

Leçons de Chimie Générale

- 1 - La liaison chimique à l'état solide : nature et évolution dans la classification périodique. (on se limitera aux corps simples et aux corps composés de deux éléments. (L).
- 2 - Du cristal parfait au cristal réel. Exemple de la non stoechiométrie de FeO. (L).
- 3 - Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles. Assemblages compacts de sphères identiques : arrangement hexagonal compact et arrangement cubique compact. Coordinence et compacité. (PC2).
- 4 - Méthode Hückel simple ; applications (réactivité des molécules organiques exclue). (L).
- 5 - Forces intermoléculaires. (L).
- 6 - Les oxydes métalliques. Propriétés physiques et chimiques. (L).
- 7 - Le silicium ; élaboration, purification ; propriétés semi-conductrices. (L).
- 8 - Atomes polyélectroniques : Spin de l'électron : nombres quantiques de spin s et m_s . Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental : principe de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund. Facteurs d'écran (règles de Slater); énergie et rayon des orbitales de Slater. (L).
- 9 - Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome. Evolution de quelques propriétés atomiques (L).
- 10 - Description des molécules diatomiques homonucléaires : - principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA. - Commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période. (PCSI option PC).
- 11 - Applications de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la structure électronique, des propriétés physiques et de la réactivité de quelques molécules diatomiques. (L).
- 12 - Théorie du champ cristallin, applications. (L).
- 13 - Nature de la liaison métal-ligand ; Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand.(L).
- 14 - Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples. (L).
- 15 - Aspects cinétiques de l'oxydoréduction en solution aqueuse.(L).
- 16 - Loi de Raoult ; loi de Henry. Détermination des coefficients d'activité. (L).
- 17 - Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de l'évolution d'un système chimique ; critères d'équilibre. (L).
- 18 - Lois de déplacement des équilibres ; influence de T, de P, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif. (PC2).
- 19 - Définition du potentiel chimique ; expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques, relation de Gibbs-Duhem ; variation du potentiel chimique avec la pression et la température. (PC2).
- 20 - Equilibres liquide-vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. (PC2).
- 21 - Equilibres solide-liquide ; étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide ; notion de composé défini ; théorème des moments chimiques. (PC2).
- 22 - Construction et utilisation de diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrometallurgie. (PC2) .
- 23 - L'eau solvant : solvatation, ionisation. (L).
- 24 - Principe et applications de l'extraction liquide-liquide. Coefficient de partage. (L)
- 25 - Equilibre entre un solide et ses constituants en solution. Solubilité. (L).
- 26 - Thermodynamique de l'oxydoréduction en solution aqueuse : notion de potentiel

électrochimique, relation de Nernst. Applications. (L).

- 27 - Construction et utilisation de diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation). (PC2).
- 28 - Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse. (PC2).
- 29 - Notion de mécanisme réactionnel en cinétique homogène. (L).
- 30 - Application de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels.(L).
- 31 - Catalyse hétérogène : caractères généraux, exemples. (L).
- 32 - Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples. (L).
- 33 - Les éléments de transition en chimie bioinorganique. (L).
- 34 - Ammoniac liquide : étude du solvant, comparaison avec l'eau ; propriétés oxydoréductrices. (BTS chimiste).
- 35 - Etude cinétique des transformations chimiques se déroulant dans les réacteurs idéaux, en régime permanent: réacteur parfaitement agité continu et réacteur à écoulement piston. Comparaison, applications. (L).
- 36 Application du modèle des bandes à l'étude des propriétés physicochimiques des solides inorganiques. (L).

Du cristal parfait au cristal réel. Exemple de la non stoechiométrie de FeO.

Licence 3

Bibliographie

Indispensable en état solide
Smart
Shriever Atkins
H prépa inorga
Huheey

Pré requis

Cristal parfait
Thermodynamique

Intro Indisp p 103 et 8, Smart p 147, Shriever p 616

- On a étudié précédemment cristal parfait (=cristal infini parfaitement ordonné 3D).
- Cristal parfait n'existe pas (notamment au dessus de 0K), agitation thermique → présence de défauts (modif local de l'arrangement 3D du cristal parfait) qui modifient pptés macro du cristal.
- Certains influent sur résistance méca (défauts étendus), d'autre sur pptés physicochimiques (défauts ponctuels). Défaut intrinsèque (dislocation), extrinsèque (impureté) → couleur à certaines pierres précieuses.

I. Défauts dans les cristaux réels

1. Existence Schriever p 616, Huheey p 263

- Cristal parfait : maximise C+/A- et minimise C+/C+ et A-/A- : gain enthalpique (mesuré avec $E_{\text{rét}}$).
- Lors de la cristallisation, diminution de l'entropie car perte du désordre (phase gaz-> solide). La présence de défauts augmente le désordre et donc l'entropie : tous les solides ont une tendance thermo à acquérir des défauts.
- La concentration en défaut à l'équilibre est donnée par le mini de G (compétition H/S)

Courbe H, TS et $G=H-TS$ en fct de la concentration en défaut.

- Comparaison entre 2 tpt : $T_2 > T_1$ alors T_2S au dessus de T_1S et donc la concentration en défaut est plus élevée pour T_2 .

2. Défauts étendus H prépa p 79, indisp p 107,

- défauts concernant un alignement, un plan ou un volume du cristal
- 1D : dislocation résultant d'une déformation méca du cristal dans une direction donnée, s'étendant sur qlq mailles. **H prépa : déformation d'une cfc dans une direction // ou perp au cristal.**
- 2D : défauts de surface
 - joints de grain : il s'agit des interstices compris entre les microcristaux adjacents d'un matériau (taille de ces microcristaux variable). Zone de faiblesse (riche en impureté, réactif)
 - plan de cisaillement : extension d'une dislocation sur une très grande distance puis réarrangement par glissement **déformation.**

3. Défauts ponctuels H prépa, Shriever, Smart

a- Généralités

- défauts intrinsèques ne changent pas la compo globale : défauts stoechio. défauts extrinsèques (insertion d'une impureté) non étudiés dans cette partie.
- Expt : difficile à détecter aux RX (petite déviation / période peut passer inaperçue), conductivité élec, densité.
- Notation de Kröger-Vink

b- Défaut de Shottky Smart p 148 (MX, MX₂) H p 83 (K-V), Smart p 150 (calcul n), Smart p 159 (LiI)

- présence de lacunes. (donc p diminue expt)

- neutralité électrique : création d'une paire de lacune (cationique et anionique)
 - MX : une lacune de M⁺ et une de X⁻
 - MX₂ : une lacune de M⁺ et deux de X⁻. **Paire de Shottky.**
- Equation de Kröger Vink.
- Concentration en défaut en fct de T (**calcul**, expression). **Enthalpie de formation pr diff compo** : formation de défaut endoénergétique. **Valeur de ns/N pour 300 et 1000K** : ns << N qlqsoit T.
- Exple : NaCl, ZnS, CsCl.
- Application : pile électrochimique Lil (Li⁺ peuvent se déplacer ds lacune de Lil).

c- Défaut de Frenkel H prépa p 84, Smart p 169 pour photo.

- atome migre dans site interstitiel et crée une lacune (mm nb de lacune que de site interstitiels occupés). **Défaut de Frenkel.**
- Equation de Kröger Vink.
- expression de la concentration en défaut en fct de T. , **enthalpie de formation** : plus faible que pour Shottky (pr shottky on a besoin de faire migrer deux ions de charges opposés).
- Peut se former sans qu'un ion soit transféré hors de la matrice. Ce sont souvent les cations qui migrent (taille plus faible que anions)
- exple de AgBr : r_{Ag} < r_{Br}. Application photo (AgBr + hv libère un electron qui neutralise un Ag⁺ interstitiel. Puis formation d'un cluster d'atome d'argent qui constitue l'image latente.
- Shottky et Frenkel peuvent exister simultanément. Shottky est favorisé quand les tailles des ions sont comparables, Frenkel qd taille différentes.**

II. Cristaux non stoechiométriques

1. Présentation Smart p 172, H prépa p 86 (Solution solide)

- semi conducteur dopé : intro volontaire d'une impureté modifie les pptés de conduction. Différents cas de défauts non stoechio : introduction d'une impureté ou changement de DO.
- non stoechio : compo variable, garde la même structure de base, défauts forment un arrangement régulier dans la structure. **Domaine de compo TiO_x, VO_x, MnO_x.** Chgt de compo → chgt de pptés
- solution solide de substitution : A_{1-x}B_x
- SS d'insertion : austénite (C dans O_h du réseau de fer) : FeC_x, param maille augmente, A_{1+x}B.
- SS lacunaire : A_{1-x}B. param de maille diminue.
- Donc connaissance de ρ permet de déterminer le type de SS.
- non stoechio <-> présence de défauts ponctuels.
 - Sous stoechio : déficitaire en non métal, excédentaire en métal
 - Sur stoechio : excédentaire en non métal, déficitaire en métal.
- électroneutralité tjs conservée / défauts stoechio, mais les paires ne st plus complémentaires (défaut ponctuel compensé par défaut élec)
- Etude d'un compo sur stoechiométrie : wustite (FeO = oxyde ferreux)**

2. Cas de FeO réf

a- composition H prépa p 94, BUP 658 p 181

H prépa : Diagramme T=f(x=O/Fe).

- x=1, pas d'oxyde qlqsoit T : un cristal stoechio de FeO n'existe pas.
- domaine de compo de la wustite (et x>1 : surstoechio) pour T > 570°C.

Excès d'O ou défaut de fer ? Fe_{1-x}O ou FeO_{1+x}. Comparaison pour différents x de **ρ_{exp}, ρ_{lacune Fer} et ρ₀**

interstitiel. smart p 176. On a donc Fe_{1-x}O.

Mécanisme avec Kröger Vink. $\frac{1}{2} O_{2(g)} = O_O^{2-} + V''_{Fe} + 2p+$ p = trou
 $Fe_{Fe}^{2+} + p+ = Fe_{Fe}^{3+}$

Total.

- vérif neutralité élec.

b- structure *Smart, H prépa.*

- W structure NaCl pour O et Fe^{2+} site octaédrique. Pour chaque lacune de Fe^{2+} il y a deux Fe^{3+} . On peut s'attendre à ce que lacune, Fe^{2+} et Fe^{3+} se répartissent aléatoirement sur les sites O.

- En fait qlq Fe^{3+} occupent des sites T_d . Théorie du chp cristallin : ESCC (Oh) > ESCC (Td) en gal. Mais pour le fer III ESCC(Oh et Td) =0, dc il peut migrer vers un Td sans modifier l'énergie du système → défaut de Frenkel.

- Existence de cluster de défauts **Cluster de Koch Cohen**. défauts forment une structure ordonnée distribuée à travers le cristal. Cluster entier : 8 mailles NaCl : 32 ions O^{2-} , 13 lacunes, 4 Fe^{3+} : $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$.

c- conduction *H prépa p 99*

- On a vu formation de trou au cours de la réaction du dioxygène avec l'oxyde.

- Expression de $K(T)$, des activités, expression du nb d'électrons.

Transi

3. Centres colorés *H prépa*

- NaCl, KCl chauffé dans vapeur de sodium se colore en jaune / violet. (indep du métal avec lequel on chauffe mais caractéristique du cristal hôte). Défaut cristallin qui absorbe dans le visible.

- $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$, l'électron est piégé par un Na^+ du cristal. L'association electron - cation constitue un centre F. **Shéma**. Electron dans une boîte : énergie pour passer d'un niveau à l'autre correspond à la couleur observée.

Conclu

Cristal parfait n'existe pas, défauts, défauts peuvent être ordonnés. Pptés méca et physicochimiques.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles. Assemblages compacts de sphères identiques : arrangement hexagonal compact et arrangement cubique compact. Coordinence et compacité.

PC 2

Bibliographie

Tec & Doc PC, PC*
PUF Chimie PC, PC*
L'indispensable en chimie du solide, Bréal
H prépa / Tout en un

Pré requis

Outils géométriques

Intro T&D p 577

- Classif → différents états de la matière
- Distinction solides cristallins et amorphes
- Cas du **cristal parfait** (ordonné à l'infini).
- Comment décrire la structure de $Ag_{(s)}$? Comment construire le cristal le plus compact possible à partir d'un assemblage de sphère de mêmes tailles ?

I. La structure cristalline

Intro outils de description de la structure cristalline.

1. Motif T&D

Exple précédent : motif = Ag. Entité chimique correspondant à la plus petite entité se répétant par translation.

2. Nœud, réseau T&D, TT en un, H prépa

- Simplification description en remplaçant le motif par un nœud.
- Réseau cristallin = arrangement 3D des nœuds. Vecteurs de base (a,b,c)

3. Maille Tout en un p 781

- **construction cristal** = pavage de l'espace. Unité de pavage = maille.
- **maille = parallélépipède, calcul de V**

Structure cristalline = réseau cristallin + motif. Il existe un nombre fini de combinaison (a,b,c,α,β,γ) : les réseaux de Bravais.

4. Systèmes cristallins

a/ Les 7 systèmes cristallins T&D p 582

Système cristallin, nature de la maille, paramètres géométriques.

b/ Réseaux de Bravais PUF p 230

14 réseaux de Bravais. Description de toutes les structures cristallines connues.

