle de persistance... est-ce que vous connaissez un terme de la vie courante pour la conception du cycle de vie d'un objet/matériau, de la synthèse jusqu'au recyclage ?

En quoi respecter simultanément la catalyse et la diminution du nombre de composés toxiques peut sembler paradoxale dans la chimie verte ?

Quelle autre stratégie peut être mise en place, autre que le recyclage ?

Exemple : la WITTIG dans l'eau, et la BV, vous voyez un autre exemple de manipulation que l'on pourrait mettre et quels principes elle pourrait respecter ?

Synthèse de WITTIG dans l'eau : quels avantages et inconvénients, avec des étudiant-es par exemple ?

Et en tant que future enseignante, ça vous semble être un cours simple à enseigner ? Quelles difficultés vous voyez ?

En TP, que voyez-vous qui permettrait de sensibiliser les étudiant-es au cours du cursus ?

Sur les dernières décennies, exemples marquants de réduction de la pollution chimique, grands exemples industriels ?

Retour sur BHC, quelles critiques à faire sur ce procédé, qu'il faudrait formuler devant les élèves ?

Sur la synthèse micro-onde, quels sont les avantages/inconvénients ?

Par rapport à un montage à reflux classique, avantages de l'un ou de l'autre ?

Classement des E pour différents domaines de la chimie ?

Analyse du cycle de vie.

Problème que l'on pourrait voir : souvent des métaux lourds (polluants); si l'on utilise des catalyseurs hétérogènes, séparation plus facile.

Utiliser le moins de catalyseur possible, activité du catalyseur la plus haute possible... ou bien essayer d'aller vers la biocatalyse ou catalyse bioinspirée.

Chalcone ; BIGINELLI...

Discuter des compromis : en effet, se fait dans l'eau, mais on a des sous-produits difficiles à séparer, économie d'atomes faible...

D'un pdv enseignant, c'est un domaine relativement nouveau : peu de recul, en particulier sur son enseignement, même si cela avance en recherche. Quand même intéressant car actuel, et essentiel car reviendra dans les cursus des étudiant-es.

Quantités de solvants utilisée, aussi des solvants auxiliaires; lecture des protocoles, on s'intéresserait à savoir si un solvant pourrait être changé, comment; par elleux-même, utilisation des gants raisonnée...

Pot catalytique pour les voitures; ...

Micro-onde, demande un système matériel plus compliqué;

## Debrief

- Données très parcellaires, donc leçon très compliqué et enseignement de même!
- Sur les grands succès : CFC pour la couche d'ozone ; réduction de la pollution au mercure et au plomb (peintures, canalisation...).
- TI du procédé chlore soude : évolution de la quantité de mercure rejetée en fonction des années.
- Pour les 30 min, correct ; voir ce que les physiiciens ont là dessus, donc voir ce qu'ils font.
- Le AUGÉ, quelques quantificateurs ; il en existe de nombreux autres...
- JCE, pour le diagramme araigné, pour 5 procédures différentes pour arriver au même produit !  
Exemple illustré
- Microondes, tubes *a priori* cellé, problèmes de pression...
- Déjà fait au lycée, l'ibuprofène notamment... Quasiment seulement une étude documentaire.
- Sensibilisation continue, c'est bien d'en avoir parlé ; par exemple, faire calculer EA et E...
- Le tableau sur le facteur E, du AUGÉ, ça vaut le coup de le mettre dans le tableau.
- Cycle de vie : cradle to cradele
- Légo qui commence à faire des turcs recycles, idem dans le AUGÉ, plein d'exemples mais pas de chiffre dessus... mais c'est bien pour illustrer les principes...
- Attention, le catalogue arrive très vite, mais bon, pas vraiment le choix...
- On peut envisager de passer l'ibuprofène sur le plus de principes possibles...
- Rentrer plus dans le concret en disant quels solvants on tente d'utiliser, même si c'est pas ce sur quoi on insiste...
- Beaucoup de progrès ont été faits sur la diminution des pluies acides (voir le BAIRD, même si c'est seulement aux USA) ; parle aussi des CFC ; parle aussi de réduction des composés organiques volatives dans les peintures : expliquent un des trucs permettant de réduire ça.
- Penser à la métallurgie, sulfure de soufre oxydés en dioxydes ou trioxydes de soufre : valorisation des déchets, utilisation dans les usines d'acides sulfuriques plutôt que partir dans l'air et donner des pluies acides.

## Leçon 53

# Les métaux du bloc d en chimie bio-inorganique

Leçon de chimie

LC12 – Chimie dans la matière vivante  
Les métaux du bloc d en chimie bio-inorganique – Transport du dioxygène  
Présentée par Manon LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par B ALBELA  
Le 11/06/2020

### Ressources utilisées

- CRABB, Metals and Life
- VOET, Biochimie
- Protein Data Bank
- BERTINI
- STRYER/BERG

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Les familles d'éléments chimiques (alcalins, alcalino-terreux, bloc d) [L1]
- Interactions faibles et fortes [L1]
- Chimie de coordination (liaison de coordination) [L2]
- Structure des protéines [L3]
- Les enzymes (fonction biologique, site actif) [L3]
- Oxydoréduction (do courants des métaux) [L1/L3]
- Catalyse par les métaux (homogène, hétérogène) [L2/L3]

Séquence pédagogique : chimie dans le vivant et introduction à la biochimie : pré-spécialisation mais nécessite des connaissances dans de nombreux domaines de la chimie. (revenir sur les pré-requis.)

Choix :

- ne parler que de métaux dans les molécules biologiques : l'utilisation du bloc d en chimie médicinale sera vue dans un autre pan du cours ;

- ne présenter qu'un seul exemple en profondeur : l'hémoglobine pour le transport du dioxygène ; avec plus de temps, on aurait pu présenter aussi la myoglobine et le transfert de dioxygène au niveau des muscles.

**Difficultés** Les difficultés sont : partir de la structure des molécules pour déterminer les conséquences macroscopiques (fonctions des métaux, formes R et T de l'hémoglobine) : avoir un recul sur les relations structures/propriétés...

En TD : étude d'autres métalloprotéines (ferrédoxines, alcool déshydrogénase, myoglobine, chlorophylle...).

Pré-requis assez limités mais on utilise surtout la culture des élèves, pour les amener à comprendre la fonction des métaux dans le vivant.

3 min

## Introduction

Dans les cours précédents, vous avez étudié les molécules du vivants, protéines, sucres et acides nucléiques : éléments H, C, N et O, qui représentent 99% des éléments dans le vivant.

Mais il y a de nombreux métaux dans le corps dont on va discuter la fonction aujourd'hui (on ne parle pas des alcalins et alcalino-terreux), en particulier pour les métaux de transition.

Projection

Tableau périodique et présence des différents éléments.

Objectifs

Connaître les fonctions des métaux dans l'organisme.  
Comprendre le rôle du fer dans le transport du dioxygène.

Exemple particulier qui est majeur, que l'on va étudier dès la seconde partie.

## 53.1 La place des métaux du bloc d dans l'organisme

### 53.1.1 Des métaux essentiels pour la vie :

6 min

Homéostasie : contrôle de la concentration des métaux dans l'organisme.

Projection

Diagramme de BERTRAND, CRABB p. 11

État de bonne santé : entre la carence en métaux et l'empoisonnement. L'apport de métaux se fait par l'alimentation ; élimination par stockage par exemple, avec notamment la ferritine.

Projection

Ferritine, wikipédia.

Si on s'éloigne trop de l'état de bonne santé, d'un côté ou de l'autre : décès.

Les métaux qu'on retrouve dans le corps humain correspondent aux métaux qu'on retrouve le plus notamment dans la mer.

## Projection

Concentrations en différents éléments du bloc d de la mer et du plasma humain : BERTINI, p. 2.

### 53.1.2 Fonction des métaux du bloc d dans l'organisme.

Sous quelle forme se trouvent les métaux dans l'organisme? sous forme complexée, avec un do différent de 0, qui dépend du métal, généralement complexé par des protéines. On appelle les protéines complexant des métaux des métalloprotéines.

C'est la forme des complexes qui permet d'expliquer les fonctions des métaux dans l'organisme.

**Transport** : repose sur la réversibilité de la liaison de coordination; exemple avec l'hémoglobine.

**Transfert d'électrons** métaux ont plusieurs d.o. accessibles; exemple : la ferrédoxine.

**Propriétés catalytiques** les catalyseurs sont généralement à base de métaux, qui changent facilement de degré d'oxydation; c'est le cas des métallo-enzymes, exemple : alcool déshydrogénase (alcool en éthanal)

**Structure** grâce à leur ligands : maintenir les chaînes d'une protéines dans une certaine conformation; exemple : doigt de zinc.

## Projection

Hémoglobine ; Ferrédoxine.

## Projection

Alcool déshydrogénase ; Doigt de zinc.

**Remarque** – Insister plus sur les sites actifs, la forme qu'ils prennent et la place du métal à l'intérieur; éventuellement en garder pour les questions, en slides de backup.

## Projection

Distribution du fer dans l'organisme humain; hémoglobine contient le plus (BERTINI, p. 7).

15 min

## 53.2 Une métalloenzyme : l'hémoglobine

### 53.2.1 Structure de l'hémoglobine

## Projection

Hémoglobine, structure tertiaire (wikipédia) et hème (STRYER, p. 184).

Elle est constituée de 4 sous-unités : on parle d'un tétramère. Elle possède deux sous-unités  $\alpha$  et deux  $\beta$

**Remarque** – Je viens enfin de retrouver la question que je voulais te poser ici : ces deux sous-unités différent comment ?

On peut distinguer une structure qui ne fait pas partie de la séquence de la protéine : l'hème. Il s'agit d'un noyau protoporphyrine 9, qui possède en son centre un ion Fe. L'hémoglobine possède donc 4 hèmes, qui constituent 4 complexes.

Projection

PDB : visualiser les liaisons entre hème et protéine.

18.5 min

On voit donc bien l'hème, et le fer qui est relié via des liaisons de coordination : à l'hème (4 azotes) et au niveau d'une histidine. Le fer est donc pentacoordiné. Le dernier site de coordination disponible sert à accueillir le dioxygène pour le transport de l'oxygène.

### 53.2.2 Rôle du fer dans le transport du dioxygène

19.5 min

Projection

Hémoglobine oxygénée

Le fer s'est déplacé dans le noyau hème. Le fer est maintenant dans le plan de la porphyrine.

Projection

STRYER p. 185, déplacement du fer entre la forme désoxy et oxy de l'hème.

Le déplacement est de l'ordre de  $0.6 \text{ \AA}$  entre les deux formes. Ce qui permet de transporter le dioxygène, c'est que ce déplacement modifie la conformation de la protéine, qui entraîne alors le changement de conformation des autres sous-unités, qui coordinent alors plus facilement le dioxygène !

On parle d'une coopération pour l'oxygénation des noyaux hémiques ; on appelle cela l'interaction allostérique. Ce que l'on peut noter également, c'est que la forme oxygénée est plus relâchée (notée R) que la forme désoxygénée, plus « tendue » (notée T). (T pour tense, R pour relaxed.)

La forme R a une affinité pour le dioxygène car le complexe hémique est moins contraint.

Projection

Courbes de saturation de l'hémoglobine de la forme R et T, VOET, p. 337.

À haute pression partielle en oxygène, forme relâchée donc oxygénée (vaisseaux proches des poumons) alors qu'à basse pression, zone de consommation du dioxygène, forme T qui est donc désoxygénée (dans les muscles).

La forme en sigmoïde montre l'efficacité de l'hémoglobine pour le transport de dioxygène : il y a une gamme de pression peu étalée où la saturation est proche de 0.5 : soit on relâche, soit on garde.

## Conclusion

### Projection

Homéostasie des métaux : alimentation ou stockage.

Fonctions des métaux : transport (hémoglobine comme vu); transfert d'électrons; catalyse; structure.

Toutes ces fonctions peuvent être expliquées par l'étude des complexes que forment les métaux dans l'organisme.

Retour sur les formes de l'Hb (donc de l'hème, donc du complexe métallique) pour le transport du dioxygène.

Dans un prochain cours : étude de la myoglobine (stockage du dioxygène dans les muscles). 29 min

## Questions

### Questions

### Réponses

Pourquoi choisir de parler de l'hémoglobine dans cette leçon ?

(autre élément imposé...) on aurait pu parler d'autres métalloprotéines pour parler du transport de dioxygène, dans d'autres organismes ; mais plus simple d'expliquer aux étudiants quelque chose avec lequel ils sont familiers.

En ouverture, parler de myoglobine, meilleure perspective selon vous ?

Métaux se trouvent complexés dans le corps ; complexé à des protéines : préciser quels sont les types de ligands qu'on observe dans le vivant ?

Porphyries souvent pour le fer ; la nature utilise aussi certains acides aminés des protéines (histidine)...

L'alcool déshydratase ; décrire quel est le site actif de cette métalloenzyme ?

Fer mais (semble) totalement complexé par des chaînes latérales d'acides aminées (?)

Est-ce que dans le corps, on utilise uniquement les métaux pour faire des transferts électroniques ?

Autres couples oxydo-réducteurs : NAD/NADH<sup>+</sup> que l'on retrouve dans les cycles de la respiration.

Hémoglobine : métalloenzyme ou métalloprotéine ?

Métalloprotéine : pas d'activité catalytique.

Retour sur le déplacement du fer dans le noyau hémique ; est-ce qu'on peut expliquer pourquoi ?

Fer à l'état d'oxydation II, ion « grand » ; noyau entre 2 et 3 dans le cas oxy, charge relative plus grande donc noyau plus petit : il peut remonter dans le plan de la porphyrine.

Forme R aurait plus d'affinité pour le dioxygène, pourquoi ?

Chaînes d'acides aminés autour sont moins contraintes.

Pourquoi on a cette forme désoxy dans le corps, pourquoi on a choisi le fer ?

Bonne affinité entre dioxygène et fer (?); ((Fer II est haut spin, une fois fixé, diamagnétique?))

Dans d'autres systèmes, cuivre, pour la même fonction. Pourquoi fer ou cuivre suivant les organismes ?	Fruit de l'évolution (?)
Évoqué en TD d'autres métalloprotéines ; déjà réfléchi à lesquelles traiter ?	Protéines citées dans l'exposé (alcool déshydrogénase, ferrédoxine... chlorophylle, même si c'est compliquée à comprendre)...
Cette leçon serait dans quel type de cours, quel module ?	Chimie-biologie, comme une introduction à la biologie, orientée pour des chimistes.
Porphyrines se retrouvent très souvent dans le corps ; pourquoi la nature a choisi ce type de molécules ?	Ligand tétradentate donc très bon ligand ; cycle aromatique...
Comment on caractérise ces hèmes ? Propriétés spécifiques ?	Spectroscopie UV-Vis ?
Bande très importante, comment elle s'appelle ?	Transition $\pi\pi^*$ , T450 (longueur d'onde associée, bande de ?)
Ferrédoxine ; à quoi ça sert dans le corps, où est-ce qu'on la trouve ?	Souvent utilisée avec une réductase, utilisée pour réduire des molécules organiques.
Site actif de la ferrédoxine ?	C'est une métalloprotéine à base de fer... cluster [Fe-S].
Où est-ce qu'on trouve dans les êtres vivants cette métalloprotéine ?	
Pourquoi la nature a choisi du soufre autour du fer ? et pas l'oxygène ou l'azote ?	Caractère entre X et L dans le formalisme de GREEN (?) ;
Imaginons vouloir avoir un transfert électronique rapide, quelles sont les conditions à réunir pour cela ?	Assez proche..
Différence entre fer II/soufre et fer III/soufre est faible. Ce n'est pas le cas pour les autres atomes (O et N).	
Si en M2, on voulait faire un cours plus évolué, du rôle des métaux dans le vivant ?	Étude de systèmes plus complexes, présenter les transferts électroniques et cycles catalytiques en jeu (canaux de $H^+$ ?) ; pour l'hémoglobine on pourrait compléter avec le modèle de ? qui permet de retracer les saturations en fonction du dioxygène. S'attarder sur les mécanismes en tant que tel (éventuellement sur les complexes ?).

## Debrief

- Dommage de ne pas mettre les sites actifs pour chacune des métalloprotéines ; le mettre en schémas chaque fois, mais pour bien montrer qu'on a les métaux là dedans ! (Ou alors les mettre en backup slide.)
- Ferrédoxine, tu as parlé de cycle catalytique un moment, mais il n'y a que des transferts d'élec-

trons, par de cycle catalytique. Pour celle-ci, c'est important de se rappeler que c'est la distance entre soufres et les différents fer qui change peu.

- Un transparent avec les mots clés pour l'introduction péda/dida ?
- Tu dis directement que les métaux se trouvent coordonnés dans le corps : présenter quelques acides aminés qui vont alors entrer en jeu dans la complexation (éventuellement présenter aussi la porphyrine...)!
- Hb sans parler de la myoglobine, essayer de présenter les deux. On peut alors vraiment insister sur le stockage et le transport. (Une unité puis quatre unités). Pour insister plus facilement sur l'effet coopératif.
- Parler du cuivre pour transporter le dioxygène en ouverture, plutôt que la myoglobine.
- Remarque : le fer est plutôt III car superoxo pour le dioxygène
- Raman très utile car l'eau n'absorbe pas.

## Leçon 54

# Activité catalytique des complexes de métaux de transition

Leçon de chimie

LC5 – Aspects cinétiques de la réactivité en chimie  
Activité catalytique de complexes de métaux de transition – Coordination et modification de réactivité par rétrodonation

Présentée par Estelle MEYER, corrigée par Vincent WIECZNY  
Le 12/06/2020

## Ressources utilisées

- PC/PC\* FOSSET
- ASTRUC disponible sur scholarvox

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

## Introduction

### 54.1 Les complexes de métaux de transition comme catalyseur

#### 54.1.1 Propriétés des complexes

#### 54.1.2 Interaction métal–ligand

### 54.2 Construction d'un cycle catalytique

## Conclusion

## Debrief/Tutorat avec V.W.

### En vrac

Le titre est explicitement au programme de PC ; mais on peut chercher davantage à détailler d'aspect catalytique en L3 avec les notions de TON et TOF.

