

LG 01

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).

Niveau : L3

Prérequis :

- Notion de théorie des bandes
- Electronégativité
- Force de Van der Waals

Biblio : HP matériaux, Indispensable (liaison chimique, état solide), Bottin Mallet 2, Bernard Bunot, Handbook, Angenault, Alcock, Trinquier, OCP 51, Pascal XX et VIII

Plan :

I. **Les corps simples**

1. Le solide métallique
2. Le solide covalent
3. Le solide moléculaire

II. **Composés binaires**

1. Différence d'électronégativité forte : composé ionique
2. Différence d'électronégativité faible
 - a. Electronégativités faibles
 - b. Electronégativités fortes
3. Bilan : les oxydes

-

Introduction :

Exemples de 4 composés tous différents. Propriétés différentes, essayons de comprendre !!

NaCl (ionique), Quartz (covalent), Plomb (métallique), Graphite (moléculaire) : conductivité, température de fusion, ...

	Tf	Conductivité électrique	Comportement mécanique
Aluminium	660	$3,8 \cdot 10^7$	Malléable, blanc argenté
Silicium	1410	$1,2 \cdot 10^3$	Rigide, bleu gris
I ₂	113	$7,8 \cdot 10^{-8}$	Friable, violet
NaCl	801	10^{-15}	Fragile, incolore

(HP p.24)

Tout est dans la liaison = mise en commune d'électrons (équitable ou non)

Outil = électronégativité. Force de la liaison peut être estimée par à partir de l'énergie à fournir pour vaporiser ce solide (destruction totale des liaisons). (ILC p. 15)

I. Les corps simples

On se place sur la 3^e période la CP

1. Le solide métallique

IES p.24 ; ILC p.73 ; BM p.383-390 ; Données: OCP p.41 ; BB p. 157 ; Handbook

*** Métal (IES p.24)**

Plus ou moins ductile (direction privilégiée), malléable (pas de direction)

Éclat métallique, Bon conducteur thermique et électrique

Pourquoi bon conducteur électrique ? liaison !

*** Modèle de la liaison (IES p.24)**

Electronégativité faible -> départ d'électron de valence.

Nuage d'électrons libres délocalisé sur l'ensemble du réseau des cations métalliques

-> gaz d'électrons libres

Liaison métallique = force électrostatique (électrons/cations)

*** Orientation de la liaison**

Répartition isotropique autour du réseau de cations. Non orientée

*** Cohésion du solide**

Force de la liaison métallique. $\Delta_{\text{sub}}H = 100 \text{ kJ/mol}$. Liaison forte

#T : $\Delta_{\text{sub}}H(\text{Al}) = 330 \text{ kJ/mol}$.

*** Propriétés;**

- Solide -> Liquide : il faut briser des liaisons, température de fusion élevée.

#T : $T_f(\text{Al}) = 659^\circ\text{C}$ (Handbook (melting point inorganic compound B73))

- Conductivité (théorie des bandes) : diminue avec la température (vibration du réseau freine les

électrons) (BM p. 383-390)

#T : Sodium ; Magnésium

Diagramme des bandes, placement des électrons (ILC p.73) Conductivités (BB p. 157)

Transition : *On se déplace dans la 3^e ligne, on a vu Al, maintenant Si : conductivité diminue fortement, plus de métallique.* (HP p.24)

2. Le solide covalent

ILC p.8 ; HP p. 25 ; Données: BB p. 157 ; Handbook

* **Modèle de la liaison** (ILC p. 8)

$\chi_{\text{covalent}} > \chi_{\text{métal}}$: ne donne pas totalement les électrons de valence

Mise en commun d'électrons entre deux atomes pour satisfaire la règle de l'octet (et non plus départ d'un électron). Partage d'électrons, liaison covalente.

* **Orientation de la liaison**

Liaison dirigées

* **Cohésion du solide**

$\Delta_{\text{sub}}H = 100$ kJ/mol. Liaison forte

#T : Silicium : $\Delta_{\text{sub}}H = 446$ kJ/mol. HP p. 25

* **Propriétés**

- Solide -> Liquide : il faut briser des liaisons, température de fusion élevée.

#T : Silicium : $T_f = 1410^\circ\text{C}$.

- Semi-conductivité (augmente avec la température) ; isolant (BM p.383-390)

#T : Carbone (isolant) et silicium (semi-conducteur) : gap et conductivité (BB p. 157)

Transition : *On continue, on regarde le phosphore, soufre, chlore ($T_f = -101^\circ\text{C}$!), liaison faible !!*

#T : Al : 660°C ; Silicium : 1410°C . ; P : 44°C ; S : 112°C ; Cl : -101°C Handbook (melting point inorganic compound B73)

3. Le solide moléculaire

HP p. 28 ; Données: BB p. 435 ; Trinquier p.9

* **Modèle de la liaison** HP p. 28

Molécules reliées entre elles par des liaisons faibles (VdW) : gaz noble, halogènes, O, N

#T : dioxygène plutôt que polyoxygène ! BB p. 435

Données énergie de liaison de O=O et O-O, pour N;

* **Orientation de la liaison**

Liaison non dirigées

* Cohésion du solide

$\Delta_{\text{sub}}H = 10 \text{ kJ/mol}$. Liaison faible

#T : $E_c(\text{Ar}) = -6,7 \text{ kJ/mol}$, $\text{Cl}_2 = -23 \text{ kJ/mol}$ (Trinquier p.9)

* Propriétés

On a quand même positionnement des molécules selon un réseau cristallin.

#T : I₂ orthorombique (HP p. 29)

- Solide -> Liquide : température de fusion faible.

#T : Cl₂ (-101°C)

- isolant : électrons restent sur leur molécules.

#T : conductivité de I₂ (HP p. 24)

4. Bilan

On a vu évolution selon une période (métallique -> covalent -> moléculaire). Et selon colonne ? Evolution selon la colonne C. On descend dans la colonne, électronégativité diminue, électrons externes moins bien retenus, caractère métallique augmente.

#T : dans la colonne de C, on tend vers le caractère métallique (bandes) (BB p.157 et 88)

Electronégativité, conductivité électrique (GAP, σ)

#T : Tableau périodique (métaux, covalents, moléculaires) (HP p.34)

II. Composés binaires

On a vu l'importance de la position dans la CP sur la liaison chimique. Pour un composé binaire, pareil mais en plus il faut tenir compte de la position relative des deux composés.

1. Différence d'électronégativité forte : composé ionique

IES p.45 ; ILC p.71 ; HP p.24-34 ; Données: Trinquier p.111

$\chi_A \gg \chi_B$, **càd éloignés dans la CP : bloc s et bloc p par exemple.**

* **Modèle de la liaison** IES p.45

A : anions, B : cations. Réseau de cations et d'anions. Interaction coulombienne.

* **Orientation de la liaison**

Liaison non dirigées

* **Cohésion du solide**

On regarde énergie réticulaire car c'est ce qu'on a expérimentalement.

$E_r = 100 \text{ kJ/mol}$. Liaison forte

#T : $E_r(\text{NaCl}) = -786 \text{ kJ/mol}$ Trinquier p.111

* **Propriétés**

Empilement des ions -> réseau cristallin

#T : NaCl ILC p.71

- Solide -> Liquide : température de fusion élevée. Liaison forte

#T : NaCl Tf = 801°C HP p.24

- isolant (pas de circulation d'électrons, l'élément le plus électronégatif garde son électron)

#T : NaCl $\sigma = 10^{-15}$ S/m HP p.24

Transition : *Ecart au modèle. Liaison pas totalement ionique, part de covalence -> pourcentage d'ionicité de Pauling.*

#T : Ionicité. HP p. 34

#T : NaCl, AgCl plus covalent -> Er plus grande. Trinquier p.111

2. Différence d'électronégativité faible

Proche dans la classification périodique

a. Electronégativités faibles

Proche dans la classification périodique et plus vers la gauche (métaux) IES alliages p. 41

Electronégativité faible, peuvent perdre un électron de valence. On retrouve les mêmes propriétés que pour un solide métallique.

Ex : Alliages métalliques :

- substitution Au/Cu

- insertion (Sc/N, Pd/H, Fe/C)

Zr/H : 24,7 microohm.cm, Tf de l'ordre de 700°C (Pascal XX p.124)

Al/Si : 4 microohm.com p. 685 Tf = 1100°C

b. Electronégativités fortes

Proche dans la classification périodique et plus vers la droite (non-métaux)

Angenault (quartz), HP(carboglace) p.30 Données: OCP p.41 ; BB p. 157

Atomes retiennent électrons chacun -> covalent ou moléculaire

- solide covalent : SiO₂ Angenault p.617 ; BB ; Hecht p. 737

Tf = 1470°C, 10¹⁵ ohm.cm Pascal VIII p.59

- solide moléculaire : CO₂ carboglace HP p.30

Même comportement que pour un corps simple.

3. Bilan : les oxydes

Nous venons d'étudier différents cas de liaisons pour des composés binaires et nous allons maintenant appliquer ces différents cas l'étude des liaisons dans les oxydes du bloc s et p. On fixe un élément, l'oxygène et on va regarder, en fonction du 2^e élément et de sa position dans la CP la nature de la liaison (OCP p. 65)

Bloc s -> ionique

Bloc p -> covalent, moléculaire

Conclusion [OCP p. 57](#)

On a vu des cas extrêmes, mais certains composés ont un peu des deux, trois types de liaison. Von Arkel-Ketlaar 3D ? pour solide moléculaire

LG 02

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

Niveau : L3

Prérequis :

- Cristal parfait
- Thermochimie

Biblio : BUP 658, 619, Smart, HP matériaux inorganiques, Indispensable en état solide, Shriver. Angenault, Marucco

Plan :

I. Les défauts dans un cristal

1. Différentes classes
2. Existence des défauts ponctuels
3. Formalisme de Kröger-Vink

II. Défauts dans les composés stoechiométriques

1. Défauts de Schottky
2. Défauts de Frenkel

III. Composés non-stœchiométriques

1. Présentation
2. Cas de FeO
3. Centres colorés

Introduction :

- 1) Cristal parfait n'existe pas : limité dans l'espace !
- 2) Semi-conducteur : faut déplacement de charges. Na, Cl tout le monde bien placer, ne veut pas bouger et pourtant ! Pourquoi ? Défauts.
- 3) Cristal parfait : modèle physique d'ordre 0 avec lequel on explique pas mal de choses mais pas tout. Défauts expliquent réactivité, conduction ionique, catalyse (surface : manques d'interaction stabilisantes)....

Tous les cristaux contiennent des défauts, c'est-à-dire tout facteur responsable de l'interruption de la régularité parfaite d'un cristal tridimensionnel ;

Défauts intrinsèques : défauts de la substance pure (conduction ionique)

Défauts extrinsèques : présence d'impuretés (influence conduction électronique)

Fil conducteur : conductivité de NaCl et FeO

I. Les défauts dans un cristal

1. Différents classes (Indispensable, HP)

Présentation brève des sortes de défauts que l'on peut rencontrer

Défauts monodimensionnels :

- Dislocations qui se produisent lorsque le cristal est soumis à des contraintes, dépassant sa limite d'élasticité. On distingue la dislocation coin et la dislocation en hélice. Elles sont liées à la disparition ou à l'insertion d'une rangée réticulaire dans un plan. S'étendent en général sur quelques mailles (3 nm)
- *Dislocation coin (dite de Taylor-Orowan) :* Elle se caractérise par la présence d'un demi-plan réticulaire dans le réseau par suite de contraintes déformantes. La dislocation peut migrer vers la surface qui acquiert alors une structure en gradins. Ces déformations plastiques, très répandues dans les métaux, rendent ceux-ci moins durs et moins cassants. Glissement perpendiculaire au vecteur déformation.
- *Dislocation en hélice (dite de Burgers) :* Il s'agit d'une déformation des plans réticulaires qui s'enroulent en hélice, conduisant à la formation d'une surface hélicoïdale selon un axe orthogonal au plan d'origine. Glissement parallèle au vecteur déformation.

Défauts bidimensionnels :

- Ils résultent d'une modification structurale de l'arrangement des plans réticulaires dans un cristal. Ces défauts sont de trois types.
- *Glissement de plans réticulaires ou cisaillement :* Par glissement d'un plan d'atomes dans un empilement métallique compact, il peut apparaître une succession différente des plans réticulaires, par exemple ABCABAABC... Ce glissement peut être homogène ou hétérogène. Il résulte d'une dislocation sur une très grande distance. De telles perturbations visibles en microscopie électronique, s'avèrent très fréquente dans les oxydes supérieurs des éléments de transition, le cisaillement provoquant une réduction partielle du degré d'oxydation du cation.
- *Décalage angulaire entre deux cristallites ou joints de grains :* la solidification d'un métal conduit le plus souvent à la formation d'une structure microcristalline. De nombreux petits cristaux sont séparés les uns des autres par les surfaces en contact appelées « joints de grain ». (du micromètre au mètre !) Ces derniers constituent une zone de faiblesse du métal ; ils sont plus riches en impuretés et ont une réactivité plus grande.
- *Notion de macle :* Un macle est l'association de plusieurs cristaux d'une même espèce dont la

germination (ou croissance) s'est effectuée dans plusieurs directions. Il en résulte une interpénétration partielle des cristaux. Cette association peut résulter, lors de la formation du cristal, soit d'une rotation autour d'un axe, soit d'une réflexion dans un plan.

Défauts tridimensionnels :

- Lors de la cristallisation, il peut se former des zones amorphes vitreuses. Celles-ci constituent des défauts tridimensionnels au sein du cristal. Ainsi un verre se traduit par un ordre à courte distance identique à celui du cristal (mêmes premiers voisins et mêmes distances pour un atome donné), mais les autres distances interatomiques sont différentes si bien qu'il n'existe plus d'ordre à grande distance. Ces irrégularités expliquent l'absence de température de fusion bien définie du verre et la variation de viscosité en fonction de la température. Les verres à base de silice sont des matériaux classiques. On sait aussi préparer des métaux et des alliages amorphes par des techniques d'hypertrempe. Ainsi l'oxyde de vanadium V_2O_5 soumis à un traitement hypertrempe conduit à une structure amorphe et fibreuse, présentant une certaine solubilité dans l'eau. En revanche, un refroidissement lent conduit à un solide cristallisé insoluble.
- Défauts principalement dus aux vibrations, contraintes élastiques, perturbations de la phase solide....

Défauts ponctuels (0 D) : Ils sont dus à une répartition irrégulière ou à la présence anormale de certaines entités dans le réseau. Les défauts extrinsèques constituent des défauts ponctuels.

Définition : lacune, site interstitiel, donner des images pour fixer les idées.

Plein de défauts, vastes domaines d'études ! Nous allons donc nous restreindre et nous intéresser plus particulièrement aux défauts ponctuels aux cours de la leçon.

Transition : *Mais tout d'abord prouvons leur existence !!*

2. Existence des défauts ponctuels (HP matériaux)

Tous les solides ont une tendance thermodynamique à acquérir des défauts, parce que les défauts introduisent du désordre dans une structure parfaite et augmentent ainsi son entropie ;

#T : Diagramme : $G=f(\text{concentration des défauts})$

Calculs fait dans le BUP (à faire au tableau)

L'entropie étant une mesure du désordre que crée la présence de défaut, l'entropie réelle d'un cristal présentant des défauts est toujours supérieure à celle du cristal parfait, de sorte que les défauts abaissent le terme entropique de l'enthalpie libre. En revanche, la création d'un défaut est généralement endothermique, ce qui tend à augmenter G . Les deux phénomènes se compensent partiellement en fonction de la concentration en défauts. La fonction $G_{\text{réel}} - G_{\text{parfait}}$ passe toujours par un minimum pour une valeur non nulle de la concentration. Cette valeur représente la concentration d'équilibre vers laquelle évolue naturellement le cristal. Si la température, cette valeur augmente.

Transition : *Pour étudier ces défauts, on utilise un formalisme que l'on va présenter.*

3. Notation de Kröger-Vink (BUP p. 187)

Trois règles : (sur transparent)

- 1) Les espèces chimiques gardent leur symbole habituel ; V pour lacune
- 2) On indique en indice, le site sur lequel se trouve l'espèce par le symbole de l'élément qui devrait l'occuper dans le cristal idéal ou par l'indice i s'il se trouve en position interstitielle

3) On indique, en exposant l'excès de charge par rapport à la charge normale du site :

- x si la charge du défaut est la charge normale du site
- \cdot si la charge du défaut est la charge normale plus une charge élémentaire
- $'$ si la charge du défaut est la charge normale moins une charge élémentaire

Transition : *on a vu des défauts liés à la structure, maintenant on va voir des défauts liés à la composition.*

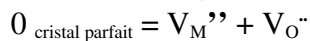
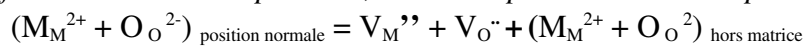
II. Défauts dans les composés stoechiométriques

1. Défauts de Schottky (HP)

Les défauts de Schottky correspondent à la présence de lacunes cationiques V_M et/ou anioniques V_X au sein de l'édifice cristallin ou matrice. Leur création dans un composé de type AB requiert donc le transfert vers l'extérieur d'une paire cation-anion en position normale dans le réseau. Le défaut de Schottky est alors nécessairement symétrique.

En réalité, ces lacunes se forment à la surface du matériau, puis diffusent dans le cristal tout entier où elles sont finalement distribuées statistiquement. Pour écrire l'équation de leur formation, il suffit de considérer l'état initial et l'état final.

Rq : Dans une structure où existent des défauts de Frenkel, les défauts prédominants peuvent théoriquement être d'origine cationique ou anionique ; l'expérience montre qu'en réalité, les anions, du fait de leur taille importante, s'avèrent peu sensibles à ces processus.



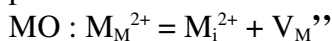
Dans les solides ioniques charges élevées et compactes, donc insertion d'ions plus difficiles. Coûte moins cher qu'un défaut de Frenkel. Ex : [Marucco p. 268](#)

Application : oxygénomètre, conductivité de ZrO_2 modulée par la pression en O_2 .

Thermodynamique

2. Défauts de Frenkel (HP)

Ils résultent de la présence simultanée d'une lacune d'une espèce donnée et de cette même espèce en position interstitielle.



On le rencontre lorsque cation et anion taille différente. On le retrouve peu dans les solides ioniques car pas de place mais plus souvent dans les solides covalents, charge plus formelle et structure moins compacte, insertion d'ions possibles. Ex : [Marucco p. 269](#)

Application : l'existence des défauts de Frenkel confère au bromure d'argent des propriétés fortes utiles en photographie : il suffit que le cristal contienne quelques ppm d'ions Ag^+ en position interstitielle pour que ceux-ci puissent favoriser les réactions rédox qui conditionnent le développement photographique en provoquant la création d'une image latente. (BUP 619)

Thermodynamique

Transition : On a pu expliquer ainsi la conductivité de $NaCl$ mais ce n'est pas suffisant pour expliquer la conductivité de FeO . On a vu des défauts stœchiométriques où le cristal garde une composition stœchiométrique mais ce n'est pas toujours le cas, comme on va le voir.

III. Composés non-stoechiométriques

1. Présentation (Shriver, Smart) (BUP)

Fil conducteur FeO

Masse molaire de FeO pas celle attendue !! Comment l'expliquer ?

Il n'y a pas autant d'atomes de Fer ou d'Oxygène qu'il ne devrait. On parle de non-stoechiométrie.

Un composé non-stœchiométrique est une substance de composition variable, mais qui garde pour l'essentiel la même structure de base.

Les déviations par rapport à la stœchiométrie sont fréquentes pour les métaux des blocs d, f pour certains métaux du bloc p, combinés à des anions comme S^{2-} et H , O^{2-} . En revanche, les anions durs comme les fluorures, les chlorures, les sulfates et les nitrates forment peu de composés non-stœchiométriques. En effet, quels composés sont susceptibles d'être non-stœchiométriques ? Les composés covalents « normaux », où les atomes sont assemblés par de fortes liaisons covalentes formées par appariement de deux électrons, ont une composition fixe. Briser ces liaisons demande beaucoup d'énergie et, dans les conditions normales, ces composés ne possèdent pas un large domaine de composition ; c'est le cas de la plupart des composés organiques par exemple. Les composés ioniques aussi sont en général stœchiométriques, car l'élimination ou l'addition d'ions nécessite beaucoup d'énergie. Le changement du nombre d'ions de l'élément peut être compensé par le changement de la charge de l'ion ; cela maintient l'équilibre des charges mais altère la stœchiométrie. (Ex : NaCl). Les éléments de transition, les lanthanides et les actinides présentent souvent différents valences.

Tableau avec ex (Smart p. 173)

On peut considérer ces composés comme des solutions solides dans la mesure où, comme pour les solutions liquides, les potentiels chimiques des composants varient de façon continue lorsque la composition varie. Par exemple, lorsqu'on fait varier la pression partielle d'oxygène en présence d'un oxyde métallique en maintenant l'équilibre, la composition de l'oxyde varie de façon continue.

Graphe (Shriver p. 621)

Définition solution solide, lacunaire,... (HP)

Transition : *Les composés non-stœchiométriques présentent en général un domaine de composition. Ils peuvent être formés par introduction d'impuretés dans un système, mais ils résultent en général de la capacité d'un métal à présenter différentes valences. C'est ce que l'on va étudier dans le cas de, FeO*

*** Mis en évidence expérimentale :**

Structure cristalline NaCl (rayon X, en accord avec les rayons ioniques). L'analyse chimique montre qu'il est toujours déficient en fer.

Hypothèses :

- 1) des sites cationiques vides Fe_{1-x}O ,
- 2) atomes oxygènes en position intersituelle FeO_{1-y} ,
- 3) O à la place de $\text{Fe}_{1-z}\text{O}_{1+z}$.

Les deux dernières hypothèses pas top vu la taille de O a priori.

Expériences : Données (HP p. 95)

Il est possible en plaçant le cristal au contact de l'oxygène et en contrôlant la pression de faire varier O/Fe à T constante. Plus P(O) grand, plus écart à la stoechiométrie grand.

*On remarque que l'arête de la maille cristalline décroît quand O/Fe augmente. Ce qui invalide les hypothèses 2) et 3) et conforte 1) ; De plus, une caractéristique des composés non stoechiométriques est que la taille de leur maille varie régulièrement avec la composition mais que la symétrie ne change pas. **C'est la loi de Vegard. Il faut en tenir compte !***

On trace masse molaire en fonction de O/Fe théoriquement pour les trois hypothèses et on remarque la courbe expérimentale colle avec 1)

Autre manière, calcul de densité (Smart)

Conclusion : Fe_{1-x}O Sous-stoechiométrique

Par exemple, à 1000°C, la composition de la wüstite (FeO) peut varier de $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ à $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$.

Diagramme binaire ??

Exemple : ZnO sur-stoechiométrie

*** Structure :**

Origine : théorie simplifiée de Wagner-Schottky. Le dioxygène de l'air oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} pour former O^{2-} . Du coup un site anionique se forme et donc un site cationique vacant aussi. Théorie vérifiée par la conductivité de l'oxyde du au saut d'électron entre Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Structure détaillée : le cluster de Koch-Cohen. $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$. 8 mailles NaCl, 32 ions oxydes, 4 Fe^{3+} Td, 19 Fe Oh et 13 lacunes Oh. La formule exacte du composé dépend de la distance de séparation moyenne des clusters introduits au hasard. (Smart)

*** Propriétés :**

- Conductivité (BUP, HP) : conducteur p (sous-stoechiométrie) FAIRE DIAGRAMME BANDES.

Exemple : ZnO sur-stoechiométrie conducteur n !

- Magnétisme (ferrimagnétisme de la magnétite semblable)
- Optique (GAP – couleur)

Transition : on a vu l'existence de la non stoechiométrie par la possibilité du fer d'avoir plusieurs degrés d'oxydation mais on peut créer des composés non-stoechiométriques à partir de composés stoechiométriques normalement !

3. Centres colorés (Smart, HP)

Durant les premières recherches en Allemagne, on avait remarqué que des cristaux d'halogénures alcalins exposés à des rayons X prenaient une couleur brillante. On pensait que la couleur était associée à un défaut que l'on a appelé Farbenzentrum (centre coloré) ou centre F. Depuis, on a constaté que beaucoup de radiations de haute énergie (UV, rayons X, neutrons) provoquent la formation de centres F. La couleur qu'ils produisent est toujours caractéristique du cristal hôte : NaCl devient orange foncé, KCl violet et KBr bleu-vert.

On a trouvé plus tard que des centres F pouvaient aussi être produits en chauffant un cristal dans la vapeur d'un métal alcalin ; ceci donne un indice sur la nature des défauts. Des atomes du métal alcalin en excès diffusent dans le cristal et s'installent sur des sites cationiques ; en même temps, nombre équivalent de lacunes anioniques est créé et l'ionisation donne un cation alcalin avec un électron piégé dans la lacune anionique. En fait, cela ne dépend pas du métal alcalin utilisé ; si NaCl est chauffé avec du potassium, la couleur du centre F ne change pas car elle est caractéristique de l'électron piégé dans la lacune anionique de l'halogénure hôte. Les techniques de résonance de spin électronique (RSE) a confirmé que les centres F étaient bien des électrons célibataires piégés dans des sites anioniques vacants du réseau.

L'électron piégé fournit l'exemple classique d'un « électron dans la boîte ». l'électron dispose d'une série de niveaux d'énergie et l'énergie nécessaire pour passer d'un niveau à l'autre correspond à la partie visible du spectre électromagnétique, d'où la couleur du centre F. Il existe un exemple intéressant de ce phénomène : la fluorine naturelle, CaF₂, extraite dans le Derbyshire sous la forme « Blue John » doit sa magnifique couleur bleu pourpre à la présence de centres F.

D'autres centres colorés ont été caractérisés dans les cristaux d'halogénures alcalins. Le centre H est formé (par exemple) par chauffage de NaCl dans du chlore gazeux. Dans ce cas, un ion Cl²⁻ occupe un site anionique. Les centres F et H sont parfaitement complémentaires ; s'ils sont mélangés, ils se rencontrent et s'annihilent.

H association d'un anion intersitiel et d'un trou, V association d'une lacune cationique et d'un trou positif, Z, association d'une impureté et d'un trou

Un autre exemple intéressant de centre coloré naturel donne les couleurs du quartz fumé et de l'améthyste. Dans le quartz fumée, la silice contient un peu d'aluminium. Les ions Al³⁺ se substituent aux ions Si⁴⁺ dans le réseau et la neutralité électrique est préservée par des ions H⁺ en quantité équivalent à celle de l'aluminium. Le centre coloré se produit quand une radiation ionisante entre en interaction avec un groupe [AlO₄]⁵⁻, libérant un électron qui est alors piégé par H⁺. Le groupe AlO₄⁴⁻ déficient en électrons, peut être considéré comme ayant un trou en son centre. Ce groupe est un centre coloré absorbant la lumière et produisant la couleur fumé. Dans les cristaux d'améthystes, l'impureté est Fe³⁺. Par irradiation, les centres colorés FeO₄⁴⁻ absorbent la lumière en donnant la coloration pourpre caractéristique.

Conclusion

Importance des défauts et de leurs compréhensions car à l'origine de nombreuses propriétés (conductivité, optique,...)

LG 03

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.

Niveau : PC2

Prérequis :

- Notion de géométrie
- Vecteurs

Biblio : Angenault, HP PC, tout en un PC, Kittel ou Bernard Michel, durandeaun 1^{ère} S nouveau (pour NaCl)

Plan :

I. **Modèle de l'état cristallin**

1. Cadre de l'étude : le cristal parfait
2. Outils géométriques pour décrire la périodicité du cristal
3. Motif et structure cristalline pour décrire la chimie du cristal

II. **Les structures compactes**

1. Le modèle des sphères rigides
2. Arrangement cubique compact
3. Arrangement hexagonal compact

L'objectif est d'étudier quelques propriétés (nombre de motifs par maille, coordinence, masse volumique, compacité) de structures cristallines simples. On utilise des modèles cristallins ou des représentations obtenues à l'aide de l'outil informatique. On signale que la structure cristalline parfaite est un cas particulier de l'état solide.

1. Systèmes cristallins et cohésion dans les cristaux

État solide : état amorphe, état cristallin. Modèle du cristal parfait. Ce paragraphe est une introduction. On présente la structure cristalline comme un cas particulier de l'état solide.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseau, nœud, maille et motif. Les réseaux de Bravais ne sont pas au programme.

Systèmes cristallins. Population (nombre de motifs) d'une maille conventionnelle, coordinence, masse volumique et compacité. Ces notions, introduites avec le minimum de formalisme, sont illustrées au travers des exemples qui suivent.

2. Empilements compacts de sphères identiques

Arrangements {AB} hexagonal compact et {ABC} cubique à faces centrées.

Pour le système hexagonal, on étudie la maille décrite par un prisme droit à base losange.

Sites tétraédriques et octaédriques dans l'assemblage cubique à faces centrées. Le calcul des dimensions des sites n'est exigible que dans la structure cubique à faces centrées. On peut utiliser un logiciel pour visualiser les sites dans des systèmes plus complexes.

Introduction :

La matière, telle qu'elle se présente le plus couramment à nous existe sous trois formes essentielles : les états solide, liquide et gazeux. Si, à l'état gazeux, la matière ne possède pas de forme propre et occupe la totalité du volume disponible, il n'en est pas de même dans les états condensés : à l'état liquide, la matière n'occupe pas tout le volume disponible et ne possède pas de forme propre, à l'état solide, la matière possède une forme propre.

Au sein de l'état solide, deux groupes peuvent être distingués : les solides amorphes et les solides cristallisés. Alors que les solides amorphes peuvent prendre une forme quelconque, les solides cristallisés se présentent sous la forme d'une structure polyédrique, forme géométrique limitée par des surfaces planes. (Tout en un 776)

On montre photo de NaCl (halite = sel de gemme = NaCl cristallisé) (durandea) et photo de surface (Kittel 46 ou Bernard Michel 4).

Besoin d'un formalisme pour décrire cette structure ordonnée. Ce formalisme nous permettra d'étudier deux structures fréquemment rencontrées : cubique compact (comme NaCl) et hexagonal compact. Structure ordonnée et sa description sera le cœur de la leçon.

I. Modèle de l'état cristallin

1. Cadre de l'étude : le cristal parfait

Comme le gaz parfait est un modèle idéal de la matière à l'état gazeux, le cristal parfait constitue la base de l'étude de la matière à l'état solide. Ce modèle devra évidemment être amendé pour rendre compte des propriétés réelles des matériaux étudiés.

Cristal parfait : Ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace ; il forme une structure tripériodique à la base du modèle. Idéalement, il est sans défaut et de dimension infinie. Les particules du cristal peuvent être constituées d'atomes, d'ions, d'une ou plusieurs molécules, dont la structure peut contenir plusieurs milliers d'atomes (protéines par exemple)

Transition : *L'étude du cristal parfait nécessite préalablement la définition de quelques notions fondamentales* (Tout en un p. 780)

2. Outils géométriques pour décrire la périodicité du cristal

(Tout en un 780 ; Angenault 4)

#T : Montrer en parallèle un réseau 2D et 3D et compléter au fur et à mesure des définitions.

a. Réseau

*** Définition**

Arrangement infini tripériodique de points (nœuds) suivant trois directions données. On passe d'un nœud à l'autre par combinaison linéaire de trois vecteurs élémentaires non coplanaires et non linéaires.

*** Exemples**

Sur 2D et 3D dessiner les vecteurs d'un réseau. Remarquer qu'on peut en choisir plusieurs.

Transition : *Du point de vue géométrique, la construction d'un cristal correspond à un problème de pavage dans un espace à trois dimensions. L'unité de pavage du réseau est une structure parallélépipédique : la maille.*

b. Maille

* Définition

Parallélogramme construit sur 3 vecteurs ou 6 scalaires (trois longueurs, trois angles).

Le terme générique de maille s'applique à tous les parallélépipèdes permettant de construire par translation la figure périodique infinie sans laisser de vide.

Dessiner plusieurs mailles sur 2D (celles du tout en un) et sur 3D

Comme une infinité de mailles sont utilisables pour effectuer le pavage de la surface, il est nécessaire de lever l'indétermination sur la maille retenue pour décrire le réseau.

* **Par convention**, on choisit d'utiliser des mailles dans lesquelles les nœuds du réseau correspondent aux extrémités des vecteurs servant à la construction de la maille.

* Maille simple/primitive

Maille contenant un seul nœud

* Maille multiple

Maille contenant plusieurs nœuds, on parle de maille multiple d'ordre n pour indiquer le nombre de nœuds contenus dans la maille.

primitive = simple et qui présente tous les éléments de symétrie du réseau

conventionnelle = multiple qui présente tous les éléments de symétrie du réseau lorsque maille primitive n'existe pas.

Exemples : 2D ; 3D ; pour un même réseau, différentes mailles possibles.

c. Système cristallin

Défini historiquement comme la forme primitive de parallélépipède remplissant entièrement l'espace. On montre qu'il n'en existe que 7. Ces systèmes correspondent aux 7 mailles des 7 réseaux primitifs permettant de remplir l'espace. (Angenault p. 38)

Montrer les sept parallélépipèdes

Transition : *Jusque là, on n'a traité que le côté géométrique du cristal. Maintenant, on va introduire la chimie du cristal : placer des atomes, molécules dans le réseau -> amener à définir le motif et structure cristalline.*

3. Motif et structure cristalline pour décrire la chimie du cristal

* Motif HP

Le motif est constitué de la plus petite entité chimique discernable qui se reproduit à l'intérieur du cristal en se répétant périodiquement dans les trois directions de l'espace par translation. Il correspond à la formule chimique du composé.

* Structure cristalline

Répétition 3D triplement périodique d'un motif par translation de réseau. (Angenault p. 59)
Montrer transparent avec que motifs régulièrement disposés = structure cristalline.

* Remarques

Motif peut être un atome, ion, molécule, ensemble d'atomes...

On a un motif pour un nœud (un nœud par maille primitive et un motif par maille) Mais les motifs ne sont pas forcément sur les nœuds.

Ajout d'un motif sur les réseaux 2D et 3D. De cette disposition, on pourrait en retirer d'autres motifs !
Ex : CsCl, 3 motifs possibles. Angenault 88

Superposer transparents avec réseau, puis transparent avec motif...

Cristal = réseau + motif

Remarque : on appelle maille de structure ou maille cristalline, l'ensemble maille du réseau + motif afin d'éviter la confusion avec maille conventionnelle et maille élémentaire. (tout en un 785)

Transparent : Les schémas qu'on a vu ne sont pas proportionnés (les atomes sont trop petits). En vrai, les cristaux sont cristallisés selon une structure particulière. (photo Kittel 46 ou Bernard Michel). Ici la structure est dite compacte. On va étudier les différentes structures compactes et ce en utilisant les outils qu'on a à disposition en I.

II. Les structures compactes

1. Le modèle des sphères rigides (HP 249, Angenault 149)

Atome = sphère dure.

Deux couches possibles : pseudo-compact et couche compact (similaire à photos)

Définition de la compacité : taux d'occupation de l'espace par les sphères.

On étudie ici structures compactes (càd à compacité maximum) -> on a le plan, mais comment les empiler pour avoir structure compacte 3D ?

Montrer avec les balles de façon la moins compacte et la plus compacte, puis voir les empilements les plus compacts abab, abcabc. Les montrer avec les balles et sur transparents.

Remarque : ne pas parler de réseau compact ! Parler de structure compacte car réseau = géométrie, compact = chimie.

Transition : On veut maintenant étudier la structure de ces deux empilements compacts. On va faire appel aux outils développés en I en cherchant dans un premier temps les mailles de ces empilements.

2. Arrangement cubique face centrée

Montrer les empilements et la maille multiple souvent utilisée (HP 251), c'est la **maille conventionnelle**.

Montrer les différentes mailles primitives possibles (Angenault 174)

Exemples : or, argent (tout en un 827), pour ces exemples motif = atome
NaCl, motif = NaCl

Population : nombre de motifs par maille (BO)

Exemple dans l'or, motif = atome, donc atomicité = population = 4

Exemple dans NaCl, le motif c'est NaCl, 4 motifs dans une maille.

Coordinance : nombre d'atomes plus proches voisins pour un atome donné

Exemple : or, 12 (valeur classique du CFC)

Exemple : NaCl, la coordinance de Cl par rapport à Cl est 12 mais la coordinance de Cl par rapport à Na est 6 (tout en un p. 806)

Compacité : taux d'occupation réel de l'espace par les sphères.

Condition de compacité : contact sur diagonale face du cube.

Calcul de compacité pour l'or : 0,74.

Masse volumique

Calcul pour l'or (paramètre de maille dans tout en un 827, déterminée par DRX)

Transition : Autre exemple ZnS blende (Angenault 334-336) et ce composé a une autre forme allotropique, la wurtzite, hexagonal compact !

3. Arrangement hexagonal compact

Montrer les empilements et la maille dessinée dessus

Montrer la maille primitive (base losange) et le réseau

Dans le cas d'un métal comme le titane tout en un 822-823 :

Population = 1

Coordinance = 12 même valeur que CFC

Compacité = 0,74 même valeur que CFC

Masse volumique

la comparer avec l'expérience -> empilement pas strictement compact.

On peut aussi avoir hexagonal compact avec différents atomes -> Wurtzite ZnS (Angenault 448)

Conclusion

Ouverture vers défaut. D'après 3^e principe de la thermo, ordre absolu atteint qu'à 0K ! Nombreux

défauts dans l'ordre ; structure polycristalline (plusieurs monocristaux liés entre eux de façon irrégulière) ([Tec & Doc p. 578](#))

LG 04

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

Niveau : L2

Prérequis : - Construction d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques (CLOA)
- Modèle de Lewis

Biblio : NTA vert et blanc, Tec & Doc, Volatron 1 et 2, ICO, tout en un, HP, daumarie (florilège)

Plan :

I. Cadre de l'étude

1. Approximations fondamentales
2. Molécules étudiées

II. Méthode de Hückel simple

1. Déterminant séculaire
2. Approximations de Hückel
3. Généralisation aux hétéroatomes

III. Application à l'étude énergétique et structurale des polyènes

1. Polyènes linéaires
2. Polyènes conjugués

IV. Application à l'étude de quelques propriétés des polyènes

1. Propriétés spectroscopiques
2. Moment dipolaire

Introduction :

L'application de la méthode CLOA à des molécules polyatomiques conduit à des équations complexes nécessitant pour leur résolution d'importants moyens de calcul. La méthode de Hückel permet, grâce à un ensemble d'approximations, de disposer de valeurs approchées pour les énergies des niveaux électroniques et les coefficients des fonctions d'onde. Elle permet ainsi à l'organicien d'étudier, de façon quantitative, la réactivité des différents sites d'une molécule ainsi que ses propriétés.

I. Cadre de l'étude

1. Approximations fondamentales (Volatron 1, HP PC)

On veut connaître la réactivité d'une molécule. Il faut donc connaître le comportement des électrons, et donc solutions de Schrödinger. $H\Psi = E\Psi$: à simplifier ! Fonction d'onde à connaître pour décrire le comportement des électrons.

* **Approximations de Born-Oppenheimer**

Electrons se meuvent dans le champ des noyaux immobiles. $\Psi = \Psi_{\text{noyaux}} * \Psi_{\text{électrons}}$

* **Approximation orbitale**

On a un problème à n électrons mais on sait résoudre des problèmes à 1 électron. Alors on transforme le problème à n électrons, en n problèmes à 1 électron.

$\Psi_{\text{électrons}} = \prod \varphi_i$ et $\Psi = A \cdot \prod \varphi_i$ avec φ = orbitale moléculaire = fonction monoélectronique

Fonction d'onde doit ensuite être anti-symétrisé car les électrons sont des fermions.

* **Méthode CLOA**

$\varphi = \sum c\chi$.

Ces hypothèses simplificatrices permettent d'obtenir une solution approchée qui constitue une excellente approximation de la solution exacte.

Transition : *Cependant, plein d'OA à faire interagir...Est-ce vraiment utile ?*

2. Molécules étudiées NTA

Nous allons faire le choix de nous restreindre à un type particulier de molécules, les molécules conjuguées.

Système conjugué. Exemples (carotène, azulène,...). Chaque carbone fait intervenir sa 2pz dans la liaison π et les autres orbitales dans les liaisons σ

Rappel des diagrammes de molécules diatomiques où on a rencontré système π entouré par orbitales σ . Elles sont plus hautes en énergie, donc les plus importantes pour la spectroscopie et la réactivité. Étudiées en premier historiquement [Schéma du NTA](#).

En première approximation, on pourra négliger le squelette σ et considérer que chaque atome ne fait

intervenir qu'une seule OA, la 2pz, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Nous étudierons donc les interactions entre les 2pz d'un système conjugué.

II. Méthode de Hückel

1. Déterminant séculaire (Volatron 1, HP PC, Tec & Doc)

* Interaction à deux OA dans le cadre général

Application de CLOA. Equation de Schrödinger multiplié par une OA. Définitions de l'intégrale coulombienne et de résonance. Intégrale de recouvrement (**peut être négative !**). Deux équations, déterminant séculaire.

On n'a pas résolu l'équation de Schrödinger, on a proposé une solution.

Transition : *on a obtenu un déterminant, facile à résoudre dans le cas d'une molécule ayant un faible nombre d'atomes. Il permet d'avoir accès à l'énergie et aux OM et ainsi de construire le diagramme énergétique. On va simplifier les équations.*

2. Approximations de Hückel (Tec & Doc p. 300, NTA p. 75, tout en un)

* Approximations

En 1931, pas de gros ordi, Hückel propose les simplifications suivantes :

$\alpha_C = \alpha$, $\beta_{CC} = \beta$ (valeurs ICO P. 30)

$\beta_{AB} = \beta_{BA}$ et = 0 si A et B non liés

$S_{AB} = 0$ si $A \neq B$ et =1 si $A=B$ (interaction entre les OA tenue compte dans β ...)

* Application à l'éthène

Système π , OA mises en jeu. Déterminant séculaire. Résolution. Diagramme des orbitales.

HO/BV. Moyen rapide d'obtenir les orbitales frontières du système !

Remarque : formes des OM prévisible par la symétrie du système.

Transition : *Mais on a utilisé que l'orbitale 2pz que porte d'autres atomes...*

3. Généralisation aux hétéroatomes (Tec & Doc p. 301, NTA p. 83 et 101)

* Cas du méthanal

Système π , OA mises en jeu. Déterminant séculaire.

Paramètres des hétéroatomes (α et β différents de ceux du carbone...). Commenter, expliquer qu'on peut prédire le sens des modifications des paramètres.

Résolution.

Remarque : OM dissymétrisées (déjà observée pour les diatomiques). On retrouve cette dissymétrie sur la charge nette des atomes.

*Charge

- Charge électronique

- Charge nette

Application au méthanal

Transition : *Que peut-on tirer comme information...*

II. Application à l'étude énergétique et structurale des polyènes

1. Polyènes linéaires (Tec & Doc p. 310)

a. Energie

* Construction

Butadiène. Utilisation de la symétrie, montrer la puissance de la symétrie !

Montrer la progression et la réduction d'écart en énergie entre la HO et la BV (valeurs NTA Vert annexe).

* Stabilisation par conjugaison

- Energie du système

- Energie de conjugaison -> stabilisation du système !

b. Structure

* Géométrie fixée par la conjugaison

Energie du système π trop haut pour être briser facilement. Donc pas de rotation autour de la double liaison. Existence de stéréoisomères. Planéité de la molécule pour gagner le meilleur recouvrement possible entre les orbitales p.

* Indice de liaison

Définition

Application au butadiène

Conséquence : alternance double/simple (formule de Lewis !)

Transition : *L'écart entre la HO et la BV permet une caractérisation en chimie organique*

2. Polyènes cycliques (Tec & Doc p. 310)

a. Cas du benzène

* Construction

Benzène.

* Stabilisation par conjugaison

* Structure

Plane, alternance double/simple (formule de Lewis !)

b. Critère d'aromaticité

Comparaison des OM du benzène et du cyclobutadiène, de l'énergie de conjugaison. Butadiène pas

stabilisé ! (pas comme linéaire, tout le temps stabilisé....)

Donner critère d'aromaticité de Hückel.

C'était un critère d'aromaticité qui ne suffit plus aujourd'hui... (Il faut la RMN).

III. Application à l'étude de quelques propriétés des polyènes

1. Propriétés spectroscopiques

a. UV-visible

UV-visible : molécules conjuguées absorbent. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$, très forte. Caractérisation en chimie organique.

Calcul de λ à partir de combien d'atomes, molécules absorbent dans le visible. (Coulson sans le dire, HP 432). Grâce à Hückel, on retrouve l'ordre de grandeur des transitions. (*Attention, quand on fait le calcul, on ne fait pas une différence d'énergie entre états mais entre niveaux ! on ne tient pas compte de la répulsion interélectronique...*)

Exemple du β -carotène (Daumarie p. 162)

b. Infrarouge

L'absorption d'un rayonnement à une énergie donnée, permet à la molécule de vibrer. Cette énergie dépend de la constante de raideur de la liaison considérée par la loi de Hooke.

Or cette constante dépend de la force de la liaison qui peut être déterminée par l'indice de liaison.

NTA Annexes (faire le calcul des indices de liaison)

HMO 303 : données du nombre d'onde et des molécules à considérer.

On trace le nombre d'onde en fonction de l'indice de liaison. Grâce à Hückel, on peut retrouver le nombre d'onde de vibration d'une double liaison.

Transition : Grâce à la délocalisation absorbe. Electrons se baladent et donc apparition de charges sur les atomes et donc de moment dipolaire.

2. Moment dipolaire (Tec & Doc p. 310, NTA blanc p. 81)

* Application plus complexe à l'azulène

Le cas de l'azulène illustre l'intérêt et les limites des charges nettes. D'après les calculs de Hückel, les atomes de l'azulène sont tous chargés, donc moment dipolaire notable. Ce résultat fut reconnu comme un beau succès de la méthode de Hückel. Succès incomplet cependant, puisque limité aux prédictions qualitatives : existence et direction du moment dipolaire. 6,4 D contre 1,0 D expérimentalement. La méthode néglige la répulsion interélectronique. Rien n'interdit donc une accumulation de charges négatives en certains points de la molécule. Comme cette dernière est globalement neutre, des charges positives équivalentes doivent apparaître en d'autres points. Presque toutes les charges nettes sont exagérées et le moment dipolaire sera surestimé.

Conclusion (ICO)

Les approximations grossières associées à cette méthode de calcul lui ôtent toute possibilité de fournir des résultats absolus pertinents. Par exemple, l'évolution asymptotique vers zéro de la différence d'énergie entre plus haute occupée et plus basse vacante des polyènes conjugués quand n tend vers l'infini est un résultat erroné qui ne rend pas compte des propriétés des polyacétylènes. En fait, cette différence tend vers une valeur finie. Toutefois, cette anomalie n'est pas gênante pour les chimistes manipulant de petits polyènes. La théorie de Hückel permet de discuter assez efficacement de l'évolution des propriétés dans une famille de composés parents, en utilisant des valeurs chiffrées. A ce titre, c'est la seule méthode quantitative simple accessible à tous les expérimentateurs ; elle donne aussi un accès immédiat à la symétrie des orbitales moléculaires π et à la façon dont les substitutions perturbent les orbitales moléculaires, deux types d'informations dont l'aspect quantitatif est du plus haut intérêt pour comprendre et prévoir le cours stéréochimique de nombreuses réactions.

La plus grande prudence est de mise dans le traitement des espèces chargées : le sens des phénomènes est généralement correctement rendu, ce qui est l'essentiel, mais leur amplitude est accrue de manière caricaturale.

De plus, ne tient pas compte de la conformation (butadiène cis et trans...)

Hückel étendu... on ne néglige plus le recouvrement...

Mais très utile pour la réactivité, notamment des molécules organiques. Calculs des charges pour réactions sous contrôle de charge, coefficients pour contrôle orbitalaire,...

LG 05

Forces intermoléculaires

Niveau : L2

Prérequis : - Structure de la matière
- notion de cristallographie
- énergie potentielle et force
- liaison covalente (interaction coulombienne connue)
- modèle du gaz parfait
- propriétés électriques de molécules (notion de dipôle)
- notions de chimie théorique (OM)

Biblio : Gerschel, cabane, arnaud, chottard, atkins, Stone (the theory of intermolecular forces), informations complémentaires: Tec & Doc, HP PCSI,...

Plan :

I. Existence de forces intermoléculaires

1. Comprendre la liquéfaction
2. Forces répulsives

II. Interactions de Van der Waals

1. Effet d'orientation
2. Effet d'induction
3. Effet de dispersion
4. Energie potentielle d'interaction

III. Liaison hydrogène

1. Preuves expérimentales
2. Nature de la liaison
3. Influence des liaisons H

IV. Applications en chimie organique (?)

Introduction :

On a pu voir, au cours de leçons précédentes, la formation de liaisons chimiques qui mettent en jeu des forces intramoléculaires. Mais ces différentes molécules interagissent-elles entre elles ? Si on prend deux molécules chargées, on pense tout de suite à une interaction coulombienne ! Interaction très forte mais s'il n'y a que des molécules neutres, comme l'eau, comment expliquer la cohésion de son état liquide ou même solide?

I. Existence de forces intermoléculaires

1. Comprendre la liquéfaction (Stone p.1)

Considérons pour commencer le modèle du gaz parfait. Ce dernier, très utile pour décrire des phases gazeuses possède certaines limites. En particulier, il n'explique pas l'existence de phases condensées et donc par exemple la liquéfaction. En effet, la perte d'énergie cinétique des molécules d'un gaz lors du refroidissement n'explique pas l'apparition brusque, à une certaine température, de l'état condensé liquide, puis celle d'une structure ordonnée. Il doit donc exister un facteur antagoniste de l'effet de la température et de la tendance au désordre. Il s'agit des forces d'attraction qui se manifestent entre les molécules et qui sont responsables de la cohésion des liquides et des solides. (Arnaud p. 169)

Cependant leurs densités finies ainsi que la difficulté de les comprimer tendent à prouver l'existence de forces répulsives.

#T : allure d'une énergie potentielle d'interaction intermoléculaire

Van der Waals est le premier en 1873 à prendre ces idées en compte pour expliquer l'écart à l'idéalité des gaz.

$$P = nRT/(V-b) - a(n/V)^2 \text{ (Atkins p. 34)}$$

Avec a et b les coefficients de Van der Waals qui dépendent du gaz considéré.

On tient compte des interactions de répulsion et supposant que c'est à cause d'elles que les molécules se comportent comme des sphères de petite taille, mais impénétrables. En raison de leur volume non nul, les molécules ne se déplacent pas dans un volume V mais leur déplacement est limité à un volume plus réduit V-b, b = volume occupé par les molécules elles-mêmes.

La pression dépend à la fois de la fréquence des chocs sur les parois et de la force de chacune. La fréquence des chocs ainsi que leur force sont réduites par les forces d'attraction qui agissent avec une intensité proportionnelle à la concentration molaire n/V des molécules de l'échantillon. La fréquence et la force des chocs étant toutes les deux réduites par les forces d'attraction, la pression est diminuée proportionnellement au carré de cette concentration.

a et b sont des paramètres empiriques.

Ainsi cette équation permet d'expliquer la liquéfaction des gaz...

Quand la densité augmente, forces répulsives dominent et déterminent la structure de la matière. S'il n'y avait que forces répulsives et agitation thermique, on n'aurait que solide. Mais grâce à l'existence de forces attractives, l'état fluide dense, liquide, est possible ! Elles permettent de rassembler les molécules dans un petit volume ; dans ce volume, la structure du liquide est déterminée par les forces répulsives de très courtes portées et très fortes. Cette différence de portée et de forces permet de découpler forces répulsives et attractives. (Cabane p. 23 ;25)

On va essayer de comprendre les forces qui donnent lieu à ce diagramme d'énergie potentielle pour avoir une allure plus précise.

Transition : *tout d'abord les forces répulsives.*

2. Forces répulsives (Gerschel p. 6)

Même origine que les interactions covalentes mais un signe opposé. Elles résultent du recouvrement des orbitales électroniques lorsque les molécules se rapprochent à très courtes distances. Selon le principe d'exclusion de Pauli, les électrons ne peuvent pas occuper toute la région de recouvrement, la densité électronique y devient alors plus faible et les noyaux chargés positivement étant moins écrantés se repoussent mutuellement. Ces forces répulsives ont une très courte portée et une croissance extrêmement rapide lorsque les molécules se rapprochent. On représente souvent l'énergie de répulsion par une fonction de forme exponentielle ou une loi de puissance, essentiellement pour des raisons de convenance de calcul :

$$U_{\text{rep}} = Ae^{-r/\kappa} \text{ ou } U_{\text{rep}} = (\sigma/r)^n$$

A et κ sont des paramètres ajustable, $\kappa = 0,02$ à $0,03$ nm.

$n = 9$ à 16 quand on veut rendre compte de la compressibilité des atomes, sinon on prend $n = \infty$ dans l'approximation dite de sphères dures.

