Chimie générale

La chimie

La chimie est la science des transformations de la matière. Domaines : organique, inorganique, électrochimie, cristallographie, chimie industrielle.

Problèmes. Rendement → thermodynamique. Vitesse → cinétique. Echelle → procédé, chimie industrielle. Environnement → chimie verte.

Cinétique chimique

Cadre, théorie

Enjeux de la cinétique chimique

Cinétique : envisage l'étude de la réaction chimique sous un aspect dynamique. Contraste avec la thermodynamique chimique dans laquelle le temps n'est présent que sous la forme d'états initiaux et finaux. Le temps est la variable fondamentale de la cinétique chimique. Double intérêt : connaître durée nécessaire à une transformation (intérêt pratique en laboratoire et en industrie), information sur les mécanismes de la transformation chimique (modèle de la réaction chimique).

Exemples de réactions favorisées thermodynamiquement mais bloquées cinétiquement : dismutation de l'eau oxygénée $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$, réduction des ions hypochlorite en ion chlorure dans l'eau de Javel (voir diagramme E-pH), réduction des ions permanganate MnO_4^- dans l'eau.

Cadre, hypothèses

Cadre : systèmes simples *i.e.* fermés, isothermes, homogènes (pas comme les systèmes biologiques).

Vitesses de formation/disparition, vitesse de réaction extensive, intensive

Vitesse de formation d'un produit, d'un réactif (mol/s). Inconvénient : plusieurs vitesses pour une réaction → vitesse extensive de la réaction en normalisant par le nombre stoechiométrique. Mais on préfère utiliser une grandeur intensive → vitesse de la réaction. Cas où le volume est constant : remplacer par dérivée des concentrations.

Ordre global, ordre partiel

Ordre global, ordre partiel par rapport à un réactif. Constante de vitesse k , dimension dépend de l'ordre global. Ordre partiel d'un catalyseur. Réaction sans ordre peut avoir un ordre initial, un ordre courant (cas réactions complexes, de séquences de réactions, autocatalyse/autoinhibition).

Suivi cinétique, mise en oeuvre expérimentale

Méthodes de suivi cinétique

Méthodes de suivi cinétique. Points commun : temps d'une mesure $\ll$ temps caract. de réaction $\sim t_{1/2} \ll$ temps d'acquisition (pour que les grandeurs mesurées varient de manière appréciable). Pour mesurer les ordres/constants, nécessité d'être à température fixée (attention aux transferts thermiques dus aux réactions chimiques et à la chaleur dégagée du spectrophotomètre. solution : bain thermostaté).

Méthodes physiques

Méthodes physiques : pression (manométrie), volume (dilatométrie), électrique (conductimétrie, potentiométrie), optique (spectrophotométrie, réfractométrie, polarimétrie pour les modifications stéréochimiques comme dans le glucose α, β). Nécessite une grandeur physique qui varie de manière appréciable entre l'état initial et l'état final, qui peut se relier simplement aux concentrations. Avantages : rapidité de mesure, mesure *in situ* (dans le milieu réactionnel, pas besoin de prélever un échantillon), ne change pas le système étudié (non destructif). Limites : mesure indirecte (nécessite étalonnage, modèle physique), susceptibles à des grandes erreurs à cause d'une réaction parasite.

Méthodes chimiques

Méthodes chimiques : techniques volumétriques ou gravimétriques. Avantage : mesure directe de la concentration. Ex : dosage acide/base, oxydo-réduction, complexation, précipitation. Limites : doit prélever à temps réguliers, temps de mesure long devant le temps d'évolution, susceptibles à des erreurs due à la sélectivité des réactions de dosage. Trempe chimique : méthodes pour ralentir la réaction chimique pour effectuer des mesures. Ex : dilution (efficace pour ordre ≥ 2), trempe thermique (typ. si réaction se fait avec chauffage), disparition d'un réactif ou produit (typ. ralentissement d'une réaction faisant intervenir un acide en modifiant le pH du milieu par l'ajout d'une solution tampon).

Méthodes d'analyse

Méthode différentielle

Analyse des résultats expérimentaux. Méthode différentielle. (Van't Hoff 1884) On mesure $[R](t)$. Dériver ou relever pente de tangentes $r(t_i)$. Tracer $\ln r(t_i)$ en fonction de $[R](t_i)$. Linéaire $\rightarrow$ ordre partiel, égal à la pente, par rapport à R. Sinon pas d'ordre partiel. On remonte aussi à la constante de vitesse apparente (ordonnée à l'origine). Avantage : applicable à chacun des réactifs, pas d'hypothèse d'ordre préalable, différencie ordre initial et ordre courant. Limites : nécessite beaucoup d'acquisition régulières pour dériver, incertitude sur la constante de vitesse.

Méthode des vitesses initiales

Méthode des vitesses initiales. Idem en ne regardant que les vitesses initiales. Tracer $\ln r_i$ en fonction de $[R](t_i)$. Plus légère mais ne différencie pas ordre initial et ordre courant.

Méthode d'intégration

Méthode d'intégration (~ 1850). Hypothèse : la réaction possède un ordre (initial, courant et sont identiques), l'ordre par rapport à chaque réactif est entier ou demi-entier. Idée : résoudre la loi de vitesse ("l'intégrer", sans introduire l'avancement) et regarder si ça correspond. Ordre 0 : linéaire, ordre 1 : décroissance exponentielle, ordre 2 : inverse (1 réactif), décomposition en éléments simples (2 réactifs).

Méthode du temps de demi-réaction

Temps de demi-réaction. Pour des réactions irréversibles, temps nécessaire pour consommer la moitié du **réactif limitant**. Pour des équilibres, temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'avancement final. Formules pour ordre 0, 1, 2. Ne dépend pas de la concentration initiale pour l'ordre 1. Décomposition radioactive, temps de demi-vie, propriété intrinsèque de l'isotope, indép. de la température/pression. Datation au carbone 14 : organisme vivant est à l'équilibre avec l'atmosphère d'abondance en C^{14} supposé constant (moins vrai à cause de la pollution), quand il meurt les échanges cessent et l'abondance/l'activité en C^{14} diminue.