En bibliographie : ASTRUC, STEINBORN, livres de prépa.

Exemples : procédé WACKER, éthylène et dioxygène pour former formaldéhyde. Voir RIBEYRE...

Il faudra présenter un diagramme d'orbitales pour discuter de l'influence de la rétrodonation.

### Proposition de plan niveau L3

Introduction : présenter une réaction (hydrogénation) ne pouvant se faire sans catalyseur ; caractéristiques de la liaison métal–ligand et des métaux expliquant la possibilité de catalyse.

1. Présentation de la catalyse homogène.  
Présenter un cycle catalytique, le TON/F, l'activité...
2. Optimisation d'une réaction catalysée par un complexe  
Influence du métal et des ligands.

### Autre proposition de plan niveau L3

| **Remarque** – En fac, cycles catalytiques peuvent être traités en L3 pour la catalyse homogène.

1. Mesure de l'activité catalytique.  
Présenter TON, TOF, temps de vie ; comparer différents catalyseurs, énoncer les limites de ces grandeurs.
2. Cycles catalytiques  
Exploitation de la versabilité du centre métallique.
  - (a) Exemple de l'introduction  
Décrire les étapes, calculer les do et NEV, présenter le pré-catalyseur.
  - (b) Régénération du catalyseur  
Détermination de l'équation bilan.
3. Activation du substrat par le centre métallique  
Construire le diagramme orbitalaire, présenter l'élément imposé...

Ouverture : chimie bioinorganiques ; autres métaux (moins nobles)...

## Ressources supplémentaires

- Dans le RIBEYRE,
  - hydrogénation de WILKINSON, p. 579-580;
  - hydroformylation, p. 581-582;
  - WACKER, p. 583-584;
  - cas concret d'inversion de réactivité par rétrodonation sur le substrat, p. 594-596
- Dans le FOSSET, idem, inversion de réactivité par rétrodonation p. 552-554.
- Pour l'hydrogénation catalytique homogène, voir cas concrets dans le DROUIN p. 189-190 (irridium et rhodium, riches en électrons); RABASSO I, p. 181; ASTRUC, p. 366.
- Pour WACKER, voir RABASSO II, p. 440-442; ASTRUC, p. 406.
- voir comparaison de TON et TOF p. 90 du cours en ligne : <https://www.masterchimie1.universite-paris-saclay.fr/Cours%20en%20ligne/Chim430-Organometallique-Cours.pdf> de Vincent GANDON.

## Leçon 55

# Le phosphore en chimie organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire

Titre – Élément imposé

Présentée par Arthur LASBLEIZ (Solène LEGRAND), corrigée par Vincent WIECZNY

Le 12/06/2020

### Ressources utilisées

- DROUIN, ICO
- Synarchive
- Élémentarium

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Réaction de WITTIG [L2] (réactifs, mécanisme, sélectivité, vocabulaire)
- Mécanistique [L1/L2] (écriture d'un mécanisme)

Niveau L3 car cours orienté vers l'aspect de synthèse totale. On voit les différents types de réactions dans lesquelles le phosphore est impliqué : L2, on voit les mécanismes classiques ; L3, on approfondit et on a une vision plus globale, vers les enjeux de la synthèse totale.

Le phosphore peut être utilisé pour différents types de réaction, c'est à dire différents objectifs (ICF, squelette carboné...), que l'on contextualise plus facilement avec une synthèse totale.

**Difficultés** Réussir à différencier les réaction de WITTIG et HORNER, WADSWORTH, EMMONS.

### Introduction

L'élément phosphore.

Projection

Classification périodique des éléments.

Phosphore en  $3s^23p^3$  : 5 électrons de valence, famille de pnogènes. La connaissance de ces 5 électrons de valence vont permettre d'étudier les réactifs et réactions associées : par exemple, triphénylphosphine, doublet non liant nucléophile.

Autre chose, force de la liaison P=O, utilisé en général comme moteur de la réaction lorsqu'elle se crée.

#### Objectifs

Comprendre quelques exemples de réactions impliquant le phosphore.

Le phosphore est impliqué, comme vous le savez, dans des réactions de créations de liaisons C=C.

## 55.1 Réactions de couplage C=C

#### Projection

Réaction de WITTIG, cf. synarchive.

Rappel à faire : en fonction de la chaîne carbonnée, la stabilité de l'ylure est discutée ; en fonction de cette stabilité, on aura une sélectivité E ou Z (resp. stabilisé/non stabilisé).

A-t-on des alternatives qui donnent préférentiellement seulement E dans tous les cas ? Oui : la réaction de HWE.

### 55.1.1 Réaction de HWE

On utilise dans ce cas un phosphonate :

#### Projection

Exemple de phosphonate.  $(RP(O)RRP(OR))$

On peut effectuer un couplage analogue à celui de WITTIG, en présence d'une base et d'un aldéhyde.

#### Projection

Réaction de HWE ; source : synarchive.

On remarque qu'on a formation préférentielle de l'isomère E.

La réaction de HWE mène à l'isomère E.

### 55.1.2 Explication de la sélectivité

Le mécanisme est peu connu. On peut néanmoins rationaliser l'obtention de l'isomère E.

Cette réaction passe par un intermédiaire : la bétaine [dessiner les bétaines cis et trans].

A priori, la réaction de formation de la bétaine sera réversible ; aussi, le composé le plus stable est la bétaine trans, ce qui explique l'obtention du produit E majoritaire.

Maintenant, on a vu en quoi le phosphore permet de créer des liaisons C-C, on peut passer à un autre domaine de la chimie organique : l'interconversion de fonction.

## 55.2 Interconversion de fonction

La réaction d'APPEL permet de convertir un groupement hydroxyle en groupement halogène.

### 55.2.1 Réaction

Projection

Réaction d'APPEL, synarchive.

Réactif :  $\text{PPh}_3$  et  $\text{CBr}_4$  ; source d'halogène peut aussi être le dihalogène (diffère en termes de mécanisme, on présente ici le cas avec  $\text{CBr}_4$ ).

### 55.2.2 Mécanisme de la réaction

Projection

Mécanisme depuis synarchive ; critique du mécanisme (flèches simples, sous-produits manquant...).

- phosphine s'additionne sur un brome, donnant un carbanion bromé ;
- le carbanion réagit avec l'hydroxyle (A/B) ;
- l'oxygène s'additionne sur la phosphine précédente, libérant  $\text{Br}^-$  ;
- qui se substitue alors à l'oxyde de triphénylphosphine.

On remarque qu'on forme bien la liaison  $\text{P}=\text{O}$ ... force motrice de la réaction !

Maintenant, le phosphore est-il utile d'un point de vue de la diastéréoisométrie ?

## 55.3 Diastéréoisométrie

On peut utiliser le phosphore pour modifier des diastéréoisomères : par la réaction de MITSUNOBU.

### 55.3.1 Réaction

Projection

Tiré du DROUIN.

La réaction consiste en l'action d'un nucléophile, ici  $\text{PhCO}_2$  qui substitue un groupe hydroxyle. Le carbone passe d'une configuration (R) dans le réactif à une configuration (S) dans le produit.

La réaction n'est cependant pas si simple, elle nécessite d'autres réactifs : le DEAD et toujours le  $\text{PPh}_3$ .

### 55.3.2 Mécanisme

- addition de  $\text{PPh}_3$  sur  $\text{N}=\text{N}$ , formation d'amidure ;
- A/B acide  $\text{PhCO}_2$  et amidure ;
- addition alcool par l'oxygène sur  $\text{PPh}_3$  ;
- azote A/B sur H de O, retour du doublet ; (ordre de ces réaction ??)
- Substitution nucléophile de l'acide déprotonné sur le carbone portant O-P et donc formation de l'oxyde de triphénylphosphine.

## Conclusion

Conclure : élément qui peut servir dans différentes gammes de réaction (création de squelette carbonné ou interconversion de fonctions).

## Questions

Questions	Réponses
Changement de configuration pour l'atome de carbone... on aurait pas pu avoir la même chose avec la réaction d'APPEL ?	Oui, tout à fait, si on a bien une substitution nucléophile d'ordre 2...
DEAD, c'est quoi son nom ?	Diéthylidiazocarboxylate.
Sur ces deux dernières réactions : quelle est la réactivité utilisée du phosphore ?	APPEL, nucléophilie (?) ((réducteur ??))
Retour sur le début de la leçon. Niveau L3, est-ce que vous connaissez d'autres réactions mettant en jeu le phosphore ?	Toutes les réactions associées à WITTIG (STILL-GENNARI, SCHLOSSER) ; COREY-FUCHS, OHIRA-BESTMANN ;
Réaction de réduction utilisant la triphénylphosphine ? Réduire les azotures ?	STAUDINGER.
Basée sur le même principe pour la réactivité du phosphore ?	
Connaissez-vous l'utilisation du phosphore en tant que ligand ?	Couplages pallado-catalysés...
C'est quoi comme type de ligand ?	Ligand L.
Le degré d'oxydation du palladium dans le complexe que vous venez de proposer ?	
Réexpliquer en quoi il faut faire la différence entre les réactions de WITTIG et la HWE.	Ont même bilan en termes de liaisons créées ; mais y a d'un côté contre phosphonate de l'autre, et produits différents, avec avantages et inconvénients différents.
Qu'est-ce qui est vraiment intéressant... même nombre d'électrons que l'azote, mais pourquoi on va utiliser la réactivité du phosphore et pas de l'azote ?	Différence d'électronégativité, liaison azote-oxygène moins forte ; <b>hypervalence possible pour le phosphore.</b>
C'est normal qu'il puisse ne pas respecter la règle de l'octet ?	Au delà de la troisième période.
Mais pourquoi il peut ne pas la respecter, elle est due à quoi la règle de l'octet ?	Orbitales d.

Quelle est la géométrie autour du phosphore, autour du triphénylphosphine ou l'oxyde par exemple ?	Avec la théorie VSEPR, $AX_4$ tétraédrique.
Et au niveau des angles de liaisons, c'est un vrai tétraèdre, ou alors il est déformé ?	Probablement déformé par la double liaison.
Phosphore seul, une autre propriété intrinsèque ? utilisable en analyse.	On peut faire de la RMN du phosphore.
Pourquoi ?	Spin 1/2.
Une idée des isotopes du phosphore ? abondance...	Un unique isotope, donc très grande abondance !
Ylure stabilité donne E, inversement ; repréciser pourquoi on a cette stéréochimie dans la réaction de WITTIG ?	Ylure stabilisé, contrôle thermodynamique, contre cinétique pour ylure non stabilisé. L'étape cinétiquement déterminante en contrôle cinétique est la formation de l'oxaphosphétane : vitesse $k_{cis}$ et $k_{trans}$ . Il s'avère que la constante cis est plus grande.
C'est quoi la définition d'un ylure ?	Espèce globalement neutre possédant une charge + et une charge - voisines.
Est-ce que vous connaissez des utilisations du phosphore pas en chimie organique ?	Utilisé pour les allumettes...
Sous quelle forme ?	Oxydes de phosphore ; sinon, existent des acides phosphorés...
Pourquoi le phosphore s'appelle phosphore ?	Vient de « Lumière » et transport...
Sert aussi en engrais ! sous forme de phosphite ou phosphate.	

## Debrief

Remarque de Arthur : pas très sexy...

Remarques de M. MOSSER :

- Beaucoup de choses pour 30 min, c'est parfois survolé... Faire un choix, enlever WITTIG ?
- Dans les deux dernières : c'est vraiment la nucléophilie qu'on exploite ! Alors que dans l'ylure, c'est la réactivité en alpha qu'on exploite. Dire qu'on fait le choix de travailler sur la réactivité intrinsèque du phosphore (nucléophilie, électrophilie ?) puis ouvrir sur la réactivité en alpha. On pourrait alors aussi s'en servir comme ligand... (SUZUKI, catalyseur de WILKINSON...).
- Introduction ok, penser à dessiner la triphénylphosphine en développée ; géométrie éventuellement... bien d'insister sur P=O, mais il faut aussi insister sur l'hypervalence du phosphore.
- HWE ok, bien de partir de WITTIG, essayer de rappeler (même si seulement sur les transparents) l'obtention des différents isomères.
- APPEL, ce qui gêne, ce le mécanisme en disant « c'est pas bien... ».
- C'est possible de préparer des slides sur d'autres réactions, mais il vaut mieux essayer de les sortir une fois qu'on a demandé.

# Leçon 56

## Précipitation sélective

Leçon de chimie

LC7 – Méthodes de séparation en chimie

Précipitation sélective – Influence du contre-ion sur la solubilité d'espèces ioniques  
Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par Thibault FOGERON  
Le 19/06/2020

### Ressources utilisées

- HOUSECROFT
- FOSSET, PCSI
- BUP790

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- Constante d'équilibre et évolution d'un système chimique [L1]
- Réaction acide-base, équilibre de complexation [L1]
- Notion de pH et pX [L1]
- Solubilité, produit de solubilité, condition de précipitation [L1]
- Mise en solution d'un composé : dissolution, solvatation [L1]
- Caractéristiques des solvants : polarité, proticité, pouvoir dissociant [L1]
- Oxydo-réduction en solutions aqueuses [L1]
- Diagramme E-pH [L1]
- Recristallisation [L1]

Placée en L1 : suit un cours sur les équilibres en solutions aqueuses et bien sûr celui sur les équilibres de précipitation. La solubilité et la précipitation est donc le dernier cours étudié, et ces notions viennent d'être vues.

Choix de détailler les différentes influences et donner alors une application à la précipitation sélective, avec des cas concrets et appliqués.

On verra à la fois des choses vues en TP (recristallisation) ou au niveau industriel (bauxite). En TP, on pourra refaire l'extraction de la bauxite, qui permet de reprendre en main tout ce qui a été vu dans les derniers cours.

## Introduction

Précipitation sélective, qu'est-ce que c'est ?  
Trois ions en solution, comment les séparer ?

Projection

Trois ions en solution ; google book : Chimie des Solutions, KOTZ

On peut utiliser une technique : la précipitation sélective qui consiste à faire précipiter sélectivement une espèce en solution en jouant sur les conditions opératoires.

Objectifs

Dans un premier temps, comprendre l'influence de différents paramètres sur la solubilité.  
Comprendre un protocole de précipitation sélective.

On va voir dans cette leçon quelques exemples de précipitation sélective. 5 min

## 56.1 En jouant sur la température et le solvant

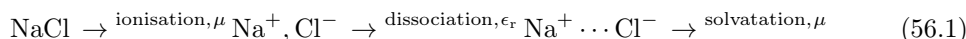
### 56.1.1 Influence des paramètres

**Influence du solvant** : solubilisation des espèces dépend des interactions soluté/solvant.

Projection

Caractéristique de solvant et solubilité de NaCl dans l'eau ou dans l'éthanol.

Dans le cas d'un sel (NaCl), on rappelle que les différentes étapes sont :



**Influence de la température** réactions en général endothermique ; lorsque la température augmente, la solubilité augmente elle aussi générale (pour les solides), le plus souvent.

Dans un cas particulier, comment cela joue ?

### 56.1.2 Recristallisation

Projection

Montage expérimental, BERNARD

Méthode de purification basée sur la différence de solubilité entre un produit et d'éventuelles impuretés dans un solvant choisi.

Comment choisir le solvant ? Il faut que le produit que l'on souhaite purifier soit soluble à chaud, insoluble à froid, alors que les impuretés sont solubles à chaud et à froid.

[Décrire le protocole de recristallisation.]

**Remarque** – Penser à dire qu'un soluté est toujours soluble, en partie : c'est la masse de produit qui nous intéresse, donc si on met plus que le minimum de solvant, on perd une partie de la masse du produit (la solubilité étant une concentration).

Il s'agit d'une première méthode de précipitation sélective ; il en existe d'autres !

## 56.2 En jouant sur le contre-ion

Projection

KOTZ, Nitrate de plomb, ajout de KCl(s), puis de KI(s), puis le NaHCO<sub>3</sub> puis de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>...

Le précipité formé dépend ici du contre-ion! Comment utiliser cela en laboratoire? Retour sur l'exemple de l'introduction.

Projection

Trois ions en solution : Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>

Pour cela, il faut regarder les produits de solubilités avec différents anions. Avec du soufre, tous les précipités sont insolubles; si on en ajoute, il y aura donc toujours formation des trois solides.

En revanche, en ajoutant des ions Cl<sup>-</sup>, on peut avoir deux des trois précipités qui se forment; le précipité CuCl<sub>2</sub> ne se forme pas.

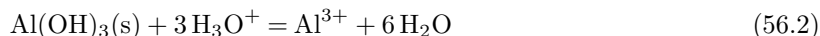
On ajoute donc le contre-ion Cl<sup>-</sup>, permettant de faire précipiter AgCl et PbCl<sub>2</sub>; en filtrant, le filtrat ne contient que des ions Cu<sup>2+</sup>. Il s'agit ensuite de séparer les deux autres précipités. on regarde alors les produits de solubilités : PbCl<sub>2</sub> est bien plus soluble, si l'on chauffe, on pourra ne garder qu'AgCl en précipité.

On a donc une autre forme de précipitation sélective, qui utilise le contre-ion et la température. Une dernière forme que l'on va voir aujourd'hui utilise le pH si les précipités ont des propriétés acido-basiques.

## 56.3 En jouant sur le pH

### 56.3.1 Influence du pH

Si l'on s'intéresse à l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> a des propriétés acides et basiques (amphotère).



L'hydroxyde a aussi des propriétés acides pour former le complexe :



Si le pH est trop faible, aluminium sous forme d'ion libre, si trop grand, aluminium sous forme de complexe.