On se limite à cubique et hexagonal. Assemblage compact à l'aide des réseaux et occupation du volume.

II. Assemblage compact

1. Modèle des sphères dures T&D p 587

Def sphères dures, structure compacte, rayon métallique

2. Principaux types d'empilement T&D p 587 ; Bréal p26

Explication empilement compact (formation plan A ; AB ; ABC ; ABA)

3. Atomicité et compacité

- Atomicité (T&D, H prépa p 18) : déf, exple sommet, arête, face, intérieur

- Condition de compacité

Application de ces notions à hc et cfc

- Empilement AB **shéma**, nb atomes, condition compacité } T&D, Bréal
- Empilement ABC

Détail des propriétés caractéristiques des mailles hc et cfc.

III. Caractérisation des empilements compacts

1. Coordinance T&D p 588

Déf : nb de plus proches voisins tangents à une sphère

Cas des structures compactes (vérif sur cfc et hc)

2. Compacité PUF p 252, T&D p 590

- Déf : fraction de volume occupée par la matière

- Ccompacité de la cfc

- Compacité de la hc (**tétraèdre permettant de calculer c**)

La connaissance des paramètres du réseau et du nombre de motifs par maille d'un solide cristallisé permet d'atteindre sa masse volumique

3. Masse volumique

Def, cfc, hc

Pour une structure compacte : compacité de 74%. Il existe donc 26% de l'espace inoccupé

4. Sites interstitiels

a/ cfc : sites O, T T&D p 594

Position, nombre/maille, habilité

b/ hc : sites O, T T&D p 596

5. Description du cristal d'argent. H prépa p 54

Données : maille cfc, rayon = 144pm.

Calcul masse volumique, sites interstitiels.

Conclu T&D p 578

- Cristal parfait (sphères de mêmes dimensions). Cristaux moléculaires, covalents, ioniques

- Défauts du cristal réel (ponctuels ou linéaires)

- structure peut être polycristalline (plusieurs monocristaux).

LG 04

*Méthode Hückel simple ; applications
(réactivité des molécules organiques exclue).*

Licence 3

Bibliographie

NTA blanc et vert
JV 1 et 2
Rivail

Pré requis

Atomes polyélectroniques (Shroe, OA p)

Intro NTA blanc p 46

Structure élec : Lewis, VSEPR. Modèle insuffisant pour décrire paramagnétisme de O_2 et formation de liaison ou non, liaison quadruple... On a vu description structure électronique des atomes grâce à la MQ. De mm on peut décrire structure élec des molécules et les pptés qui en découlent.

I. Mise en place du problème

Molécules décrites par éq Schro. Il est impossible de résoudre exactement l'équation de Schro pr des systèmes possédant plus d'un e- : expression de l'hamiltonien pour H_2 (JV 2 p 143). Il faut procéder à des approx, comme pour l'atome.

1. Approximations fondamentales JV 1 p 73

- Born Oppenheimer : les noyaux peuvent se déplacer en bloc (rotation, translation) ou les uns par rapport aux autres (vibration), tt ces mvt contribuent à l'énergie totale de la molécule. Mais $M_N \gg m_e$ dc on considère (BO) que les e- sont mobiles dans le champ des noyaux immobiles : $\psi = \phi_{\text{élec}}(r) \chi_n(R)$. On recherche dc la fct d'onde électronique de la molécule.

- Approx orbitale : solution approché (car polyélec) : $\phi =$ produit antisym de fct monoélec qui sont appelés les OM du système considéré. Pr l'atome, on déduisait les OA des orbitales de l'atome d'hydrogène (connues). Pour les OM on doit trouver une autre solution pour connaître leur forme.

- Théorie CLOA : à l'intérieur de la molécule, l'atome csv son identité (+ électronég dc attire + e- dc OM aura plus de poids ds ces atomes). Uniquement orb de valence

But : trouver une expression de l'hamiltonien déterminer les coeff et l'énergie relative des OM pour certaines molécules \rightarrow résolution de Schro peut se mettre ss la forme d'un dét séculaire.

2. Expression du déterminant séculaire Rivail p 210

- molécule polyatomique : schro, **déterminant séculaire dans le cas général + nom intégrales.**

Expression du dét dans un cas particulier de molécules.

3. Molécules étudiées JV 2 p 158, NTA p 74

- chaque atome ne met en jeu qu'une orb atomique

- système π et σ séparées (déf réflexion / plan), on peut donc considérer que les molécules conjuguées ne mettent bien en jeu qu'une OA/atome : orb p \rightarrow recouvrement latéral

- **Exple : butadiène, acroléine, benzène, rétinol.**

Expression du déterminant séculaire pour ces molécules et en donnant une expression de l'hamiltonien.

II. Méthode de Hückel simple

1. Paramétrisation des intégrales JV 2 p 160

H_{ii} (intégrale coulombienne = α), H_{ij} (intégrale de résonance), S_{ij} (recouvrement)

2. Cas de l'éthylène JV 2 p 160

- Déterminant (avec h et s puis avec α, β), expression de l'énergie, calcul des coeff, forme des OM, diag énergétique, énergie de stabilisation

Ici cas simple avec 2 atomes de C mais par exple pr l'acroléine présence d'un hétéroatome.

3. Présence d'hétéroatomes Rivail p 255, JV 1 p 95- 96

- expression des α_x et β_x .
- **Comparaison éthylène et méthanal** (O + électronég : apparition moment dipolaire, localisation e-)

III. Applications

1. Energie NTA Blanc p 76, Rivail p 216, JV 2 p 177

- Système π du benzène : déterminant séculaire, **résolution E et OM, diag énergétique**
Calcul de E_{π} , énergie de délocalisation (/2 liaisons éthyléniques indep, permet de calculer β)
- Polyènes linéaires : déplacement du spectre de l'UV vers le visible qd la chaîne s'allonge. Le spectre est dû aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Energie de la transition, d'où différence d'énergie dép de β (imp du β).
- Benzène : fle de coulson, **calcul des E_p , diag énergétique**. Calcul $E_{\text{déloc}}$ d'où $\beta = -75\text{kJ/mol}$
- Généralisation aux annulènes (Frost Muselin), règle de Hückel pour aromatiques.

Transi

2. Indice de liaison NTA p 79

- déf, application au butadiène

Transi

3. Charges NTA blanc p 81, NTA vert p 206

- déf charge, charge nette
- charge de l'acroléine : attaque 1,2
- cas de l'azulène : **charges**. moment dipolaire correspond à l'expt : succès de Hückel. Mais limite également : $\mu = 6,4 \text{ D}$ alors que la valeur expt est de 1D ... Huckel néglige répulsion interélectronique (dc pas de pb si accumulation de charges - sur une mm partie de la molécule, dc de charge + à l'autre bout pr compenser dc un moment dipolaire exagéré)

Conclu

- Huckel explique : coloration molécule, formation de liaisons (indice de liaison), réactivité des molécules (charges nettes pr l'acroléine)
- limites : pas de différences E_{stab} et $E_{\text{déstab}}$, moment dipolaire de l'azulène
- Autres méthodes : Hückel étendue (tient en compte intégrale de recouvrement)

LG 05

Les Forces intermoléculaires

Licence 2

Bibliographie

Pré requis

Intro Arnaud p166

- matière faite d'assemblage d'atome et de molécules (atomes liés entre eux par I_{cov})
- forces intermoléculaires = interaction physique entre molécules, bcp + faible que liaison covalente ou ionique (1-qlq 10 kJ/mol).
- on ne s'intéresse pas aux interactions coulombiennes (énergie trop élevée pr I_{faible})

I. Existence des forces intermoléculaires

Arnaud p168, Atkins p 31 (gaz)

- Matière existe ss 3 états : **Caract des 3 états (condensé, fluide, ordonné, non ordonné)**
- Transf G-L-S consiste à rapprocher les moléc jusqu'à ce qu'elles ne puissent presque plus bouger.
- Augmentation T : augmente E_c donc évolution vers les états les plus désordonnés.
- Mais en diminuant T, pourquoi apparition d'un EC liq puis cristallin (cad ordonné) ? Existence de forces d'attraction entre molécules respo de la cohésion. T_{fus} et T_{eb} représentent alors l'énergie à fournir pour vaincre ces interactions de cohésion (plus les forces st grandes, + ces T st élevées)
- Existe il de telles forces à l'état gazeux (molécules animés d'un mvt aléatoires et lointaine) ?
- GP : pas d'interactions entre molécules ($PV = nRT$). Mais pr les gaz réels, existence de f_{inter} (répulsion : expansion, attraction : compression). $F_{répulsion}$ qd molécules en contact (courte portée), à haute P. $F_{attraction}$ à longue distance (P moyenne). A faible P, comportement comme GP.
- Eq de Van der waals** (répulsion : molécules se déplace ds volume restreint $v-nb$, attraction : pression moléculaire attractive)
- A quoi sont du ces forces d'interaction ? 1° cas : interactions électrostat.**

II. Forces de van der Waals et potentiel de Lennard Jones

1. Forces de Van der waals H, Arnaud, Indisp, Gershel

Forces électrostat attractives entre dipôles, faible énergie (dizaine kJ/mol), courte portée (centaine pm). 3 différentes situations (dipôle permanent, induit...) **Tableau Gershel p 14 (tt au lg)**

a- Keesom : dipole permanent H p 74, Arnaud p 169, Indisp p 80

- orientation des dipôles, compétition avec l'agitation thermique. $E_K = -K_K/r^6$: attractive.
- **Schéma dipole, expression E_K , E_K (eau), T_{eb} (butane et acétone)**

b- Debye : dipôle permanent/ dipôle induit H p 76, indisp

- apparition d'un dipôle induit (X-X dans E) : $\mu = \alpha E$, α polarisabilité. **Exple de α .**
- **Schéma dipole (déformation nuage), expression E_D , E_D (HCl, H₂O), $E_D = -K_D/r^6$, attractive**
- Application : **solubilité de I₂ dans l'eau**, hydrates de gaz rare

c- London : dipole induit / dipole induit H p 76

- Cl₂ se liquéfie à -34°C : existence d'interactions attractives (mm si non polaires), pareil pr gaz rare.
- Asymétrie instantanée de la distribution des e- : μ instantané, tend à aligner molec (**schéma**).
- **Expression E_L pour CP**, $E_L = -K_L/r^6$. $\langle \mu \rangle = 0$ mais pas E_L .
- E_L présente ds tt les molécules, d'autant plus forte que les molécules sont polarisables. Pour les molécules polaires, elle se superpose à Debye et Keesom.
- Application : explique la liquéfaction, solidification des molécules apolaires telles que H₂, O₂, gaz rare... **T_{eb} (alcane linéaire + ramifié)** : plus molécule grosse plus polarisable et dc E_L aug : T_{eb} augm

d- Bilan H p 77-78, indisp p 82, Gershel p 11 (pr α et μ)

- $E_{vdw} = E_L + E_K + E_D = -A/r^6$ attractive. E_K, E_L et E_D, α, μ , pour différentes espèces

London prépondérante sauf pour molécules très polaires comme l'eau.

Influence polarité : T_{eb} de Z et E 1,2 dichloroéthène.

- La force qui dérive de ce potentiel varie en $1/r^7$ d'où faible portée.

- Appl : E_{vdw}, T_{fus}, T_{eb} pour qlq molécules

Si forces attractives molécules entrent en contact...

2. Forces répulsives H prépa p 77

- forces répulsives des noyaux et des nuages électroniques dérive de $E_{rep} = B/r^n$, Lennard Jones : $n=12$.

- $E_{p\ intr}$, forme de $E=f(r)$.

Forces de VdW : on aurait tendance à généraliser et dire que T_{eb} augmente avec la masse molaire.

Cependant faux ds certains cas : interactions intermoléculaire à prendre en compte.

III. Autres interactions intermoléculaires

1. Liaison H H p 79

- Mise en évidence : différentes T_{eb} pr éthanol et méthoxyméthane (mm vdW)

- Déf, schéma (géom). Energie mise en jeu (dizaine kJ/mol : + que vdw) : Tableau (E, I_H)

- I_H intra

2. Applications H, Gershel p 50

- T_{fus} (compo hydrogénés d'une même colonne), T_{fus} pr I_H intra ou inter.

- eau / glace (struct lacunaire)

- solubilité des alcools ds l'eau (tableau).

- Spectro IR (affaiblissement OH)

Utilisation ds les micelles pr détergeant. Micelle : G ershel p 50

- Au-delà d'une concentration critique, micelles (chaines hydrophobes)

- appl : phospholipides en bicouches membranaires (schéma).

Dernière interactions faibles que l'on mentionnera : bande à transfert de charge

3. Transfert de charge Gershel p 12

- déformation nuage électronique (faible PI et forte AE) : formation d'un complexe de transfert de charge ($I_2-C_6H_6$).

- affecte distance internucléaire, orientation relative.

- Energie intermédiaire entre vdw et I_{cov}

Conclu

- solubilité : extraction en chimie orga

- structure d'une protéine (mm si intra)

Struct 2nd assuré par I_H entre chaines

Struct III par électrostat, I_H , hydrophobe, vdw entre SD des aa.