Proportions stoechiométriques, dégénérescence de l'ordre

Simplifications. (i) introduire les réactifs en proportions stoechiométriques $\rightarrow$ se ramène à 1 réactif effectif. (ii) méthode de la dégénérescence de l'ordre. Introduire un réactif en grand excès, sa concentration varie peu $\rightarrow$ on remonte à l'ordre partiel du réactif en défaut. En mesurant les constantes apparentes associées à différentes concentrations initiales du réactif en excès, on remonte à l'ordre partiel du réactif en excès et la constante de vitesse.

Avantages. Bonne précision sur la valeur de k . Limites. Nécessite un domaine d'évolution suffisant, sinon exponentielle peut avoir l'air d'une droite, n'importe quel ordre peut fitter (dessin). Ne peut conclure sur les réactions sans ordre.

Ordre 1 : Relation temps-absorbance, temps-conductance, méthode de Guggenheim

Cas particulier d'une cinétique totale d'ordre 1. Expression de la relation temps-absorbance : $\ln((A_\infty - A_0)/(A_\infty - A(t))) = kt$. Idem conductimétrie $A \leftrightarrow \sigma$. Méthode de Guggenheim pour déterminer la constante de vitesse d'une cinétique d'ordre 1 sans connaître les concentrations initiales/finales. Mesure d'une grandeur physique à intervalles de temps réguliers et application de la formule. Généralisable à l'ordre 2. Adaptée aux réaction rapides où la vitesse initiale est difficilement mesurable. L'emploi du logarithme impose de ne pas effectuer des mesures sur des temps trop longs sinon les grandeurs physiques stagnent et le logarithme diverge.

Cinétique en réacteur ouvert, bilan de matière, fonction de transfert

Cinétique en réacteur ouvert. Bilans : 1 bilan de matière par espèce chimique, 1 bilan de quantité de mouvement, 1 bilan d'énergie. Réacteurs idéaux, réacteur ouvert parfaitement agité continu (RAC ou RPM) : homogène en concentration et température. Classification : circulation du mélange réactionnel (discontinu, continu), évolution dans le temps (transitoire, permanent), degré de mélange (parfaitement agité, piston *i.e* sans mélange, les réactifs avancent). L'histogramme du temps de sortie est de Poisson pour le réacteur parfaitement agité idéal et de type Dirac pour le réacteur piston idéal. Bilan de matière : accumulation = débit entrant (débit molaire en mol/s) + débit de production par la réaction - débit sortant *i.e.* $dn_A/dt = F_E + \sum \nu_i r_{A,i} \cdot V - F_S$ avec $F_i = c_i Q_i$ avec Q_i le débit, c_i la concentration, $\nu_j r_{A,j}$ la vitesse due à la réaction j . Pour une réaction, en régime stationnaire $dn_A/dt = 0$ et milieu non dilatable $Q_{V,E} = Q_{V,S} \equiv Q_V$, $c_E + r_A \tau = c_S$ avec $\tau = V/Q_V$ le temps de passage. La réaction se produit à la concentration c_S . Pour une cinétique d'ordre 1 en l'espèce A : $r_A = -kc_s$, et $c_s = c_e/(1 + k\tau)$. Démarche idem pour ordre 2. Taux de conversion : $X = (c_s - c_e)/c_e$

Association de RAC en parallèle, série

Associations de réacteurs en parallèle. Réacteurs identiques $\rightarrow$ optimum pour des temps de passages égaux. La capacité augmente mais la conversion ne change pas. Association de réacteurs en série. Les fonctions de transfert se multiplient. $c_n = c_0/((1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_n))$. Quand $n \rightarrow \infty$, l'association de RAC tend vers le réacteur piston : la charge à convertir avance dans un piston et sa transformation est une fonction de la distance. Modèles plus réalistes : modèle piston dispersif (la distribution spatiale d'un échantillon mis en entrée s'étale quand il avance) ou combinaison de RAC et piston.

Facteurs cinétiques

Influence de la température sur la cinétique

Influence de la température sur la cinétique. 4 exemples de profils $k(T)$: cas générique (douce croissance), cas d'une réaction de type explosive (k croît brutalement après une valeur seuil), réaction catalysée par une enzyme (k croît puis décroît avec T car l'enzyme est désactivée), douce décroissance de $k(T)$ (très rare, oxydation de NO en NO₂).

Equation d'Arrhenius (1889). Loi empirique, acceptée à partir de 1910 car vérifiée par beaucoup de réactions. Interprétation possible basée sur la théorie cinétique des gaz, distribution de Boltzmann. $d \ln k/dT = E_a/RT^2$ Forme intégrée : $k = A e^{-E_a/RT}$ facteur préexponentiel A (attention application num. en Kelvin). Interprétation : T augmente, la distribution de vitesses se décale, plus de molécules peuvent franchir la barrière de potentiel (ou faire des collisions) et réagir. Profil de $k(T)$ en forme de sigmoïde.

A contient l'information sur la fréquence des chocs et la géométrie des approches. A est souvent considéré comme constant par rapport à T , except in the case of "barrierless" diffusion-limited reactions, in which case the pre-exponential factor is dominant and is directly observable (wiki).

Application : la conservation des aliments se fait au froid pour ralentir les réactions de dégradation (des produits laitiers par exemple).

Effet du solvant

Effet du solvant : pouvoir ionisant, dissociant, interactions non covalentes (Van der Waals) avec les réactants. Catalyse (vide infra).

Highlights

Bilan de matière dans un RAC. La concentration du réacteur est celle de sortie.

Exos

- Quand il manque des espèces pour équilibrer une réaction, ne pas oublier le solvant. On a souvent le droit à H₂O, H⁺, HO⁻.

Mécanismes réactionnels

Acte élémentaire, mécanisme réactionnel, molécularité

Observation macroscopique "continue" de l'expérimentateur vs. modèle microscopique "discret" des réactions chimiques. L'équation-bilan d'une réaction chimique est le résultat **d'actes élémentaires** microscopiques. Choc inélastique. Chocs à plus de deux particules sont peu probables. Succession d'actes élémentaires → **mécanisme réactionnel**. **Molécularité** d'un acte élémentaire : nombre de réactifs (convention : gauche vers droite). La molécularité est souvent 1 ou 2, plus rarement 3 dans les processus avec partenaire de choc (molécule de paroi par exemple). Un acte élémentaire suit la loi de Van't Hoff et son ordre global est égal à sa molécularité.