Transition : *Voyons voir les forces attractives...*

II. Interactions de Van der Waals

1. Effet d'orientation

* Définition

Il existe entre deux molécules polaires des forces d'attraction électrostatique, les dipôles ayant tendance à s'aligner dans la direction d'attraction maximale. Le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif de l'autre. Les interactions de ce type, entre deux dipôles permanents, sont appelées forces de Keesom (Arnaud p. 169)

S'ils sont libres de tourner, ce qui est le cas lorsque leur interaction est faible par rapport à l'agitation thermique, $E = -2/3 * 1/(4\pi\epsilon_0)^2 * \mu_1^2 \mu_2^2 / kT^2 \epsilon^2 d^6$ (Chottard p. 184)

* Applications

Acétone (2,3 D) et butane : même masse molaire, T_b et T_f différentes (Arnaud p. 169)

HCl (1,03 D, $W = -3,30$ kJ/mol) et $T_b = -83,7^\circ\text{C}$; Ar (0 D, $W = 0$) et $T_b = -185,7^\circ\text{C}$ (masse molaire comparable) (Arnaud p. 171). Comparer aux liaisons covalentes

Solubilité : eau solvate bien composé polaire (acétone) mais pas apolaire (I2)

* Cas de dipôles fixes

Si les dipôles sont fixes dans la direction d'attraction maximale, ce qui est le cas des protéines globulaires, l'énergie d'attraction est $E = -2/(4\pi\epsilon_0) * \mu_1 \mu_2 / \epsilon d^3$

Exemples : dans une partie hydrophobe d'une protéine, l'énergie de l'attraction dipôle-dipôle entre un groupe amino (1,2 D) et un groupe amide (3,7 D), distants de 0,3 nm peut être évaluée à environ -10 kJ/mol. (Chottard p. 184). Plus grande, la fixation rapproche les molécules.

Transition : *évolution de HI, HBr, HCl. Moment dipolaire diminue mais température d'ébullition augmente ! Pourquoi ? Autre interaction ? (Arnaud p. 171)*

On a vu acétone butane et si on met les deux ensembles, quelle interaction ?

2. Effet d'induction

* Définition

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique et si une molécule non polaire vient dans son voisinage, elle subit l'influence du champ : il s'y crée une polarisation induite qui disparaît quand elle s'éloigne. $\mu_{\text{ind}} = \alpha E$. La constante de proportionnalité est la polarisabilité de la molécule, c'est-à-dire l'aptitude de son nuage électronique à se déformer sous l'influence du champ électrique d'une charge ou d'un dipôle permanent. Les interactions de ce type, entre un dipôle permanent et un dipôle induit sont appelés forces de Debye (PN 1936). (Arnaud et Chottard p. 170)

Le dipôle induit est créé dans la direction du champ inducteur. Si le dipôle est libre de tourner, l'énergie de l'attraction est : $E = -1/(4\pi\epsilon_0)^2 * \mu_1^2 \alpha_2 / \epsilon^2 d^6$ (Chottard p. 186)

* Application

Entre une molécule de chloroforme ($\mu = 1\text{D}$) et une molécule de benzène ($\alpha = 10^{-23} \text{ cm}^3$) séparées de 0,5 nm, dans un milieu de constante diélectrique égale à 2, $W = -0,02 \text{ kJ/mol}$. [A comparer aux liaisons covalentes](#)

On connaît l'existence d'hydrates de gaz rares, comme (Ar, nH₂O), dont la formation s'explique par une association entre les molécules polaires d'eau et un atome de gaz rare polarisé par influence. [Arnaud p. 170](#)

* Cas des dipôles fixes

Max : $E = -2/(4\pi\epsilon_0)^2 * \mu_1^2 \alpha_2 / \epsilon^2 d^6$

En milieu biologique, ces interactions très faibles ne jouent un rôle que par leur très grand nombre, dans les parties hydrophobes des macromolécules, pour des groupements qu'une association très étroite maintient pratiquement en contact. Dans une partie hydrophobe d'une protéine, l'attraction dipôle-dipôle induit entre un groupe amino (1,2 D) et le noyau phényle d'une phénylalanine ($\alpha = 10^{-23} \text{ cm}^3$) distants de 0,3 nm est de l'ordre de -0,6 kJ/mol. (Chottard p. 170)

Transition : *évolution de HI, HBr, HCl. Debye évolue dans le même sens que Keesom ! Toujours pas d'explication... Autre interaction ? On a vu chloroforme/benzène. Et benzène tout seul, qu'est-ce qu'il y a comme interaction ?*

3. Energie de dispersion

Dans l'interaction entre deux molécules neutres non polaires, il existe un autre type d'interaction : l'énergie attractive est entièrement due aux forces de dispersion qui sont des forces d'origine quantique : les électrons sont en mouvement continuel et on peut avoir un dipôle instantané. (Gershel p. 11)

Prenons le cas d'un atome d'hydrogène. Son unique électron et son noyau forment à chaque instant un dipôle mais son orientation et la valeur de son moment varient continuellement. Comme la probabilité de présence de l'électron est la même dans toutes les directions, en moyenne l'atome ne possède pas de moment électrique permanent mais à un instant donné, ce moment est non nul (Arnaud p. 170)

Les interactions de ce type, entre deux dipôles instantanés sont appelées forces de London.

$E = -3/2 * I_1 I_2 / (I_1 + I_2) * \alpha_1 \alpha_2 / d^6$ (I potentiel d'ionisation) (Gershel p. 11)

* Application

Exemples comparant les diverses interactions possibles. Des fois London prépondérant, des fois non. (Chottard p. 191)

Solubilité : I₂ pas soluble dans l'eau mais dans solvant organique ! pentane, benzènes, toluènes, dichlo (très polarisable et polaire), sont miscibles et solvantent bien composés organiques généralement bien polarisables

* Evolution avec la structure

Comparaison n-pentane et néopentane. Température d'ébullition plus élevée pour le n-pentane. En effet, les liaisons C-H sont pratiquement non polaires donc seule l'interaction de London peut être en cause. L'explication de cette différence réside dans le fait que des molécules linéaires peuvent s'aligner les unes contre les autres et avoir plus de points de contact que des molécules sphériques. (Arnaud p. 172)

* Evolution avec la masse molaire

On explique la série des HI, HCl, HBr : la force de London augmente plus que ne diminue Keesom ou Debye. (Arnaud p. 171, Gershel p. 11). London largement majoritaire !

L'interaction de London est en général la plus importante. Elle est, par nature, indépendante du moment dipolaire, mais on peut voir une relation entre sa valeur et la masse molaire. En fait, elle ne varie qu'indirectement avec la masse molaire ; elle est fonction du voeu (ou du rayon) des atomes, qui augmente en même temps que leur masse dans une même colonne du tableau périodique. Dans un atome de grand rayon, il y a beaucoup d'électrons loin du noyau, faiblement liés, et le nuage électronique est plus facilement déformable, ou polarisable (atomes « mous ») (Arnaud p. 171)

4. Bilan : énergie potentielle d'interaction (Chottard p. 188)

* Courbe de Lennard-Jones

Toutes les interactions vues ci-dessus ont tendance à mettre en contact les entités concernées. Cependant si leur distance devient trop faible, la répulsion entre les électrons l'emportent sur l'attraction. Une bonne approximation de l'énergie de répulsion entre atomes à très faible distance est donnée par un terme en b/d^{12}

Energie potentielle de la forme : $E_p = -a/d^6 + b/d^{12}$

Cas de l'hélium : montrer la courbe et donner les valeurs. L'énergie totale avec une partie répulsive et une partie attractive. Définition du rayon de Van der Waals. Permet de comparer aux longueurs de liaisons covalentes. (Bernard-Bunot)

* Bilan

Tableau : Gershel p. 11 : London prépondérant puis le reste... (cas particulier de l'eau...)

Liaisons faibles, de l'ordre de 1 kJ/mol

Non spécifiques

A relativement longue portée : liaisons covalentes/rayon de Van der Waals

Transition : *On explique beaucoup de choses, mais pas tout, d'autres anomalies expérimentales à expliquer...Reprenons évolutions des hydracides : HF : 19°C !!! (arnaud p. 172) Autre interaction !*

III. La liaison hydrogène

1. Preuves expérimentales (Cabane p. 57)

* Dans les gaz

On trouve dans certaines gaz des molécules qui restent associées malgré l'agitation thermique. On peut citer les oligomères de l'acide fluorhydrique, $(HF)_n$ et en particulier $(HF)_6$ dont l'énergie de formation par mole de HF est 28 kJ/mol soit 11,8 kT/molécule. Par spectroscopie, on peut mesurer les distances entre atomes dans ces oligomères. On constate que la liaison intramoléculaire H-F est plus longue que dans la molécule isolée. La liaison H—F intermoléculaire a une longueur plus courte qu'elle ne devrait d'après les rayons de Van der Waals. Il y a donc une force attractive qui s'oppose aux répulsions entre atomes.

Les alcools forment des dimères ou tétramères. Dans ces polymères, O-H est plus longue et O--H plus courte.

* En solution

Les molécules qui forment des oligomères en phase vapeur peuvent aussi s'associer en solution. Par exemple, les alcools dissous dans CCl_4 forment des dimères, trimères et tétramères. Une autre preuve est fournie par la dissociation des hydroxyles de différentes bases. On constate, par exemple, que $N(CH_3)_3H^+ OH^-$ est une base plus faible que $N(CH_3)_4^+ HO^-$. Cela reflète, dans le premier cas, une liaison de l'hydroxyle avec le proton de l'ammonium, alors que dans le second cas les méthyles sont incapables de faire cette liaison.

* Dans les cristaux

Par diffraction des rayons X, on constate que dans les chaînes X-H --Y, la distance X-H est trop longue

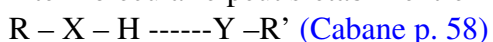
et H--Y trop courte.

* Bilan

De telles liaisons peuvent exister chaque fois qu'un atome H, lié à un atome électronégatif (O, N ou F) se trouve proche d'un autre atome O, N ou F appartenant à une autre molécule. Comme les liaisons covalentes, ces liaisons sont stœchiométriques (on ne lie qu'un seul atome, O, N ou F à un proton) et directionnelles (les oligomères ont une géométrie précise), mais elles sont d'énergie plus faible.

2. Nature de la liaison

Ces liaisons s'établissent entre molécule qui agit comme un donneur d'hydrogène et une molécule qui agit comme un accepteur d'hydrogène. La molécule donneuse contient un atome forment électronégatif, par exemple O ou F, que nous noterons X, et un proton lié par une liaison covalente à X. La molécule accepteuse contient un autre atome électronégatif, noté Y. Dans ces conditions, une liaison intermoléculaire peut s'établir entre l'atome d'hydrogène H et l'atome accepteur Y :



Ces liaisons sont de nature très particulière car elles impliquent spécifiquement et uniquement des atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, créant une liaison efficace entre ces atomes.

A l'origine on attribuait une nature quasi covalente à la liaison hydrogène, pensant qu'elle impliquait le partage d'un proton entre deux atomes électronégatifs. On reconnaît actuellement que la nature de la liaison est essentiellement de type électrostatique, pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison. L'atome d'hydrogène n'est pas partagé mais reste lié par covalence à l'atome électronégatif d'origine, sa distance à l'autre atome étant nettement supérieure et l'angle de liaison étant généralement proche de 180°. L'énergie des liaisons hydrogène s'établit généralement entre 10 et 40 kJ/mol, ce qui les rend plus fortes que les liaisons de Van der Waals habituelles (1 à 4) mais encore nettement plus faible que les liaisons covalentes (200 à 800). (Gershel p. 12)

3. Influence des liaisons H

a. Exemple de l'eau

Prenons l'exemple de l'eau (Cabane p. 62)

On regarde l'importance du caractère directionnel de la liaison, qui a des conséquences très importantes sur la structure des assemblages de molécules qu'elles soient à l'état gazeux, liquide ou solide.

* **Température d'ébullition** (Arnaud p. 172, Gershel)

Avec les interactions de Van der Waals, on aboutit à la conclusion que les températures de fusion et de vaporisation augmentent avec la masse molaire. Tableau pour la colonne de O

En effet pour passer de la phase liquide à la phase vapeur, une molécule doit avoir une énergie cinétique suffisante pour échapper aux attractions intermoléculaires qui déterminent la cohésion du liquide. Plus ces attractions sont fortes, plus la température d'ébullition du liquide est élevée. On voit donc apparaître l'influence des liaisons H

Remarque : on la même tendance pour N et F (Tableau, Arnaud)

* **Dimère de la molécule d'eau** (Cabane p. 47-48)

D'un point de vue électrostatique, plusieurs possibilités existent pour assembler deux molécules d'eau par liaison hydrogène. En effet, chaque oxygène est porteur de deux doublets non appariés. Cependant, le calcul des énergies de liaison indique que la structure à une seule liaison est beaucoup plus stable que les deux autres : 20 contre 10 kJ/mol. Cela confirme le caractère unidirectionnel de la liaison H.

Densités de charge des molécules sont déformées. De ce fait, le dipôle électrique total porté par une molécule d'eau engagée dans des liaisons hydrogènes est plus fort que celui porté par une molécule d'eau isolée : nous verrons que dans l'eau liquide, le dipôle par molécule est de l'ordre de 3D, alors qu'il ne vaut que 1,85 D pour une molécule isolée.

* **Structure de la glace** (Chottard p. 195, Gerschel)

Les liaisons hydrogène qui associent les molécules d'eau ont une orientation déterminée autour des liaisons H. Il en résulte pour la glace une structure strictement ordonnée et l'existence de cavité qui est en partie responsable de l'augmentation de volume qui accompagne la formation de glace.

* **Mécanisme de Grothus** (Chottard p. 197)

Le transfert de proton entre molécules voisines a lieu quand une molécule se place par rotation dans une position telle qu'une liaison H puisse basculer. D'où la grande conductivité de H₃O⁺. Vitesse limitée par la vitesse à laquelle les molécules d'eau peuvent s'orienter pour permettre le transfert de protons.

* **Solvant**

Solubilise d'autant mieux les composés qu'ils présentent des liaisons H : alcools, acides,...

D'autres influences sur les petites molécules :

- viscosité de certains fluides : glycerol possède 3 OH
- dureté de certains solides : sucre (Glucose a 8 OH)

b. Macromolécules

* **Protéines** (Atkins p. 700)

L'origine des structures secondaires des protéines est expliquée par les règles formulées par Linus Pauling et Robert Corey en 1951. Elles s'appuient essentiellement sur la stabilisation des structures par des liaisons hydrogène impliquant les liaisons peptidiques. La liaison peptidique peut agir à la fois comme donneur (par le groupe NH) et comme accpeteur par le groupe CO d'atome H. Les règles de Corey-Pauling. Expliquent les hélices et les feuilletts.

* **Acide désoxyribonucléiques** (Chottard)

Complémentarité des bases dépend de leur encombrement et de leur capacité à s'associer par des liaison H. Pratique, suffisamment forte pour garder l'intégrité de l'ADN mais pas trop pour être couper, permettant la réplication et la traduction des brins d'ADN

IV. Applications en chimie organique (Si le temps)

Extraction/chromatographie de partage.(Skoog, Epinards)

Conclusion :

Tableau récapitulatif du [Gershel p. 14](#)

Utilité en médecine

Reconnaissance moléculaire et conception de nouveaux médicaments.

Un médicament est une petite molécule ou protéine qui se fixe sur un site récepteur spécifique d'une molécule cible, par exemple une protéine plus grande ou un acide nucléique et qui empêche la progression de la maladie.

Pour mettre au point des thérapies efficaces, il faut savoir comment caractériser et optimiser les interactions moléculaires entre le médicament et la cible.

LG 06

Les oxydes métalliques : propriétés physiques et chimiques (L)

Niveau : L3

Prérequis :

- Diagramme d'Ellingham
- Cristallographie
- Théorie des bandes
- OM
- Théorie du champ cristallin

Biblio : BUP 861, 623, Smart, Shriver, Heslop, HP matériaux inorganiques, Bernard, Angenault, Marucco

Plan :

I. Les oxydes métalliques

1. Présentation
2. Structure

II. Propriétés physiques

1. Propriétés de conduction
2. Propriétés magnétiques

III. Propriétés chimiques

1. Propriétés acido-basiques
2. Propriétés oxydoréductrices

Introduction : (BUP 861)

Les oxydes métalliques constituent une famille chimique de première importance tant par la quantité de composés qu'elle contient que par l'abondance de ces composés dans la nature. L'oxygène et les métaux, réunis, constituent près de 75 % de la masse de la croûte terrestre. Et même dans le cas où le minerai n'est pas un oxyde on passe toujours par celui-ci pour le réduire en métal. Mais les oxydes ne sont pas seulement des intermédiaires dans l'obtention des métaux : leurs propriétés conductrices, magnétiques, optiques en font de matériaux de choix pour l'industrie (pistes magnétiques des billets de métro ou cartes de crédit, électronique, briquets piézoélectriques, catalyse, propriétés mécaniques intéressantes de l'alumine...). On essaiera au cours de cette leçon d'expliquer et d'illustrer les propriétés de base de ces oxydes en étudiant leur structure et en déduisant leurs propriétés.

I. Les oxydes métalliques

1. Présentation (Heslop, p. 523)

* Définitions : (BUP 623)

Définition métal : à température ambiante, solide brillant, malléable, ductile, conducteur de l'électricité (Shriver) + montrer le tableau périodique.

Définition oxyde métallique : M_xO_y , combinaison de l'oxygène avec un autre élément ;

* Différents types :

Oxydes normaux : $n(O)=+II$. chacun des atomes ou ions oxygène est lié directement et exclusivement à un atome ou un ion d'un autre élément. Ex : MgO, PbO, Ti_2O

Parmi ceux-ci, les oxydes mixtes, $A_zM_xO_y$. Ex : $CaTiO_3$

On se limitera aux oxydes normaux dans la leçon mais il y en a d'autres :

Peroxydes (Na_2O_2 , O_2^{2-}) et **superoxydes** (KO_2 , O_2^-) : $n(O)=-II$ ou $-I$. Les atomes d'oxygène sont liés par paires.

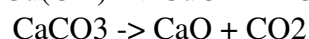
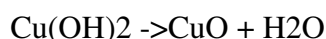
* Obtention :

On les trouve comme dit en introduction, dans la nature. Croûte terrestre un des rares endroits oxydants de l'univers !!

Sinon, on chauffe ! De différentes manières, dans différentes conditions mais toujours voie thermique.

A partir des corps simples : Le plus souvent on brûle les corps simples dans l'air ou l'oxygène (Zn, Cd, In, Tl, Co, Fe, Os, Ru, Rh).

A partir des hydroxydes, des carbonates ou des nitrates : Les oxydes métalliques sont fréquemment préparés, souvent industriellement, par décomposition thermique des hydroxydes, des carbonates ou des nitrates :



Les oxydes de degré inférieur peuvent être obtenus en réduisant un oxyde de degré supérieur par le carbone ou l'hydrogène (MnO_2 est réduit en MnO ; V_2O_5 en V_2O_3 par l'hydrogène)

A partir d'autres oxydes : Synthèse d'oxydes mixtes : méthode céramique ; On chauffe deux solides ensemble ($SrO + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3$) (OCP, p. 26)

Transition : La préparation des oxydes purs, en phase unique, réellement stœchiométriques, est

souvent difficile, parfois impossible. C'est le cas par exemple de FeO et MnO₂ ; le premier est toujours déficient en métal et le second est toujours déficient en oxygène. Et ceci est important car alors on a une structure différent et donc des propriétés différents. Allons voir tout de suite les différentes structures pour comprendre les propriétés.

2. **Structure** (Heslop et Angenault)

* **Description de la liaison chimique dans l'oxyde**

Il y a deux cas extrêmes : **liaisons ionique et covalente**

Liaison ionique : provient d'interactions électrostatiques entre ions assimilés à des sphères de charges opposées. Elle repose donc sur un critère énergétique avec une interaction isotrope entre des charges réelles réparties à la périphérie d'une sphère qui introduit par son rayon le critère stérique. **Elle est non dirigée** (isotrope). La non-directionnalité des interactions entraîne une tendance des sphères cationiques et anioniques à s'entourer du maximum d'ions de signe opposé. Donc **coordinnence élevée**. Ces sphères tendent à se toucher en adoptant la disposition assurant la compacité maximale. **Les solides ioniques sont des solides compacts**. Expérimentalement, on observe trois polyèdres cationiques : octaèdre, tétraèdre et cube. Le tétraèdre est bizarre car il impose une directionnalité (Td = modèle de la liaison dirigée : sp³ comme CH₄) ! mais vient du fait que pour assurer l'électroneutralité, l'un des ions n'a pas le choix ! mais compensé par une coordinnence plus élevée. De manière générale, l'anion oxygène est le plus gros. Donc les cations vont se nicher des les cavités du réseau formé par les oxygènes. Se retrouve pour **$\Delta\chi$ grand et \tilde{n} grand** (orbitales diffuses, directionnalité diminue)

Liaison covalente : **dirigée** (anisotrope). D'où **coordinnence basse, compacité basse**, structure ouverte (3D, 2D, et plus basse). Se retrouve pour **$\Delta\chi$ petit et \tilde{n} petit** (orbitales contractées, directionnalité). Déplacement dans le tableau périodique

Tableau récapitulatif :

	Liaison ionique	Liaison covalente
Directionnalité	Non dirigée	dirigée
Isotropie	isotrope	anisotrope
	Solide ionique	Solide covalent
Coordinnence	élevée	faible
Compacité	élevée	faible
$\Delta\chi$	élevée	faible
\tilde{n}	élevé	faible

Attention, dépendance aussi du nombre d'oxydation. Ainsi différence de structure entre TiO et TiO₂

Diagramme de Mooser-Pearson qui firent pour chaque M_aX_b un diagramme cristalochimique : $\tilde{n}=f(\Delta\chi)$. Diagramme permet de déterminer le caractère ionocovalent ou ionométallique d'une liaison et de le corrélér à un type structurale.

* **Principales structures**

Composé MO : diagramme

Alcalino-terreux : Structure NaCl. En effet, tout pour être ionique, donc interaction électrostatique, qui amène à un nombre maximal de premiers voisins de charge opposée. Compacité maximum

Bloc d : pas grande différence d'électronégativité par rapport à colonne II mais orbitales plus diffuses!

structure NaCl. TiO, FeO, CoO, NiO, CdO

Structure ZnS. ZnO (Zn OA contractées), BeO (électronégativité trop grande)

NaCl : 6-6 ; ZnS : 4-4 . Pour les deux compacités maximales.

Composé MO₂ : diagramme

bloc p

Grandes électronégativités : covalent et coordinence de O décroît par rapport à NaCl.

Fluorine: PbO₂, SnO₂

Rutile: GeO₂

bloc d et f (NO=+IV, +VI,...)

Grandes variations du nombre de NO du fait du grand nombre d'électrons de valence. Donc structure plus covalente pour les NO élevés. Coordinence de O décroît par rapport à NaCl

Fluorine: CeO₂, PrO₂, ThO₂, UO₂, NpO₂, PuO₂, AmO₂, CmO₂

Rutile: TiO₂, CrO₂, IrO₂, MnO₂, MoO₂, OsO₂, NbO₂, RuO₂, TaO₂, WO₂

Rutile : 6-3 (compacité plus faible ?) ; Fluorine 8-4

Composé MO₃

Bloc d; NO=+VI rhénite ReO₃ (cation petit) (MO₃)

Composé M₂O₃

Du bloc p (NO=+III,...)

Plus covalent, donc avec une coordinence des anions qui décroît par rapport à NaCl

Ex : corindon, alpha-Al₂O₃ ;

Al₂O₃ : 6-2

Des composés ternaires (oxydes mixtes)

Perovskites (AMO₃)

Spinelles (AM₂O₄)

Défauts: juste les mentionner ?

Schottky, Frenkel, non-stoechiométrie, surface, impuretés

Transition : *Les défauts sont à l'origine de propriétés importantes !!*

II. Propriétés physiques

1. Propriétés de conduction (BUP p. 186+Shriver p.626)

* **Isolant** : MgO, WO₃ (d⁰), (NiO)

* **Conducteurs** : TiO et VO, ReO₃

Conductivité diminue quand température augmente

Une approche quantique, au moyen de la théorie des bandes, permet de comprendre pourquoi les oxydes TiO et VO sont conducteurs alors que NiO est un isolant bien que leur structure cristallographique est identique. Ces cations ont un environnement octaédrique. Il s'agit donc de comparer le recouvrement entre leurs orbitales 3d et les orbitales des ligands oxyde.

Pour Ni²⁺, on peut l'étudier dans la théorie du champ des ligands. En gardant à l'esprit que les ligands O²⁻ sont coordonnés à deux Ni ! On voit que t_{2g} complet et e_g deux électrons. D'où isolant. Orbitales d des monoxydes de la deuxième moitié des métaux 3d sont moins diffuses et trop compactes pour former les larges bandes nécessaires à la conduction métallique.

Pour Ti²⁺, plus de champ des ligands car orbitales trop diffuses, recouvrement entre les Ti, et

donc théorie des bandes. Bande comporte deux électrons par ion titane. D'où conducteur. De plus, cette délocalisation électronique explique la grande variété de composition de ces monoxydes : la bande de conduction sert de source rapidement accessible et de réservoir d'électrons qui peuvent facilement compenser la formation des vides. Remarque : TiO_2 n'a pas d'électrons 3d et il est isolant !!

Distorsion des structures peuvent jouer aussi : [perovskite Marucco p. 457](#) ;

Si l'angle Ti-O-Ti (180°C) diminue par réduction du rayon ionique du lanthanide et recouvrement des orbitales plus assurés : le système devient isolant. Voir graphe caractère conducteur en fonction du lanthane.

Certaines pérovskites isolantes comme LaCrO_3 peuvent devenir conductrice pas ajout de défauts ! ([Marucco p. 351](#))

* **Semi-conducteurs** : MnO, FeO, CoO, NiO,

Conductivité augmente quand température augmente

Mécanisme pas saut : Les solides ioniques conduisent généralement peu le courant électrique puisque les charges qui les composent sont immobiles dans le réseau cristallin (parfait). Alors comment expliquer que la conductivité des oxydes comme MnO, FeO, CoO et NiO augmente avec la température ? Ces propriétés de semi-conducteur s'interprètent par la présence de défauts dans le cristal. Si certains sites cristallographiques sont vacants, on peut envisager une conduction électrique par saut. L'électron ou le trou saute d'un site localisé du métal à un autre. Lorsqu'il arrive sur un nouveau site, il provoque un ajustement spatial des ions environnants et il est piégé temporairement dans le puits de potentiel créé par cette polarisation atomique. L'électron reste sur son nouveau site jusqu'à ce qu'il soit thermiquement activé pour migrer sur un site voisin. Un cation passant d'un site occupé à un site vacant produit le déplacement du site vacant. Un tel déplacement de charges est plus efficace à température élevée.

Ex de conduction par électron : Ainsi, dans le cas de la non-stoechiométrie de FeO que certains défauts de cations Fe^{2+} s'accompagnent de la présence d'une petite proportion d'ions Fe^{3+} dans la structure. Un transfert d'électron entre un ion Fe^{2+} et un ion Fe^{3+} , aussi envisageable, interprète également la conductivité de l'oxyde.

Ex de conduction par trou : [pérovskite Marucco p. 352](#)

Ex de conductivité ionique : ([Smart](#)) on a conduction par mécanisme par saut, saut d'un ion dans un site équivalent inoccupé.

Transition : *Les électrons se baladent et conduisent le courant. Ils peuvent également être à l'origine de propriétés magnétiques*

2. Propriétés magnétiques ([Smart](#))

Rappel :

L'une des conséquences de la proximité des atomes dans un solide est que leur interaction peut être coopérative et produire des effets qui ne sont pas observés dans les liquides : ferro !

Les propriétés **diamagnétiques et paramagnétiques** des composés sont caractéristiques des atomes ou des complexes isolés. Dia tout le temps, partout mais parfois masqué. En revanche, des propriétés comme le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme sont dues aux interactions entre les spins électroniques de nombreux atomes et proviennent d'un comportement coopératif de nombreuses mailles élémentaires du cristal.

Ferro :

Description : les spins de différents centres métalliques sont couplés selon un alignement parallèle qui se poursuit sur les milliers d'atomes d'un domaine magnétique. Le moment magnétique global peut être très grand parce que les moments magnétiques des spins individuels s'additionnent. En outre, une fois qu'elle est établie et si on maintient la température au-dessous du point de Curie, la magnétisation persiste parce que les spins se bloquent mutuellement. On observe le ferromagnétisme dans les matériaux qui contiennent, dans des orbitales d ou f, des électrons célibataires qui se couplent avec les électrons célibataires d'orbitales similaires des atomes environnants. La caractéristique essentielle est que l'interaction est assez forte pour aligner les spins, mais pas assez forte pour former des liaisons covalentes où les électrons seraient appariés. La magnétisation M d'un ferro-aimant n'est pas proportionnelle à l'intensité H du champ appliqué. On observe en fait une boucle d'hystérésis. Pour les ferro-aimants durs, la boucle est large et M est grand lorsqu'on a ramené à zéro le champ appliqué. On utilise les ferro-aimants durs comme aimants permanents. Pour les ferro-aimants doux, la boucle d'hystérésis est étroite et par conséquent beaucoup plus sensible au champ appliqué. Utilisés dans les transformateurs où ils doivent réagir à un champ qui oscille rapidement.

Origine : si états dégénérés ou presque, mieux d'avoir électrons parallèles que appariés mais faut quand même apporter de l'énergie pour voir le magnétisme -> paramagnétisme de Pauli, pas grand, comme dia. Cependant, électrons non appariés dans la bande de conduction entraînent le ferro. Fe, Co, Ni ont bande 3d étroite et presque pleine. En effet, 3d moins diffuse que 4s/4p, donc étroite. De plus 5 OA d, donc si N atomes, $5N$ OA ! Donc densité élevée au voisinage du niveau de Fermi. Donc peuvent avoir grand nombre d'électrons non appariés, même en l'absence de champ (d'apport d'énergie). Le ferro provient de l'alignement des spins des électrons à travers le solide et il se manifeste lorsque des bandes partiellement remplies possèdent une forte densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. Les orbitales 4d et 5d diffuses, donc bandes larges, donc pas de ferro pour les éléments de la seconde et la troisième série des éléments de transition. Progression de la 3d dans une ligne : Ti, 3d vide, Cu, 3d dans la 4s/4p complètement rempli et Ni 3d partiellement rempli. Donc juste au milieu du tableau que ferro.

Domaines : dans un domaine, spins alignés (interactions d'échange à courte distance). Mais tous les domaines sont désorientés entre eux (interactions dipolaires magnétiques qui ont tendance à mettre spins antiparallèles). Donc entre domaines, paroi où progressivement changement d'alignement. Quand il y a un champ, deux mécanismes : un domaine grossit au dépens des autres. Il y a alignement progressif des spins et recul des parois. Processus réversible à l'élimination du champ (sauf si impuretés car il faut apport d'énergie pour repasser l'impureté sans champ !, c'est pourquoi acier garde son aimantation (fer dur) mais le fer doux (pur) a plus de mal) OU champ tellement intense que spins s'alignement simultanément.

Exemple : CrO₂, rutile, $T=392$ K, bande très étroite. Rq, comme dans oxyde, métaux plus éloignés, les bandes étroites qui donnent lieu au ferro apparaissent plus tôt que dans métaux purs. Utilisation en bande audio. Les bandes pour l'enregistrement consistent en une bande de polyester imprégnée de cristaux en forme d'aiguille d'un matériau magnétique (CrO₂, gamma-Fe₂O₃). La tête d'enregistrement est formée d'un barreau de fer autour duquel est enroulée une bobine et une ouverture à travers laquelle la bande peut défiler. Les ondes sonores d'une voix ou d'une musique à enregistrer frappent la membrane d'un microphone. Les vibrations de la membrane provoquent le mouvement de va-et-vient d'une bobine fixée dans un champ magnétique, ce qui crée un courant électrique fluctuant dans la bobine ; le courant dépend de la fréquence du mouvement de la bobine et, par conséquent, de celle de l'onde sonore. Le courant fluctuant passe dans la bobine de la tête de lecture et produit un champ magnétique variable dans le barreau de fer (doux) qui à son tour, aimante les particules sur la bande. L'intensité et le sens de cette aimantation forment l'enregistrement du son original. Il faut donc force coercitive élevée et grande aimantation mais CrO₂ T_C faible (effacé à la chaleur !) et toxique.

[Marucco p. 461 : Perovskite](#), suivant la taille du lanthanide ferro/antiferro

Antiferro :

Description : Spins voisins bloqués selon un alignement antiparallèle et le moment magnétique de l'échantillon est faible. Température de Néel.

Origine : Le couplage de spin responsable de l'antiferromagnétisme se produit en général par l'intervention des ligands selon un mécanisme appelé super-échange. Le spin d'un atome métallique induit une petite polarisation du spin d'une orbitale occupée d'un ligand. Cette polarisation provoque un alignement antiparallèle du spin de l'atome métallique voisin. On observe couramment ce couplage par intervention des ligands dans les complexes moléculaires contenant deux ions métalliques pontés par des ligands. Dans Ni-O-Ni, la d_{z^2} se recouvre avec la p_z de O, ce qui conduit à une covalence partielle. Un électron de la d_{z^2} s'apparie avec un électron de la p_z de O. L'ion oxyde ayant une couche fermée, l'autre électron p_z doit avoir un spin opposé. Cet électron forme une liaison partielle avec le Ni voisin et ainsi, les électrons d_{z^2} sur cette paire d'ions Ni sont couplés à des électrons p_z de spins opposés. Le résultat net est que les ions Ni adjacents ont des spins opposés. Pour ça, il faut 3d diffuses et bandes délocalisées !

Exemple : MnO (-151°C), Cr₂O₃ (37°C), FeO, CoO, NiO meme structure que TiO mais TiO orbitales plus diffuses...

Ferri :

Description : Mise en ordre magnétique globale au-dessous du point de Curie. Toutefois, les ferri-aimants diffèrent des ferro-aimants parce qu'ils contiennent des ions ayant des moments locaux différents. Ces ions s'ordonnent avec des spins opposés comme dans l'antiferro, mais parce que les moments de spins individuels ont des valeurs différentes, ils ne se compensent pas complètement et l'échantillon possède un moment global non nul. Comme dans le cas de l'antiferro, ces interactions sont en général transmises par les ligands.

Origine : exemple des spinelles MgAl₂O₄. Al dans Oh et Mg dans Td. Al interaction entre eux et spins alignés. Interaction avec Mg mais par l'intermédiaire de O, donc super-échange, donc spins antiparallèles. Magnétite Fe₃O₄. Fortes interactions entre divalent et trivalent, donc électrons des divalents délocalisés sur les sites octaédriques. Donc tous les Fe trivalent spins alignés, électrons des divalents délocalisés, spins antiparallèles.

Exemples : Magnétite utilisée dans mémoires d'ordinateur, premières boussoles, bandes d'enregistrement et noyaux de transformateurs, car faible conductivité (limite perte par courant tournant), faible force coercitive (bonne liaison entre les circuits) et grande aimantation (pas de saturation). Les ferrites, spinelles de formule MFe₂O₄, possèdent des propriétés magnétiques intéressantes ; grâce au fait qu'ils sont non conducteurs, leur usage dans les systèmes hautes fréquences est courant. On dépose du ferrite de fer (Fe₃O₄) en poudre fine (0,3 microm) avec un liant pour faire des pistes magnétiques de cartes bancaires, des pistes de tickets, des bandes d'enregistrement, etc. L'oxyde mixte BaFe₁₂O₁₉ qui peut être pensé comme BaFe₂O₄, 5Fe₂O₃, appelé ferrite de baryum est utilisé également dans ce type d'applications. Le spin $S=5/2$ des cations Fe³⁺ est à l'origine de ces propriétés.

Transition : Les électrons sont à l'origine de propriétés conductrices et magnétiques mais aussi en intervenant dans les liaisons ils assurent la cohésion du cristal et également confèrent des propriétés chimiques.

III. Propriétés chimiques

1. **Propriétés acido-basiques** (Angenault+BUP + bernard pr tableau)

Rappel : définition acide/base de Brönstedt

Tableau périodique : gauche basique (Na₂O, CaO), droite acide (CO₂, PbO₂), milieu amphotère (Al₂O₃, ZnO)

Pourquoi ? Interprétation avec la liaison. Gauche, liaison ionique, on a caractère O²⁻ qui est une base forte, capte H⁺. Droite, liaison covalente, élément polarisant qui polarise l'eau pour qu'elle libère H⁺, l'oxyde dans l'eau fixe HO⁻ et libère H⁺. C'est le métal qui fait jouer son rôle d'acide de Lewis.

Influence du degré d'oxydation : faible degré d'oxydation, FeO, Cr₂O₃, donnent aquacomplexes et fort DO Mn₂O₇, CrO₃ donnent oxoanions et libèrent H⁺. Cations dans l'eau réorientent les molécules d'eau et comme charge très forte forme une double liaison avec un O d'une molécule d'eau, libérant deux H⁺.

Descente dans une colonne : plus on descend, plus l'acidité diminue.

Application : amphotère, alumine pour procédé Bayer (n'a pas changé depuis 100 ans, toujours le procédé le plus utilisé depuis 1880) ; eau de chaux (Ca₂O + H₂O = Ca²⁺ + 2HO⁻)

Transition : *Cette technique n'est pas applicable à la plupart des minerais sous forme d'oxyde, comment fait-on ?*

2.

Propriétés oxydoréductrices (HP)

Comme leur nom l'indique, les oxydes sont des oxydants, dont le réducteur associé est le métal. Donc propriétés oxydoréductrices.

Métallurgie

On cherche à obtenir le métal de l'oxyde en le réduisant par voie chimique, électrochimique ou par transfert à partir d'un autre composé. Pour savoir quel réducteur prendre, on regarde le diagramme d'Ellingham. En général, on utilise C, CO et H₂ pour des raisons économiques, chimiques (séparation facile), cinétiques. Mais pour certains oxydes, il faut aluminium ou alcalino-terreux (qui opèrent à l'état liquide ou gazeux)

Oxydation en chimie organique

Dérivés chromés : Réactif de Sarett, Jones, Collins, PCC, PDC

Oxydation ménagée : MnO₂, OsO₄, SeO₂

Conclusion

Catalyse par les oxydes ([BUP et actualité chimique mai-juin 2002](#)). FeSbO₄ catalyse l'oxydation du propène vs sa combustion.

LG 07

Le silicium ; élaboration, purification, propriétés semi-conductrices

Niveau : L3

Prérequis :

- Diagramme d'Ellingham
- Cristallographie
- Théorie des bandes

Biblio : BUP 744, 683, Bottin-Mallet, Greenwood, Pascal tome VIII, Tec & Doc jaune

Plan :

I. Le silicium

1. Propriétés atomiques
2. Silicium cristallin

II. Elaboration et purification du silicium

1. Silicium chimique
2. Silicium métallurgique
3. Silicium électronique

III. Propriétés semi-conductrices

1. Structure de bandes
2. Le silicium pur
3. Le silicium dopé
4. Jonction P-N

Introduction : (Greenwood p. 380, Pascal p. 271)

Le silicium constitue un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre (27,2 %) après l'oxygène (45,5 %). Toutefois, le silicium ne se trouve pas à l'état natif, mais essentiellement sous forme de silice (SiO) ou de silicates. En raison de la très grande stabilité de la silice et des silicates, l'obtention du silicium est assez difficile. Benzelius ne l'a isolé qu'en 1822 dans un état de pureté permettant son étude. Nous verrons au cours de cette leçon quels procédés de préparation permettent aujourd'hui l'obtention de monocristaux de silice ainsi que les raisons qui ont poussé l'homme à surmonter les difficultés de purification.

I. Le silicium

1. Propriétés atomique

Z=14, dans la colonne du carbone et du germanium

Configuration électronique fondamentale [Ne] 3s² 3p²

On a donc 4 électrons de valence ce qui permet une coordination de 4, comme le carbone, sauf que le silicium pourra faire jouer ses orbitales d.

2. Structure du silicium (Greenwood p. 383, 431, 434, BUP)

Tableau : Carbone ; Silicium ; Germanium

Apparence : diamant; silicium shiny blue-grey metallic lustre; Germanium: grey-white lustrous crystals

Résistance (ohm.cm)

Tf (°C)

Le silicium cristallise dans une structure diamant comme le carbone et le germanium. On voit dans ces propriétés déjà apparaître qu'il est semi-conducteur : aspect métallique gris-bleu brillant avec une conductivité qui augmente avec la température, c'est ce qui en fait tout son intérêt comme nous le verrons plus loin. La température joue également sur son domaine d'utilisation.

L'importance du silicium en électronique est due à une découverte en 1947 dans le New Jersey au laboratoire « Bell Telephone Laboratories » : le premier transistor au germanium. Puis celui-ci a été totalement supplanté par le Si grâce aux travaux de Bardeen sur le développement théorique et pratique qui lui valurent le prix Nobel en 1956.

Transition : *Mais pour utiliser ces propriétés il faut l'obtenir pur, car comme dit en intro, le silicium est présent sous forme de silicates et de silice. Germanium plus facile à purifier (cf Tf,...) et purification du silicium a mis du temps à se développer.*

II. Elaboration et purification du silicium

1. Silicium métallurgique (Bottin-Mallet p. 277, BUP)

Industriellement, l'extraction du silicium est essentiellement réalisée à partir de la silice par réduction. Diagramme d'Ellingham : $\Delta G = -910,9 + 0,182 T$ kJ/mol Conditions thermodynamiques sévères !

* **Procédé :**

La méthode la plus répandue consiste à utiliser le carbone comme agent réducteur. Température élevée, four à arc. En effet, point d'inversion à 1600°C et dans ce domaine le silicium est liquide. Vide dans le four pour éliminer CO. Cependant, formation parasite de carborundum SiC.

Aluminothermie (mais cher et silicium doit être pur)

Remplacer le carbone par CaC_2 (carbure de calcium). Il est liquide, améliore cinétique. Formation parallèle de silicates de calcium (CaSiO_3 ...) qui par élimination de CaO permet de favoriser la récupération du silicium.

* **Mise en œuvre :**

Quartzite, charbon et coke dans four à 1800°C. (Schéma BUP)

* **Conclusion :**

pureté 98 %, silicium de pureté métallurgique (Metallurgique Grade Silicon ou MGSi) 600 000 t par an dans le monde. Suffisant pour alliage métallurgique mais pas pour applications électroniques.

2. Silicium chimique (Bottin-Mallet p. 277, BUP)

Méthode indirecte mise au point par Siemens. Silicium transformé en trichlorosilane plus facile à purifier. Cf schéma BUP.

* **Préparation des chlorures :**

Silicium + Cl_2 (SiCl_4) + HCl (SiHCl_3). 300°C, thermo favorisée, peuvent être accélérées par des catalyseurs convenables (Co, Cu) ou par irradiation ultraviolette.

* **Purification des chlorures :**

Distillation fractionnée car volatil (50-30°C), plus volatil que les sous-produit issus des impuretés comme AlCl_3 et BCl_3 . Colonne de distillation de grandes capacités. Plusieurs distillations nécessaires dans des colonnes de constitution différentes (charges diverses (alumine, charbon actif,...) pour piéger sélectivement les impuretés).

* **Réduction des chlorures :**

Réducteur H_2 , pur et gaz, donc sous-produit HCl facile à éliminer. On opère entre 800°C et 1300°C. C'est l'inverse de la réaction de formation, réduction endothermique favorisée par des températures élevées.

Le réacteur est une cloche en Quartz qui contient une résistance en silicium de pureté électronique chauffé à 300°C (silicium alors suffisamment conducteur, pas assez conducteur à TA). Réaction donc sur cette résistance, dépôt de silicium pur et diamètres augmente jusqu'à 150, 200 mm pour 200 à 300

h. Le réacteur peut mesurer 2 m de haut et contenir 6 résistances.

*** Conclusion :**

Electronic Grade Silicon ou EGSi. Qualité électronique, 10 000 t an dans le monde. Vendu sous forme de cylindre final ou fragment de diverses tailles. Pureté 0,1 % en masse, donc satisfaisant en chimie par exemple mais microstructure pas satisfaisante. Le rondin est un polycristal constitué d'un très grand nombre de cristaux en forme d'aiguilles, dirigés radicalement, qui de plus contiennent une grande densité de dislocation.

3. Silicium chimique (Bottin-Mallet, BUP)

Polycristal ->monocristal.

Germe+silicium liquide. Germe donne orientation cristallographique lors de solidification.

Coefficient de partage $k=C_s/C_l$, C, concentration en impuretés. Tableau BUP.

Deux méthodes : Cz et fusion de zone

*** Méthode Czochralski (Cz)**

Silicium fondue dans un creuset, germe plongé. On diminue température, silicium se solidifie en surface à partir du germe et avec son orientation. Quand la partie solidifiée atteint le diamètre désiré le germe est tiré vers le haut à une vitesse comprise entre 0,4 et 3 mm/min (procédé appelé tirage). De plus, pour une bonne homogénéisation de la température, le creuset et le cristal sont animés de mouvement de rotation continus en sens inverse de l'ordre de qq tours/min Schéma BUP. Monocristaux de 2 m ! Le diamètre ne cesse d'augmenter au fil des années, 30 cm ! Mais impuretés apportées par le creuset (oxygène de la silice et autres métaux, mais k étant tellement faible pour eux qu'ils se retrouvent à la fin du barreau...)

*** Méthode de zone flottante (Fz)**

But : éviter la contamination par le creuset !

Mise au point par Pfann en 1952, d'abord pour Ge, ensuite Al, ...Pureté de ppb (partie par billion, 1 éq d'impureté pour 10^9 atomes de silicium)

Matériau polycristallin vertical. En effet, horizontal, nécessite un châssis, apport d'impuretés et effet physique secondaire ! Une des extrémités est chauffée par induction (spire haute fréquence), la zone fondue est mise en contact avec le germe. On déplace ensuite la zone à une vitesse de l'ordre de mm/min. Compromis entre temps de diffusion des impuretés et durée de traitement trop long. Du fait de la faible conductivité du silicium, la zone est étroite. Celle-ci est maintenue grâce à la tension superficielle importante du liquide et à la faible masse volumique du silicium liquide. A son interface avant, elle fond du silicium polycristallin et derrière elle, elle laisse du monocristal. Une rotation lente atténue les hétérogénéités de chauffage. La croissance se passe sous argon. D=200 mm. Méthode plus délicate à mettre en œuvre que Cz. Plus cher et diamètre moins grand.

*** Conclusion :**

Cz plus grand diamètre, moins cher mais plus d'oxygène et de carbone.

Cz pour circuits intégrés qui ne nécessitent que des très faibles profondeurs (80% production mondiale)

Fz pour composants qui nécessitent une plus grande épaisseur de tranche (20 % production mondiale)

Le développement de ces purifications a permis de mettre en avant le silicium. En effet, avant on utilisait le Germanium car plus facile à purifier, mais propriétés électriques moins bonnes

(Température de jonction à 90 °C, contre 180°C pour le silicium sachant que dans l'électronique on montait à 70°C) En outre, sa tension de jonction est la moitié de celle du silicium, donc plus délicate à régler et plus fragile.

III. Propriétés semi-conductrices

1. Silicium pur : structure de bande (T&D p. 427)

* **Rappel** : théorie des bandes

La combinaison linéaire de n OA donne naissance à n OM délocalisées sur l'ensemble de l'édifice polyatomique

1 mg de Na = $2,6 \cdot 10^{19}$ atomes ! Très grand nombre N d'OA interagissent pour former liantes, antiliantes, non liantes \rightarrow énergie très proches, bandes d'énergie. On a remplacé les OM discrètes des molécules par une bande d'énergie. Pauli s'applique toujours, donc une bande issue de l'interaction de N OA ne peut contenir que $2N$ électrons au maximum.

Largeur dépend de l'intensité de l'interaction : les électrons de valence, les moins liés, interagiront le plus fortement en donnant la plus grande largeur pour les bandes correspondantes (d'ailleurs certaines bandes peuvent se chevaucher). Au contraire les électrons de cœur auront une très faible interaction conduisant à des bandes très étroites.

Bande saturée=complète, participe pas à la conduction électronique. Bande insaturée=incomplète, participe à la conduction électronique.

Bande de conduction=bande partiellement remplie ou vide de plus basse énergie.

Bande de valence=plus haute bande d'énergie saturée

Entre ces bandes, bande interdite

* **Silicium**

Données expérimentales : conductivité augmente avec température, semi-conducteur

Etude : diagramme de bandes comparées avec carbone, gap différent. A haute température, électrons assez d'énergie pour sauter dans la bande d'au-dessus. Conductivité intrinsèque.

Porteurs de charge : électrons de la BC, trous de la BV. Silicium pur $p=n$.

Données : mobilités des trous et électrons, 1 électron pour 10^9 atomes de Si !

Intérêt : semi-conducteur=fiabilité, faible consommation électrique, faible encombrement

2. Silicium dopé

On remplace certains atomes de Si par des atomes de structure électronique voisine. On dit que le silicium est dopé. 1 ppm en général, 1 atome étranger pour 10^6 atomes de silicium.

Type n : P, As,... un électron de plus lié à l'atome étranger. Les calculs montrent que ces électrons excédentaires se trouvent dans la BC, provenant de niveaux donneurs situés dans la bande interdite. En général, le nombre de ces électrons est bien supérieur à ceux issus de la bande de valence (conductivité classique du silicium pur), donc bien supérieur au nombre de trous. D'où le nom de type n. Le dopage est de qq ppm. Donc 1 électron pour 10^6 atomes de Si. On a augmenté la conductivité

Type p : Ga, In,... a une lacune et ne peut pas se lier à un quatrième Si ! Alors il prélève un électron de la BV créant un trou et peut ainsi se lier à un 4^e Si. Le calcul montre que ces trous, niveaux accepteurs d'électrons se situent dans la bande interdite, en bas. Et comme le nombre de trous dus au gallium sont bien supérieur à ceux issus de la conductivité intrinsèque et donc au nombre de porteurs n intrinsèques, on parle de type p.

\rightarrow **Conductivité extrinsèque.**

3.

Jonction P-N (BUP 683 p. 739)

Dans la zone de contact, électrons attirés par P et inversement. Il en résulte une zone de chaque côté de la jonction qui est libre de porteurs (zone de déplétion ou de transition). De chaque côté de cette zone, comme il y a eu disparition d'électrons et de trous qui se sont combinés, il y a apparition d'une charge + dans N et - dans P. D'où un champ électrique de N vers P qui bloque la diffusion des trous vers N et des électrons vers P ($F=qE$). Ainsi les forces s'équilibrent et on arrive à un équilibre.

Sous tension : Si borne négative au P, alors trou attiré par négatif, N, électrons par positif, la zone de transition augmente, la jonction est polarisée, et pas de courant. Si inverse, électrons et trous migrent vers la jonction, la zone de transition diminue et courant passe.

->**Diode !**

Conclusion

Transistor n-p-n, cellules photovoltaïques, redresseurs, transistors à effet de champ, diodes émettrices. Pour cellule photovoltaïque, (Smart), lumière arrive dans zone de déplétion, un électron est promu dans la BC. Il est attiré par les charge + de N, et le trou vers - de P. Ainsi ils se retrouvent séparer dans l'espace. Une fois l'électron dans N, ce qu'il peut faire c'est passer dans le circuit et créer un courant. Il faut $GAP = \text{visible}$ (2,4 à 5 eV) et $GAP = 1,9$ eV pour Si.

Le transistor est le composant électronique actif fondamental en électronique utilisé principalement comme interrupteur commandé et pour l'amplification, mais aussi pour stabiliser unetension, moduler un signal ainsi que de nombreuses autres utilisations.

LG 08

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.

Niveau : L1

Prérequis :

- Atome hydrogénoïde
- Notion d'hamiltonien
- Nombres quantiques n , l , m_l ; énergie et forme des orbitales atomiques

Biblio : Tout avec le Jean sauf mention contraire, Tec & Doc, HP Chimie 1 et 2 PCSI, Le forestier. Dans Jean et Tout en un, tableau de résultats de Slater.

Plan :

I. L'atome polyélectronique

1. Cadre de l'étude
2. Le spin de l'électron
3. Principe de Pauli

II. Configuration électronique

1. Principe d'établissement
2. Règle de Hund

III. Modèle de Slater de l'atome

1. Les orbitales de Slater
2. Règles de Slater
3. Rayon des orbitales
4. Energie des orbitales

Introduction :

Il a été vu la résolution de l'équation de Schrödinger pour un problème à un électron (hydrogéoïdes) qui donnait accès aux OA et à leur énergie. On souhaite s'intéresser aux atomes polyélectroniques.

I. Les atomes polyélectroniques

1. Cadre de l'étude

*** Pour un ion hydrogéoïde**

L'électron peut être décrit par une fonction propre de l'hamiltonien monoélectronique, appelée orbitale atomique qui dépend de n , l et m_l . Cette OA est caractérisée par une énergie ne dépendant que de n .