LG 06

Bibliographie

BUP 861

H prépa inorga 2° année

Shriever Atkins

Vignes (données industrielles)

Pré requis

Diagramme d'Ellingham

Intro JFLM

- O élément le plus abondant dans la croûte terrestre (46%) sous forme d'oxyde ou d'eau. Métaux (place ds classif) également abondant **% compo croûte terrestre**.
- L'O se combine à de nombreux métaux pour donner des oxydes métalliques : M_xO_y ou $MM'O$ (oxyde mixte).
- Oxydes métalliques : 75% croûte terrestre. Nombreuses applications magnétiques, élec, en catalyse.

I. Généralités

1. Formation des oxydes H p 111, Shriever p 398

- spontanément dans la croûte terrestre (milieu oxydant, O électroneg dc prend e- au métal)
- $2x/y M + O_2 = 2/y M_xO_y$. L'oxygène est au degré d'oxydation -II dans l'oxyde Formation MnO_2
- Rmq : $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ fortement endothermique
 $M^{2+} + O^{2-} = MO$ énergie réticulaire très favorable la formation de l'oxyde est favorisée

Gde variétés d'oxydes dc d'applications

2. Intérêts H p 140 (exo pr T_{fus}), Wulfsberg p 823, Vignes p 145

- Métal s'est oxydé dans l'oxyde. On peut de manière inverse obtenir le métal par réduction de l'oxyde (Ellingham).
- Sur Ellingham on voit également que T_{fus} élevée (+ que celle du métal ou d'autre oxyde non métallique) : $T_{fus}(MgO) = 3073\text{ °C}$, $T_{fus}(Mg) = 623\text{ °C}$ → métaux réfractaires (peuvent supporter hautes T). MgO est en effet utilisé pour couvrir les éléments chauffants ds les circuits électriques.
- TiO_2 utilisé pour sa couleur blanche (mais doit être synthétisé car impur à l'état naturel). Extrait de ilménite, rutile, anastase, perovskite. 3,5 millions de tonne de production minière. TiO_2 consomme 95% de cette production
- céramiques (dureté, résistance à la chaleur et aux attaques chimiques)
- électronique, cartes magnétiques, catalyse

Oxydes le + svts à l'état solide → description de leur structure.

3. Description H p 110 (oxyde), BUP p 182 (structure), Shriever p 628 (spinelles)

- Stoechiométrie : **Exple d'oxyde selon x/y**.

- Structure : $r_{anion} > r_{cation}$ dc les cations métalliques se logent ds les sites cristallographiques du réseau des ions oxydes. **Exple de rayon, rapport de rayon d'où type d'environnement**

- Perovskite : Structure de type ABO_3 . **Structure $CaTiO_3$** : réseau cubique de Ti, O occupe les sites O_h (arête) et Ca le centre du cube. Ti a tjs un environnement octaédrique. Stoechio.

- Spinelle : $MgAl_2O_4$ (le spinelle) Fe_3O_4 . Réseau cfc de O^{2-} , Mg occupe 1/8 des sites T_d et Al la 1/2 des sites O_h . **Structure**. Il existe aussi spinelles inverse.

- Limites du cristal parfait : non infini, présence de défauts (ponctuels, étendus, non stoechiométrie). Cas de la wurstite Fe_xO , $0,89 < x < 0,96$. Défaut de Fe^{2+} . Pour respecter l'électroneutralité, pour chaque Fe^{2+} manquant, $2Fe^{3+}$ le remplace. D'où $Fe^{2+}_a Fe^{3+}_b O$ avec $a+b=0,89$ et $3a + 2b = 2$ on trouve qu'il y a 1/4 de Fe^{3+} . De plus certains FeIII migrent ds des sites T_d laissant des sites O_h vacants.

Les défauts des structures cristallines des oxydes sont à l'origine de leur propriétés physiques.

II. Propriétés chimiques

1. Oxydo réduction H p 121, ICO p 490 pr OsO₄.

- Diagramme d'Ellingham : **Courbe CuO, ZnO, Al₂O₃** (CuO oxyde Zn mais ZnO n'oxyde pas Cu), aluminothermie
 - Oxydation d'un alcène par OxO₄.
- Autre réactivité si on maintient le DO au cours de la réaction : A/B, réaction en solution

2. Acido basicité BUP p 180 , Huheey p 319 (a)

- Na₂O + H₂O = 2Na⁺ + 2HO⁻ à gauche classif basique
 - P₂O₅ + 3H₂O = 2H₃PO₄ : à dte classif acide (att P non métal)
 - caractère A/B dépend de la différence d'électronégativité (ionique basique car O²⁻ base forte, covalent acide car O fixe HO⁻ et libère H⁺) et du degré d'oxydation de M (+ DO aug + la caractère acide augmente)
 - Qtitification du comportement A/B à partir de l'oxyde, système non protique. Paramètre d'acidité A_{acide} + B_{basique} = C et a_b - a_c = racine (enthalpie de réaction), réf = eau (a=0). **Valeurs de a.**
 - **Eq Al₂O₃** : au milieu de la classif, amphotère. Extraction de l'aluminium à partir de la bauxite (ppe)
- 1° utilisation des oxydes métalliques : catalyse

3. Catalyse Gates p 372, 392 Shriever p 601,609 + smart (zéolithes)

- Pptés acides de l'alumine : de nbreuses réactions se déroulant à la surface de ces cata exploitent leur pptés acido basiques. Déshydratation alcool catalysé par oxydes métalliques tel que alumine (indu). **Schéma du méca** (un H du cata protone le OH puis le H du C va sur un O du cata).
 - Catalyse par métaux supportés : permet d'avoir un cata dispersé. Exple : Rh/Al₂O₃. Oxydation de l'éthène en époxyde par O₂. Réaction indésirable : formation de CO₂. Cata Ag/α alumine. Sélectif (faible surface spécifique, géométrie du pore tel que uniquement oxydation en époxyde) **Structure → sélectivité retrouvé dans les zéolithes.**
 - zéolithes : fle générale M(AlO₂)_x(SiO₂)_ymH₂O, gde surf spé (100 fois + que amorphe), bcp site cata **structure** (canaux +/- gd : catalyse par sélection de forme) **fle et diam canaux pr ZSM-5**
- interconversion du m-xylène c**
- Réactions se produisent à la surface du cata (interêt du défaut surface/ cristal parfait). On va maintenant voir les csq du défaut « stoechio »

III. Propriétés physiques

H prépa p 95 : oxydes TiO, VO, MnO, FeO... et domaine de compo.

1. Conduction électrique Smart,

a- monoxyde Smart p 191, OCP p 52

- Ti, V métalliques, Mn, Fe, Ni isolant et la conductivité de TiO, VO, MnO, FeO augmente avec T, phéno caractéristique d'un semi conducteur ?
- théorie des bandes : en début de classif, donc bon recouvrement des orbitales d : e- déloc → conducteur. Plus loin ds la classif, orbitales plus contractées et dc recouvrement moins bon : besoin d'une autre explication. **Recouvrement des orb, diag de bande pr Ti, d'orb pr Ni.**
- solides ioniques isolant (charges immobiles ds le réseau cristallin). Existence de sites vacants dans les oxydes non stoechio : conduction par trou. Ou pr FeO transfert d'e- de FeII à FeIII (- énergétique) , on parle de semi conducteur par saut

b- autres oxydes OCP + JFLM, Shriever pr applications

- WO₃ isolant et ReO₃ métallique. + complexe (plus d'orb à prendre en compte)
 - **pervoskite** : déformation cristalline, barycentre G⁺ et G⁻ ne coïncident plus : ferroélectrique. On peut amplifier le phéno en appliquant une contrainte méca : effet piezoélectrique
- Application : transducteur, capteur de pression, microscopie elec à balayage à effet tunnel.

Une autre structure présentée au I était la structure spinelle.

2. Propriétés magnétiques Schri p 631, Wulfsbergp 833

- **spinelle** : présente comportement ferromagnétique (Fe_3O_4 la pierre d'aimant) et antiferromagnétique (Mn_3O_4). Ils sont présents ds organisme vivant (bactéries, pigeons, saumon...) : sensible à B_{terre} . **Courbes antiferro et ferro**
 - VO_2 et MnO_2 antiferro, CrO_2 ferro (stockage de données)
- Perovskites également supraconducteurs.

3. Supraconductivité Réf

- déf, historique supra conductivité, effet Meissner
- supraconduct caract des métaux et alliages. Cependant en 1987, découverte que les oxydes de métaux mixtes possédaient également cette ppté. But : avec $T_c > 77\text{K} = T_{\text{eb}} \text{N}_2$.
- Composé 123 $T_c > 90\text{K}$: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Au dessus de T_c , comportement antiferro. Lien entre ce compo et la structure perovskite (mais pas le bon nb de O)
- appl : guide d'onde, support sans frottement, Squid

Conclu

- liste non exhaustive (il existe également ppté méca et optique)

En + :

- Structure rutile : variété allotropique de TiO_2 : hc de O et Ti occupe la moitié des sites O_h (on a bien un environnement octaédrique). **Structure**. Vérif stoechio. MnO_2 , WO_2 possèdent la même structure

LG7

Le silicium ; élaboration, purification ; propriétés semi conductrices
Licence L3

Intro

Colonne 14 = Carbone, mais Si

- plus abondant que le C
- chimie des roches alors que C chimie du vivant
- propriétés semi conductrices.

I. Présentation du Silicium

1. Abondance, état naturel. *Précis de Chimie*, Greenwood p 330

- abondance (2^e élément, 27% croûte terrestre)
- état naturel : sable ou refroidissement magma et lave (*silice SiO₂, olivine (Mg,Fe)₂SiO₄, mica*).
- Si n'existe pas à l'état naturel mais il existe plusieurs formes cristallines de SiO₂*

2. Structure cristalline *Greenwood p 343, Smart p 55 et 49, Lee, Précis de Chimie.*

- Il existe 12 formes cristallines de la silice (plus courant quartz, trydimite et cristobalite). Différence entre ces formes : arrangement 3D des tétramères. **Equilibre entre les formes cristallines.**
- **Classification structurale des silicates.** → minéraux. Nom attribué selon le nombre d'O partagés.
- Structure du Si pur : diamant.

3. Propriétés physiques et atomiques *Lee*

- Config électronique, 4 e⁻ de valence dc coord 4 (d'où tétramère) et DO 0 et 4.
- Isotopes + abondance, le ²⁹Si (I=1/2) est utilisé en RMN.
- Comparaison T_{fus} Si et C, explication avec E(C-C) et E(Si-Si). Caténation, Si₈H₁₈ plus longue chaîne.
- C diamant isolant, Sn et Pb conducteur : Si pptés de semi conducteurs d'où utilisation*

4. Utilisations *Lee p 446*

- Alliages → **Si métallurgique**
 - Silicones (-Si(R)₂O-) : huile, graisse, résine
 - Verre, verre borosilicaté qui résiste à la chaleur, silice au labo
 - semi conducteur → **Si électronique**
- } 95% de l'utilisation de Si

Si n'existe pas pur : besoin de l'obtenir et purifier.

II. Préparation industrielle de Si

1. Obtention de Si *BUP p 639*

- Réduction par le coke de la silice de haute qualité : $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si}_{(l)} + 2\text{CO}$
- Utilisation de silice en excès pr réduire le carborudum (SiC + dur que le diamant)
- Pureté 96 - 99% **Tableau impuretés**
- Si semi conducteur dc besoin d'une pureté mieux que une impureté pr 10⁻⁹ atomes de Si*

2. Purification du Si pour l'industrie électronique *BUP*

- Formation de trichlorosilane HSiCl₃. T_{eb} plus faible que les chlorures des autres impuretés (comme Al ou B) dc on le purifie par distillation fractionnée. Il faut ensuite le réduire par H₂ à 1100°C : **CVD.**

Pas encore assez pur et obtention d'un polycristal (possédant des dislocation)
- Formation du monocristal : méthode CFZ (avec creuset et dc impuretés) et FZ. Le monocristal se forme au contact d'un germe froid qui impose son orientation cristallo lors de la solidification.
- Purif : la formation du monocristal permet aussi de purifier. Diag binaire : la phase solide est appauvrie en impuretés et la phase liquide enrichie. Plusieurs fusions de zone (similaire à pl extractions en orga) → pureté de 1 pr 10^{10} atomes de Si.

Utilisation du Si ultrapur dans l'industrie électronique

III. Semi conduction du Silicium

1. Cas du Si pur Tec et Doc (ancien)

- 1 cm^{-3} de cristal : $5 \cdot 10^{22}$ atomes de Si : gd recouvrement entre les orb de valence, création de bandes d'énergie.
- Déf bande de conduction et bande de valence
- Représentation des bandes pr un métal (BC partiellement occupée) et isolant (BC vide et BV pleine)
- Cas du semi conducteur : faible gap (valeur pr Si et C_{diamant}). Semi conductivité intrinsèque, porteur de charge n et p. Valeur de γ . Différence avec les métaux : γ aug avec T.
Si : peu de porteurs de charge. Pour aug la conductivité, on augmente le nombre de porteurs de charge.