Modèle du complexe activé

Théorie de la réaction chimique. Tentative : théorie cinétique des gaz. Mais modèle de sphère dure ne prend pas en compte les orientations relatives. Ensuite, théorie du complexe activé ou théorie de l'état de transition (Eyring 1935). Repose sur profils d'énergie potentielle. Réactifs A + B composés de N atomes (supposés ponctuels) → E_p est fonction de $3N - 6$ variables d'espace (soustraire 3 translations et 3 rotations globales). Potentiel de Morse pour une molécule diatomique $E_p(d)$ (dessin), effet stabilisateur de la liaison covalent vs. répulsion des nuages électroniques → minimum d'énergie potentielle. Hypersurfaces d'énergie potentielle. Approximation de Born-Oppenheimer (les électrons suivent adiabatiquement les noyaux). Chemin d'énergie minimale, passe par le col d'énergie potentielle le plus bas, appelé état de transition (point sur la surface d'énergie potentielle qui vérifie $\vec{\nabla}E_p = \vec{0}$, $\frac{\partial^2 E_p}{\partial x^2} > 0$, $\frac{\partial^2 E_p}{\partial y^2} < 0$ pour deux directions x,y de l'espace des phases. Coordonnée de réaction, variable composée (dessin). Le profil $E_p(C.R.)$ a un minimum au début et à la fin. Complexe activé : configuration des molécules correspondant à l'état de transition. **ODG**: temps caractéristique d'un acte élémentaire 10^{-14} s. Intermédiaire réactionnels, souvent instables dans les conditions de l'expérience, mais minimum d'énergie potentielle dans le diagramme $E_p(CR)$ (dessin).

Femtochimie étudie le processus de formation des liaisons chimiques. Observation d'espèces transitoires, de complexes activés. Mesure de la forme du potentiel du système au voisinage du complexe activé par technique spectroscopique : mesure du rayonnement émis par les espèces transitoires.

Interprétation de l'équation d'Arrhénius

Signification de l'équation d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/RT)$ La constante de vitesse k dépend de la température (fréquence des actes élémentaires), l'énergie d'activation (hauteur du col à franchir) et de la géométrie (facteur préexponentiel A). **ODG**: $A \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Réactions photochimiques

Réactions photochimiques. Energie nécessaire à la réalisation de l'acte élémentaire vient d'un rayonnement EM et pas de l'agitation thermique/choc entre molécule. Exemple : rupture du dibrome en deux composés radicalaires. Particularité : sélectivité (la radiation à λ fixé est absorbée par une liaison spécifique), ne vérifie pas la loi d'Arrhénius, sont irréversibles contrairement aux actes élémentaires thermiques (explication peu convaincante...). Valeur limite de la concentration sous radiation constante dû à un partenaire de choc M (molécule de la paroi par exemple) dont le rôle est d'absorber l'énergie libérée par la formation de la liaison. C'est un exemple de processus trimoléculaire. $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}^*$. Application : peut découpler les vitesses d'initiation de la température et de la concentration.

Réactions complexes, classification

Réactions complexes

Réactions complexes, composées, par stades. Mécanisme réactionnel ou schéma mécanistique. Comment distinguer un acte élémentaire d'une réaction complexe ? La réaction est complexe si : plus de deux réactifs interviennent, des espèces transitoires sont détectables, plusieurs liaisons chimiques sont créées/rompues, la loi de vitesse n'est pas de Van't Hoff. Lorsqu'il y a une réaction complexe, il y a plusieurs vitesses de réaction (une pour chaque mécanisme, cas des réactions retour $k_1 \neq k_{-1}$).

Réactions en séquence ouverte, séquence fermée

Classification : réactions en séquence ouverte (séquence d'actes élémentaires dans le même ordre, peut être linéaire ou ramifiée), séquence fermée (il y a un cycle, ex : combustion, polymérisation, aussi appelé réaction en chaîne). Séquence ouverte : réactions consécutives (possibilité de rétroaction), réactions parallèles, réactions opposées. Séquence fermée : (ex : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ et $\text{C} \rightarrow \text{B} + \text{D}$) un des réactifs est régénéré ultérieurement. L'équation bilan de la réaction n'est pas la somme des équations bilans des étapes élémentaires.

Réaction en chaîne linéaire, en chaîne ramifiée

Deux types de réactions en séquence fermée : (i) Réaction en chaîne linéaire. Chaque cycle consomme et produit le même nombre de réactifs. (ii) Réaction en chaîne ramifiée (ou divergente). Etapes susceptibles de produire plus d'espèces réactives que consommées (typ. des radicaux libres). Ex : $A + B \rightarrow C + 3A$ (ne pas simplifier). Libération d'énergie lors des cycles $\rightarrow$ explosion. Ex : réactions de combustion.

Etapas d'une réaction en chaîne

Etapas de réactions en chaîne : (i) étape d'initiation. une espèce très réactive (ex : radical ou atome) est formée. (ii) propagation. Les espèces issues de l'étape d'initiation réagissent. (iii) inhibition. Formation d'espèces différentes des produits attendus de la réaction. (iv) terminaison. Disparition des espèces réactives qui permettent la propagation.

Etablissement des lois cinétiques de systèmes complexes

Méthode d'établissement des lois cinétiques de systèmes complexes : (i) décomposer en actes élémentaires (ii) pour chaque espèce écrire la variation de concentration en fonction de la stoechiométrie et vitesse de chaque réaction $d[A_i]/dt = \sum \nu_i r_i$ (iii) substituer les r_i avec les lois de vitesse de Van't Hoff (iv) résoudre le système d'équations différentielles en posant des hypothèses (AEQS par exemple). Exemple simple $A \rightarrow B \rightarrow C$ (calcul+dessin). [B] est maximum. [C] est une sigmoïde. Pour des cas plus complexes, il faut des approximations pour résoudre à la main.