*** Pour un ion polyélectronique**

La résolution analytique est impossible à cause du terme de répulsion entre les électrons. Couplage apparaît. Donc approximation orbitale. On cherche une solution approchée sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron. En d'autres termes, on néglige l'interaction inter électronique. Ces fonctions monoélectroniques sont appelées orbitales atomiques. Par analogie avec les fonctions propres des atomes hydrogéoïdes, chaque OA est décrite par n , l et m_l et son énergie dépend de n et l . (Jean)

En effet, les orbitales fonctions propres d'un hamiltonien effectif monoélectronique dans lequel la répulsion entre électrons est absente signifie que, dans tous les cas, les orbitales peuvent avoir la même forme analytique que celles d'un atome hydrogéoïde. Qualitativement, la plupart des résultats obtenus dans le cas hydrogéoïde pourront se transposer aux atomes à plusieurs électrons. En particulier, la notion de nombre quantique principal et l'appellation (s, p, d,...) subsistent naturellement. La principale différence avec le cas hydrogéoïde provient du fait que l'énergie d'un électron ne dépend plus seulement du nombre quantique principal n mais aussi de l . (Rivail)

Cependant, si l'électron ne dépend que de l , n et m_l , certains faits expérimentaux présentent anomalie...

Remarque : on ne peut écrire la configuration électronique que dans le cadre de l'approximation orbitale (Rivail p. 88)

2. Nécessité d'un quatrième nombre quantique (Tec & Doc p. 15)

*** Mise en évidence expérimentale**

- Le spectre du sodium présente un doublet. (Goudsmit, Uhlenbeck, 1925 Tout en un p. 18)
- Expérience de Stern et Gerlach.

Des atomes d'argent sont vaporisés dans un four et envoyés sur une plaque. Lorsque les atomes sont soumis à un champ magnétique inhomogène $B(z)$, on constate que le faisceau se sépare en deux. Or l'argent a pour électron « mobile » un électron $5s$. A $5s$ correspondent $n=5$, $l=0$, $m_l=0$: les trois nombres quantiques sont fixés. Cette expérience laisse supposer qu'il existe deux types d'électrons $5s$, n'ayant pas la même énergie dans un champ B .

* Théorie de Dirac : quantification

L'hypothèse du spin a été formulée dès 1925.

Tout comme l'électron a un moment cinétique orbital L du fait de son mouvement autour du noyau, il possède également un moment cinétique intrinsèque ou de spin S . Image classique.

Par analogie à l et m_l (mouvement orbital), on introduit s spin de l'électron et m_s nombre quantique magnétique de spin tel que $-s < m_s < s$.

Les expériences suggèrent deux valeurs possibles seulement : $s=1/2$ et $m_s=\pm 1/2$.

Ainsi, dans l'expérience de Stern et Gerlach, il y a statistiquement autant d'électrons $5s$ de $m_s = 1/2$ que de $m_s = -1/2$. Ces électrons ont donc des moments magnétiques de spin distincts et soumis à l'action de B inhomogène, ressentent des forces opposées.

Représentation conventionnelle : [Tout en un p. 18](#)

* Bilan

Désormais, l'état de tout électron est parfaitement déterminé par la donnée du quadruplet quantique n, l, m_l, m_s .

A une valeur donnée de n correspondent donc $2n^2$ états électroniques possibles.

Transition : *Dès l'introduction du spin en 1925, Pauli énonça un principe fondamental.*

3. Principe de Pauli (Jean 1)

* Enoncé

Dans un édifice monoatomique, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombre quantiques identiques.

* Conséquence

- si deux électrons ont même spin, ils occupent des OA différentes.
- dans une même orbitale, les électrons doivent avoir des spins différentes : il y a donc au plus deux électrons par orbitale.

Transition : *Comment se répartissent ces électrons dans les différentes sous-couches ?*

II. Configuration électronique d'un atome

1. Principe d'établissement(Jean)

Etablir la configuration électronique d'un atome consiste à donner la répartition des électrons dans les différentes sous-couches, le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant. Par exemple, $1s^2$ signifie que deux électrons sont décrits par l'orbitale $1s$. Dans le langage courant, on dit que deux électrons « occupent » l'OA $1s$. Deux règles fondamentales doivent être appliquées pour établir une configuration électronique : le principe de Pauli et la règle de Klechkowsky.

a. Remplissage des orbitales atomiques

On cherche à trouver la répartition des électrons et des sous-couches qui correspond à la stabilité maximale du système, c'est-à-dire à donner la configuration électronique fondamentale (les autres répartitions possibles des électrons, d'énergies plus élevées, sont appelées les configurations excitées). Pour obtenir la configuration électronique fondamentale, on remplit donc les sous-couches dans l'ordre croissant d'énergie. Or il a été vu que les énergies dépendent de l et de n , et Klechkowsky a formulé que plus $n+l$ est grand, plus l'OA est haute en énergie. Donc :

* Règle de Klechkowsky

Dans les atomes poly électroniques, les sous-couches se remplissent par valeurs croissantes de $(n+l)$. Pour deux valeurs égales, c'est la sous-couche correspondant à la plus petite valeur de n qui se remplit en premier.

b. Etablissement d'une configuration électronique fondamentale

* Applications

-> atome : cas du carbone

-> anion : cas du chlore

Pour anions, on ajoute simplement électrons à l'atome

-> cation : cas du fer

Pour cations, on enlève électrons de l'atome. Les électrons les plus facilement éjectés de l'atome sont les électrons les moins liés au noyau (situés à une énergie importante) (tout en un). Lorsque, dans un atome, la dernière sous-couche $(n-1)d$ ou $(n-2)f$, ce sont les électrons occupant la sous-couche ns qui sont arrachés en premier lors de la formation des cations correspondants. (HP p. 13). En effet, l'OA ns est plus extérieure que $(n-1)d$, donc plus accessibles.

* Exceptions

Les exceptions sont peu nombreuses dans le haut de la classification périodique mais elles se multiplient dans le bas de la classification. En effet, les niveaux d'énergie deviennent très proches et de multiples facteurs interviennent dans le choix de l'état fondamental. Notons tout de même les premières exceptions du haut de la classification périodique :

- Cr ; Cu ;

Une explication établie par des considérations quantiques est le caractère stabilisateur fourni par une couche d (ou f) remplie ou demi-remplie. (Tout en un p. 28)

Transition : *Cependant, dans l'exemple du carbone, les deux électrons de la sous-couche peuvent occuper tous les deux la même OA ou se répartir dans deux OA différentes. La règle de Hund permet de déterminer la situation la plus stable dans de tels cas.*

2. Règle de Hund

* Énoncé

Lorsque plusieurs électrons occupent des OA dégénérées, la configuration, la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal.

* Exemple

Cas du carbone.

Il est possible de comprendre pourquoi deux électrons ne vont pas prioritairement occuper la même

orbitale. En admettant à ce stade de notre étude que deux électrons décrits par les mêmes nombres quantiques n , l et m ont une probabilité notable d'occuper les mêmes régions de l'espace, nous comprenons qu'il se développe dans ce cas une forte répulsion électrostatique entre deux électrons décrits par la même orbitale. Cette répulsion est minimisée lorsque les deux électrons occupent des régions différentes de l'espace, autrement dit lorsqu'ils occupent des orbitales atomiques distinctes. La préférence pour un alignement des spins dans un même sens (parallèle) est d'origine purement quantique : la stabilisation d'un état possédant deux spins parallèles par rapport à un état possédant deux spins antiparallèles est appelée énergie d'échange. (Tout en un p. 24)

* Applications

Dans le magnésium, tous les électrons sont appariés. Les spins se compensent deux à deux : en conséquence le magnésium ne possède pas de moment de spin intrinsèque. Les systèmes présentant cette propriété sont dit diamagnétiques.

Dans l'argent, $4d^{10} 5s^1$, les électrons ne sont donc plus appariés et le moment magnétique total de spin de l'atome est différent de zéro. Il est paramagnétique. Il est alors équivalent à un petit aimant élémentaire qui s'oriente dans le sens du champ magnétique, et se déplace vers les régions de champ fort. C'est ce caractère paramagnétique qui lui a permis d'interagir fortement avec le champ B lors de l'expérience de Stern-Gerlach. (Tec & Doc)

3. Electrons de valence et de coeur (Tec & Doc, tout en un)

* Définitions.

Cette distinction entre électrons de cœur et de valence est capitale, car ce sont les électrons de valence (les plus externes) qui sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Du coup, pour alléger l'écriture, on remplace souvent l'ensemble des électrons de cœur, qui ne nous intéressent généralement pas, par le symbole chimique du gaz rare qui le précède.

* Lien avec la représentation de Lewis

Electrons de cœur dans le symbole de l'atome, pour les électrons de valence appariés -> doublet, non appariés -> point.

Transition : Slater a développé un modèle particulièrement simple de l'atome polyélectronique qui permet de rendre compte qualitativement de ses propriétés. (Leforestier p. 220)

III. Modèle de Slater de l'atome

1. Les orbitales de Slater (Jean)

Dans les atomes polyélectroniques, les électrons occupent différentes OA qui, comme dans l'atome à un électron, ont un rayon qui croît avec le nombre quantique principal. Les OA les plus basses en énergie sont les plus contractées, c'est-à-dire que la densité électronique qui leur est associée est proche du noyau. Les OA les plus hautes sont au contraire plus diffuses. Les électrons périphériques qui occupent les OA les plus hautes en énergie sont donc séparés du noyau par ceux occupant les OA les plus profondes. En conséquence, l'attraction exercée par le noyau sur ces électrons est fortement diminuée par la présence des électrons situés dans les couches inférieures. Tout se passe comme s'ils interagissaient avec un noyau ayant une charge inférieure à Z. Cette charge effective, notée Z^* , est calculée en retranchant à la charge réelle Z une charge fictive σ , appelée constante d'écran, qui représente l'effet moyen exercé par les autres électrons :

$$Z^* = Z - \sigma$$

Cette constante dépend bien sûr de l'orbitale occupée par l'électron considéré. Ainsi, un électron 1s n'est pratiquement pas écrané par les électrons 2s plus externes, mais il est par contre légèrement écrané par l'autre électron 1s qui, une partie du temps, est plus proche que lui du noyau.

Ainsi on se ramène à l'ion hydrogénoïde ! On peut décrire cet électron par une orbitale atomique

analogue à celle de l'ion hydrogène en remplaçant Z par Z^* . Cependant Slater va plus loin et simplifie encore l'expression en rendant la partie radiale indépendante de l : on obtient alors les orbitales de Slater ([Rivail p. 85, tout en un p. 83](#))

2. Règles de Slater (Jean)

Pour calculer Z^* et donc les constantes d'écran, Slater a proposé une méthode qui consiste tout d'abord à séparer les OA en plusieurs groupes : $1s/2s,2p/3s,3p/4s,4p/4d/4f/5s,5p/6s\dots$

La constante associée à un électron occupant une OA donnée résulte de l'effet d'écran exercé par les autres électrons occupant les OA du même groupe (écranage faible) et par les électrons occupant les OA situées dans les groupes inférieurs

Valeurs empiriques. Tableau dans le Jean avec les règles et les valeurs de Z^* pour les électrons de valence.

3. Rayon des orbitales de Slater

Le rayon d'une orbitale est :

$$P = n^2/Z^*a_0$$

* Rayon atomique (HP)

Le rayon d'une orbitale de valence est beaucoup plus grand que celui des orbitales de cœur. Exemple. Par convention, le rayon atomique est le rayon de ses orbitales de valence. Ainsi défini, le rayon atomique représente la distance la plus probable entre le noyau et les électrons les plus externes.

Comparaison avec l'expérience : [Tec & Doc exercices p. 413](#)

* Variation du rayon dans le tableau. (HP)

La diminution régulière du rayon atomique sur une période est due à l'augmentation de la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence.

La brusque augmentation du rayon atomique lors du changement de période est due essentiellement à la diminution de la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence.

* Pour les ions (Tec & Doc)

Evolution constaté : les cations ont un rayon plus faible, les anions ont un rayon plus grand.

4. Energie des orbitales de Slater

* Energie des orbitales de Slater (HP)

Par analogie aux ions hydrogénoïdes, Slater a proposé d'associer, à une OA de nombres quantiques n, l une énergie orbitalaire

$$E_{nl} = -13,6 Z^{*2}/n^2 \text{ (en eV)}$$

La dépendance en l est contenue dans Z^* , la charge effective. **On retrouve donc l'affirmation du début que E dépend de l et n !** Cette charge dépend de la configuration électronique !! Donc cette énergie ne caractérise pas une OA comme dans le cas hydrogénoïde.

On confirme la règle expérimentale de Klechkowski.

* Energie orbitalaire totale (HP)

L'énergie orbitalaire totale d'un atome ou d'un ion monoatomique dans une configuration donnée est la somme des énergies orbitales des électrons du système. En effet, on les a supposé indépendant par l'approximation orbitale.

Le long d'une ligne, énergie diminue car charge effective plus grande et rayon plus petit. Donc interaction plus forte. Le long d'une colonne, la charge effective augmente mais moins vite que la taille de l'orbitale qui s'impose : l'énergie augmente, moins d'interaction.

Cette énergie n'a pas de signification physique : seules les différences d'énergie orbitalaire entre deux états ont un intérêt et peuvent être reliées à des grandeurs expérimentales.

* Energie d'ionisation et affinité électronique

Calculs des énergies d'ionisation et d'affinité électronique

Confrontation avec l'expérience : [Leforestier p. 224](#)

Conclusion

La simplicité du modèle de Slater limite bien évidemment son pouvoir prédictif. Tout d'abord, ce modèle est généralement restreint aux trois premières couches : au-delà, il est nécessaire de remplacer dans les formules de type hydrogénoïde (énergie ou fonction d'onde) le nombre quantique n par un nombre effectif n^* .

Il faut également remarquer que Slater fait jouer un rôle équivalent aux électrons s et p , alors que le tableau (p. 213) montre que les énergies d'extraction sont différentes pour ces sous-couches.

L'énergie d'ionisation est relativement bien décrite en moyenne, les valeurs de l'affinité électronique AE présentent des erreurs importantes ou même un signe opposé. La raison en est que cette affinité, dont la valeur est faible, résulte de la différence de deux nombres relativement grands. ([Le forestier](#))

LG 09

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

Niveau : L1

Prérequis :

- Modèle quantique de H et des atomes hydrogénoïdes
- Oxydoréduction

Biblio : HP 1ere année MPSI PTSI (vieux bleu), Jean 1, Leforestier, Tec & Doc PCSI

Plan :

I. Construction du tableau périodique

1. Modèle quantique de l'atome
2. Classement des éléments

II. Evolutions de quelques propriétés atomiques

1. Energie et rayon atomiques
2. Energie d'ionisation
3. Affinité électronique
4. Electronégativité

Introduction :

La notion d'élément chimique date du XVII^e s. Le physicien et chimiste Boyle en proposa alors la première définition : « un élément est ce qui est décomposable ». Cette notion d'élément a été précisée au XX^e s après la découverte de la structure de l'atome. Élément chimique caractérisé par Z.

L'inventaire des différents éléments chimiques a de tous temps par nécessité aux chimistes. Ainsi en 1787, Lavoisier, Fourcroy et Guyton et Berthollet dressent la liste des 33 éléments connus à l'époque mais ne propose pas de classification. S'en suit différentes tentatives de classification jusqu'en 1869 où Mendeleïev propose une classification des éléments connus à l'époque qui rend compte d'une périodicité des propriétés atomiques. Classement de façon à trouver dans une même colonne les éléments ayant des propriétés voisines, ces éléments étant classés par masse atomique croissante !

Pour maintenir cette unicité de propriétés, Mendeleïev a été amené à faire des inversions (Te et I) mais son grand mérite fut de laisser des cases vides prédisant les propriétés d'éléments manquants. On les découvrit plus tard, ils correspondront aux prévisions de Mendeleïev (Gallium, 1875 ; Germanium 1886). La fin du XIX^e s et le début du XX^e donnèrent lieu à la découverte de nombreux éléments par voie chimique. La découverte des gaz nobles par Rayleigh et Ramsey ne fit qu'ajouter une nouvelle colonne sans le perturber.

Il l'a fait sans connaître le modèle quantique de l'atome et il s'avère aujourd'hui que ce classement convient à décrire les propriétés mais aussi la structure électronique de l'atome comme nous allons le voir. Nous allons d'abord le construire puis voir l'évolution de quelques propriétés qui vont montrer le caractère prédictif formidable de ce tableau. (HP p. 59, Tec & Doc)

I. Construction du tableau périodique

1. Modèle quantique de l'atome

*** Pour un ion hydrogénoïde**

L'état du système est décrit par l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. Fonction propre = OA qui décrit la probabilité de présence d'un électron. OA dépend de n, l et ml et caractérisée par une énergie ne dépendant que de n. Expression de l'énergie pour hydrogène et ion hydrogénoïde.

*** Pour un ion polyélectronique**

La résolution analytique est impossible à cause du terme de répulsion entre les électrons. Couplage apparaît. Donc approximation orbitale. On cherche une solution approchée sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron. En d'autres termes, on néglige l'interaction inter électronique. Ces fonctions monoélectroniques sont appelées orbitales atomiques. Par analogie avec les fonctions propres des atomes hydrogénoïdes, chaque OA est décrite par n, l et ml et son énergie dépend de n et l. (Jean). La principale différence avec le cas hydrogénoïde provient du fait que l'énergie d'un électron ne dépend plus seulement du nombre quantique principal n mais aussi de l.

*** Bilan**

Électron décrit par OA dépend de l, n et ml. Il faut rajouter spin. Ainsi pas plus de deux électrons dans une OA et grâce à la règle empirique de Klechkowsky, on peut répartir les électrons dans les OA par ordre d'énergie croissante : configuration électronique fondamentale.

2. Classement des éléments (Jean, HP, Tec & Doc)

* Principe

On va essayer de comprendre la logique de ce tableau en le construisant à partir notamment des propriétés quantiques de l'atome.

Il faut le remplir selon une règle logique qui permette de s'y retrouver facilement, tant au niveau des structures électroniques que des propriétés chimiques. On a vu avec le modèle quantique de l'atome qu'il se caractérise par une configuration électronique, autrement dit le remplissage successif des différentes sous-couches.

* Construction

Lignes : classement par configuration, remplissage successif des différentes sous-couches selon l'ordre donné par la règle de Klechkowsky. Donc, les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique Z (l'équivalent de ce qu'a fait Mendeleiev, sauf qu'il n'avait pas la config ni Z mais la masse atomique qui sont reliés). Or plus de 100 éléments, la ligne serait un peu longue...

Mais on remarque que tous les éléments dont les atomes ont la même configuration électronique de valence ont des propriétés chimiques communes. Famille chimique. Donc bien de les mettre en colonne par exemple. Il faut arriver à les faire se superposer.

Colonnes : classement par famille chimique ;

Donc pour arriver à cela, il faut commencer une nouvelle période à chaque fois qu'on commence à remplir une nouvelle couche.

Attention, à partir de la 2^e période, on splitte parce que les orbitales p apparaissent, à partir de la 3^e période, pareil avec les orbitales 3d. De même, pour les OA 4f mais pour éviter de sursplitter le tableau on préfère les reléguer en bas du tableau. Il ne faut pas les oublier !

* Bilan

La classification actuelle se présente sous la forme d'un tableau de sept lignes numérotées de haut en bas, appelées périodes, et dix-huit colonnes numérotées de gauche à droite.

Ainsi une période = une couche ; une colonne = une configuration de valence (une famille chimique)

Citer alcalins, alcalino-terreux, halogènes, gaz rare.

On distingue également les bloc s, p, d et f. Blocs d et f des métaux de transition car font la transition entre blocs s et p.

* Anomalie à la règle de Klechkowsky

Attention, on remplit selon la règle de Klechkowsky mais il faut être conscient d'exception : Cr, Cu. OA d et s très proches en énergie. Donc pour moitié remplie, gain par énergie d'échange surpasse largement le coût de faire passer un électron dans la 3d.

II. Evolution des propriétés chimiques

1. Energie et rayon atomiques (Jean)

a. Modèle de Slater

Rappel : on se ramène à l'ion hydrogénoïde et on peut donc déterminer l'énergie orbitale de l'OA dans laquelle est l'électron ainsi que son rayon. On peut décrire cet électron par une orbitale atomique analogue à celle de l'ion hydrogénoïde : les orbitales de Slater (Rivaïl p. 85, tout en un p. 83)
Règles pour calculer Z^* .

Tableau de Jean avec Z^* des OA de valence. On remarque que sur une période, Z^* augmente car charge du noyau augmente plus vite que écrantage. Elle diminue brusquement d'une ligne à l'autre. Dans une colonne, augmente et finit par se stabiliser. (Jean)

b. Rayon des orbitales de Slater

On définit le rayon atomique comme le rayon de ses orbitales de valence. Ainsi défini, le rayon atomique représente la distance la plus probable entre le noyau et les électrons les plus externes.

La diminution régulière du rayon atomique sur une période est due à l'augmentation de la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence.

La brusque augmentation du rayon atomique lors du changement de période est due essentiellement à la diminution de la charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence. (HP)

Notons enfin que le rayon atomique donne des informations sur la polarisabilité d'un atome, c'est-à-dire la déformation éventuelle de son nuage électronique quand il est soumis à un champ électrique extérieur. Lorsque le rayon atomique est grand, le nuage électronique périphérique interagit faiblement avec le noyau et pourra donc se déformer facilement en présence d'un champ électrique externe. L'atome plus polarisable est donc Rb et le moins polarisable He. (Jean p. 60)

c. Energie des orbitales de Slater

L'énergie orbitale totale d'un atome ou d'un ion monoatomique dans une configuration donnée est la somme des énergies orbitales des électrons du système. En effet, on les a supposé indépendants par l'approximation orbitale. (HP)

Le long d'une ligne, l'énergie diminue car charge effective plus grande et rayon plus petit. Donc interaction plus forte. Le long d'une colonne, la charge effective augmente mais moins vite que la taille de l'orbitale qui s'impose : l'énergie augmente, moins d'interaction. (Jean p. 61)

Cette énergie n'a pas de signification physique : seules les différences d'énergie orbitale entre deux états ont un intérêt et peuvent être reliées à des grandeurs expérimentales.

a. Définition, calcul et expérience*** Définition (HP).**

Elle peut se déterminer expérimentalement et correspond à l'énergie à fournir à l'atome gazeux pour enlever un électron de la dernière sous-couche occupée.

*** Discussion (Jean p. 62)**

Il correspond donc au départ d'un électron de la dernière sous-couche occupée. Il est intuitivement évident qu'il existe un lien entre le PI et l'énergie de l'OA. Dépend de l'énergie de l'OA (si on ne tient compte que de ça, $PI = E(OA)$, théorème de Koopmans) et d'une réorganisation électronique instantanée qui se produit dans le cation formé. De manière générale, l'énergie de l'OA occupé par l'électron le plus externe fournit une bonne approximation du PI.

Mais avec Slater, on ne peut pas appliquer Koopmans !! Car l'énergie ne caractérise pas l'OA, dépend de la configuration électronique (Leforestier p. 225)

*** Calcul et comparaison**

Comparaison avec l'expérience (Leforestier p. 224). Bonne approximation

b. Evolution de la première ionisation*** Générale**

PI de première ionisation toujours positive. D'autant plus grande que l'électron arraché est fortement lié au noyau. Evolue de façon périodique : augmente le long d'une période et diminue le long d'une colonne.

*** Le long d'une période**

Les PI des gaz nobles sont les plus élevées, ce qui est encore avec leur grande stabilité et traduit le fait que leurs électrons de valence sont fortement liés à leur noyau.

Les atomes qui présentent la plus faible EI sont les alcalins, cela traduit le fait que leur unique électron de valence est assez faiblement lié à leur noyau et que son arrachement conduit à un ion de structure électronique stable puisqu'analogue à celle d'un gaz noble. Ce résultat peut être relié à leur grande réactivité.

Irrégularité pour colonnes 2 et 13. Vient du fait que l'ionisation de colonne 2 résulte du départ d'un électron d'une sous-couche ns pleine (stabilisation par sous-couche remplie). Pour cette même raison, plus facile d'arracher électrons de 13 car on tombe sur sous-couche pleine (stabilisant).

Anomalie pour les colonnes 15 et 16. Stabilisation particulière des sous-couches à demi remplies. Il faut donc fournir moins d'énergie pour arracher un électron externe à l'atome d'oxygène qu'à l'atome d'azote.

*** Le long d'une colonne**

La diminution de l'EI lorsqu'on descend dans une colonne de la classification montre que l'électron arraché, qui occupe toujours le même type de sous-couche au sein d'une colonne, est de moins en moins lié au noyau. L'énergie de la sous-couche de valence mis en jeu est donc de moins en moins basse au fur et à mesure que son nombre quantique principal augmente. Cela s'interprète aisément :

plus l'atome est volumineux, plus les électrons externes de grand n sont éloignés du noyau et donc moins retenus par celui-ci.

c. Autres ionisations

Même tendance, graphe (HP)

Le second PI est toujours plus élevé que le premier (même si les électrons arrachés appartiennent à la même sous-couche) car l'électron dans l'ion est moins écranté que dans l'atome neutre. Dans le carbone neutre, l'électron $2p$ ressent $Z^* = 3,25$ et $3,60$ dans le cation.

Puis, grande différence quand on atteint les OA de cœur car électrons moins écrantés, très liés au noyau, donc toujours plus d'énergie à fournir... Exemple des PI du carbone. (Jean p. 65)

Ces énergies sont toujours positives et augmentent rapidement car les électrons arrachés sont de plus en plus liés au noyau. Cependant certaines anomalies, notamment due à la stabilité de structure particulière (couche saturée ou demi-remplie) (Tec & Doc)

3. Affinité électronique

a. Définition, calcul et expérience

* **Définition** (HP).

Très difficile à mesurer. En général, positive, donc endothermique. Remarque : attachement électronique.

* **Discussion** (Jean p. 62)

La réorganisation électronique associée à la capture d'un électron supplémentaire a des conséquences énergétiques importantes. L'énergie de l'OA occupée par l'électron excédentaire ne constitue pas une bonne approximation de l'affinité électronique.

* **Calcul et comparaison**

Comparaison avec l'expérience (Leforestier p. 224). Pas bonne approximation

b. Evolution

(Jean p. 67)

* **Général**

L'évolution est plus erratique pour PI. Il est difficile de se hasarder dans des prédictions plus précises qui ne relèveraient que de la conjecture (Tout en un p. 44) L'AE a tendance à augmenter sur une ligne pour atteindre un max dans la colonne 17 (Jean)

* **Le long d'une période**

Pour les éléments de colonne 2 et 18, sous-couches entièrement remplies. L'électron supplémentaire occupe alors une sous-couche supérieure, d'énergie relativement élevée Le gain d'énergie associé à cette occupation n'est pas suffisant pour compenser l'augmentation des répulsions interélectroniques. Donc AE pas définie.

L'AE a tendance à augmenter lorsqu'on se déplace sur une ligne de la colonne 13 à 17.

Fortes OA pour colonnes 1 et 17 car pour 1 on remplit sous-couche et pour halogènes, la capture d'un électron mène à la configuration du gaz rare.

Une discontinuité apparaît entre les colonnes 14 et 15. En effet, colonne 15, sous-couche demi-remplie. Donc AE plus petite et pour 14, AE plus grande.

* **Le long d'une colonne**

L'énergie de l'OA laisser prévoir une AE qui diminue, cependant, taille des atomes augmente, ce qui favorise la formation d'anion (moins de répulsion interélectronique). Ces deux facteurs sont antagonistes et les valeurs des AE varient peu dans une colonne.

Particularité pour la ligne $n=2$ car pas de sous-couche d, donc l'électron supplémentaire subit alors davantage de répulsion ([Tec & Doc p. 37](#))

4. Electronégativité

a. Définition et calcul

* **Définition** (Jean).

Plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons. On définit des échelles d'électronégativité dont l'utilisation est essentiellement qualitative. Les deux premières sont définies à partir des propriétés atomiques que nous venons d'étudier. Mulliken et Allred-Rochow. Pauling à partir des propriétés moléculaires (la plus utilisée).

b. Evolution

* **Générale**

Tableau du [HP p. 25](#), [Tout en un p. 46](#)

Les variations de l'électronégativité sont très semblables quelle que soit l'échelle utilisée. Elle croît lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et de bas en haut.

On a considéré des atomes. L'énergie des orbitales de valence s et p évolue de façon parallèle à l'électronégativité de l'atome. Plus électronégativité augmente, plus énergie diminue et orbitales sont contractées.(Jean)

Conclusion

Application aux propriétés des composés :

* **Application aux propriétés d'oxydo-réduction** ([Tec & Doc p. 41](#), [tout en un p. 53](#))

Oxydant capte électrons, le pouvoir oxydant est mesuré par E° qui est donc couplé à l'électronégativité.

F : $E^\circ = 2,9 \text{ V}$; Cs : $E^\circ = -2,9 \text{ V}$.

Alcalins très réducteurs (réduise l'eau violemment) et halogènes très oxydants.

* **Corps pur** (Tec & Doc)

Discussion du caractère métallique (augmente vers droite et en bas car électrons de moins en moins lié)

* **Application en chimie organique**

Les électrons liant deux atomes d'électro très différente se situent préférentiellement sur l'atome le plus électro, conférant à la liaison un caractère polaire, voir ionique ! Important pour leur réactivité (tout en un p. 47) ; Exemple sur les oxydes (Tec&Doc, tout en un)

LG 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.

Niveau : PCSI

Prérequis : - modèle quantique de l'atome mono et polyélectronique
- modèle de Lewis et VSEPR

Biblio : HP PCSI II sauf indication contraire, Volatron 1
Valeurs des OA de valence: **Volatron 1 p. 61**

Plan :

I. Théorie des orbitales moléculaires

1. Approximations
2. Méthode CLOA

II. Principe de construction des orbitales moléculaires

1. Interaction entre deux H
2. Propriétés
3. Diagramme des orbitales moléculaires
4. Généralisation

III. Molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la 2^e période

1. Différentes interactions
2. Diagrammes des orbitales moléculaires
3. ESCA

<p>Description des molécules diatomiques homonucléaires :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 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. 	<p>On signale l'existence des méthodes de mesures des niveaux d'énergie moléculaires (ESCA) Le principe de construction est limité à l'interaction entre deux orbitales atomiques. On utilise les notations σ et π.</p> <p>En travaux dirigés, on peut aborder des molécules diatomiques hétéronucléaires des éléments de la première et deuxième ligne de la classification périodique.</p>
--	---

Introduction :

Le modèle de Lewis a permis de donner une première description simple de la liaison covalente. La méthode de la mésomérie a permis d'élargir le domaine d'application de ce modèle. Cependant, ce modèle n'a pas permis d'expliquer certains faits expérimentaux comme le paramagnétisme des molécules de dioxygène et de dibore, l'absorption dans l'ultraviolet et/ou le visible des molécules... Aussi, une nouvelle approche quantique de la liaison est envisagée. La description des niveaux énergétiques électroniques des molécules et/ou des ions polyélectroniques constitue la généralisation de l'étude des niveaux d'énergie de l'atome polyélectronique effectuée. On va présenter un nouveau modèle de description de la liaison covalente qui associe les électrons au sein d'orbitales moléculaires résultant de la combinaison d'orbitales atomiques.

I. Théorie des orbitales moléculaires

1. Approximations (Volatron)

Comme dans un atome, il nous faut rechercher une fonction d'onde décrivant l'état de la molécule, c'est-à-dire la répartition des divers électrons au voisinage des noyaux. A priori, cette fonction dépend donc des coordonnées des électrons et des noyaux. Complexe ! (Tec et Doc)

* **Approximations de Born-Oppenheimer**

Electrons se meuvent dans le champ des noyaux immobiles.

Géométrie des noyaux fixée. Fonction d'onde ne dépend plus que des coordonnées des électrons.

* **Approximation orbitale**

On a un problème à n électrons mais on sait résoudre des problèmes à 1 électron. Alors on transforme le problème à n électrons, en n problèmes à 1 électron.

$\Psi_{\text{électrons}} = \prod \varphi_i$ avec φ = orbitale moléculaire = fonction monoélectronique qui décrit la densité de probabilité de présence de l'électron i dans la molécule.

Une OA est liée à un seul atome, elle est monocentrique. Une OM est liée à plusieurs atomes, elle est polycentrique.

2. Méthode CLOA (Volatron)

Cette méthode est basée sur le fait que, lorsqu'un électron se trouve au voisinage d'un des atomes de la molécule, l'orbitale moléculaire qui le décrit doit être presque identique à l'orbitale atomique de l'atome considéré. En effet, à l'intérieur de la molécule, l'atome ne perd pas totalement son identité et conserve certaines de ses caractéristiques. $\varphi = \sum c_i \chi_i$.

A priori infinité d'OA. Mais OA de cœur pas prise en compte car trop contractée, n'intervient pas dans la liaison. OA de valence. Remarque : il s'agit d'une approximation que si on se limite à certaines OA du système. Si on les prenait toutes, cette méthode serait exacte.

Détermine une OM, revient donc à calculer les coefficients c_i .

Ces hypothèses simplificatrices permettent d'obtenir une solution approchée qui constitue une excellente approximation de la solution exacte

Transition : *Intéressons d'abord aux interactions entre deux OA de la première période avec H_2 .*

II. Principe de construction des orbitales moléculaires

On étudie l'interaction entre deux OA identiques et on prendra comme exemple celui de H_2^+ , 1 électron. Voyons voir où il se trouve dans la molécule...

1. Interaction entre deux H

* **CLOA** : $\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$

* **Détermination de c_i** : $c_1^2 = c_2^2$. Deux couples de coefficients. Deux OM. Le nombre d'orbitales moléculaires décrivant la molécule est toujours égal au nombre d'OA qui interagissent.

Normalisation de l'OM. Définition de l'orbitale de recouvrement S. Expressions des deux OM.

2. Propriétés

* **Symétrie et antisymétrie** des OM obtenues

* **Les OM obtenues ne se recouvrent pas.**

* **Densité de probabilité de présence**

OM + : accroissement de la densité de probabilité de présence de l'électron dans la zone internucléaire. La liaison est alors assurée par la densité électronique internucléaire élevée, d'où le nom d'orbitale moléculaire *liante* donnée à l'OM +.

OM- : diminution de la densité de probabilité de présence se produit pour l'orbitale nucléaire OM-. La probabilité de trouver l'électron entre les deux noyaux est très faible. L'OM - est donc définie comme orbitale moléculaire *antiliante*.

* **Surface d'iso densité électronique**

OM + : symétrie de révolution -> OM σ

OM - : plan nodal, symétrie de révolution -> OM σ^*

Représentation des OM.

* **Energie**

Donnée. OM σ stabilisante, OM σ^* déstabilisante. Déstabilisation > stabilisation. Ecart énergétique augmente si S augmente.

3. Diagramme des orbitales moléculaires

Etablissement du diagramme.

* **Configuration électronique**

Remplissage, règle de Pauli, Hund

* **Indice de liaison**

* **Diamagnétisme, paramagnétisme**

* **Energie du système** (HP, Volatron)

Somme des énergies des électrons.

Graphe de E_g global (minimum) et E_σ (croissante avec d). Existence d'un minimum du à un compromis entre la répulsion des noyaux et la stabilisation électronique et n'est donc pas un minimum d'énergie électronique.

4. Généralisation

Deux OA -> deux OM liante et antiliante, déstabilisation > stabilisation

Diagrammes de H₂ et He₂. Interaction à 2 électrons stabilisante, à 4 électrons stabilisante (car déstabilisation > stabilisation).

III. Molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la 2^e-période

On fait intervenir des orbitales de symétries différentes en plus : 2s et 2p

1. Différentes interactions

Règles de construction de diagrammes moléculaires

Recouvrement maximum (même symétrie), énergie comparable, nombre d'OM égal au nombre d'OA, déstabilisation > stabilisation, position relative des OM dépend de l'énergie des OA de départ.

Interactions 2s-2s

Interactions 2p-2p. Recouvrement axial, latéral. Orbital π

Interactions 2s-2p

2. Diagrammes des orbitales moléculaires

Diagramme non corrélé

Si écart énergétique entre 2s et 2p grand (O, F, Ne)

Diagramme corrélé

Si écart énergétique entre 2s et 2p faible (Li, Be, B, C, N), autres interactions à prendre en compte !

#T : Graphe: évolution de l'écart énergétique entre la 2s et la 2p.

Tableau récapitulatif (Configuration, magnétisme, indice de liaison, type de liaison, distance internucléaire)

Remarque : on explique le paramagnétisme du dioxygène !

3. ESCA

Spectroscopie photoélectronique

Spectroscopie électronique pour analyse chimique ESCA permet de déterminer les niveaux d'énergie moléculaire. Elle utilise des photons d'énergie élevée, de l'ordre du millier d'électronvolt, afin d'arracher des électrons à des molécules d'une substance prise à l'état gazeux. La mesure de l'énergie cinétique des électrons arrachés permet de déterminer les énergies d'ionisation de ces molécules. Si l'ionisation de ces molécules ne s'accompagne pas de réorganisation électronique, les énergies d'ionisation mesurées permettent de déterminer les énergies des OM occupées dans les molécules étudiées.

Les spectres permettent de retrouver le caractère corrélé ou non et d'identifier les orbitales liantes et non liantes.

#T : Spectres de N₂, O₂, F₂.

Conclusion

Diagramme corrélé est un vrai problème car si on inverse les OM, on n'a plus les mêmes propriétés ! On a fait du qualitatif même si super puissant ! Si on sait où est l'électron, on peut savoir où réaction a lieu ! Il faut du quantitatif -> Hückel

LG 11

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

Niveau : L2

Prérequis :

- Cours d'atomistique
- Théorie de Lewis
- Notion élémentaire d'UV-visible

Biblio : HP, Chaquin, Jean (I), Miessler, Atkins, Mathey, « Molecular photoelectron spectroscopy » Turner, Tout en un, Tec & Doc
tout en un p. 177 (valeurs des 2s, 2p de Li à Ne), HP p. 203 (config, Estab,r,.. de A2)

Plan :

I. **Diagramme d'orbitales moléculaires de H₂ et HA**

1. Rappel de la théorie des OM
2. Diagramme de H₂
3. Diagramme de HA

II. **Diagramme d'orbitales moléculaires de A₂**

1. Diagramme de O₂
2. Diagramme de N₂
3. Diagramme de X₂

III. **Diagramme d'orbitales moléculaires de AB**

1. Diagramme de CO
2. Diagramme de NO

Introduction :

Théorie de Lewis très bien mais n'explique pas tout :

- O₂ paramagnétique
- N₂ et CO iso électronique mais réactivité totalement différentes !

I. Diagramme d'orbitales moléculaires de H₂ et HA

1. Rappel de la théorie des OM

Comme dans un atome, il nous faut rechercher une fonction d'onde décrivant l'état de la molécule, c'est à dire la répartition des divers électrons au voisinage des noyaux. A priori, cette fonction dépend donc des coordonnées des électrons et des noyaux. Complexe ! (Tec et Doc)

* **Approximations de Born-Oppenheimer**

Electrons se meuvent dans le champ des noyaux immobiles.

Géométrie des noyaux fixée. Fonction d'onde ne dépend plus que des coordonnées des électrons.

* **Approximation orbitale**

$\Psi_{\text{électrons}} = \prod \varphi_i$ avec φ = orbitale moléculaire = fonction monoélectronique qui décrit la densité de probabilité de présence de l'électron i dans la molécule.

* **Méthode CLOA (Volatron)**

$$\varphi = \sum c \chi.$$

On peut ainsi tracer le diagramme d'OM

2. Diagramme de H₂ (Chaquin, p.24)

* **Rappel : obtention d'un diagramme moléculaire**

Tracé du diagramme de H₂ au tableau Avec $E(1s) = -13,6 \text{ eV}$

Energie déstabilisante > énergie stabilisante

Remplissage d'électrons

Interaction entièrement dirigée par le recouvrement car orbitales de même énergie.

Orbitale liante, antiliante

* **Application**

Structure électronique

Diamagnétique

Energie de dissociation et longueur de liaison pour H₂ très élevé ! Rivail p.95

#T1 : Hydrogénation catalytique des alcènes

Addition directe de H₂ sur alcène impossible, recours à la catalyse

* **H₂⁺** (HP p. 50)

Structure électronique

Indice de liaison : se définit comme la demi-différence entre le nombre d'électrons liants et antiliants. Conséquence $H_2^+ < H_2$

The dihydrogen ion is formed in nature by the interaction of cosmic rays and the hydrogen molecule. An electron is knocked off leaving the cation behind $H_2 + \text{cosmic ray} \rightarrow H_2^+ + e^- + \text{cosmic ray}$.

In nature the ion is destroyed by reacting with other hydrogen molecules: $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$.
The ionization energy of the hydrogen molecule is 15.603 eV.

Transition : *Molécules simples vers molécules plus complexes*

3. Diagramme de HA

* Diagramme de HF

#T2: Diagramme de HF (Volatron p.115)

Construction du diagramme **avec valeurs**.

Energie déterminé par l'écart énergétique et non plus seulement par le recouvrement
Ici on fait intervenir d'autres orbitales que s, étudier recouvrement. Remarque sur les 2pz (-18,1 eV) et 2s (-40,1 eV) très éloignées en énergie et dont on suppose qu'elles n'interagissent pas.

Liaison sigma/pi

Le coefficient est le plus gros sur l'OA la plus basse de l'OM liante. Inversement pour OM antiliante.

* Application

- Structure électronique
- Diamagnétique
- Les trois doublets ne sont pas équivalents comme en Lewis !
- Polarisation se voit avec représentation orbitales. Répartition des électrons pas équilibrée. F apporte 7, H 1 et en fait 6 doublets non liants sur F et les deux restants plus sur F en regardant les coefficients. (Volatron p.117) Le caractère ionique partiel de la liaison (Volatron p.12) contribue de façon notable à la stabilité de cette molécule et est à l'origine de son moment dipolaire (1,82 D) -> Acide fort
- Evolution HF, HCl, HBr, HI (indispensable de la liaison chimique p. 13)
- Electrons de moins en moins délocalisés sur l'halogène, le moment dipolaire diminue : 1,82 > 1,04 > 0,79 > 0,42 D. On montre la modélisation pour HF sur l'ordinateur et la répartition des électrons donnés par l'ordinateur.
- Réactivité : acide de Brönstedt fort dans l'eau. Niveaux d'énergie dans Turner p. 56, Enthalpie de dissociation (Miessler et Tarr 186)

Transition : *Si l'on met deux halogènes ensemble...*

II. Diagramme d'orbitales moléculaires de A₂

Valeurs des 2s, 2p RIVAIL (p.43 pour u.a et p.121 pour diagramme), Volatron p. 61

1. Diagrammes de X₂

* Diagramme

#T5 : Diagramme de F₂ (Volatron, HP)

Valeurs dans **Moléculaire photoélectron spectroscopy Turner**

On vérifie avec l'ordi que bien non corrélé. On calcule la différence HO-BV

Energie et longueur de liaisons pour les différents halogènes. (Chaquein 43) Permet de discuter du fait qu'on a pas corrélé bien que niveaux d'énergies rapprochés, atomes s'éloignent, donc S et ΔE varient en sens opposés.

* Applications

Structure électronique

Diamagnétique

Couleurs des halogènes, données une idée du gap par énergie d'ionisation et affinité électronique (HP, Miessler 132)

Transition : *On continue à se déplacer dans le tableau périodique*

2. Diagramme de O₂

* Diagramme

#T3 : Diagramme de O₂ (Volatron, valeurs pour CO)

Avec Valeurs

Diagramme non corrélé (explication avec grande différence d'énergie...)

* Application

Structure électronique confirmée par la photoélectron (HP)

Paramagnétique

Indice de liaison O₂, O₂⁺, O₂⁻, O₂²⁻ (Tec & Doc)

Ainsi l'ion peroxyde a une liaison O-O très affaiblie par rapport à O=O, ce qui permet de la couper et de réduire l'oxygène. En effet, le peroxyde est un oxydant puissant. On utilise le peroxyde d'hydrogène pour purifier l'eau et blanchiment.

Transition : *Si l'écart en énergie ne permet plus de négliger l'interaction 2pz et 2s...*

3. Diagramme de N₂

* Diagramme

#T4 : Diagramme de N₂ (Volatron, NTA (ICM))

Volatron->valeurs des doublets non liants

Diagramme corrélé (écart d'énergie pas suffisant)

* Applications

Structure électronique

Diamagnétique

Deux doublets non liants de basse énergie (issus de l'interaction à 4 OM), donc peu disponible et peu basique. Doublets d'énergies différentes vérifiées par spectro.

Gaz inerte (d=110 pm, E = 942 kJ/mol (Tec & Doc)) ; d'où la nécessité d'un catalyseur dans le procédé Haber de production de l'ammoniac.

Transition : *On a vu l'importance du nombre d'électrons de valence, est-ce tout ? regardons l'isoélectronique de N₂, CO...*

III. Diagrammes d'orbitales moléculaires de AB

1. Diagramme de CO

* Diagramme

#T6 : Diagramme de CO (Volatron p. 148)

Avec valeurs

* Applications

Structure électronique

Diamagnétique

Discussion sur la forme mésomère non intuitive, expliquée par le fait que O partage plus d'électron que C et qu'ils sont répartis entre les atomes. Le sens C→O ne peut être expliqué que par de gros calculs.

Moment dipolaire nul ($D=0,1$ volatron p.150) expliqué dans Rivail p.125

Effet Pi et Sigma qui se compensent.

Doublet non liant 3σ surtout développé sur le carbone et haut en énergie des responsables de propriétés chimiques intéressantes (liaison avec métaux → hémoglobine → intoxication)

Orbitales antiliante vide sur le carbone joue un rôle important dans la formation de la liaison entre un métal de transition et une molécule de monoxyde de carbone. Visible en spectro (Spessard p. 62)

→ Procédé Monsanto, synthèse industrielle de l'acide acétique

Comparaisons CN⁻, N₂ et CO tous les trois isoélectroniques (Miessler 43)

Dangereux pour le corps car se fixe sur le fer à la place du dioxygène !

2. Diagramme de NO

* Diagramme

#T6 : Diagramme de NO (tout en un, Tec & Doc, Miessler)

Pareil que A₂ mais pas même énergie donc OM dyssymétrisée.

Diagramme corrélé

* Applications

Structure électronique

Diamagnétique

Indice de liaison : 3, donc d'après la forme de Lewis, l'atome le moins électronégatif porte la charge !.

Plus gros lobe sur le carbone ! là où se forme la liaison

Vasodilatateur

Conclusion

Diagramme OM explique plein de choses mais pas tout

* Limites :

Explique pas pourquoi solide, liquide, gaz. Ne prend pas en compte la polarisabilité (dipôle instantané)
Facile mais attention...

LG 12

Théorie du champ cristallin. Applications

Niveau : L3

Prérequis : - Théorie des orbitales moléculaires
- Interaction électrostatique
- Notions de complexes
- Notion de magnétisme et de spectroscopie
- Théorie des groupes

Biblio : Shriver, Huheey, Casalot, BUP 2008, Kettle

Plan :

I. Complexes des éléments du bloc d

1. Structure
2. Géométrie

II. Théorie du champ cristallin

1. Les hypothèses du modèle
2. Levée de dégénérescence
3. Configuration électronique
4. Facteurs influençant Δ_0

III. Application à l'étude des complexes

1. Propriétés magnétiques
2. Propriétés spectroscopiques
3. Structure et géométrie

Introduction :

Les propriétés physico-chimiques des molécules sont dues aux électrons : réactivité, formation de liaisons, couleur et magnétisme. Pour les molécules on a des théories pour avoir des niveaux énergétiques et les configurations électroniques. On en a besoin pour les complexes des métaux. On se limitera ici aux éléments du bloc d mais métaux des blocs s, p et f font aussi complexes ! mais moins utilisés.

La chimie de coordination a commencé avec Werner en 1886 (PN 1913) qui a compris la structure des complexes.

I. Complexe des éléments du bloc d

1. Structure

*** Définition (Shriver p. 211)**

Dans le contexte de la chimie des métaux d, le terme complexe désigne un atome ou un ion métallique central entouré d'un ensemble de ligands.

***Un centre métallique.**

Orbitales d à disposition. Description.

Joue le rôle d'acide de Lewis, auquel vient se fixer des bases de Lewis par des liaisons de coordination (plus faible que covalente mais plus forte que Van der Waals ou LH)

*** Une sphère de coordination.**

Cette base de Lewis est un ligand.

Un ligand est un ion ou une molécule qui peut avoir une existence indépendante. (Shriver p. 211)

Il peut se lier avec un ou plusieurs sites (mono ou polydentates) directement à l'ion métallique.

Pas évident à l'époque ! Werner PN 1913 avait compris qu'il ne suffit pas de tenir compte du degré d'oxydation du métal, mais de sa coordination. Celle-ci peut très bien être supérieure au degré d'oxydation ! Huheey p. 389, Kettle intro

Transition : autre grand apport de Werner : structure spatiale d'une certaine symétrie, les liaisons avec les ligands ont des directions fixes dans l'espace. Huheey p. 390

2. Géométrie

Il existe différentes géométries associées aux ligands. On ne va s'intéresser qu'aux géométries possédant un grand nombre de symétrie, les plus couramment rencontrées et étudiées.

*** Pour 6 ligands**

Symétrie octaédrique : Série de Cobalt étudiée par Werner (Huheey p. 388) ; Mn + acac

***Pour 4 ligands**

D_{4h}, plan carré : cis et trans Pt, anti-cancéreux (Shriver p. 214)

Tétraédrique : FeCl⁴⁻

Transition : un travail considérable a été accompli pour tenter de formuler des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination et de rationaliser et de prédire leurs propriétés. Rester humble, théorie du champ cristallin, dont les notions sont encore utilisées par les chimistes usuels.

II. Théorie du champ cristallin

1. Les hypothèses du modèle (Huheey 394, Kettle 123)

Proposée pour la première fois par Hans Bether en 1929.

La théorie du champ cristallin suppose que :

- la seule interaction entre le cation métallique et les ligands est électrostatique.

Donc, l'interaction entre les électrons du cation et ceux des ligands est uniquement répulsive

- les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles

On étudie l'influence des ligands sur les orbitales de valence, les OA d partiellement remplies.

Transition : Assez simpliste..., voyons quelles informations sont accessibles.

2. Levée de dégénérescence (Huheey 395)

* Principe

- Dans un ion métallique isolé à l'état gazeux, les cinq orbitales d sont dégénérées.

- Si on place autour du métal un champ de symétrie sphérique de charges négatives, les orbitales restent dégénérées, mais leur énergie augmente à cause de la répulsion entre les électrons des orbitales et le champ négatif.

- Si le champ résulte de l'influence de ligands localisés, le champ n'est plus sphérique et la dégénérescence des orbitales d est levée. Cette levée est au cœur de la théorie.

* Cas de la symétrie octaédrique

Schéma du [Kettle 125](#) et modèle moléculaire.

-> les orbitales ne sont pas affectées de la même façon. Les orbitales situées le long des axes sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre les axes.

-> un dédoublement en deux groupes. Les dénominations que l'on donne habituellement à ces deux groupes indiquent aussi ces propriétés de symétrie : t_{2g} et e_g .

-> l'ampleur du dédoublement est Δ_o (o signifiant octaédrique), le barycentre doit rester constant.

Autrement dit, l'énergie de l'ensemble des orbitales est augmentée par la répulsion des ligands qui s'approchent dans la première étape, mais le réarrangement des ligands lors du passage du champ sphérique hypothétique au champ octaédrique n'altère pas l'énergie moyenne des cinq orbitales d.

Cette constance du barycentre des orbitales d vaut pour tous les complexes quelque soit la géométrie.

Ceci implique : $0,4 \Delta_o$ et $0,6 \Delta_o$ de déplacement.

Un ordre de grandeur est $\Delta_o = -25$ à 350 kJ/mol ! De l'ordre de grandeur des réactions chimiques ! ([Casalot 139](#)) On verra la suite comment apprécier ce paramètre et comment le mesurer grâce à la spectroscopie. Un des premiers succès de cette théorie !

* Remarques

On peut croire, avec ce seul schéma, que la formation du complexe est énergétiquement défavorable.

Première limite du CC : ne tient compte que de la déstabilisation dans la mer d'effets stabilisants.

En effet, les ligands sont en interaction forte avec l'ion métallique central, et la stabilité du complexe

résulte pour une part importante de cette interaction. Un effet secondaire beaucoup plus faible provient de l'interaction ligand-orbitale d, 10% de l'interaction métal-ligand globale ! mais elle a des conséquences majeures sur les propriétés du complexe comme on le verra ([Shriver p. 227](#))

* Cas en symétrie tétraédrique et plan carré

Egalement dégénérescence mais moins évident. $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$

Le dédoublement du au champ cristallin est intrinsèquement plus faible que celui du champ octa car il n'y a que deux tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct.

Transition : *On a des orbitales dégénérées comment sont-elles occupées par les électrons ?*

3. Configuration électronique (Huheey 399)

* Symétrie octaédrique

On commence à remplir les orbitales. En parallèle, on peut montrer à chaque fois le tableau du [Huheey 401](#) qui montre l'ESCC

***d¹** : Ti³⁺

L'électron occupe une orbitale t_{2g} d'énergie $-2/5 \Delta_o$ par rapport au barycentre des orbitales d. Le complexe est stabilisé de $0,4 \Delta_o$ par rapport à la situation du champ sphérique hypothétique : on appelle cette énergie ESCC, l'énergie de stabilisation du champ cristallin.