Il s'agit donc, si l'on veut extraire l'aluminium, de le faire précipité. À quel pH va apparaître le premier grain du précipité? À ce moment là est vérifiée la relation :

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^{\ominus 4}} \quad (56.4)$$

ce qui amène, en calculant à un pH de 4.

Le dernier grain, avec la constante  $K_T = \beta K_s$  amène à un pH de 10.

On peut alors tracer le domaine de prédominance/existence pour les différentes espèces.

Peut-on savoir le pH auquel la solubilité est maximale? Tracer la fonction  $s = f(\text{pH})$ ? Présence du solide entre pH entre 4 et 10 :

$$s = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-]. \quad (56.5)$$

Remonter alors à

$$[Al^{3+}] = \frac{K_s c^{\ominus 4}}{\omega^3} = \frac{K_s h^3}{K_e^3 c^{\ominus ?}} \quad (56.6)$$

et

$$[Al[OH]4-] = \frac{K_s \beta_4 K_e c^{\ominus 2}}{h} \quad (56.7)$$

On trace alors  $pS = f(\text{pH})$

Projection

La courbe

On trouve alors un maximum pour le pH de 5.6

### 56.3.2 Extraction industrielle de l'aluminium

Première étape de l'élaboration industrielle de l'aluminium : extraction de  $Al_2O_3$  à partir de la bauxite naturelle (40 à 60% d'oxyde d'aluminium hydraté, 10 à 20% d'oxyde de fer). Mis au point par BAYER en 1887 et toujours utilisé.

Projection

Diagramme E-pH de l'aluminium et du fer.

## Conclusion

Projection

Bullet points des différents facteurs sur la solubilité; utilisation en laboratoire comme en industrie.

## Questions

### Questions

Questions

Processus de solubilité en général endothermique, et donc que ça augmente avec la température... quelle lien est fait par les élèves ici ?

C'est quoi la loi de VAN'T HOFF, relation de VAN'T HOFF ?

Sur l'exemple 2, pourquoi il faut chauffer dans la dernière étape ?

### Réponses

Réponses

N'ont pas vu la relation de VAN'T HOFF, mais notion endo et exothermique déjà au programme en PCSI.

On va atteindre une solubilité du plomb suffisante en chauffant alors que l'argent restera sous la forme d'un précipité.

Est-ce qu'il n'y a que le produit de solubilité qui influence? Si on prend une concentration en $\text{Cl}^-$ à 10 M, pouvez-vous dire quelle concentration vous avez de chacun?	(calculs...)
Donc quel autre paramètre joue, autre que la température?	La stoechiométrie du sel.
Quelle expérience faire pour déterminer la concentration en NaCl dans les solvants?	On introduit du sel jusqu'à apparition du précipité, pour être sûr d'être à la solubilité maximale puis faire un titrage avec $\text{AgNO}_3$ par exemple pour obtenir la concentration en $\text{Cl}^-$ ; faire de même dans l'éthanol.
Comment le suivi serait fait?	Par conductimétrie par exemple...
Autre méthode de suivi éventuelle?	Fluorescine... Méthode de FAYENS, interactions de surface entre fluorescine et particules de $\text{Cl}^-$ (on passe d'une surface chargée moins à chargée plus...)
Qu'est-ce qu'on peut faire, après une réaction dans l'acétonitrile, pour faire précipiter le produit (sans évaporation)?	S'il ne précipite pas mais devrait, on peut essayer de rompre l'état métastable; sinon, essayer de saturer l'acétonitrile...
Qu'est-ce qu'on pourrait faire d'autre? Qu'est-ce qu'on pourrait rajouter dans le milieu pour changer les propriétés du solvant?	Rajouter des solvants autres (apolaire...).
Donner un exemple de solubilisation qui est exothermique?	Le calcaire.
Au niveau de la recristallisation, on cherche à tout solubiliser à chaud: en quoi c'est vraiment important de tout solubiliser à chaud si les impuretés sont déjà solubles à froid?	Il pourrait y avoir des impuretés dans le cristal.
Mettons avoir un système dont on sait qu'il n'y a qu'une impureté... comment on pourrait décrire ça d'un point de vue thermodynamique?	Diagramme binaire avec solide-liquide avec point eutectique (le tracer).
Et si on veut prendre en compte le solvant?	Diagramme ternaire.
Avec comme axes?	Proportion en produit, en impureté et en solvant.
Et la température dans ce types de diagramme?	On peut tracer des isothermes? (revoir)
Dans quel autre type de composé on va pouvoir utiliser ces diagrammes?	Dédoublément racémique, on aura aussi une précipitation sélective.

Un autre moyen de faire précipiter deux énantiomères de façon différente ?	Par formation de sels diastéréoisomères.
Contre-ion rentrait directement dans la sphère de coordination dans l'exemple, est-ce qu'il y a d'autres types d'interactions qu'on peut utiliser ?	Chaînes carbonnées...
Cations ou anions qu'on peut utiliser ? Qui ne vont pas dans la sphère de coordination ?	Amines tertiaires très substituées ?
Un exemple d'anion ?	$\text{PF}_6^-$ , apolaire car symétrique.
Quel peut être un autre intérêt de faire varier les contre-ions comme ça ? Pour de la caractérisation ?	Contre-ion peut influencer sur la cristallinité ; le contre-ion peut aider à avoir des structures plus facilement résolvable par exemple...
Dans l'élaboration de l'aluminium, comment on enlève la silice ?	
Une fois qu'on a l'alumine, quelle est la suite de l'élaboration ?	Électrolyse pour obtenir l'aluminium...
C'est quoi les cryolithes fondues ?	...
Pourquoi on se place dans ce milieu là ?	Favoriser l'électrolyse
Est-ce qu'on pourrait la faire dans l'eau, des limitations ?	Mur du solvant, on réduit l'eau avant de réduire l'aluminium.
Première partie : est-ce qu'il peut y avoir des cas où on a solubilisation du solide mais sans séparation des charges ? Toujours dans un solide ionisable.	Solides faiblement ionisable ? Sulfate de calcium
Comment estimer la différence de concentration en paire d'ions solubilisés par rapport aux cations et anions séparés ?	Étalonnage conductimétrique puis conductivité de la solution ?
Et par conductivité sans faire d'étalonnage, est-ce qu'on peut déterminer le moment où on va avoir formation du précipité ?	À partir du moment où le précipité ne se solubilise plus, conductivité constante.
Comment on pourrait déterminer la concentration en calcium ?	Titrage complexométrique, avec noir ériochrome, on titre avec solution d'EDTA.

## Debrief

- Bonne approche en terme de niveau, s'y prête bien.
  - Avoir en tête le dédoublement de racémique, au cas où.
  - Attention à la gestion du temps ; éventuellement ne pas faire le grand B sur la bauxite, le garder pour l'ouverture.
  - Quasiment un TP/Cours, donc s'attendre à pas mal de questions expérimentales.
- Question de la candidate

— Pas de rationalisation des valeurs de produits de solubilité... description suffit ?

## Leçon 57

# Méthodes non stationnaires en électrochimie

Leçon de chimie

LC8 – Transfert d'électrons en chimie  
Méthodes non stationnaires en électrochimie – Voltamétrie cyclique  
Présentée par Estelle MEYER, corrigée par A. FINS-CARREIRA  
Le 19/06/2020

### Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- ARONICA
- JCE Septembre 1983
- Cours de Vincent WIECZNY

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Courbes i-E [L2]
- Cinétique électrochimique [L2]

Leçon placée à un niveau de troisième année de licence : besoin de nombreuses connaissances en électrochimie. Se place dans une séquence où on aurait revu la thermodynamique électrochimique puis la cinétique électrochimique avec les différents modes de transfert. Cette leçon s'ancre alors dans un cours large sur les méthodes électrochimiques, stationnaires puis non-stationnaires.

Choix de parler de chronoampérométrie puis de voltamétrie cyclique, surtout d'un point de vue pédagogique, pour comprendre plus facilement la voltamétrie. Cette dernière est assez utilisée en recherche comme technique d'analyse et d'investigation.

Formules de COTRELL et RANDELS-SEVICK ne seront pas démontrées et pas à apprendre.

**Difficultés** Les difficultés sont : lecture des voltampérogramme, la convention et l'utilisation des pics.

En TD : s'intéresser à différents voltampérogrammes, étude de mécanismes ou grandeurs physiques. En TP, on pense d'abord à l'étude du ferrocène pour déterminer son coefficient de diffusion ; ou étude de la ?? et de son mécanisme.

## Introduction

Cours précédent, méthode stationnaire : la couche de diffusion ne varie pas au cours du temps. Que ce passe-t-il lorsque la couche de diffusion varie, c'est à dire lors d'une étude non-stationnaire du système.

Méthode électrochimique où la diffusion et la convection ne permettent pas d'homogénéiser le système : il y a donc une variation de la couche de diffusion. Comme il y a variation de cette couche de diffusion, on a une variation spatiale et temporelle des concentrations.

### Projection

Montage à trois électrodes

[Rappeler l'utilité du montage] Par ailleurs, il ne faut pas agiter le milieu, sinon on provoque une convection forcée qui entraîne un régime stationnaire, avec couche de diffusion stable au cours du temps.

### Objectifs

Connaître les principes de la chronoampérométrie et de la voltampérométrie, ainsi que leurs utilisations.

## 57.1 Chronoampérométrie

### 57.1.1 Présentation de la méthode

Méthode électrochimique consistant à imposer un échelon de potentiel au système : d'un potentiel initial où aucune réaction ne se produit à un potentiel où l'on a une oxydation ou une réduction, la cinétique du régime étant décrite uniquement par la diffusion.

### Projection

Échelon en tension appliqué.  
Réponse en courant, maximal au temps initial puis décroissant.

Dès le début, on a un maximum de concentration, celle-ci diminue ensuite au cours du temps.

Le courant suit la loi de COTTREL

$$i = \pm nF\mathcal{A}c_{\infty}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (57.1)$$

Elle présente cependant des limites : sur des temps courts, on aurait une divergence de courant avec cette équation. Si on se place à des temps longs, courant nul, mais on observe expérimentalement un courant non nul...

Cependant, dans les conditions où la loi est valable, on peut tracer le courant en fonction de  $\frac{1}{\sqrt{t}}$

### Projection

Courbe réelle et écart.

## 57.1.2 Application : détermination de coefficient de diffusion

Données expérimentales dans le ARONICA, ferrocène dans différents solvants.

Électrode de platine pour référence et travail, ECS pour référence. On réalise l'expérience, et en traçant ce courant comme précédemment, on trouve le coefficient directeur de la droite, qui vaut :

$$p = \mathcal{F}Ac_{\infty}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (57.2)$$

### Projection

Coefficient de diffusion, viscosité dynamique et rayon hydrodynamique dans : DMF, DMSO, CH<sub>3</sub>CN et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

[Relier rayon hydrodynamique et coefficient de diffusion par loi de STOKES-EINSTEIN.] On peut alors remonter à différents paramètres dont le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique.

Pourtant, pas la méthode la plus utilisée en laboratoire : mais plutôt une rampe de potentiel, que l'on peut voir comme une succession d'échelon de tension !

## 57.2 Voltampérométrie cyclique

### 57.2.1 Présentation de la méthode

Appliquer une rampe de potentiel, avec une vitesse de balayage en potentiel constante. On part d'un potentiel initial où il n'y a aucune réaction vers un potentiel final où la réaction sera limitée par la diffusion ; puis balayage retour vers le potentiel final !

On obtien alors ce qu'on appelle un voltampérogramme : réponse du courant  $i$  en fonction du potentiel appliqué (et pas du temps ! parler du repliement...)

Lorsque le potentiel est croissant, courant positif, dans les conventions habituelles : oxydation limitée d'abord par le transfert de charge (il y a assez d'espèces en solution apportée par la diffusion) ; après le maximum, décroissance due à la limitation par la diffusion des espèces.

**Remarque** – Faire attention à l'orientation du potentiel, convention américaine, où tout est inversé.

La forme du voltampérogramme dépend du couple oxydant/réducteur étudié (système lent, rapide, nombres d'oxydations).

### Projection

Système lent, système rapide...

Équation de RANDEL-SEVICK...

### 57.2.2 Étude mécanistique à l'aide d'un voltampérogramme

### Projection

Voltampérogramme plus compliqué...

## Conclusion

## Questions

Questions	Réponses
Seules techniques non stationnaires que vous connaissez ?	Polarographie (pas celle à goutte tombante) ?
Dans les livres, on voit en général ces deux là ; on peut simplement vouloir une rampe, pas de cyclisation...	
Chronopotentiométrie, ça vous dit quelque chose ?	Principe où on impose $i$ et pas $E$ , $E$ varie au cours du temps, loi de SAND...
Cinétique, les étudiant-es ont vu quoi ?	Approfondir ce qui est vu en L2 et notamment BUTLER-VOLMER...
Méthodes stationnaires vues avant ?	Oui, semble plus logique pour la raison que les théories cinétiques sont faites en stationnaires.
Ça représente quoi le rayon pour la molécule ?	Représente la sphère de solvatation.
Comment est choisi le potentiel initial ?	Potentiel d'abandon ou de la solution...

## Debrief

- Niveau ok.
- Préciser bien que la leçon se veut une leçon pratique, servant à exploiter les courbes, plutôt qu'à démontrer les lois ce qui en ferait une leçon théorique (calculatoire).
- Éviter d'évoquer à nouveau les conventions stationnaires sauf au niveau de l'exemple (ne pas le dire 3 fois quoi).
- Peut-être trouver les courbes de la concentration en fonction de la position pour différents temps.
- Écrire COTTREL autrement :

$$i = nFAc_{\infty}D\frac{1}{\pi Dt} \quad (57.3)$$

- Sur les limites de COTTREL...
- Mieux séparer couple rapide et lent...

## Leçon 58

# Cycloadditions en chimie organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Cycloadditions en chimie organique – Réaction de DIELS-ALDER  
Présentée par Luc PONTOGLIO (Théodore OLLA), corrigée par Maëlle MOSSER  
Le 17/06/2020

**Remarque** – Passée en tutorat. Ce qui suit jusqu'à la conclusion tient de ce qu'avait prévu le candidat.

## Ressources utilisées

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L2 :

- Chimie organique de base : réactivités et conventions d'écriture de mécanismes
- Orbitales frontalières

**Difficultés** Les difficultés sont : en parlant des règles de WH : aspect « géométrique » de conrotatoire et disrotatoire ; ainsi que l'approche des réactifs lors de la réaction de DA. (Donc principalement de la vision dans l'espace.)

Choix : cycloadditions, on peut penser à trois réactions : addition de STAUDINGER, HUISGEN et DIEL-ALDER... faire des choix. Parler de la cycloaddition dipolaire semble compliqué...

Ouvrir sur réactions de cyclisation.

## Introduction

Objectifs

## 58.1 La cycloaddition

### 58.1.1 Généralités

Deux molécules insaturées formant un adduit cyclique avec réduction de multiplicité de la liaison. Il faut aussi noter que la force motrice de la réaction est une activation thermique ou photochimique. [À cet endroit là, montrer différents exemples, sur lesquels on reviendra ou non, notamment sur des variétés de stéréochimie.]

### 58.1.2 Règles de WOODWARD-HOFFMANN

1981, prix NOBEL avec FUKUI.

Exemples de règles basées sur la conservation de la symétrie orbitalaire.

Trois règles que l'on énonce.

— Les réactions électrochimiques thermiques sont permises si la somme ... est impaire.

**Remarque** — Permet de savoir si une réaction est permise, autres règles permettent de prédire la stéréochimie.

— Les réactions mettant en jeu  $(4n + 2)$  électrons  $\pi$  sont disrotatoires.

— Les réactions mettant en jeu  $(4n)$  électrons  $\pi$  sont conrotatoires.

### 58.1.3 Des exemples

**Remarque** — Si on se sent pas à l'aise sur les règles de WH, on peut totalement éviter d'en parler. En particulier, en L3 c'est déjà difficile, en L2 encore plus. Il est possible d'abaisser le niveau de la leçon sur celle-ci.

## 58.2 Réaction de DIELS-ALDER

### 58.2.1 Caractéristiques

Prix NOBEL en 1950 pour réaction trouvée dizaines d'années plus tard... Encore un intérêt en ce moment, polymères DIELS-ALDER...

Il s'agit d'un cycloaddition  $[4+2]$ , mécanisme concerté (en une étape) ;

Exemple tiré du CLAYDEN.

Voir qu'on a bien réduction de la multiplicité de la liaison ; voir qu'on respecte les règles de WH pour l'activation thermique. 4 électrons  $\pi$  et 2  $\pi$  en face ; faire apparaître les orbitales extrêmes, approchées en regard.

**Remarque** — Si on ne parle que de DIELS-ALDER dans la leçon, on peut prendre un exemple avec régiosélectivité, pour l'aborder dans un premier temps avant d'aborder la stéréosélectivité.

### 58.2.2 Aspects cinétiques

Contrôle cinétique frontalier. Vitesse augmente si le diène est enrichi en électron et si le diénophile est appauvri en électron. [Peut totalement se faire sur HULIS, voire Orbimole, Chemtube3D...]

### 58.2.3 Aspects électroniques

Règle ENDO/EXO, voir Chemtube3D...

## Conclusion

## Debrief

- Possible de totalement faire la leçon sur DIELS-ALDER, en abordant régio et stéréochimie, même si c'est l'élément imposé.
- Quel aurait les questions posées en entretien ? Questions sur les autres cycloadditions, si la leçon s'est focalisée sur l'élément imposé. Donc tout ce dont on parle en ouverture, en introduction, doit être maîtrisé.
  - Règles de WH.
  - Stéréochimie (diastéro/énantiosélectivité).
  - Influence d'un catalyseur sur la réaction ? Type  $\text{ZnCl}_2$ , acide de LEWIS. Complexe avec l'oxygène, abaisse encore la BV, augmente la vitesse de la réaction.