Hypothèses, AEQS, ECD

Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS). Après un temps d'amorçage appelé période d'induction, les concentration des espèces intermédiaires X instables d'une séquence de réactions atteint une valeur stationnaire $[X]_\infty$ faible *i.e.* $d[X]/dt=0$. Condition d'application : après un temps d'induction et l'espèce intermédiaire X est instable *i.e.* elle se forme moins vite qu'elle est consommée. C'est une hypothèse d'adiabaticité. Les étapes de vitesse élevée s'adaptent aux étapes de vitesse lente. Vérifié dans l'exemple $A \rightarrow B \rightarrow C$ si $k_2 \gg k_1$ et $t \gg 1/k_2$.

Etape cinétiquement déterminante (ECD). La réaction de la plus lente impose sa vitesse aux étapes successives. Comparaison des cinétiques : comparer les constantes de vitesse k , si même dimension. Sinon, durée de vie moyenne ou temps caractéristique ($1/k$ pour un ordre 1). Pour les cas de 2 ou 3 étapes élémentaires du premier ordre, l'ECD est celle avec la constante de vitesse k la plus faible. Situation de pré-équilibre rapide $r_1 \approx r_{-1}$, [Dunod PCSI, p307].

Postulat de Hammond, structure et cinétique

Postulat de Hammond : Si deux états (ex : un état de transition et un état intermédiaire instable) apparaissent successivement au cours d'un processus réactionnel et possèdent à peu près la même énergie, leur interconversion ne requiert qu'une faible réorganisation. Utilité : (i) relie cinétique et structure des composés. On connaît la structure des réactifs et produits, partiellement celles de intermédiaires de réaction (spectroscopie). On peut déduire l'état de transition. (ii) Corollaire : si l'énergie de l'état de transition P est plus faible (il est plus stable), alors l'énergie d'activation diminue et donc (Arrhénius) k augmente, P est formé plus rapidement. Corollaire (bis) : **si l'énergie du produit B est plus faible (il est plus stable), alors celui de l'état de transition aussi (hyp. de non croisement)**, l'énergie d'activation diminue et donc k augmente, B est formé plus rapidement. Le postulat de Hammond relie thermodynamique (stabilité) et cinétique.

Catalyse

Catalyse. En 1812, Kirchoff remarque que l'hydrolyse de l'amidon est plus rapide en milieu acide. Catalyseur : espèce capable d'accélérer ou d'orienter une réaction (thermodynamiquement stable) sans apparaître dans les produits. Ils sont régénérés, contrairement aux initiateurs. Ils ne déplacent pas les équilibres. Inhibiteur. Homogène, hétérogène (facile à éliminer), enzymatique (très sélectif, système clef-serrure). Exemple : formation d'ammoniac (NH_3) à partir du diazote à (P,T) élevé en industrie avec fer comme catalyseur vs. (P,T) ambiant par bactérie avec enzyme Fer-Molybdène. Interprétation avec le profil réactionnel : diminution de l'énergie de l'état de transition mais augmentation du nombre d'étapes (dessin des profils avec/sans intermédiaire). Sélectivité : un catalyseur peut favoriser une voie de réaction quand plusieurs sont possibles. Catalyse hétérogène : centres actifs sur surface, surface de contact à maximiser, facilité de séparation, durée de vie (encrassement...).

Exos

- Méthode d'établissement des lois cinétiques de systèmes complexes : (i) décomposer en actes élémentaires (ii) pour chaque espèce écrire la variation de concentration en fonction de la stoechiométrie et vitesse de chaque réaction $d[A_i]/dt = \sum \nu_i r_i$ (iii) substituer les r_i avec les lois de vitesse de Van't Hoff (iv) résoudre le système d'équations différentielles en posant des hypothèses (AEQS par exemple).

- L'évolution du dernier constituant s'obtient avec la conservation de la matière.
- Pour trouver la composition à l'équilibre, faire $d[A_i]/dt = 0$ pour tous les constituants (ex : $r_1 = r_{-1}$).
- Pour les réactions retour, on a en général $k_1 \neq k_{-1}$.

Forces intermoléculaires

Forces intermoléculaires (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène) se font entre molécules/atomes/ions et s'opposent aux liaisons covalentes entre atomes **ODG**: 200 à 800 kJ/mol. Elles sont moins fortes mais de plus longue portée.

Interactions électrostatiques dans un solvant

Différence entre le vide et un solvant : dans le solvant, multiplier ϵ_0 par la permittivité relative ϵ_r . Interaction ion-ion : interaction électrostatique $U(r) = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r$. Interaction ion-dipolaire : $U(r) = -q^2\mu^2 / 6(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 kTr^4$ de nature attractive (signe $-$), dépend de la température. **ODG**: 100 kJ/mol (prendre $\mu = 1D$ pour les ordres de grandeur). Oriente et lie les molécules d'eau aux ions lors de la solvatation. Moment dipolaire permanent. Moment dipolaire induit (par un champ électrique). Interaction de Van der Waals, dipoles : (i) Keesom, dipole permanent-dipole permanent, $U(r) = -\mu_1^2\mu_2^2 / 3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 kTr^6$ **ODG**: quelques kJ/mol. (ii) Debye, dipole permanent-dipole induit, $U(r) = -\alpha\mu_1^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6$ avec α la polarisabilité de la molécule qui lie $\vec{\mu}_{induit} = \alpha\vec{E}$. **ODG**: quelques kJ/mol. Exemple : explique pourquoi O_2 et N_2 apolaires sont légèrement solubles dans l'eau. Dessin de la perturbation de la distribution électronique de $O=O$ par H_2O . Volume de polarisabilité $\alpha' = \alpha / 4\pi\epsilon_0$ **ODG**: $10^{-30} m^{-3}$ même ODG que le volume de la molécule. Polarisation α augmente avec la taille des atomes. Exemple de progression chez les halogènes $I_2 > Br_2 > Cl_2$ ordonnés selon α . (iii) London, interaction dipole induit-dipole induit, interaction de dispersion. Moment dipolaire instantané dû aux fluctuations, attraction moyenne non nulle. $U(r) = -(2/3)\alpha_1'\alpha_2'I_1I_2 / (I_1 + I_2)r^6$ où I_i est l'énergie d'ionisation. **ODG**: quelques kJ/mol. Application : dans les conditions ambiantes, I_2 est solide, Br_2 est liquide et Cl_2, F_2 sont gazeux. Cela montre l'existence d'interactions attractives entre molécules apolaires. London se développe aussi pour des molécules polaires. Bilan : $U_{VDW}(r) = -C/r^6$ toujours attractif. Terme prédominant est généralement de type London. A courte distance, la répulsion entre électrons et noyaux domine. Modélisation par un potentiel de type Lennard-Jones $U(r) = A/r^{12} - C/r^6$. Allure graphique, distance d'équilibre. Interaction par liaison hydrogène. Liaison hydrogène : interaction attractive entre A-H et B où A,B électronégatifs et B possède un doublet non liant. Liaison dirigée : A,H,B quasi alignés. Phénomène stabilisateur. N'a pas lieu en phase gaz. **ODG**: 10 à 40 kJ/mol. Explique la température de fusion élevée de NH_3, H_2O, HF . La liaison H est rendue possible grâce à la petite taille de l'atome d'hydrogène qui lui permet de s'approcher et d'interagir avec B.