De même, pour les ions d^2 et d^3 , on s'attend à ce que les électrons suivent la règle de Hund, occupent les orbitales dégénérées et restent célibataires. L'ESCC est donc de $0,8 \Delta_o$ et $1,2 \Delta_o$

***d⁴** : Cr²⁺

Deux choix pour le 4^e électron.

La configuration adoptée sera celle qui possède l'énergie la plus basse, et cela dépendra des importances relatives de Δ_o et de P, qui est l'énergie nécessaire pour appairer deux électrons dans une orbitale.

Energie d'appariement

Ce terme comprend deux autres : l'un est la répulsion coulombienne intrinsèque qu'il faut surmonter pour forcer deux électrons à occuper la même orbitale (ce terme diminue quand n augmente car les orbitales sont plus diffuses), l'autre est la perte d'énergie d'échange qui intervient lorsque deux spins parallèles sont forcés à adopter des spins antiparallèles (énergie d'échange proportionnelle au nombre de paires d'électrons ayant des spins parallèles, donc d^5 souvent à champ faible). Ordre de grandeur ([Huheey 402](#) : de l'ordre de 200 kJ/mol !!)

Discussion

$\Delta_o < P$: champ faible

$\Delta_o > P$: champ fort

Remarque : l'ESCC sera donc plus importante en champ fort ! Voir tableau

Même problème jusqu'à d^7

* **d⁸ à d⁹** : pas le choix de nouveau

* Symétrie tétraédrique

$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$, les bas spins sont rarement observés. En effet, les énergies de dédoublement ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'appairer et les configurations bas spins sont rarement observées.

* Symétrie plan carré

d^8 à bas spin -> typiques

Transition : comment savoir si Δ_o est grand ou petit ?

4. Facteurs influençant la valeur de Δ_o (Huheey 404)

*** Degré d'oxydation de l'ion métallique :**

Δ_o augmente avec la charge, diminution de l'effet d'écran. [Casalot](#)

Ion très chargé, liaison plus courte, plus d'interaction [Shriver](#)

Ex : tableau

*** Nature de l'ion métallique (pour un même ligand)**

Colonne : Δ_o augmente : corrélation de la liaison ML due à la grande taille des orbitales

Les complexes de la 4e et 5e période sont beaucoup plus disposés à être à bas spin que ceux de la 3e

Lignes : Δ_o diminue : contraction du rayon atomique, orbitales moins disponibles, moins bon recouvrement.

Ex : tableau

*** Nature des ligands**

On peut classer les ligands dans l'ordre de force croissante du champ et on obtient la série spectrochimique. Une telle série avait déjà été découverte par Tsuchida avec l'introduction de la théorie ([Kettle](#)). Valeurs ([Shriver 228](#)) Encore un des défauts du champ cristallin de ne pas pouvoir l'expliquer mais nous apporte quand même beaucoup de choses comme nous allons le voir

Transition : Les ligands influencent donc le dédoublement et entraîne formation HS ou BS, comment le savoir ?

III. Etudes des propriétés des complexes

1. Propriétés magnétiques ([Shriver 231](#))

*** Formule du spin seul**

On cherche à interpréter le caractère paramagnétique ou diamagnétique d'un complexe.

Lorsque l'atome ou l'ion fait partie d'un complexe, tout moment angulaire orbital peut être éliminé à cause de l'interaction des électrons avec leur environnement non sphérique : le moment angulaire de spin subsiste et donne naissance au paramagnétisme de spin seul qui est caractéristique de nombreux complexes des métaux d.

Le moment magnétique est $\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B$ avec μ_B magnéton de Bohr ; S le spin
 $S = 1/2N$ avec N le nombre d'électrons célibataires et $\mu = \sqrt{N(N+2)} \mu_B$

*** Mesure**

On peut développer Gouy

La mesure du moment magnétique permet de déterminer le nombre N et de distinguer les complexes à champ fort des complexes à champ faible et de valider la levée de dégénérescence.

(si moment angulaire apparaît... marche plus, hypothèses plus valable)

*** Exemple**

Ni dans le [BUP](#)

Comment on utilise TCC : on émet hypothèse (Δ_o , P) et géométrie.

On regarde les propriétés que l'on devrait obtenir.

On a accès expérimentalement aux propriétés.

Invalide ou non le modèle.

Transition : *champ fort/faible dépend des ligands, et on peut le voir en spectro...*

2. Propriétés spectroscopiques (Huheey 433, BUP 2008)

* Principe

La diversité des couleurs des complexes des métaux de transition a depuis longtemps fasciné l'observateur. Par exemple, les solutions aqueuses de Co^{2+} octaédrique sont roses, mais celles de CoCl_4^{2-} tétraédrique sont bleues ! Et d'autres encore...

Toutes ces couleurs sont produites par des transitions électroniques entre des niveaux dont l'espacement correspond aux longueurs d'onde de la lumière visible. Dans les complexes, on dit couramment que ces transitions sont des transitions d-d parce qu'elles concernent les orbitales d du métal. Les couleurs observées sont évidemment intimement liées à l'importance de l'espacement de ces niveaux. Puisque cet espacement dépend de facteurs comme la géométrie, la nature des ligands et le degré d'oxydation de l'atome centrale, les spectres électroniques peuvent apporter des informations intéressantes...

* Exemple d¹ Spectre Shriver 228

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: les transitions spectrales observées reflètent la différence d'énergie réelle entre les niveaux e_g et t_{2g} . Accès direct à Δ_o par λ .

Pareil pour d⁹ de par l'équivalence électron-trou

* Exemple dⁿ

Ici, la transition donne lieu à un nouvel état. La différence d'énergie entre les deux états n'est plus simplement Δ_o ! D'autres paramètres entrent en jeu (répulsion interélectronique). Donc plusieurs états possibles pour une configuration de l'état excité. Plusieurs transitions possibles -> plusieurs raies. Exemples

* Bilan

De façon générale, pour moduler la couleur, il faut jouer sur Δ_o

Par exemple, en changeant les ligands (BUP 2008), exemple du Ni^{2+}

Lien entre l'expérience et la théorie, confirme l'explication de la levée de dégénérescence.

Grosse limite du champ cristallin ! car ne tient pas compte de la nature des ligands.

Transition : *Les données spectro peuvent être utiles pour étudier la géométrie des complexes...*

3. Structure et géométrie (Huheey 449)

a. Effet Jahn-Teller

* Mise en évidence

On regarde le spectre de TiCl_6^{3-} : on voit une petite bosse en plus.

* Enoncé

Si la configuration électronique à l'état fondamental d'un complexe non linéaire présente une dégénérescence orbitale, le complexe se déformera pour lever la dégénérescence et atteindre une énergie inférieure. (Shriver)

* Interprétation

Schéma [Huheey 450](#)

Dans le cas du titane, légère compression des ligands axiaux aux basses températures

* Généralisation

Tous les complexes ML_6 qui sont susceptibles de subir des déformations de Jahn-Teller possèdent des configurations octaédriques qui impliquent une occupation électronique asymétrique de l'orbitale e_g ou t_{2g} . Exemples de complexes de Cuivre ([Huheey 453](#))

Remarque : JT identifie une géométrie instable, il ne prédit pas la déformation préférée. ([Shriver](#))

Transition : *Cette recherche de stabilisation suivant plusieurs géométries permet de justifier la structure des spinelles...*

[b. Structure des spinelles](#) ([Huheey 411](#), [Casalot p. 83, 139](#))

On peut expliquer le choix des sites dans certains matériaux cristallins comme les spinelles. La structure spinelle est celle des composés de formule générale AB_2O_4 où A est divalent et B trivalent. Les ions oxydes forment un réseau cubique compact avec huit lacunes tétra et quatre octa.

Spinnelle directe : A dans tétra, 2 B dans 2 octa

Spinnelle inverse : B dans tétra, A et B dans 2 octa

On peut prévoir que la spinelle directe est la plus stable dans la mesure où elle conduit à une coordination de 4 pour l'ion divalent et de 6 pour l'ion trivalent. (il faut juste compenser la charge plus, ni trop, ni pas assez)

Des considérations énergétiques liées à la stabilisation apportée par le champ cristallin peuvent expliquer certaines inversions, bien que 5 à 10% de l'énergie de liaison totale du système !

On suppose que O^{2-} est à champ faible. On détermine ESCC pour octa et tétra.

Première étape :

Stabilité des sites O et T.

Tableau du [Casalot 139](#)

Un ion d^y occupe préférentiellement un site octaédrique sauf pour les configurations indifférentes d^0 , d^5 et d^{10} .

Deuxième étape : calcul des ESCC fait dans le [Casalot 140](#)

Mn_3O_4 : spinelle directe

Fe_3O_4 : spinelle inverse.

Bien que la théorie du champ cristallin permet d'interpréter avec succès les structures observées pour les spinelles de la troisième période, il faut l'appliquer avec précautions aux autres exemples. Lorsqu'on compare des structures pour lesquelles les autres facteurs (rayons ioniques, covalence...) sont plus dissemblables, l'énergie liée à la levée de dégénérescence des orbitales d seule n'explique pas en général les faits observés. Dans ces cas-là, une analyse plus approfondie est nécessaire.

Transition : *On revient un peu en arrière, maintenant que l'on a du recul et on examine de plus près les spectres obtenus.*

Conclusion :

Théorie super simplifiée, pas mal de résultat. Limites : série spectrochimique et les anions, la rationaliser ; couleur de MnO_4^- d^7 , formation du complexe [Huheey p. 407](#)
Théorie qui va plus loin, champ des ligands.

LG 13

Nature de la liaison métal-ligand. Influence sur les propriétés chimiques du métal et du ligand.

Niveau : L3

Prérequis : - Théorie des OM

- Théorie du champ cristallin
- Spectroscopie IR, RPE
- Equilibres chimiques (acide-base, oxred)
- SEAr, SNAr

Biblio : BUP 861, Shriver, Mingos, Huheey, Astruc, Lippard, IES

Plan :

I. Modélisation de la liaison métal-ligand

1. Théorie du champ cristallin
2. Théorie du champ des ligands

II. Influence sur les propriétés chimique du métal

1. Propriétés d'oxydoréduction
2. Propriétés acido-basiques

III. Influence sur les propriétés chimique du ligand

1. Propriétés acido-basiques
2. Réactivité

Introduction : (Huheey p. 387, 391)

Définitions : (Shriver p.211, IES)

Complexe, ligand, composé de coordination, métal, métal de transition.

Les composés de coordination ont constitué un défi pour les chimistes inorganiciens depuis leur découverte au dix-neuvième siècle. Autrefois, ils paraissaient insolites parce qu'ils semblaient défier les règles habituelles de la valence (d'où l'appellation de « complexes »). Ils constituent aujourd'hui une bonne part de la recherche courante en chimie inorganique. Bien que l'on puisse élargir les théories courantes de la liaison pour traiter ces composés, ils présentent toujours des problèmes théoriques stimulants, et au laboratoire, certaines synthèses restent un défi.

L'ère moderne de l'étude de la chimie de coordination a commencé avec deux hommes, Werner et Jorgensen. Tous deux étaient des chimistes astucieux, non seulement au laboratoire, mais aussi dans le domaine de l'interprétation et de la théorie et ils étaient adversaires. Werner avait raison. Naissance de la chimie de coordination.

On va essayer de comprendre la structure de composés en s'intéressant à la liaison métal-ligand. Et ensuite voir ce qu'elle change pour le métal et le ligand et quelles sont les applications que l'on peut en tirer et qui fascinent les inorganiciens encore aujourd'hui...

I. **Modélisation de liaison métal-ligand** (Huheey, Shriver)

Un travail considérable a été accompli pour tenter de formuler des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination, et de rationaliser et de prédire leurs propriétés. Le premier succès, dans cette perspective, a été la théorie de la liaison de valence mais en pratique par Linus Pauling et d'autres auteurs dans les années 30. Dans les années 50 et 60, la théorie de champ cristallin est devenue prédominante

1. **Théorie du champ cristallin**

1929, Hans Bethe

* **Principe**

Interaction entre l'ion métallique et les ligands est électrostatique ou ionique, les ligands étant considérés comme des charges ponctuelles négatives. Malgré ces prémisses plutôt irréalistes, la théorie fonctionne bien pour expliquer plusieurs propriétés importantes des complexes.

* **Orbitales d**

Description

* **Symétries octaédrique, tétraédrique, plan carré**

Dédoublement (ordre de grandeur), ESCC, haut spin/bas spin

* **Facteurs influençant le dédoublement**

Degré d'oxydation du métal, nature de l'ion métallique, nombre et géométrie des ligands, nature des ligands

Transition : *N'explique pas tout, notamment la série spectrochimique...*

2. Théorie du champ des ligands

* Preuves de la covalence des liaisons

- effet néphélauxétique : spectre électronique \rightarrow répulsion électronique diminue par formation de la liaison, délocalisation des électrons.
- RPE : interaction électron célibataire du métal avec les noyaux magnétiques des ligands.

* Complexe octaédrique

D'abord H_6 (que σ), puis liaison π et justifier la série spectrochimique.

II. Influence sur les propriétés chimiques du métal

1. Propriétés oxydo-réductrices (Lippard p. 27, Mingos p.354, Shriver p.410)

Des changements dans le ligand de l'atome donneur et de la stéréochimie du centre métallique peuvent entraîner de grandes variations du potentiel auquel les réactions de transfert électronique se produiront.

* **Exemple du Cu** (T_d stabilise Cu I, carré plan stabilise Cu II). Cu II en plan carré mais si ligand volumineux, se déforme en T_d et du coup Cu I plus stabilisé ! Et Cu II plus oxydant, E augmente.

* Exemple du Co.

Faire un calcul de ESCC en champ fort et en champ faible pour chaque degré d'oxydation et montrer l'importance du ligand.

Transition : *Ligand modifie capture d'électrons mais de protons.*

2. Propriétés acido-basiques (Mingos p.355, Shriver p. 554)

Le remplacement de ligands bon σ -donneurs par des pauvres π -accepteurs rend le métal meilleure base de Lewis. Tableau de pK_a suivant le ligand.

Cas du ligand CO

Transition : *Propriétés acido-basiques du ligand également modifiées.*

III. Influence sur les propriétés chimiques du ligand

1. Acido-basicité (Shriver p. 150, BUP p.181 ; Lippard p.25)

Biologie

La charge positive du métal stabilise l'anion de la base.

Cas des aqua-complexes

Force de l'acidité de l'eau augmente lorsque la charge positive augmente et que le rayon ionique diminue. Peut mener à des oxydes (BUP) si cation très chargée.

Transition : *On a vu le changement de réactivité face à une base, maintenant on va voir à d'autres réactifs.*

2. Réactivité

1. Ligand H₂ (Astruc p. 193)

Liaison fragilisée.

Application : cycle de Wilkinson

2. Ligand CO (Shriver p.556, Astruc p. 155)

Interaction orbitaire, IR, discussion de la liaison

Si IR montre fréquence importante, susceptible d'être attaqué par nucléophile (synthèse de carbène de Fischer)

Si IR montre fréquence faible (rétrodonation), susceptible d'être attaqué par un électrophile.

3. Ligand arène (Huheey p.700)

Les hydrocarbures insaturés coordonnés sont particulièrement aptes à subir des réactions nucléophiles, même s'ils résistent à de telles réactions lorsqu'ils sont libres, à cause de leur relative richesse électronique. Lors de la coordination, ils donnent un peu de densité électronique au métal et perdent ainsi un peu de leur résistance aux réactions avec les nucléophiles.

La chimie organique du benzène est dominée par les réactions de SEAr mais sous forme de ligand coordonné, le benzène subit des substitutions nucléophiles. Ce changement spectaculaire de comportement est un bon exemple de l'influence considérable que la coordination peut avoir sur la chimie d'une molécule.

Conclusion :

Catalyse très important !

Bio : un métal, différents ligands -> différents rôles ! Importance de bien connaître la liaison métal-ligand

Lippard p.36 ; 66 : autres exemples de réactivités modifiées des ligands, ARN excellente capacité de liaison aux métaux. -> cis-platine

LG 14

Les éléments de transition : structure électronique et principales caractéristiques physiques et chimiques illustrées par quelques exemples

Niveau : L3

Prérequis : - Configuration électronique

- Modèle de Slater
- Electronégativité
- Théorie des OM
- Réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction
- Notion de catalyse
- Notion de cristallographie

Biblio : Shriver, Atkins, Atkins Jones, Mingos, HP chimie matériaux, Wulfsberg, T&D PCSI, Casalot

Plan :

I. Propriétés atomiques des éléments de transition

1. Configuration électronique
2. Energie d'ionisation
3. Electronégativité

II. L'élément de transition sous forme métallique

1. Cohésion du métal
2. Propriétés physiques
3. Propriétés chimiques

III. L'élément de transition sous forme de complexe

1. Présentation des complexes
2. Théorie du champ cristallin
3. Propriétés physiques

4. Propriétés chimiques

Introduction : (Shriver 291 Jones 657)

Définition : EdT

Tout élément ayant une sous-couche d ou f partiellement remplie dans l'un de ses degrés d'oxydation stable. On se limitera ici au sous-couche d.

On retrouve les EdT à l'état nature majoritairement sous formes

- d'oxydes métalliques et de cations métalliques.

Magnétite Fe_3O_4 (propriétés magnétiques)

TiO_2

- de sulfure

NiS

- d'alliage

FeCr_2O_4 (utilisé pour l'acier inoxydable).

L'homme les utilise très largement sous forme

- métallique

Les EdT sont très rigides. Cette propriété alliée à leur vitesse modérée d'oxydation par l'air, explique

l'utilisation intensive du fer, du cuivre et du titane dans la construction des véhicules et des bâtiments

La révolution industrielle a été rendue possible par le fer sous la forme de l'acier, un alliage utilisé pour la construction et le transport.

Ti (aérospatiale)

Le cuivre est un composant essentiel de supraconducteurs.

- d'entités appelées complexes

Le vanadium et le platine sont utilisés dans l'élaboration de catalyseurs pour réduire la pollution et dans l'effort constant pour faire de l'hydrogène le carburant de notre avenir. Exemple : pot catalytique !

Le fer est un composant essentiel du sang des mammifères

Des composés du cobalt, du molybdène dans les vitamines et des enzymes essentielles.

D'autres composés rendent simplement la vie plus colorée. La merveilleuse couleur du verre bleu au cobalt, les bleus et les verts brillantes des poteries cuites au four et de nombreux pigments utilisés par les artistes utilisent des EdT. Fer, cuivre (fil électrique -> conducteur)

On vient de voir à travers ces qq exemples qq propriétés que peuvent avoir ces EdT ainsi que leur grande variété de formes.

Nous allons étudier la structure électronique des EdT pour expliquer ces qq propriétés physiques et chimiques.

I. Propriétés atomiques des éléments de transition

1. Configuration électronique (Mingos p. 275 ; Casalot p. 131)

Il faut déterminer la structure électronique des éléments.

Exemple : 3^e période [Ar] 4s² 3dⁿ 0 < n' < 10

Exception : Cr et Cu car les 4s et 3d sont proches en énergie, stabilisation par sous-couche pleine ou demi-pleine.

Attention, selon les règles de construction, les orbitales 3d sont les dernières à être occupées. Mais une fois occupée, leur énergie est légèrement inférieure à celle des orbitales ns externes. (Jones p. 658)

Electrons de cœur/valence : ce sont les électrons de valence qui sont responsables de la réactivité. Nous allons nous intéresser qu'à eux.

Sous-couche d partiellement remplies -> acide de Lewis. Ils peuvent réagir avec d'autres bases de Lewis (ligands) et faire un complexe.

Transition : *L'attraction du noyau sur les électrons va beaucoup jouer. On peut l'observer à travers les énergies d'ionisations*

Rayons atomiques des EdT assez similaires (Shriver p. 24)

Augmentent de haut en bas et de droite à gauche. En descendant dans un groupe, on trouve les électrons de valence dans des orbitales de nombre quantique principal croissant et par conséquent de rayon moyen de plus en plus grand. Le long d'une période, les électrons de valence sont dans les orbitales de même couche, mais l'augmentation de la charge nucléaire effective le long de la période attire les électrons et rend les atomes de plus en plus compacts. Anomalie pour la période 6, rayons pas bien plus grand que ceux de 5. En effet, ces éléments sont précédés par les lanthanides qui correspondent au remplissage des 4f. Or ces orbitales ont de faibles propriétés de blindage. L'addition des répulsions interélectroniques à travers le bloc f ne peut compenser l'augmentation de la charge nucléaire, et Z^* augmente le long d'une période. L'effet prédominant de ce dernier phénomène attire les électrons et conduit à un atome plus compact.

Les rayons atomiques jouent un rôle central pour les propriétés chimiques des éléments, et de petites variations peuvent avoir des conséquences importantes.

Comme la répulsion des électrons d est faible (du fait de la forme des orbitales qui occupent des régions différentes de l'espace), la charge nucléaire croissant peut, au début, les attirer vers l'intérieur, et les atomes deviennent plus petits. Plus loin dans la période, il y a tellement d'électrons d que la répulsion interélectronique augmente plus rapidement que la charge nucléaire, et les rayons commencent à augmenter de nouveau. Comme ces attractions et ces répulsions sont finement équilibrées, la gamme des rayons atomiques des métaux d n'est pas très étendue.

2. Energie d'ionisation

* **Rappel du modèle de Slater** Tec & Doc, HP,...

On considère un électron et il voit un noyau de charge effective Z^* . Plus Z^* est grand, plus l'électron est retenu.

Graphes $Z^* = f(\text{élément})$: Wulfsberg p. 26

Les orbitales 3d sont donc plus contractées que les orbitales 4s.

Graphes densité électronique = $f(r)$ Mingos p. 277

En phase gazeuse, on arrache électron en premier de la 4s car ce sont les électrons les plus accessibles. *Bien que les 3d soient toujours plus basses en énergie que les orbitales 4s, les énergies totales de quelques atomes sont plus basses lorsque 4s est remplie avant 3d, cela étant dû aux répulsions interélectroniques.* [Wulfsberg p. 29](#)

Slater propose d'associer une énergie à chaque orbitale. Mais cette énergie en soit ne veut rien dire. Il faut regarder des différences d'énergie, notamment énergie d'ionisation

* **Energie d'ionisation**

Z^* augmente le long d'une période et le long d'une colonne jusqu'à se stabiliser.

Ainsi on peut prévoir une évolution similaire de l'énergie d'ionisation que l'on peut obtenir expérimentalement ([HP PCSI 1](#), comparaison Slater/expérience [Leforestier](#))

Graphes : $E_i = f(Z)$ [Tec & Doc p. 32](#)

On remarque que les E_i sont très faibles pour les EdT comparé aux autres éléments. Cette tendance se poursuit pour les autres E_i (graphe [HP PCSI 1](#)). EdT va pouvoir avoir différents DO et intervenir dans des processus redox. Tableau [Jones p. 660](#)

3. **Electronégativité** ([Wulfsberg p. 44](#))

L'échelle d'électronégativité de Pauling est basée sur l'étude des liaisons. Allred et Rochow ont essayé de proposer une échelle ayant une base plus théorique : électronégativité = force exercée par un atome sur ses électrons de valence : $F = e^2 Z^* / r^2$. Z^* est la charge effective de Slater et r , le rayon covalent. Ils introduisent certains paramètres de telle sorte que la plage de leurs valeurs corresponde à l'échelle de Pauling. Ils obtiennent une relation.

Tableau.

Pour les éléments de la deuxième, troisième et quatrième période, les électronégativités correspondent à celle de Pauling et nous permettent en plus de donner des explications sur les tendances périodiques principales des électronégativités de Pauling.

- Electronégativités augmentent de gauche à droite car Z^* croît. Electrons de valence (y compris ceux intervenant dans la liaison) sont donc plus fortement attirés par le noyau.

- Lorsqu'on descend dans les groupes 1 et 2, Z^* reste souvent constant ; la faible diminution est due au fait que la taille de l'atome est plus grande. Les électrons de la liaison sont plus éloignés du noyau et subissent donc une attraction nucléaire quelque peu plus faible.

On voit que l'électronégativité des EdT pas très élevée -> électropositif ! Pourra réagir avec des éléments électronégatifs comme l'oxygène et former des oxydes (qui est souvent la forme naturelle des EdT [Shriver p. 291](#)).

Ca montre aussi que les électrons sont peut attachés au noyau -> propriétés redox et différents DO !

Evolution [Mingos p. 365](#)

Transition : grâce à une étude simple de la structure électronique des EdT on a pu dégager une idée sur leur réactivité (redox, complexante) avec de nombreux DO accessibles. Maintenant, on va chercher à aller plus loin dans l'étude de la structure électronique et l'EdT sous forme de complexe/métal pour expliquer les différentes propriétés physiques et chimiques.

II. Les éléments de transition sous forme métallique

1. Cohésion du métal (Mingos 280)

Enthalpie d'atomisation forte -> liaisons M-M forte dans structure métallique

* Théorie des bandes Shriver 106

-> structure électronique du métal ?

L'idée centrale de la description de la structure électronique des solides est que les électrons de valence fournis par les atomes couvrent l'ensemble de la structure. Ce concept s'exprime de façon plus formelle en faisant une simple extension de la théorie des OM où le solide est traité comme une molécule infinie.

Le recouvrement d'un grand nombre d'orbitales conduit à des orbitales moléculaires d'énergies très voisines qui forment ainsi une bande pratiquement continue. Les bandes sont séparées par des intervalles de bandes, qui sont des valeurs de l'énergie pour lesquelles il n'y a pas d'orbitales moléculaires.

La largeur totale de la bande, qui reste finie même si N tend vers l'infini dépend de l'intensité des interactions entre les atomes voisins. Plus l'interaction est intense (fort recouvrement), plus la différence d'énergie entre l'orbitale totalement liante et l'orbitale totalement anti liante est grande. La différence d'énergie entre deux orbitales voisines tend vers zéro lorsque N tend vers l'infini car le domaine d'énergie des orbitales est fini. Cela signifie qu'une bande est constituée d'un nombre dénombrable de niveaux d'énergie qui forment pratiquement un continuum.

* Répartition des électrons HP 75

La répartition des électrons dans les bandes d'énergie suit les règles générales de la MQ, principe de Pauli, état fondamental. Les électrons disponibles occupent, dans les solides, les niveaux d'énergie croissants, bande par bande, en commençant par la plus basse, chaque orbitale pouvant accueillir deux électrons à spins opposés : $2N$ électrons au maximum peuvent donc occuper une bande formée par N OA.

Pour EdT, orbitales 4s et 3d proches en énergie -> recouvrement des bandes. Il en résulte que les électrons de valence se répartissent autrement dans le cristal : des électrons 4s viennent en fait occuper la bande 3d.

L'aimantation permanente que les métaux ferromagnétiques possèdent à 0 K donne une bonne indication du nombre d'électrons N_1 dans la 3d ($N_1 = 10 - n$), le reliquat des électrons de 4s (N_2).

Valeurs du nombre d'électrons 3d et 4s

-> continuum d'énergie, les électrons peuvent transiter. Modèle du réseau d'atomes et mer d'électrons libres (correspond avec ce qu'on a vu dans I, sur les électrons facilement arrachés, EI faible)

Transition : *Cette modélisation de la structure électronique des métaux va permettre d'expliquer propriétés physiques du métal*

2. Propriétés physiques

a. Conductivité électronique et thermique (HPp. 75, Mingos 283)

Le niveau de Fermi tombe dans la bande de valence.

Passage des électrons de la bande de conduction à la bande de valence -> conduction électronique et circulation électronique. -> conductivité thermique (transfert d'énergie cinétique des électrons libres)

b. Température de changement d'état (Mingos 280)

Comme liaison C-C fortes, T_{fus} et T_{éb} grandes.

3. Propriétés chimiques

a. Formation d'oxydes (Mingos 357)

D'après I, EdT électropositif, peut réagir avec oxygène -> oxyde -> propriétés acido-basiques des oxydes : plus le DO augmente, plus l'oxyde est acide.

Exemple : CrO (II) basique, Cr₂O₃ (III) amphotère, CrO₃ (VI) acide Jones 661

b. Formation d'alliages

Rayons atomiques des EdT assez similaires (Shriver p. 24)

Explication : Jones p. 659

Certains atomes d peuvent aisément en remplacer d'autres dans un réseau cristallin et donc former une gamme étendue d'alliages, dont les nombreuses variétés d'acier.

Possibilité de substitution d'atomes -> alliage (Cu/Au)

Exemple : Jones p. 692 : alliage plus dur que le métal pur !

Les alliages sont des mélanges solides de métaux conçus pour répondre à des besoins spécifiques. Par exemple, les cadres des vélos de course sont faits d'un acier qui contient du manganèse, du molybdène et du carbone qui leur donnent la rigidité nécessaire pour résister aux chocs mécaniques. On utilise des cadres en titane, mais ce n'est pas le métal pur. Le titane métallique s'étire facilement, au point qu'il se déforme sous tension. Mais lorsqu'il est allié avec des métaux comme l'étain et l'aluminium, le titane conserve sa flexibilité mais ne se déforme pas.

Les alliages homogènes de métaux ayant des rayons similaires sont des alliages de substitution.

Exemple : alliages monétaires pour durabilité (au moins 3 ans), résistance électrique (pour que les pièces authentiques puissent être identifiées par les distributeurs automatiques).

c. Catalyse hétérogène

Adsorption, réaction, désorption sur un support avec grande surface. Les EdT conviennent car les orbitales de EdT sont nombreuses et diffuses -> permet un recouvrement avec orbitales des molécules à adsorber et possibilité de former des liaisons, de créer un nouvel intermédiaire qui permet donc de passer par un chemin réaction de E_a moins élevée.

Exemple : hydrogénation sur Pd

Catalyseur : souvent dans la colonne du Ni

Transition : catalyse hétérogène : milieu réactionnel pas homogène, difficile à contrôler, et il faut apporter les produits à la surface du catalyseur -> solution pour améliorer ça. Catalyse homogène avec métaux de transition. Ce qui nous amène à étudier les EdT sous forme de complexe.

III. L'élément de transition sous forme de complexe

1. Présentation des complexes (Jones 671)

MdT : acide de Lewis.

Peut s'entourer de bases de Lewis pour former des liaisons de coordination.

Exemples de complexe avec différentes coordination (4,6,...)

Transition : *Structure électronique des complexes ?*

-

2. Théorie du champ cristallin (Shriver 227)

Cf LG 12

Théorie électrostatique pour ligand et orbitale pour métal.

Montré l'approche des ligands et la déstabilisation des orbitales du métal.

Transition : *ceci va nous permettre d'expliquer les propriétés physiques des complexes.*

3. Propriétés physiques

a. Propriétés spectroscopiques (Wulfsberg 440 428)

Tableau des couleurs p. 428 aquacomplexes

Transition possible, absorbent dans le visible.

Exemple du cuivre.

Pour le permanganate, pas d'électron d ! limite du champ cristallin, expliqué par le champ des ligands.

Transition : *mais champ cristallin outil simple et fort permet aussi d'expliquer le magnétisme.*

b. Magnétisme (Mingos 337)

4. Propriétés chimiques (Shriver 584, Mingos 368)

Un catalyseur est dit homogène s'il se trouve dans la même phase que les réactifs

On a besoin de :

- différents DO : formalisme de green Astruc 41

- orbitales nombreuses -> grand nombre de coordina

- liaison pas trop fortes pour se former et se rompre facilement (enthalpie de liaison -> liaison faible)

Exemple : Monsanto. [Wulfsberg 694](#), Astruc, Elschenbroich

Conclusion :

EDT dans corps comme l'hémoglobine complexe de Fe qui permet transport du dioxygène dans le sang.
Et aussi catalyseurs (cobalamine (organométallique),...)

LG 15

Cinétique électrochimique en solution aqueuse ; applications

Niveau : L3

Prérequis : - Thermodynamique électrochimique
- cinétique homogène (Théorie du complexe activé)
- Diffusion de particules (Loi de Fick)

Biblio : Miomandre, Girault, Rochaix, Perrin

Plan :

I. Théorie de la cinétique électrochimique

1. Mécanisme de la réaction électrochimique
2. Transfert de charge
3. Transfert de matière
4. Système réversible/irréversible

II. Applications

1. Etude cinétique de la corrosion
2. Electrosynthèse : procédé chlore-soude
3. Dosage ampérométrique

Introduction : (Miomandre p. 72)

Les considérations thermodynamiques vues au chapitre précédent, prévision du sens de l'évolution, composition de l'état final et possibilité.

Exemple de la pile qui évolue jusqu'à égaliser les potentiels. Néanmoins, rien n'est encore dit sur la faisabilité des processus.

Exemple diagramme E-pH : permanganate instable dans l'eau... mais cinétique lente...

On va se servir de ce qu'on a vu en cinétique homogène et l'adapter aux réactions électrochimiques.

Gros enjeu : corrosion, électrolyse

#Exp : Manip des plaques de Fer et de Zinc dans l'acide avec voltmètre et observation d'un dégagement gazeux (Sarrazin) (fil rouge) Comment ça marche ?

I. Théorie de la cinétique électrochimique

1. Mécanisme de la réaction électrochimique (Rochaix p. 112, Miomandre p. 74)

#T : schéma

On complète le schéma en disant que c'est pas si simple. Il faut tenir compte du transfert de masse, des réactions chimiques possibles (on supposera qu'il n'y en a pas ici), les réactions de surface (adsorption) et transfert de charges (des électrons)

La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur, et crée une polarisation de l'électrode est appelée « étape cinétiquement déterminante » ; c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction (dans certains cas, plusieurs étapes participent à la limitation du courant)

Les principales limitations que l'on rencontre sont par le transport de masse et le transfert de charge.

Transition : *Nous allons d'abord nous intéresser au transfert de charge ;*

2. Transfert de charge (Miomandre, Girault p. 276-281, Rochaix)

a. Vitesse du transfert de charge

*** Vitesse à la cathode : réduction**

On considère la réduction : $\nu_O O_x + ne^- = \nu_R R$,

$$v_C = d\xi/dt = -1/nF dQ/dt = -i_C/nF$$

Convention de signe pour le courant : $i > 0$ lorsque les électrons vont de la solution à l'électrode (oxydation)

A la différence des réactions en solution, les réactions électrochimiques ont lieu à une interface entre deux milieux (électrode et électrolyte); il est donc logique de normaliser la vitesse par rapport à l'aire A de cette interface.

$$\text{Ainsi : } v_C = -i_C/nFA = -j_C/nF$$

*** Vitesse à l'anode : oxydation**

$$\text{De même: } v_A = i_A/nFA = j_A/nF$$

*** Vitesse globale de réduction**

$$V_{\text{red}} = v_C - v_A = -i/nFA$$

* Vitesse globale d'oxydation

$$V_{\text{ox}} = v_A - v_C = i/nFA$$

La vitesse de la réaction électrochimique ayant été définie, l'étape suivante consiste à la relier aux concentrations au voisinage de l'électrode. Pour ce faire, il est nécessaire de postuler un ordre pour cette réaction compatible avec le mécanisme de celle-ci.

Dans le cas où la transformation de O en R (et réciproquement) est constituée d'un seul transfert monoélectronique, celui-ci constitue un acte élémentaire : on peut donc supposer un ordre égal au coefficient stœchiométrique de O ou R. Ainsi, pour la réaction électrochimique décrite par $\nu_O \text{Ox} + ne^- = \nu_R \text{R}$: on peut écrire les expressions suivantes des vitesses anodique et cathodique.

$$v_A = i_A/nFA = k_A[\text{R}]_{\text{el}}^{\nu_R}$$

$$v_C = -i_C/nFA = k_C[\text{O}]_{\text{el}}^{\nu_O}$$

Généralement, les coefficients stœchiométriques compatibles avec un acte élémentaire pour le transfert d'électron sont égaux à 1. D'où : $i = nFA(k_A[\text{R}]_{\text{el}} - k_C[\text{O}]_{\text{el}})$

Remarque: les constantes de vitesse "hétérogènes" k_A et k_C s'expriment dans une unité différente (cm/s) de leurs homologues en solution homogène : cela provient du fait que la vitesse de la réaction électrochimique est définie relativement à une surface et non à un volume. De plus, elles dépendent également du potentiel d'électrode !

b. Relation de Butler-Volmer

* Cadre de l'étude

Cas où la réaction est plus lente que l'apport des réactifs. On s'intéresse donc à la cinétique de la réaction électrochimique. $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{C}^\# \rightarrow \text{R}$

* Relation de Butler-Volmer

Théorie d'Eyring, coefficient de transfert de charge, courant d'échange, surtension.

* Exemple

Montage à 3 électrodes. Courbes i-E de l'eau sur Pt à 25 °C (Rochaix, Miomandre). Mur du solvant, va falloir se trouver entre les deux pour observer quelque chose. On peut élargir en changeant d'électrode.

Transition : Autre cas limite

3. Transfert de matière (Girault p. 284, Miomandre)

* Cadre de l'étude

La vitesse est infiniment rapide par rapport à la vitesse d'arrivée des réactifs de départ et des produits. Ainsi, Nernst est toujours vérifié à l'électrode et on va étudier l'apport de matière qui peut se faire par convection, migration, diffusion. A la proximité de toute paroi solide en solution, le flux de convection tend vers 0 et la couche adjacente à la paroi où la convection est négligeable est appelée couche de diffusion ou couche de Nernst du au gradient de concentration créée par le transfert d'électrons.

* Relation courant-tension

Loi de Fick pour une électrode plane, courant limite de diffusion, coefficient de transfert de matière,

injection dans Nernst et on a la relation courant-tension. Potentiel de demi-vague.

*** Exemple**

Montage à 3 électrodes. Courbes i-E du fer et du zinc sur Pt à 25 °C (Rochaix).

Transition : *Différents comportements observables...*

4. **Systèmes réversibles/irréversibles** (Miomandre, Rochaix)

Phénomène limitant quelque soit la valeur du potentiel :

- **Transport de matière** : système réversible (ou rapide)

En s'éloignant peu du potentiel d'équilibre, le courant devient vite grand. Il existe un domaine de potentiels pour lequel les réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément, mais à des vitesses différentes. Exemples : Fer, Zinc,...

- **Transport de charge** : système irréversible (ou lent)

Il faut se placer loin du potentiel d'équilibre pour observer un courant non négligeable. Il n'existe pas de potentiels pour lequel l'oxydation et la réduction peuvent se produire simultanément.

Exemples : eau/oxygène (d'où métastabilité sur diagramme de Pourbaix...), astate (Miomandre)

La notion de réversibilité est à prendre ici au sens chimique et non thermodynamique : le TM est limitant lorsque le TC est très rapide à l'interface et celle-ci peut alors être considérée comme à l'équilibre à tout instant. Inversement, lorsque le TC est lent, la réaction de transfert électronique ne peut procéder avec une vitesse notable que dans un seul sens selon la valeur du potentiel d'électrode : le système devient alors irréversible.

Cas intermédiaires : système quasi-réversible ou mixte.

Transition : *Utilisons ces courbe i-E*

II. Applications

1. **Etude cinétique de la corrosion** (Miomandre)

*** Présentation**

La plupart des métaux s'oxydent en présence de l'oxygène de l'air avec des cinétiques relativement lentes en présence d'air sec. La corrosion électrochimique est accélérée en présence d'humidité, en particulier dans les zones d'hétérogénéités des grands ouvrages tels que les navires, ponts, les avions, la tour Eiffel... Le coût des dégradations provoquées par la corrosion électrochimique s'élève à des dizaines de milliards d'euros par an. Un des défis pour l'électrochimie est donc de ralentir le plus judicieusement possible ce processus naturel d'usure métallique.

Corrosion humide, sèche.

Aspect thermodynamique déjà étudié avec les diagrammes de Pourbaix.

*** Etude cinétique**

Equation de Butler-Volmer (pas de limite pas transfert de matière, vu que le réactif c'est le métal...).

Droites de Tafel, diagramme d'Evans. Détermination du potentiel et de l'intensité de corrosion.

Généralement, les réactions de corrosion sont sous contrôle cathodique car c'est la réduction de O_2 qui la plus lente. Par conséquent, tout facteur qui tend à modifier, même faiblement, la vitesse de la réaction cathodique, aura un impact important sur la valeur du courant de corrosion.

* Protection

Protection contre la corrosion : anode sacrificielle de Zinc (Sarrazin p. 288). On montre les courbes i - E que l'on avait déjà présenté au fil de la leçon et on explique.

#Exp : Manip des plaques de Fer et de Zinc dans l'acide avec voltmètre et observation d'un dégagement gazeux (Sarrazin)

Transition : *On a utilisé les courbes i - E pour empêcher certaines réactions. Mais on peut aussi les utiliser pour en forcer d'autres...*

2. Electrosynthèse : Procédé chlore/soude

Le processus d'électrolyse consiste à « forcer » une réaction non spontanée en imposant un courant ou une tension, avec simultanément oxydation anodique et réduction cathodique. (Miomandre p. 303)
Très utile quand réaction chimique impossible. Exemple : chlore très oxydant, donc difficile à oxyder chimiquement, d'où électrolyse... (Perrin p. 322)

* Principe (Miomandre p. 320)

La production du dichlore et de la soude se fait par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium (saumures). Le dichlore est utilisé comme matière première pour la synthèse de l'acide chlorhydrique, du dibrome ou du polychlorure de vinyle. Industriellement, il sert pour le blanchiment de la pâte à papier ou la destruction de germes dans l'eau.

Les éléments métalliques des saumures, qui pourraient gêner l'électrolyse, sont préalablement éliminés soit par précipitation (sous forme d'hydroxydes, sulfates, carbonates), soit par traitement sur des résines échangeuses d'ions. Ainsi l'élimination du calcium et du fer permet d'éviter la formation d'amalgames plus visqueux et moins stables que celui de sodium. L'élimination du nickel, du chrome, du vanadium permet d'augmenter la surtension de dégagement du dihydrogène. D'autre part les éventuels hydroxydes métalliques formés, si les impuretés n'étaient pas éliminées, pourraient obturer les diaphragmes.

A l'anode, d'une manière générale, les ions chlorures sont oxydés en dichlore.

A la cathode, on forme NaOH.

* Procédés

Conditions expérimentales, plusieurs procédés....

* Utilisations

Soude (Perrin 1 p. 349)

Chlore (Perrin 1 p. 322)

Transition : *Les courbes i - E nous permettent de déterminer des conditions expérimentales mais aussi des concentrations à des fins analytiques.*

3. Dosage ampérométrique (Miomandre)

Dosage ampérométrique à une électrode indicatrice de Fe par Ce. On fixe une ddp et on observe i en fonction de v . Interprétation avec les courbes i - E .

Conclusion :

Ouverture vers les méthodes non stationnaires.
Etude de mécanisme par voltamétrie cyclique.

LG 16

Loi de Raoult ; loi de Henry. Détermination des coefficients d'activité

Niveau : L2

Prérequis : - Potentiel électrochimique
- Equilibre entre deux phases
- Relation de Gibbs-Duhem

Biblio : BM 2, T&D PC/PC*, HP thermodynamique vert, BA, HP thermo chimie exercice, Carrier Roch (gros noir)

Plan :

I. Loi de Raoult

1. Mise en évidence expérimentale de la loi
2. Potentiel chimique dans un mélange idéal
3. Potentiel chimique dans un mélange réel

II. Loi de Henry

1. Mise en évidence expérimentale de la loi
2. Potentiel chimique dans une solution idéale
3. Potentiel chimique dans une solution réelle
4. Relation entre la loi de Raoult et la loi de Henry

III. Application

1. Détermination des coefficients d'activité
2. Loi de la cryométrie de Raoult

Introduction : (BM 35)

Nous allons nous intéresser au cours de cette aux mélanges, c'est à dire un système réunissant en une phase unique, liquide ou solide, plusieurs constituants. La détermination du potentiel chimique d'un constituant ne peut se faire à partir de considérations purement thermodynamique, contrairement à ce qui a été vu pour le gaz parfait ($d\mu/dP = v_m = RT/P$).

L'exploitation des résultats expérimentaux devient donc capitale pour accéder aux diverses expressions du potentiel chimique. En particulier, la notion d'idéalité et les lois qui la régissent relèvent exclusivement de l'expérience.

Hypothèses :

Système fermé, deux constituants A1 et A2 totalement miscibles, sans réaction chimique qui se partage en deux phases vapeur et liquide/solide en équilibre, vapeur = gaz parfait.

I. Loi de Raoult

1. Mise en évidence expérimentale de la loi (BM 35)

* **Diagramme binaire benzène/toluène**

Soit un mélange linéaire : benzène/toluène L/V, L et V en équilibre

Diagramme des pressions partielles des constituants en fonction de la composition liquide

On observe des droites : $P_i = x_i P_i^*$ C'est la loi de Raoult.

* **Tout mélange suivant la loi de Raoult est dit idéal.**

Transition : La loi de Raoult permet d'établir l'expression du potentiel chimique du constituant A dans un mélange idéal

2. Potentiel chimique dans un mélange idéal (BM p. 36, T&D p. 57,55)

* **Démonstration**

Equation en phase liquide et phase vapeur à T, la phase vapeur est assimilée à un gaz parfait.

$$\mu_i^l(T, P, x_i^l) = \mu_i^g(T, P, x_i^g)$$

$$\mu_i^l(T, P, x_i^l) = \mu_i^g(T) + RT \ln(P_i/P^\circ)$$

On introduit la loi de Raoult

$$\mu_i^l(T, P, x_i^l) = \mu_i^g(T) + RT \ln(P_i^*/P^\circ) + RT \ln(x_i^l)$$

Valable quelque soit la composition, donc aussi quand A_i est seul ($x_i^l = 1$). D'où :

$$\mu_i^{l*}(T, P^*) = \mu_i^g(T) + RT \ln(P_i^*/P^\circ)$$

Or la pression a peu d'influence sur le potentiel chimique d'une phase condensée :

(Valeurs pour l'eau de 1 à 10 bars p. 38)

$$\mu_i^{l*}(T, P^\circ) = \mu_i^g(T) + RT \ln(P_i^*/P^\circ)$$

$$\mu_i^{lo}(T) = \mu_i^g(T) + RT \ln(P_i^*/P^\circ)$$

Donc, on remplace la valeur de « $\mu_i^g(T) + RT \ln(P_i^*/P^\circ)$ » dans l'équation : $\mu_i^l(T, P, x_i^l) = \mu_i^g(T) + RT \ln(P_i^*/P^\circ) + RT \ln(x_i^l)$ et on obtient :

$$\mu_i^l(T, P, x_i^l) = \mu_i^{\circ l}(T) + RT \ln(x_i^l)$$

Il existe donc une unité de comportement des systèmes idéaux gazeux et liquides ; nous admettrons que cette unité de comportement subsiste pour certains mélanges solides définis à leur tour comme mélanges solides idéaux. Le concept d'idéalité en phases condensées se traduit donc par une expression du potentiel chimique du constituant A_i :

$$\mu_i(T, P, x_i^l) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln(x_i)$$

La référence adoptée est donc l'état standard du corps pur. Symétrique pour les deux constituants du mélange.

* Comportement idéal :

Phase gaz, néglige interaction intermoléculaire.

Pas possible en phase condensée du fait de la grande proximité des atomes ou des molécules constituant la matière. Il existe nécessairement dans ce cas des liaisons intermoléculaires à courte distance (liaisons de Van der Waals en particulier) que l'on peut caractériser par leur longueur et leur énergie moyennes. Pour que mélange soit idéal, il faut que interaction $A_i-A_i = A_j-A_j = A_i-A_j$. Dès lors, l'environnement des molécules A_i n'est pas perturbé par l'introduction des molécules A_j et réciproquement.

Ces mélanges idéaux sont relativement rares. Dans la pratique, ils font souvent apparaître des constituants ayant des structures moléculaires voisines, mais ce n'est pas toujours une condition suffisante. En phase liquide, un mélange de benzène et de toluène constitue un système idéal ; il en est de même en phase solide de certains alliages (Cu/Au) ou encore de mélanges cristallisés (dichloro-1,4-benzène / dibromo-1,4-benzène)

Transition : *c'est un cas limite. Généralement on a d'autres types de diagramme comme iodoéthane/acétate d'éthyle. Ecart à la loi de Raoult. C'est un mélange réel (les interactions ne sont pas les mêmes)*

3. Mélanges réels

Pour les gaz parfaits, on introduit un terme correctif : fugacité.

Pour les phases condensées, on fait de même : coefficient d'activité γ

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^* = a_i P_i^*$$

Même démonstration que dans le paragraphe précédent.

$$\mu_i^l(T, P, x_i^l) = \mu_i^{\circ l}(T) + RT \ln(x_i^l) + RT \ln(\gamma_i)$$

Remarque :

Pour $x_i \rightarrow 1$, la courbe iodo et la droite de Raoult se superposent \rightarrow iodo adopte comportement idéal, il suit la loi de Raoult.

De même pour l'acétate quand $x_A \rightarrow 1$.

Ce qui est physiquement cohérent puisque c'est dans ce cas que l'environnement des molécules tend à devenir symétrique (interactions de type I-I ou A-A seulement)

Quand $x_i \rightarrow 1$, suit la loi de Raoult, donc tend vers l'idéalité : $\gamma_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow x_i$

Transition : *ce cas revient à se remettre dans une vision solvant/soluté pour une solution infiniment diluée où donc solvant $x \rightarrow 1$ et donc solvant suit Raoult. Donc dans II, se placer dans le cas d'une solution infiniment diluée et chercher une loi que suivrait le soluté.*

II. Loi de Henry

1. Mise en évidence expérimentale de la loi (BM 86)

* Diagramme binaire acétone/chloroforme HP 53/BA 77

Pour $x_C \rightarrow 0$ (soluté), $x_A \rightarrow 1$ (solvant). Donc le solvant suit la loi de Raoult.

On remarque que de même, on peut assimiler la courbe dans cette zone à sa tangente à l'origine.

Ainsi pour le soluté : $P_i = k_i x_i$ C'est la loi de Henry applicable pour solution diluée idéale.

k_i donne information sur interaction solvant/soluté.

$k_i < P_i^*$: interaction solvant/soluté favorable (cas acétone/chloroforme, liaison H)

$k_i > P_i^*$: interaction solvant/soluté défavorable (cas eau/dioxane) HP 53/BA 77

Application

McQuarrie 538

15.7 La solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à la pression exercée par ce gaz sur ce liquide

La solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à la pression partielle du gaz qui est en contact avec le liquide. Si on exprime la solubilité dudit gaz par la molarité du gaz dissous, M_{gaz} , et sa pression partielle par P_{gaz} , on peut alors écrire :

$$P_{\text{gaz}} = k_h M_{\text{gaz}} \quad (15.22)$$

L'équation 15.22 est l'expression de ce qu'on appelle la **loi de Henry**^{*}. La constante de proportionnalité, k_h , dont la valeur dépend de la nature du gaz, du solvant ainsi que de la température, s'appelle la **constante de la loi de Henry**. La loi de Henry stipule que si on double la pression, par exemple, de O_2 à l'état gazeux au-dessus d'une masse donnée d'eau liquide, il s'ensuit alors que la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau double également. Le fait d'augmenter par un facteur de deux la pression d'un gaz au-dessus d'une solution double la concentration dudit gaz et multiplie donc par deux la vitesse à laquelle les molécules du gaz pénètrent dans la solution. Ce résultat implique que la concentration du gaz dans la solution est deux fois plus grande de sorte que la vitesse d'échappement des molécules dissoutes hors de la solution est contrebalancée par la vitesse d'entrée des molécules de gaz dans la solution.

* N.d.tr. : D'après le nom de son découvreur, William Henry, un chimiste anglais (1797-1836).

Les limonades sont embouteillées avec du CO_2 gazeux sous une pression supérieure à 1 atm, de l'ordre de 2 atm. Dans le cas du champagne, la pression atteint 4 à 5 atm. C'est cette pression du CO_2 qui est responsable de la libération subite de gaz et qui provoque le caractéristique « pop » lorsqu'on ouvre une cannette de limonade. Ce dégagement de CO_2 à partir de la solution a lieu parce que la pression partielle du CO_2 dans l'atmosphère ne vaut, en moyenne, que 3×10^{-4} atm. Les bulles qui se forment au sein du liquide sont surtout constituées de CO_2 ainsi que d'un peu de vapeur d'eau sous une pression totale d'environ 1 atm.