2. Semi conductivité du Si dopé Tec et Doc, Smart.

- Type n : As fait 4 liaisons et il lui reste un e^- . Diag énergétique : bande du Si et niveaux discrets pr l'impuretés ($1 \text{ pr } 10^6$). Expression des porteurs de charge : n prédomine.
- type p : Ge a un trou. idem

Combinaison de différentes facon pr utilisation en elec

3. Jonction p-n

a/ Principe Smart p 140

mvt des e^- et trous, création d'un champ E qui ramène les e^- vers la zone n.
jct pn : ppe de la diode. Citer le transistor

b/ Obtention Greenwood p 332

c/ Effet photovoltaïque Smart

jct p-n comme pile qui utilise l'énergie solaire. Energie du photon doit etre supérieure à l'énergie du gap, ce qui est bon avec le Si pr tt les photons du visible. De plus en dopant, on diminue le gap
 e^- promu ds la BC de la zone intermédiaire est attiré vers n et il doit dc faire le tour ds un circuit pr se recombiner avec son trou.

Ge utilisé pr l'IR car gap + faible.

Concl

- utilisation de Ge
- Si aussi utilisé en orga (Si-F) forte

LG 8

Atomes polyélectroniques : Spin de l'électron : nombres quantiques de spin s et m_s . Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental : principe de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund. Facteurs d'écran (règles de Slater); énergie et rayon des orbitales de Slater

(L 1)

Bibliographie

Pré requis

Intro réf

- Structure électronique \rightarrow comportement des e^- dans l'atome, base pptés physico chimiques.
- Atomes hydrogénoïdes : résolution Shrö conduit fct d'onde (O.A.) dt le carré représente la prob de présence de l' e^- .
- atomes polyélectroniques, termes plus complexes dans H \rightarrow résolution impossible de Shrö.

I. D'un système polyélectronique à monoélectronique.

1. Hamiltonien réf Rivail p 76-77

- Description du système, rappeler B.O., écrire $H = E_c + E_{p1} + E_{p1-2}$, expliciter et bien insister sur le fait que la répulsion inter électronique rend la résolution analytique impossible (hamilt non séparable car les e^- ne peuvent être étudiés séparément).
- hyp : on néglige le terme d'interaction. **Exple sur He : mauvaise valeur pour l'énergie d'ionisation.**
On va voir approximation qui permet d'en tenir compte tout en rendant l'hamiltonien séparable.

2. Approximation orbitalaire réf

On cherche une solution approchée de l'hamiltonien : prod de fct monoélec \rightarrow OA. **Champ moyen.**
 h_i hamiltonien monoélectronique. Expression dans le cas du modèle de Slater.

3. Approximation de Slater réf

e^- soumis à l'attraction du noyau et répulsion des autres $e^- \rightarrow e^-$ attiré par noyau de $Z-\sigma$. Expression de h_i . Fct d'ondes et énergies ds le cadre de l'approx orbitalaire et différence par rapport à atome hydrogénoïde.

4. Fonction d'onde et énergie réf

- Fct d'onde : dépendance de la partie radiale en n et l .
 - Energie : représenter diag hydrogénoïde \rightarrow levée de dég : $E_{n,l}$.
- On peut remplir le diag énergétique avec les e^- : besoin de règles pr les placer.

II. Spin de l'électron

Historique

1. Expérience de Stern et Gerlach H prépa p 22

- jet d'atomes d'argent ds une zone où règne un champ B inhomogène
 - $B = 0$: pas de déviation
 - B : déviation \rightarrow comme Ag n'a pas de moment cinétique et qu'il possède un e^- célib, il existe un moment magnétique intrinsèque de l' e^- = spin gdeur purement qtique.
- 2 taches \rightarrow compo selon z du spin quantifiée : $m_l = \pm \frac{1}{2}$ pour l' e^- .

Appl du spin en RMN et RPE. Utilité du spin dans la description électronique des atomes.

2. Principe de Pauli réf

Chaque e^- est défini par une spin orbitale : $\chi(n, l, m_l) \sigma(m_s)$. : e^- déf par (n, l, m_l, m_s) . **Ppe de Pauli.** Exple de remplissage d'une orb par 2 spins.

On peut maintenant remplir le diagramme.

III. Détermination de configuration électronique

Déf config élec (atome libre en phase gaz). Règles fondamentales, dt l'une d'elle est Pauli.

1. Règle de Klechkovski réf

- état fondamental = état de plus basse énergie
- stab maxi du système = config élec fondamentale. **Règle et diag.**
- Cas du remplissage pour C : 3 cas possible comment choisir ?

2. Règle de Hund réf

Règle. Utilisation de ces règles sur qlq cas particuliers.

3. Exples, exceptions

- Revenir sur le cas du C. Def e- de valence, de cœur, para et diamagnétisme.
- Revenir sur Ag et montrer qu'on a bien $L=0$ -> Stern et Gerlach.
- lons : Na^+ à partir Na et Fe^{2+} après Fe : e⁻ de la sous couche ns arrachés en premier
- Exceptions : Cr, Cu

On a établi la config électronique. On va voir comment en déduire des gdeurs simples avec comme approx de champ moyen le modèle de Slater.

IV. Vers le quantitatif à l'aide du modèle de Slater H prépa

1. Règle de Slater

- Modèle empirique permettant de calculer les cts d'écran. Groupe (1s), (2s,2p)...

Tableau des coeffs. Exple d'un e- ds une sous couche : écrantage total, moyen, faible des autres e-.
Calcul de Z^* pr Si (pr les 1s, 2s2p et 3s3p).

2. Energie

- Energie d'une orb → pas d'intérêt en soi.
- énergie d'ionisation $M(g) \rightarrow M(g)^+ + e^-$. $E_I \neq E(OA)$ comme pr hydrogénoïde car il faut prendre en compte la réorganisation élec qui modif cte écran. Calcul sur le Si, comparaison expt

3. Rayon d'une orbitale

- maxi de prob radiale. **Calcul du rayon 1s, 2s2p, 3s3p pr Si .**

4. Succès et limites du modèle de Slater

- 4s au dessous de 3d : H prépa 2° période p 27.
- 2s2p mm énergie.
- justifie pas les exceptions à Kelchkovski.

Conclu réf

-

LG 09

Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome. Evolution de quelques propriétés atomiques

Licence 1

Bibliographie

H prépa PCSI 1
Arnaud (Chimie Physique)
JV 1 (calcul classif)

Pré requis

Modèle quantique de l'atome

Intro H p 15 + Arnaud p 69

- Historique : besoin d'inventorier et classer les éléments chimiques (déf Z et M)

1787 (Lavoisier, Berthollet) : 33 éléments connus.

1817 Döbereiner concept de triades (Ca, Sr, Ba : alcalino terreux, Li, Na, K : alcalins, halogènes). D'où notion de famille chimique et de périodicité ds les pptés chimiques.

1862 : 1° tentative de classement par Chancourtois (hélice) selon le concept de masse atomique proposé par Cannizzaro.

1869 : Mendeleïev. Masse atomique croissant. Laisse des places vacantes (prédit existence et ppté chimiques d'elem inconnus comme le gallium et le germanium).

Actuellement, on connaît numéro atomique Z de 1 à 103 (naturel ou R nucléaire) et on range selon le numéro atomique croissant

- **But de la leçon** : rationaliser cette classif établie à partir de données expt à partir du modèle quantique de l'atome (seul modèle capable d'expliquer les spectres absorption/émission)

I. Construction de la classification périodique

1. Configuration électronique d'un atome H p 10

- Energie d'un atome quantifiée : niveaux d'énergie (n,l), e- sont décrit par un OA . Déf des nb qtiques n, l, m_l et m_s. **Diagramme énergétique de l'atome polyélectronique.**

- Config élec : répartition des e- ds les sous couches. PPe de Pauli, Kelchkowski (**ordre**), Hund.

Application à la construction de la classif à l'aide en particulier de Klechkow

2. Construction de la classification H p 17

- Ds un mm ligne, Z croissant. On change de période qd n change.

- H et He : sous couche 1s. On passe à n= 2 (e- cœur/ valence)

- commence avec Li (2s¹) et finit avec Ne (2s²2p⁶) gaz noble (période 1 et 2 au tableau)

- Le nb d'élément d'une sous couche n dépend du nb d'OA **nb élément / période** : 2n²

- 4° période : présence de 4s puis 3d : on insère les (n-1) d avant les np. Exceptions à Klech.

- 6° période : apparition des 4f (lanthanides) puis 5f pour la 7° période (actinides).

Commentaires et pptés en analysant plus par colonne que par ligne (comme pr construction)

3. La classification périodique H p17, Arnaud p 75 (métaux et octet)

- Élément d'une mm colonne ont les mm e- de valence : ppté chimiques voisines.

- 18° colonne : gaz nobles : inertie chimique.

- 1° colonne : alcalins (métaux), formation cation, bon réducteur

- 17° colonne : halogènes , formation anion, bon oxydant.

- métaux / non métaux (pptés physicochimiques communes)

- Bloc s, p, d, f. Appl : la position d'un élément ds la classif permet de déduire sa config (exple)

- Règle de l'octet : **couche de valence pour différentes colonnes** (octet = comme colonne 18)

De nb pptés physicochimiques des atomes présente la mm périodicité / Z (lien avec config)

II. Evolution des propriétés atomiques

1. Evolution de l'énergie JV, H

Lien avec pptés expt.

a- potentiel d'ionisation JV p 62, H p 21

- A → A+ + e- : départ d'un e- de la dernière sous couche occupée : lien entre PI et énergie de l'orb.

Cas de H (PI = 13,6 ev). Pour un atome polyélectronique, PI dépend de l'énergie que l'e- occupé et de la réorganisation élec qui se produit ds le cation. En général, le 2nd terme est négligeable (AN pour C) dc Koopmans s'applique. Expression de l'énergie d'une orb.

- **PI pr 5 périodes (ns et np)** : évolution ds classif. **Grphe PI = f(Z)** : périodique, + faible pr alcalins.

- PI diminue de la colonne 2 à 13 (ns^2 à np^1) car la nature de l'orb extreme change : PI diminue car la 2p est plus haute en énergie.
- Possible d'arracher + d'un e- : potentiel de 2°, 3° ionisation (**graphe**) : périodique, augmente.

b- affinité électronique JV p 65-66

- $A + e^- = A^-$ « -AE » >0 car réaction exothermique.
- On peut s'attendre à ce que AE soit égale à l'énergie ou l'e va aller se loger. En fait non (13,7 th et 3,6 ev expt). AE tjs plus faible : forte importance de la réorganisation électronique (aug du nb de répulsion ds l'anion / atome neutre). **Tableau des AE**.
- Colonne 2 et 18 pas d'AE car l'anion n'a pas pu être isolé (occupation niveau supérieur car sous couches remplies défavorisée).

Pour bien interpréter PI et AE on doit prendre en compte la taille de l'atome (plus il est petit, plus répulsion dc plus gd AE)

2. Evolution du rayon JV p 55

atomes polyélectroniques : les e- de valence (périphériques) sont séparés du noyau par les e- de cœur : l'attraction exercée par le noyau sur les e- périphériques est diminuée.

a- charge nucléaire effective

Déf, modèle de Slater (**coeff**), **calcul pr classif**, évolution ds la classif (on ajoute un proton et on enlève 0,35e dc ca aug). Brusque diminution qd on change de n (variation d'écrantage plus forte que Z : tt les e- qu'on vient de rajouter prennent une plus gd σ)

b- rayon atomique (modèle)

formule, AN : orb de valence + diffuses que orb de cœur. **Calcul pr classif, graphe $r=f(Z)$** , interprétation avec Z^* et n de l'évolution ds classif. Polarisabilité. Revenir sur l'explication de PI et EA. **Pquoi certains atomes ont fort PI et fort AE (veulent capter des e-) ?**

3. Evolution de l'électronégativité JV p 67

- Intérêt pour qd on aura des molécules : donne une idée de la capacité d'un atome à attirer les e- ds une molécule.
- Echelle de Mulliken ($\chi = k(PI + AE)$), **Allred Rochow (force d'attraction exercé sur l'e- de la dernière couche externe)**, **Pauling (pptés moléculaires)**: **classif pour Mulliken et Pauling**. Evolution schématique ds la classif. Interprétation des forts PI pr halogènes : énergie des orbitales de valence évolue comme électronégativité.

Conclu

- but de ce travail sur l'atome = molécules.

LG 11

Applications de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la structure électronique, des propriétés physiques et de la réactivité de quelques molécules diatomiques

Licence 3

Bibliographie

Jean Volatron 1 et 2
Indisp liaison chimique
Rivail H prépa PCSI 2
Miessler Tarr

Pré requis

Lewis
Atomistique
Para/diamagn
Acidité Lewis/ Bronsted.