Application à l'étude des températures de fusion et d'ébullition

Gaz rares : quand on descend dans la période He-Ne-Ar-Kr-Xe, la température de fusion augmente car α augmente et l'interaction de London est plus importante. Plus généralement, corrélation de T_{fus} avec le volume des molécules, sauf quand il y a des liaisons hydrogène intermoléculaires qui expliquent la température de fusion/ébullition élevée de l'ammoniac, de l'eau et du fluorure d'hydrogène. Les liaisons hydrogène **intramoléculaires** abaissent les températures de changement d'état. Exemple : acide maléique (acide Z-butènedioïque, $T_{fus} = 130^\circ$) acide fumarique (acide E-butènedioïque, $T_{fus} = 226^\circ$).

Propriétés de l'eau, masse volumique.

L'atome O de la molécule d'eau peut recevoir deux liaisons hydrogène. Arrangement tétraédrique autour de O : deux liaisons covalentes avec H **ODG**: 101 pm, deux liaisons hydrogène avec H **ODG**: 175 pm. Grande stabilité de la glace, forme ouverte explique que la masse volumique est plus faible qu'à l'état liquide (comportement exceptionnel). A $0^\circ C$, si T augmente $\rightarrow$ la masse volumique augmente brutalement et continue d'augmenter car il existe des **agrégats moléculaires** avec encore des espaces vides, puis si T augmente encore $\rightarrow$ destruction des agrégats $\rightarrow$ masse volumique a un maximum à $4^\circ C$ et diminue ensuite (comme les autres liquides). L'eau liquide peut former des **clathrates** : cages constituées par des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène, entourant des molécules ou ions dissous dans l'eau.

Liaison hydrogène et organisation spatiale.

Une liaison hydrogène intra/intermoléculaire peut bloquer la libre rotation d'une liaison simple $\rightarrow$ orientation de groupements selon une direction définie. Exemple : acide acétylsalicylique (aspirine) $\rightarrow$ les groupes fonctionnels sont dans le plan du noyau benzénique, liaisons hydrogène entre les bases azotées assurant la cohésion de l'ADN (A-T deux liaisons H, C-G trois liaisons H), liaisons hydrogène entre les chaînes de la phase polymère (polyamide)

kevlar, parallélisme des chaînes, structure en feuillets. Explique la résistance du kevlar. EN recherche : matériaux autocicatrisants, groupements stickers, renversabilité de l'établissement de la liaison hydrogène.

Liaison hydrogène et spectroscopie, cas des alcools.

La liaison hydrogène A-H avec B diminue la constante de raideur de la liaison A-H. Exemple : en phase gaz, la liaison O-H d'un alcool a un pic fin d'absorption vers $\sigma = 3600\text{cm}^{-1}$. Le groupement OH est libre. En solution, la bande d'absorption s'élargit pour $\sigma_{\text{moy}} \sim 3300\text{cm}^{-1}$. Le groupement OH est lié/associé. Cas des acides carboxyliques en solution concentrée où la liaison O-H est encore plus affaiblie. Association sous forme de dimères (dessin). Chevauchement de la bande d'absorption C-H et O-H $\sigma_{\text{moy}} \sim 3000\text{cm}^{-1}$.

Caractéristiques des solvants

Solvatation d'un soluté : création de liaisons attractives entre solvant et soluté. Caractéristiques d'un solvant : (i) moment dipolaire $\vec{\mu}$, pouvoir ionisant. Une molécule ayant un moment dipolaire crée un champ électrique qui a tendance à séparer les solutés partiellement ioniques (ex : H-Cl avec fort caractère $+\delta$) en paires d'ion. Solvants polaires solvatent efficacement les ion (ion-dipole) et les molécules polaires (dipole-dipole). Solvant apolaire : cyclohexane. Ordre croissant de polarité : alcanes, éthers, cétones/esters, alcools, eau et acides carboxyliques. (ii) permittivité diélectrique ϵ_r , pouvoir dissociant, si ϵ_r est grand, l'interaction attractive entre ion et contre-ion diminue, il est plus probable que les ions soient libérés du contre-ion. Si $\epsilon_r < 10$, solvant non dissociant, si $\epsilon_r > 40$, solvant dissociant. L'eau est fortement dissociant **ODG**: $\epsilon_r(\text{eau})=78.5$, l'énergie électrostatique de deux ions de charge e à $1\text{\AA} \sim kT$ donc l'agitation thermique suffit à dissocier. Modèle de Born des sphères uniformément chargées. Formule de Born pour l'énergie de solvatation : $E = -q_{\text{ion}}^2 N_A (1 - 1/\epsilon_r) / 8\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}$ diminue avec ϵ_r . On trouve le facteur $(1 - 1/\epsilon_r)$ en considérant les situations avec/sans solvant. (iii) proticité, capacité de donner des protons H^+ , capacité à établir des liaisons hydrogène, notamment avec les anions. Un solvant protique solvate fortement les anions (liaison H) et les cations (liaisons faibles avec doublets non liants de typ. N et O). Un solvant aprotique solvate faiblement les anions mais peut bien solvater les cations s'il possède des doublets non-liants. Un solvant polaire solvate d'autant mieux un ion qu'il est petit est que sa charge est plus forte ou plus localisée. **Conclusion** : La polarité et la proticité contribuent tous deux à solubiliser les ions. Les solvants apolaires ont souvent un doublet non-liant donc solubilisent bien les cations.