L'air que respire un plongeur sous-marin accuse une pression qui est nettement supérieure à la pression atmosphérique, parce que celui-ci doit expirer cet air dans un environnement dont la pression est plus grande que la pression atmosphérique. Ainsi, par exemple, à une profondeur de 100 pieds (soit environ 30 mètres), la pression avoisine 4,0 atm de sorte que le plongeur doit respirer de l'air sous 4,0 atm. Sous une telle pression, les solubilités de N_2 et de O_2 dans le sang sont quatre fois supérieures à ce qu'elles valent au niveau de la mer. Si un plongeur remonte trop rapidement à la surface, la diminution brutale de la pression amène l'azote dissous à former une multitude de minuscules bulles de gaz dans son sang. Ce phénomène, qui est extrêmement douloureux et qui peut entraîner des conséquences mortelles, est ce qu'on appelle les *bends**, parce que le plongeur est courbé de mal. Quant à l'oxygène, qui est rapidement métabolisé, il ne s'accumule pas sous forme de bulles dans le sang. Cependant, l'administration d'oxygène pur est hors de question : les fortes pressions sous lesquelles les plongeurs respireraient un tel gaz diminueraient, à la longue, trop dangereusement le besoin de respirer. Dès lors, le CO_2 s'accumulerait dans le torrent sanguin et provoquerait une asphyxie au CO_2 . La solution à ces problèmes fut apportée par le chimiste Joel Hildebrand, qui fut professeur de chimie à l'Université de Californie jusqu'à ses septante ans. À l'âge de nonante ans, soit vingt années après avoir pris sa retraite, il était encore toujours extrêmement actif dans ses recherches chimiques. La solution proposée par Hildebrand pour résoudre ce problème consiste à remplacer l'azote par de l'hélium. La solubilité de l'hélium dans le sang n'est qu'à peu près deux fois plus faible que celle de l'azote ; dès lors, le risque est réduit de moitié. Les bonbonnes « d'air » des plongeurs contiennent un mélange de He et de O_2 dans des proportions telles qu'à la profondeur maximale qu'atteindra le plongeur, la

pression de l'oxygène vaut environ 0,20 atm, ce qui permet également d'éviter le problème de l'asphyxie par le CO_2 .

La solubilité des gaz dans les liquides diminue lorsque la température augmente, à cause de la tendance d'échappement plus marquée du soluté lorsque la température s'accroît. Une eau froide en équilibre avec l'air a une concentration en oxygène dissous qui est supérieure à celle d'une eau chaude. La diminution de la solubilité de l'oxygène lorsque la température est plus élevée explique pourquoi la plupart des poissons, en particulier les plus actifs, comme la truite et le thon, préfèrent les eaux plus froides.

2. Potentiels chimiques dans une solution diluée idéale (BM 42)

- **Solvant** : $x_1 \approx 1$

Etat de référence du corps pur ($x_1 = 1$) sous P° .

$$\mu_1(T, P, x_1) = \mu_1^\circ(T) + RT \ln(x_1)$$

- **Soluté** : $x_2 \ll 1$

Gibbs-Duhem (pour P et T fixés) : $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$

Or le solvant suit la loi de Raoult : $\mu_1(T, P, x_1) = \mu_1^\circ(T) + RT \ln(x_1)$

Donc : $d\mu_2 = -x_1/x_2 d\mu_1 = -x_1/x_2 RT dx_1/x_1 = RT dx_2/x_2$

$$\mu_2(T, P, x_2) = \mu_2^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(x_2)$$

On choisit donc un état de référence, c'est un état fictif car $x_2 = 1$ et $x_2 \ll 1$ pas compatible. Cet état de réf est alors défini comme un état hypothétique constitué par le soluté pur dans lequel l'environnement de chaque molécule serait le même qu'à dilution infinie dans le solvant considéré. Montrer l'extrapolation dans BM.

Comme l'effet de la pression sur le potentiel chimique des phases condensées est négligeable, on a :

$$\mu_2(T, P, x_2) = \mu_2^{\text{ref}}(T, P^\circ) + RT \ln(x_2)$$

On note : $\mu_2^{\text{ref}}(T, P^\circ) = \mu_2^{10, x}(T) = \mu_2^{10, c}(T) = \mu_2^{10, m}(T)$ suivant qu'on prend l'échelle des x, des c ou des molalités. [HP 45](#)

On remarque donc que pour solvant soluté, l'état de référence n'est pas le même : le système de référence est donc dissymétrique contrairement aux mélanges.

3. Solutions réelles

$$\mu_2(T, P, x_2) = \mu_2^{10, c}(T) + RT \ln(a_2) \text{ avec } a_2 = \gamma_2 c_2 / c_0$$

Comme dans le cas du gaz réel, nous remarquerons que l'état d'activité égale à 1 pour le soluté ne définit en rien son état de référence.

Transition : ici, on a affirmé graphiquement que si le solvant suit la loi de Raoult, le soluté suit la loi de Henry avec les tangentes. Mais on va le démontrer.

4. Relation entre les deux lois (HP thermochimie exercices 48-49)

Hypothèse : on suppose que le soluté suit la loi de Henry

$$\text{Gibbs-Duhem : } x_1^1 d\mu_1^1 + x_2^1 d\mu_2^1 = 0$$

$$\text{Equilibre : } \mu_i^1 = \mu_i^v, \text{ donc } d\mu_i^1 = d\mu_i^v$$

$$\text{Donc : } x_1^1 d\mu_1^v + x_2^1 d\mu_2^v = 0$$

$$x_1^1 d\mu_1^v / dx_2^1 + x_2^1 d\mu_2^v / dx_2^1 = 0$$

D'après le potentiel chimique des gaz parfaits : $d\mu_i^v = dP_i/P_i$

$$x_1^1 dP_1/P_1 dx_2^1 + x_2^1 dP_2/P_2 dx_2^1 = 0$$

D'après la loi de Henry : $x_2^1 dP_2/P_2 dx_2^1 = 1$

$$\text{Donc : } x_1^1 dP_1/P_1 dx_2^1 = -1$$

Or : $x_1^l + x_2^l = 1$, donc $dx_1^l + dx_2^l = 0$

Donc : $dP_1/P_1 = dx_1^l/x_1^l$

On intègre : $\ln(P_1^*/P_1) = \ln(1/x_1^l)$

Soit : $P_1 = x_1^l P_1^*$

Si un soluté suit la loi de Henry, alors le solvant suit la loi de Raoult et réciproquement.

Transition : pour traduire l'écart à l'idéalité, on a introduit des coefficients d'activité. Comment a-t-on accès ?

III. Application

1. Détermination des coefficients d'activité

* **Graphiquement** (T&D 180, BA 77)

-> Référence : corps pur.

Loi de Raoult : $P_2 = \gamma_2 x_2 P_2^*$

Donc : $\gamma_2 = P_2 / x_2 P_2^* = OM/OR$

-> Référence : solution infiniment diluée

Loi de Raoult : $P_2 = \gamma_2 x_2 k_2$

Donc : $\gamma_2 = P_2 / x_2 k_2 = OM/OH$

* **Par le calcul** HP p. 59 (Exo 6 avec exemple et valeurs)

Gibbs-Duhem: $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$

Donc $x_1 RT d \ln a_1 + x_2 RT d \ln a_2 = 0$ car on se place à T fixée.

Si on connaît une activité à une composition donnée, on en déduit l'autre.

2. Loi de la cryométrie de Raoult (BM 116, HP 194, T&D 206)

On s'intéresse ici à un équilibre solide-liquide pour lequel :

- le mélange liquide est idéal,

- le solvant liquide et le soluté présentent une miscibilité nulle à l'état solide.

* **Démonstration de la loi.**

Egalité des potentiels, expressions, Gibbs-Helmoltz, et on intègre.

$T_1 - T_1^* = - x_2 RT_1^{\#2} / \Delta_{\text{fus}} H_1$

Loi de cryométrie de Raoult : l'abaissement du point de fusion de la solution diluée est proportionnel à la fraction molaire de soluté dans la phase liquide

* **Application**

Banc Köfler

Si le point de fusion est nettement inférieur à la valeur tabulée, cela signifie que le composé synthétisé

est notablement contaminé par une impureté.

Détermination d'une masse molaire

$x_2 \approx n_2/n_1 = n_2 M_1/m_1 = m_2 \cdot M_1$ avec m_1 : masse de solvant, $m_2 =$ molalité

$$T_1 - T_1^* = - M_1 m_2 R T_1^{\#2} / \Delta_{\text{fus}} H_1$$

On pose $K = M_1 R T_1^{\#2} / \Delta_{\text{fus}} H_1$ la constante cryométrique. La mesure expérimentale de l'abaissement cryométrique permet de calculer la molalité du soluté et d'en déduire sa masse molaire.

Conclusion :

Ouverture sur les diagrammes binaires.

Tout au long de la leçon, on peut remplir un tableau récapitulatif : [HP PC/PC*](#)

Etat physique	Référence	Variable de composition	Potentiel chimique	Ecart à l'idéalité	Etat standard
gaz	Gaz parfait	Pi			Gaz parfait pur de même formule chimique à T sous 1 bar
Mélange	Corps pur	Xi			Corps pur à T dans le même état physique sous 1 bar
Solution	Solution infiniment diluée	Ci			Etat à T, sous 1 bar du soluté infiniment dilué extrapolé à 1 M

LG 17

Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de l'évolution d'un système chimique ; critères d'équilibre.

Niveau : L 2

Prérequis :

- Second principe
- Grandeurs de réaction
- Potentiel chimique
- Fonctions d'état U H F G

Biblio : tout avec le HP et le Tec & Doc sauf mention contraire

Plan :

I. Second principe et évolution

1. Cadre de l'étude
2. Second principe
3. Affinité chimique
4. Evolution spontanée

II. Equilibre d'un système chimique

1. Critères d'équilibre
2. Relation de Guldberg et Waage
3. Bilan d'évolution d'un système chimique
4. Influence de la température

Introduction :

Soit un système physico-chimique. Le premier principe nous donne le bilan mais pas l'évolution ! Nous allons essayer de répondre à deux questions : va-t-il évoluer et si oui dans quel sens ? Quel sera l'état d'équilibre obtenu, c'est-à-dire quand est-ce qu'il n'y a plus d'évolution ?

#T : Exemple d'une réaction avec différentes conditions initiales. Dans un cas, il y a évolution dans un sens, dans l'autre cas, dans l'autre. (HP p. 119)

Pour cela, nous allons utiliser le principe d'évolution de la thermo, le second principe.

En effet, alors que le premier principe de la thermo permet de tenir une comptabilité très précise des échanges d'énergie avec le système et l'extérieur pour un événement chimique donné, le deuxième principe va plus loin car il permet de prédire cet événement. En effet, le second principe postule que toute transformation irréversible s'accompagne d'une création d'entropie ; si donc, après calcul, il s'avère que l'entropie « créée » est négative, la transformation imaginée est impossible. (Schuffenecker p. 176)

I. Second principe et évolution d'un système chimique

1. Cadre de l'étude

Etude d'un système chimique :

Un système chimique est défini par la liste des constituants chimiques qu'il renferme. (BA)

On considèrera ce système fermé en transformation chimique :

- P et T uniformes
- Phases uniformes
- Evolution monobare
- $\sum \nu_i B_i = 0$

Transition : *A ce système défini, appliquons le second principe*

2. Second principe

*** Enoncé (Perez p. 103)**

« Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, appelée entropie S, telle que sa variation entre deux dates successives t_1 et t_2 , $t_2 > t_1$, s'écrive :

$$dS = \delta Q/T + \delta Sp \text{ avec } \delta Sp \geq 0$$

δSp étant la production d'entropie et T une grandeur intensive, positive appelée température thermodynamique en chaque point de la surface fermée Σ qui délimite le système. »

*** Application**

But : utiliser le fait que l'entropie créée est positive et est nulle lorsqu'il n'y a plus d'évolution possible. On étudie l'enthalpie libre.

$$G = U + PV - TS \text{ d'où } dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

D'après le premier principe, $dU = \delta Q + \delta W - P_{\text{ext}}dV$ avec δW , travail autre que les forces de pression.

$$\text{Alors : } dG = \delta Q + \delta W - P_{\text{ext}}dV + PdV + VdP - T(\delta Q/T + \delta Sp) - SdT$$

$$dG = \delta W - P_{\text{ext}}dV + PdV + VdP - T\delta Sp - SdT$$

$$\text{En supposant, } P_{\text{ext}} = P, \mathbf{dG = \delta W - SdT + VdP - T\delta Sp}$$

Transition : On fait apparaître l'entropie créée qui nous intéresse et on peut utiliser une autre expression de l'enthalpie libre pour l'égaliser à une autre expression. Pour cela, il va être nécessaire d'introduire un nouvel outil, l'affinité chimique.

3. Affinité chimique

*** Expression de dG**

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

Or : $dn_i = \nu_i d\xi$ et $\Delta_r G = (dG/d\xi)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i$

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

*** Définition de l'affinité**

$$A(\xi, T, P) = - (dG/d\xi)_{T,P} = - \Delta_r G = - \sum \nu_i \mu_i$$

Fonction d'état, s'exprime en J/mol.

Lorsque tous les constituants sont dans leur état standard, $A = A^\circ$.

Transition : Maintenant que nous avons ce nouvel outil, faisons le lien avec l'entropie créée pour donner un critère d'évolution spontanée.

4. Evolution spontanée

a. Cas d'une réaction unique

$$dG = \delta W + -SdT + VdP - T\delta S_p$$

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

D'où si $\delta W = 0$, $\Delta_r G d\xi = -T\delta S_p$ et **$A d\xi = T\delta S_p$** (établi par De Donder)

Or **$\delta S_p > 0$** , donc **$A d\xi > 0$ ou $\Delta_r G d\xi < 0$**

Remarque : si on divise par dt, on a $A \cdot v > 0$. Autrement dit, une réaction possible a $v > 0$. Il serait contraire au second principe de remonter le temps. Si A non nul et v nulle, état métastable (carbone diamant, surfusion, sursaturation,...). $A \cdot v$ s'exprime en J/s, il s'agit donc de la puissance transférée par la réaction.

Ex : Transfert entre deux phases. On justifie le nom de potentiel chimique.

Synthèse de l'ammoniac. Revenir sur l'exemple d'intro ?

b. Cas des réactions couplées

Réactions simultanées : **$\sum A d\xi > 0$ ou $\sum \Delta_r G d\xi < 0$**

Cette condition n'implique pas nécessairement que l'inégalité soit vérifiée pour tout j. La réaction j peut avancer dans le sens contraire à celui que lui imposerait sa propre affinité, si cette réaction se produisait seule. Dans ce cas, on dit qu'il y a un **couplage thermodynamique** de cette réaction avec les autres qui ont lieu simultanément.

Se retrouve beaucoup dans les processus métaboliques.

Ex : La synthèse du glucose-6-phosphate ne peut se faire que couplée avec la transformation de l'ATP

en ADP. Et pour reformer l'ATP à partir de l'ADP, la réaction est couplée avec une autre. (HP exo thermo p. 81+OCP 56 p. 60)

Transition : *Maintenant que nous avons vu l'évolution, voyons vers où elle conduit, l'équilibre.*

II. Equilibre d'un système chimique

1. Critère d'équilibre

$\Delta d\xi = T\delta S_p$ (établi par De Donder). Or à l'équilibre, lorsque le système ne peut plus évoluer, $\delta S_p = 0$, donc $\Delta d\xi = 0$ ou $\Delta_r G d\xi = 0$ quelque soit $d\xi$. Donc **$A = 0$ ou $\Delta_r G = 0$**

Transition : *Comment cette condition se traduit-elle avec les expressions de A et $\Delta_r G$?*

2. Loi de Guldberg et Waage

* **Expression de l'affinité**

$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \Delta_r G^\circ + RT \ln (\prod a_i^{\nu_i})$ Soit : **$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ et $A = A^\circ - RT \ln Q$**

* **Relation de Guldberg et Waage**

Donc à l'équilibre : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_{eq}$ et $A^\circ = RT \ln Q_{eq}$

Or par définition, la constante d'équilibre standard $K^\circ(T)$ vérifie : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

Donc à l'équilibre : **$K^\circ = Q_{eq}$** (1867, loi d'action des masses ou loi de Guldberg et Waage.)

Remarques :

Q_{eq} s'exprime en fonction des paramètres intensifs (activités, fugacités,...) du système à l'équilibre.

K° s'exprime en fonction des grandeurs standards et peut se calculer à partir des tables, ne dépend pas de l'état initial.

* **Expressions de K°**

Exemples : synthèse de l'ammoniac, dissolution d'un solide, dissociation de l'acide dans l'eau,...

Transition : *Grâce à ces différentes dépendances observées, on peut écrire différentes expressions du potentiel chimique.*

3. Bilan d'évolution d'un système chimique

$\Delta_r G$: indique le sens d'évolution

$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$. Donc suivant que $Q > K^\circ$, dans le sens -1 ou $Q < K^\circ$, dans le sens 1.

$\Delta_r G^\circ$: mesure l'équilibre

Permet d'apprécier si la réaction est en faveur des produits ou des réactifs.

R_q : revient à étudier si l'enthalpie de réaction si le terme entropique est négligeable.

Illustration graphique avec la synthèse de l'ammoniac.

4. Influence de la température

De la relation de Gibbs-Helmoltz, on en déduit la relation de Van't Hoff.

Approximation d'Ellingham

Réactions exo et endo suivant que K diminue ou augmente avec la température.

Température d'inversion T_i vérifie, $\ln K^\circ = 0$. Attention, n'existe pas forcément et un équilibre ne peut se réaliser que pour la seule température d'inversion (Ex : $4\text{FeO}(s) = \text{Fe}(s) + \text{Fe}_3\text{O}_4(s)$)

On peut ainsi déterminer $\Delta_r H^\circ$ en connaissant K° à différentes températures.

Conclusion : Déplacement d'équilibre. Problèmes cinétiques.

LG 18

Lois de déplacement des équilibres ; influence de T , de P , de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif.

Niveau : PC2

Prérequis :

- Affinité chimique, constante d'équilibre, quotient de réaction
- Condition d'équilibre et d'évolution spontanées
- Variance d'un système
- Relation de Van't Hoff

Biblio : HP PCSI et PC, Schuffenecker, Tec & Doc, tout en un, Perrin

Plan :

I. Perturbation d'un équilibre

1. Déplacement ou rupture d'équilibre
2. Aspect qualitatif
3. Aspect quantitatif

II. Etudes de systèmes fermés

1. Influence d'une variation isobare de la température
2. Influence d'une variation isotherme de la température
3. Optimisation d'une synthèse industrielle

III. Etudes de systèmes ouverts

1. Ajout d'un constituant inactif
2. Ajout d'un constituant actif

Énoncé des lois de déplacement des équilibres : influence de la température, de la pression, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif.

Les démonstrations des lois de déplacements d'équilibre sont limitées à l'influence de T et de P pour les systèmes fermés.

Les cas de rupture d'équilibre sont évoqués en exercice

Introduction :

Au cours de cette leçon, on va tenter de comprendre comment obtenir un rendement thermodynamique optimum d'un procédé, objectif primordial au laboratoire comme en industrie.

Plus particulièrement, nous examinerons l'influence de paramètres expérimentaux, que ce soit la température, la pression ou encore la composition initiale sur l'état d'équilibre chimique.

(Schuffenecker p. 196)

Position du problème (HP 147)

Prévoir le sens de déplacement de l'équilibre suite à la perturbation faible d'un paramètre (T, P, composition) du système

Puis déterminer le nouvel état d'équilibre

Fil rouge : synthèse de l'ammoniac à 120 millions tonnes/an (Perrin)

I. Perturbation d'un équilibre

1. Déplacement ou rupture d'équilibre

*** Définition**

On appelle déplacement d'équilibre la transformation qui fait passer un système chimique d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre sans modifier la nature du système, c'est-à-dire nombre et nature des constituants et des phases)

Remarque : si les états initial et final sont deux états d'équilibre de deux systèmes physico-chimiques différents, on dit qu'il y a rupture d'équilibre.

*** Facteurs d'équilibre**

Toute variable intensive dont la variation entraîne un déplacement de l'équilibre considéré. (Schuff 195)

Au cours de la leçon : température, pression, composition (pression partielle ou fraction molaire)

Par conséquent, pour modifier l'état d'équilibre d'un système chimique, il faut connaître le nombre de variables intensives indépendantes sur lesquelles on peut agir pour obtenir un déplacement d'équilibre chimique.

*** Importance de la variance (Precis Breal Thermo PC 78 ou Tec&Doc)**

$V = 0$, système invariant : tous les paramètres intensifs sont fixés. Toute modification entraîne une rupture d'équilibre. Ex : coexistence des trois phases de l'eau au point triple.

$V = 1$, système monovariant : en fixant un paramètre, on fixe les autres. La modification de ce seul paramètre entraîne une rupture d'équilibre. Ex : équilibre entre deux phases de l'eau

$V \geq 2$, la modification d'un facteur d'équilibre entraîne la modification d'un autre facteur d'équilibre, sans changement du nombre de phases.

*** Ammoniac :** $v = 3$, on pourra jouer sur P, T et la composition a priori !

2. Aspect qualitatif (Tec & Doc 140)

Le châtelier posa en 1888, le principe de modération permettant de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique à la suite d'une perturbation.

Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est à dire on modère les effets.

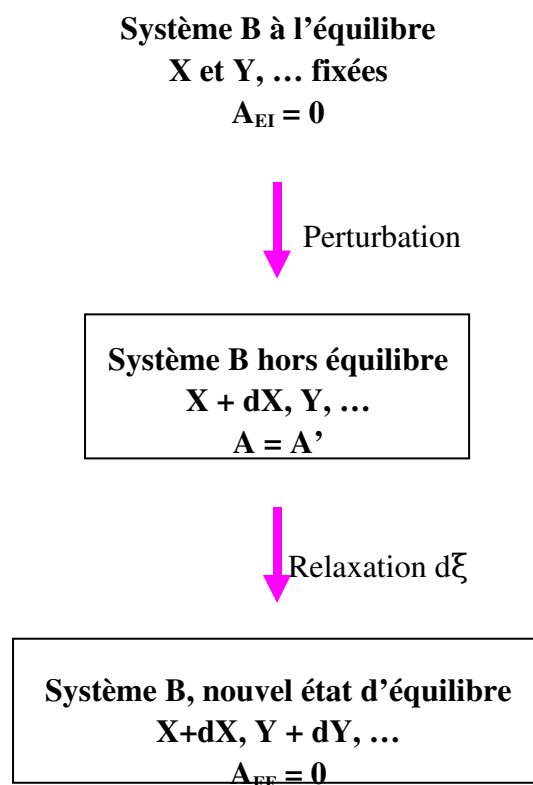
Dans la suite, on s'attachera à appliquer ce principe historique de modération, tout en ne négligeant pas l'aspect quantitatif du déplacement.

3. Aspect quantitatif (Schuff 197)

On part d'un système initialement en équilibre.

On perturbe cet état en imposant une variation : X à $X + dX$

Le système évolue vers un nouvel état d'équilibre. Quel critère d'évolution ? L'affinité.



On a une contrainte impérative $dA d\xi > 0$ (Tec & Doc p. 141)

Or $A' = A_{eq} + dA = dA$, d'où : $dA d\xi > 0$

Le signe de la variation élémentaire permet de prédire l'évolution du système.

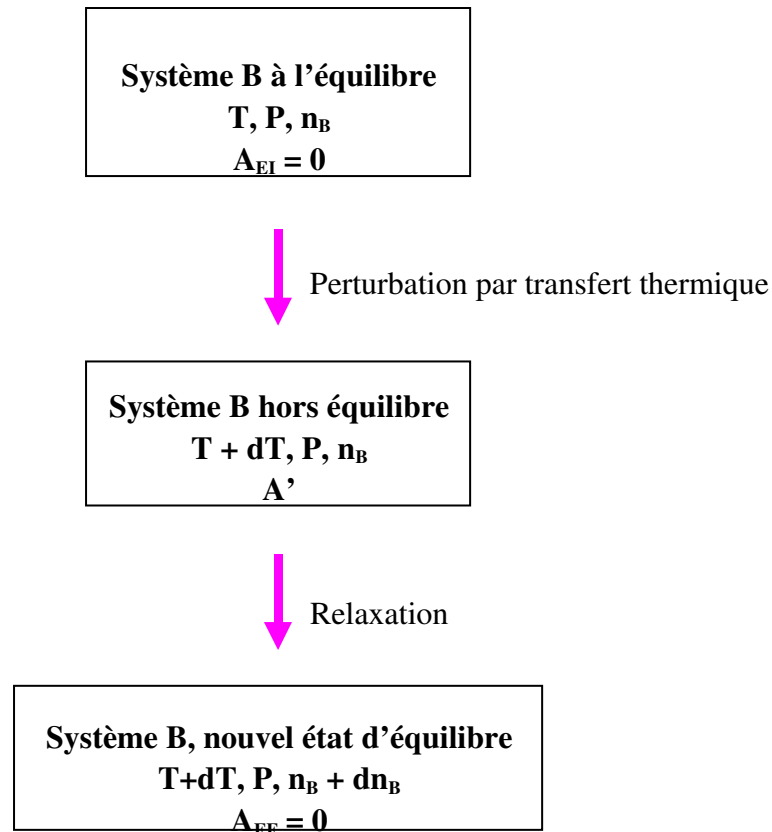
$dA > 0$; $dA < 0$, $dA = 0$.

On aura donc besoin d'une expression de l'affinité chimique qui permet assez facilement de prendre en compte les perturbations faibles que nous allons envisager.

On veut une expression différentielle de dA faisant apparaître dT , dp et dn . (Tout en un p. 171)
 On a donc à coupler deux approches, à savoir qualitative avec le principe de modération et quantitative avec l'étude de l'affinité chimique.

II. Etude de systèmes fermés

1. Influence d'une variation isobare de la température (Schuff)



* Aspect qualitatif

Lorsque la température augmente à pression constante, le système va évoluer selon le principe de modération dans le sens lui permettant d'absorber de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens endothermique. (loi expérimentale de Van't Hoff)

* Démonstration (Tec & Doc 142)

$$A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln Q$$

$$dA = \Delta_r H^\circ(T) dT/T$$

On peut également obtenir ce résultat à partir de la loi de Van't Hoff : $d \ln K / dT = \Delta_r H^\circ(T) / RT^2$

Pour un système fermé, l'évolution est donnée par $dA d\xi > 0$, d'où $\Delta_r H^\circ(T) d\xi dT > 0$

Ainsi $dT > 0, \Delta_r H^\circ(T) > 0 \Rightarrow d\xi > 0$

$dT > 0, \Delta_r H^\circ(T) < 0 \Rightarrow d\xi < 0$

* Bilan (Schuff)

Si la température augmente à pression constante, le système évolue spontanément dans le sens endothermique qui absorbe de la chaleur.

Si la température diminue à pression constante, le système évolue spontanément dans le sens

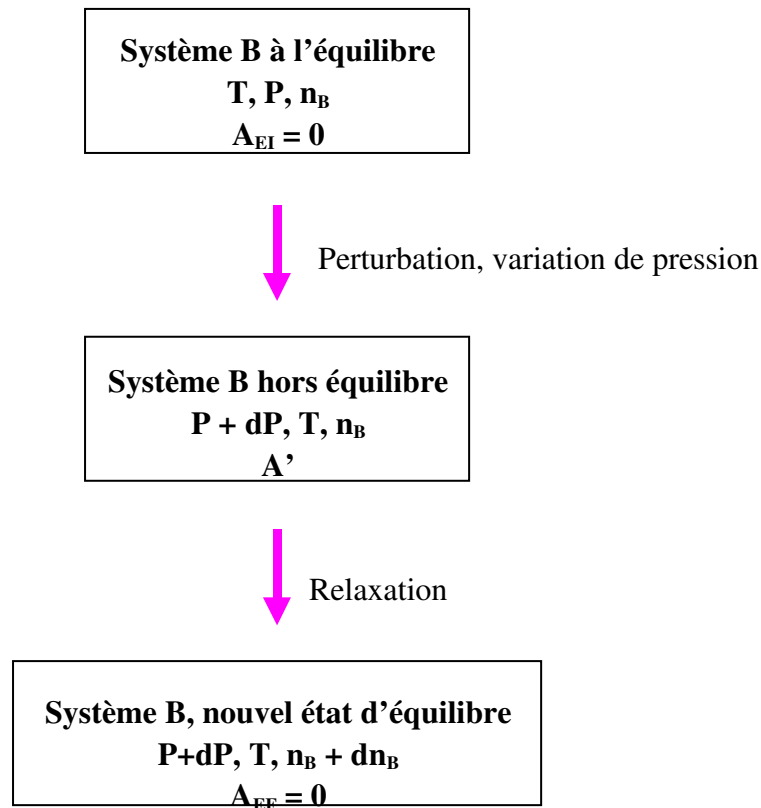
exothermique qui dégage de la chaleur.

Il existe des réactions athermiques pour lesquelles la température n'est pas facteur d'équilibre (cas des réactions d'estérification)

* **Ammoniac : influence de la température** Tec & Doc p. 146

Thermodynamiquement, la réaction est exothermique et est donc favorisée par une diminution de la température. Cependant la température d'inversion, $T_i = 191^\circ\text{C}$ est trop bas d'un point de vue cinétique, on utilise un compromis à 450°C .

2. Influence d'une variation isotherme de la pression



* **Aspect qualitatif**

La pression aura une forte influence sur les espèces gazeuses que sur les espèces condensées, mais de façon générale, si la pression augmente à température constante le système va évoluer dans le sens qui lui permet de diminuer son volume (loi expérimentale de Le Châtelier).

* **Démonstration**

$$A = - \sum \nu_i \mu_i$$

$$dA = -\Delta_r V dP$$

Pour un système fermé, l'évolution est donnée par $dA d\xi > 0$, d'où $\Delta_r V dP d\xi < 0$

$$\text{Ainsi } dP > 0, \Delta_r V > 0 \Rightarrow d\xi < 0$$

$$dP > 0, \Delta_r V < 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

* **Bilan**

Si la pression augmente à température constante, le système évolue spontanément dans le sens qui

entraîne une diminution du volume du système.

Si la pression diminue à température constante, le système évolue spontanément dans le sens qui entraîne une augmentation du volume du système

Si les conditions sont telles que l'on peut considérer les phases condensées incompressibles et les gaz parfaits : $\Delta_r V = \sum \nu_i (RT/P) = RT/P * \sum \nu_i$

Etude de $\sum \nu_i$ avec exemples.

* **Palier de décompression** (Tout en un p. 179)

* **Ammoniac : influence de la pression** Tec & Doc p. 146

On a $\sum \nu_i = -2$, la réaction est donc favorisée par une pression élevée (250 à 300 bars)

Calcul dans **HP p. 153**

Transition : *reste un dernier paramètre pour optimiser l'ammoniac...*

3. Optimisation d'une synthèse industrielle

* **Température : 450°C**

* **Pression : 300 bars**

* **Influence des proportions initiales**

On cherche la fraction molaire en N_2 pour avoir un avancement maximal.

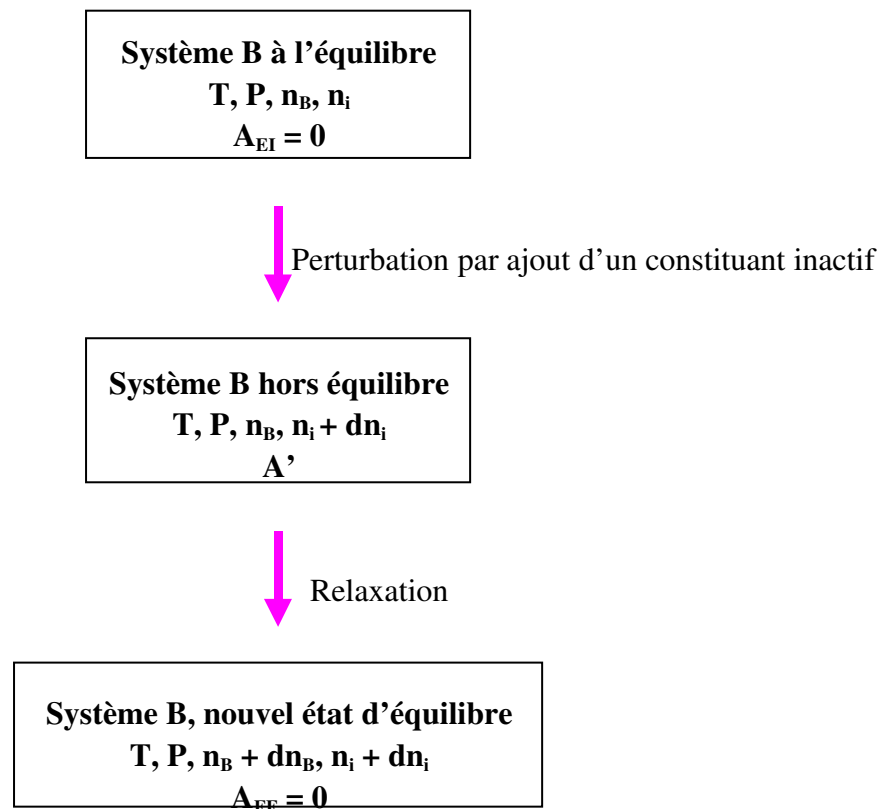
Calculs.

On a joué sur la position, c'est-à-dire que l'on quitte l'étude de systèmes fermés pour considérer des systèmes ouverts dans lesquels on introduit une quantité infinitésimale d'un constituant.

III. Etude de systèmes ouverts

1. Ajout d'un constituant inactif (T&D 147)

Définition : un constituant inactif ne prend pas part aux réactions chimiques.



a. En phase gazeuse (HP)

* **A température et volume constants**

L'ajout d'un constituant inactif en phase gazeuse parfaite, à température et volume constants, ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

Ex : $2CO = C + CO_2$, que se passe-t-il quand on rajoute N_2 ? On calcule Q.

*** A température et pression constantes**

L'ajout d'un constituant inactif en phase gazeuse parfaite, à température et pression constantes, provoque un déplacement de l'équilibre, dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière gazeuse.

Ex : Ammoniac : (HP 159)

Dans la synthèse industrielle, les gaz de synthèse étant recyclés (le rendement de la synthèse est faible), il est nécessaire de purger régulièrement les gaz pour éliminer les gaz inactifs qui s'accumulent et font baisser le rendement ; Calcul dans HP

b. En phase condensée

Introduction isotherme et isobare (Schuff 203)

*** Si le constituant inerte ajouté forme une phase condensée distincte**, alors l'équilibre n'est pas déplacé.

*** Le constituant ajouté et miscible à d'autres constituants**

La dilution provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité d'espèces dissoutes (on s'oppose à la dilution, loi de modération). C'est loi de dilution d'Ostwald (T&D) C'est pour ça que acide faible très dilué sont équivalents à des acides forts !

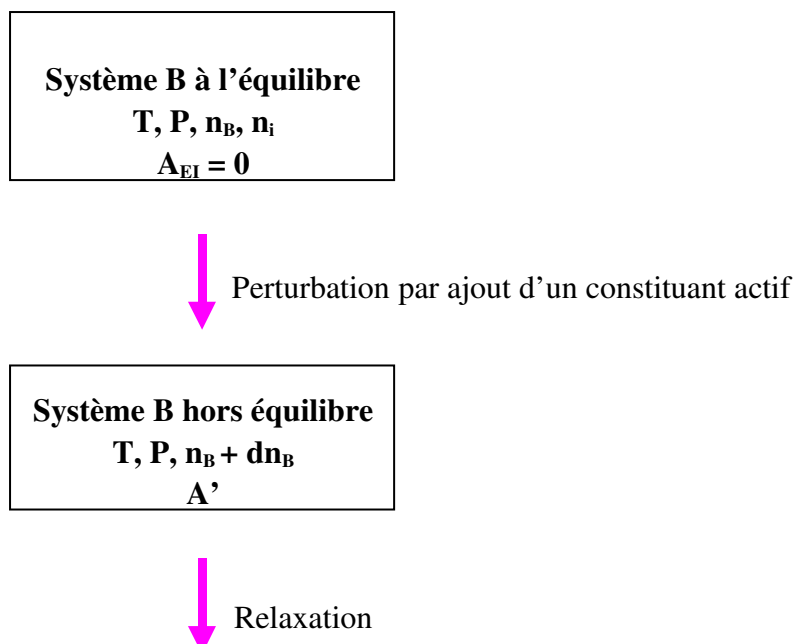
Ex : $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, peut mener à une rupture d'équilibre ! On dilue pour dissoudre, c'est ce qu'on fait intuitivement ! (HP)

*** Bilan (Schuff 203)**

L'addition d'un constituant inerte à T et P constantes provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui entraîne une augmentation du nombre de moles de la phase à laquelle il appartient.

2. **Ajout d'un constituant actif** (Schuff 201, HP)

Définition : un constituant actif prend part aux réactions chimiques.



Système B, nouvel état d'équilibre

T, P, n_B + dn_B

A_{eff} = 0

a. En phase gazeuse (HP)

* **L'ajout d'un constituant actif en phase gazeuse parfaite à température et volume constants,** provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction qui le consomme.

Ex : $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, que se passe-t-il quand on rajoute CO_2 ? On calcule Q.

* **Lors de l'ajout d'un constituant actif en phase gazeuse parfaite à température et pression constantes,** on ne peut a priori rien dire. Donner formule du [Tec & Doc p. 148](#) et l'appliquer suivant le temps

Ex : ammoniac. Calcul [T&D p. 151](#)

b. En phase condensée

* **Le constituant ajouté forme une phase condensée distincte, solide ou liquide non miscible.**

Il n'y a aucune évolution.

Ex : $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, que se passe-t-il quand on rajoute C ? On calcule Q.

* **Le constituant ajouté et miscible à d'autres constituants**

En solution aqueuse, l'ajout à température, pression et volume constants d'un constituant actif soluté dilué provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui le consomme.

Ex : $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$. On retrouve l'effet d'ions communs. Voir [HP PCSI](#)

Conclusion

Très important de contrôler la thermodynamique mais aussi la cinétique -> catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac !

LG 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.

Niveau : PC 2

Prérequis :

- Thermodynamique chimique et physique de PCSI
- Fonctions d'état U,F,G,H

Biblio : tout avec le HP sauf mention contraire, tout en un, Morlaës,

Plan :

I. Le potentiel chimique

1. Cas d'un corps pur
2. Cas d'un mélange
3. Relation de Gibbs-Duhem

II. Variations du potentiel chimique

1. Différentielle des fonctions d'état
2. Influence de P et T
3. Expressions du potentiel chimique

1.2 Notion de potentiel chimique

Définition du potentiel chimique d'un corps pur à partir de la fonction G .

Expression de la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des variables température, pression et quantité de matière.

Variations du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression et la température.

Expression du potentiel chimique d'un composé pur.

Grandeurs molaires partielles.

Définition du potentiel chimique pour un constituant dans un mélange homogène ou hétérogène.

Expression $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

Relation $G = \sum n_i \mu_i$

Relation de Gibbs-Duhem.

Expression du potentiel chimique :

- pour un gaz parfait en mélange idéal,
- pour un constituant d'un mélange condensé idéal,
- pour un constituant soluté d'une solution très diluée.

Notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité.

pression constante.

La notion d'état standard est introduite à cette occasion : il y a un état standard pour chaque valeur de la température.

On peut donner l'exemple des volumes molaires partiels.

Dans le cas des mélanges, l'expression du potentiel chimique est admise.

Les lois de Raoult et de Henry sont présentées comme des résultats expérimentaux.

Les notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité seront présentées à l'occasion de l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires d'espèces moléculaires.

Aucune épreuve d'évaluation ne peut porter sur la connaissance des notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité.

Introduction : (tout en un p. 13)

Les systèmes sièges d'une réaction chimique sont à l'évidence des mélanges. Mais le préalable indispensable à l'étude des propriétés des mélanges est une connaissance approfondie des propriétés thermodynamiques du corps pur.

Nous étudierons donc tout d'abord un corps pur soumis à une ou plusieurs contraintes uniformes et à ses propriétés d'équilibre et ce grâce à une nouvelle notion essentielle en thermodynamique : le potentiel chimique.

I. Le potentiel chimique

1. Cas d'un corps pur

* Position du problème :

Pour un système fermé dont la composition ne varie pas et dont seul le travail mis en jeu est celui des forces de pression extérieure, les fonctions d'état ne dépendent que de deux variables : $U(V,S)$ ou $G(T,P)$. Seul cas étudié auparavant.

Maintenant, la composition du système physico-chimique peut varier par suite d'une transformation physico-chimique (seule possibilité pour système fermé) ou par suite d'un transfert de matière avec l'extérieur (si système ouvert).

* Cas d'un corps pur monophasé : système ouvert, variation de n .

Les fonctions d'état extensives du système dépendent alors de 3 variables indépendantes (en l'absence de travail autre que les forces de pression) : $U(V,S,n)$ ou $G(T,P,n)$.

A n , il est logique de vouloir associer une variable intensive conjuguée de la façon suivante :

$$dG = -SdT + VdP + (dG/dn)_{T,P}dn$$

Potentiel chimique du corps pur : $\mu = (dG/dn)_{T,P} = G/n$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

* Interprétation :

Il traduit le caractère extensif de la fonction G . Il s'agit d'une grandeur intensive par définition et d'une grandeur molaire.

Transition : *Que se passe-t-il pour un mélange ? Cette fois, on a N variables n_i en plus. On ne peut plus utiliser la notion de grandeur molaire pour décrire le potentiel chimique du constituant i . Pour décrire un mélange, il va donc falloir introduire une nouvelle notion, la notion de grandeur molaire partielle.*

2. Cas d'un mélange

a. Grandeur molaire partielle

* Mise en évidence expérimentale :

Mélange eau-éthanol.

$$V(\text{MeOH pur}) = 40,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V(\text{MeOH}, x = 0,40) = 39,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V(\text{MeOH } x = 0,20) = 37,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

* Définition :

Soit un système auquel est ajouté, à température et pression constantes, un constituant B_i dans des conditions où sa composition peut pratiquement être considérée inchangée.

Pour un tel système, la grandeur X molaire partielle du constituant B_i , notée X_i , est la variation, par mole de constituant ajouté, de la grandeur extensive X de ce système.

Mathématiquement, pour toute grandeur X d'un système, la grandeur molaire partielle relative au constituant B_i du système, notée X_i , est définie par : $X_i = (dX/dn_i)_{T,P,n(j \neq i)}$

*** Interprétation :**

Grandeur intensive dépendant de la température, de la pression et de la composition du système. Les grandeurs molaires partielles permettent de passer de la propriété mesurable du mélange aux grandeurs attribuables à chacun des constituants (Morlaès p. 12)

*** Remarques :**

- la grandeur molaire partielle d'un constituant dans un mélange diffère généralement de celle du corps pur. Dans le cas d'un mélange idéal, la grandeur molaire partielle est égale à la grandeur molaire du corps pur.
- lorsque la fraction molaire du constituant B_i tend vers 1, la grandeur molaire partielle X_i tend vers la grandeur molaire $X_{m,i}^*$ du corps pur.

b. Potentiel chimique

*** Système monophasé**

Dans le cas d'un mélange, l'enthalpie libre dépend maintenant de $N+2$ variables si N constituants dans une phase.

$$dG = -SdT + VdP + \sum (dG/dn_i)_{T,P,n(j \neq i)} dn_i$$

Le potentiel chimique du constituant B_i est par sa définition $\mu_i = (dG/dn_i)_{T,P,n(j \neq i)}$, donc une grandeur molaire partielle.

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

*** Système polyphasé**

De même dans un système polyphasé, $G = \sum G_k$ et $\mu_i = (dG^k/dn_i)_{T,P,n(j \neq i)} = (dG/dn_i)_{T,P,n(j \neq i)}$

Transition : *Les différents potentiels chimiques sont liés via G mais de quelle façon ?*

3. **Relation de Gibbs-Duhem** (HP, Tout en un)

*** Identité d'Euler**

Fonctions d'état sont homogènes d'ordre 1 : $G(T,P,\lambda n_i) = \lambda G(T,P,n_i)$

Identité d'Euler : $G(T,P,n_i) = \sum G_i n_i$

Donc : $G(T,P,n_i) = \sum \mu_i n_i$

*** Relation de Gibbs-Duhem :**

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum d\mu_i n_i + \sum \mu_i dn_i$$

$$D'où : \sum d\mu_i n_i = VdP - SdT$$

*** Utilisation:**

A température et pression constante, cette relation permet d'obtenir μ_2 à partir de μ_1

Transition : *On voit une dépendance en P et T , plus précisément...*

II. Variation du potentiel chimique

1. Différentielle des fonctions d'état

* **Théorème de Schwartz**

* **Application à dG**

Transition : *Ainsi on obtient le potentiel chimique en fonction de P et T.*

2. Influence de P et T

* **Influence de P**

$$(d\mu_i / dP)_{T,n(j)} = V_i$$

Le degré d'influence de la pression sur le potentiel chimique est déterminé par les valeurs des volumes molaires partiels. Celles-ci diffèrent relativement peu de celles des volumes molaires des corps purs. Les gaz ont des volumes molaires environ 1000 fois plus grands que ceux des liquides et des solides dont l'ordre de grandeur est le même. Il en résulte que l'influence de la pression sur le potentiel chimique est :

- important pour les gaz ;
- négligeable pour les phases condensées, en première approximation.

#T : Données volume molaire pour différents états et calcul de μ pour différentes pressions de l'eau liquide (HP p. 39, Morlaes p. 77)

* **Influence de T**

$$(d\mu_i / dT)_{P,n(j)} = -S_i$$

Mais il est souvent plus facile d'exprimer les variations de μ_i/T .

$$\text{Dérivation de la relation de Gibbs-Helmoltz : } (d(\mu_i/T) / dT)_{P,n(j)} = -H_i/T^2$$

Le degré d'influence de la température sur le potentiel chimique est déterminé par les valeurs des entropies molaires partielles. Celles-ci sont du même ordre de grandeur que les entropies molaires des corps purs. Les conclusions qui peuvent être tirées de l'étude des entropies molaires des corps purs s'appliquent donc aux cas des mélanges.

L'influence de la température sur le potentiel chimique est sensiblement la même quel que soit l'état physique des constituants.

#T : Données entropies molaire pour différents états et calcul de μ pour différentes températures de l'eau liquide (HP p. 39, Morlaes p. 75)

* **Etats standards**

Vue la dépendance en P et T, il est nécessaire de rapporter tout constituant physico-chimique à un état particulier conventionnel de ce constituant, l'état standard.

L'état standard d'un constituant gazeux, pur ou en mélange, à une température T, est l'état (hypothétique) de ce constituant pur à l'état gazeux, à T, sous $P^\circ = 1$ bar et se comportant comme un gaz parfait.

L'état standard, à une température T, d'un constituant dans un mélange et, a fortiori, d'un constituant

condensé pur ou du solvant d'une solution est l'état de ce constituant pur, dans l'état physique considéré pour le mélange à cette température, sous P° .

L'état standard d'un soluté à une température T est l'état (hypothétique) de ce constituant à la concentration molaire $c_i=c^\circ=1$ mol/L, sous P° et ayant le même comportement qu'en solution infiniment diluée. + échelles des molalités et des fractions molaires.

Lorsqu'un constituant physico-chimique est dans son état standard, son potentiel chimique est égal au potentiel chimique standard μ° .

Transition : Grâce à ces différentes dépendances observées, on peut écrire différentes expressions du potentiel chimique.

3. Expressions du potentiel chimique

a. Gaz parfait

* Gaz parfait pur

Par intégration de $(d\mu_i^*/dP)_{T,n(j)} = V_{m,i}^* = RT/P$
 $\mu_i^*(T,P, \text{gp pur}) = \mu_i^\circ(T, \text{g}) + RT \ln P/P^\circ$

* Gaz parfait en mélange idéal

$\mu_i(T,P, \text{gp}, y_i) = \mu_i^\circ(T, \text{g}) + RT \ln P_i/P^\circ$ (admis)

Remarque : l'exposant $^\circ$ signifie à la fois gaz parfait pur sous P°

b. Phase condensée

* Constituant condensé pur

Par intégration de $(d\mu_i^*/dP)_{T,n(j)} = V_{m,i}^*$ or le volume molaire est négligeable.
 $\mu_i^*(T,P, \text{cd}) = \mu_i^\circ(T, \text{cd})$

En « convention mélange », tous les constituants ont des rôles symétriques, les expressions du potentiel chimique des constituants font référence aux corps purs.

En « convention solution », on fait jouer à l'un des constituants, le solvant, un rôle particulier ; les autres constituants sont appelés solutés. Les expressions du potentiel chimique des solutés font référence au comportement infiniment dilué de la solution.

* Constituant d'un mélange condensé idéal

$\mu_i(T,P, \text{cd}, x_i) = \mu_i^*(T, P, \text{cd}) + RT \ln x_i$ (admis)
Comme l'influence de P est faible,
 $\mu_i(T,P, \text{cd}, x_i) = \mu_i^\circ(T, \text{cd}) + RT \ln x_i$ (admis)

* Constituant soluté d'une solution très diluée

$\mu_i(T,P, \text{soluté}, c_i) = \mu_{i,c,\infty}^{\text{ref}}(T, P, \text{soluté}, c^\circ) + RT \ln c_i/c^\circ$ (admis)
 $\mu_{i,c,\infty}^{\text{ref}}(T, P, \text{soluté}, c^\circ)$ potentiel chimique de référence égal au potentiel chimique lorsque $c_i=c^\circ=1$ mol/L (état hypothétique du soluté). Comme l'influence de P est faible :

$$\mu_i(T, P, \text{soluté}, c_i) = \mu_i^{\circ}(T, \text{soluté}) + RT \ln c_i/c^{\circ} \text{ (admis)}$$

Remarques : $^{\circ}$ signifie à la fois $c_i = c^{\circ}$, $P = P^{\circ}$.
+ échelle des molalités et des fractions molaires

Conclusion :

Nouvel outil pour décrire les différents mélanges. Très utile pour décrire les équilibres ou l'évolution des systèmes chimiques en réaction. Notamment, l'équilibre mécanique, thermique a été vu maintenant, on a l'équilibre chimique définie par l'égalité des potentiels chimiques.

Théorème de Schwarz

Le théorème de Schwarz, également appelé *théorème de Clairaut*, peut s'énoncer ainsi :

Soit f , une fonction numérique de n variables, définie sur un ensemble ouvert U de \mathbb{R}^n . Si les dérivées partielles existent à l'ordre p et sont continues en un point x de U , alors le résultat d'une dérivation à l'ordre p ne dépend pas de l'ordre dans lequel se fait la dérivation par rapport aux p variables considérées. Dans le cas particulier des fonctions de deux variables x et y , on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

Démonstration

Nous allons la faire dans le cas $n=2$ et $p=1$. Soit (x_0, y_0) dans U . pour t proche de zéro, on pose

$$F(t) = f(x_0 + t, y_0 + t) - f(x_0, y_0 + t) - f(x_0 + t, y_0) + f(x_0, y_0)$$

et

$$g(y) = f(x_0 + t, y) - f(x_0, y)$$

de sorte que

$$F(t) = g(y_0 + t) - g(y_0).$$

On différencie par rapport à y , ce qui donne

$$g'(y) = \frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + t, y) - \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y).$$

On applique ensuite le théorème des accroissements finis à g entre y_0 et y_0+t . il existe donc a compris entre 0 et 1 tel que

$$F(t) = tg'(y_0 + at) = t \left(\frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + t, y_0 + at) - \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0 + at) \right).$$

Et toujours en appliquant le théorème des accroissements finis à la fonction

$$x \mapsto \frac{\partial f}{\partial y}(x, y_0 + at)$$

entre x_0 et x_0+t , il existe a' compris entre 0 et 1 tel que

$$F(t) = t^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) (x_0 + a't, y_0 + at).$$

Or les fonctions considérées ici sont continues, donc

$$\frac{F(t)}{t^2} \xrightarrow{t \rightarrow 0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) (x_0, y_0).$$

En utilisant en argument symétrique en remplaçant g par h définie par

$$h(x) = f(x, y_0 + t) - f(x, y_0)$$

on montre que

$$\frac{F(t)}{t^2} \xrightarrow{t \rightarrow 0} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) (x_0, y_0).$$

Par unicité de la limite, on a bien

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right).$$

Les cas $n>2$ et $p>1$ sont analogues.

LG 20

Equilibres liquide-vapeur, étude isobare, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.

Niveau : PC2

Prérequis : - Variance
- Loi de Van't Hoff
- Notion de potentiel chimique
- Corps pur

Biblio : tout en un, HP, BA

Plan :

I. Diagramme binaire d'un mélange liquide idéal

1. Obtention du diagramme
2. Etude théorique des courbes

II. Etude d'un mélange réel avec miscibilité totale à l'état liquide

1. Allure des diagrammes
2. Lecture des diagrammes
3. Application à la distillation

III. Etude d'un mélange réel avec miscibilité nulle à l'état liquide

1. Obtention des diagrammes
2. Lecture des diagrammes
3. Application à l'hydrodistillation/entraînement à la vapeur

I.5 Équilibres de phases dans le cas des mélanges binaires

Équilibres liquide/vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.

Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide, eutectiques ; notion de composé défini.

Théorème des moments chimiques.

On présente les cas d'azéotropie et d'hétéroazéotropie.

Cette étude est complétée en travaux pratiques par celle de la distillation, de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Les cas de la miscibilité partielle à l'état solide se limitent à la lecture de diagrammes. Celle-ci est abordée à l'occasion d'exercices.

La lecture des diagrammes binaires comportant des composés définis à fusion non congruente et/ou des variétés allotropiques est hors programme.

Le théorème des moments chimiques n'est exigible que dans le cas d'équilibres diphasés.

Introduction : (HP)

*** Position du problème**

Dans son laboratoire, le chimiste est souvent appelé à séparer les constituants d'un mélange, à extraire une substance naturelle d'une décoction ou à purifier un produit qu'il vient de synthétiser. Il peut alors réaliser une distillation fractionnée, une hydrodistillation ou un entraînement à la vapeur. Comment marche cette technique ? Sur quoi est-elle basée ?