Intro JV 1 p 132

- molécule diatomique sont les plus simples présentant une réactivité intéressante. L'étude de leur ppts permet de valider ou infirmer le modèle utilisé pr les décrire.
- Pb de Lewis : O₂ paramagnétique (moment magnétique mesuré expt). De plus, mm si on écrit une forme mésomère avec un e- célib sur chaque O (et qui ne vérifie dc plus l'octet), la distance de O-O mesurée expt est plus courte que celle d'une liaison O-O. Besoin d'une nvelle théorie : OM

I. Théorie des OM et structure électronique

1. Rappels JV 1 p73, p 80

- Eq Shro insoluble pr syst polyélec. Mm aprox que pr l'atome : BO, approx orbitale.
- Théorie CLOA (exple orb valence : 2s, 2p...) → Expression et énergie des OM
- Interaction à 2OA : diag pr OA identique (exple He₂, ne peut exister car déstab>stab) : L'éclatement énergétique est proportionnel au recouvrement (différence σ , π)
Diag pr OA d'E différentes (l'éclatement énergétique est inversement prop à la différence d'E : justif a posteriori de ne pas tenir compte des OA de valence : gd ΔE et faible S)
Application à description molécules

2. Molécules diatomiques homonucléaires JV 1 p 140

- O₂ : Orb de valence impliquées, diag énergétique (recouvrement σ/π), étiquettes de symétrie (σ/π suivant le recouvrement, u/g suivant le centre d'inversion), remplissage élec (règle de Hund et ppe de Pauli), config élec : 4 e- liants σ , 2 e- σ AL : une liaison σ , 2, 1 dnl par atome
4 e- π liants 2 e- π AL : une liaison π , 1 dnl / atome et en + explique le para (pas une liaison π mais 2 ½ liaisons π) et la réactivité (biradical : oxydant)
Ici écart énergétique entre 2s et 2p négligeable, mais écart peut devenir plus faible et dc un certain recouvrement existe
- N₂ : orb impliquées, **diagramme**, config élec → nb de liaisons. Diag corrélé [faire 1 diag corrélé, un non corrélé et superposé les e- pr les différents cas ds la suite]

3. Molécules diatomiques hétéronucléaires JV p 149

- AH : Indisp liaison chimique p 52, Rivail p 116
orb mises en jeu (recouvrement), différents cas selon écart énergétique. Ici on considère 2s non liante : HF (énergie de 1s_H, 1s_F, 2s_F, 2p_F) : diagramme, remplissage : e- sur F (csq réactivité)
- CO : JV p 149, Indisp liaison chim
- orb mises en jeu, énergie, celles qui se recouvrent. **Diag (+ forme OM), remplissage**. Config élec, explication structure (indice de liaison).
Comparaison N₂ et CO (isoélec) mm diag ds l'ensble mais disym

Mais pourquoi connaître OM ? confrontation à l'exp pr ensuite pouvoir prévoir.

II. Propriétés physiques

1. Longueur, force de liaison, indice de liaison JV p 145 + indisyp

- **Tableau nb liaison, lg et énergie pr Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.**
lg de liaison bien corrélé au nb de liaison, mais deux molécules différentes n'ont pas la mm lgeur de liaison pr le mm nb de liaison. corrélation énergie de liaison en fct nb de liaison.
- CO et N₂ mm diag : **comparaison n, lg, E_l et T_{eb}**. N₂ inerte, CO se fixe aux métaux : étude ds suite.
- **Tableau : lg de liaison ds O₂⁺, O₂, O₂⁻ et O₂²⁻** e- arraché de OM AL dc liaison + forte...
e- ds orb L ou AL peut se voir en spectro

2. Ppts spectro Miessler Tarr p 139, H p 64

- photoélectron : (photon arrache e- d'une OM, théorème de Koopmans)
- superposition spectre pr CO** : si e- arraché d'une orb AL ou L, forte progression vibrationnelle.
- couleur des halogènes : Transition, F₂ bande ds l'UV mais Br₂ et I₂ dans le visible.
- Halogène molécule homonucléaire mais pour molécule AB existence de liaisons polaires.

3. Propriétés électrostatiques Rivail p 117 et p 125

- charges partielles : **expression à partir de ψ^2**
- comparaison CO et N₂ (q_σ , q_π) : liaison σ polaire ds le sens des électronégativités, mais la liaison π corrige cette tendance (O donne e- à C qui était déficitaire en e- σ). Cependant le caractère C- est interprété par le dnl.
- moment dipolaire : utilisation des charges partielles pour calculer le moment dipolaire de HF (tjs supérieur à expt)
- Présence e- sur différentes OM peuvent aussi induire ppts magnétiques.

4. Ppts magnétiques H prépa p 56

- Para ou dia de B₂ permet de dire si **diag corrélé et non corrélé de B₂**.
- Magnétisme des molécules diatomiques homonucléaires.
- Par exple paramagnétisme de O₂ en fait un biradical oxydant → interprétation réactivité

III. Interprétation de la réactivité

1. Théorie des OF H p 63, JV 2 p 122

- Approximation des OF (revenir sur ppts spectro : transition HO/BV)
- réactif nucléophile, électrophile (diag énergétique)
- Forme des OM : addition de HCl sur le butadiène **HCl acide de Bronsted**

2. A/B au sens de Bronsted Miessler Tarr p 186 et 211. Indisp p 21

- HI > HBr > HCl > HF (mesuré grâce à l'enthalpie de dissociation de AH).
- $\Delta\chi$, ionicité (mesuré grâce à μ), polarisabilité, pKa.**
- Modif couleur halogène par réaction A/B avec solvant : cas I₂ (solvant donneur de protons ou non)
- Réaction A/B de Lewis ds les complexes.

3. Complexation des métaux de transition Miessler Tarr p 291

- CO : dnl haut en E porté par le C et niveaux π bas en énergie : liaison avec C au métal de transition.
- OF de CO interagissant avec les orb du métal : diag énergétique des orb d.
- CO = sonde (IR 2000cm⁻¹), comparaison CN- (aussi π donneur). CO sur hémoglobine
- **Différents cas (σ donneur, π donneur ou accepteur avec exple : influence forme des OM)**

Conclu succès des OM : paramagn et lg de liaison de O₂. PN...

LG 22

Construction et utilisation des diagrammes d'ellingham : application au grillage et à la pyrometallurgie

PC 2

Bibliographie

H prépa PC / PC*
T&D PC / PC*
Tout en un PC / PC*
Benard, *Métallurgie générale*.

Pré requis

Oxydoréduction en solution aqueuse
Thermodynamique chimique (notion d'équilibre, variance, affinité)

Intro H prépa p 302

- enjeu économique à la fabrication des métaux.
- naturellement sous forme d'oxyde, minerai = formes combinées oxydées.
- plusieurs étapes dans l'extraction. Besoin de trouver conditions thermo favorables (Ellingham)
- Pas de cinétique, point de vue industriel (choix du réducteur)

I. Principe des diagrammes d'Ellingham

- ox/red en solution aqueuse connue (DO). Potentiels plus définis s'il existe plusieurs phases.

1. Oxydation sèche H prépa

- O élément le plus abondant, O₂ sert d'oxydant (éq bilan générale)
- Existence de différents oxydes pour chaque métal (Mn).

Besoin de connaître domaine de stabilité. Etude des $\Delta_r G^\circ$ de réaction et autres grandeurs thermo caractéristique dans l'approximation d'Ellingham.

2. Approximation d'Ellingham T&D p 648

- Loi de Kirchoff (valable sans changement d'état)
- Ellingham : $\Delta_r C_p^\circ$ négligeable devant $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ donc $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température.
- Exemple des couples du C
- Diagramme d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ$ fonction affine de T, o.o. (négative pr la plupart), pente (différents cas selon $\sum \nu_i(\text{gaz})$, cas de CO)

Tracé de diagrammes dans des cas particuliers.

II. Construction et utilisation des diagrammes

1. Exemple du zinc T&D p653

a/ Construction Zn/ZnO Données des $\Delta_f H/S$

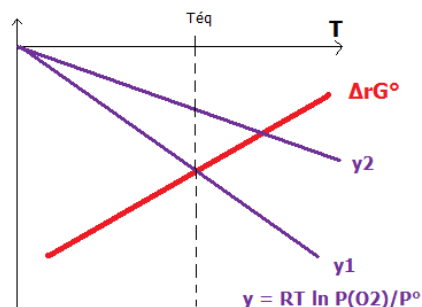
Calcul explicite dans la zone 1 ; cycle avec les enthalpies de changement d'état dans la zone 2 ; résultats pour 3. Vérification de la continuité. Tracé du diagramme.

Où mettre les espèces ? Déplacement d'équilibre et stabilité ?

b/ Domaine de stabilité

$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ - RT \ln P_{O_2}/P^\circ$. Variance (si à P fixée T l'équilibre est rompu).

Diagramme $\Delta_r G^\circ$, courbes $y = RT \ln P_{O_2}/P^\circ$



$A = RT \ln P_{O_2}/P_{eq}$. 1 : P_{eq} 2 : $P_{O_2} > P_{eq}$ donc $A > 0$ déplacement vers la formation de l'oxyde : domaine de l'oxyde.

c/ Pression et température limites de corrosion

- P fixée, différents T, $T < T_{eq}$ comparaison $y(T)$ et $\Delta_r G^\circ$ d'où signe de A.

- T fixée, plusieurs $y_1, y_2 \dots$

Corrosion spontanée quand $T < T_{lim}$ à P fixée ; $P > P_{corr}$ à T fixée.

2. Exemple du carbone H prépa p 322

a/ Construction

Equilibre et $\Delta_r G^\circ$ pour les 2 couples. Tracé du diagramme. Pente négative. Dismutation.

b/ Equilibre de Boudouard

Nouveau diagramme, T_i pour laquelle les 3 droites se coupent.

Pente négative : C couramment utilisé en industrie comme réducteur.

III. Applications industrielles

1. Différents types de métallurgie H prépa p 327

Voie chimique (pyrométallurgie), voie électrochimique (hydrométallurgie)

2. Choix du réducteur

Conditions thermo, cinétique, chimiques, économiques.

3. Pyrométallurgie du zinc

a/ Etat du zinc naturel

Tonnage, utilisation, état naturel, purification de la blende par flottation

b/ Grillage $ZnS + 3/2O_2 = ZnO + SO_2$.

c/ pyrométallurgie : **superposer 2 transpa : Ellingham C et Zn.**

Ecriture des équations, calcul du $\Delta_r G^\circ$.

Généralisation sur diagramme d'Ellingham de la réaction spontanée entre un ox et un red.

4. Principe des hauts fourneaux : élaboration du fer Benard p 489

- fer \rightarrow acier, fonte. Fonte préparée par hauts fourneaux

Conclu

- aluminothermie (courbe Al très basse)
- hydrométallurgie plus utilisée (pyrométallurgie = 10% prépa Zn)
- Prochain cours E-pH et $i=f(E)$

LG 24

Principe et applications de l'extraction liquide - liquide. Coefficients de partage

Licence

Bibliographie

Trémillon *Electrochimie analytique et réactions en solution*
Delcourt
Skoog *Chimie analytique*
Chavanne *Chimie organique expérimentale*

Pré requis

Chimie des solutions
Constante d'équilibre
Notion de solvant et propriétés

Intro Skoog

- Obtention produits de haute pureté (chimie analytique, médicaments, évite réactions secondaires).
- Méthodes de purification (distillation, colonne, extraction)
- but extraction (séparation produit et impuretés en 2 phases).

I. Principe de l'extraction liquide-liquide.

1. Définition de l'extraction liquide-liquide

a/ Définition Chavanne p142

Introduction du solvant d'extraction. **Caractéristiques des solvants ?**

b/ Solvants Chavanne p142 Trémillon p 140, Loupy p 22, Chavanne p 145

Caractéristiques des solvants. Choix du solvant d'extraction : **solvant d** ϵ_r $T_{éb}$ **Solubilité ds l'eau**

Toxicité. **Transfert du soluté d'une phase à l'autre doit être rapide : processus d'extraction ?**

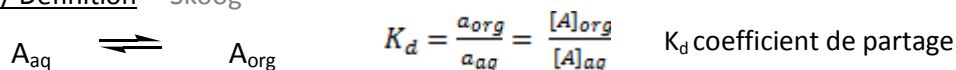
c/ Le processus d'extraction Trémillon p 141, Chavanne p142

Rapide si accroissement de l'aire de l'interface de contact : agitation pour avoir un mélange intime. Dessin des ampoules à décanter.

Du fait de l'agitation des 2 solvants et du passage du soluté d'une phase à l'autre il va y avoir un équilibre de distribution liq/liq du soluté qui va être décrit grâce aux coefficients de partage.

2. Coefficient de partage

a/ Définition Skoog



Transfert de A en phase orga si $K_d \gg 1$. K_d quantifie l'affinité de la molécule avec le solvant d'extraction. Grandeur thermo, dépend de T.

K_d permet de savoir quelle est la manière la plus efficace de mener une extraction.

b/ Utilisation : extractions multiples Skoog

Exple : extraction de a_0 moles de I_2 dans l'eau avec CCl_4 . Calcul de a_1, a_2 , expression de a_n

$$a_n = \frac{a_0}{(1 + K_d \frac{V_{org}}{V_{aq}})^n} \cdot \text{Graph (4-6 extractions suffisent), AN pour différents } V_{org} \text{ (Plus efficace de faire}$$

plusieurs extractions de plus petit volume).