Classification des solvants, exemples

Solvants polaires protiques (typ. OH) : eau, éthanol, méthanol, acides carboxyliques.

Solvants polaires aprotiques (typ. cétones, ether-oxydes, halogénoalcanes) : propanone ou acétone, diéthyléther, dichlorométhane, cyclohexanone, DMSO (diméthylsulfoxyde), DMF (N,N-diméthylformamide), HMPT (hexaméthylphosphoramide).

Solvants apolaires aprotiques (cycliques ou alcanes) : cyclohexane, hexane, toluène, tétrachlorométhane.

Etapes de la dissolution

Dissolution en solution aqueuse de composés possédant des liaisons partiellement ioniques. Etapes : (i) ionisation, création de la paire d'ions (ii) dissociation, séparation de la paire d'ions (iii) solvatation, établissement d'interactions attractives stabilisantes entre ion et solvant. Alignement des moments dipolaire $\vec{\mu}$ avec le champ électrique $\vec{E}$ créé par l'ion pour minimiser $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ (dessins). Pour des composés initialement ioniques, pas de phase d'ionisation. Pour des solvants autres que l'eau, (i) et (ii) peuvent ne pas avoir lieu si le solvant n'est pas dissociant ou ionisant.

Electrolytes

Electrolyte fort : substance ionique ou partiellement ionique complètement dissociée en ions solvatés. Ex : base forte HCl. Electrolyte faible : équilibre entre espèces ioniques solvatées (ions libres) et composé dissocié (paire d'ions, électriquement neutre). Ex : acide faible acide éthanöique. Conductivité molaire d'un électrolyte de concentration c : $\Lambda = \sigma/c = \lambda_{\text{ion}} + \lambda_{\text{contre-ion}}$. Dépendance $\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}$ **ODG**: $\lambda^0 \sim 1\text{mS m}^2/\text{mol}$ exception pour $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = 35\text{mS m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{\text{HO}^-}^0 = 20\text{mS m}^2/\text{mol}$. Explication avec le mécanisme de Grotthuss : déplacement de charge de proche en proche d'une molécule d'eau à une autre (sans mouvement macroscopique) sur un réseau de liaisons hydrogène.

Interactions moléculaires et solubilité

Interactions moléculaires influencent solubilité et miscibilité. "Qui se ressemble s'assemble" en termes de polarité/proticité. Généralement, phase aqueuse et phase organique (type éther, hydrocarbure) sont non miscibles. De plus, facteurs liés à l'organisation spatiale des molécules de solvant autour des solutés, phénomènes entropiques.

Chimie verte

Notion des années 90. Principe : économie des ressources (chauffage), minimiser les rejets, éviter les substances toxiques (solvants chlorés), dangereuses (éthers-oxydes formant des peroxydes $R-O-O-R'$ explosifs) ou néfastes pour l'environnement. Privilégier les réactions sans solvant, avec le solvant eau ou un solvant vert. Solvants vert : 2-méthyltétrahydrofurane issu de sucre de canne (renouvelable) combine les propriétés du THF (tétrahydrofurane, dérivé pétrochimique) et du toluène, 1,3-propanediol issu du maïs possède une faible toxicité et une bonne biodégradabilité, les liquides ioniques (petit cation, grand anion) ont un bon pouvoir de solvatation, sont peu volatils (p_{sat} bas grâce à l'attraction ionique, on respire moins de vapeurs), inflammables et stables à haute température, CO_2 supercritique.

Acides/Bases

Acide/base de Bronsted, pH, force d'un acide, d'une base

Acido-basicité au sens de Bronsted. Polyacide/polybase (1ère, 2e, 3e acidité). Exemple : acide phosphorique H_3PO_4 , acide sulfureux H_2SO_3 . Un ampholyte ou une espèce amphotère. Exemple : l'eau, l'ion hydrogénécarbonate HCO_3^- dans $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ et HCO_3^-/CO_3^{2-} .

Notion de pH (Sorensen 1909). Plus généralement, pC. Solution basique, neutre, acide. Acide fort, faible, indifférent. Base forte, faible, indifférente. Constante d'acidité. Force relative des acides et des bases. Domaine de prédominance. Domaine de majorité (facteur 10, ± 1 en pH). Courbes de distribution, croisement au pK_A pour un couple, 90%/10% à $pK_A \pm 1$.

Le produit ionique de l'eau K_e augmente avec la température. On le retrouve (i) en disant que la réaction base forte acide fort est exothermique donc par la loi de Van't Hoff, plus on chauffe, plus on déplace vers la formation des ions (ii) avec la physique statistique en disant que la paire d'ion est moins stable que les molécules d'eau et quand on chauffe on peuple plus les niveaux excités donc la réaction est déplacée vers la formation des ions. Donc pKe diminue $\rightarrow$ une eau neutre plus chaude que 25° a un $pH < 7$. $pK_A + pK_B = 14$ (à 25°).

L'emploi de l'écriture H^+ est un raccourci formel. En général, l'ion est sous forme complexée par l'eau.

Titrage acido-basique

Titrage acido-basique. Réaction totale, rapide, unique. Equivalence : les réactifs ont été introduits en quantités stoechiométriques. Indicateur coloré (précision à la goutte près, 0.05 mL, environ une demi-graduation de la burette), méthode des tangentes (précision sub-goutte grâce à un fit, exacte que pour des courbes symétriques acide fort/base forte), méthode de la dérivée. Méthode de Gran (annulation d'une certaine fonction).

Calcul de $pH(x)$ où $x = V_{versé}/V_{eq}$. Attention à la dilution ! Distinguer le cas du dosage de la soude/acide chlorhydrique (le produit est l'eau, d'activité 1), du cas général. Distinguer avant/à/après l'équivalence en choisissant les espèces majoritaires pour les calculs du pH. Pour le titrage d'un acide (resp. d'une base) faible *i.e.* pK_A élevé, le pH varie brutalement initialement car les ions H^+ (HO^-) issus de la dissociations sont initialement titrés. A la demi-équivalence, $pH = pK_A$ (à titrer). A la double équivalence, $pH = pK_A$ (titrant). Pour titrer des polyacides, il faut que les sauts de pH soient suffisamment éloignés ($\Delta pK_A \geq 4$).