## Leçon 59

# Activation de fonction en chimie organique

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire

Activation de fonction en chimie organique – Esters sulfoniques

Présentée par Solène LEGRAND (Arthur LASBLEIZ), corrigée par Guillaume GEORGE

Le 22/06/2020

## Ressources utilisées

- FOSSET, PCSI
- Synarchive
- ICO, J. DROUIN

## Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L1 :

- Réactivités (nucléophilie, électrophilie) [L1]
- Mécanistique (substitution, élimination) [L1]
- Équilibres acido-basiques (pKa) [L1]
- Oxydoréduction (demi-équations, réducteurs) [L1]
- Cinétique *vs.* thermodynamique (constante de vitesse, constante d'équilibre) [L1]

Activation de fonction en chimie organique, placée en niveau L1 bien qu'elle puisse être vue à d'autres niveaux en fonction des outils qu'ils ont à leur disposition.

Juste après un cours sur les propriétés des alcools : on s'attache ici à voir comment exalter la réactivité des alcools. Il faut que les élèves soient à l'aise avec les notions de nucléo et électrophilie ; au point aussi sur les mécanismes de substitution et d'élimination. Aussi, pré-requis sur la chimie des solutions, qui seront réinvesti. Il faut aussi qu'ils connaissent la cinétique et la thermodynamique.

Choix de traiter la leçon uniquement au travers des alcools ; par la suite, voir comment exalter les fonctions de groupes carbonyles par exemples.

**Difficultés** Difficultés inhérentes à la différence entre cinétique et thermodynamique, savoir ce qui se réfère à quoi...

Mécanisme qui seront développés (notamment celle de la formation des ester sulfoniques) sont parfois un peu plus compliqué que ce qui a déjà été vu.

Les termes nucléophile/électrophile et nucléofuge peuvent être confondus par les élèves, on insiste alors dans des parties différentes.

Visible en L2 à nouveau à l'aide d'outils orbitaux.

## Introduction

Propriétés acido-basiques des alcools notamment déjà vue précédemment, mais réactivité autre ? Lors de certaines synthèses, besoin de réaction pour lesquelles il faudra activer une fonction, par exemple pour augmenter la réactivité d'un alcool.

L'activation de fonction correspond à la conversion de la fonction étudiée en une fonction similaire avec une réactivité accrue. On dit qu'on exalte la réactivité d'une fonction.

Ici on s'intéresse bien à la réactivité, donc au caractère cinétique des réactions !

### Objectifs

Comprendre l'intérêt de l'activation des fonctions en chimie organique.  
Connaître la synthèse et l'utilisation des esters sulfoniques.

## 59.1 Activation de la nucléophilie

### 59.1.1 Principe de l'activation

#### Projection

Nucléophilie : définition du FOSSET  
grandeur qui mesure par des critères cinétiques l'affinité d'un atome porteur d'un doublet disponible pour un atome de carbone déficient en électrons.

[reprendre] Nucléophilie : l'aptitude à donner un doublet non liant.

Exemple du méthanol, deux doublets non liants sur l'oxygène ; addition sur le bromométhane. Base associée, alcoolate, addition sur le bromométhane.

Constantes de vitesse : base conjuguée plus nucléophile que l'alcool. Cela implique que pour activer un alcool, on peut le convertir en alcoolate.

**Remarque** – À faire, pKa environ de 16 pour alcool/alcoolate : si on veut manipuler des alcoolate, il faut être en milieu anhydre.

**Remarque** – Différence malgré tout entre nucléophilie et basicité. Voir FOSSET.  
Phénolate et thiophénolate : ordre inversé de  $n_0$  et pKa.

De manière générale, on passe à la base conjuguée pour exalter la nucléophilie. Une application de cela ?

### 59.1.2 Synthèse de WILLIAMSON

Découverte par WILLIAMSON.

## Projection

Williamson ; exemple tiré de *synarchive*.

### Activation nucléophile

Pour activer la nucléophilie, il faut d'abord former l'alcoolate.

## Projection

Utilisation d'une base ; utilisation d'un réducteur, issu du FOSSET.

On peut :

- utiliser une base forte en milieu anhydre (solvant organique) ; par exemple, hydrure de sodium, avec en plus ici formation de dihydrogène et donc déplacement d'équilibre ;
- faire une réaction d'oxydoréduction avec le sodium solide (potassium solide historiquement, avec WILLIAMSON)

### Substitution nucléophile

On reprend le mécanisme entier (pour le modèle méthanol), avec tout d'abord déprotonation avec équilibre déplacé vers l'obtention de l'alcoolate et ion sodium, avec dégagement de  $H_2(g)$ .

Deuxième étape, mécanisme de substitution nucléophile : le méthanolate substitue l'iodure.

**Remarque** – Pour éviter la formation d'un produit d'élimination, on utilise en général des halogénoalcane primaire.

Une autre réactivité que l'on peut étudier, c'est la nucléofugacité : la capacité du groupement hydroxyle à être substitué ou éliminé.

## 59.2 Activation de la nucléofugacité

### 59.2.1 Activation

Revient à activer l'électrophilie du carbone qui porte le groupement hydroxyle.

La liaison C–O est polarisée, cela implique une rupture hétérolytique. On suppose alors que la réaction de départ du  $HO^-$  peut se faire... or, expérimentalement, cette réaction n'est pas observée.

On propose alors plusieurs méthodes pour permettre la rupture de la liaison C–O.

- par protonation ;
- après halogénéation : remplacer le groupe hydroxyle par un halogène ;
- par utilisation d'ester sulfoniques.

### 59.2.2 Les esters sulfoniques

21.5 min

Le terme sulfonique est réservé aux molécules qui contiennent le groupe  $-SO_3H$  si c'est un acide sulfonique.

Ce groupe est un très bon groupe partant.

### Projection

Acide méthanesulfonique (mésylate); acide trifluorométhanesulfonique (triflate); acide para-toluènesulfonique (tosylate).

Comment on fait pour les utiliser pour activer la nucléofugacité de l'alcool?

### Projection

Exemple issu de l'ICO, DROUIN.

## Préparation de l'acide sulfonique

Chlorure de méthanesulfonique en présence d'une base et de l'alcool; la base, pyridine, s'additionne sur le soufre (hypervalent) avec rabattement d'un doublet sur un des oxygènes. S'en suit alors une élimination du chlorure par retour du doublet non liant de l'oxygène comme liaison avec le soufre. On réalise la même opération : addition puis élimination de l'alcool avec (ou non ?) prototropie (?).

On obtient alors l'ester sulfonique et l'ion pyridinium.

**Remarque** – de Joa : c'est une bonne idée d'attendre ça de ses L1? Il ne vaut mieux pas l'admettre et dire qu'on passe directement à la substitution qui suit, que l'addition-élimination sera revue en L2?

## Autre

Substitution nucléophile du groupement mésylate par l'ion bromure, facilitée par la nucléofugacité importante du mésylate.

**Remarque** – de Joa : ne faudrait-il pas surtout insister sur ce qui fait qu'un groupe est nucléofuge??

## Conclusion

### Projection

Activation nucléophile de l'alcool par formation de l'alcoolate : par A/B ou rédox.  
Activation nucléofuge de l'alcool par formation de l'ion oxonium ou par formation d'ester sulfonique.

### Projection

Retour sur l'exemple issu de [synarchive](#) de la synthèse de WILLIAMSON : retour sur l'ether benzylique et ouverture sur « Masquer la réactivité, groupements protecteurs ».

## Questions

## Questions

## Réponses

Quelle type d'activités vous pensez mettre en œuvre pour pallier aux difficultés envisagées, ou sur les définitions du nucléophilie...

Exercices où les élèves devraient définir quelle est la fonction qu'ils souhaitent activer et pourquoi ; synthèse à trous...

Définition donnée de la nucléophilie, celle projetée ; un peu limitative, il y a un truc qui ne va pas.

Disponible pas forcément pour un atome de carbone déficient, mais pour d'autres atomes aussi.

Ok, vous avez un exemple de ça, dans ce que vous avez utilisé ici ?

Formation de l'ester sulfonique, c'est le soufre qui reçoit le doublet.

Par rapport à l'exemple avec la réaction de WILLIAMSON, vous avez écrit un signe égal... qu'est-ce qu'il signifie ?

Équation bilan, conservation de la matière (?)

Quels autres séparateurs vous connaissez ?

On peut avoir la double flèche, réaction équilibrée thermodynamiquement (peut se faire dans les deux sens), de tailles différentes si équilibres déplacés...

Si on fait une étude cinétique, mécanistique ?

Flèches simples (?)

Il correspond à quoi le  $k_1$  que vous avez écrit alors au dessus du égal ?

Acte élémentaire, étude cinétique on écrit les successions d'actes élémentaires.

Le fait de mettre  $k_1$  au dessus du signe égal alors, est-ce qu'il n'y a pas un problème par rapport à ça ?

(voir pendant la correction)

Est-ce que vous pourriez expliquer la différence de nucléophilie entre le méthanol et le méthanolate, avec des L2 ?

Approche orbitale, l'orbitale haute occupée du méthanolate est plus haute en énergie que la HO du méthanol ; elle peut donc plus facilement interagir avec une BV d'un électrophile...

Et donc c'est une réaction sous contrôle orbitalaire ?

Oui

Au niveau du contrôle orbitalaire, ça irait, mais est-ce qu'il y a d'autres paramètres ?

Stérique, gêne stérique aussi en faveur du méthanolate ; contrôle de charge favorise aussi le méthanolate.

Si l'on revient sur ces trois types de contrôle, discuter de la différence entre le phénolate et le thiophénolate.

(raisonnement candidate) soufre plus polarisable, contrôle frontalier qui va être à prendre en compte ici, puisque la HO va être plus haute pour le thiophénolate puisqu'il est moins électronégatif.

Par rapport à l'activation du phénol en phénolate, quel solvant et quelle température vous préconisez ?

Pour favoriser la réaction avec le sodium ? ammoniac liquide, pour favoriser la dissociation du sodium solide (pas dans l'eau).

Pourquoi l'ammoniac ?

Tant que c'est pas de l'eau... l'éthanol ça irait en fait ?

Exemple d'éthers utiles? Synthèse industrielles, biologiques...	éther diéthylique comme solvant.
Comment on sait qu'en groupement est un bon nucléofuge?	Relation expérimentale entre le fait base faible/bon nucléofuge.
Comment on peut faire le lien entre la théorie et cette observation expérimentale?	Base associée très stable (stabilisée par mésomérie).
Faire un profil réactionnel sur une SN2 impliquant un nucléofuge?	(voir correction)
Vous avez parlé d'halogénéation d'alcool : quoi utiliser?	SOCl <sub>2</sub> ou PBr <sub>3</sub> ...
Qu'est-ce qui est au programme de première année de PCSI?	HCl
Dans quelles conditions?	Concentré... (quasi-pur, fumant! raison pour laquelle on peut avoir un début de Sn1 et réarrangement, pour la suite)
Pourquoi ils n'ont pas utilisé l'acide bromhydrique (exemple du DROUIN) et passer par un tosylate?	Autre réaction de l'acide avec cet alcool...
Laquelle? Tentez quelque chose au tableau...	Une formation de carbocation... (voir correction)
Quelle est la différence essentielle entre un tosyle et un mésyle? en termes de réactivités?	Stabilisation accrue, tosylate groupement le plus nucléofuge.
En termes de nucléofugacité ok, en termes de réactivité du chlorure, avant cela, autre réactivité par rapport au mésyle qui est possible? par rapport à la pyridine par exemple.	La pyridine ne fait pas d'addition sur le soufre sur le mésyle : pas le même...
Est-ce que vous connaissez une autre méthode d'activation pour les alcools, niveau L3 peut-être? Imaginons avoir un substrat sur un carbone stéréogène, on souhaite avoir l'inversion du centre stéréogène.	Esterification de MITSUNOBU, avec le DEAD (diéthyl azodicarboxylate) et PPh <sub>3</sub>
Comparer en termes d'avantages et d'inconvénients les deux synthèses proposées à l'étude? (WILLIAMSON et tosylate)	Synthèse de WILLIAMSON plus abordable, et meilleure économie d'atomes.

## Debrief

- Très bonne présentation.
- Petite coquille sur la définition du nucléophilie.
- Attention au mécanisme avec les mésylates! [https://en.wikipedia.org/wiki/Methanesulfonyl\\_chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Methanesulfonyl_chloride).

- Se faire balader sur les questions : ne pas se déstabiliser, c'est normal...
- Introduction pédagogique, ok.
- À partir du moment où on met une constante de réaction : c'est qu'on a un acte élémentaire ! Le signe égal, IUPAC recommande même de ne pas l'utiliser... Mettre le  $k_1$  sur la flèche du mécanisme.
- Remarque : pas le sentiment du fait de base/nucléophilie pour phénolate/thiophénolate apport beaucoup... Dire que méthanolate plus chargé donc plus réactif car carbone chargé +, éventuellement ajouter le fait que plus petit car plus le proton... (garder les orbitales pour les questions) et ça évite totalement de parler de basicité ici !
- Point sur les nucléofuge. « Une mauvaise base c'est un bon nucléofuge » : regarder la SN2 avec différents nucléofuge. Stabilisation apparaît au niveau de l'état de transition !

## Leçon 60

# Oxydoréduction dans la matière vivante

Leçon de chimie

LC12 – Chimie dans la matière vivante  
Oxydoréduction dans la matière vivante – Photosynthèse  
Présentée par Joachim GALIANA (Manon LECONTE), corrigée par V. WIECZNY  
Le 26/06/2020

### Ressources utilisées

- Burrows, *Chimie*<sup>3</sup>
- Peycru, *Biologie tout-en-un BCPST 1<sup>re</sup> année*
- Crichton, *Biological Inorganic Chemistry : A New Introduction to Molecular Structure and Function*
- *Wikipédia*
- Penser à regarder le LATRUFFE pour les éléments imposés (Biochimie, tout le cours en fiches), disponible sur scholarvox

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Oxydoréduction en solution aqueuse [L1]
- Relation de Nerst [L1]
- Cinétique et catalyse (principes) [L1]
- Chimie du vivant (acides nucléiques, acides aminés, sucres, ...) [L1-L2]
- Chimie de coordination [L2]
- Biologie (respiration, alimentation, photosynthèse) [secondaire]

**Difficultés** Les difficultés sont :

- les processus présentent de très nombreuses étapes. Il peut être difficile de prime abord de prendre du recul sur la leçon pour comprendre la finalité du processus. On présentera donc systématiquement les pseudo-équations-bilan avant de détailler les processus biologiques ;

— emploi d'acronymes pour désigner des réactifs. Il peut y avoir un risque de confusions entre les différentes espèces chimiques.

La leçon peut être placée en L2 si les élèves ont un profil de biochimistes ou en L3 s'ils ont suivi une formation de chimie plus généraliste. Dans ce second cas, ce cours offre aux élèves un aperçu d'un nouveau domaine de la chimie, dans lequel ils pourraient se spécialiser en master.

*Faire un retour sur les pré-requis.*

La leçon est la première partie d'un cours de chimie sur le métabolisme. On décrit des processus sans chercher à être exhaustif, en appuyant bien sur les aspects chimiques, sur lesquels les élèves peuvent se rattacher.

Le choix est fait de commencer par une partie de présentation des acteurs qui contribuent au transfert électronique et au transfert d'énergie (ATP). Ces acteurs permettront par la suite de décrire les processus du métabolisme dans une seconde partie.

**Exemples de TD :** calcul de  $\Delta_r G'$  ou de  $E^{\circ'}$  pour des processus biologiques, étude de documents sur la respiration, la photosynthèse, ...

## Introduction (4'30")

On va traiter aujourd'hui un cours sur l'oxydoréduction dans la matière vivante. On connaît déjà ce type de réactions en phase aqueuse et en phase organique, et on peut se demander pourquoi la vie les utilise également.

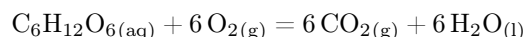
### Projection

**Métabolisme :** Ensemble des processus physiques et chimiques qui permettent le maintien et la reproduction de la vie.

**Catabolisme :** Consommation des **nutriments** pour générer de l'énergie et obtenir des molécules plus simples...

**Anabolisme :** qui pourront ensuite être combinées pour former des molécules plus complexes.

Les nutriments intervenant dans le catabolisme sont le glucose et le dioxygène, qui sont consommés selon l'équation-bilan :



### Projection

Structure du  $\beta$ -D-glucopyranose.

La réaction est une réaction d'oxydoréduction : le dioxygène est réduit en eau et le glucose oxydé en dioxyde de carbone.

### Objectifs

Entrevoir la complexité biologique-chimique constituant le catabolisme.

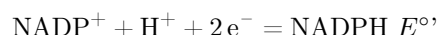
Identifier les acteurs des réactions d'oxydoréduction en jeu.

## 60.1 Des acteurs intermédiaires indispensables aux réactions d'oxydoréduction (8'20")

Avant de s'intéresser aux processus permettant le maintien en vie d'une cellule ou son fonctionnement, il faut situer les participants.

### 60.1.1 Transport d'électrons dans le vivant : le couple oxydant-réducteur NAD(P)<sup>+</sup>/NAD(P)H

Considérons le nicotinamide adénine dinucléotide (phosphorylé) noté NAD(P)<sup>+</sup>. il s'agit de l'oxydant d'un couple dont la demi-équation est :



Projection

Demi-équation du couple NAD(P)<sup>+</sup>/NAD(P)H (**Source** : Crichton (p. 121)).

On peut écrire la relation de Nernst pour ce couple :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{NADP}^+][\text{H}^+]}{[\text{NADPH}]} \right)$$
$$\Leftrightarrow E = E^\circ - \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \text{pH} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{NADP}^+]}{[\text{NADPH}]} \right) = E^{\circ'} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{NADP}^+]}{[\text{NADPH}]} \right) \quad (60.1)$$

Ici, le potentiel standard apparent vaut :  $E^{\circ'} = -0,32 \text{ V}$ .