Elle est basée sur l'équilibre liquide/vapeur d'un mélange.

*** Cadre de l'étude**

Nous allons étudier cet équilibre dans le cadre d'un mélange binaire, à deux constituants.

Cet équilibre nécessite donc la présence de deux constituants, d'une phase gazeuse et d'au moins une phase liquide (1 si miscibilité totale, 2 si nulle et donner exemples).

Pour étudier cet équilibre, nous avons besoin de connaître le nombre de variables intensives indépendantes qui peuvent influencer cet équilibre. C'est la variance !

Coexistence de deux phases : 2 paramètres P et T, compo fixée x (pour gaz) et y (pour liquide).

*** Choix et notation**

Pour avoir un diagramme 2D, on ne s'intéressera qu'à isobare qui sont les plus utilisés.

Notation : y (pour gaz) et x (pour liquide), fraction molaire

Pour commencer toute nouvelle étude, on commence par un cas simple, le mélange liquide idéal, càd qu'il suit la loi de Raoult.

I. Diagramme binaire d'un mélange liquide idéal

1. Obtention du diagramme binaire (Tout en un 213)

*** Courbes d'analyse thermique**

Styrène/éthylbenzène [BA 217](#)

On suit expérimentalement l'évolution de la température au cours du temps pour une composition fixée et ce à pression constante (P atm). On commente la variance et du coup la variation de température.

*** Diagramme**

Tracé sur transparent à partir des courbes d'analyse thermique

Report des phases et de la variance

*** Signification des courbes**

Courbes d'ébullition et de rosée

2. Etude théorique des courbes

* Equation de la courbe d'ébullition. (BA 227, HP)

On veut relier l'évolution de y_B à celle de T.

Qu'est-ce qu'on sait ? On est à l'équilibre ! On écrit les équilibres.

Constantes d'équilibres avec activité. Or gaz parfait, mélange idéal, les corps condensés sont rapportés à leur état standard. Donc, pression partielle et fraction molaire. Puis Van't Hoff

On suppose que l'enthalpie est indépendante de la température dans l'intervalle considéré.

On intègre entre l'état considéré et l'état du corps pur. On a une équation.

Pareil pour l'autre constituant et on rajoute la conservation de la quantité de matière dans les deux phases.

On a quatre équations, quatre inconnues.

* Equation de la courbe de rosée (Tout en un)

Loi de Dalton : $P_B = x_B P$ et $x_B = P_B/P = y_B P_B^*/P$

3. Lecture des diagrammes (tout en un)

* Théorème de l'horizontale

Démo

* Théorème des moments chimiques

Démo

* Application

Benzène/toluène HP p. 233

II. Etude d'un mélange réel avec miscibilité totale à l'état liquide

1. Allure des diagrammes (Tout en un 255, HP)

On effectue de même des courbes d'analyses thermiques qui nous permettent à d'autres diagrammes :

* Diagramme sans extremum

Déformés par rapport au mélange idéal, souvent avec un domaine biphasique élargi
Eau/NH₃ ; Méthanol/glycol.

* Diagramme avec extremum

L'extremum de la courbe est appelé azéotrope. Ethymologie « bouillir sans changement » HP 216
La vapeur et le liquide ont la même composition. Changement d'état à température constante mais pas un corps pur ! sa composition varie avec la pression ! Valeurs dans HP, BA

Déviations positives : Interaction entre même molécules > interaction entre molécules différentes.
Hexane/acetone; Eau/ethanol; Propan-2-ol/benzène

Déviatiion négative : Interaction entre même molécules < interaction entre molécules différentes.
Chloroforme/acétone (LH); Eau/acide sulfurique; Eau/acide nitrique

2. Approche théorique

Ecart à l'idéalité que l'on peut comprendre en rajoutant le coefficient d'activité du liquide. On était parti d'une constante d'équilibre dans le cas idéal, on rajoute le coefficient et voilà ça va changer.

3. Lecture des diagrammes (tout en un)

* **Théorèmes de l'horizontale et des moments**

Eau/éthanol dans [HP p. 233](#) ou ean/ammoniac dans [BA](#)

4. Application à la distillation

* **Distillation élémentaire** ([HP 219](#))

Montage ; principe sur le diagramme.
Mais séparation pas complète !!

* **Distillation fractionnée** [Tout en un 265, HP](#)

Une suite de distillations élémentaires.
Montage ; principe sur le diagramme
En laboratoire, colonne à plateaux « continus » (Vigreux,...)

* **Purification d'un mélange binaire réel avec azéotrope**

Purification interrompue par la présence d'un azéotrope. Eau/acide nitrique, Eau/Ethanol à 95%,
diagramme [HP](#), [tout en un](#)

II. Etude d'un mélange réel avec miscibilité nulle

1. Obtention des diagrammes ([HP 223](#))

* **Courbes d'analyse thermique**

Mélange toluène-eau.

* **Diagramme**

Tracé sur transparent à partir des courbes d'analyse thermique
Reporter phases et variance.

* **Signification des courbes**

Courbes d'ébullition et de rosée.

Hétéroazéotrope. Le mélange à cette composition particulière change d'état physique à température constante comme un corps pur ! mais composition varie avec pression, donc pas corps pur !

2. Etude théorique des courbes (HP 226)

Exactement pareil que dans le I, sauf que les liquides sont purs : $x_1 = 1$ et $x_2 = 2$.

3. Lecture du diagramme (HP 225)

* Application du théorème des moments chimiques

4. Application à l'hydrodistillation/entraînement à la vapeur (HP, BA 233)

* Principe

Il s'agit d'extraire un composé (en général organique) de température d'ébullition élevée et de masse molaire importante d'un milieu réactionnel.

Si sensibilité au chauffage -> entraînement à la vapeur au lieu d'hydrodistillation

Le composé et l'eau forme un binaire et s'évapore à la composition de l'hétéroazéotrope. Attention, la composition en eau doit être supérieure à l'hétéroazéotrope.

* Application

Estérification et Dean-Stark ([exercice HP](#)), extraction du limonène ([Chimie des couleurs... ?](#))

Conclusion

Première étape du raffinage du pétrole consiste en une distillation le fractionnant en différentes coupes

Le dioxygène et le diazote sont obtenus par distillation de l'air liquide

La production du zinc par pyrométallurgie nécessite, pour l'obtenir pur, des distillations fractionnées, ... ([tout en un, HP,...](#))

LG 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

Niveau : PC2

Prérequis : - équilibres liquide/vapeur
- variance

Biblio : tout avec le HP sauf mention contraire, Tec&Doc, HP, BA, HP exo (pour binaire naphтол/naphталène et rayons atomiques)

Plan :

I. Miscibilité totale à l'état solide

1. Obtention du diagramme
2. Lecture du diagramme
3. Application : purification de solides

II. Miscibilité nulle à l'état solide

1. Obtention du diagramme
2. Lecture des diagrammes
3. Application : abaissement des températures de fusion
4. Composé défini

I.5 Équilibres de phases dans le cas des mélanges binaires

Équilibres liquide/vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.

Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide, eutectiques ; notion de composé défini.

Théorème des moments chimiques.

On présente les cas d'azéotropie et d'hétéroazéotropie.

Cette étude est complétée en travaux pratiques par celle de la distillation, de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Les cas de la miscibilité partielle à l'état solide se limitent à la lecture de diagrammes. Celle-ci est abordée à l'occasion d'exercices.

La lecture des diagrammes binaires comportant des composés définis à fusion non congruente et/ou des variétés allotropiques est hors programme.

Le théorème des moments chimiques n'est exigible que dans le cas d'équilibres diphasés.

Introduction : (T&D 205)

Les équilibres binaires L/V. Aujourd'hui, équilibres binaires L/S : système composé de deux constituants chimiques B1 et B2 pouvant être sous phases liquides et ou solide.

On fera en permanence analogie avec L/V

L'étude de ces équilibres va permettre de comprendre pourquoi le salage des routes en hiver permet la fonte du verglas.

Comme pour L/V, on peut utiliser comme variables de composition les fractions massiques et molaires. Dans cette leçon, on n'utilisera que les fractions molaires mais tout peut être fait de la même manière avec les fractions massiques. On reprendra les mêmes notations : x_i^q

Comme pression influence négligeable, on ne s'intéressera qu'au diagramme isobare.

I. Miscibilité totale à l'état solide

Si deux solides ont des propriétés physiques très proches (rayons, structure cristalline)

1. Obtention du diagramme binaire

a. A partir des courbes d'analyse thermique

(On a des droite car la variation de la quantité de chaleur en fonction du temps est constante (réalisé avec dispositif) et car on approxime les capacités calorifiques indépendante de la température)

Cu/Ni

On suit expérimentalement l'évolution de la température au cours du temps pour une composition fixée et ce à pression constante (P atm). On commente la variance et du coup la variation de température.

*** Diagramme**

Tracé sur transparent à partir des courbes d'analyse thermique
Reporter phases et variance.

*** Signification des courbes**

Liquidus/solidus.

b. Allures des diagrammes

*** Monofuseau**

Cu/Ni car rayon très proches et cristallisent en CFC tous les deux. Mélange idéal car même interaction

*** Bifuseau**

Cu/Au car rayon plus éloignées même si les deux en CFC. Mélange non idéal.

Point extremum = point indifférent (analogie avec azéotrope). Fusion à température constante comme corps pur mais pas corps pur ! car dépend de la pression, bien que très peu, mais suffisamment pour le distinguer d'un corps pur.

2. Lecture du diagramme

a. Théorème de l'horizontale

Donne composition dans chaque phase.

La composition de la phase liquide et celle de la phase solide en équilibre sont données par les abscisses des intersections de l'horizontale isotherme avec les courbes liquidus et solidus. (BA 237)

Démo. Application au Ge/Si

b. Théorème des moments chimiques

Donne fraction molaire de chaque phase

Démo. Application au Ge/Si

3. Application : purification de solides

* **Cristallisation fractionnée**

Par refroidissement, cristaux apparaissent qui s'enrichissent en une phase. On les sépare, et on les refond. Puis on les refroidit. Apparition de cristaux encore plus riches et ainsi de suite. Analogie avec la distillation fractionnée.

Si extremum, bloque la purification

* **Fusion de zone**

Exemple du silicium électronique

II. Miscibilité nulle à l'état solide

Si deux solides ont des propriétés physiques trop éloignées

1. Obtention du diagramme binaire (Tout en un 255)

* **Courbe d'analyse thermique** (HP exo 120)

Naphtalène, naphтол

On suit expérimentalement l'évolution de la température au cours du temps pour une composition fixée et ce à pression constante (P atm). On commente la variance et du coup la variation de température.

* **Diagramme**

Tracé sur transparent à partir des courbes d'analyse thermique

Reporter phase et variance.

* **Signification des courbes**

Liquidus/solidus. Eutectique : le mélange correspondant change d'état à température constante. Le mot vient du grec « bien cristallisé ». Mais pas corps pur car dépend, bien que très peu, de la pression.

2. Lecture du diagramme

Application du théorème de l'horizontale et des moments chimiques.

Exo 7, HP

3. Application : abaissement des températures de fusion

* Mélange :

Eau/NaCl pour salage

Eau/glycol pour antigel dans les radiateurs de voitures

Plomb/étain pour soudure sur circuits imprimés

* Banc Kofler

Si température au-dessous de celle attendue, alors impuretés !

4. Composés définis

* Diagramme Mg/Zn

* Définition

Composé de stœchiométrie parfaitement déterminée, issu de la réaction entre deux corps purs, se comportant lui-même comme un corps pur -> fond à température constante.

* On complète le diagramme

Détermination de la stœchiométrie du composé défini.

On remplit le diagramme en plaçant les différentes phases.

A la fusion du composé défini, le solide et le liquide ont la même composition en Zn et Mg -> fusion congruente.

Attention, pas corps pur car liquide et solide pas même structure.

* Application des théorèmes de l'horizontale des moments

Exo 11, HP

Conclusion

Ouverture sur les miscibilité partielles (Zn/Cd) (HP)

LG 22

Construction et utilisation du diagramme d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie.

Niveau : PC2

Prérequis :

- Thermodynamique chimique
- Oxydoréduction

Biblio : HP, T&D, tout en un, BUP n°766, Brenon et Audat, Benard ?

Plan :

I. Construction d'un diagramme d'Ellingham

1. Convention et approximation
2. Construction du diagramme du zinc

II. Utilisation des diagrammes d'Ellingham

1. Equilibres et domaines
2. Corrosion
3. Réduction d'oxydes métalliques
4. Cas de plusieurs oxydes pour un même élément

III. Application à la pyrométallurgie

1. Principe
2. Cas du zinc

1. Étude de quelques principes d'élaboration des métaux

Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie.

On ne développe pas la technologie des fours de type haut-fourneau. Les exemples présentés peuvent être choisis dans la métallurgie du zinc.

Introduction : HP, T&D, Brenon et Audat

Minerai état naturel sous forme d'oxyde, il faut traiter pour obtenir le métal (ex : Al_2O_3 , alumine ; FeO_3 , hematite).

On va étudier la réduction de ces minerai. Plusieurs voies possibles en voie sèche (gaz et solide) et humide (solution). On ne s'intéressera ici qu'à la voie sèche étudiée par les diagrammes d'Ellingham.

I. Construction des diagrammes d'Ellingham

1. Convention et approximation

*** Réaction étudiée**

Oxydoréduction du couple Oxyde/métal.

*** Convention** : $\nu(\text{O}_2)=-1$

On s'intéresse à l'évolution $\Delta_r G^\circ$ de en fonction de la température

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$$

*** Approximation d'Ellingham**

#T1 : Approximation d'Ellingham (HP p. 306, p. 74, tout en un p. 143)

Lois de Kirchhoff, Approximation avec exemple de valeurs des $\Delta_r C^\circ_p$ pour C, CO, O_2 , CO_2 ...

Valable si pas de changement d'état !

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T^\circ) : \text{droite de pente } -\Delta_r S^\circ(T^\circ)$$

Une droite par état physique ! Donc ensemble de segments de droites.

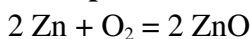
*** Diagramme d'Ellingham**

Ensemble des segments droites $\Delta_r G^\circ(T)$ pour un couple donné

Transition : *Nous allons voir comment tracer ces droites en prenant l'exemple du couple ZnO/Zn.*

2. Construction du diagramme du zinc

*** Couple**



*** Tracé du diagramme**

On va tracer un segment de droite et pour les autres, on va généraliser.

#T2 : Diagramme d'Ellingham du zinc (HP p. 306)

Données, équations de droites pour tous les cas, pente est du signe de $-\sum \mu_i$ gaz.

Tracé du diagramme au tableau

Changement de phase : fusion

Mise en place des équations

Discussion sur le changement de pente (rapide)

Pour ébullition idem, résultat donné directement.

Transition : *Maintenant que le diagramme est établi, voyons comment nous pouvons l'exploiter.*

II. Utilisation du diagramme d'Ellingham

1. Equilibres et domaines

* Cas d'un système monovariant

Considérons l'équilibre : $2 \text{Zn} + \text{O}_2 = 2 \text{ZnO}$

Calcul de variance : monovariant $\Rightarrow p=f(T)$

$$\Delta_r G^\circ(T) = RT \ln (P_{\text{O}_2, \text{éq}}/P^\circ)$$

Les points de la droite sont les points $(T_{\text{éq}}, P_{\text{O}_2, \text{éq}})$ \rightarrow points où il y a coexistence des 3 espèces. Comme le système est monovariant, si on change un des paramètres (T,P), il y a rupture d'équilibre, donc disparition d'un constituant solide. (T&D)

On se place hors équilibre. Ex : $P > P_{\text{éq}}$, alors $A > 0$, rupture d'équilibre, évolution vers la formation de ZnO. C'est le domaine d'existence exclusif de l'oxyde (car on a vu qu'il fallait disparition d'un solide) Idem, si $P < P_{\text{éq}}$, domaine d'existence exclusif du métal. (T&D)

#T3 : Domaine de stabilité (HP p. 311-312)

Diagramme du zinc....

* Cas d'un système avec variance > 1

Cas de $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$

On généralise sans rentrer dans les détails et on espère que le jury ne voit rien...

2. Corrosion (Tec & Doc 647)

On raisonne sur le zinc. Métal corrodé si on forme l'oxyde avec O_2

Etude à T fixé, puis P fixé.

#T4 : Corrosion

Deux diagrammes du zinc \Rightarrow pression de corrosion et température limite de corrosion. + exemples de valeurs (HP)

Tous les métaux sont corrodés à l'air ! sauf Au, Pt

Transition : *Maintenant que nous avons vu où sont les domaines de stabilité pour un couple, nous allons voir comment on peut prévoir l'évolution de deux couples*

3. Réduction d'oxydes métalliques

a. Classement des couples

Plus la droite est vers le bas, plus $\Delta rG^\circ(T) < 0$ et plus l'équilibre est déplacé en faveur de l'oxyde, donc le métal a une grande propension à s'oxyder. Et inversement.

#T5 : Réduction d'oxydes métalliques (T&D p. 646, 645, HP p. 323)

Comparaison: $2 \text{Zn} + \text{O}_2 = 2 \text{ZnO}$ et $2 \text{Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{CuO}$

b. Evolution du système

Exemple : (HP)

Calcul de variance, $=0$! \Rightarrow Une seule température où l'équilibre est réalisé : température d'inversion. Si T différent de T_i , hors équilibre, étude de l'affinité.

Or que des solides, donc $A(T) = A^\circ(T) = -\Delta rG^\circ(T) = \Delta rG^\circ_1(T) - \Delta rG^\circ_2(T)$. Donc : $A(T) > 0$, $\Delta rG^\circ_1(T) < \Delta rG^\circ_2(T)$

#T5 : Réduction d'oxydes métalliques (T&D p. 646, 645, HP p. 323)

Définir zone de stabilité

Position relative des courbes permettent de prédire l'évolution \rightarrow choix du meilleur réducteur en métallothermie (obtention d'un métal par réduction de son oxyde par un autre métal)

Si on avait $v > 0$, de part et d'autre de T_i , déplacement d'équilibre \rightarrow zones de prédominance.

Transition : *Nous avons vu le cas simple de métal possédant un seul oxyde. Qu'en est-il des métaux avec plusieurs oxydes ? nous allons voir que le diagramme d'Ellingham permet de prévoir la stabilité de ces différents oxydes les uns par rapport aux autres, comme dans le cas du carbone.*

4. Cas de plusieurs oxydes pour un même élément

Présenter les trois équations du carbone (données sur transparent) et tracer le diagramme au tableau pour ensuite expliquer la dismutation. Faire le calcul de la troisième droite (T&D)

Introduire l'équilibre de Boudouard

#T6 : Diagramme du carbone (T&D p. 646, 645, HP p. 323)

Données, diagramme final

Transition : *Le carbone et ses oxydes sont très utilisés en industrie pour la réduction du fait notamment de la pente négative qui croise nombres de courbes de couples oxyde/métal comme nous allons le voir maintenant. En effet, l'une des principales application du DE est la pyrométallurgie.*

III. Application à la pyrométallurgie

1. Principe et enjeux

Pyrométallurgie = réduction thermique des oxydes.

Enjeux = choix du réducteur -> Ellingham donne le point de vue thermodynamique.

Cependant pour des applications industrielles, il faut tenir compte de l'aspect cinétique et économique.

Principaux réducteurs (carbone, hydrogène, avantages, inconvénients (T&D, HP, tout en un))

Applications pour quels métaux, pourquoi ? minerai contient oxyde ou sulfure, récupérer le métal.

Transition : *Nous allons voir l'exemple du zinc.*

2. Cas du zinc

Ecrire le nom des étapes ou prévoir transparents si pas le temps.

#T7 : Pyrométallurgie du zinc (HP p. 330, tout en un p. 214, PUF)

Les étapes, schéma du haut-fourneau.

Superposition des diagrammes du zinc et du carbone établis précédemment. Deux réducteurs possibles C et CO, C apparaît mieux mais CO en fait utilisé.

Conclusion

Bref récapitulatif, autres méthodes possibles : hydrométallurgies si autres cations pas importants à récupérer (donc autre que Pb et Cd), aluminothermie, ... (HP, T&D, Brenon et Audat)

Ici on a vu que la thermo mais les industriels doivent aussi tenir compte de la cinétique... c'est pourquoi entre autre ce n'est pas C qui réagit mais CO car gaz réagit mieux sur solide qu'un autre solide....

LG 23

L'eau solvant : solvation, ionisation.

Niveau : L2

Prérequis :

- VSEPR
- Acido-basicité
- Moment dipolaire et constante diélectrique
- Thermochimie
- Forces intermoléculaires

Biblio : Bottin Mallet; Gerschel, Tec & Doc, tout en un, Huheey, Reichardt (TI k 1210)
(Chottard ?)

Plan :

- I. **L'eau, un solvant atypique**
 1. Structure de la molécule et conséquences
 2. L'eau liquide
 3. L'eau solvant
- II. **Etude des étapes d'ionisation et de dissociation**
 1. Ionisation
 2. Dissociation
- III. **Etude des étapes de solvation**
 1. Composés ioniques
 2. Composés moléculaires

Introduction :

L'eau est le solvant dans lequel la nature effectue toutes les transformations liées à la vie. De plus, il s'agit d'un solvant très peu toxique, peu cher. Pourquoi les chimistes ont-ils décidé d'employer les solvants organiques ? On va essayer de comprendre pourquoi l'eau peut-être employée pour certains solutés et non pour d'autres en étudiant les interactions solvant-soluté.

I. L'eau un solvant atypique

1. Structure de la molécule d'eau et conséquences (Tout en un 361)

* Géométrie

La molécule d'eau possède une structure coudée :

AX₂E₂ avec VSEPR. Angle 104°47', liaisons OH courtes et solides (Bernard-Bunot)

La molécule d'eau est une molécule polaire : le moment dipolaire est la somme des deux moments dipolaires associés aux liaisons OH et d'une contribution due aux doublets non liants portés par l'atome d'oxygène. 1,85 D, définition du debye.

Il s'agit d'une valeur relativement élevée : propriété importante.

* Propriétés chimiques

La présence de doublets non-liants :

- rôle de la base de Lewis
- rôle de base de Brönstedt

La forte polarité de la liaison O-H :

- rôle d'acide de Brönsted.

Réactivité particulière

2. L'eau liquide (Tout en un 361)

* Liaison hydrogène

L'eau manifeste une cohésion remarquable : il faut fournir 42 kJ/mol pour transformer à 100°C de l'eau liquide en eau vapeur.

Teb : H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te

La liaison H est une interaction de type attractive (en première approximation, d'origine électrostatique) qui se développe entre n atome d'hydrogène porteur d'une charge partielle positive (relié à un atome électronégatif) et le doublet non liant porté par un atome électronégatif Y.

10 à 40 kJ/mol. Faible devant covalent mais plus fort que Van der Waals !

Conséquence

L'eau liquide est organisée (interaction solvant/solvant forte). Les molécules d'eau sont associées sous forme d'agrégats engageant entre 40 et 50 molécules d'eau reliées par liaisons hydrogène. L'oxygène au centre a une géométrie de son environnement qui est tétraédrique.

* Permittivité diélectrique

Elle intervient dans la loi de Coulomb. L'eau liquide dispose d'une forte permittivité diélectrique 80.

Dans HP, tableau comparatif.

Deux charges de signes opposées seront donc relativement moins attirées l'une par l'autre (80 fois moins que dans le vide).

3. L'eau solvant (Tec & Doc 653)

On appelle solution aqueuse une solution obtenue en dissolvant dans l'eau liquide (solvant) diverses substances chimiques (solutés) dans les conditions usuelles de T et P.

Une mise en solution se traduit par une modification des interactions intermoléculaires :

- interaction solvant/solvant (On a vu que dans le cas de l'eau, elles sont importantes)
- interaction solvant/soluté

Quelles sont ces interactions ? Rappel rapide de Van der Waals et on vient de voir LH.

Une substance sera d'autant plus soluble dans l'eau qu'elle pourra former des interactions aussi fortes avec l'eau que l'eau entre elle.

Les substances qui seront très solubles seront

- les sels tels que les cristaux ioniques (ionophores) (Reichardt 14)
- les composés moléculaires polaires ou polarisables (ionogènes)

NB : les composés moléculaires apolaires ne seront pas solubles.

Nous allons tout de suite pourquoi à travers les différentes étapes de dissolution.

Les étapes de dissolution d'un composé en solution aqueuse (tout en un p. 364)

- composés partiellement ioniques : ionisation -> dissociation -> solvation
- composés ioniques : dissociation -> solvation
- composés moléculaires : peut se limiter à la solvation

II. Etude des étapes d'ionisation et de dissociation

1. Ionisation : formation de la paire d'ions

L'eau liquide a un fort moment dipolaire et crée ainsi un champ électrique suffisant pour ioniser les molécules très polarisables telles que HCl

La paire d'ions contient H^+ et Cl^- sensiblement à la même distance que dans HCl. (Tec & Doc)

L'aptitude d'un solvant à transformer une liaison covalente en liaison ionique, c'est son pouvoir ionisant n'est pas dû à la constante diélectrique. Le pouvoir ionisant d'un solvant dépend davantage de sa capacité d'agir comme accepteur ou donneur d'électrons. (Reichardt)

L'eau est un milieu ionisant.

Transition : *au cours de cette première étape, on a formé une paire d'ions, au sein desquelles les cations et les anions sont liés par les forces coulombiennes. Les paires d'ions se comportent comme des particules uniques et n'apportent aucune contribution à la conductivité. L'étape suivante : séparer la paire d'ion.*

2. Dissociation : séparation de la paire d'ions (Reichardt)

Les forces coulombiennes par lesquelles deux ions de charge q_1 et q_2 soit créés par ionisation, soit par exemple, au sein d'un cristal ionique, s'attirent sont inversement proportionnelles à la constante diélectrique du solvant.

Les forces coulombiennes entre ions sont plus fortes et étendues : on doit dépenser 50 kcal/mol pour séparer en solution deux charges unitaires et opposés d'une distance telle qu'entre eux deux une molécule de solvant puisse se loger.

Seuls les solvants de constante diélectrique élevée, telle que l'eau, sont susceptibles d'affaiblir les fortes attractions électrostatiques entre deux ions de charge contraires de telle manière que des ions séparés puissent exister. De tels solvants sont appelés « solvants dissociant »

Calcul avec NaCl et comparaison avec kT dans le [tout en un p. 362](#)

3. Bilan

* **Composé partiellement ionique :**

$A-B \rightarrow$ ionisation (moment dipolaire grand) $\rightarrow [A^+, B^-]$ = dissociation/association (constante diélectrique grande) = $A^+ \dots B^-$

* **Composé ionique :**

$[A^+, B^-]$ = dissociation/association (constante diélectrique grande) = $A^+ \dots B^-$

NB : si l'eau est à la fois un milieu dissociant et ionisant, certains solvants peuvent être par exemple que dissociant (sulfolane, acide acétique) ([Reichardt p. 16](#))

Transition : *On dépense de l'énergie pour séparer les paires d'ions, on pourrait penser que seules les paires d'ions peuvent exister, pourquoi peut-on trouver des solutés ? Il doit y avoir une compensation énergétique !!*

III. Etude de l'étape de solvation

Le solvant ne se comporte pas comme un milieu indifférent, comme un gaz dans lequel le composé diffuserait sous la seule force motrice entropique. Il y aura en effet, interactions entre le solvant et le soluté. Ces interactions doivent payer la facture énergétique.

1. Composés ioniques (Tec & Doc vieux ; Bottin Mallet)

a. Aspects microscopiques

Compréhension microscopique de la structure et de la dynamique de solvation.

* **Propriétés des ions.**

Cations sont petits et créent un fort champ électrique -> fort pouvoir polarisant

Anions sont plus gros et créent un champ plus faible mais leur nuage électronique se déforme facilement -> forte polarisabilité

* **Les interactions ions-solvant**

Energie de solvation reçue : [BM p. 20](#)

Interaction électrostatique

Orientation des molécules

Première couche de solvation, la situation est dynamique. Il existe ensuite une seconde couche de solvation, plus lâche, puis un continuum.

Première couche : 4 à 6 pour Na⁺ ; 1 à 4 pour Cl⁻.

La stabilité est donc assurée par des forces électrostatiques ion-dipôle qui dépendent de l'intensité du champ créé par l'ion et le moment dipolaire du solvant. L'ion solvaté Na⁺ continue à être noté, par but de simplification Na⁺ mais il ne faut pas oublier la présence et la nature du solvant qui se déplace avec l'ion. Signalons que les molécules d'eau qui entourent les ions ne peuvent plus échanger de liaisons H. L'association du liquide diminue, ce qui se traduit par des variations de propriétés physico-chimiques.

Interaction par mise en commun d'électrons

En effet, les cations des métaux de transition possèdent des orbitales d partiellement vides, susceptibles d'accueillir les doublets d'électrons non liants de l'eau. Il se forme alors de véritables liaisons chimiques dites de coordination, entre le centre positif et les molécules de solvant appelées coordinats ou ligands.

Transition : *Ok pour cations, s'hydratent bien (ex de valeurs ds BM) mais font partie d'un sel solidement organisé*

b. Solubilité Huheey 311

Un sel ne peut pas passer en solution aqueuse en toutes proportions, il y a une limite à la solubilité.

Pour dissoudre un composé ionique, il faut surmonter l'attraction électrostatique entre les ions dans le réseau. Puis enthalpie de solvation. Cycle de Born-Haber + valeurs [Gerschel 85](#)

Enthalpie de solvation dépend de la capacité intrinsèque du solvant à se coordonner fortement aux ions impliqués et du type d'ion, sa taille. La force et le nombre des interactions entre les molécules du solvant et un ion dépendent de la taille de ce dernier.

Energie réticulaire dépend aussi de la taille des ions.

Comparaison. Les forces qui interviennent dans le réseau sont intrinsèquement plus fortes (ion-ion) que celles qui s'exercent entre les molécules de solvant et les ions (ion-dipôle), mais chaque ion subit plusieurs interactions de ce dernier type. Il en résulte que l'enthalpie de solvation est en gros du même ordre de positive ou négative selon le composé considéré.

Si enthalpie de dissolution est négative et entropie positive, l'enthalpie libre de dissolution est particulièrement favorable puisque l'enthalpie et l'entropie se renforcent mutuellement.

Dans de nombreux cas, l'enthalpie de dissolution des composés ioniques dans l'eau est positive. Donc refroidissement. La tendance entropique au mélange force la solution à fournir du travail pour séparer les ions, et puisque dans un processus adiabatique un tel travail ne peut être fourni qu'aux dépens de l'énergie interne, la solution se refroidit.

Si l'enthalpie de dissolution est suffisamment positive, le caractère favorable de l'entropie peut se révéler insuffisant pour la surmonter, et le composé sera insoluble. Certains composés ioniques, comme KClO_4 , sont insolubles à température ambiante.

Le fait que la solubilité d'un sel dépend de façon déterminante de l'enthalpie de dissolution fait apparaître une question intéressante sur la valeur de cette quantité. Il est évident qu'une enthalpie de solvation importante contribue à une enthalpie de dissolution favorable. Cependant, on s'aperçoit que l'enthalpie de solvation seule a peu d'efficacité prédictive. Exemples numériques.

L'énergie réticulaire et l'énergie d'hydratation sont toutes deux favorisées par une charge importante et une petite taille. La différence réside dans la dépendance à la distance. Energie réticulaire en $1/(r_+ + r_-)$ et enthalpie d'hydratation en $f(1/r_+) + g(1/r_-)$. Donc si $r_+ = r_-$, énergie réticulaire favorisée et inversement si $r_+ \ll r_-$ ou $r_- \ll r_+$. L'enthalpie d'hydratation est la somme des enthalpies individuelles. Donc il suffit que l'une d'entre elle soit très importante (ion très petit). Exemple halogénures alcalins. Graphe.

On peut tirer une conséquence pratique de la relation entre la solubilité et la taille. Il arrive souvent qu'on puisse synthétiser, à partir d'un métal et de plusieurs ligands, un gros ion complexe stable en solution mais difficile à isoler sans décomposition. On peut faciliter l'isolement de tels complexes en essayant de les faire précipiter sous forme de sels avec des contre-ions de taille équivalente. Ceux-ci favorisent la stabilité de l'état cristallin par rapport à la solution et rendent plus facile l'obtention des cristaux désirés. Exemples.

Résumé de l'aspect énergétique de la dissolution

Une force entropique motrice. Si enthalpie négative ou nulle, dissolution. Si trop positive, pas de dissolution. Pour estimer qualitativement, l'effet de l'enthalpie, il faut prendre en compte les interactions soluté-soluté, solvant-solvant et soluté-solvant.

c. Electrolytes faibles/forts BM, Atkins, tout en un

* Mise en évidence

Les ions solvatés se déplacent sous un champ électrique.

Définition de mobilité, conductivité ionique, lois de Kohl-Rausch.

Mécanisme de Grotthuss

* Définition

Electrolyte faible/fort (définitions tout en un p. 364)

Transition : *on a donc expliqué la présence d'ions en solution aqueuses. Qu'en est-il des composés ne formant pas d'ions ?*

2. Composés moléculaires (BM 21)

a. Caractéristiques générales des composés moléculaires

De nombreuses espèces chimiques sont, comme l'eau, constituées de molécules, ensembles limités d'atomes liés, les forces de cohésion assurant la solidité de l'assemblage de ces molécules.

-> Les gaz usuels sont constitués de petites molécules, N_2 , Cl_2 , CO_2 , qui n'échangent que des forces de cohésion faibles.

-> La plupart des liquides (hormis les métaux et les sels fondus) sont formées de molécules, quelquefois polaires, avec des interactions de cohésion plus importantes. C'est typiquement le cas de nombreux composés de la chimie organique : hydrocarbures, éthers, alcools.

-> Enfin les cristaux moléculaires sont constitués de molécules liées par des forces de cohésion qui, pour être plus importantes que dans le cas des gaz et des liquides, sont sans commune mesure avec les forces électrostatiques des cristaux ioniques. Ils sont par exemple assez souvent sublimables. C'est le cas de l'iode, du dioxyde de carbone solide. Les solides organiques sont très généralement organisés ainsi.

L'eau étant elle-même un liquide moléculaire à cohésion importante (liaisons H), la mise en solution sera possible si la cohésion du nouveau système (la solution aqueuse) est supérieure à celle de l'ensemble solvant et soluté, isolés.

b. Propriétés des solutions obtenues

De façon générale, les échanges d'énergie sont moins importants que lors de la mise en solution des composés (partiellement) ioniques. On peut s'attendre à une moindre perturbation des propriétés physico-chimiques, aussi bien pour le solvant que pour le soluté.

La discussion peut être extrêmement complexe : on peut la résumer en indiquant que, le cas de la réaction chimique avec le solvant étant ici exclu, la mise en solution aqueuse sera possible si le

composé moléculaire ne présente pas une cohésion exceptionnelle, due par exemple à des liaisons H plus fortes encore que pour l'eau, et s'il peut échanger des liaisons (interactions dipolaire, LH) avec l'eau.

Tout ceci dépend aussi et très fortement de la température. Exemple : acétanilide. Cohésion très importante par LH. Pas soluble à froid. A chaud, cohésion diminue, échange de LH avec l'eau favorisée : soluble à chaud.

De façon générale, on pourra considérer que dans ce cas les molécules de soluté ne seront que très faiblement solvatées, et donc qu'elles conservent leur individualité chimique.

Conclusion :

On a vu les propriétés de l'eau qui permettent d'expliquer la dissolution des composés et donc on a mis en évidence la possibilité d'avoir certaines molécules et des ions en solution aqueuse -> intéressant comme solvant. Mais même ces limites (composés hydrophobes) peuvent être moins mises à profit. (formation de micelles, structuration des protéines) ou contournées (Sharpless et une forte agitation).

LG 24

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

Niveau : L2

Prérequis :

- Equilibres chimiques en solutions
- Notion de solvant et propriétés
- Forces intermoléculaires

Biblio : Vogel, Skoog 7th, Chavanne, Tremillon 1, Loupy, Delcourt, Fosset, JFLM Orga, JD

Plan :

- I. **L'extraction liquide-liquide**
 1. Principe
 2. Solvants d'extraction

- II. **Caractéristiques**
 1. Coefficient de partage
 2. Rendement d'extraction

- III. **Déplacement de l'équilibre d'extraction**
 1. Rapport de distribution
 2. Par un équilibre acido-basique
 3. Par un équilibre de complexation

- IV. **Chromatographie de partage : HPLC**

Introduction :

Nécessité de purifier les produits d'une réaction. Cette réaction a lieu dans un solvant, généralement organique. Pour isoler le produit, on peut le faire passer, lui ou les impuretés, dans une autre phase liquide, non miscible avec la première : c'est l'extraction liquide-liquide

#T : [JD 102](#) : couplage de Suzuki (fil directeur)

I. L'extraction liquide-liquide

1. Principe

* **Définition** (Tremillon p. 139)

L'extraction par un solvant consiste à mettre en présence d'une solution dans un solvant S une solution dans un autre solvant S', immiscible à la première, pour **transférer d'une phase liquide à l'autre des solutés** qui sont donc extraits de S par S', et ainsi séparés des autres solutés restés dans la solution initiale.

* **Conditions**

Solvants non miscibles
Différence de propriétés

* **Processus d'extraction**

Faire des dessins

Le transfert de soluté d'une phase liquide à l'autre met en jeu des réactions d'extraction qui permettent l'établissement d'un équilibre de distribution liquide-liquide. Cet établissement requiert une vitesse de transfert suffisamment élevée. De ce point de vue, un accroissement du rapport de l'aire de l'interface de contact entre les deux phases au volume de celles-ci étant un facteur favorable, il convient donc pour réaliser ce transfert chimique, de former par agitation un mélange (hétérogène) des deux liquides aussi intime que possible. Cette première étape dite de mélangeage est ensuite suivie, une fois l'équilibre de distribution pratiquement établi, d'une étape de décantation des deux phases (par repos naturel ou centrifugation) afin de les retrouver distinctes (avec l'interface minimale), permettant d'en faire la séparation physique. (Tremillon p. 139)

Remarque : Extraction : extraction du produit ; Lavage : extraction des impuretés

2. Solvants d'extraction

L'immiscibilité des deux solutions se ramène en général à celle des deux solvants mis en jeu. D'une manière courante, l'un de ces solvants est l'eau, tandis que l'autre est un solvant organique immiscible à l'eau (= solubilités réciproques des deux solvants suffisamment faibles, <10%) (Tremillon p. 139) Ceci exclut d'emblée certains des solvants les plus usuels tels que l'acétone et les alcools les plus bas, mais de nombreux autres solvants peuvent être utilisés. La densité du solvant doit être suffisamment différente de celle de la phase aqueuse pour que la localisation de celle-ci soit claire. Les problèmes de formation d'émulsions sont souvent amplifiés quand les densités sont voisines, surtout si les liquides contiennent un tensio-actif ou un corps gras. Quand la phase organique doit être la phase extractive, il est préférable que le solvant soit volatil, car il pourra être éliminé par évaporation, mais, dans ce cas aussi, il doit être aussi pur que possible pour ne pas contaminer l'échantillon d'analyse obtenu. En raison des quantités relativement importantes de solvant organique utilisé dans ces opérations, il ne faut pas oublier de tenir compte de sa toxicité et de ses conséquences sur l'environnement lors de sa

destruction en fin d'expérience. Entre le chloroforme et le tétrachlorométhane, il faut choisir le chloroforme, le moins toxique. Enfin, on tiendra compte de la polarité du solvant car, plus le soluté est polaire, plus le solvant aura besoin de l'être aussi. (Vogel p. 232)

#T : Tableaux avec les différents solvants organiques utilisés et leurs propriétés (Tremillon p. 139, Loupy p.22-24, Handbook, Skoog) Densité, solubilité, constante diélectrique, polarité, température d'ébullition, avantages, inconvénients.

Transition : *Comment quantifier ceci ?*

II. Caractéristiques

1. Coefficient de partage

* Définition

A peu près toutes les extractions liquide-liquide sont fondées sur le phénomène de partage, l'analyte étant réparti entre deux phases en contact. La loi de distribution de Nernst stipule que, si une espèce chimique est soluble dans les deux phases, le rapport des activités dans chacune des phases est constant à l'équilibre. Ce rapport est connu sous le nom de constante de partage (ou coefficient de partage), donnée par : $K = a(B)_{s1}/a(B)_{s2}$ (Vogel)

On se place en général dans des conditions de hautes dilutions qui permettent d'assimiler activité et concentration. $K = [B]_{s1}/[B]_{s2} \approx S(B)_{s1}/S(B)_{s2}$ (Skoog)

Rq : on fait intervenir les concentrations des espèces

* Application

Plusieurs extractions avec de petits volumes sont plus efficaces qu'une extraction avec un grand volume. Démonstration, graphes et valeurs numériques (Skoog)

En général, 1 à 3 extractions avec un quart ou un tiers du volume de solvant initial. (Chavanne)

Transition : *Comment caractériser une extraction...*

2. Rendement d'extraction

* Définition

La grandeur utile sur le plan pratique est le rendement d'extraction :

R = nombre de moles extraites/nombre total de moles

* Exemple du Skoog, on calcule soi-même le rendement.

* Exemple : JD 102, Première extraction à l'acétate d'éthyle. Deuxième extraction, on veut enlever l'acide boronique soluble dans l'eau mais trop...

Transition : *Comment peut-on améliorer ce rendement ? L'idée c'est de le rendre plus soluble dans l'eau en le déprotonant -> équilibre acido-basique.*

III. Déplacement de l'équilibre d'extraction

1. Rapport de distribution

*** Définition**

$D = C_1/C_2$ avec C = concentrations analytiques (Skoog)

Rq : on fait intervenir les concentrations analytiques

Pour des cas simples, $K = D$ mais pour les acides, amines, ... $K \neq D$

Transition : *Ce qui nous intéresse au final, c'est le rendement...*

2. Equilibre acido-basique

Acide faible, dithizone : $\log D = f(\text{pH})$ (Delcourt) et $R = f(\text{pH})$ (Delcourt)

Application : lavage basique pour faire passer le boronate dans la phase aqueuse JD102

Autre exemple : ampholyte (oxine, Delcourt)

Transition : *L'espèce réagit avec ici avec le solvant, on peut également introduire des espèces complexantes. L'oxine sert de complexe avec le cuivre! (fosset)*

3. Equilibre de complexation

*** Extraction du cuivre par la dithizone** (Delcourt)

*** Extraction sélective d'une solution de Cu II et de Zn II** (Delcourt, Fosset)

Application : KMnO_4 et oxydation, JFLM Orga. Adapter en prenant l'exemple de l'éther couronne.

Transition : *Extraction liquide/liquide à l'ampoule à décanter reste toujours très utilisée en laboratoire mais il y a des techniques plus performantes.*

IV. Chromatographie de partage : HPLC (Skoog)

La chromatographie est une méthode analytique qui est largement utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage des constituants chimiques dans des mélanges complexes. Il n'existe aucune autre méthode de séparation qui soit aussi puissante et d'application aussi générale. Phase stationnaire, phase mobile. On se place dans le cas où ces deux phases sont liquides. Ces deux liquides sont non miscibles, la phase liquide stationnaire est immobilisée sur un solide par adsorption physique. On peut également définir un rapport de distribution.

Le temps de rétention dépend de ce rapport de distribution, ce qui permet de séparer des produits.

Kracko : $t_R = t_M = t_F$, or $t_M/t_F = n_M/n_F = C_M V_M / C_F V_F = K V_M / V_F$

Cependant, maintenant on utilise plus souvent, la phase stationnaire greffée. Plus stable. Exemples d'application dans le Skoog. Les chaînes alcanes sont assez longues pour qu'on puisse considérer que c'est encore un liquide...

Conclusion :

Très utilisée en laboratoire. HPLC donne une ouverture sur les autres types d'extraction.
Extraction solide/liquide : procédé Bayer (bauxite, Aluminium)

LG 25

Equilibre entre un solide et ses constituants en solution. Solubilité.

Niveau : L1

Prérequis : - Acide/base
- Oxydo-red
- Loi de Van't Hoff
- Loi d'action des masses
- Complexation

Biblio : HP PCSI II, Tout en un PCSI, Tec & Doc PCSI, Hill Petrucci, Fosset, Daumarie

Plan :

I. Description de l'équilibre solide/liquide

1. Phénomène de dissolution
2. Solubilité et produit de solubilité
3. Condition d'existence du précipité

II. Paramètres influençant la solubilité

1. Paramètres influençant K_s
 - a. Influence de la température
 - b. Influence du solvant
2. Paramètres influençant s à K_s fixé
 - a. Effet d'ions communs
 - b. Influence d'autres équilibres

III. Application à la chimie analytique

1. En chimie analytique : dosage
2. En industrie : procédé Bayer

Introduction :

Expérience : sucre eau froide/eau chaude.

Quelle réaction est mise en jeu lors de la dissolution d'un solide ? Question avec de grands enjeux -> lutte contre les dépôts calcaires... L'objectif sera donc d'étudier cet équilibre de dissolution et voir les paramètres expérimentaux que l'on peut modifier pour jouer sur cet équilibre.

I. Description de l'équilibre solide-soluté

1. Phénomène de dissolution (HP 83)

On appelle dissolution le passage d'un corps en solution représenté par l'équilibre $B(\text{pur}) = B(\text{dissous dans S})$

Lors de la dissolution de B, les forces intermoléculaires entre les molécules de B sont partiellement détruites et il se crée de nouvelles interactions entre molécules de B passées en solution et les molécules de solvant S.

Plus les molécules d'un soluté forment des interactions avec le solvant, plus le soluté est soluble dans le solvant.

Exemples : méthanol/eau ; I₂/eau ou cyclohexane.

Les étapes de dissolution d'un composé en solution aqueuse (tout en un p. 364)

- composés partiellement ioniques : ionisation -> dissociation -> solvatation
- composés ioniques : dissociation -> solvatation
- composés moléculaires : peut se limiter à la solvatation

Transition : *On s'intéresse uniquement aux composés ioniques et on cherche à quantifier le phénomène de dissolution.*

2. Solubilité et produit de solubilité Tec & Doc 805, tout en un 522

* Définition de la solubilité

Quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution.

Lorsqu'on atteint cette, le solide ne se dissout plus, on a alors apparition d'un précipité et d'un équilibre -> solution saturée.

Ex : $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

* Définition du produit de solubilité

La constante de cet équilibre est le produit de solubilité $K_s = \frac{(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{AgCl})}$.

Dans le reste de la leçon, on fait l'approximation des solutions diluées : $() = []$.

De plus, pour un solide, $() = 1$. D'où $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

* Lien entre s et K_s

On peut relier s et K_s en faisant un tableau d'avancement pour voir qui est le plus soluble, il faut comparer s et K_s. L'expression de K_s dépend de la stœchiométrie.

Ex : AgCl et Ag₂CrO₄

Transition : *On ne peut écrire la loi d'action des masses que s'il y a présence de solide, cependant*

tant que la solution n'est pas saturée, il n'y a pas présence de solide. Il nous faut une condition d'existence.

3. Condition d'existence du précipité (tout en un 520)

Si le précipité existe alors l'équilibre est fixé par la valeur de K_s . On a $Q_{eq} = K_s$.

S'il n'y a pas de précipité, le système est hors équilibre. Pour connaître l'évolution du système il faut s'intéresser à $Q_{initial}$

Si $Q_i < K$, l'équilibre ne pourra pas être atteint. Il n'y a pas formation du précipité.

Si $Q_i > K$, alors dès la mise en présence des solutés, il y a précipitation et on a alors $Q_{eq} = K$

Construction du diagramme d'existence : T&D 810 ; tout en un

Pour le tracer, on se place à la limite de précipitation, c'est-à-dire imaginer un ajout de substance X et calculer la valeur de p_X pour laquelle la première particule de précipité apparaît. Exemple sur AgI

Ainsi lorsqu'on ajoute par exemple du sucre dans le café tant que $Q_i < K$, il y a dissolution mais lorsque Q_i atteint K , il y a présence de sucre non dissout dans la solution et la valeur des concentrations de solutés est fixée.

Transition : *De nombreux paramètres peuvent influencer sur la solubilité d'un solide, nous allons voir qu'en jouant sur ceux-ci on peut élaborer des applications aux équilibres entre solide et soluté.*

II. Paramètres influençant la solubilité

1. Paramètre influençant K_s

a. Influence de la température (T&D 809)

L'enthalpie de dissolution traduit la destruction du cristal ionique (endothermique) et l'hydratation stabilisant des ions (exothermique). Le bilan peut donner l'enthalpie de dissolution positive ou négative.

Pour la plupart des réactions de dissolution, on a $\Delta_r H^\circ > 0$ donc, si la température augmente, K_s augmente d'après Van't Hoff : $d \ln K_s / dT = \Delta_r H^\circ / RT$, et donc s augmente.

Application : principe de la recristallisation en chimie organique. Explication

Cependant, pour certains solides $\Delta_r H^\circ < 0$, par exemple, le calcaire (bouilloire et calcaire). Comment faire pour éliminer le calcaire ? Nous y reviendrons...

Transition : *L'équilibre de dissolution est intrinsèquement lié au solvant dans lequel on cherche à dissoudre. Ainsi il n'est pas étonnant que l'on trouve des résultats différents si on modifie le solvant.*

b. Influence du solvant (Fosset 117, Daumarie 135)

Attention, ici on change le système. On compare les différents K_s pour différents solvants.

Ex: I_2 , plus soluble dans le dichlo que dans l'eau.

Ex : NaCl ionique, plus soluble dans l'eau que dans éthanol.

Discuter des différentes interactions mises en jeu : soluté/suté ; solvant/solvant ; soluté/solvant.

Transition : *Nous avons vu qu'en modifiant directement la valeur de K_s , on pouvait jouer sur s . Cependant, il existe d'autres paramètres qui peuvent modifier s sans changer K_s .*

2. Paramètres influençant s, Ks fixé

a. Effet d'ions communs (Tec & Doc 809)

D'après la loi de modération des équilibres, un ajout d'un constituant actif à volume constante, entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de sa consommation. L'ajout dans le milieu d'ions en excès, par exemple, provoque la reformation du solide.

On peut en tirer la conséquence : la solubilité diminue par effets d'ions communs.

Exemples sur AgBr

Transition : *Nous avons vu que le calcaire se dépose lorsqu'on chauffe. Pour enlever de bouilloire, on utilise une solution acide comme du vinaigre, pourquoi ?*

b. Influence d'autres équilibres en solution (Tout en un 520-530)

Deux cas à considérer : équilibre complexant, acido-basique.

Dans les deux cas, la méthode est celle de la réaction prépondérante.

Ex : AgBr et SO_3^{2-} [Petrucci et Hill 793](#)

Ex : les carbonates [Tout en un 532](#)

On étudie la solubilité de CaCO_3 en fonction du pH sachant que CO_3^{2-} est une base.

S augmente quand pH diminue. D'où l'utilisation d'acide pour laver bouilloire et on peut expliquer l'apparition de bulles : CO_2

Effet des pluies acides ([Petrucci Hill photo 988](#))

Transition : *La connaissance de ces propriétés nous permet d'utiliser ces équilibres pour des méthodes d'analyses chimiques.*

III. Applications

1. En chimie analytique

a. Préparation d'une électrode de référence (HP 329)

ECS

Met en jeu le couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$.

Schéma de l'électrode.

Le calomel étant solide et le mercure liquide pure, la formule de Nernst relative à cette électrode est :

$$E = E^\circ - 0,06 \log[\text{Cl}^-]$$

Solution saturée en KCl pour fixer Cl^- et donc le potentiel.

Transition : *Maintenant on peut l'utiliser pour le dosage !*

b. Dosage par précipitation

Intérêt de la chimie analytique : dosage pour alimentaire, pharmaceutique.

Ex : dosage d'ions Cl^- dans l'eau de piscine, comment ? [HP 308](#), [tout en un 536](#)

On dose Cl^- par Ag^+ . On relève le potentiel à une électrode d'argent en prenant comme réf l'ECS.

Donc le potentiel permet d'avoir accès à $[\text{Ag}^+]$. Précipitation de AgCl -> saut de potentiel.

2. En industrie

Procédé Bayer ([BUP 791 p. 38](#))

Etablissement du diagramme d'existence de l'hydroxyde d'aluminium, c'est un hydroxyde amphotère !

[HP 307](#), [tout en un 535](#)

Etablissement du diagramme d'existence de l'hydroxyde de fer [Tout en un 534](#)

Conclusion

Conclusion :

On trouve de grandes applications à la maîtrise des réactions de précipitation dans tous les exemples cités et bien d'autres : purification des eaux, hydrométallurgie du zinc

En chimie organique, on a vu la recristallisation, formation d'un solide, quelle structure ? cristallographie

LG 26

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

Niveau : L2

Prérequis :

- Notion d'oxydoréduction
- Potentiel chimique

Biblio : Roux, Verchier, Tec & Doc PCSI, Sarrazin

Plan :

I. Systèmes électrochimiques

1. Présentation
2. Potentiel électrochimique

II. Evolution et équilibre d'un système électrochimique

1. Relation de Nernst
2. Evolution du système

III. Applications en chimie analytique

1. Electrodes
2. Titration

Introduction : (Roux p. 285, Verchier p. 154)

Mise en évidence expérimentale : pile Daniell = fil conducteur (Sarrazin p. 282)

Pourquoi une ddp ? Pourquoi un courant ? On va étudier ce système...