Méthode de la réaction prépondérante

Méthode de la réaction prépondérante. Valable en acide/base, oxydoréduction, complexation. Algorithme itératif où on fait un raisonnement séquentiel sur des solutions équivalentes (menant au même état final). Sur une axe de pH, compter les espèces en présence et utiliser la règle du γ . Dès qu'il n'y a plus de réaction quantitative, prendre comme équilibre de contrôle la réaction de plus grande constante d'équilibre K (en réalité ça dépend de K et des concentrations). Vérifier que les autres réactions ont un avancement négligeable devant les quantités de matière des espèces mises en jeu. L'autoprotolyse de l'eau est négligeable si $pH < 6.5$ si a considéré que H^+ et pas HO^- et si $pH > 7.5$ si a considéré HO^- et pas H^+ .

Justification de la démarche avec l'unicité de la réponse : si on en trouve une qui satisfait les hypothèses, c'est la bonne.

Cas d'un acide ou d'une base seule dans l'eau, concentration c_0 . Acide fort : $pH = pC_0$. Base forte : $pH = 14 - pC_0$. Ensuite vérifier si l'autoprotolyse de l'eau est négligeable. Acide faible, h est l'avancement de la dissociation mais aussi $[H^+]$. Moralité : la dissociation est négligeable quand l'acide est introduit en excès (comparer au pK_A), car la constante

Valeur de $pK_A - pC_0$	Situation	Hypothèse	Calcul du pH
$pK_A - pC_0 \leq -1$	peu d'acide, forte dissociation	$h \approx c_0$	$pH = pC_0$
$-1 \leq pK_A - pC_0 \leq 2$	avancement intermédiaire	pas d'hypothèse	$K_A = h^2/(c_0 - h)$
$2 \leq pK_A - pC_0$	acide en excès, peu de dissociation	$h \ll c_0$	$pH = \frac{1}{2}(pK_A + pC_0)$

d'acidité est $K_A \ll 1$. Pour une base faible, idem en faisant $pK_A \leftrightarrow pK_B = 14 - pK_A$ et $h \leftrightarrow \omega = [HO^-]$.

NB : Si on ajoute des acides dans un mélange, les réactions $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ vont être déplacées vers la gauche car le pH diminue (modération).

Solutions tampon

Solution tampon. Solution dont le pH varie peu par addition d'un acide, d'une base ou par dilution. Fréquent en biologie. Pouvoir tampon $t = dC/dpH$ où dC est la variation de concentration d'un acide ou d'une base forte qui a provoqué la variation dpH . Généralement constituées d'un acide et de sa base conjuguée en quantités égales $\rightarrow pH = pK_A$ (partie quasi-plate à la demi-équivalence lors d'un titrage).

Indicateurs colorés.

Indicateurs colorés. Couple acide/base où l'acide et la base n'ont pas les mêmes couleurs. Zone de virage entre $pK_A \pm 1$ i.e. 90%/10% de prédominance. Ajouté en quantités négligeable pour ne pas modifier le pH. Exemples : hélianthine rouge/jaune, $pK_A = 3.7$; bleu de bromothymol (BBT) jaune/bleu, $pK_A = 6.8$; phénolphtaléine incolore/rose, $pK_A = 9.4$.

Exos

- Dans les cas où il n'y a qu'une seule réaction, avoir la concentration d'un produit donne la concentration des autres produits (traduction du tableau d'avancement i.e. de la conservation de la quantité de matière). Exemple : $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$. Si on introduit AH, alors $[A^-] = [H_3O^+]$.
- La connaissance des concentrations d'un couple AH/A^- donne directement la valeur du pH via $pH = pK_A + \log[A^-]/[AH]$
- Multiplier en haut et en bas par $[H^+]$ pour faire apparaître K_A .
- Détermination d'un état d'équilibre. On peut obtenir les concentration des dernières espèces avec la conservation de la charge ou la conservation en élément X. Exemple : $c_{0,A} = [AH_n] + [AH_{n-1}^-] + \dots + [A^{n-}]$.

Réactions de complexation

Complexes, liaison de coordination

Complexe : édifice polyatomique constitué d'une unité centrale liée à des ligands par des liaisons de coordination. Liaison de coordination : liaison covalente où les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome. Généralement moins forte qu'une liaison covalente. Typiquement, une base de Lewis (donneur d'électrons) fournit une paire d'électrons à un acide de Lewis (accepteur d'électrons) afin de donner un adduit, ou encore des ligands bases de Lewis donnent des électrons à un centre métallique pauvre en électrons. Sphère de coordination : ensemble des ligands autour du centre. Géométrie VSEPR.

Centre. Typiquement centre métallique du bloc d. Exemples : Fe^{2+} , Pt, Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

Ligands. Bases de Lewis. Ligands monodentates : un seul site peut se lier au centre. Ex : H_2O , NH_3 , Cl^- , Br^- . Ligands ambidentates : deux sites distincts peuvent se lier au centre. Ex : NO_2 , SCN , SO_2 . Ligands chélatants (bidentates, tridentates, tétradentates) : plusieurs sites distincts (éloignés) peuvent se lier en même temps au centre. Ex : éthylène-diamine, EDTA acide éthylènediaminetétraacétique (tétra ou hexadentate), $C_2O_4^{2-}$ (bidentate).

Nomenclature

Nomenclature : ligands anioniques-ligands neutre-centre métallique (n.o. du centre). Préfixe : di, tri, tétra, penta, hexa etc. Pour les ligands organiques : bis, tris, tetrakis, ... Ligands anioniques/organiques ont une terminaison en -o : X^- halogéno, OH^- hydroxo, H^- hydruro, CN^- cyano, O^{2-} oxo, NO_3^- nitrato, SCN^- thiocyno, $C_2O_4^{2-}$ oxalato, $C_2H_5O^-$ ethanato. Ligands neutres ont leur nom habituel sauf : H_2O aquo, NH_3 ammino, CO carbonyl, NO nitrosyl. Complexe anionique $\rightarrow$ terminaison en -ate. Indiquer le contre-ion si besoin.