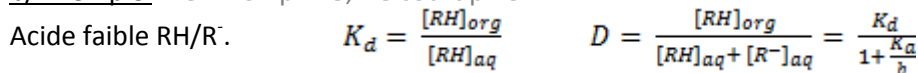
S'il existe des réactions secondaires du soluté dans l'une ou l'autre des 2 phases on définit un coefficient de partage conditionnel ou rapport de distribution.

3. Rapport de distribution

a/ Définition Delcourt p 179 Trémillon p 147.

$D = \frac{[A]_{org}^{tot}}{[A]_{aq}^{tot}}$ $D \neq K_d$: il dépend des conditions expérimentales, et ce n'est pas une grandeur thermo.

b/ Exemple Trémillon p 148, Delcourt p 184



D dépend du pH : **tracé de logD en fonction du pH.**

La grandeur utile d'un point de vue pratique est le rendement d'extraction

4. Rendement d'extraction

a/ Définition Delcourt, Trémillon .

$$R = \frac{\text{nb de moles extraites}}{\text{nb de moles totales}} = \frac{D}{1 + D \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot \text{Graph } R=f(\log D) \text{ pour } V_{aq}=V_{org}.$$

Définition de l'extraction : se fait pour B à 1% ou 1‰ ; ne se fait pas pour A à 1% ou 1‰ .

b/ Application acide faible Trémillon p 147 - 148

$R = \frac{D}{1+D}$ $R=0.5$ pour $\log D = 0$. **Grphe R = f(pH)**. Définition du pH de demi extraction, pH d'extraction, de dés extraction.

On peut modifier l'équilibre par réactions A/B. On va voir comment déplacer l'éq d'extraction à l'aide de réactions en phase aqueuse.

II. Déplacement de l'équilibre d'extraction par mise en jeu d'équilibres en phase aqueuse.

1. Equilibre acido basique Delcourt p 188

Log D =f(pH) pour acide faible, base faible, ampholyte.

2. Equilibre de complexation Delcourt p 190 ; 195, Skoog

Principe : ion M^{z+} extrait de la phase aqueuse par un ligand L sous la forme d'un complexe ML_n en phase orga. Schéma explicatif (bêcher avec différents phases et différentes formes de M).

Exemple Extraction sélective d'une solution de Cu^{2+} et Zn^{2+} par la dithizone.

Formule de la dithizone, pKa, K_D^Z .

Equilibres mis en jeu, expression de D en fonction du pH. **Représentation log D et R en fonction du pH.**

On a vu ici que le transfert de la phase aqueuse à la phase organique se faisait avec une espèce neutre. Comment transférer un seul ion quand les solutions doivent rester électriquement neutre ?

3. Systèmes d'extraction d'ions Trémillon p 152

- Coextraction d'un anion et d'un cation (solvant faible ϵ_r pour avoir paires d'ions).

Exemple de l'extraction du perchlorate de cobalt par l'octanol.

- échange entre les deux phases d'ions de même charge.

Conclu

Chaque méthode est sélective de la molécule à extraire

Importance et rappels des critères pour le choix des solvants

Autres types de purifications utilisés.

LG26

Thermodynamique de l'oxydoréduction en solution aqueuse : notion de potentiel électrochimique, relation de Nernst.

Applications.

Licence L

Bibliographie

Sarrazin
« Thermodynamique chimique et électrochimique », R. Roux

Pré requis

Thermodynamique chimique
Réactions d'oxydo-réduction.
Electrostatique

Intro

Etude réactions red/ox à la lumière du cours de thermo : bilan d'énergie pour l'étude des systèmes chimiques, intro du potentiel chimique, équilibre thermo.

Ox/red : transfert d'électrons, fait souvent intervenir des espèces chargées.

→ En plus de l'énergie chimique, on doit prendre en compte l'énergie électrique de l'ion dans une phase de potentiel électrostatique donné.

I. Etude des systèmes électrochimiques

Ox + e⁻ = red. Analogie avec les H⁺.

1. Présentation du système Sarrazin

Système électrochimique comporte plusieurs phases de nature différentes :

- phase de conduction électronique (porteur de charge = électrons)
- phase de conduction ionique : dissolution d'un électrolyte dans un solvant, ou électrolyte solide (porteurs de charge = ions)

Transfert électronique a lieu à l'électrode.

a/ Electrode Roux

Def (système polyphasé : conducteur électronique + cond ionique).

Extension : électrode = métal

Schéma. Interface (lieu de la réaction)

Circulation d'un courant : association de deux électrodes

b/ cellule électrochimique Roux

- Si plaque Zn dans solution sulfate de cuivre : réaction spontanée en solution et $\Delta_r G$ dissipé sous forme de chaleur (entropie).

- Si on sépare Zn et Cu²⁺ (**pile Daniell**), on mesure alors un courant grâce à un ampèremètre :
le transfert d'e⁻ se fait via les électrodes
en solution, le courant transite grâce aux ions et au pont salin.

L'enthalpie libre de la réaction est maintenant utilisée pour fournir un travail électrique ; $ddp = E_+ - E_-$.

Solution électrolyte + 2 électrodes.

- la plus simple : sans jonction (schéma)
- cellule avec jonction (**Pile Daniell**)

Pour l'ox/red, Contrairement à A/B ou complexation il existe en plus d'une origine chimique, une origine électrostat aux variations des fonctions d'état thermo.

2. Potentiel électrochimique Sarrazin

- travail pour amener une charge q du vide en la phase de pot Φ : pot interne de Galvani.
- transport d'une espèce chargée d'une phase à l'autre : travail chimique + électrique.
- pot électrochimique (potentiel chimique + énergie elec de la particule) permet d'exprimer ce travail.

- Expression $\bar{\mu}$ en fonction de \bar{G} .

Rmq : on ne peut mesurer ddp que dans la même phase ou entre deux phases identiques.

Ecriture thermo de l'équilibre électrochimique.

II. L'équilibre électrochimique

1. Condition d'équilibre à l'électrode Roux

Faire tout au long l'analogie avec système uniquement chimique.

- Réaction polyphasique (condition d'équilibre entre 2 phases)

- Sens de l'oxydation : $\text{red} = \text{ox} + n\text{e}^-$

$$0 = \sum v_i A_i + n e^-$$

- Variation d'enthalpie libre électrochimique : $d\bar{G} = VdP - SdT + \sum_{\alpha} \sum_i \bar{\mu}_{i(\alpha)} dn_{i(\alpha)} + \bar{\mu}_e dn_e$.

$\Delta_r G = \sum_{\alpha} \sum_i v_i \bar{\mu}_{i(\alpha)} + n \bar{\mu}_e$ permet de prévoir le sens de la réaction : $dG = \Delta_r G d\xi$.

- A P et T fixées et à l'équilibre, $dG = 0$, avec l'avancement : $\sum_{\alpha} \sum_i v_i \bar{\mu}_{i(\alpha)} + n \bar{\mu}_e = 0$, dépend de chaque phase.

- dans le métal : pas d'ions : $\sum_i v_i \bar{\mu}_{i(M)} = \sum_i v_i \mu_{i(M)}$ car $z_i = 0$

$$n \bar{\mu}_e = n \mu_e - nF\Phi_{(M)}$$

- dans la solution : $\sum_i v_i \bar{\mu}_{i(S)} = \sum_i v_i \mu_{i(S)} + F \Phi_{(S)} \sum_i v_i z_i$

En reportant : $\sum_i v_i \mu_{i(M)} + n \mu_e - nF\Phi_{(M)} + \sum_i v_i \mu_{i(S)} + F \Phi_{(S)} \sum_i v_i z_i = 0$

$$\sum_i v_i \mu_i + F \Phi_{(S)} \sum_i v_i z_i + n \mu_e - nF \Phi_{(M)} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i v_i z_i = n \text{ par électroneutralité}$$

$$\Phi_{(M)} - \Phi_{(S)} = \mu_e / F + (1/nF) \sum_i v_i \mu_i$$

Cette ddp interfaciale à l'électrode est noté e_{abs} , tension absolue de l'électrode.

Rmq : $e_{\text{abs}} = \mu_e / F + (1/nF) \Delta_r G_{\text{ox}}$ (purement chimique).

E_{abs} = potentiel d'électrode.

On ne peut pas mesurer de potentiel absolu, mais on peut mesurer une différence de potentiel avec une autre électrode.

2. Potentiel relatif, relation de Nernst

a/ Principe. ENH **Schéma Roux p 317.**

Description cellule électrochimique. **Représentation schématique, phases.**

b/ Expression de e_{rel}

Expression et dvp de e_{rel} en fonction de ces potentiels.

Potentiel de jonction.

Calcul de la ddp galvanique entre deux métaux, et de e_{abs} (ESH). **Transpa ESH p309**

Calcul de e_{rel} en fonction des expressions précédentes, conditions standards.

c/ relation de Nernst

bien écrire le sens de la réaction et écrire en fonction de ox et red.

III. Applications

ESH assez théorique. Différents type d'électrode suivant métal, électrolyte et état physique.

1. Les différents types d'électrode (Roux, Grécias)

2 rôles pr les électrodes en électrochimie : mesure ou ref. A partir d'une ddp on a accès à un potentiel en connaissant l'autre.

a/ Electrode de première espèce **Transp (pile Daniell)**

b/ Electrode de deuxième espèce **Transp (ECS)**

c/ Electrode de troisième espèce **Transp**

d/ Electrode à gaz **Transp**

e/ Electrode à membrane

2. Prédiction des réactions red/ox (Grécias, Roux)

a/ Echelle des E° Roux p 321

b/ Modification de E° par précipitation.

Exemple de AgCl/Ag Grécias .

3. ddp entre deux phases conductrices ioniques Roux p 303 -305

4. Pile Daniell

Calcul fem

Application à la prédiction des réactions en solution

Conclu

Thermo : réaction spontanées. Il existe aussi électrolyse. De + param cinétique à prendre en compte.

LG 30

Applications de la théorie du complexe activé à l'étude de mécanismes réactionnels

L3

Bibliographie

Scacchi

Atkins

Shriever Atkins

Huheey

Carey T1 p 216

Pré requis

Cinétique et thermo de L1 et L2

Notions de thermo stat (fct de partition)

Complexe des métaux de transition

Chimie des solutions. Théorie de Debye Hückel

Intro Scacchi p 127

- but cinétique : élucidation du mécanisme d'une réaction chimique.

- théorie du CA permet d'expliciter la constante de vitesse d'un mécanisme élémentaire. Ainsi on peut imaginer un mécanisme pour une réaction, évaluer sa constante de vitesse et la confronter à la valeur expérimentale, ce qui permet de valider ou rejeter le mécanisme proposé.

I. La théorie du complexe activé (<15min)

On considère dans cette partie le processus bimoléculaire $A+B \rightarrow C$, cte k.

1. Les limites de la théorie des collisions Scacchi p 132 et p 187

- Modèle des sphères dures, réaction en phase gaz.

- La réaction se fait s'il y a choc entre les deux molécules d'où le décompte du **nombre de collisions** :

$$Z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2}$$

n_i concentration en i (molécule.m⁻³), σ_{AB} diamètre moléculaire moyen, μ masse réduite.

- En fait une seule fraction des chocs est efficace : il faut que l'énergie développée lors de la collision soit supérieure à un seuil E : fraction **exp (-E/RT)** de molécules [loi de répartition statistique de Maxwell Boltzmann]

→ On a donc $k = Z_0 e^{-E/RT}$ avec $Z_0 = n_A n_B N_A \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2}$. On remarque la similarité avec Arrhénius : la théorie des collisions est correcte si $Z_0 = A$ (facteur préexponentiel).

- Expérimentalement, on remarque de nombreux écarts entre A et Z_0 . **Atkins (8th) p 873.**

Introduction d'un facteur stérique P traduisant le fait que les molécules doivent, en + d'avoir la bonne énergie, la bonne orientation.

- Cependant les résultats sont toujours mauvais [sauf pr la recombinaison de radicaux libres]

- pas de corrélation entre P et la structure des molécules (difficile de le prévoir)

- limitation thermodynamique : **il faut prendre en compte le terme entropique ce que fait la théorie du complexe activé.**

2. Hypothèses de la théorie du complexe activé Atkins p 881

La théorie du CA se base sur la formation d'un complexe entre les réactifs

- Diagramme Ep en fonction des distances intermoléculaires déjà vu, notion de chemin réactionnel.

Diagramme Ep=f(CR) (Atkins p 881) : définition du CA (région près du maximum de potentiel) ; ET (le maximum). Energie d'activation : énergie potentielle associée à la formation du complexe activé.

- On a donc $A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \rightarrow P$. Pré-équilibre de formation de C rapide.

La théorie du CA repose sur une approche thermo des vitesses de la réaction : la constante de réaction va être exprimée en fonction de paramètres thermodynamiques → Eyring.