Si courant, électron donc oxydoréduction, espèces chargées...

Il est possible de décrire l'état énergétique d'un système chimique à l'aide d'une grandeur thermodynamique : l'enthalpie libre G. Afin de simplifier la description thermodynamique de systèmes chimiques dont la composition est susceptible d'évoluer, on introduit le potentiel chimique.

Dans le cas d'une réaction électrochimique, il va falloir tenir compte du rôle joué par les électrons au cours de la transformation. En effet, la présence explicite des électrons dans l'équilibre pose un problème : les constituants n'appartiennent plus à la même phase et il nous faut tenir compte de la charge éventuelle des espèces mises en jeu. En effet, si localement la solution a un potentiel non nul, l'état énergétique de l'ion est augmenté. On sépare cette énergie très particulière qui s'ajoute au potentiel chimique pour obtenir le potentiel électrochimique.

Grâce à lui, on va pouvoir étudier l'équilibre des systèmes électrochimiques et voir son importance dans différentes applications.

I. Systèmes électrochimiques

1. Présentation (Roux p. 290 et 313)

Décrivons le système électrochimique que nous avons (pile Daniell)

Conducteur électronique = métal constitué par un édifice cristallin d'ions baignant dans une mer d'électrons pouvant se déplacer dans la masse du métal.

Conducteur ionique = milieu dans lequel les ions sont susceptibles de se déplacer.

-> **Electrode** = conducteurs ionique + électronique

Abus de langage, électrode=métal.

* **Cellule électrochimique** = au moins deux électrodes plongeant dans un électrolyte. Les solutions électrolytiques à chaque électrode sont parfois incompatibles, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent être mélangées, dans ce cas il faut les séparer et pour assurer la continuité électrique on introduit un système de jonction entre les deux solutions. Cette jonction est généralement constituée par une membrane semi-perméable, soit par une paroi poreuse, soit par un pont salin qui est constitué d'un électrolyte indifférent en concentration importante dans une solution gélifiée.

* **Application à la pile**

Cellule électrochimique = Pile lorsque fonctionne en générateur électrique.

Electrode = demi-pile

Représentation de la pile : $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}||\text{SO}_4^{2-}, \text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}$

D'après le sens du courant observée : cathode/anode, convention de la représentation, réduction de l'un, oxydation de l'autre.

Transition : *On a le système, maintenant comment déterminer son évolution, son équilibre ?*

2. Potentiel électrochimique (Verchier p. 156, Sarrazin p. 39)

* Description thermodynamique d'un système chimique

L'énergie échangée par un système avec l'extérieur se décompose en deux contributions que sont le travail et la chaleur. $\Delta U = Q + W$.

Dans le cas de systèmes mettant en jeu un déplacement d'espèces chargées au sein d'un champ électrique (ce qui correspond dans notre cas à un déplacement d'ions entre deux interfaces chargées), le travail échangé se présente sous deux formes : mécanique et électrique.

* Travail électrique

Travail à fournir pour amener une charge q de l'infini à la phase de potentiel Φ

$$W_{AB} = q(\Phi - 0) = q \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}$$

Les deux points sont situés dans deux phases différentes, le travail de transport d'une espèce chargée d'un point à l'autre est lié :

- d'une part à un travail électrique $q \Phi$

- d'autre part à une énergie chimique. En effet, l'environnement chimique de l'espèce considérée est différent dans chaque phase. Cela est particulièrement évident si l'on envisage par exemple le transfert d'un ion entre deux phases liquides non miscibles ; les potentiels chimiques de l'espèce considérée sont différents dans les deux phases.

Dans un processus réel de transport d'une espèce chargée d'une phase à une autre, les travaux chimique et électrique s'effectuent simultanément. Seul l'effet énergétique global peut être déterminé. On ne peut accéder à la répartition entre les deux composantes, chimique et électrique. Il en résulte la conclusion fondamentale que la différence de potentiels électriques entre deux phases différentes n'est pas mesurable.

* Potentiel électrochimique

$$\Delta U^{\sim} = \Delta U + W_{\text{elec}} \quad \text{Par analogie : } \Delta G^{\sim} = \Delta G + W_{\text{elec}}$$

Pour caractériser l'état thermodynamique d'une espèce chargée, on introduit la grandeur potentiel électrochimique, qui est la somme du potentiel chimique et de l'énergie électrique de la particule. Le potentiel électrochimique est ainsi une extension aux espèces chargées de la notion de potentiel chimique défini pour les espèces électriquement neutres. Pour une mole d'espèce de charge z :

$$\mu^{\sim} = \mu + zF\phi$$

Si $z = 0$, on retrouve bien le potentiel chimique d'une espèce neutre.

* Application à la pile

Potentiel électrochimique de l'ox, red, électron

Transition : *On a l'outil pour décrire la thermo du système !*

II. Evolution et équilibre d'un système électrochimique

1. Relation de Nernst (Verchier p. 157, Roux p. 329)

* Démonstration

Pour une électrode : $\Delta_r G^{\sim} = \sum \nu \mu = 0 \dots$

Expérimentalement on ne peut pas avoir accès à la différence de potentiel de l'interface métal-solution mais à celle entre deux électrodes.

* Mesure par rapport à une référence : ESH

Potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox = potentiel d'électrode = potentiel rédox
= ddp interface métal/solution (déf théorique)
= fem d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'ESH (déf pratique)
Thermodynamiquement, le potentiel standard d'un couple représente le potentiel pris par l'électrode formée dans le cas particulier où toutes les espèces seraient dans un état de référence où $p=1$ bar et $C=1$ M

*** Application à la pile**

$$fem = \phi_{M2} - \phi_{M1} = E_2 - E_1$$

Puis relation de Nernst pour exprimer fem. *Remarque : potentiel de jonction...*

Transition : *Et si maintenant on relie les deux électrodes de la pile ? Modifie le système, vers quel équilibre se dirige-t-il ?*

2. **Evolution du système** (Verchier p. 158,167, Roux p. 318 et 332)

*** Critère**

$\Delta rG^- = \sum \nu \mu < 0$ pour avoir évolution spontanée

Pour une électrode : $\Delta rG^- = nFE$ pour l'oxydation.

Pour deux électrodes : $\Delta rG^- = -nF(E_2 - E_1)$ Donc spontané si $E_2 > E_1$ et on tend vers $\Delta rG^- = 0$, donc vers $E_2 = E_1$

*** Application à la pile**

On admet que les réactions aux électrodes sont réversibles, on peut appliquer Nernst

Dans une pile qui débite la réaction de cellule correspond à une réaction d'oxydoréduction entre deux couples ; le couple de plus fort potentiel évolue dans le sens de la réduction et celui de plus faible potentiel dans le sens de l'oxydation, on dit que « le couple de plus fort potentiel oxyde celui de plus faible potentiel ». La réaction s'arrête quand les électrodes sont au même potentiel, la réaction de cellule devient alors un équilibre d'oxydoréduction.

La fem diminue progressivement. La réaction naturelle ou spontanée correspond à un transfert de charge pour uniformiser les potentiels d'électrode.

Donc : fem = ddp max que peut fournir la pile.

Transition : *On vient de voir la pile comme application. D'autres applications...*

III. **Applications en chimie analytique**

1. **Electrodes** (Tec & Doc PCSI p. 853, Skoog)

*** Différents types d'électrodes**

Electrodes de 1^e, 2^e, 3^e espèce

*** Electrode de verre**

Transition : *On peut utiliser ces électrodes lors de dosage car certaines ont un potentiel fixe, référence, d'autres varient avec la concentration de l'espèce considérée.*

2. **Titration** (Tec & Doc PCSI p. 883, Sarrazin p. 81)

Titration des ions ferreux par les ions cerriques. Etudes théorique et expérimentale.

Conclusion :

Dans les équations redox, le pH peut apparaître et E va dépendre du pH dont il faudra tenir compte -> diagramme E-pH. Et il ne faut pas oublier que c'est parce qu'une réaction est thermodynamiquement possible qu'elle a forcément lieu, la cinétique joue un rôle très important !. Courbe i-E

LG 27

Construction et utilisation de diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, céméntation)

Niveau : PC 2

Préreqüis :

- Equilibres chimiques en solution aqueuse (PCSI)

Biblio : tout avec le HP sauf mention contraire, Tec & Doc vieux, BUP 770 et 790

Plan :

I. Construction des diagrammes E-pH

1. Relation de Nernst et conventions
2. Diagramme de l'eau
3. Diagramme du zinc

II. Utilisation des diagrammes E-pH

1. Lecture du diagramme
2. Superposition des diagrammes

III. Application à l'hydrométallurgie du zinc

1. Principe
2. Lixiviation : solubilisation de ZnO
3. Purification: élimination du fer
4. Céméntation : élimination des cations moins réducteurs

Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, céméntation).

Cette étude est développée autour des diagrammes potentiels-pH du zinc, du cuivre et du fer. On insiste plus sur l'utilisation des diagrammes que sur leur construction.

Introduction :

Importance du zinc (BUP 790). Lors de son extraction du minerai, il faut le débarrasser d'autres métaux et pour ça, il faut connaître les différentes espèces présentes et leur domaine de stabilité. Ces espèces sont des couples acido-basiques mais aussi des couples oxydo-réducteurs. Il faut donc connaître leur domaine de stabilité non pas seulement en fonction du pH mais aussi en fonction de leur potentiel d'oxydo-réduction.

En première année, ont été présentés les différents types d'échanges pouvant se dérouler en solution aqueuse. L'utilisation des diagrammes de prédominance, où les pourcentages des différentes espèces sont représentés en fonction d'une variable de contrainte telle que le pH ou le pL, permet de clarifier la description de systèmes où coexistent, en général, de nombreuses réactions. Mais les différents types d'échanges ne sont pas indépendants, et il est très instructif de visualiser les interactions entre deux phénomènes grâce à des diagrammes où deux variables de contrainte sont utilisées. Les diagrammes potentiel-pH présentent les interactions entre les deux réactions d'échange les plus importantes : les échanges d'électrons, contrôlés par le potentiel E, et les échanges de protons, commandés par le pH. Ils permettent d'effectuer de nombreuses prévisions : dismutation d'espèces, stabilité de solutions aqueuses...

Nous allons voir comment construire et utiliser ces diagrammes, notamment celui du zinc que nous appliquerons à son extraction.

I. Construction des diagrammes potentiel-pH

1. Formule de Nernst et conventions

* Formule de Nernst

Soit un couple rédox : $a\text{Ox} + ne^- + m\text{H}^+ = b\text{Red} + q\text{H}_2\text{O}$

Alors le potentiel d'équilibre est : $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^a \cdot a(\text{H}^+)^m}{a(\text{Red})^b \cdot a(\text{H}_2\text{O})^q} \right)$

Ou encore à 25°C: $E = E^\circ - 0,059 \cdot \frac{m}{n} \cdot \text{pH} + 0,06/n \cdot \log \left(\frac{a(\text{ox})^a}{a(\text{red})^b} \right)$

On voit que le potentiel d'équilibre entre deux espèces est fonction du pH et est lié à la nature des espèces présentes mais à tel pH quel sera l'espèce présente ?

* Domaine de prédominance :

Défini en PCSI. A est prédominant sur B si $[A] > [B]$. A et B coexistent toujours. Ex : $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{HO}^- = [\text{Zn}(\text{HO})_4]^{2-}$

* Domaine d'existence :

Lorsqu'une des espèces constitue une phase condensée pure (liquide ou solide), sa concentration n'a plus de sens. De plus, sa présence est conditionnelle : l'espèce correspondante est présente ou absente. Il n'y a donc pas toujours coexistence des deux espèces. On doit alors définir un domaine d'existence de l'espèce condensée. Ex : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Zn}(\text{HO})_2(\text{s})$. Les ions peuvent être en solution sans que le précipité soit présent.

* Diagramme potentiel-pH ou de Pourbaix:

Le diagramme E-pH d'un élément prend en compte, à une température donnée, diverses espèces ayant tout en commun cet élément ; ces espèces peuvent être dissoutes, gazeuses ou solides. Elles correspondent aux différents états d'oxydation de l'élément considéré et peuvent donc être reliées par

des réactions d'oxydo-réduction. On considère, si nécessaire, les réactions acido-basiques, de précipitation ou de complexation qui les associent.

Il permet de préciser dans le plan (pH, E), les domaines de prédominance des différentes formes dissoutes et les domaines d'existence d'éventuelles phases condensées correspondant aux différents états d'oxydation de l'élément considéré.

On a : $E = E^\circ - 0,06 \cdot m/n \cdot \text{pH} + 0,059/n \cdot \log(a(\text{ox})^a/a(\text{red})^b)$

Ainsi à un pH donné, le potentiel d'équilibre reste encore dépendant des activités ! Il faut donc des conventions de tracé.

*** Conventions:** (Tec & doc vieux p. 696)

- activité des espèces solides et du solvant = 1
- pression des espèces à l'état gazeux est fixée arbitrairement à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$
- concentration atomique de chacune des formes dissoutes dans son domaine de prédominance acido-basique ou redox est égale à une concentration C° fixée dite de tracé.
- la frontière entre une forme en solution et une forme solide correspond à la limite d'apparition de la phase solide, la forme dissoute ayant la concentration atomique C° de tracé.
- la frontière entre deux espèces dissoutes est telle que les concentrations atomiques ou moléculaires soient égales (2 conventions, à choisir).
- la frontière entre une espèce dissoute et une gazeuse est telle que la concentration atomique en espèce dissoute soit C° .

Transition : *Les espèces considérées se trouvant toujours soit en solution aqueuse soit au contact de cette solution, il est intéressant d'examiner les éventuelles réactions de ces espèces avec l'eau. Nous allons donc commencer par établir le diagramme E-pH de l'eau. A partir de maintenant $T = 25^\circ\text{C}$.*

2. Diagramme de l'eau

*** Espèces à considérées :**

H_2O , H_2 , O_2

*** Couples :**

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

*** Equations des droites :**

*** Tracé et conclusion:**

Deux droites limites.

-> Au-dessous de la deuxième, $E < E_{\text{eq}}$ et $P(\text{H}_2) > P(\text{H}_2)_{\text{eq}}$, donc H_2 se dégage librement dans l'atmosphère tandis que la réduction de l'eau se poursuit. Cette réduction s'accompagne d'une augmentation du pH puisque consomme des ions H^+ . C'est la frontière supérieure du domaine de réduction de l'eau.

-> Au-dessus de la première, $E > E_{\text{eq}}$ et $P(\text{O}_2) > P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ donc O_2 se dégage librement dans l'atmosphère tandis que l'oxydation de l'eau se poursuit. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution du pH puisque fournit des ions H^+ . C'est la frontière inférieure du domaine d'oxydation de l'eau.

-> Entre les deux, l'eau ne peut être ni réduite, ni oxydée : domaine de stabilité de l'eau. Largeur ne dépend pas du pH mais de la pression et de la température.

Elargissement d'origine cinétique (1,23 à 2V). En effet, l'oxydation de la réduction de l'eau est très lente et il faut une tension supérieure à 0,5 V à la tension-frontière pour la rendre rapide. De même, à la température ordinaire, la réaction de réduction de l'eau ou des ions HO^- peut être lente et il faut souvent une tension nettement inférieure à 0,25 V à la tension-frontière pour la rendre rapide.

-> domaine de métastabilité de l'eau.

Transition : *Maintenant qu'on a le diagramme de l'eau, voyons des diagrammes plus complexes.*

3. Diagramme du zinc (HP chapitre 13)

Remarque : on effectue un tracé asymptotique ! car à la frontière la convention $C = C^\circ$ n'est plus valable mais l'écart qu'elle entraîne est négligeable. En pratique, on se contente du diagramme asymptotique. (HP chapitre 12)

Transition : *Maintenant qu'on les a, comment les utiliser.*

II. Utilisation des diagrammes potentiel-pH

1. Lecture du diagramme

D'après la relation de Nernst,

- $n=0$, frontière verticale : échange de particules autres que électrons. Acide à droite, base à gauche
- $n \neq 0$, frontière oblique : échange d'électrons. Oxydant au-dessus, réducteur au-dessous.

La pente permet de remonter au nombre d'électrons échangés.

Stabilité des différentes espèces :

Les diagrammes visualisent les réactions spontanées entre espèces d'un système grâce au critère suivant : lorsqu'un système est à l'équilibre, tous les couples rédox présents ont le même potentiel. En conséquence :

- deux espèces appartenant à des couples rédox différents ne peuvent coexister que s'il existe des valeurs de pH pour lesquelles leur potentiel redox a la même valeur, c'est-à-dire si leurs domaines de prédominance ou d'existence ont une partie commune ;
- deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne peuvent coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre de manière à équilibrer leur potentiel redox : l'oxydant est la substance dont le domaine est vers le haut du diagramme, le réducteur est celle dont le domaine est vers le bas.

Propriétés oxydoréductrices :

Habituellement, frontière $> 0,5$ V : oxydant, < 0 V : réducteur (Tec & Doc p. 704)

Exemples :

- dismutation du cuivre I (Tec & Doc p. 706)
- rétrodismutation du fer

Transition : *Voilà pour un élément et si on veut comparer plusieurs éléments, ... maintenant si on superpose les diagrammes...*

2. Superposition de diagrammes

En superposant plusieurs diagrammes ou parties de diagramme correspondant à différents éléments, il est possible de déterminer les espèces ne pouvant pas cohabiter dans la solution et donc de prévoir les réactions qui peuvent s'y dérouler ; deux espèces n'ayant pas de domaine commun ne pourront coexister et tendront à réagir l'une sur l'autre.

En particulier la superposition du diagramme de l'eau est très importante en hydrométallurgie pour prévoir la corrosion des métaux. (Tec & Doc p. 704)

* **Stabilité de la solution aqueuse des espèces :**

En superposant le diagramme d'un élément à celui de l'eau, on peut déterminer si certaines espèces considérées peuvent réagir avec l'eau, soit pour l'oxyder (généralement du dioxygène), soit pour la réduire (généralement du dihydrogène).

* **Stabilité de la solution aqueuse aérée**

Si la solution est au contact de l'atmosphère, certaines espèces peuvent être oxydées par le dioxygène ; il faut alors tenir compte de la pression en dioxygène, approximativement constante et égale à $P^{\circ}/5$.

* **Définitions :** corrosion, passivité, immunité (Tec & Doc p. 702)

* **Exemples :**

- Zn (0) pas stable dans l'eau
- Fer (0, II et III) dans l'eau
- Cu dans l'eau
- Puis Cu, Fe et Zn ensemble.

Transition : *On voit sur ces derniers diagrammes que l'extraction du zinc qui nécessite une électrolyse du zinc va être problématique et qu'il va falloir se débarrasser des ions fer, cuivre qui sont des impuretés.*

III. Application à l'hydrométallurgie du zinc (HP et BUP 770)

1. Principe

La métallurgie est d'abord l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Compte tenu du caractère oxydant de l'atmosphère terrestre, les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé : la plupart d'entre eux sont des oxydes, des sulfures, des chlorures ou des carbonates. Chimiquement la préparation des métaux est une réduction. Les minerais étant généralement des composés complexes, l'obtention du métal nécessite de nombreuses étapes ; celles qui se déroulent en phase aqueuse constituent l'hydrométallurgie.

Présentons ces opérations dans le cas du zinc, pour lequel cette méthode de préparation assure 90 % de la production mondiale de métal de première fusion. Elle se déroule en 4 étapes :

- une dissolution acide appelée lixiviation
- une précipitation des ions fer III ou II
- une purification par cémentation
- une électrolyse qui donne un métal très pur.

On étudie les trois premières étapes.

Transition : *Commençons par le début*

2. Lixiviation : solubilisation de ZnO

On appelle **lixiviation**, l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou alcaline.

Les minerais sulfurés de zinc (blende) subissent un grillage (900 à 950°C) qui fournit de l'oxyde de zinc ZnO, mélangé à d'autres oxydes métalliques, des métaux précieux et de la gangue (cours sur le diagramme d'Ellingham). Cette calcine est traitée par une solution d'acide sulfurique (2M). Cette solution est récupérée à la fin de l'électrolyse pour être recyclée. Elle contient 30 à 50 g/L de Zn²⁺ qui n'ont pas pu être récupérés par électrolyse et qui sont ainsi recyclés. La dissolution est effectuée vers 55°C à 65°C, la chaleur étant apportée par la dissolution exothermique des oxydes. L'oxyde de zinc passe en solution. Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble (pKs = 7,8). Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que, en général, la gangue. La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation du pH. Cette dissolution dure de une à quatre heures et 75 à 90 % du zinc passe en solution.

Transition : *Le zinc passe en solution avec d'autres impuretés qu'il convient d'éliminer. En effet, on voit sur les diagrammes que le zinc est le plus réducteur de tous les cations à n'importe quel pH (Tec & Doc p. 714). Donc pour l'électrolyse du zinc, il faut éliminer tous ces métaux plus réducteurs.*

3. Purification : élimination du fer

* Lixiviation neutre

Lors de la lixiviation, le milieu est rendu oxydant par injection d'air ou de dioxygène ou par ajout de MnO₂ ou de KMnO₄ pour oxyder Fe II en Fe III. La solution passe de façon continue de cuves en cuves, le pH de la solution augmentant progressivement par ajout de calcine pour atteindre 5 dans la dernière cuve. A ce pH, l'hydroxyde zinc ne précipite pas mais celui de fer, d'aluminium, de gallium, de germanium, d'antimoine, d'étain et d'indium précipitent. Comme on le voit sur les diagrammes E-pH (Tec & Doc p. 714)

#T : tableau avec pH de précipitation (BUP)
Composition de la solution restante

Le résidu solide peut contenir si le minerai de départ est riche en fer, une part importante de zinc initialement présent dans le minerai (formation de ferrites entre Zn et Fe). Il est nécessaire de récupérer ce zinc.

* Lixiviation acide

Le résidu insoluble résultant de la lixiviation « neutre » est attaqué à chaud (90°C à 95°C) par la solution d'acide sulfurique provenant de l'électrolyse (2M d'acide, 30 à 50 g /L de Zn²⁺). Dans ces conditions, la ferrite est dissoute et les ions contenus, Fe³⁺ et Zn²⁺ passent en solution. Les hydroxydes qui ont précipité lors de la « lixiviation neutre » passent également en solution. La partie insoluble est séparée par décantation puis filtrée et lavée afin de récupérer le max de Zn²⁺. A la sortie, le résidu a la composition :

#T : Composition de la solution restante (BUP)

12 000 t/an pour une production annuelle de 100 000 t de Zn.

Une des difficultés de l'hydrométallurgie du zinc dans l'élimination du fer III. Par élévation du pH, Fe(OH)₃ précipite. Celui-ci peut être séparé par décantation : c'est ce qui se produit lors de la « lixiviation neutre ». Mais il est impossible de le filtrer. On utilise alors le procédé « à la jarosite » ou « à la goethite », c'est-à-dire qu'on ajoute une solution de sulfate d'ammonium vers 90°C à un pH 5 et un solide précipite, la jarosite contenant 28% de Fer. 49 000t/an pour 100 000 t/an de Zn. Le problème est que la jarosite est polluant, on préfère donc la goethite.

La solution issue de la lixiviation acide réintègre le circuit en amont de la lixiviation neutre.

Transition : *La solution contient encore des cations métalliques : Cu, Cd, Ni, Co, Mn !*

4. Cémentation : élimination des cations moins réducteurs

L'élimination de la plupart des cations métalliques est effectuée par cémentation, c'est-à-dire réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. L'emploi de zinc permet d'éviter l'introduction d'ions étrangers. Comme on le voit sur le diagramme potentiel-pH, le zinc est toujours le plus réducteur à n'importe quel pH.

#T : Potentiers d'oxydo-réduction (BUP)

Ces métaux se déposent sur les particules de zinc, d'environ trente micromètres de diamètre. La quantité de zinc utilisée dépend de la teneur en impuretés, elle varie de 25 à 50 kg/t de Zn produit. La cémentation est réalisée, en continu, durant plusieurs heures (de une à huit heures). Une filtration sur toile très fine permet de récupérer les particules de zinc enrobées par les métaux déposés. Ce solide, appelé ciment, est traité afin de récupérer les métaux contenues et en particulier le zinc.

La teneur finale en Cu, Cd, Co et Ni est inférieure à 0,5 mg/L. Reste Mn non réduit. La solution de Zn est ainsi purifiée des ions susceptibles de se déposer par électrolyse en même temps que Zn.

Conclusion :

Limites : il se peut que les réactions prévues à partir des diagrammes E-pH ne soient pas observées, car, dans les conditions de l'expérience, leurs vitesses sont très faibles. L'expérience montre, en effet, que le blocage cinétique se rencontre très fréquemment lors des phénomènes d'oxydoréduction. Ex : les solutions aqueuses de KMnO₄ sont métastables à température ordinaire car la réaction est spontanée mais très lente.

Il se peut que d'autres réactions soient observées, si elles mettent en jeu des espèces qui n'ont pas été prises en compte lors de l'établissement du diagramme. C'est le cas lorsque la solution contient des substances susceptibles de former des complexes ou des précipités. Ex : ions fer en présence de cyanure.

Vers les courbes intensités potentiels -> cinétique.

LG 28

Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse.

Niveau : PC 2

Prérequis :

- Diagramme E-pH
- Obtention de courbes intensité-potentiel

Biblio : chimie PC PC* Desanges-Levecque, Miomandre, Electrochimie (Rochaix), TI J1608, HP et T&D, BUP 770, Sarrazin

Plan :

I. Les courbes intensité-potentiel : rappels

1. Obtention expérimentale
2. Allures des courbes et conventions
3. Limitation par le solvant

II. Utilisation des courbes intensité-potentiel

1. Pour l'étude de réactions spontanées
2. Pour l'étude de réactions forcées

III. Préparation du zinc par électrolyse

1. Principe de l'hydrométallurgie du zinc
2. Cémentation : réaction spontanée
3. Electrolyse : réaction forcée

Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse.

On signale l'existence de courants limites de diffusion. Les connaissances contenues dans cette partie ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.

Introduction :

Avec l'étude des diagrammes E-pH, on a vu des aspects thermodynamiques des réactions rédox. Or afin d'utiliser ces réactions pour des applications industrielles comme la préparation du zinc par hydrométallurgie (dont le principe a déjà été vu avec E-pH), il est indispensable de tenir compte des aspects cinétiques.

Les courbes intensité-potentielle des espèces présentes dans une solution permettant de prévoir le sens des réactions d'oxydo-réduction des points de vue cinétique et thermodynamique. La prédiction s'appuiera sur l'allure des courbes intensité-potentielle et un principe simple : la quantité d'électrons reçue par l'oxydant est égale à celle fournie par le réducteur.

Leur obtention étant supposée connue, les grandes lignes seront revues pour permettre une étude plus approfondie de leur utilisation dans deux domaines faisant appel à une convention d'énergie.

- l'électrolyse
- les générateurs électrochimiques

I. Les courbes intensité-potentiels : rappels

1. Obtention expérimentale

On étudie la courbe i-E d'un système électrochimique (couple rédox + électrode). Utilisation d'un montage à trois électrodes ([Tec & Doc 75](#))

2. Conventions et allure des courbes

a. Conventions

Sur la courbe tracée expérimentalement, on met les conventions de signe du courant,

b. Transfert de charge limitant

Nous supposons que l'ECD est le transfert électronique au niveau de l'électrode.

Système rapide

Si l'électrode est parcourue par une forte intensité pour des valeurs de E voisines de E_{eq} , le système est dit rapide. Ex : Zn

Système lent

L'existence de surtensions au niveau des électrodes est la traduction électrochimique d'une cinétique lente. Ex : O_2/H_2O sur toute électrode ; H^+/H_2 dépend de l'électrode (exemples d'électrodes) ([T & D 739](#))

c. Transfert de matière limitant

Nous supposons que l'ECD est le transfert de matière au niveau de l'électrode. (pas le cas d'une électrode ou d'un solvant...). Palier de diffusion proportionnel à la concentration

Ex : Fe

3. Limitation par le solvant

On ajoute les deux courbes que l'on a obtenues pour l'eau. Ce sont les murs du solvant. Au-delà, les couples sont dits électroinactifs (T & D 742).

II. Utilisation des courbes intensité-potentiel

L'un des principaux domaines d'application de l'électrochimie est de fournir un courant ou une différence de potentiel. (TI J1608)

1. Pour l'étude de réactions spontanées

a. Corrosion

Exemple du Fe et Pb en solution acide. Pour les deux, la corrosion est thermodynamiquement possible mais pas forcément cinétiquement. Définition de la corrosion. Définition du potentiel mixte.

Cette réaction détruit le métal, pas bien... mais produit un courant ! c'est intéressant... (Tec & Doc)

b. Pile

* **Exemple de la pile Daniell** (Miomandre p. 222, rochaix p. 168)

On détermine les potentiels de Nernst de chaque compartiment. La pile va débiter pour égaliser les potentiels, mais quel courant ?

* **Caractéristique thermodynamique**

En circuit ouvert ($I=0$), on peut obtenir la force électrochimique U grâce au potentiel de Nernst.

* **Courbe intensité-potentiel**

$$U = e_2 - e_1 = (E_{eq2} + n_2) - (E_{eq1} + n_1) - rI$$

$$\text{On a donc : } U = (E_{eq2} - E_{eq1}) + (n_2 - n_1) - Ri$$

- un terme thermodynamique : $E_{eq1} - E_{eq2}$

- un terme cinétique : $\eta_2 - \eta_1$

- un terme électrique : rI

Le terme thermodynamique doit être grand. Les surtensions (terme cinétique) doivent être faible (couple rapide) et résistance interne faible.

Transition : *est-ce possible de recharger un système électrochimique ?*

c. Accumulateur

Sous le nom de « pile », on entend un générateur électrochimique non rechargeable

Les accumulateurs sont des générateurs électrochimiques rechargeables (Miomandre)

Les réactions électrochimiques mises en jeu lors de la décharge doivent pouvoir être réalisées en sens inverse pour reformer les matières électroactives de départ à partir des produits de décharge (système rédox parfaitement réversible !)

Courbe i - E pour décharge et charge (Rochaix). On explique que pour la décharge = réaction spontanée, pour la charge = réaction non spontanée !

Transition : *Comment réaliser cette recharge ?*

2. Pour l'étude de réactions forcées (Rochaix 159 et 175, Tec & Doc, miomandre)

Grâce au tracé des courbes i-E des couples mis en jeu, on peut prévoir l'ensemble des phénomènes électrochimiques qui se déroulent dans la cellule d'électrolyse selon le sens du courant ou le signe de la tension électrique. Exemple du procédé Chlore/soude

* **But** : réaliser des réactions d'oxydo-réduction en sens inverse prévu par la thermodynamique. En effet, pour produire du chlore à partir de la soude, regardons les potentiels standards (rochaix 175), la réaction la plus favorable est la réduction de H^+ par l'eau !

* Etude expérimentale Rochaix 159

Description du système électrochimique. On apporte de l'énergie par le générateur, donc de par $dW = -Adx$, on a : $A < 0$, l'électrolyse est une transformation non spontanée de par sa nature. (HP)

Observations :

- Existence d'une tension seuil
- Production de Cl_2 et de H_2 ; bilan. Réaction entre Cl^- et H^+ !

Détermination de l'enthalpie libre et donc de l'affinité < 0 -> On a bien une évolution non spontanée.

* Interprétation Rochaix 159

- Réactions possibles :

Anode (oxydation de l'eau et de Cl^-), cathode (réduction de l'eau et de Na^+)

- Courbes intensité-potentiel :

Le mur du solvant bloque Na^+

Trop grande surtension pour l'eau, donc que Cl_2

- Point de fonctionnement Tec & Doc

Au cours de l'électrolyse, le courant anodique est égal au courant cathodique en valeur absolue. On en déduit deux points de fonctionnement M et P. On lit sur la figure trois tensions :

- tension minimale thermodynamique : $E_{eq1} - E_{eq2} = 2,19 \text{ V}$

- tension de fonctionnement (lié au choix de l'intensité) $E_{eq1} - E_{eq2} + \eta_1(i) - \eta_2(i)$

(ex : 2,78 V pour 10 A/dm^2)

- Perte par effet Joule

En réalité, la tension appliquée est supérieure pour avoir la même intensité car il y a résistance interne et perte par effet Joule.

$E = E_{eq1} - E_{eq2} + \eta_1(i) - \eta_2(i) - rI$

(ex : 3,28 V pour 10 A/dm^2 et $rI = 0,5 \text{ V}$)

* Bilan : on généralise

Bilan de l'électrolyse ; Réaction non spontanée nécessitant une tension seuil.

Bilan énergétique : $E = E_{eq1} - E_{eq2} + \eta_1(i) - \eta_2(i) - rI$

Les surtensions sont donc coûteuses en termes d'énergie électrique, on essaie de les réduire :

- métal de l'électrode
- le pH de l'électrolyte
- la température

III. Préparation du zinc par électrolyse (HP, Miomandre et BUP pour blabla)

1. Principe de l'hydrométallurgie du zinc

Hydrométallurgie :

ZnO -> lixiviation acide -> lixiviation neutre -> Zn²⁺ sans fer.

On est donc après les lixiviations, avec une solution qui contient outre les ions Zn²⁺, un certain nombre de cations métalliques : Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Mn

2. Cémentation : réactions spontanées

En hydrométallurgie, la réduction d'un cation métallique par un métal est appelée cémentation. La cémentation est un des plus anciens procédés électrochimiques mis en jeu en métallurgie.

L'élimination de la plupart des cations est effectuée par cémentation, c'est-à-dire par réduction à l'aide d'un excès important de poudre de zinc. Les courbes intensité-potential montrent que tous les phénomènes observés sont conformes aux prévisions thermodynamiques.

Les courbes permettent de plus d'interpréter les différentes vitesses de réactions observées.

Remarque : les ions Cu²⁺ et Cd²⁺ sont très facilement réduits, Ni²⁺ et Co²⁺ demandent la présence d'activateur et une température de 75 à 85°C.

Ces métaux se déposent sur les particules de zinc et sont filtrés. L'opération est réalisée en continu durant plusieurs heures.

Transition : *Maintenant qu'on a Zn²⁺, il faut le réduire. Or le zinc lui-même est un réducteur très fort !!! Pas de réaction spontanée.*

3. Electrolyse : réaction forcée

* Réactions aux électrodes

Anode : oxydation de l'eau et oxydation de HSO₄⁻ possibles

Cathode : réduction de l'eau, réduction de HSO₄⁻ et réduction de Zn²⁺ possibles

Bilan d'un point de vue thermodynamique

* Utilisation des courbes i-E

Anode : eau couple lent mais reste le couple actif

Cathode : réduction du zinc car les autres ont surtension importante.

* Bilan

Anode : juste une tension de seuil plus élevée

Cathode : la réaction observée est celle de Zn²⁺ et non HSO₄⁻

* Remarque

On voit maintenant l'importance de la cémentation qui enlève tous les cations moins réducteurs que le zinc qui pourraient se déposer en même temps.

*** Conditions industrielles**

L'électrolyse est réalisée dans des cuves en ciment revêtues de PVC vers 30 ou 40°C

Les anodes sont en plomb, les cathodes en aluminium.

La concentration initiale : 2,5 M de Zn^{2+} et 2M de H_2SO_4

La tension : $U = \text{thermo} + \text{cinétique} + \text{ohmique}$

Pour une densité de courant de 400 à 700 A/m², $U = 3,50$ V

Le rendement en courant est voisin de 0,9, la consommation d'énergie : 3,0 à 3,5 MWh/t de Zn produit.

Le dépôt de métal sur la cathode est décollé par pelage, la plus grande partie des impuretés est due au plomb.

Conclusion

On reprend le cas du fer corrodé en milieu acide. On superpose la courbe du zinc ([Sarrazin](#), [Miomandre,...](#)) et hop ! anode sacrificielle trop bien.

LG 29

Notions de mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Niveau : L1

Prérequis :

- Cinétique formelle
- Loi de Van't Hoff

Biblio : Scacchi, Tout en un, HP, Tec & Doc (new)

Plan :

I. Des actes élémentaires à la réaction chimique

1. Définition
2. Aspect énergétique
3. Etat de transition
4. Intermédiaire réactionnel

II. Mécanismes réactionnels

1. Mécanisme en chaîne
2. Mécanisme par stades

Introduction :

Bilan de réaction : macroscopique. Vérification de la conservation de la matière.

#T1 : Exemple (HP) avec grands nombres stoechiométriques !

Microscopiquement : il faut que réactifs entrent en contact. Sur exemple : 13 réactifs !!

Bilan ne traduit pas une réalité moléculaire.

Transformations réelles seront les actes élémentaires. C'est cette suite d'actes élémentaires qui donnent l'observation macroscopique, la réaction chimique. Nous allons étudier ces actes élémentaires qui vont nous mener à la notion de mécanisme réactionnel qui va nous aider à traduire la réalité microscopique.

I. De l'acte élémentaire à la réaction chimique

1. Définition (Scacchi, HP)

* **Acte élémentaire** : une réaction irréductible à l'échelle moléculaire. Pas d'espèce intermédiaire entre réactif et produit. Lié à notre perception, notre étude expérimental ! Donc du jour au lendemain, un acte élémentaire peut perdre son titre.

* **Molécularité** : nombre de réactifs intervenant au cours de l'acte élémentaire.

Il faut molécularité faible pour avoir réaction comme dit en intro :

3 types de processus.

#T2 : Exemple (Scacchi p. 128) Processus monomoléculaire, bimoléculaire, trimoléculaire
(en général pour transférer de l'énergie, rare entre trois réactifs)

Coefficients stoechiométriques : Dans équations bilans, on pouvait tout multiplier. Ici non, car molécularité différentes ! nombre forcément entier !

* **Pour reconnaître un acte élémentaire :**

-> Acte élémentaire vérifie la loi de Van't Hoff et son ordre global est égal à sa molécularité.

-> Principe de moindre changement de structure : rupture ou formation d'une liaison ; rupture et formation simultanée de liaisons.

Transition : *pour que ces liaisons se forment ou se rompent, de l'énergie est mise en jeu et ce que nous allons voir.*

2. Aspects énergétiques (HP)

Les réactifs doivent s'approcher. Paramètres géométriques rentrent en compte et ceci en variant vont faire varier l'énergie potentielle.

* **Position du problème** : trouver E_p en fonction des variables du problème.

Pour un système à N atomes : $3N-6$!

Pour comprendre, prenons un exemple : $\text{HI} + \text{Cl} \rightarrow \text{I} + \text{HCl}$

3 atomes, 3 variables (3 distances ou 2 distances + angle). Compliqué ! On fait l'hypothèse d'une collision frontale, on passe à 2 variables : $d(\text{H-Cl})$ et $d(\text{H-I})$.

On a E_p en fonction de deux variables, 3 D ! = **surface de réaction**

#Flexcam : Hypersurface, isoénergétique (HP)

* **Carte de réaction** : courbe des isoénergétiques

Transition : *Mais le chimiste veut se simplifier encore plus la vie !*

3. Etat de transition (Tout en un)

* **Chemin réactionnel** : chemin au cours duquel la variation d'énergie est minimale.

* **Coordonnées de réaction** : abscisse curviligne du chemin réactionnel (donnée géométrique)

On arrive à une dimension !

* **Energie d'activation** : hauteur du col, pour passer d'une vallée à l'autre. Energie nécessaire à fournir pour avoir réaction.

* **Etat de transition** : point singulier au niveau du col

* **Complexe activé** : configuration spatiale des réactifs au cours du franchissement du col.

Pour reconnaître un acte élémentaire, on franchit un col mais attention ! Des fois vallées intermédiaires !

Transition : *C'est l'intermédiaire réactionnel*

4. Intermédiaire de réaction (T&D p. 184)

* **Intermédiaire réactionnel** : ni un produit, ni un réactif mais intervient au cours de la réaction.

* **Plusieurs types** :

#T3 : Différents types d'intermédiaires: atomes et radicaux (H.), molécules (HI), ions (cation, anion)

* **ET** : maximum d'énergie ; **IR** : minimum d'énergie

#T4 : Exemple

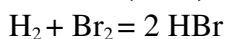
Le chemin réactionnel traduit deux actes élémentaires que l'on retrouve ici sur l'exemple
L'ensemble de ces actes élémentaires constituent le mécanisme réactionnel.

Transition : *On va voir différents types de mécanisme réactionnel*

II. Mécanisme réactionnels

1. Réactions en chaîne (Tout en un, HP)

* **Etude (1906) : Bodenstein**



Expérimental : $v = k [\text{H}_2][\text{Br}]^{1/2} / (1 + 0,1 * [\text{HBr}]/[\text{Br}_2])$

Pas Van't Hoff ! Pas acte élémentaire !

* **Mécanisme**

#T5 : Mécanisme détaillé

Etape d'initiation

Etape de propagation (déf de séquence fermée)

(Etape d'inhibition (parfois))

Etape de terminaison (plus expliciter, on consomme le porteur de chaîne !)

* **Cinétique**

$V = V_2 + V_3 - V_4$. Or ces vitesses contiennent des concentrations des porteurs de chaînes qui ne nous sont pas accessibles !

* **Approximation des Etats Quasi-Stationnaires (AEQS)**

#T6 : Exemple : $A \rightarrow B \rightarrow C$: (Tout en un p. 272 : 1866, Harcourt et Esson) équations différentielles, expressions des concentrations

#Ordinateur : $k_2 \gg k_1$, $d[B]/dt=0$

Très rapidement après le début d'une réaction la concentration d'une espèce X atteint un régime stationnaire : $d[X]/dt=0$.

* **Application** : [H.], [Br.] trouvées.

#T7 : Calcul : On retrouve l'expérience !

* **Mécanisme donne une loi conforme à l'expérience**. Cinétique invalide de manière sûre un mécanisme mais pour valider pas suffisant.

* **Bilan** : réactions en chaîne font intervenir une étape de propagation en séquence fermée d'actes élémentaires. (càd on peut répéter plusieurs fois certaines étapes)

Transition : *Pas toujours ça*

2. **Réactions par stades** (Tec & Doc, Tout en un)

Séquence ouverte

* **Définition** : une réaction en stade est composée d'une suite d'actes élémentaires. Les intermédiaires réactionnels consommés ne sont jamais régénérés

* **Réaction S_N1** :

Bromure de tertbutyle + HO^- = tertbutanol + Br^-

$v = k [RBr]$

Pas Van't Hoff !

* **Mécanisme** :

#T8 : Mécanisme + calcul : on obtient ce qu'on veut avec l'AEQS, suffit pas

#T9 : $A \rightarrow B \rightarrow C$

#Ordinateur : si $k_1 \ll k_2$; si k_1 change, composition change, si k_2 change, composition change pas. De ça on constate que $v_1=v_2=v$. Donc $A \rightarrow B$ a imposé sa vitesse. On dit que c'est l'AECD

* **Approximation de l'étape cinétiquement déterminante (AECD)**

Une étape est cinétiquement déterminante si elle impose sa vitesse à toutes les autres étapes, et donc à la réaction.

Conclusion

Industrie, catalyse. Un acte élémentaire avec barrière d'activation. On fait catalyseur, un IR et on baisse la barrière d'activation. En plus, comme enzyme dans corps.

LG30

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

Niveau : L3

Prérequis :

- cinétique chimique et thermodynamique
- base de la théorie du complexe activé
- base de chimie organique et inorganique

Biblio : Shriver, Scacchi, Huheey, Atkins 6e, Laidler, Pilling (reaction kinetics), Carey T1, Clayden

Plan :

I. Théorie du complexe activé : rappels

1. Les hypothèses
2. Les résultats

II. Détermination de mécanisme réactionnels par étude de paramètres physiques

1. Influence de la température : $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$
2. Influence de la pression : $\Delta_r V^\ddagger$

III. Détermination de mécanisme réactionnels par étude de paramètres chimiques

1. Effet isotopique
2. Influence de la force ionique
3. Influence des substituants

Introduction :

Intérêt de l'étude des mécanismes

Meilleure compréhension : meilleure mise en œuvre de la réaction

Modélisation : on s'intéresse à une théorie développée en 1935 qui permet de comprendre, au moins de façon qualitative. On va voir comment on peut étudier les mécanismes réactionnels.

I. Théorie du complexe activé : rappels

1. Les hypothèses (Laidler p. 89)

Eyring, Evans et Polanyi ont publié presque simultanément une théorie relative aux constantes de réaction dont voici les hypothèses principales :

- une fois le col franchi, le système moléculaire ne peut pas revenir en arrière
- la distribution énergétique des réactifs suit une loi de Maxwell-Boltzmann. La concentration du complexe activé peut être calculée en supposant un équilibre avec les réactifs.
- On peut séparer, au niveau du col, le mouvement du système et celui du complexe activé, en une coordonnée de réaction indépendante des autres degrés de liberté.
- Le mouvement le long de la coordonnée de réaction est classique.

+ d'autres approximations usuelles des calculs en mécanique statique

2. Les résultats (Scacchi p. 155-162)

$$k = kT/h \cdot \exp(-\Delta rG\#/RT) c_0^{\Delta n\#}$$

$\Delta n\# = 1$ -molécularité du système, c_0 représente la concentration unitaire

On notera les points suivants :

- $kT/h = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ vers 500 K

- il est nécessaire de surmonter non pas exactement une barrière d'énergie mais une barrière d'enthalpie libre. La réaction n'est donc pas seulement une question d'énergie mais nécessite d'atteindre une configuration favorable accompagnée par un changement d'entropie. Si la barrière est basse ($\Delta rH\#$ faible), le chemin peut correspondre à un réarrangement difficile ($\Delta rS\# \ll 0$) et la constante de vitesse sera faible. Et inversement. Le facteur énergie et le facteur entropie peuvent tendre à se compenser l'un l'autre. L'intervention de ces deux facteurs montre l'énorme supériorité de la TCA sur la TEC.

- $\ln k$ proportionnel à $\Delta rG\#$

- Comparaison avec Arrhénius : $E_a = \Delta rH\# + RT$; $A = kT/h \cdot \exp(-\Delta rS\#/R) c_0^{\Delta n\#}$

- $d \ln k / dP = -\Delta rV\#/RT$

- Formule de Bronsted-Bjerrum : $k = k^\circ \gamma_A \gamma_B / \gamma_{C\#}$

Cette formule que l'on peut généraliser permet le calcul de la constante de vitesse k d'une solution réelle à partir de la constante k° de la même solution considérée comme idéale (à dilution infinie) et des coefficients d'activité des réactifs et du complexe activé ;

Transition : Applications

II. Détermination de mécanisme réactionnels par étude de paramètres physiques

1. Influence de la température : ΔrH^\ddagger et ΔrS^\ddagger (Scacchi p. 163, Carey 1 p. 195)

$$k = kT/h \cdot \exp(-\Delta rG^\ddagger/RT) = A \exp(-\Delta rH^\ddagger/RT) \text{ avec } A = kT/h \cdot \exp(-\Delta rS^\ddagger/R)$$

a. Réaction concertée ou non concertée

* **Décomposition du 1,1'azobutane**

Enthalpie d'activation élevée : ECD rupture homolytique de la liaison C-N où il y a peu de nouvelles liaisons formées pour compenser le coût énergétique de la rupture de liaison.

Entropie d'activation favorable : on gagne un degré de liberté en translation dans l'état de transition lorsque les fragments de la molécule se séparent.

* **Dimérisation du cyclopentadiène.**

La valeur relativement basse de l'enthalpie d'activation pour la dimérisation du cyclopentadiène est caractéristique des réactions concertées dans lesquelles la formation de liaisons accompagne la rupture de liaisons.

Entropie d'activation très négative due à la perte de degrés de liberté en translation et en rotation. Les deux molécules doivent atteindre une géométrie toute particulière pour permettre les interactions liantes qui se produisent lorsque l'on s'approche de l'état de transition.

b. Molécularité

* **Processus bimoléculaire**

Formation du complexe activé à partir de deux particules correspond à une augmentation d'ordre, $\Delta rS^\ddagger < 0$. D'où un facteur préexponentiel nettement inférieur à 10^{13}L/mol/s

Exemple : $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$: $A = 10^{9.8} \text{L/mol/s}$

* **Processus monomoléculaire**

Le complexe se forme à partir d'une seule particule de réactif, si de plus la structure du complexe activé ne diffère pas trop de celle du réactif, ΔrS^\ddagger faible en valeur absolue. Donc le facteur préexponentiel est de l'ordre : 10^{13}L/mol/s

Exemples.

Transition : *Pour avoir une idée du mécanisme, on a recours aux lois de vitesse. En quoi la TCA permet d'obtenir plus d'information ?*

2. Influence de la pression : $\Delta_r V^\ddagger$ (Huheey 540, Shriver 473)

On va prendre l'exemple des réactions de substitution dans les complexes carrés-plans $\text{Trans}[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ avec divers nucléophiles.

* **Première étape** : établissement de la loi de vitesse expérimentale.

Y ligand nucléophile, X le ligand partant, T le ligand en trans par rapport à X. Les cinétiens essaient de simplifier au maximum les réactions, et dans ce cas, cela consiste à effectuer la réaction dans des conditions de pseudo premier ordre. Cela signifie en pratique qu'on utilise une concentration de Y élevée par rapport à celle du complexe de départ, si bien que la variation de Y sera insignifiante au cours de la réaction. Pour les réactions où le processus inverse est peu important, la loi de vitesse de pseudo-premier ordre observée pour la substitution dans les complexes plans-carrés est :

$$v = -d[\text{ML}_2\text{TX}]/dt = k_1[\text{TL}_2\text{MX}] + k_2[\text{TL}_2\text{MX}][\text{Y}]$$

Premier terme : dissociatif ou associatif avec le solvant ($k'[\text{TL}_2\text{MX}][\text{S}] \approx k_1[\text{TL}_2\text{MX}]$)

Deuxième terme : associatif

Cette expression peut se mettre sous la forme : $v = (k_1 + k_2[\text{Y}]) [\text{TL}_2\text{MX}] = k [\text{TL}_2\text{MX}]$

Si on détermine k pour différentes Y, alors en traçant k en fonction de y, on obtient k1 et k2.

Qu'est-ce que ça nous apprend ? Si $k_1 = 0$, on a bien associatif, mais si $k_2 = 0$, on sait pas si associatif ou dissociatif !

* **Données thermodynamiques**

On détermine le volume d'activation en effectuant la réaction sous haute pression :

$$\Delta_r V^\ddagger = RT \ln(k_1/k_2)/(P_1 - P_2). \text{ On trouve } \Delta_r V^\ddagger < 0$$

Le volume du complexe activé est plus petit que celui des espèces réactifs (il faut imaginer tous les réactifs séparés : gros volume, et complexe activé : tous sont rassemblés tandis que pour un dissociatif : complexe puis complexe+ligand) On pense donc que la substitution nucléophile dans les complexes plans-carrés suit un mécanisme associatif plutôt que dissociatif.

* **Remarque** : encombrement stérique/effet trans conforte le mécanisme associatif

Transition : *Jusqu'ici choix entre deux mécanismes, est-ce que l'on peut voir si oui ou non une réaction proche d'une autre suit le même mécanisme. Réfléchi en « famille »*

III. Détermination de mécanismes par étude de paramètres chimiques

1. L'effet isotopique (Atkins p. 833, Carey T1)

Pour identifier plus facilement les processus de coupure de l'ECD, on cherche souvent à observer un effet isotopique cinétique.

-> Il s'agit d'une réduction de la vitesse d'une réaction chimique lorsque l'on remplace un des atomes d'un des réactifs par un isotope plus lourd. On observe un effet isotopique cinétique primaire quand l'ECD nécessite la rupture d'une liaison impliquant cet isotope

-> L'effet est dû à l'augmentation de l'énergie d'activation liée au remplacement d'un atome par un isotope plus lourd, en raison des variations d'énergie de point zéro d'une vibration.

On utilise l'hydrogène car seul à avoir un isotope deux fois plus lourd !

Pour la rupture d'une liaison C-H par deutération, la coordonnée de réaction est alors la vibration de cette liaison. On montre le profil. La modification essentielle qui se produit lors de la deutération est la réduction de l'énergie de point zéro de la liaison (l'atome de deutérium étant plus lourd). Le profil global de la réaction n'est cependant pas abaissé, car la vibration responsable de la réaction a, dans le complexe activé, une très faible constante de force, de sorte que l'énergie de point zéro associée à la coordonnée de la réaction est très faible, tant dans la forme protonnée que dans la forme deutérée du complexe.

On suppose que la deutération affecte seulement la coordonnée de réaction, et donc que les fonctions de partition de tous les autres modes internes restent inchangées. Les fonctions de partition de translation sont modifiées par la deutération, mais la masse du reste de la molécule est généralement tellement grande que la modification du reste de la molécule est généralement tellement grande que la modification est insignifiante. La valeur ΔE° change du fait de la différence d'énergie de point zéro.

Calcul de Atkins. $\Delta E^\circ(\text{C-D}) - \Delta E^\circ(\text{C-H}) = \dots$

$k(\text{C-D})/k(\text{C-H}) = \exp(-\Delta E^\circ(\text{C-D}) + \Delta E^\circ(\text{C-H}))$. D'après cette équation à température ambiante, la rupture C-H doit être 7 fois plus rapide.