Projection

Axe en potentiels standard apparents de différents couples oxydant-réducteur du vivant (**Source** : Peycru (p. 205)).

Le couple NAD(P)<sup>+</sup>/NAD(P)H est essentiel dans le vivant car il assure une partie du cheminement des électrons entre le glucose et le dioxygène.

Transition : Le catabolisme sert à produire de l'énergie dans la cellule. Il faut donc trouver un moyen pour la stocker et la transporter.

### 60.1.2 Transport d'énergie dans le vivant (13'10")

L'énergie du vivant est stockée sous forme d'énergie chimique, c'est-à-dire qu'elle est stockée dans les liaisons covalentes.

Le principal moteur énergétique du vivant est l'hydrolyse de l'adénosine triphosphate ATP en adénosine diphosphate ADP. L'énergie associée à cette réaction vaut  $\Delta_r G^\circ \simeq 50 \text{ kJ/mol}$ .

Projection

Structure de l'ATP et bilan de son hydrolyse (**Source** : Crichton (p. 123)).

L'ATP peut être générée par des réactions d'oxydoréduction dans le catabolisme et sert de source d'énergie pour l'anabolisme.

Transition : Il reste désormais à présenter concrètement les réactions qui ont lieu et d'où vient le glucose.

## 60.2 Autour du glucose (17'45")

Le glucose est un sucre essentiel à la production d'énergie dans la cellule (et pour les êtres vivants en général). Il s'agit d'une forme organique de carbone qui peut être issu de différentes sources en fonction des organismes considérés.

### 60.2.1 Approvisionnement en glucose (19'20")

L'une des façons de s'approvisionner en glucose est par l'alimentation. C'est notamment le cas de l'être humain.

Projection

L'**hétérotrophie** est la nécessité pour un organisme vivant de se nourrir de constituants organiques préexistants.

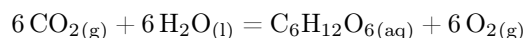
Ce glucose est synthétisé par la photosynthèse des plantes.

Projection

L'**autotrophie** est la production, par un organisme vivant, de matière organique par réduction de matière inorganique et matière minérale.

### 60.2.2 La photosynthèse (20'40")

Il s'agit de réaliser la transformation inverse de celle présentée en introduction :



On discerne deux étapes principales :

1. Oxydation de l'eau : " $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ " (les guillemets montrent que la réaction n'a pas lieu telle qu'elle dans le vivant, qu'il s'agit seulement d'une équation de conservation de la masse).

Projection

Equation-bilan biologique, structure de la chlorophylle et spectre d'absorption associé (**Source** : Burrows (p. 1 183)).

Sous l'effet d'un rayonnement, l'eau est oxydée par deux types de chlorophylles ;

2. Réduction du dioxyde de carbone : " $\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ "

Projection

Première étape biologique de la réduction du dioxyde de carbone et structure du phosphoenolpyruvate (PEP).

Dans cette étape, on n'observe pas d'activation photochimique. L'énergie pour réaliser la réaction est prise de l'hydrolyse de l'ATP stockée dans la cellule.

### 60.2.3 Consommation du glucose (25'35")

Le glucose est consommé par la cellule, quelle que soit son origine, par le phénomène de **glycolyse**.

Projection

Equation-bilan de la glycolyse.

Il s'agit d'une autre source d'ATP par oxydation du glucose, permettant de libérer ou stocker de l'énergie pour l'anabolisme.

Il reste néanmoins que NADH n'est pas recyclé au cours de ces processus ni apporté par l'alimentation. Nous n'avons également pas présenté la réduction du dioxygène. C'est l'objet du prochain cours qui présentera la chaîne respiratoire.

## Conclusion (27'50")

Projection  
Schéma-bilan catabolise et anabolisme (CRICHTON).

Projection  
Le glucose peut être apporté par l'alimentation pour les individus hétérotrophe, par la photosynthèse pour les individus autotrophes. Ce processus implique l'oxydation de l'eau et la réduction du dioxyde de carbone. Le glucose est ensuite consommé, en parallèle du dioxygène.

*Fin : 29'25"*

## Questions

Questions	Réponses
<i>Généralités sur la chimie dans le vivant.</i>	
Est-ce que la matière vivante peut être décrite uniquement comme une solution aqueuse ?	Il existe également des milieux organiques comme les membranes lipidiques.
Est-ce que le dioxygène est gazeux dans la première équation-bilan ?	Il passe en solution et est complexé avant la réaction.
Pourquoi parle-t-on de transport et de transfert ? Quelle est la différence entre les deux ?	Les molécules ne sont pas libres de se déplacer dans la cellule. On privilégie le terme "transfert" pour les électrons néanmoins.
Quelle est la particularité du vivant par rapport à la solution aqueuse ?	Dans le second cas, les ions sont libres. Dans le premier, la température et le pH sont fixés.
Quel est le lien entre l'ATP et les réactions d'oxydoréduction ? (L'ATP apporte l'énergie nécessaire à la réalisation de certaines réactions d'oxydoréduction non spontanée ?)	
D'où vient l'excédent d'énergie global dans le vivant ? (L'excédent d'énergie provient de l'alimentation en glucose ? donc ultimement de l'énergie solaire.)	
<i>La photosynthèse.</i>	
Que dire de l'enthalpie libre de réaction pour la photosynthèse ?	Elle est positive.

Comment calculer l'enthalpie libre de réaction ?	A partir des potentiels standard apparents.
Comment expliquer aux élèves la photosynthèse ? Quelle analogie peut-on faire ?	On peut faire l'analogie avec un électrolyseur : l'organisme convertit l'énergie solaire en énergie chimique. Les différentes protéines/molécules impliquées dans le processus jouent le rôle des fils.
Comment justifier que la chlorophylle est l'agent important de la photosynthèse ?	
Comment a lieu concrètement l'oxydation de l'eau dans la photosynthèse ? Le transfert électronique se fait-il directement entre l'eau et $\text{NADP}^+$ ?	Il y a un transfert électronique entre les molécules de chlorophylle.
A quoi sont dues les transitions dans le spectre d'absorption de la chlorophylle ?	
Comment se passe le processus de photosynthèse ? Quels sont les principaux acteurs ?	Un rayonnement excite un électron de la chlorophylle. Celui-ci excite une autre chlorophylle par l'intermédiaire d'une quinone. La chlorophylle est plus réductrice à l'état excité car elle cède plus facilement son électron. A la fin de la chaîne, l'électron réduit $\text{NADP}^+$ .
Comment la chlorophylle oxydée est réduite ?	Par l'oxydation de l'eau.
<hr/>	
<i>La chaîne respiratoire.</i>	
Comment se déroule la voie respiratoire ?	Le dioxygène est coordonné sur une cytochrome c oxydase. L'électron est apporté du glucose.
Pourquoi les transferts électroniques sont-ils appelés "transferts d'hydrogène" ou "transferts d'électrons + protons" ?	Les deux sont couplés.
<hr/>	
<i>Choix didactiques et pédagogiques.</i>	
Quel choix de niveau a été fait ici ?	
Quelle différence aurait-on fait entre les deux niveaux ?	En biochimie, on aurait cherché une discussion exhaustive des étapes.
Quel est l'avantage de l'utilisation d'acronymes ?	Les équations sont plus simples, on se moque des structures et on se focalise sur les fonctions des molécules.
<hr/>	

## Débrief

Il y a moyen d'apporter un peu plus de chimie en gagnant en efficacité. On peut se permettre de traiter uniquement la photosynthèse.

L'introduction était bien. Néanmoins, le choix du niveau n'était pas clair. Il faut l'affirmer plus explicitement.

Si on garde la première partie c'est très bien aussi. Il faut seulement expliquer à quel point la présentation du transport d'énergie dans le vivant est importante pour comprendre les réactions d'oxydoréduction. Attention ! On parle en revanche de transfert d'électrons.

La sous-partie sur l'approvisionnement en glucose n'est pas nécessaire. Il aurait mieux valu davantage insister sur la photosynthèse. Elle aurait simplement pu consister en l'introduction de la seconde partie.

Pour approfondir la partie sur la photosynthèse, il aurait fallu décrire un diagramme en Z (voir le schéma du Peycru, BCPST 1, p. 227). La photosynthèse est l'un des phénomènes biologiques les mieux décrits donc on peut trouver beaucoup d'informations dans les ouvrages, en particulier dans celui de BCPST. On pourrait de plus calculer les enthalpies libres de réaction à partir du diagramme ( $\Delta_r G \simeq 110$  kJ/mol et l'énergie apportée par un photon vaut -176 kJ/mol, aussi dans le Peycru). On pourrait en outre faire un parallèle avec l'électrolyse : les deux bouts du diagramme constituent les électrodes, l'énergie solaire apportée est l'énergie du générateur et la chaîne de transfert d'électrons représente les fils conducteurs.

**Remarque** – Si l'élément imposé est sur la chaîne respiratoire, on peut également regarder dans le Peycru qui l'a bien documentée.

# Leçon 61

## Études d'espèces chargées en solution

Leçon de chimie

LC6 – Méthodes d'analyse en chimie  
Études d'espèces chargées en solution – Théorie de DEBYE-HÜCKEL  
Présentée par Manon LECONTE (Joachim GALIANA), corrigée par Margaux ROUX  
Le 01/07/2020

### Ressources utilisées

- ATKINS, chimie physique
- Cours sur la théorie de l'état de transition de M. VÉROT
- HOUSECROFT, chimie inorganique (introduction)
- Résumé du cours « Solution kinetics - III » de l'université de Dehli

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Activité d'un ion en solution (idéale et réelle) [L2]
- Théorie de l'état de transition (équation d'EYRING-POLANYI, volume d'activation) [L3]
- Potentiel chimique (signification physique) [L2]
- Mécanismes de substitution de ligands (associatif, dissociatif) [L2]
- Vocabulaire : constante diélectrique d'un solvant, électrolyte fort, modèle des sphères dures [L1]

Licence 3, séquence de chimie physique, cours sur la théorie de l'état de transition particulièrement. Applications dont l'effet isotopique, mécanismes d'échange de ligands...

Choix de ne pas traiter de démonstration mathématique de DH, elle pourra être faite en TD. Le plus important est l'étude de l'expression de gamma pour l'étude mécanistique ensuite.

**Difficultés** Les difficultés sont :

- on ne peut obtenir le coefficient d'activité d'un ion expérimentalement. Pourtant on l'utilise dans le développement de cinétique.
- Méthode déductive pour la détermination d'un mécanisme.

En TD, on pourra aborder la détermination de coefficient d'activité moyen à partir de données expérimentales ; ainsi que l'étude de mécanismes réactionnels faisant intervenir des ions en solution.

## Introduction

Mécanisme de l'hydrolyse basique d'un complexe,  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  dont l'équation bilan est :

(61.1)

Il s'agit d'une réaction de substitution de ligands. Précédemment, on a vu que l'étude du signe du volume d'activation permet de déterminer le mécanisme de substitution.

Une autre méthode utilise le fait que toutes les espèces sont chargées.

### Projection

ATKINS p. 197, coefficients moyens d'activité dans l'eau à 297 K

Constat : rapport de molalité différents montrent des coefficients d'activités loin de 1.

### Objectifs

Présenter la théorie limite de DEBYE-HÜCKEL et utiliser l'expression du coefficient d'activité moyen pour déterminer un mécanisme réactionnel.

8 min

## 61.1 La théorie de DEBYE-HÜCKEL

### 61.1.1 Présentation de la théorie

#### Projection

Wikipédia, DEBYE et HÜCKEL

1923, modélisation de l'atmosphère ionique pour en déduire l'expression de  $\gamma$ . Il y a plus de chances de trouver des anions autour d'un cation qu'ailleurs dans la solution. Chaque ion est entouré d'un nuage sphérique de même charge en valeur absolue mais de signe opposée : il s'agit de l'*atmosphère ionique*.

Elle entraîne un abaissement du potentiel chimique à cause de l'interaction électrostatique du à l'écrantage. Cela implique que l'activité d'un ion soit inférieure à  $\frac{c}{c^\ominus}$ . La théorie permet d'étudier le coefficient donnant cette différence.

Les hypothèses sont les suivantes :

- On ne considère que les interactions électrostatiques entre les ions (pas d'interactions de faible énergie).
- On suppose que l'interaction électrostatique est faible devant l'agitation thermique  $k_B T$ .
- On considère qu'il n'y a que deux (types d') ions en solution qui forment un électrolyte forte (entièrement dissocié).
- Ces ions sont supposés être des particules ponctuelles.

**| Remarque** — Valable dans la théorie de DH limite.

- La constante diélectrique de la solution est celle du solvant pur (l'eau ici).

14 min

Ces hypothèses permettent de déterminer les expressions des coefficients d'activité.

### 61.1.2 Expression du coefficient d'activité

On énonce la loi limite de DEBYE-HÜCKEL,

$$\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I} \quad (61.2)$$

où  $A$  dépend du solvant et de la température, pour l'eau à 25 °C :  $A = 0.509 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  et la force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 c_j \quad (61.3)$$

Problème : expérimentalement, on ne peut pas accéder à  $\gamma_i$  : on définit alors un coefficient d'activité moyen :

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I}, \quad (61.4)$$

pour un électrolyte.

**| Remarque** – Erreur, c'est bien le log et pas directement le coefficient.

Quelques ordres de grandeurs : pour une solution de  $\text{MgSO}_4$  à  $1.5 \text{ mmol L}^{-1}$  :  $\sqrt{I} = 7.7 \times 10^{-2} \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{-1}$ , le produit des charges vaut 2, et on arrive alors à  $\gamma_{\pm} = 0,70$ . On a alors des activités de .

Projection

Comparaison entre les coefficients d'activité moyen obtenus par DH Limite et par l'expérience, ATKINS, p. 197.

Cette loi peut être étendue à l'aide d'une hypothèse moins forte sur les ions, comme sphères dures plutôt que points.

## 61.2 Détermination d'un mécanisme réactionnel impliquant des ions

### 61.2.1 Expression de la constante de vitesse

Considérons un processus bimoléculaire :



Charge  $z_A$ ,  $z_B$  et  $z_C = z_A + z_B$ . On utilise alors l'équation d'EYRING :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta GRT) \left( \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B} \right)^{-1} \quad (61.6)$$

24 min

On exprime alors :

$$\log K_{\gamma} = \log \dots \quad (61.7)$$

que l'on réécrit avec DH, ainsi la conservation de la charge :

$$\log K_{\gamma} = -2z_A z_B A \sqrt{I}. \quad (61.8)$$

On atteint alors l'expression suivante du log de la constante de vitesse :

$$\log k = \log k^{\ominus} - \log K_{\gamma} = \log k^{\ominus} + 2z_A z_B A \sqrt{I} \quad (61.9)$$

qui montre que l'on a une fonction affine de la constante de vitesse en fonction de la racine de la force ionique. Il s'agit de l'effet cinétique de sel.

Si le produit des charges est positif, la vitesse augmente avec la force ionique; s'il est négatif, elle diminue; s'il est négatif, la vitesse diminue avec la force ionique. Enfin, si le produit des charges est nul, donc si l'une des espèces n'est pas ionique, il n'y a pas d'influence de la force ionique sur la constante de vitesse de la réaction.

Par ailleurs, on pourrait montrer que pour un processus monomoléculaire,  $k = k^\ominus$ .

27.5 min

## 61.2.2 Hydrolyse basique d'un complexe

Projection

Tracé expérimental pour le complexe d'introduction, ATKINS, p. 850.

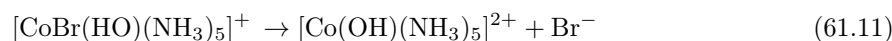
Il s'agit d'une pente décroissante, le mécanisme n'est donc pas monomoléculaire (car la pente est non nulle). La pente est par ailleurs égale à -2.04, ce qui amène à produit de charges égal à -2 (avec ce que l'on connaît des constantes).

Le complexe est forcément impliqué,  $z_A = +2$ . La charge de l'autre espèce est donc de -1, ce qui correspond à l'espèce  $\text{HO}^-$ .

Mécanisme associatif, avec  $\text{HO}^-$  :



puis



où la première étape est l'étape cinétiquement déterminante.

**| Remarque** – Cela pourrait aussi être un mécanisme d'échange, mais plus rare!

## Conclusion

Projection

Mindmap de l'étude d'espèces chargées : écart à l'idéalité théorisée par DH.  
Permet alors des études mécanistique, qui amènent à l'effet cinétique de sel.

Autre effet cinétique, secondaire, de sel, lorsqu'un seul des ions est réactif. C'est le cas par exemple des réactions catalysées par un acide.

31 min

## Questions

### Questions

Premier tableau, vous utilisez la molarité : c'est quoi?

### Réponses

Rapport de la masse du soluté en solvant sur le volume de solvant considéré.

Pourquoi on préférerait la concentration molaire ou la molalité ?

Coefficient d'activité pour exprimer un écart à l'idéalité, qu'est-ce que l'idéalité du coup ?

Vous en pensez quoi par rapport à la concentration de cet écart à l'idéalité ?

Pourquoi ça semble assez fou à considérer ?

Abaissement du potentiel chimique du à l'atmosphère ionique, pourquoi ?

Quelles autres interactions pourraient entrer en jeu, pourquoi on les néglige ?

Électrolyte fort, pourquoi on fait cette hypothèse là ?

Est-ce qu'il y a des théories dans le cas d'électrolytes faibles ?

Loi limite de DH, pourquoi est-elle limite, et comment est-elle sinon ?

Quand on considère pour une solution qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces ioniques. Ce cas est considéré quand la solution est infiniment dilué, avec coefficient d'activité égal à 1.

Hypothèse assez forte de considérer qu'il n'y a pas d'interactions entre espèces ioniques...

Solvatation par l'eau des espèces ioniques ?