3. Equation d'Eyring Atkins p 880

a/ Expression de k

$A + B \xrightarrow{k} P$ et $A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \xrightarrow{k^\ddagger} P$. Pré-équilibre de formation de C rapide. On peut exprimer K^\ddagger en fonction de P puis de [] (hyp activité = concentration) et on obtient alors $[C^\ddagger] = K^\ddagger \frac{RT}{P^\ddagger} [A][B]$. D'où $v = k^\ddagger [C] = \frac{RT}{P^\ddagger} k^\ddagger K^\ddagger [A][B]$ donc $k = \frac{RT}{P^\ddagger} k^\ddagger K^\ddagger$. Il nous reste donc à exprimer ces 2 ctes.

b/ Expression de k^\ddagger

La formation du CA repose sur la rupture et la formation d'une liaison. Soit ν la fréquence de vibration de la liaison qui se rompt. On suppose que le passage du complexe au produit est proportionnel à ν , avec un coefficient γ qui représente le fait que toutes les oscillations autour de la C.R. ne conduisent pas au produit. $k^\ddagger = \gamma \cdot \nu$

c/ Expression de K^\ddagger

$K^\ddagger = \frac{N_A q_C^0}{q_A^0 q_B^0} e^{-\Delta E_0/RT}$ avec $\Delta E_0 = E_0(C) - E_0(A) - E_0(B)$ et q_i les fonctions de partition molaires.

On traduit le fait que la vibration de nombre d'onde ν est responsable du passage de C à P. Sa fonction de partition est $q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$. ν bcp + faible que les autres car la liaison se rompt, et pour $h\nu \ll RT$ on peut développer l'expo et on a $q = \frac{kT}{h\nu}$. On écrit alors $q_C = \frac{kT}{h\nu} \bar{q}_C$ avec \bar{q}_C la fonction de partition des autres MNV de C.

On peut alors écrire $K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu} \bar{K}^\ddagger$ avec $\bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{q}_C^0}{q_A^0 q_B^0} e^{-\Delta E_0/RT}$ cst thermo sans 1 MNV.

d/ Equation d'Eyring

$$k = \frac{RT}{P^\ddagger} k^\ddagger K^\ddagger = \gamma \nu \frac{kT}{h\nu} \frac{RT}{P^\ddagger} \bar{K}^\ddagger$$

On note $\bar{K}_C^\ddagger = \frac{RT}{P^\ddagger} \bar{K}^\ddagger$ alors $k = \gamma \frac{kT}{h} \bar{K}_C^\ddagger$ **Equation d'Eyring**

Les fonctions de partition sont facilement calculables à l'aide de techniques spectroscopiques, mais le calcul pour C est plus compliqué car sa structure est souvent indéterminée.

- \bar{K}_C^\ddagger est une pseudo constante d'équilibre et on peut écrire $\Delta^\ddagger G = -RT \ln \bar{K}_C^\ddagger = \Delta^\ddagger H - T \Delta^\ddagger S$ (cf Atkins p 884 pr différence entre ΔG et $\Delta_r G$).

Alors $k = \gamma \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}} e^{\frac{\Delta^\ddagger S}{R}}$, comparaison avec Eyring et expression du facteur pré-exponentiel.

II. Application à l'étude de mécanismes réactionnels

1. Mécanisme mono ou bimoléculaire réf

TROUVER UN EXEMPLE SN1 / SN2

2. SN sur les complexes des métaux de transition Shriver p 469 + Huheey p 538

- Réaction de substitution des ligands dans les complexes plan-carré. On parle ici de nucléophilie car on étudie la cinétique de cette réaction. 1° étape de l'élucidation d'un méca : loi de vitesse.

S- Les différents types de mécanismes de substitution + graphe $E_p = f(C.R.)$

- dissociatif $MLX \rightarrow ML + Y \rightarrow MLY$ $M(CO)_6 + PPh_3$
- associatif $MLX + Y \rightarrow MLXY \rightarrow MLY + X$ $Ni(CN)_4]^{2-} + ^{14}CN^-$
- échange $MLX + Y \rightarrow X-ML-Y \rightarrow MLY + X$ pas d'intermédiaire isolable.

S- ECD associative si la vitesse dépend de la nature de Y : $[PtCl(dien)]^+ + I^-$ ou $+ Br^-$ change la vitesse. Donc la liaison avec Y est significative dans le CA. On dit alors que le méca (A,D ou E) est activé associativement car l'ECD est l'étape d'association avec Y.

- ECD dissociative : ν indep de Y. Formation CA liée à la vitesse de rupture de C-X.

L'étude de vitesse en fonction de $[MLX]$ et des conditions de la réaction éclaire la forme du CA.

S - Influence T et P : détermination des entropies et volumes d'activation.

- entropie : variation de k avec T, indique la variation de désordre lors de formation CA.

- volume : $\frac{\partial \ln k}{\partial P} = - \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial P RT}$ et $\frac{\partial G}{\partial P} = V$ donc avec $\Delta G^\ddagger = G_C - G_A - G_B$, $\frac{\partial \ln k}{\partial P} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$

Tableau S p 475 : les valeurs sont fortement négatives : création d'ordre car Y s'incorpore à MLX avant que X ne parte donc méca associatif.

S - Effet stérique : ligand encombrant diminue la vitesse d'un méca A. Exple de la substitution de $PtCl(Pet_3)_2$ avec $L = pyr, 2Me-pyr, 2,4Mepyr$. (Dc si ν diminue qd l'encombrement aug méca A).

H- Effet trans : Un ligand spectateur T situé en trans de X influence sur la vitesse de substitution.

Pour obtenir $PtCl_2NH_3)_2$ $PtCl_4 + 2NH_3$ [cis] conduit à un isomère différent de $Pt(NH_3)_4 + 2Cl^-$ [trans]. Dans les 2 cas l'isomère obtenu est celui qui se fixe en trans d'un Cl.

Mécanisme de la SN :

C.A.

Plan carré + Y → pyramide carré Y en bout → **pyr trigonal** → pyr carré avec X en bout → plan carré.

Donc le ligand T, pr accélérer la vitesse de la réaction doit :

- déstabiliser l'EI : σ - donneur affaiblit la liaison C-X.

- stabiliser le CA : π - donneur accepte les e- en trop sur le M à 5 ligands. De + T est stable en position éq de la pyr trigonal de X est en axial et sera dc labile.

3. Influence de la force ionique Atkins, Scacchi

Les solutions ioniques ne peuvent pas être considérées idéales. On doit donc utiliser les activités

$$K^{\pm} = \frac{a_c}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B} [\text{conc}] \text{ donc } k = k_0 \frac{\gamma_{AYB}}{\gamma_C} \text{ avec } k_0 \text{ pour la solution idéale (Bronsted Bjerrum).}$$

La théorie de Debye Hückel permet de calculer les γ à partir de la force ionique...

On obtient $\log k = \log k_0 + 2AZ_A Z_B I^{1/2}$, $A = 0.509$ pour l'eau à 25°C.

Application: si A, B sont de même signe, qd I augmente, k augmente : l'interaction répulsive diminue par effet d'écran, des ions de même signe peuvent + facilement réagir. On parle d'*effet de sel*.

Détermination des ions impliqués dans la formation du C.A. (Atkins p 885). On donne I et k/k_0 , en déduire $z z'$ → première étape bimoléculaire.

4. Effet isotopique Atkins p 816 + Carey T1 p 216 pour exples !

- Diminution de la vitesse de réaction lorsque l'on remplace un atome par un isotope plus lourd montre que la rupture de la liaison intervient dans l'ECD.

- Exple de la rupture de C-H et C-D : seule change l'énergie de point 0 qui est plus faible pour D (car + lourd) **diagramme énergétique**. Cependant l'énergie du CA change peu car la cte de force de cette liaison est faible dc elle intervient peu dans l'énergie du CA.

$$E_a(C-D) - E_a(C-H) = N_a \left[\frac{1}{2} h c \bar{\nu}(C-H) - \frac{1}{2} h c \bar{\nu}(C-D) \right] \text{ uniquement due à la différence d'énergie de point 0.}$$

$$\text{Or } \bar{\nu}_{CD} = \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}} \right)^{\frac{1}{2}} \bar{\nu}_{CH} \text{ d'où } E_a(C-D) - E_a(C-H) = \frac{1}{2} N_a h c \bar{\nu}(C-H) \left[1 - \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Si l'on fait l'hypothèse que les facteurs pré exponentiels ne changent pas, on obtient alors

$$\frac{k(C-D)}{k(C-H)} = e^{-\lambda} \text{ avec } \lambda = \frac{h c \bar{\nu}(C-H)}{2kT} \left[1 - \left(\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

On peut noter que $\lambda > 0$ et que le rapport $k(C-D)/k(C-H)$ décroît avec T.

On donne $\bar{\nu}(C-H)$ et le rapport des masses volumiques, on trouve à 298K un rapport de 7 entre les 2 constantes de vitesses.

Conclu T&D p 578

- CA durée de vie très court dc travail ds la femtochimie pr le détecter.

- Travail dans le domaine de la chimie de coordination pour chélation, effets stériques, réaction bio et cata homogène. Changement de conditions op peuvent améliorer la vitesse.

Catalyse hétérogène : caractères généraux, exemples

Licence 3

Bibliographie

Schuffenecker, Scacchi
Atkins Shrieffer Atkins Spessard
TI 1255 (catalyse hétérogène ds les procédés
industriels)

Pré requis

Catalyse homogène

Intro Schuff p 351 , Shrie p 586

- on a déjà vu le cas de la catalyse pour une réaction chimique homogène. Rappel : En aucun cas le cata ne modifie la thermo (la réaction doit être thermo favorisée). Il modifie le chemin réactionnel, diminue l'énergie d'activation et augmente ainsi la vitesse de la réaction, le tout sans être consommé. **Profil énergétique (formation IR différent)**

- On peut également utiliser des catalyseurs solides, on parle alors de cinétique hétérogène (industrie : acide sulfurique est produit par oxydation catalytique de SO_2 en SO_3 , synthèse NH_3 et

raffinage du pétrole. en tt 80% des procédés indu ont lieu en catalyse hétérogène). La réaction se fait à l'interface entre le solide et la phase contenant les réactifs.

- Leçon : compréhension méca, choix cata adapté et applications.

I. Présentation de la catalyse hétérogène

1. Comparaison catalyse homogène / catalyse hétérogène Spessard p 249

Caractéristiques	Homogène	Hétérogène
Compo cata et nature site actif	Molec distincte, site actif défini	Molec non distinc, site actif non déf
Détermination méca réaction	Facile avec méthodes habituelles	Difficile
Pptés catalytiques	Sélectif, facilement modifiable, sensible à T, conditions douces	Dures à modifier, peu sélectif, résiste à T, conditions dures
Facilité séparation des produits	Svt dur	facile

Ppal avantage cata hétérogène : utilisable ds une gd gamme de P et T, facilement récupérable.

Ce qui compte en cata hétérogène c'est dc la surface accessible au réactif : la surface spécifique du catalyseur.

Etapas du processus catalytique.

2. Etapes du processus catalytique Scacchi p 425 ou Schuff p 379

Réactif en phase fluide et cata en phase solide : étape de transfert de matière entre les 2 phases

- diffusion externe (part de fluide vers la surface du grain de cata)
 - diffusion interne (réactif migre dans les pores du grain)
 - cinétique chimique (adsorption des réactifs, réaction de surface, désorption)
- } Cinétique physique **Schéma**

→ Les deux participent à la vitesse de la réaction. On distingue étape de transfert de matière (physique) et d'adsorption/réaction (chimique). Cas classique : chimique ECD.

On va étudier dans partie suivante ces étapes cinétiquement déterminantes, à commencer par l'adsorption.

II. Réactivité catalytique

1. Les différents types d'adsorption Scacchi chap 8

a- physisorption (adsorption physique) :

Entre 2 molécules : molécules électriquement neutres donc pas d'interactions électrostat comme entre ions. Il existe des interactions faibles de type VdW, tjs attractives. Donc les molécules ont tendance à se rapprocher. Cependant elles se repoussent qd elles entrent en contact par répulsion des nuages élec : potentiel de Lennard Jones $E = -1/r^6 + 1/r^{12}$. ($1/r^6$ VdW). Cependant E assez faible dc ne restent pas accolés.

1 molécule et le solide : interaction avec les atomes constitutifs du solide : mini de potentiel.

Physisorption de O₂ sur W. Si la molécule possède assez d'énergie (cinétique), elle peut se désorber. Etat physisorbé existe de manière transitoire (10^{-3} s). Pas de modification de l'espèce adsorbée.

b- chimisorption : une vraie liaison chimique se forme entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide. Localisation de l'adsorption (la ou c'est favorable) : site d'adsorption.

Chimisorp sur site mono ou biatomique. Chimisorption de H₂ sur Ni (potentiel, schéma)

Explication mini chimi < mini phys, énergies. Etat précurseur physisorbé.

Qd adsorption correspond à un état d'équilibre, il est représenté par une courbe isotherme d'adsorption. On travaille en phase gaz pour les réactifs. Variation de la qté de site adsorbé avec P à T donnée.

2. Isothermes d'adsorption Scacchi p 396, Atkins p 858, Atkins

- Taux de recouvrement : $\theta = \frac{\text{nb sites occupés}}{\text{nb sites total}}$

a- Isotherme de Langmuir :

- Hyp : surface parfaitement uniforme, adsorption moléculaire non dissociative, monocouche, adsorption d'une molécule sur un site indep de ses voisins.