Constante globale de formation, diagramme de prédominance

Analogie formelle avec les réactions acide-base. Notion de donneur/accepteur de ligand. pL. $C=A+nL$. Constante globale de formation $\beta_n = a(ML_n)/(a(M)a(L)^n)$. Constante globale de dissociation $K_D = 1/\beta_n$. Constantes de formation/dissociations successives $K_{f,i} = 1/K_{d,i} = a(ML_n)/(a(ML_{n-1})a(L))$. β_n est le produit des K_f . Diagramme de prédominance en pL. Cas des complexes successifs. Contrairement aux polyacides, il peut y avoir des complexes intermédiaires avec aucun domaine de majorité (toujours moins de 90%). Le pH peut intervenir si le ligand possède des

propriétés acidobasique (ex : NH_3 , EDTA). Compétition entre complexes (ex : complexation sélective d'un polluant). Solubilité des complexes. Titrage complexométrique.

Réactions de précipitation

Exemple : AgCl. Produit de solubilité K_s . Solubilité : nombre de moles que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant. C'est une quantité de matière, mais elle a une unité de mol/L. Condition de précipitation par comparaison du quotient de réaction au produit de solubilité. Diagramme d'existence en pC.

Titrage par précipitation (suivi pH-métrique). Point anguleux à l'apparition/disparition du précipité.

Exos

- Diagrammes d'existence/de prédominance en pC. Combiner les K_s , K_d , β_n en multipliant en haut et en bas par $[\text{A}_i]$.

Cinétique

- Pour des réactions avec le solvant, typ. H_2O , l'ordre du solvant est généralement 0, mais c'est plutôt un ordre apparent.
- Cas général d'une cinétique d'ordre $2 = 1 + 1$ en concentrations non stoechiométriques. Ecrire $d\xi/dt = k(a - \xi)(b - \xi)$, séparer les variables et décomposer en éléments simples $d\xi/(a - \xi) - d\xi/(b - \xi) = k(b - a)dt$. Résoudre.
- Pour un système à 2,3,4... constituants, lorsqu'on a trouvé $c(t)$ pour $N - 1$ constituants, on trouve le dernier avec la conservation de la matière $c(t) = c_0 - c_1(t) - c_2(t) - \dots$
- Pour des désintégrations radioactives, si un intermédiaire de la chaîne de désintégration est produit avec un temps de demi-vie plus long que son propre temps de demi-vie, il y a des chances pour que ce soit un intermédiaire de réaction, que sa quantité ne décolle jamais dans le temps.
- Dès qu'il y a un temps de demi vie d'une substance A solide, on ne peut pas trouver A pur.
- A l'équilibre, $v_1 = v_{-1}$.
- Au bout de combien de temps une réaction se termine-t-elle ? Si le critère arbitraire n'est pas précisé, prendre t tel que $c(t) = c_0/100$.
- AEQS à $[\text{ES}]$ donne lien entre $[\text{ES}]$, $[\text{S}]$ et $[\text{E}]$. On peut utiliser $[\text{ES}] + [\text{E}] = [\text{E}]_0$ pour clore les relations. De manière générale, si on donne la concentration initiale $[\text{E}]_0$, on peut utiliser la conservation de la quantité de E.
- Méthode graphique pour déterminer les paramètres de $r(t) = A[\text{S}]/(B + [\text{S}])$: lire les valeurs de r_∞ quand $t \rightarrow \infty$ et $r = r_\infty/2$. Inconvénient : peu précis, il est préférable d'utiliser une régression linéaire.
- Pour une réaction par stades, ne pas hésiter à appliquer l'AEQS sans être sollicité aux intermédiaires (typ. espèces radicalaire) qui participent aux étapes de propagation.
- Exo cinétique de polymérisation (à revoir) : $[\text{M}_\infty] = 0$, sommer.
- Pour un RAC, dans le réacteur i , la concentration d'entrée est $i - 1$, la concentration pour la cinétique est i , la concentration de sortie est i .
- Désavantage d'utiliser un gros réacteur comparé à des réacteurs en série : c'est difficile d'imposer une température uniforme et une distribution de temps de séjour piquée dans un gros réacteur.
- Cohésion d'un solide moléculaire ? Interaction de Van der Waals, liaisons hydrogène s'il peut, π stacking (interaction attractive non covalente entre cycles aromatiques, qui contiennent donc des insaturations, important dans ADN, ARN).
- Couleur des molécules. Dans le visible, c'est dû à des transitions entre états électroniques. Plus l'électron est délocalisé, plus l'électron est stabilisé, moins la transition est énergétique et plus la longueur d'onde est grande. Moins l'électron est délocalisé, plus les transitions sont énergétiques (exciter un électron est difficile), la longueur d'onde se décale dans l'UV.
- Lors d'une complexation covalente avec une molécule présentant un cycle (ou des sites de délocalisation), l'énergie de la transition peut diminuer et le maximum d'absorption peut se décaler vers les grandes longueurs d'onde. Une complexation non covalente peut être détectée si $\Delta_r G \sim 10\text{kJ/mol}$. Les liaisons sont alors faibles, de type Van der Waals (ion-dipole, dipole-dipole).

- Solvant CO_2 supercritique est non polaire non protique. Ajouter de l'eau à quelques % permet de solubiliser des espèces polaires/protiques.
- Justification des approximations en calculs de cinétique. Les réactions acide/base sont très rapides. Les réactions intramoléculaires $A \rightarrow B + C$ sont généralement plus rapides que les réactions intermoléculaires $B + C \rightarrow A$.
- Matériel pour une expérience : matériel de préparation de solution (fioles jaugées, pipettes jaugées), bécher et agitateur, conductimètre + cellule conductimétrique, thermostat pour suivi cinétique.
- *tert* vs. méthyl. S'il y a une différence c'est le contrôle stérique.
- Le système ne vérifie pas le postulat de Hammond ? Des effets stériques non considérés peuvent jouer.