Potentiel chimique est une mesure de l'énergie chimique que possède les ions ; s'ils sont enfermés dans une atmosphère ionique, ils sont moins disponibles pour les interactions avec d'autres ; de plus, atmosphère ionique stabilise les ions.

Interactions de VAN DER WAALS, DEBYE entre dipôles dipôles ; car les ions considérés sont des espèces chargées, dont l'interaction électrostatique est bien plus grande (100 contre max  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Ions dissociées dans le calcul, de façon à pouvoir considérer une charge ponctuelle ; si l'électrolyte n'est pas entièrement dissocié, on aurait (des paires d'ions?)...

Ions considérés comme des charges ponctuelles... modèle étendu dans le cas de charges dures....

**| Remarque** – En plus du volume, on a pas aussi l'influence de la force ionique ?

Qu'est-ce qu'on néglige dans un cas par rapport à l'autre ?

Quand est-ce qu'elle est valable cette loi limite ?

C'est une question de force ionique que permet de dire si on prend DHL ou DHE ?

Est-ce qu'on peut commenter la différence de comportement entre les différents sels ?

Solution assez diluée, retour sur la slide entre DHL et expérience.

Stœchiométrie différente et charge des ions en solution.

En général, quand on présente une loi, on associe des limites : quelle serait la limite de la loi de DH, même étendue ?	En solution très concentrée, hypothèses d'électrolyte totalement dissocié et/ou d'interactions faibles négligées pourraient de plus être valables.
Le coefficient d'activité moyen, noté $\gamma_{\pm}$ , est-ce qu'il y a des $\gamma_{+}$ et $\gamma_{-}$ ? Quelle expression du premier en fonction des deux autres ?	
Pourquoi il y a un facteur 1/2 dans l'expression de la force ionique ?	Ne pas considérer deux fois un même ion.
Ça représente quoi la force ionique ? Chimiquement, pas mathématiquement ?	Quantifier les interactions entre les ions ?
Dans la loi de DH, on définit la longueur de D, c'est quoi ?	Rayon de l'atmosphère ionique autour des ions.
Elle dépend de quoi ?	Constante diélectrique du solvant...
Comment ça évolue avec la constante diélectrique ?	Atmosphère ionique que permet d'écranter l'ion a un rayon plus faible si $\epsilon$ augmente ? (Non, pas d'après wikipédia ?)
Et par rapport à la force ionique ?	
Dans le dernier exemple, on aboutit à un méca associatif ; échange on aurait la même chose. Si dissociatif ?	Monomoléculaire, on aurait pas de dépendance en la force ionique.
Autre méthode présentée, avec le volume d'activation : on trouve la même chose dans ce cas ou pas ?	Aurait permis de distinguer associatif et échange.
Pourquoi on peut par déterminer le $\gamma_i$ mais on peut déterminer le coefficient moyen ?	On ne peut pas isoler la contribution seule pour un ion, dépend du contre-ion... Électrode sélective à l'un des deux ions, mais dépend toujours du contre-ion, solution électriquement neutre.

## Debrief

- Exemple bien.
- Bien de traiter seulement DH... et de l'appliquer sur la deuxième partie.
- Longueur de DH, proportionnelle à la permittivité du solvant : plus il est grand, plus c'est dissociant, plus l'écrantage est important. (représente la longueur caractéristique sur laquelle la charge est écrantée).  
Et inversement proportionnelle à la force ionique (plus la concentration augmente, plus vite la charge est écrantée...)
- Dans les limites de DH, on voit que c'est pas fou pour le sulfate de magnésium par exemple : dû au fait qu'on ne prend pas du tout en compte les paires d'ions (et les charges ne sont alors pas ponctuelles du tout). Pareil, si la concentration est trop importante ou si l'ion n'est pas sphérique...
- La différence entre étendu et limite : si on prend en compte la taille de l'ion, on prend en compte

la nature de l'ion. Dans le cas limite, c'est une charge ponctuelle, ça ne dépend donc pas de l'ion (pas de différence entre  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ).

— Le coefficient moyen :  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$ .

## Leçon 62

# Réactions photochimiques

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire  
Réactions photochimiques – Photochromisme  
Présentée par F nril MONTORIER, corrig e par Cyrille MONNEREAU  
Le 01/07/2020

## Ressources utilis es

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau ?? :

Leçon plac e en licence 3, maîtriser plusieurs notions en chimie. Par exemple, en fin de séquence sur la synthèse totale, et faire une ouverture sur de nouvelles stratégies, utilisant la photochimie.

Ici, pas exhaustif, seulement des exemples, donnant un aperçu de ce qui peut se faire.

Diagrammes orbitaux et systèmes pi, cycles catalytiques. Montrer que grâce à la photochimie, on a une sélectivité particulière, et enfin réactivité parfois radicalaire, il faut en être familier.

 lectrocyclisation, pas le temps de tout refaire...

 l ment imposé, photochromisme : notion sur la couleur des molécules (chromophores...) et si on a le temps, études de niveaux élec. et vibra.

Choix de se focaliser uniquement sur les réactions, faire comprendre pourquoi on peut avoir de la réactivité grâce aux photons, les différences avec l'activation thermique. Choix donc de ne pas présenter l'outil expérimental permettant cela.

**Difficultés** Les difficultés sont : Comprendre ce qui se passe au niveau énergétique et faire les liens entre toutes les notions qui sont impliqu es ici.

Objectif donner un esprit critique pour savoir ce qu'on peut faire en photochimie et comment elles'inscrivent en chimie verte.

En TD, autres réactions, isomérisations par exemple, ou d'autres  lectrocyclisations...

## Introduction

La photochimie, existe depuis très longtemps, mais on ne savait pas comment cela fonctionnait ; on comprenait facilement le bronzage, et c'était la seule.

Quand on ne comprend pas, on étudie, et c'est ce qu'ont fait les chimistes... puisqu'elles sont très intéressantes! pas de catalyseurs, pas de chauffage...

La photochimie, qu'est-ce que c'est ?

Projection

Irradiation de A par  $h\nu$  donnant alors B.

Projection

Vidéo, photochromisme : chimiste illumine une fiole jaugée incolore avec un laser bleu. Dans la fiole, le solvant se colore en bleu. el7...

Sans lumière il ne se passe rien, avec il y a une coloration bleue... on reviendra sur cette réaction par la suite.

Dans les cours de spectroscopies...

Projection

Diagramme de JABLONSKI, désexcitation radiative ou non... transfert de charge, désexcitation par réaction chimique.

Objectifs

Comprendre l'apport de la photochimie à certaines réactions.

Quels genre de réaction faire en absorbant des photons ?

## 62.1 Réaction à la lumière

### 62.1.1 Réaction de NORRISH

Besoin d'un réacteur photochimique... que l'on ne développe pas.

Projection

Réacteur photochimique

Cuve thermostaté, lumière pour irradier, à une certaine fréquence, le milieu réactionnel.

La première réaction, en 1936 est celle de NORRISH.

Projection

Cétone, et spectre d'absorption, niveaux  $\pi$ - $\pi^*$  et  $n$ - $\pi^*$ .  
Source, RABASSO.

Quand on irradie, on a rupture homolytique de la liaison CO-CR

Projection

RABASSO, réaction de NORRISH I, irradiation à 313 nm, diradical... formation d'énaldéhyde, cété ou cycloalcane.

Si on irradie à 230 nm, rupture de la double liaison, obtention d'un autre diradical.

Projection

NORRISH II, synarchive.

Projection

Anti-mycosique, une étape avec irradiation et réaction de NORRISH II.

Grâce à la photochimie, rupture homolytique, utilisée en synthèse totale. Par ailleurs, on voit ici, d'un point de vue de chimie verte, sans chauffage, dans l'eau, sans catalyseur et produit auxiliaire... donc respecte plusieurs principes !

On a vu aussi qu'on avait deux types de réaction en fonction de l'irradiation que l'on réalise... On va aller un peu plus loin, avec les réactions d'électrocyclisation.

### 62.1.2 Réaction d'électrocyclisation

Stéréochimie uniquement ici.

Projection

Électrocyclisation pour formation du cyclobutadiène, obtention produit trans ou cis en fonction de l'activation.

Pour savoir cela, on doit regarder les orbitales du système pi de la molécule.

[Dessiner les orbitales, lobes du même côté, disrotatoire, produit cis.]

[Dessiner les orbitales, lobes pas du même côté, conrotatoire, produit trans.]

Pourquoi ?

Projection

Diagramme de corrélation d'OM pour la cyclisation disrotatoire du butadiène, HIBERTY.

On a un croisement entre les états...

| **Remarque** – Ce sont des orbitales ou des états ?

Réaction photochimique, passer les électrons dans un niveau excité...

Sélectivité, permet de choisir le produit.

Conclure sur cette partie, sélectivité (régio et diastéro). Maintenant, revenir à ce qu'il se passe dans la vidéo sur le photochromisme.

## 62.2 Le photochromisme

Projection

Remettre la vidéo, montrer 6-NO<sub>2</sub>-BIPS, donner son spectre.

Définition du photochromisme.

Si on irradie cette molécule, réaction inverse d'une électrocyclisation à 380 nm ; électrocyclisation avec lumière blanche.

Changement de couleur dû à la formation d'une espèce permettant un transfert ?

Projection

Vidéo, lunettes avec composés dans le verre, photochromique... applications importantes.

Adaptation à la luminosité ambiante, verre plus teinté...

Autre utilisation, encre blanche...

Projection

Encre invisible.

Dans l'introduction, on a parlé d'une autre possibilité, par transfert de charge... intéressant dans la photocatalyse.

## 62.3 La photocatalyse

Dans certains cas, il est possible que des molécules n'aient pas les niveaux énergétiques bien placés pour avoir la réaction souhaitée...

Utilisation alors de photosensibilisateur, qui absorbe facilement les photons et se désexcitent par transfert de charge pour qu'elles réagissent... c'est la photocatalyse.

Projection

Exemple d'une acylation d'un indol sous irradiation lumineuse; composé d'irridium qui est sensibilisateur, avec irradiation LED bleus.

On regarde le mécanisme, qui est un peu compliqué...

Projection

Cycles catalytiques

Iridium  $\text{Ir}^{3+}$  qui absorbe un photon, excité alors; il réalise un transfert d'électron vers le  $\text{tBuOOH}$ , qui force un radical  $\text{tBu}^\bullet$ , qui à nouveau réagit avec l'aldéhyde (activation de sa liaison C-H.)

Radical se fixe alors sur le palladium, puis SET qui régénère l'irridium (III) en oxydant le palladium de II vers IV, puis élimination réductrice!

Très peu de sous-produits...

Réaction par voie thermique se fait par chauffage à 130...

Réactions photochimiques sont intéressantes en tant que chimiste; pour l'instant, on parle de niveaux électroniques, mais ce qui pourrait être intéressant, c'est de voir si l'on peut faire des excitations vibrationnelles.

Projection

Vibration de liaison, potentiel de M., wikipédia.

Est-ce possible de faire une réaction avec seulement une excitation vibrationnelle?

Projection

Excitation d'une liaison (ressort) affaiblie par activation photochimique vibrationnelle.

## Projection

KARLOV en 1874, vibration dans l'infrarouge...

## Projection

Par YANG, couplage de deux produits avec IR pulse à 2470, N=C...

Ce qui est intéressant, c'est que chaque liaison a une bande de vibration propre, et donc avec des laser bien choisis, on pourrait activer très sélectivement une liaison dans la molécule! Dont les liaisons C-H.

## Conclusion

Exciter des molécules par absorption de photons; pour se désexciter, réactions chimiques avec électrocyclisation et NORRISH, qui peuvent être sélectives; photocatalyse ou excitation catalysée en allant plus loin, procédés vert, utilisés de plus en plus dans l'industrie.

## Questions

Questions	Réponses
Fin de l'introduction, développer la notion dite « photochimie donc radical »...	Pas toujours, mais très souvent, on a transition d'une orbitale liante vers une orbitale non liante.
Pour une pi-pi*, c'est plus compliqué de parler de biradicaux... plus délicat.	
Seule réaction photochimique, c'était le bronzage... ça fonctionne comment ?	Molécules sur la peau.
Il y a des molécules responsables plus que d'autres ?	Mélanine (?)
Réaction à la lumière, de NORRISH, est-ce qu'on peut commenter sur les intensités relatives de ces deux absorptions ?	pi-pi* plus importante, autorisée de symétrie, alors que la n-pi* est interdite de symétrie, probabilité de transfert plus importante pour la première.
Dire en quoi une transition n-pi* peut conduire à une rupture d'une liaison sigma ?	
C'est quoi l'orbitale n dans cette molécule ?	
Autre chose, sur la NORRISH II, quel état électronique (tu as dit pi-pi*) est responsable ?	
La plupart des réactions photochimiques se font par passage par un état triplet...	

Et cet état triplet est favorisé par des croisements intersystèmes...

Retour sur les diagrammes orbitales pour l'électrocyclisation... ce qui chiffonne c'est que le diagramme orbitalaire est celui de la HOMO-1 et pas de la LUMO à gauche...

Quelle classe de composé, de fonction chimique représentée, pour le 6-NO<sub>2</sub>-BIPS fermé?

Conjugaison étendue dans la forme ouverte... comment on pourrait la mettre en évidence? Ou mettre en évidence le transfert de charge...

D'autres types de composés photochromes?

Une autre classe, plus colorée, dans le visible, qui ressemble un peu (même genre de mécanisme...)

Dernière classe? Très importante dans la recherche (récente, 20 ans)...

Est-ce que toute molécule possédant une propriété d'apparition ou disparition en fonction d'une couleur peut-être qualifiée de photochrome?

Photocatalyse, complexe d'irridium, comment ça se passe, qu'est-ce qu'il se produit? quel type de transition est excitée, quel état excité... pourquoi ça absorbe pas mal, et pourquoi ça transfère bien son électron?

En quoi c'est favorable au phénomène de photosensibilisation?

Loi thermodynamique qui va relier la force motrice du transfert d'électron aux différents paramètres spectroscopique de la molécule?

Une limite importante à ce type d'excitation vibrationnelle? qui fait que c'est moins utilisé?

Pourquoi ne pas peupler plus d'état, apporter plus de quanta alors?

fSpiro-pyranes.

Formes mésomères limites, délocalisation complète.

Stilbènes... isomérisation Z/E entre deux benzène...

Colorants azoïques...

Diaryl-éthène...

Non, il faut que ce soit réversible!

Transition de l'irridium vers les ligands, puis transfert d'électron pour que les ligands retrouvent leur forme... (MLCT, absorbe beaucoup, alors que transition d-d seraient pas autorisées...) (autre point important, l'irridium est un métal de transition lourd)

Croisement intersystème facilité, transfert vers l'état triplé donc, qui réagit alors...

Très important en photocatalyse : relation de REHM-WELLER (mais en simplifiant); équivalent de celle-ci (abus de langage), voir ce site

Bien moins grand comme activation, barrière énergétique diminuée mais bien moins que ce serait avec électronique

Les règles de sélection en spectro vibrationnelle, dans les systèmes faiblement anharmonique, qu'un seul quanta à la fois... Possible avec les bandes overtone, mais c'est très faible comme probabilité...

Avec les laser femtoseconde, intensité très forte, densité de photons importante temps de vie faible de l'état excité...

## Debrief

- Dommage de ne pas revenir sur le bronzage ou d'être plus précis dès le début.
- Mentionner les règles de WH. Volontaire pour le candidat, parce qu'on s'y intéresse pas beaucoup, on s'intéresse à leur démonstration...
- Cycle très bien présenté.
- Essayer d'être un peu plus rigoureux/orbitalaire sur l'électrocyclisation.
- Plan bien choisi, introduction et conclusion très bien amenées.
- Fait que les réactions soient plus vertes, insister un peu plus...
- Autre chose qui peut se faire si on a un trou... réactions photochimiques par transfert d'énergie, photooxydation par génération d'oxygène singulet...
- TURO, Modern molecular chemistry, voir DELAIRE...

# Leçon 63

## Théorie de l'état de transition

Leçon de chimie

LC5 – Aspects cinétiques de la réactivité chimique  
Théorie de l'état de transition – Effet cinétique isotopique  
Présentée par Arthur LASBLEIZ (Solène LEGRAND), corrigée par M. VÉROT  
Le 02/07/2020

### Ressources utilisées

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Profils réactionnels, loi d'ARRHÉNIUS
- Lois de vitesse
- Physique : physique statistique (fonction de partition et BOLTZMANN)
- Modèle des sphères dures, théorie cinétique des gaz
- Profils énergétique, courbe de MORSE
- Énergies de vibration d'une liaison

Placée en L3, choix fait car demande de nombreux pré-requis notamment en physique/chimie physique. Théorie qui se base sur une approche de physique statistique, notamment fonction de partition et distribution de B, qui doivent être connues des élèves. Aussi, théorie cinétique des gaz, en général abordée assez tôt dans l'enseignement supérieur, dans le cadre du cours de thermodynamique sur les gaz parfaits.

Les pré-requis en chimie s'axent sur les profils réactionnels et la loi d'ARRHÉNIUS, des notions de cinétique qui seront investies pendant toute la leçon. Pour l'élément imposé, besoin de connaître les énergies de vibration et le profil énergétique (MORSE).

Plusieurs façons d'aborder la leçon : d'abord détailler les calculs, mais quelque chose de lourd à suivre pour des élèves et pas très utile en chimie. Autre façon, détailler seulement les applications en donnant l'équation d'EYRING (effet isotopique, CARTIN-HAMMET)... ici, un mélange de ces deux approches, donner les étapes de raisonnements, un peu d'histoire sur la théorie utilisée et comment l'appliquer.

Les TD pourront porter sur d'autres exemples/applications

**Difficultés** Faire la différence entre la constante de vitesse donnée par ARRHÉNIUS et celle donnée par EYRING : on fera un point pour bien les distinguer.

## Introduction

4 min

En cinétique, on écrit et étudie souvent des constantes de vitesse : les chimistes ont alors voulu les quantifier.