- ads et desorp on lieu constamment mais le recouvrement moyen ne change pas:

$r_a=r_d$ donc $k_a(1-\theta)P = k_d\theta$ soit $\theta = \frac{KP}{1+KP}$ $K = \frac{k_a}{k_d}$ Tracé $\theta=f(P)$ (tend vers 1 = monocouche)

- expt : Adsorption de CO sur du charbon. Avec $\theta = \frac{V}{V_{\infty}}$ $\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{\infty}} + \frac{1}{KV_{\infty}}$ **tracé P/V =f(P)** n'est pas une dte → besoin d'autre modèle. (Langmuir traduit mieux la chimisorption)

b- BET (modèle de physisorption)

L'hyp la + discutable de Langmuir était la monocouche. Avec BET, on peut former des multicouches.

$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{cP}{(1-z)(1-(1-c)z)}$ $z = \frac{P}{P^*}$ avec P^* la pression d'une couche de vapeur au dessus de l'adsorbat.

- Expt : **N₂ sur TiO₂ : V/V_{mono} = f(z)**, détermination de V_{mono} et c.

c- Autres isothermes :

prennent en compte le fait que les sites d'adsorption ne sont pas indep et équivalents

- Temkin $\theta = c_1 \ln(c_2 P)$

- Freundlich : $\theta = c_1 P^{1/c_2}$

3. Cinétique de la réaction catalysée Réf

Modèle de Langmuir Hushelwood :

- Hyp : L'adsorption obéit au modèle de Langmuir

La transfo chimique est l'ECD (par rapport à adsorp et désorp)

La transfo chimique n'implique que espèces adsorbées et sites libres.

- Mécanisme d'une réaction monomoléculaire

$A + * = A^*$ k_a cte d'adsorption

$A^* \rightarrow B^*$ ECD (« réaction de surface »)

$B^* = B + *$ k_d cte désorption

- Expression de la vitesse :

$V = kN\theta_A$, et $\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

- Autre modèle : Eley Rideal (réaction entre espèce adsorbée et molécule en phase gaz)

La réaction chimique se produit sur le cata : importance du choix (étape adsorption et réaction).

III. Caractéristiques et choix du catalyseur

1. Nature Atkins p869 Schuff p 393

a- Fonction :

dépend des pptés chimiques et de la surface poreuse.

Catalyseur	Fonction	exple
Métaux	Hydrogénation,	Fe, Ni, Pt, Ag

	déshydrogénation	
Oxydes et sulfures semi conducteurs	Oxydation, désulfuration	NiO, ZnO, MgO...
Oxydes isolants	Déshydratation	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Acides	Polymérisation, isomérisation, craquage, alkylation	H ₂ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , zéolithes...

Un mm cata peut catalyser deux réactions différentes.

b- Mise en forme du cata :

- le grain de cata doit présenter une grande surface spécifique et des pptés méca convenables
- sous forme supportée : déposé sur support inerte de gde porosité, exple Pt sur alumine.
- cata uniforme (noir de Platine, Ni Raney, alumine : (surf spé 100m²/g), zéolithes)

Comment trouver le meilleur cata pour une réaction donnée ?

2. Activité Schrie p 605

- **Courbe Volcano** . Exple de la décomposition catalytique de l'acide formique $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

3. Sélectivité Scacchi p 486, Shriever p 601 et 609

important si pl réactions sont possibles. Expression générale de la sélectivité.

- $\text{EtOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cu} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 / \text{CH}_3\text{CHO}$. Cu adsorbe H₂ et Al₂O₃ l'eau.

- zéolite : (aluminosilicate) absorbe uniquement les petites molécules **Structure**

Isomérisation du m-xylène en p-sylène. Molécules non adaptés aux canaux diffusent lentement et s'isomérisent.

4. Stabilité Scacchi p 486

résistance méca, chaleur, évolution dans la réaction

- empoisonnement : impureté réduit son activité (peut se désorber lentement, ou bien s'adsorber fortement). Produit de la réaction fortement adsorbé : réaction auto-empoisonnée.

- encrassement : bloquage physique des sites

- frittage : processus physique irréversible qui réduit l'aire active du catalyseur (diminution de la dispersion)

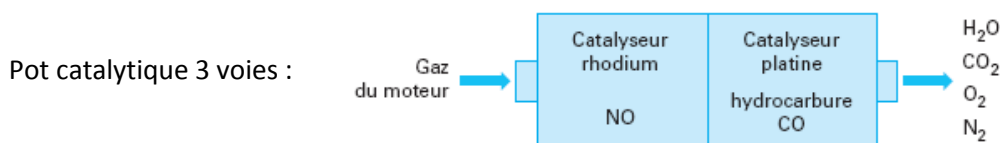
- lessivage : perte d'espèce active (cata supporté)

Autre critère de choix : cout, toxicité, facilité de mise en œuvre.

IV. Applications industrielles

1. Dépollution des gaz TI 1255 p 12

Polluant	Origine	Danger	Elimination	cata
Hydrocarbures	Essence	Cancérogène	combustion	Pt, Pd
CO	Combustion incomplète (manque O ₂)	Empêche transport O ₂ dans le sang.	Oxydation en CO ₂	Pt, Pd
NO	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	Irritant, formation d'ozone	Réduction de NO par CO ou dégradation thermique	Rh



(inconvenient : inefficace à froid, qd empoisonné de soufre).

2. Synthèse de l'ammoniac Shriever p 606

- $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2 NH_3$ $\Delta G < 0$ dc thermo ok. **G, H et S**

- N_2 gde inertie : besoin d'utiliser un catalyseur (fer métallique avec un peu d'alumine et de sel de potassium). **Méca.** Besoin de travailler à haute T pour dissocier N_2 mais la réaction est exothermique dc K diminue qd T augmente : on augmente la pression pour augmenter le rendement.

- Haber, lors du dvpt du procédé de synthèse de l'ammoniac, a étudié activité catalytique de nbreux métaux de la classif. Les meilleurs sont Fe, Ru, U \rightarrow choix du fer pr coût et toxicité (un autre critère de choix des cata).

Conclu Scacchi p 496

- autres applications industrielles : **raffinage pétrole, pétrochimie et autres gd procédés**

- homogène / hétérogène : complexe avec ligand asym supportés.

- hautes T et P : recherches nouveaux cata / enzymes (nitrogénase synthétise NH_3 à T_{amb}).

Tableau 5 – Principaux procédés industriels faisant intervenir la catalyse hétérogène	
Procédé	Catalyseurs
Raffinage	
Craquage	Zéolithes
Hydrocraquage	Pt (Pd)/zéolithe
Reformage	Pt/ Al_2O_3 -Cl
Isomérisation	Pt/mordénite
	Pt/ Al_2O_3 -Cl
Hydrodésulfuration	CoMoS/ Al_2O_3
	NiMoS/ Al_2O_3
Produits chimiques	
Acide nitrique	grille de rhodium
Acide sulfurique	V_2O_5
Ammoniac	fer promu par K
Synthèse d'hydrocarbures ($CO-H_2$) ..	fer, cobalt
Synthèse du méthanol ($CO-H_2$)	Cu-ZnO
Butadiène, styrène	Fe_2O_3 , oxydes de Fe
Oxyde d'éthylène	Ag/ Al_2O_3 α
Acroléine	$Bi_2(MoO_4)_3$
Anhydride maléique	$(VO)_2H_4P_2O_9$
Acrylonitrile	NiFeBi(MoO_4)
HydrogÉnation des huiles	Ni/SiO ₂
Environnement	
Pots catalytiques pour Industrie automobile	platine, palladium, rhodium/ Al_2O_3 γ déposés dans céramique nid-d'abeilles
Désulfuration des gaz par procédé Claus pour le soufre	Alumine

LG 35

Étude cinétique des transformations chimiques se déroulant dans les réacteurs idéaux, en régime permanent : réacteur parfaitement agité continu et réacteur à écoulement piston. Comparaison, applications

BTS Chimiste

Bibliographie

Scacchi Villermaux
Liéto OCP 21

Pré requis

Réacteur fermé parfaitement agité

Intro

Réacteur chimique = lieu de la transformation chimique.

Expression de la vitesse pour le réacteur fermé, on va voir expression vitesse pour d'autres types de réacteurs, leur caractéristiques et leur optimisation.

I. Généralités sur les réacteurs

1. Classification des réacteurs Scacchi

- mode d'introduction des réactifs et d'élimination des produits (RF, RSF, RO)
- évolution temporelle (permanent RO, transitoire RF, RSF)
- degré de mélange à l'intérieur du réacteur (RPA : RF, RSF, RO ; Piston)

- température

→ Conditions d'idéalité d'un réacteur.

Lien composition du mélange réactionnel, flux de matière entrant et sortant et débit de transformation chimiques.

2. Grandeurs caractéristiques des réacteurs idéaux. Villermaux

a/ Bilan de matière

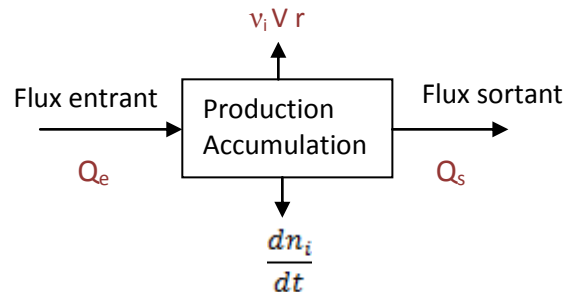
entrée = sortie + accumulation + production

$$\frac{dn_i}{dt} = F_e - F_s + Vv_i r$$

Homogénéité des débits volumiques Q et molaires F.

Cas du réacteur fermé.

R F RCPA RP



BdM

Tps passage

Tps séjour

Eq caractéristique

Cas du régime permanent pour A → produits : $F_e - F_s - Vr = 0$

Bdm donne accès à r en fonction de F, V. Autres paramètres opératoires tels que le tps de séjour ?

b/ Temps de passage, temps de séjour.

- temps de passage : tps pour faire passer dans le réacteur un mélange de V_R $\tau = \frac{V_R}{Q_e}$ + dimension.

- temps de séjour : tps que passe la molécule dans le réacteur. Différents pour chaque molécule.

- cas du réacteur fermé : $\tau = 0$; $t_s =$ tps réaction.

Il manque la notion d'avancement de la réaction.

c/ Taux de conversion du réactif limitant.

Analogie avec système fermé. $X_i = \frac{F_e - F_s}{F_e}$

Application à l'étude des réacteurs ouverts en régime permanent.

II. Réacteurs ouverts idéaux.

1. Réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent.

a/ Description Villermaux

Shéma. Courant de prod extrait à la même compo instantanée que dans le mélange réactionnel.

b/ Bdm et expression de la vitesse

$F_e - V_R r = F_s$ pour A → produits.

c/ Temps de passage - temps de séjour

$\tau = \frac{V_R}{Q_e} = \frac{F_e - F_s}{r Q_e} = \frac{F_e - F_s}{r F_e} [A]$ et il existe une distribution des temps de séjours.

d/ Lien τ - taux de conversion

si $X_e = 0$, $\tau = \frac{X_s C_0}{r}$ relation algébrique et non plus équa diff.

e/ Etude cinétique d'une polymérisation dans un RCPA Liéto p 408.

Expression de $\frac{X_s}{\tau}$ et tracé de $\ln\left(\frac{X_s}{\tau}\right) = f(1-X_s)$.

Pour des réactions catalysées par exemple, on préfère le réacteur piston.

2. Réacteur à écoulement piston.

a/ Description Villermaux p 72

Shéma. Les tranches n'échangent pas de matière entre elles. Chacune est parfaitement agitée.

b/ Bdm et expression de la vitesse

Scacchi

$F_j(V) - r' dV = F_j(V + dV)$ $r' = \frac{\partial F_j(V)}{\partial V}$

c/ Temps de passage - temps de séjour Scacchi

$$\tau = \frac{1}{Q_s} \int_0^V dV$$

$t_s = \int_0^V \frac{dV}{Q_{v'}}$ car le débit volumique varie le long du réacteur. t_s est unique (caract d'un RP)

d/ Lien τ - taux de conversion $\tau = C_0 \int_0^{X_s} \frac{dX}{r}$

Changement de point de vue : choix industriel

III. Comparaison des deux réacteurs.

1. Comparaison des performances sur une réaction d'ordre 1. OCP 21 p 19

Calcul X_s pour RCPA et RP. Tracé de $X_s = f(\tau)$

Comment optimiser le RCPA, car pour certaines réactions, besoin d'une cuve agitée (cata, gaz, chaleur) ? Villermaux p 116

2. Optimisation du RCPA : cascades de RCPA. Liéto p 433

A → produits, ordre 1 : $v = k[A]$. $\tau = \frac{[A]_e - [A]_s}{[A]_s}$

J RCPA identiques, $Q_e = Q_s$ Expression de τ_{tot} [A]_n

Calcul fraction résiduelle en sortie C_1 et C_2 .

Fraction résiduelle en sortie C_n . Tableau X = f(J)

11 RCPA = 1 piston.

Conclu