En 1889, loi d'ARRHÉNIUS (l'écrire). On peut alors tracer un profil réactionnel, par exemple pour une réaction de substitution d'ordre 2, (produit, état de transition, réactif).

L'énergie d'activation est la différence d'énergie entre réactif et état de transition.

**Remarque** – Pas vraiment... il y a une nuance, il s'agit d'une énergie seuil dans la loi d'ARRHÉNIUS.

Différents modèles sont développés pour atteindre ces résultats.

### Objectifs

Comprendre quelles sont les étapes qui ont mené à la théorie de l'état de transition (et son succès).

Comprendre quelques applications.

7 min

## 63.1 De la théorie des collisions à celle de l'état de transition

### 63.1.1 La théorie des collisions

L'objectif de cette théorie, c'est de trouver une expression du facteur de fréquence. Mise en place en 1916 et se base sur la théorie cinétique des gaz.

Trois hypothèses :

- les molécules sont considérées comme des sphères dures ;
- le volume des molécules total est supposé faible devant le volume du système ;
- les seules interactions prises en compte sont les chocs entre les molécules.

Hypothèses fortes : molécules ne sont pas des sphères dures (polarisabilité...).

Deux conditions à respecter pour qu'il y ait réaction : il faut qu'il y ait collision et que l'énergie du système soit supérieure à l'énergie d'activation.

Si on considère :



l'expression de la constante de vitesse est :

(63.2)

où on identifie deux probabilités, qui correspondent aux deux conditions précédemment établies. La section efficace : on la présente comme...

### Projection

Section efficace...

L'expression de A est identifiable ici [l'entourer] ; est-elle cohérente avec l'expérience ?

### 63.1.2 La chute de la théorie des collisions

12 min

Pour évaluer si le facteur de fréquence théorie correspond à celui de l'expérience, on pose :

$$P = \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{théorique}}}, \text{ le facteur stérique} \quad (63.3)$$

Projection

Facteur stérique pour différentes réactions, cours de M. VÉROT.

La théorie des collisions a de nombreuses limitations, avec souvent un facteur stérique plus faible ; par ailleurs, insister sur le facteur supérieur à 1... Vers un nouveau modèle, la théorie de l'état de transition.

Comment faire le lien avec cette nouvelle théorie ? On suppose un équilibre rapide entre A et B...

**| Remarque** – Comment est fait le lien ??

Il manque en fait un facteur entropique dans le cas de la théorie des collisions ! La théorie de l'état de transition permet d'utiliser des grandeurs macroscopiques plutôt que de s'intéresser seulement à l'aspect microscopique des transformations.

### 63.1.3 La théorie de l'état de transition

On peut donner deux définitions à l'état de transition, une microscopique (parties de surface de l'énergie potentielle qui est un point selle d'ordre 1)

Projection

Projection point selle d'ordre 1

et une macroscopique (partie de l'espace des phases où il y a équiprobabilité de passer d'un côté de l'autre).

Microscopique :  $E_a$  et macroscopique :  $\Delta G$

Hypothèses à connaître : on dessine un diagramme (macroscopique).

- il y a quasi-équilibre (on peut utiliser la distribution de MB) au niveau de l'état de transition ;
- lorsqu'une molécule arrive à l'état de transition, elle ne rebrousse pas chemin ;
- le système a un comportement classique (pas d'effet tunnel) ;
- il existe un mouvement spécial (inconnu ?) qui est responsable de la réaction (élongation d'une liaison, translation...)

22 min

Pour développer la théorie, c'est se placer dans le cas



avec équilibre avec l'état de transition.

Projection

Constante d'équilibre avec le complexe activé, expression de la constante de vitesse.

On peut alors écrire, dans ce cas,

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp -\frac{\Delta G}{RT} \quad (63.5)$$

appelé équation d'EYRING-POLANYI.

Quelles sont les conséquences de ce résultat ?

## 63.2 Application

### 63.2.1 Présentation de l'effet cinétique isotopique

Projection

Isotop fractionation at the methyl carbon in the reactions of cyanide ion with methyl chloride and methyl bromide.

Modification de la constante de vitesse en fonction de l'isotope (carbone 12 ou carbone 13).

**| Remarque** – Pourquoi utiliser cet isotope ?

On veut étudier la dissociation de liaisons C–H ou C–D.

### 63.2.2 Explication de l'effet

Projection

Expression de  $k_H$ , et du rapport  $k_H/k_D$ .

Certains termes peuvent se simplifier... et on a alors une différence entre les énergies qui intervient.

Projection

Diagramme énergétique associé aux ruptures des liaisons C–H et C–D.

Pour trouver une expression de ces énergies, on peut se placer dans le potentiel de MORSE, différents pour H ou D, mais avec un énergie de potentielle égale pour les états dissociés.

La différence vaut alors :

voir fiche (63.6)

et arriver au rapport environ égal à 7.

30 min

Peut être utilisé pour déduire des mécanismes... Revenir à l'exemple de base (avec carbone 13 et 12... ?)

## Conclusion

On a vu quelles étapes menaient de la théorie de la collision à la théorie de l'état de transition. On peut alors l'exploiter pour illustrer certains résultats expérimentaux voire pour l'utiliser en étude mécanistique.

## Questions

Questions

Réponses

---

Dans la théorie des collisions, expression donnée de $k$ ... revoir? est-ce que vous êtes bien sûr de cette expression? Quelle devrait être la dépendance vis-à-vis de la concentration en A et en B?	Il s'agit de la loi de vitesse, pas de $k$ .
Expliquer d'où vient le rapport de $k_B T$ sur $\mu_{AB}$ ?	ne sait pas
Une idée de la fonction de partition de translation d'une particule dans une boîte?	
Est-ce que ça aurait été possible, pour les étudiant-es, de ne pas passer par la théorie des collisions? (aller directement de ARRHÉNIUS vers EYRING).	Grande limite d'ARRHÉNIUS, pas de dépendance en température du facteur pré-exp, pas de prise en compte de l'entropie...
Expression de la théorie de l'état de transition, expression en l'entropie... est-ce qu'on a des lois de puissance de la dépendance en la température du facteur pré-exponentiel	
Vous avez fait un lien entre l'énergie d'activation et la courbe d'énergie potentielle qui est microscopique : ce lien est direct? quelle définition directe de l'énergie d'activation?	L'énergie d'activation est celle de la loi d'ARRHÉNIUS...
En terme d'inégalité, quel sens?	$E_a > E_{\text{selle}} = E_{\text{seuil}}$
Importance de l'hypothèse d'un mouvement classique? Dans quel cas ça pourrait être mis à mal?	Pas d'effet tunnel, énergie d'activation est un réel seuil.
Système qui mettrait en évidence cela? Pour montrer cette limite? Un type de réaction chimique pour favoriser l'effet tunnel?	
Constante d'équilibre puis expression en slide; concentration standard avec une $\Delta n$ , correspond à quoi?	Terme d'homogénéité, vient de la constante d'équilibre justement.
Ce $\Delta n$ , en étude cinétique, vous le rapprochez de quoi? Quelle grandeur caractéristique le fait évoluer?	(Molécularité?)
Deux types de grandeurs mélangées : thermodynamiques et cinétiques, c'est perturbant... vous gérez ça comment?	

Vous connaissez une autre grande théorie qui concilie thermodynamique et cinétique ? qui est bien différent conceptuellement de la théorie d'EYRING ? Pour un type particulier de réactions chimiques ? En rapport avec l'oxydoréduction ?	Théorie de MARCUS
Dessiné un profil énergétique, quel axe en ordonnée ?	
E ou G à mettre ?	G ?
Équation du potentiel de MORSE pour décrire une liaison, pourquoi MORSE et pas une autre ?	Rupture de la liaison, donc potentiel harmonique plus valable...
Slide, application numérique pour avoir le facteur 7 ; erreur dans la slide ?	
Expression de l'énergie des niveaux pour un oscillateur harmonique ?	
Est-ce que vous auriez un exemple de réaction sur laquelle illustrer ce facteur 7 ?	Réactions d'élimination, ordre 1 ou 2 que l'on peut discriminer.

| **Remarque** – (le candidat proposait A/B, mais c'est plus compliqué car espèces chargées)

Effet primaire, favorable pour quel type d'élimination ?	Primaire E2 (vérifier...)
--	---------------------------

## Debrief

- Mauvais choix stratégique : il ne faut pas traiter la théorie des collisions ; ici, impossible de traiter de l'application...
- À l'avis du correcteur, historiquement, le jury attend quelque chose de peu axé sur le développement de la théorie.
- Manque une réaction ! Prendre celle du cours, présente dans le CLAYDEN et vraiment regarder culturescience...
- Il faut passer plus de temps sur micro/macro dans l'effet cinétique isotopique ; une page dessus dans le ATKINS. Précise bien que l'état de transition est tardif. Explique qu'on peut se trouver alors dans la même partie plate du potentiel de MORSE (si je comprends bien...).
- Est-ce qu'on prend ou pas en compte la fonction de partition de l'hydrogène et du deutérium libre ? change la valeur du rapport...  
Remarque, l'hydrogène qui s'en va fait autre chose, il n'est pas forcément libre... à garder en tête...
- En fonction de l'élément imposé, mettre ou non le  $K_\gamma$ , et en fonction de la maîtrise du truc.
- Historiquement, la cinétique s'est faite avec les concentrations ; là on fait avec la thermo, donc les activités ! permet de l'introduire, faire le lien (le  $K_\gamma$ ).
- Élément imposé pourrait être : lien entre les grandeurs d'ARRHÉNIUS et d'EYRING...
- Dans les objectifs et introduction, beaucoup de temps passé sur la théorie cinétique des gaz...

dans les difficultés, lien entre thermo et cinétique, très difficile pour un étudiant·e.

- Montrer que la théorie du complexe activé n'est pas si loin que ça de ARRHÉNIUS... insister un peu, parce que c'est ce qu'ils connaissent.
- Pour mettre en avant l'effet tunnel, addition ou rupture d'un hydrogène (petite masse)... et travailler à basse température.
- Pour la leçon des résultats au mécanisme réactionnel, vaut pas forcément le coup de traiter seulement le CLAYDEN, puisqu'on utilise directement la théorie de l'état de transition. (Pour cela, utiliser l'échange de ligand, le SHRIVER donc, à scanner...)

# Leçon 64

## Utilisation du fond chiral

Leçon de chimie

LC9 – Chimie moléculaire

Utilisation du fond chiral – Auxiliaire chiral

Présentée par Bénédicte GREBILLE (Lucile BRIDOU), corrigée par Nicolas DE RICKE

Le 02/07/2020

### Ressources utilisées

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Biochimie
- Chimie organique
- Dédoublément de racémique
- Chimie verte
- Chiralité, stéréodescripteurs, sélectivité
- Colonne à chromatographie
- Synthèse totale

Placée au niveau de licence 3 car elle nécessite de nombreux pré-requis et du recul notamment sur les réactions de chimie organique et leur sélectivité. (Par exemple, réaction de DIELS-ALDER)

Ce cours suit un cours de rappel sur la biochimie (déjà vu en L2) où l'on revoit les biomolécules de bases (sucres, terpènes, a.a.), la représentation de FISCHER.

Illustrée avec des exemples de synthèse totale pour l'ancrer dans ce qui est fait en recherche ou d'un point de vue industriel, avec une comparaison lorsqu'une molécule du fond chiral est utilisée, les avantages et inconvénients. On en profitera pour faire un parallèle avec la chimie verte et ses principes.

Choix de se focaliser sur les sucres et les acides aminés, terpènes vus en TP par exemple avec l'oxydation du menthol. Énantiomériquement pur ou non, être familier de la chiralité, sélectivité et caractérisations...

Dernière partie de cette leçon sur les colonnes chirales ; pas encore vue par les élèves mais doivent être familier des CPV et HPLC, au moins sur le principe. Suite du cours sur la catalyse enzymatique.

**Difficultés** Molécules qu'on a pas l'habitude d'utiliser en chimie organique, avec de nombreuses fonctions comme les sucres.

## Introduction

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques, mais dans un environnement chiral, propriété très différentes. C'est le cas dans le corps humain par exemple.

Exemple de la thalidomide, anti-nauséeux ou tératogène... scandale sur ce médicament ! Importance de synthétiser des molécules énantiomériquement pures.

Comme vu au dernier cours, il y a des molécules chirales dans le vivant ; on va les utiliser, et dire qu'elles constituent le fond chiral. Le fond chiral est l'ensemble des molécules chirales d'origine naturelle.

### Projection

Trois grandes familles : les sucres, les acides-aminés, les terpènes.

22 a-a chez l'humain-e, dont 21 chiraux. Terpènes issus du motif isoprène...

Leur intérêt, c'est qu'elles sont énantiomériquement pure ! En synthèse organique, c'est en général difficile !

On peut les utiliser de deux façons : directement dans la synthèse pour obtenir un produit majoritaire ou alors après la synthèse, pour les séparer.

## 64.1 L'utilisation du pool chiral pour la synthèse d'un seul énantiomère

Deux méthodes : comment utiliser le fond chiral comme réactifs

### 64.1.1 Utilisation comme réactif

#### Projection

Spirastrellelide B.

Activité d'inhibition forte (contre phosphatase ?), prometteur pour l'utiliser en chimiothérapie.

#### Projection

Synthèse en chimie organique, LUBIN-GERMIN, rétrosynthèse de la partie Sud, mène à molécule de D-glucose.

En représentation de FISCHER, D-glucose (à dessiner) ; on voit qu'effectivement, la molécule a déjà 4 centres stéréogènes.

En solution, on sait qu'elle se trouve plutôt sous forme de chaise (dessiner)

D-glucose formé par hydrolyse de l'amidon.

#### Projection

Amidon

#### Projection

Première partie de la synthèse de la partie Sud, depuis le glucose.

On souhaite utiliser les fonctions hydroxyles du glucose, mais il y en a beaucoup! en protéger certaines est essentiel : première protection de diols par acétalisation, puis oxydation, réaction de WITTIG et enfin réduction de l'alcène.

On remarque que la réaction de réduction est également énantiosélective : cela est due aux interactions entre les substituants du D-glucose, approche du dihydrogène par le dessus puisque approche par le bas gênée par groupement acétal.

Bilan : avantages et inconvénients d'utiliser une molécule du fond chiral comme réactif? Avantage, chiralité dès le début de la synthèse, donc induire d'autres chiralités par la suite (stéréochimie de la réduction ici) ; beaucoup de centres stéréogènes intégrés d'un coup dans la molécule.

**Remarque** – Mis dans les avantages, mais ça peut devenir un inconvénient si ce ne sont pas ces configurations qui sont attendus

Autre avantage : de nombreuses fonctions, des groupes hydroxyles ici.

Projection

Suite : déprotection de l'un des acétal, puis oxydation et à nouveau WITTIG...

**Remarque** – Une fois de plus, peut être un inconvénient : il faut réussir à protéger les fonctions. Cela rajoute des étapes à la synthèse...

Autre chose : synthèse du menthone à partir de menthol.

Projection

Réaction de DA entre cyclopentadiényle et l'acylate de benzyle : les deux réactifs sont achiraux!  
Source : CLAYDEN

La règle de l'ENDO élimine une partie des composés possibles, mais on n'aura pas un énantiomère majoritaire : les approches sont les mêmes probabilités par dessus ou dessous.

### 64.1.2 Auxiliaires chirales

Qu'est-ce que c'est? Un auxiliaire chiral est un composé énantiomériquement pur (souvent aa ou dérivé d'aa) que l'on va fixer de manière temporaire à un réactif pour induire une stéréosélectivité.

Utilisé en 1978 pour la première fois par COREY.

Stratégie est toujours la même :

1. fixation de l'auxiliaire chiral ;
2. réaction (diastéréosélective) ;
3. élimination de l'auxiliaire chiral et obtention d'un seul énantiomère, pur.

Bien sûr, on rajoute deux étapes... c'est un inconvénient.

Oxazolidinone d'EVANS, à partir de la (S)-valine.

Projection

Synthèse d'une oxazolidinone d'EVANS, source : CLAYDEN.

Cet auxiliaire chiral est utilisé et fixé sur le réactif.

Projection

Fixation de la copule chirale sur le réactif, source : CLAYDEN.

On écrit le mécanisme de la réaction :

- addition de l'hydrure sur l'hydrogène de l'azote (réaction A/B) ;
- addition de l'azote sur le chlorure d'acyle ;
- élimination du chlorure.

Suit la réaction de DA.

Projection

Réaction de DA diastéréosélective, CLAYDEN.

On a une approche privilégiée ; par ailleurs on a un acide de LEWIS pour bloquer la configuration.

Projection

Approche des réactifs en 3D avec chemtub3D.

Réactif de départ sur lequel l'oxazolidinone est fixé ; par au dessus, pas de gêne stérique alorsq ue par dessus, isopropyle gêne.

On obtient alors majoritairement un des diastéréoisomère. Avec la dernière étape, élimination de l'auxiliaire chirale ; dépend du produit final souhaité.

Projection

Élimination de la copule chirale.

Par ailleurs, l'oxazolidinone est recyclée/able à la fin !

Bilan : avantages et inconvénient de cette méthode. Réaction sélective avec un seul énantiomère alors que réactifs achiraux initialement. Inconvénient : économie d'atomes si non recyclé et nombre d'étapes !

C'est pas toujours possible d'obtenir un seul énantiomère ! Il faut alors une autre méthode si l'on souhaite séparer, à l'aide du fond chirale, deux énantiomères en solution.

## 64.2 Utilisation du fond chirale pour séparer deux énantiomères

### 64.2.1 Par colonne de chromatographie

On utilise les cyclodextrines pour des colonnes chirales. Comme dit en introduction, si on a uniquement le gel de silice dans une colonne de silice, on aura aucune séparation des énantiomères.

Projection

Cyclodextrine, molécules chirales.

Les deux énantiomères vont former des complexes avec celles-ci ; ces complexes sont des diastéréoisomères dont l'association avec la phase stationnaire diffère !

Avantage : technique rapide et qui permet d'avoir un très bon rendement. Inconvénient : cher et un matériel important.

Une autre méthode pourrait être avec un agent de dédoublement, par dédoublement de racémique avec la N-proline par exemple, voir TP.

Avantage : facile à faire, inconvénient, rendement moins bon et très spécifique...

## Conclusion

On a vu qu'il est important de synthétiser des molécules énantiomériquement pur ; le fond chiral permet d'y accéder soit de façon directe en synthèse soit par séparation.

La prochaine fois, voir comment utiliser des enzymes comme catalyseurs pour un seul énantiomère synthétisé.

## Questions

Questions	Réponses
Plusieurs types/plusieurs méthodes de chromatographies chirales? en quoi elles peuvent différer?	Rendre chiral, donc ici avec les cyclodextrines, fixées sur la silice; sinon (voir fiche Manon) phase stationnaire déjà chirale?
Menthol, directement isoprène?	Catégorie un peu dérivée.
Exemple avec le motif isoprène alors, utilisable en TP par ailleurs?	
Est-ce que pour toi les enzymes appartiennent au fond chirale?	Cas un peu limite... mais on peut les inclure parce que ce sont les aa qui leur donnent leur chiralité...
Sucres, très vague... une définition, comment on les reconnaît?	Plusieurs groupes hydroxyles, formule brute en hydrates de carbonés.
Est-ce que ça suffit de dire que c'est juste de fonctions alcool?	Au moins un aldéhyde, cétone ou acétal...
Sur la synthèse, combien de stéréoisomères possibles?	Compter le nombre de centres... pas compter les bloquer.... $2^{15}$ .
Le lien de la rétrosynthèse vers le D-glucose est pas évidente...	Ce ne serait pas demander aux étudiant-es de savoir que c'est de D-glucose le précurseur, on le dirait...
Aussi, choix de représenter l'hydroxyle vers le bas... des choses à dire sur ce sujet	Les deux isomères $\alpha$ ou $\beta$ en solution; dans la synthèse, on passe du pyranose à furanose? ... en contrôle thermodynamique, donc on va déplacer l'équilibre...
Hydrogénation, c'est quel type de sélectivité?	Diastéréosélectif...
Dans la discussion, bien d'avoir accès aux sucres, mais inconvenient car trop de centres stéréogènes... que faire?	Inverser la configuration, par MITSUNOBU par exemple.
Quelles conditions?	
Moins de centres asym. que le glucose?	D'autres sucres avec moins de groupements hydroxyles (désoxyrybose).
Obtenir le glucose à partir de l'amidon; on le retrouve dans quels autres polymères?	Cellulose, recherches actuelle pour l'extraire de la cellulose car déchet dans la papeterie... aussi du saccharose mais alors aussi fructose...

Oxydation présentée non ménagée avec périodate de sodium ; il en advient quoi une fois qu'il a réagit ?

Auxiliaire chiral, est-ce que vous savez s'il y a une limite à leur utilisation ? sur des molécules avec beaucoup de centres asymétriques ?

Un seul isomère obtenu en DA, sûr de ça ?

Recycler l'oxazolidinone d'EVANS, comment faire ?

Une idée du pKa de l'oxazolidinone protonée/déprotonée ?

Quelles techniques pour vérifier si on a un mélange énantiopur, racémique...

Fonctionne pour n'importe quel énantiomère obtenu ou il y a une condition ? Si on a une toute nouvelle molécule...

Quel type d'interactions on a entre la phase stat. chirale et le soluté qui passe à travers la colonne ?

D'après vous, toutes les HPLC chirales permettent-elles de séparer quantitativement des énantiomères en laboratoire ?

On pourrait poser des questions sur les sels diastéréoisomères qui pourraient précipiter sélectivement...

Possible d'utiliser la copule d'EVANS pour faire un TP ?

Autres auxiliaires chirales ?

Utilisation du fond commun chiral en catalyse ?

Fonctionne bien sur des molécules très simples... sur d'autres molécules plus complexes, substit. chiraux rendent la fixation et l'utilisation pas très facile... (effet mismatch par exemple).

Attaque endo majo, attaque exo possible, dans ce cas... mais ce serait un diastéréoisomère donc séparable.

Éliminée à la fin, tout en solution ; pour les séparer, avec une colonne de chromatographie ?

Base conjuguée avec délocalisation... pKa assez base, peut-être autour de 10 ? 20/25 ?

Polarimétrie et loi de BIOT...

Connaître le pouvoir rotatoire de la molécule...

Interactions faibles, LH, vdW.

Résolution et séparation, dépend de la taille de la colonne.

Voir les prix... en soit pas insurmontable...

## Debrief

- Très clair.
- Attention au temps cependant.
- Question de la candidate : formation de l'oxazolidinone, mécanisme ? Amine fait addition élimination, puis alcool, mais la base ne serait pas utilisée ? Si c'était dans l'eau, l'amine pourrait se protoner partiellement, mais pas sûr que ce soit dans l'eau...

# Leçon 65

## Enzymes

Leçon de chimie

LC12 – La chimie dans la matière vivante

Enzymes – Co-facteur

Présentée par Lucile BRIDOU (Bénédicte GREBILLE), corrigée par B. SÉCORDEL

Le 02/07/2020

### Ressources utilisées

- VOET
- CHOTTARD
- IUPAC
- pdb
- WEINMAN
- SCACCHI (google book), pas les bonnes pages

### Introduction pédagogique

Les pré-requis sont les suivants, pour une leçon de niveau L3 :

- Forces intermoléculaires [L1]
- Catalyse homogène, notion de catalyse
- Acide aminé, peptide : définitions, structures
- Stéréochimie
- Cinétique, loi de vitesse
- Sélectivité
- Profil réactionnel, énergie d'activation

Leçon placée en L3 : cours d'introduction pour des élèves qui voudraient se spécialiser en biochimie. Choix d'étudier la structure des enzymes et en deuxième partie le lien avec l'activité catalytique des enzymes.

Reprendre les pré-requis ; les réinvestir au travers de rapides rappels pour aller vite vers les co-facteurs. Choix aussi de n'aborder que les enzymes protéiques (?).

Fil conducteur : chimotristine, enzyme qui n'a pas de co-facteur... choix qui permet aux élèves de comprendre que même si on s'attarde sur la nécessité pour certaines enzymes de co-facteurs, mais que ce n'est pas essentiel.

## Introduction

Leçon sur les enzymes... Qu'est-ce qu'une enzyme : macromolécule qui fonctionne comme catalyseur pour accélérer ou modifier la vitesse de réaction (biologique).

En + zyme : dans le vivant. Introduit en 1878 par ?? Quelque chose dans les levures qui induisait des réactions chimiques.

Enzymes sont essentielles dans le vivant, notamment dans le métabolisme... elles diffèrent des catalyseurs que l'on connaît en chimie de synthèse.

Quelques spécificités dont les suivantes.

- Vitesse de réaction,  $10^6$  à  $10^{12}$  par rapport à sans catalyseur et de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux catalyseurs chimiques.
- conditions « douces », pH 7, moins de 100 degrés celsius, pression atmosphérique...
- Possibilité de régulation de l'activité des enzymes...

Pour comprendre le fonctionnement des enzymes : étudier la structure de celles-ci.

### Objectifs

Comprendre la structure d'une enzyme.

Comprendre la spécificité de la catalyse enzymatique, en lien avec la structure.

## 65.1 La structure des enzymes

Les enzymes peuvent être de différentes natures, ici seulement les enzymes protéiques.

| **Remarque** – Vraiment plusieurs natures ?

### 65.1.1 Structure de protéine

Protéine : polypeptide naturel ou synthétique ayant un poids moléculaire supérieur à 10 000 Da.

#### Projection

Définition protéine

#### Projection

Structure primaire

Enchaînement d'acides aminés via la liaison peptidique.

#### Projection

Structure secondaire, vidéo YT « What is protein » qBRFIMcxZNM, 1'29.

Agencement local dans l'espace de la protéine. Hélices alpha ou feuillets beta... dus à des liaisons hydrogène entre acides aminés ! Il existe d'autres structures secondaires...

#### Projection

Structure tertiaire, chymotrypsine, sur pdb.

Repliment des protéines en structure compacte.

Projection

Structure quaternaire, chymotrypsine, univ-angers.fr.

Plusieurs chaînes de structures tertiaires peuvent s'agencer entre elles, pour former une structure quaternaire.

Retour sur la structure secondaire, hélice alpha L, enchaînement d'acides aminés chiraux en primaire : chiralité!

Mais se concentrer aussi sur le site actif, qui va donner ses propriétés catalytiques à la protéine.

### 65.1.2 Site actif et co-facteur

Par définition : région de l'enzyme qui fixe le substrat.

Ce site actif est formé d'aa qui peuvent être éloignés en structure primaire!

Projection

Chymotrypsine, deux représentations du site actif.

Site actif formé d'une histidine, aspartate et une sérine, qui sont très loin dans la structure primaire.

Ces trois acides aminés forment dans ce cas la triade catalytique; il s'agit ici et en général pour le site actif d'un petit volume par rapport à celui de l'enzyme.

Ici cas particulier où la chaîne d'aa suffit pour le site actif; d'autres enzymes n'ont pas d'activité sans un co-facteur.

Co-facteur : composé chimique nécessaire à l'enzyme pour l'activité catalytique et qui ne fait pas partie de la chaîne protéique.

Il existe différents types de co-facteurs :

— co-facteurs métalliques : on parle de métalloenzymes.

Projection

Exemple anhydrase carbonique, sur pdb.

Permet de transférer  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et inversement. Si l'on regarde la structure du site actif, on voit le site actif avec l'ion  $\text{Zn(II)}$ .

— co-facteurs molécule organique : co-enzyme.

Projection

Exemple de la YADH, voir VOET, éthanol vers acétaldéhyde, et co-enzyme  $\text{NAD}^+$ .

Projection

Forme de l'enzyme active, sur pdb.

On voit le  $\text{NAD}^+$  comme co-enzyme... Dans ce cas là à la fin de la réaction, on retrouve  $\text{NADH}$  : il faudra alors une autre enzyme pour régénérer  $\text{NAD}^+$ .

Pour catégoriser ces co-facteurs :  $\text{NAD}^+$  et YADH peuvent être libres; lorsqu'on a une association transitoire, on appelle la co-enzyme un co-substrat. Si l'association est persistante, on appellera la co-enzyme un groupement prostétique.

D'autres appellations? Complexes enzyme-cofacteur, alloenzyme s'il est catalytiquement actif; partie seulement protéique appelé l'apoprotéine.

Dans le site actif...  
Comment faire le lien entre structure et catalyse?

## 65.2 Catalyse enzymatique

Trois étapes :



### 65.2.1 Complexe enzyme-substrat

Projection

VOET, fig. 13-1.

Maximiser interactions de faibles énergies pour favoriser l'adsorption du substrat et la désorption du produit... Différents modèles proposés pour illustrer ce complexe ES.

- Modèle clé-serrure, par FISCHER ; modèle limité, on préfère le suivant.
- Modèle d'adaptation induite, par ?, précise que l'enzyme a une forme complémentaire de l'état de transition, et non du substrat !

Dessiner chemin réactionnel ;  $E_p = f(CR)$ , si on abaisse l'énergie de l'état de transition, on abaisse l'énergie d'activation et donc une vitesse de réaction accrue.

Les différentes interactions expliquent la spécificité de la catalyse enzymatique.

### 65.2.2 Spécificité de l'action enzymatique

Projection

Site actif de la chymotrypsine.

Ce site actif présente un espace vide qui permet à l'enzyme d'être sélective, groupement de l'histidine est hydrophobe (imidazole)...

Projection

Mécanisme d'action de la chymotrypsine, CHOTTARD.

Différentes spécificités, d'abord de réaction.

Projection

Spécificité de réaction, les différents EC<sub>i</sub>

Ensuite, spécificité de substrat, exemple de la fumarase. Acide fumarique au tableau (trans), réagit en présence de fumarase pour avoir la L-malate ; mais si on part du cis, aucune réaction.

Cela est dû à la chiralité des enzymes abordée en première partie.

## Conclusion

Projection

Bilan en bullet points.

Prochain cours : étude d'enzymes utilisées en chimie organique, par exemple lors d'un TP, réduction énantiomérique d'une cétone grâce à une enzyme présente dans la carotte.

## Questions

Questions	Réponses
Modèle de MM, abordé en L1 ou pas par les élèves?	
Comment on sait que ES est plus bas en énergie?	
Si j'ai bien compris, tu as utilisé un diagramme en $E=f(\text{CR})$ pour parler de l'activation permise par l'enzyme; que représente CR et est-ce que ces diagrammes sont les plus adaptées pour l'étude de l'activation par une enzyme (un catalyseur en général)	Projection... pas les mêmes CR.
Autres contraintes, notamment sur la température, pour pourquoi on ne peut pas chauffer?	Dénaturation, notamment structures au delà de primaire. (liaisons H...)
Comment est-ce qu'on peut qualifier les conditions sous-lesquelles l'enz. va fonctionner?	Conditions douces...
Conditions avec un mot qui correspond mieux?	Physiologique. (ce qui fait que ça dépend de l'espèce dont c'est extrait... carotte ou humain, pas pareil)
Chrymotripsine, pourquoi prendre cet exemple sans co-facteurs?	Pas de biblio et d'autres enzymes très référencées... et pour les élèves, préciser que sans co-facteur ça existe aussi.
Connaissez des enzymes non protéiques?	
Qu'est-ce qu'on attend d'une enzyme non protéique?	
Enzyme qui a un site actif métallique, en citer une?	Hydrolase carbonique, nitrogénase...
L'hémoglobine est-elle une enzyme?	Non, métalloprotéine.

Au niveau de la catalyse, qu'est-ce qu'il peut être bien d'aborder comme notion ?	Inhibition : une enzyme permet d'en certains cas d'inhiber d'autres réactions.
À quoi sert de chymotrypsine ?	Permet d'hydrolyser les fonctions amines.
Où est-ce qu'on la trouve dans la nature ?	Enzyme digestive, pancréatique.
Autres enzymes digestives : amidase... pas mal à Zn.	
Avoir des enzymes qui ont des cofacteurs métalliques, qu'est-ce que ça implique pour l'apport alimentaire ?	Il faut réguler les ions métalliques, par alimentation...
Est-ce que ça peut poser problèmes pour certains éléments ? d'en avoir trop	
Pour ça que boire une eau déminéralisée est dangereux : magnésium pris, on est pas bien (d'ailleurs magnésium consommé lorsqu'on est stressé)	
Lien entre vitamines et enzymes ?	Vitamines souvent co-enzymes...
MM, à quoi ça sert de développer ce modèle ?	Accéder aux constantes de réaction
Ça sert à quoi ?	Voir si ça suit ce modèle simple, voir les conditions...
L'expression de la loi de vitesse, dépend de quoi en paramètres ?	Concentration en substrat...
Rapport entre enzyme et substrat pour avoir activité maximale ? Intérêt industriel	
Utilisation d'enthalpie libre, permet d'avoir des études thermodynamique et passer en industriel ! Par exemple, pour le yaourt, enzyme de lactase... modèle de MM satisfaisant là-dessus...	
Est-ce qu'on peut utiliser des enzymes en milieu non-aqueux ?	
Quand on a une enzyme dans un milieu aqueux, et qu'on sèche tout, repliement non souhaité ; mais comment on pourrait faire pour enlever l'eau, sans évaporer ?	Liophilisation. Structure gardée et on peut la mettre sur des supports solides et l'utiliser comme ça. Voir bouquin de chimie verte ?

## Debrief

- Enzymes non protéiques bien moins représentative : par exemple ribosomales, fragments d'ARN...
- Une enzyme qu'on connaît bien, les peroxydases ; par exemple, celle utilisée en TP, peroxydase

à fer (avec cytochrome...).

- Fil rouge dans quel livre ? STRYER et Internet. Normalement il est dans le CHOTTARD (disponible sur scholarvox).

Chrymotripsine, intéressant parce que mécanisme bien.

Jury avant saquer les gens qui ne donnaient pas de mécanisme catalytique de l'enzyme... donc cet exemple là est bien.

- On découvre par ailleurs qu'on a besoin d'apport en chrome (bien sûr très léger)... truc toxique à haute dose mais on en a besoin en petite quantité, Cobalt avec la B12 par exemple... alors que Co en principe cancérigène...

- Bien amené dans la structure de la leçon, mais restent quelques crispations.

Modèle de MM dont on donne des éléments, dommage... donner des hypothèses et le résultat, au moins, même si manque de temps. L'expression finale permet d'avoir une petite discussion intéressante, parce que si on apporte un modèle il faut l'utiliser...

Autre bémol, finalement, revu un peu trop ou pas assez en détail des structures des protéines...

Éventuellement faire l'inverse du coup ! Partir de l'enzyme entière : a une forme, modèle clé-serrure à introduire ici. Forme adaptée à un substrat (voir plus loin), structure tertiaire et quaternaire. Puis zoomer encore vers secondaire et primaire, et expliquer la réactivité de l'enzyme pas les aa.

- Dans l'introduction, remarquer qu'on s'est servi des enzymes depuis très longtemps ; on a remarqué que dans certaines conditions, réactions très spécifiques : l'exemple de la carotte. (voir J. CASSY et carotte.) Peut être un enjeu de la leçon, et parler des paramètres...

Structure quat. de l'enzyme permet de justifier sélectivité, avec substrat et modèle clé-serrure puis mécanisme avec structure primaire ! Dans un second temps, réactivité du point de vue du modèle cinétique.

Si le temps alors, partir de chimie verte... Pour qu'une enzyme soit applicable dans l'industrie, il faut pouvoir l'isoler, et l'isolement est très compliqué et couteux, pas vraiment vert... mais on peut en parler