Exemple dans le Clayden p. 486 E1 ou E2 ?

2. Influence de la force ionique (Atkins p. 836)

On utilise la relation : $k = k^\circ \gamma_A \gamma_B / \gamma_{C\#}$ et la relation de Debye-Hückel : $\log \gamma_I = -Az_I^2 I^{1/2}$, $A = 0,509$
Donc : $\log k = \log k^\circ + 2 Az_A z_B I^{1/2}$ et $A = 0,509$ en solution aqueuse.

Il s'agit de l'effet cinétique d'électrolyte, c'est-à-dire la variation de la constante de vitesse d'une réaction entre ions en fonction de la force ionique de la solution.

Si les réactifs ioniques sont de même signe, un accroissement de la force ionique par addition d'ions inertes augmente la constante de vitesse : une force ionique élevée favorise la formation d'un complexe ionique fortement chargé à partir de deux ions moins fortement chargés, car le nouvel ion se trouve dans une atmosphère ionique plus dense et l'interaction est donc plus forte.

Si les réactifs ioniques sont de charges opposées, elles s'annulent et l'interaction avec l'atmosphère ionique est moins forte et moins favorable que lorsque les ions sont séparés.

* **Application**

Sur l'hydrolyse basique $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

On trace $\log k/k^\circ = f(I^{1/2})$. On a une droite de pente -2,04, soit $z_A z_B = -2$. Si l'ion HO^- est impliqué dans la formation du complexe activé, le nombre de charge du second ion est +2. On en déduit que le cation $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ participe à la formation du complexe activé. Donc ECD bimoléculaire.

Transition : Ions présentés dans le milieu, mais aussi le solvant

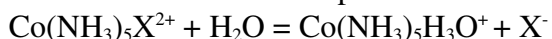
3. Influence des substituants (Pilling p. 79, Carey T1, Atkins, Clayden)

a. Principe

D'après la théorie du complexe activé, $\ln k$ proportionnel à ΔrG^\ddagger .

Donc on cherche une relation entre $\ln k$ et $\ln K$. Relation linéaire d'énergie de Gibbs (Atkins p. 835)

On mesure la valeur de k pour des réactions similaires.



et on trace $\ln k$ en fonction de $\ln K$ (pour une réaction prise en référence).

Lorsque ΔrG diminue, ΔrG^\ddagger augmente.

On a une relation linéaire (p. 81)

On a donc une bonne indication que toutes les réactions se déroulent selon un même mécanisme. Si un point tombe loin de la droite, on peut penser que le mécanisme suivi est différent.

NB : on peut utiliser ces courbes pour prévoir une constante de réaction à partir de la constante d'équilibre.

b. Relation de Hammett (Carey, Clayden)

$$\log k/k^\circ = \rho \text{ Log} K/K^\circ = \rho \sigma$$

ρ : sensibilité d'une réaction particulière aux effets de substituant

σ : effet du groupe substituant

* **Exemple** : [Clayden p. 1097](#) ; Explication [Carey p. 206](#)

Référence : ionisation de l'acide benzoïque

$\sigma < 0$ si donneur et > 0 si accepteur.

ρ positive : il y a plus d'électrons dans l'état de transition que dans le substrat.

En effet, cela veut dire que réaction accélérée si groupe $\sigma > 0$, donc si groupement accepteur, stabilise électrons en plus.

ρ négative : il y a moins d'électrons dans l'état de transition que dans le substrat de départ

* **Relation non linéaire** ([Clayden p. 1099](#))

Soit changement de mécanisme, soit changement de ECD

Transition : *Comment identifier les événements d'une étape cinétiquement déterminante.*

Conclusion

Lien entre théorie et expériences : un continuel aller-retour. Amélioration du modèle lors de la confrontation à l'expérience.

Utilité encore plus claire en pharmaceutique.

Les enzymes stabilisent un complexe activé, on peut essayer de trouver une inhibition de l'enzyme en s'inspirant du complexe activé et en le stabilisant un peu.

LG 31

Catalyse hétérogène : caractères généraux, exemples.

Niveau : L3

Prérequis :

- Notion de catalyse homogène
- Notion de cinétique et de thermodynamique
- Cristal parfait/réel

Biblio : Scacchi, Atkins, TI J1250 et J1255, Shriver, Spessard, Gate, Bond, Perrin, Weissermel, Laidler

Plan :

I. Catalyseurs hétérogènes

1. Présentation
2. Propriétés

II. Réactivité

1. Processus catalytique
2. Thermodynamique de l'adsorption
3. Cinétique de la réaction catalysée

III. Applications

1. A la synthèse organique
2. A la synthèse minérale
3. A la chimie des hydrocarbures (HC)

Introduction : (Laidler p. 229)

Il est connu depuis le début du 19^e siècle que des solides introduits dans un mélange de certains gaz conduit à augmenter la vitesse de la réaction. Faraday 1832, (H₂+O₂, Pt), Berzelius 1834, introduction du terme de catalyseur et pressent que la surface joue un rôle chimique.

Plusieurs sortes de catalyses, on va s'intéresser ici à la synthèse hétérogène qui n'a cessé de gagner en importance depuis le début du 19^e siècle en passant par Paul Sabatier qui a eu le Prix Nobel en 1912 pour ses travaux sur l'hydrogénation des composés organiques sur métaux jusqu'à de nos jours où elle devient indispensable en pétrochimie qui consomme 500 000 tonnes de catalyseurs par an dans le monde. (Chiffre TI 1250)

Mais également indispensable dans la synthèse de produit à fort tonnage

#T : Exemples (chiffre et exemple : Perrin p. 226 et chiffres à chercher dans le Weissermel)

On va essayer de comprendre au cours de cette leçon pourquoi la catalyse hétérogène a pris autant d'importance de nos jours.

I. Catalyseurs hétérogènes

1. Présentation

#T : Définition d'un catalyseur, graphes avec énergie d'activation abaissée (Scacchi)

Définition : catalyseur ne se trouvant pas dans la ou les phases contenant les réactifs ou les produits.

Plusieurs possibilités : deux liquides non miscibles, un gaz et un liquide mais le plus souvent solide et liquide/gaz pour des problèmes de séparation.

Processus catalytique a lieu à l'interface

#T : Valeur de E_a abaissé avec catalyseurs (Laidler)

Transition : *On voit sur ces exemples que l'énergie d'activation est plus ou moins abaissée, d'où quel catalyseur choisir ? quelles sont ses propriétés ?*

2. Propriétés

* activité :

effet accélérateur (quantifié par la vitesse de la réaction)

#T : Définition des différentes vitesses (**Scacchi**) : vitesse de rotation pour le chercheur, vitesse spécifique massique pour l'industriel (*Remarque, si on connaît pas les sites, on utilise la vitesse spécifique superficielle*)

- dépend de la nature du catalyseur (promoteurs structuraux)

Ils changent l'arrangement microscopique du catalyseur pour en augmenter son activité. **Ex** : hydrogénation des paraffines utilisent catalyseur de Pt avec In ou Sn (TI 1255)

- dépend de la surface :

-> aire grande : importance de la **morphologie**.

1. Surface plane, 2. Rugueux, 3. Poudre (on ne dépasse pas 10 m²/g), 4. Poreux (définition d'un pore : cavité dans un cristal) -> 50 à 1000 m²/g

-> état de surface (elle est composée de défaut, pas uniforme, surface en terrasse et marche, avec recoin : terrasse pas active !! En effet, en bord de marches, les atomes ont moins de voisins que sur une terrasse, donc ils vont être « insaturés » et vont être plus réactifs. C'est une notion qu'on ne retrouve pas en catalyse homogène !

#T : Terrasses, marches, recoins (**Scacchi**) : exemple **Atkins p. 1001 et Gate p. 363**

Contrôle des interfaces plus difficiles que en homogène.

Donc importance de la surface mais attention il ne faut pas non plus que le réactif passe trop de temps sur le catalyseur car il peut en effet avoir des réactions secondaires.

* sélectivité :

exemple de 2 voies réactionnelles pour l'isopropanol, déshydratation (alumine) oxydation (cuivre) (TI 1250)

effet orienteur (quantifié par pourcentage de produit obtenu par quantité de réactif consommé)

Même si n'atteint pas la sélectivité de l'homogène, les catalyseurs hétérogènes sont également très stables et supportent de dures conditions.

*stabilité :

vieillessement du catalyseur !

- altération physique (encrassement (ex : zéolite et coke), frittage), altération chimique (empoisonnement par réactif ou autres, ex : pot d'échappement S et Pb empoisonne le Pd)
- D'où une résistance thermique ou mécanique

Ex : propène Pt, 600°C (TI 1255), le promoteur textural (ici Sn ou In) change l'arrangement macroscopique et permet d'éliminer la formation de conglomerat

Prix, ou autrement dit sa rentabilité pour industriel ; critère économique car catalyse hétérogène fortement ancrée dans l'industrie.

Transition : *qu'est ce qui se passe au niveau du catalyseur*

II. Réactivité

1. Processus catalytique

#T : Description : [TI 1250](#) (*attention chemin stochastique*)

Différence avec catalyse homogène : étapes physiques en plus !

* **facteurs limitants**

- diffusion de matière
- gradient de température (car réactions souvent exothermiques ou endothermiques)

* **avantages**

- séparation facile
- procédé continu
- **recyclage** (pétrochimie, zeolite encrassée en 2s, donc régénérée !)

Pour étudier la réactivité de la catalyse hétérogène, on va vouloir étudier la cinétique de la réaction catalysée et pour ça, nous allons d'abord décrire les étapes qui s'ajoutent à la réaction

* **Etapes :**

- on suppose que diffusion n'est pas limitante (rôle du génie chimique)

- adsorption/désorption

def du taux de recouvrement

- physisorption : molécule garde son intégrité et forme liaisons faibles

Interactions attractives de VdW et répulsives -> courbe de Lennard-Jones

#T : H2 sur Ni: [Scacchi](#) + valeurs [Scacchi](#)

Mise en jeu de faible énergie, donc adsorption et désorption facile et rapide.

La physisorption peut mener à $\theta > 1$ car interaction entre molécule et solide peu différentes des interactions entre molécule/molécule. *Rq : mais surface légèrement privilégiée car toujours un peu polaire. Vaut mieux sinon jamais adsorption.* Mais en catalyse on en veut pas car on veut pas car on cache le réactif et il peut pas réagir ! On a pas ce problème pour la chimisorption

- chimisorption : réaction chimique, nécessité d'un site actif (taux de recouvrement < 1)
 - o moléculaire : CO sur M ([Scacchi](#))
 - o dissociation : H2 sur Pt ([Scacchi](#))
 - o association : cas des zéolithes avec H acide et molécules insaturées ([TI 1250](#))

#T : H2 sur Ni: [Scacchi](#)

On rajoute la courbe de dissociation. H2 s'approche, se physisorbe puis monte la petite barrière de potentiel pour tomber dans le puits de la liaison covalent avec Ni. Grande stabilisation, centaine de kJ/mol.

Ainsi adsorbé, le réactif peut réagir plus facilement. Mais attention on pourrait croire que plus l'adsorption est favorisée plus la réaction est facilitée, ce n'est pas le cas !

#T : Courbe en volcan [TI 1250](#): Si adsorption pas assez facilitée, catalyse peut efficace et si adsorption trop forte, le réactif ne se désorbe pas et empoisonne le catalyseur. D'où un maximum d'activité.

Transition : *L'adsorption est une étape clé donc pour pouvoir étudier la cinétique de la réaction*

catalysée, il va falloir étudier l'adsorption. Elle est souvent considérée rapide par rapport à la réaction, et on considère l'équilibre entre adsorption et désorption, ce qui nous mène à étudier sa thermodynamique.

2. Thermodynamique de l'adsorption (Atkins)

Isothermes :

En phase gaz : taux de recouvrement=f(p) à T donné, à l'équilibre
Plusieurs modèles développés, on va en étudier un :

* Isotherme de Langmuir

Hypothèses :

- formation d'une couche
- sites équivalents
- adsorption ne dépend pas de l'état d'occupation des autres sites

$A(g) + * \rightarrow A^*$ k_a et k_d

Calcul de la vitesse (dérivée du taux de recouvrement)

A l'équilibre, la vitesse s'annule. D'où relation entre taux de recouvrement et pression partielle. K le rapport des constantes de vitesses qui s'apparent à une constante d'équilibre. $\theta = K Pa / (1 + K Pa)$

Tracé à la main de la courbe : à faible p, on a linéarité et à forte p, on tend vers le max. Et si K augmente on tend plus vite vers 1.

Ex : CO sur charbon actif (Atkins)

Il peut convenir à la chimisorption des liquides mais souvent mis en défaut. Il existe d'autres modèles.

En catalyse, on s'intéresse à la chimisorption mais pour la physisorption, on a développé d'autres méthodes comme les isothermes de BET (Brunauer, Emmett, Teller) qui peuvent être intéressantes pour mesurer l'aire superficielle des catalyseurs, paramètre important de leurs activités.

Transition : *Maintenant que nous avons étudié l'adsorption, nous pouvons étudier la cinétique de la réaction catalysée qui est le cœur du problème.*

3. Cinétique de la réaction catalysée (Atkins)

Il faut connaître le mécanisme, il existe des modèles :

* Langmuir Hinselwood

Hypothèses

- l'adsorption vérifie le modèle de Langmuir (et on considère que les sites de A et de B sont équivalents)
- adsorption/désorption rapide devant la réaction chimique
- réaction n'implique que des sites libres et des molécules adsorbées (et non pas des molécules gazeuses)

$A(g) + * \rightarrow A^*$; $B(g) + * \rightarrow B^*$; $A^* + B^* \rightarrow P^*$ ECD ; $P^* \rightarrow P$

$V = k_a O_a O_b = \dots$

Mécanisme souvent vérifié : Ex : $CO \rightarrow CO_2$

*** Eley-Rideal :**

entre A* et B, v= ... Ex : D* + H = HD

On a ici deux cas limites idéaux, les réactions se situent entre ces deux modèles.

Transition : on a vu les propriétés des catalyseurs hétérogènes ainsi que le processus catalytique et sa cinétique, maintenant, applications

III. Applications

1. A la synthèse organique

Sur la synthèse du propenol puis en glycerol.

1940, glycerol utilisé pour les détergents synthétiques

#T : Weissermel p. 309

Sélectivité de 70 %... moins qu'en homogène

Aussi en labo, avec Pt, avec stéréosélectivité !

2. A la synthèse minérale Perrin, TI, Atkins

Ammoniac : très grand enjeu (engrais, explosifs, acide nitrique)

Procédé de Haber-Bosch (PN des deux)

$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$ 673-773K, à 10 à 20 MPa, catalyseur [Fe]

ECD dissociation de N₂

#T : TI 1255 ; Perrin ; Atkins

Composition du catalyseur, mécanisme

Attention réaction exothermique, on défavorise la thermo, d'où précision élevée et c'est la valeur de la pression qui limite la température

3. A la chimie des hydrocarbures (HC) Perrin ; TI

1500 million de tonnes de produits de raffinages

* **Raffinage** = extraire différentes coupes d'HC. Essence, coupes de masse molaire faible !

Plusieurs étapes dont craquage catalytique.

HC lourds, on coupe C-C HC légers. On utilise des catalyseurs acides comme les zéolithes (aluminosilicates)

#T : Représentation d'une zeolithe Atkins

Défaut de charge avec Al à la place de Si → capte H d'où acide

Essence : 900 MT/an (Perrin)

* **Pot catalytique** : essence dans automobile et à la sortie de l'automobile

-CO + O₂ -> CO₂

-HC imbrûlé -> CO₂ + H₂O

-NO_x + CO -> N₂ + CO₂

#T : Représentation d'un pot catalytique [Shriver](#)

Attention 0,1 % de la masse de la céramique supportrice. Très peu et ça marche !

Rhodium (NO_x) puis Pt, Pd (oxydation des autres) puis obtenir H₂O, N₂, NO, CO₂
on a du avoir des essences plus propres (plus de plomb pour ne pas empoisonner le catalyseur, ainsi que plus de soufre)

Homogène pas possible car 800°C dans le pot !

Conclusion :

bilan, activité, séparation facile, procédé continu et recyclage facilement mis en œuvre et largement exploités dans l'industrie. Cependant, sélectivité moins forte que dans la catalyse homogène et le contrôle de la structure moléculaire est plus difficile. D'où on n'oublie pas la catalyse homogène et on essaie de rassembler les avantages des deux.

On rassemble les avantages : catalyse homogène supportée. Joindre la productivité à la sélectivité

LG32

Catalyse par les complexes des métaux de transition : caractères généraux, exemples.

Niveau : L3

Prérequis :

- notion de catalyse
- notion de chimie organique
- Théorie des OM

Biblio : Scacchi, Shriver, Astruc, Spessard, Elschenbroich, Mathey, TIJ1220, Kurti ou ICO pour applications de Heck, oxo et métathèse

Plan :

I. Les métaux de transition comme catalyseurs

1. Un édifice moléculaire modulable
2. Réactivité du centre métallique
3. Interaction métal-ligand

II. Description d'un cycle catalytique

1. Les étapes
2. Le cycle

III. Applications

1. Procédé Monsanto
2. Couplage au palladium
3. Hydrogénation asymétrique

Introduction :

On connaît l'intérêt de la catalyse (Scacchi p. 293)

Le rôle du catalyseur est de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles par une succession d'actes plus facile. On va choisir de s'intéresser à la catalyse de coordination p. 328. Catalyse où l'activation des réactifs est réalisée par complexation avec un métal de transition, les complexes étant solubles.

Un métal de transition, qui possède une sous-couche d incomplète dans un de ses degrés d'oxydation stable, va donc être entouré de ligands. Quelle utilité ?

I. Les métaux de transition comme catalyseur

1. Un édifice moléculaire modulable (Astruc blanc p. 31, Spessard p. 253)

Composé de ligands et de métaux, nombreuses propriétés, quel formalisme pour les rationaliser ?

*** Les ligands : les modes de coordination**

On utilise une convention consistant à considérer tous les neutres : il existe alors deux types de ligands.

- L : ils apportent une ou plusieurs paires d'électrons au métal « donneur-accepteur ».

Ex à deux électrons : eau, alcool (non liant), alcynes, CO (liaison π), H₂ (liaison σ)

Ex à trois électrons : aromatiques (benzène)

- X : ils apportent un électron au métal : « liaison covalente »

Ex : halogènes, amine, ..

Et puis ligands avec hapticité supérieure à 1 : LX (allyle), LX₂ (Cp)

Les modes décrits ici sont les modes de coordination les plus fréquemment rencontrés mais d'une part il existe d'autres et d'autre part, tous les ligands peuvent avoir des modes de coordination variable. La chimie organométallique est très versatile. Très grande variété de ligands ; coordination également très variée ainsi que la géométrie.

Le mode de coordination du ligand s'effectue suivant le besoin du métal.

*** Les caractéristiques du métal de transition au nombre de 4**

- Nombre d'électrons de valence NEV

Le nombre total d'électrons dans la « couche de valence » du métal de transition.

- Nombre d'électrons non liants NENL

Nombre d'électrons restant sur la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands

- Degré d'oxydation

Propriété assez formelle, mais utile pour suivre le devenir du centre métallique.

Grand intérêt des MdT : grande plage de DO possible !!!

- Coordinence

Nombre de ligands. Implique certaines géométries.

Transition : on montre plusieurs complexes avec NEV à 18 électrons -> stabilité particulière

2. Réactivité du centre métallique (Astruc 44)

Cette règle des 18 électrons constitue plutôt une tendance très forte. En effet, NEV = 18 électrons correspond, pour le métal de transition, à la structure électronique $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$ du gaz rare qui le suit sur la même ligne du tableau périodique.

La structure électronique à 18 électrons pour NEV confère la plupart du temps une grande stabilité aux complexes organométalliques.

Les 18 électrons correspondent au remplissage des 9 OM provenant des 9 OA du métal de transition (5 (n-1)d, 1 ns, 3 np) diagramme p. 51

Attention pas une règle aussi forte que celle de l'octet.

- les métaux à gauche ont besoin de plus d'électrons pour compléter leur couche. Moyenne ou faible tendance à compléter la couche de valence.

- certains (Cu, Zn) avec des ligands faibles vont jusqu'à NEV 21 et 22.

- les métaux nobles (Ru et Os ; Rh et Ir ; Pd et Pt) dont les complexes sont d'excellents catalyseurs.

Structure plan carré, la pz n'est pas occupé : 2 électrons en moins : NEV = 16 électrons ; pour les MdT à droite, même problème de géométrie qui empêche de remplir px et py. Donc 14 électrons souvent.

C'est la possibilité de réagir afin d'atteindre transitoirement 18 électrons de valence qui leur confère des propriétés catalytiques remarquables.

Souplesse de la règle : grand intérêt en réactivité.

Transition : *selon comment les ligands (et combien) le centre métallique va évoluer (ex du plan carré et de 16 électrons de valence), mais grâce au centre métallique, les propriétés du ligand peuvent changer.*

3. Interaction métal-ligand

A travers l'étude de quelques exemples, on va voir l'effet de l'interaction avec le centre métallique.

* σ -donneur

Eau, ammoniac, ...

* σ -donneur π -donneur

Ligands amido, oxo, imido, halogeno,.. (Astruc)

* σ -donneur π -accepteur

CO : stabilise le métal par la même interaction (Mathey p. 72), montre le diagramme. On a des interactions réciproques. Rétrodonation. Affaiblissement de la liaison CO se voit en IR et dans la longueur de liaison

La coordination de ligands comme CO aux ions métalliques ayant des degrés d'oxydation conduit à l'activation des atomes C coordonnés vis-à-vis de l'attaque des nucléophiles.

(Shriver p. 590)

H₂ : avec la rétrodonation, on peuple des OM antiliantes et on affaiblit la liaison qui peut alors être rompue. (Shriver p. 259)

II. Description d'un cycle catalytique

1. Les étapes (Elschenbroich 436, Astruc, Spessard 257)

A travers l'exemple de l'hydroformylation découvert par Roelen en 1938, avec plus de 4 millions de tonnes par an, constitue l'un des procédés industriels les plus importants (Astruc p. 385). Le nom vient de l'idée selon laquelle le produit résulterait de l'addition de formaldéhyde à l'alcène, et ce nom est resté, même si pas vrai. (Shriver p. 593)

[Etapas de Elschenbroich](#)

* **Formation de l'espèce active**

[Astruc p. 350](#) : l'entité catalytique active doit disposer d'un site de coordination vacant, c'est-à-dire $NEV=16$ électrons au plus, de façon à permettre à au moins une molécule de substrat de venir se coordonner. Parfois, il faut prévoir plusieurs sites facilement accessibles (le plus souvent par décooordination d'une phosphine ou d'une molécule de solvant). Les métaux nobles formant facilement des complexes à 16 électrons sont privilégiés pour donner des complexes très actifs en catalyse. Le rôle des autres ligands « ancillaires » est d'éviter la précipitation du métal et d'assurer un bon équilibre stéréoélectronique (densité électronique sur le métal, effets stériques, effet trans) permettant à toutes les réactions du cycle de procéder à une vitesse raisonnable et avec une bonne sélectivité.

* **Addition non oxydante**

* **Insertion dans la liaison MH**

* **Insertion**

Anti-markovnikov ([Scacchi p. 332](#))

* **Addition oxydante**

* **Élimination réductrice**

NB : d'autres étapes catalytiques sont possibles. ([Shriver 588](#))

Coordination et dissociation de ligands ; insertion et élimination ; attaque sur les ligands coordonnés ; oxydation et réduction ; addition oxydante/élimination réductrice

Transition : *spécificité de la catalyse : cycle car catalyseur régénéré*

2. Le cycle

([Elschenbroich](#))

Construction d'un cycle au tableau

Le procédé industriel ayant recours à la catalyse homogène le plus employé : 5.106 tonnes par an de produit oxo !

Au départ Co puis Rh

(même colonne : procédé très employé pour découvrir de nouveau catalyseur).

Bilan représentation schématique du cycle catalytique. [Scacchi p. 331](#)

Transition : *de nombreuses applications*

III. Applications

1. Procédé Monsanto

(Astruc p. 385, Mathey p. 193)

Le procédé Monsanto :

- intérêt industriel
- on montre le cycle
- on donne les étapes : AO, insertion dans CO (« carbonylation »), ER, hydrolyse.

On insiste sur la double catalyse RhI et HI

Transition : *Dans le laboratoire, pour répondre à un grand enjeu, celui de la création de liaison C-C.*

2. Couplage au palladium

(Astruc p. 447 ; Elschenbroich 419)

Réaction de Heck

Bilan : le catalyseur au Pd (0) en présence de Net_3 pour coupler un halogénure de vinyle, d'aryle ou de benzyle avec une oléfine (Astruc)

Cycle : Spessard p. 413

Et commentaire des étapes (Mathey p. 204).

Transition : *on peut moduler ligand et introduire info chirale*

3. Synthèse asymétrique

(Elschenbroich 429 ; Astruc p. 357)

Synthèse de la L-Dopa par hydrogénation asymétrique

Avec un catalyseur chiral, optiquement actif, la coordination de l'oléfine sur le métal produit deux intermédiaires diastéréoisomères. Les stabilités et vitesses d'insertion de l'oléfine sont différentes. Or il s'agit d'une étape irréversible.

Montrer le schéma de l'Astruc ou de l'Eschenbroich

Conclusion

On a vu définition du cycle catalytique, l'intérêt d'utiliser des éléments de transition et l'incroyable richesse des complexes :

- faire varier le centre métallique

Hydrofomylation (Co- \rightarrow Rh)

- faire varier les ligands

Synthèse asymétrique

La catalyse permet d'obtenir de nombreux produits qui ne seraient pas accessibles sinon.

Ex : activation H_2

Accélérer la réaction et accroître la sélectivité.

Donner bilan de métathèse et PN Chauvin !!

Ouverture possible : enzyme du corps ; trace de métaux pas super en médecine

LG33

Eléments du bloc d en chimie bioinorganique.

Niveau : L3

Prérequis :

- notions de biologie (acides aminés, acides nucléiques, mécanismes cellulaires et macromolécules biologiques)
- application de la RMN à la détermination des structures protéiques
- notions de diffraction par rayon X sur un monocristal

Biblio : Stryer, Atkins, Lippard, Kaim (Bioinorganic chemistry, Evans (Biomolecular NMR spectroscopy), JCE 1985 p972, OCP 25, Cowan (Inorganic Chemistry), Durliat (Biologie structurale)

Plan :

I. Les acteurs de la chimie bioinorganique

1. Les métaux
2. Leurs rôles

II. Rôle des éléments du bloc d dans le vivant

1. Rôle structural
2. Rôle catalytique
3. Transport et stockage du dioxygène

III. Rôle des éléments du bloc d en médecine

1. Radiopharmaceutiques (diagnostiques)
2. Anti-cancéreux (thérapeutiques)

Introduction :

Cette leçon porte sur la bioinorganique. Ce terme peut paraître étrange mais tout ce qui est biologique n'est pas forcément organique. En effet, quand vous m'écoutez, -> Envoie de signaux au système nerveux par l'intermédiaire de Na, K, pour transporter l'oxygène que vous respirez, votre corps utilise un complexe de fer. Fe élément du bloc d. Quels sont leurs rôles dans la bio ?

I. Les acteurs de la chimie bioinorganique

1. Les métaux (OCP 25 p. 23)

#T1 : Tableau périodique

* **Alcalino-terreux, alcalins:** Homme de 75 kg, centaine de grammes de K, Mg, Na, Ca
Important en chimie bioinorganique mais on s'intéressera pas à eux.

* **Eléments du bloc d :** éléments avec couche d partiellement remplis.

- 5 g de Fe ; On le trouve dans tous les organismes vivants ; moins abondant que alcalins, alcalino-terreux.
- Métaux sous forme de traces : Fe, Cu, Zn
- Métaux sous forme de ultra-traces : V, Mo, W, Co, Ni, Mn (appelés à s'agrandir, comme découverte du chrome)
- Métaux utilisés en médecine : Pt, Au et Tc. **Non présents dans le corps humain naturellement a priori.**

* **Propriétés du bloc d :**

- Différents degrés d'oxydation (oxydo-réduction, transport d'électron)
- Acide de Lewis : formation de complexe ; fonctionnalité influencé par la nature du ligand (azote, carboxylate, soufre)

Transition : *Large diversité de métaux même si en traces. Un même élément va pouvoir jouer plusieurs rôles différents suivant la nature des ligands qui l'entourent.*

Ligands=bases de Lewis : azote, carboxylate, soufre,...

2. Leurs rôles

#T2 : Différents rôles (Shriver p. 646)

Transition : *Un grand nombre de fonctions !!! On va s'intéresser à quelques rôles primordiaux*

II. Rôle des éléments du bloc d dans le vivant

1. Rôle structural

(Stryer p896, Biologie Structurale p528, Biomolecular NMR spectroscopy)

*** But :**

Expression différenciée des gènes, réguler l'expression des gènes par l'intermédiaire d'un complexe avec l'ADN.

*** Découverte :**

Ces complexes ont été découverts lors de l'étude d'une grenouille sud-africaine. Niveaux de zinc dans l'environnement contrôlent l'expression des gènes. Si EDTA dans tampon, contrôle de la structure diminue.

*** Structure :**

- Métal : Zn (II) Td

#T3 : « Doigt » de zinc (Biochimie structurale p. 326)

nom due à la structure secondaire ; His sur hélice alpha, Cys sur deux feuillets bêta.

- Ligand : Cys-X-Cys-X-Phe-X-His-X-His. Regardons la structure secondaire de cette protéine.
- Complexe : Structure rigide étudiée par RMN et cristallographie. Feuillets alpha et bêta reliés par zinc. Rigidité se trouve dans bcp de protéines à l'intérieur et au bout flotte.

#T4 : Rigidité de la structure (Biomolecular NMR p. 372)

Variation statistique en RMN, très faible -> rigidité

*** Mode d'action:**

Interaction avec ADN. Les protéines vont s'agripper à l'ADN, bloquant toute transcription et approche de toute autre protéine.

#T5: Interaction avec ADN

Transition : *Rôle structural. Zn garde le même degré d'oxydation mais il est possible que les éléments du bloc d en change permettant de participer à des réactions d'oxydo-réduction ou encore à les catalyser.*

2. Rôle catalytique

(Stryer p 628 Lippard 337)

*** But :**

La catalyse de réactions se déroulant dans le monde du vivant. La coenzyme B₁₂
Définition d'une coenzyme

*** Découverte:**

Anémie pernicieuse guérie par un composé actif présent dans le foie. Composé purifié, analysé en 1948

en rayon X. En 1956, enfin résolue mais pas vraie structure, modifiée lors des traitements. En 1962, coenzyme B₁₂ finalement obtenue. Exemple de la difficulté de résoudre les structures biologiques. (Rq, mb très difficile à donner structure, difficile cristalliser, trop grand pour RMN)

*** Structure :**

- Métal : Co (III) Oh ; Co seulement présent dans le corps sous forme de cobalamine.
- Ligand : cycle corrine ; benzimidazole et un adénosyle. Liaison Co-C, donner longueur car biologiste fait pas la différence entre covalent et complexe : très rare, composé organométallique.

#T6 : Structure coenzyme (Stryer p.628)

*** Mode d'action** : rupture homolytique de liaison Co-C qui génère des radicaux libres.

*** Réactions catalysées :**

- Redox : ARN -> ADN (sur [monomère](#))
- Réarrangement : 1,2 dur à obtenir en chimie organique
- *Mécanisme* : dire tout de suite que plusieurs possibilités et ici je vais en développer une.

Transition : *On a vu l'importance des plusieurs degrés d'oxydation possibles dans les réactions d'oxydoréduction mais également aussi pour le transport de molécules sans effectuées de réaction sur celle-ci.*

3. Transport et stockage de O₂

(Stryer p185, Lippard p288)

*** But :**

Etudier le transport et le stockage de O₂

- Transporter O₂ : hémoglobine
- Stocker O₂: myoglobine

*** Découverte :**

Première structure à avoir été élucidé par rayon X

*** Structure commune:**

- Métal : Fe (II) pyramide à base carrée déformée
- Ligand : Cycle porphyrine (4 pyrroles reliés par des ponts méthènes, plus de carbone chiral car pas d'activité enzymatique) ; histidine (proximale)

#T7 : Hémoglobine. Myglobine (Stryer p. 184 et Lippard p. 288)

Structure, déformation quand O₂ et pas O₂, diagramme orbitalaire correspondant

*** Mode d'action** : addition oxydante de O₂. Fe II -> Fe III. Gd changement structural, variation du rayon ionique. Important en imagerie médical. En Fe II beaucoup d'électrons non appariés, donc fort magnétisme, comme un aimant. En Fe III, peu d'électrons célibataires. Deux comportements très différents.

*** Différence Myoglobine, Hémoglobine ?**

Schéma pourcentage de fixation en fonction de pression partielle de O₂. Pour Mb classique, Hb plus

compliqué.

Hb tétramère, fixation coopérative. Lorsqu'un O₂ fixé, les autres sites sont plus actifs. Donc en haute pression, hémoglobine grande affinité. Bien car c'est dans les poumons. En P_{O2} faible, Mb plus grande affinité. Bien car c'est dans les tissus, stockage.

#T7 : Hémoglobine. Myoglobine (Stryer p. 186)

Myoglobine-une chaîne polypeptidique

Histidine sur chaîne protéique pour fixer O₂ et le protéger (et le rendre spécifique)

* **Mécanisme d'addition :**

Apparition d'un superoxyde. On veut éviter que O₂ parte réduit car très dangereux pour toutes les autres molécules. Poche de fixation empêche molécule réactive comme l'eau de venir réagir avec.

Transition : *Pas évident à comprendre ! hommes ont voulu synthétiser la porphyrine pour essayer de comprendre, mais ils peuvent aussi profiter du bloc d et trouver application dans le domaine du médical. Hommes a été capable de comprendre le rôle du bloc d et ils peut aussi les utiliser pour former de nouvelles molécules utiles en médecine.*

#T7 : Hémoglobine. Myoglobine (Lippard p. 290)

Porphyrine coiffée ou en palissade

III. Rôle des éléments du bloc d en médecine

1. Radiopharmaceutique (diagnostique)

(JCE 1985 62 969)

* **But :** imagerie médicale non invasive ; rayonnement gamma : 99m Tc (os, foie, cerveau, thyroïde). Situer le Tc dans le tableau.

* **Structure :** m = métastable, créé par l'homme, demi-vie de 6 h (grand avantage, on peut refaire des diagnostics rapidement, bon pour patient), moins cher que l'or ou le platine.

* **Synthèse :** in situ colonne d'alumine, encastrée dans du Pb, on ajoute du Mo

#T8 : Obtention du Tc (JCE 1985 62 p. 969)

* **Mode d'action:**

- Suivi de molécules d'intérêt : Marquage au Tc (Protéines, anticorps)
- Suivi du Tc lié à des « petits » ligands : Injection intraveineuse. On s'intéresse à ses propriétés physiques, ce sont elles qui vont guider le Tc dans le corps.

Ex : thyroïde a besoin d'ions iodures et possède donc protéines chargées du transport de l'ion iodure. Or TcO₄⁻ densité électronique proche de I⁻. Donc on peut voir et contrôler flux de I⁻.

#T9 : Imagerie de la thyroïde

Tc passent par les pores de la veine car pas trop gros. Diffusion vers les cellules et traverser membrane cellulaire (forteresse hydrophobe) en parasitant cellules de la mb cellulaire. Canal ionique trop petit pour Tc.

Ex : Cerveau. Plus difficile car capillaire pas de pore...

Transition : *Si arrêt cardiaque, faut voir quel tissu endommagé pour pouvoir les réparer. Il est bien de diagnostiquer, il est encore mieux de guérir.*

#T10 : Imagerie du cœur :

2. Anticancéreux (thérapeutique)

(Lippard p199, Kaim p369, Cowan p345)

* **But :**

Développer un anticancéreux

* **Découverte :**

Complètement fortuite. 1960 Rosenberg, Etude de la croissance de Escherichia Coli. Deux électrodes de Pt et courant. Effet inhibiteur sur la croissance mais pas du au courant mais à un complexe de platine (cis-diamminedichloroplatine) appelé cis-platine. Effet inhibiteur. -> anticancéreux ? Cancer des testicules 5% à 90% de survie.

* **Structure :**

- Métal : Pt (II) Plan carré
- Ligands : Ammoniac et chlore.

* **Mode d'action supposé :**

Cellule cancéreuse : immortelle, parle pas avec cellule voisine, tumeurs. But=inhiber les division de ces cellules

#T11 : Action du Cis-platine (Lippard p.199, Cowan p. 345)

Structure : une liaison intra-caténaire (un brin) entre deux bases. Torsion, désenroulement de 13 degrés. Or molécules biologiques très sensibles aux conformations qui règlent la sélectivité des réactions. Donc cette partie de l'ADN sera reconnu comme une erreur et sera réparé.

Donc, cellules cancéreuses seront réparées moins vite que cellules saines. Réparation différenciée. Trans-platine peut pas se lier à un brin d'ADN.

Effets secondaires réversibles mais bon, deux autres générations ont été développées.

- 2^e génération : complexe Pt plan carré. 2 groupes partants en cis. Amine secondaire au moins pour faire liaison H (important d'après la structure sur rayon X). Il faut passer paroi hydrophobe des cellules...
- 3^e génération : ligands cytotoxiques capable de cibler cellules cancéreuses. Grande synergie.

#T12 : Autres générations (Kaim p. 366)

Ligand cytotoxique

Conclusion

Eléments toxiques : Hg.

Hg peut être méthyler par un dérivé du coenzyme B₁₂ et devenir dangereux. Mais tout est une question de quantité. Hg utilisé pour guérir syphilis

(Rq, Ru au lieu de cis-platine maintenant. Biomimétique, habillage de complexe,...)

LG34

L'ammoniac liquide : étude du solvant, comparaison avec l'eau, propriétés oxydoréductrices

Niveau : BTS chimiste

Prérequis : - Modèle de Lewis, VSEPR
- Forces intramoléculaires
- Eau solvant
- Equilibres en solution aqueuse (acido-basique, redox)
- Conductivité

Biblio : JCE dec 1978 p. 752 ; Dubois-Salmon ; Bernard ; Tremillon (solvant non aqueux), OCP (69, solvant non aqueux) ; Huheey, ICO, Greenwood. BUP (600 ; 674 ; 542)

Plan :

I. Ammoniac liquide solvant

1. Propriétés physiques
2. Dissolution

II. Propriétés acido-basiques

1. Autoprotolyse
2. Nouvelle échelle d'acidité
3. Nivellement et différenciation

III. Propriétés oxydo-réductrices

1. Couples de l'ammoniac
2. Solution de métaux alcalins

Introduction :

Lorsqu'on mène une réaction chimique, il est important de prendre en compte l'espèce majoritaire qui est le solvant. On connaît bien sûr l'eau mais il en existe d'autre comme l'ammoniac liquide, le solvant plus étudié et le plus connu. Il a été vu que l'ammoniac représente un gros tonnage en terme de production industrielle avec le procédé de Haber et permet la production de bcp de dérivés nitrés. Ici on va refroidir simplement l'ammoniac produit pour l'amener à son état liquide en le refroidissant et on va voir ce qu'on peut dissoudre.

#T1 : Exemples : heptanol, acide éthanoïque, ether, styrène, AgCl, Na

I. L'ammoniac liquide solvant

1. Propriétés physiques (JCE)

Molécule :

- Géométrie VSEPR, **parapluie**, Angle
- Electronégativité, moment dipolaire, polarisabilité

Global :

- Constante diélectrique
- Liaisons H : liquide associé mais plus faible que dans eau car électronégativité et doublets, et angles font que diminuent force LH. Donc moins dense, moins visqueux.

Transition : *Il faut briser ces liaisons H pour y mettre des solutés, donc importance de l'interaction soluté/solvant.*

2. Dissolution

#T2 : Forces intermoléculaires (HP PCSI 1e)

Composés moléculaires :

- Pouvant faire des liaisons H : soluble
- Polaire : solvaté mais moins que dans eau
- Polarizable : solvaté mais plus que dans eau

ATTENTION : ce ne sont que des tendances et on voit que faible variation entre les deux

#T3 : Comparaison avec d'autres solvants

Dichlo, Toluène polarisabilité de l'ordre de 10 et moment dipolaire inférieur à 1.

	DCM	Toluène	NH3	H2O
Moment dipolaire	1,14	0,38	1,49	1,84
Polarisabilité	8,5	12,10	2,21	1,48

- Revient sur les exemples de l'intro

Composés ioniques :

- Ionisation : cycle pour mettre en évidence solvatation. Eau solvate mieux les ions que l'ammoniac mais l'ammoniac solvate mieux les ions polarisables

#T4 : Halogénures de potassium (JCE)

- Dispersant : ammoniac peu dispersant ; pas d'électrolytes fort.

Que se passe-t-il pour ions polychargés ? K_2S (insoluble, trop chargé, constante diélectrique trop faible) et $TiCl_2$ (soluble). ammoniac base de Lewis complexe Ti et aussi Ag comme

dans l'exemple de l'intro. Electrode à Ag/AgCl non viable dans l'ammoniac.

Transition : *Base de Lewis, base de Brønstedt ?*

II. Propriétés acido-basique

#T5 : Mise en évidence par la conductivité (JCE)

Conduit, donc ions, donc autoprotolyse

1. Autoprotolyse (JCE)

Autoprotolyse : $2 \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Discussions Grotthus ou pas ? Trop faible LH pour grotthus

#T6: Conductivité de certains ions (JCE)

Produit ionique : (on assimile activité et concentration) : $K = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]$

Valeur : $K = 10^{-32}$ à -33°C

Couples acido-basiques : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$; $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$

Transition : *Et si on rajoute des acides dedans ?*

2. Nouvelle échelle d'acidité (Tremillion p. 73)

Acide : $\text{AH} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{A}^-$

Base: $\text{B} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2^- + \text{BH}^+$

Acide le plus fort : NH_4^+

Base la plus forte : NH_2^-

Constante d'acidité : $K = [\text{NH}_4^+][\text{A}^-]/[\text{AH}]$

pH : $\text{pH}_{\text{NH}_3} = -\log[\text{NH}_4^+]$ et pH

#T7: Construction de l'échelle

Neutralité, domaine acide, basique, bornes et construction

Transition : *Lien entre ces échelles car eau bien connue*

3. Nivellement et différenciation (Tremillon p. 78 et Dubois-Salmon)

Nivellement des acides forts et différenciation des bases fortes

Transition : *On a expliqué l'acide éthanoïque, mais il reste à expliquer le sodium. On a vu transfert de protons et on va voir transfert d'électrons.*

III. Propriétés oxydo-réductrices

1. Couples de l'ammoniac (Bernard)

* Couples

#T8 : Diagramme E-pH (Bernard)

Surtension, stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement. On donne les E° de 0 V et 0,04 V (-33°C) et le 0,06 même si pas juste. **Ne pas superposer eau et ammoniac mais mettre deux graphes côte à côte et attention même pH.**

Zone de stabilité très étroite mais en général grande surtension = domaine métastable large (2V)

* **Na** : -2,7 V dans l'eau, -2 V dans l'ammoniac ; on trace les courbes et on voit que Na pas stable dans l'eau et ammoniac **métastable (stable cinétiquement)**

Transition : *A quoi ressemble ces solutions ?*

2. Solution des métaux alcalins (JCE, Dubois-Salmon, ICO, Huheey)

Découverte en 1863 par Weyl

#T9 : Propriétés physiques de ces solutions (Dubois-salmon)

Bleue, conductrice, paramagnétique, peu dense, on récupère métal

* **Modèle** :

électron solvaté avec rayon de 3 angström, deux fois celui de l'atome de Na.(BUP)

On reprend le transparent et on explique tout bien.

Bleu (electrons dans orbitales du solvant, transition et absorption dans l'IR), se comporte comme des semi-conducteurs au niveau de la conductivité, durée de vie grande donc stable (1% par jour).

Attention stable cinétiquement, donc toujours une réaction avec le solvant mais lente !

* **Application** :

#T10 : Application

Reduction de Birch (ICO)

Au en Au(-I) (Huheey)

Conclusion

Ammoniac et eau pareil mais ammoniac plus basique, non dissociant, nouvelle échelle d'acidité et stabilise métaux réducteurs et bas degré d'oxydation

Il existe d'autre solvant très intéressant comme l'acide acétique qui nivelle les bases fortes et différencient les acides forts.

A SAVOIR

Pour l'échelle d'acidité, le passage de l'une à l'autre est très complexe car on change de solvant et de

température. (voir BUP)

Pour les amines, les acides aminés, on garde la même température et on va de l'un à l'autre par un simple décalage.

Pour l'E-pH, Nernst pas respecté dans l'ammoniac. Pas de ENH dans l'ammoniac !! Référence, le ferrocène qui a un 0,4 V partout (car gros cation, solvation joue pas) . Le 0,06 est faux si on se place à -33°C, Normalement tout est ramené à 25°C (tabulé) !

LG 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.

Niveau : L3

Prérequis : - cinétique dans les réacteurs fermés parfaitement agités

Biblio : TI J4010-4020, Scacchi, Lieto, Guisnet

Plan :

I. Réacteurs idéaux

1. Classification
2. Grandeurs caractéristiques

II. Equations caractéristiques

1. RP en régime permanent
2. RPAC en régime permanent

III. Comparaison des réacteurs

1. Cas $r=k[A]^n$
2. Associations de réacteurs idéaux

Introduction : (TI J4020)

* Définition

On appelle réacteur tout appareillage permettant de réaliser une réaction chimique ou biochimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires. Néanmoins, cette appellation est limitée aux cas où la transformation (ou conversion) est effectuée dans le but de produire une ou plusieurs espèces chimiques déterminées ou d'éliminer d'un mélange un ou plusieurs composés. Par contre, cette définition exclut les systèmes qui réalisent une réaction chimique à d'autres fins, par exemple la production d'énergie.

Le réacteur constitue le *coeur* des unités de fabrications chimiques, rencontrées aussi bien dans les raffineries ou les complexes métallurgiques que dans les usines chimiques ou parachimiques. Dans de telles unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction. Par ailleurs, on trouve également des réacteurs dans les installations de lutte contre la pollution pour épurer, par voie chimique, un certain nombre d'effluents (gaz de combustion, eaux résiduaires). Si, visitant diverses usines réalisant des fabrications chimiques variées, on s'attache à repérer les appareillages dans lesquels s'opèrent précisément les transformations chimiques, on peut être surpris par la variété des formes et des dimensions de ces derniers.

En effet, on rencontre ainsi des fours, des chaudières, des bacs, des colonnes, des ballons, des mélangeurs, des fours tournants, des hauts-fourneaux ou de simples tubes. Aussi, à première vue, pourrait-on être tenté de considérer toute tentative de classification des réacteurs chimiques comme illusoire et de penser que chaque appareillage rencontré en pratique constitue un cas particulier. Tous ces appareils ont cependant en commun le fait que leur fonction est de réaliser une transformation chimique. Donc, en se référant aux caractéristiques principales d'une réaction chimique, on devrait être capable de définir un certain nombre de *critères* qui serviront de base à une classification. En effet, toute analyse systématique du fonctionnement de ces appareils ne pourra être faite qu'après les avoir classés en un certain nombre de types bien caractérisés et auxquels les appareillages industriels pourront être identifiés.

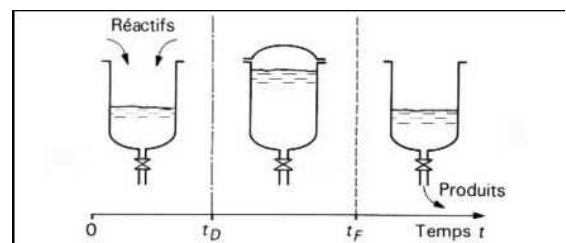
I. Réacteurs idéaux

1. Classification (Scacchi, TI 4020)

* Modes d'introduction des réactifs et d'élimination des produits

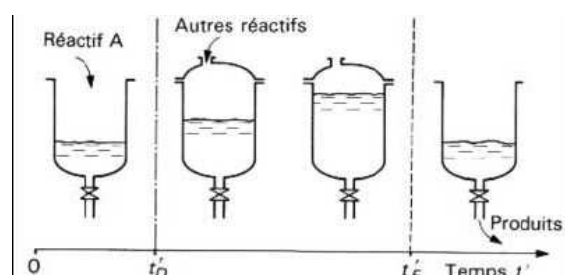
Réacteur fermé (RF) ou mode discontinu:

On peut introduire en une seule fois les réactifs dans le réacteur et effectuer la vidange, également en une seule fois, en fin de réaction. Le système reste fermé pendant la réaction, en ce sens qu'il n'y a ni perte ni gain de matière.



Réacteur semi-fermé (RSF) ou mode semi-continu:

Pendant la réaction, il y a des échanges de matière avec l'extérieur, mais il existe, au moins, un constituant qui



n'est ni apporté, ni extrait au cours de la réaction.

Réacteur ouvert (RO) ou mode continu :

Tous les réactifs sont introduits dans le réacteur et tous les produits en sont extraits par le courant total de matière qui s'établit.

Remarque : Dans le cas de systèmes polyphasiques, il n'est pas exclu d'avoir une phase prisonnière à l'intérieur du réacteur (donc mise en œuvre en discontinu), alors qu'une autre phase alimente le réacteur et en est éliminée en continu. Le processus est alors qualifié de continu ou discontinu en se référant à la phase contenant le réactif principal. Ainsi, une hydrogénation en phase liquide, pour laquelle le liquide contenant l'espèce à hydrogéner reste dans le réacteur durant toute l'opération alors qu'une alimentation continue d'hydrogène est assurée, est qualifiée de discontinue (exemple : hydrogénation des huiles végétales). De la même manière, un réacteur catalytique à lit fixe sera classé dans la catégorie des appareils continus, quoique le catalyseur reste prisonnier dans le réacteur.

* Nature de l'écoulement et degré de mélange

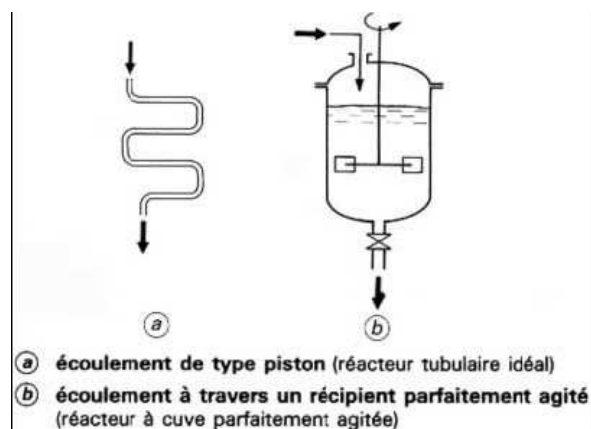
Dès l'instant où l'on considère une opération continue, on a à l'intérieur du réacteur un cheminement des diverses phases, de leurs points d'entrée à leurs points de sortie. Cet écoulement interne peut revêtir diverses formes qui dépendent évidemment de la structure de l'appareillage.

Réacteur parfaitement agité (RPA) :

L'agitation est suffisante pour qu'à chaque instant, la composition soit uniforme dans toute la masse réactionnelle. Le réacteur peut être fermé, semi-fermé ou ouvert. Le mélange en retour (càd le mélange des produits formés et des réactifs qui entrent dans le réacteur) est maximal. Au niveau de l'entrée du réacteur, on a donc une discontinuité des concentrations dans le flux entrant, alors que, dans l'ensemble du milieu réactionnel contenu dans le réacteur, les concentrations des diverses espèces chimiques sont *uniformes*.

Réacteur ouvert à écoulement piston (RP) :

Réactifs et produits progressent en bloc (comme un piston dans un cylindre) en tranches parallèles successives n'échangeant pas de matière entre elles. Le degré de mélange en retour est nul. La composition varie continûment d'un point à un autre. On conçoit donc que s'établisse un profil, continu et décroissant, de concentration du réactif considéré entre l'entrée et la sortie du réacteur. C'est ainsi que ce type de réacteur est parfois qualifié de réacteur à *gradient de concentrations*.



Le comportement d'un réacteur réel est intermédiaire entre les RP et RPAC qui correspondent à des conditions hydrodynamiques extrêmes. (Guisnet)

* Mise en contact des phases

Dès l'instant où l'on a plusieurs phases qui circulent dans un réacteur, on doit assurer un contact adéquat entre ces phases. On retrouve donc, lorsque l'on analyse le fonctionnement de tels réacteurs, des notions utilisées lors de l'étude des appareillages effectuant des séparations physiques par transfert de matière entre phases, à savoir l' *aire interfaciale* entre deux phases et le *coefficient de transfert de matière* associé à cette interface. De la même façon que pour les appareils de séparation, on a le choix entre divers modes de circulation des phases : à *courants parallèles* (ou *cocourant*), à *courants croisés* ou à *contre-courant*. Si ce dernier mode de circulation est souvent celui qui est retenu, les autres solutions ne sont pas à exclure *a priori*. En effet le rôle primordial joué par la transformation chimique fait que l'arrangement à contre-courant n'est plus forcément optimal comme dans le cas d'un processus purement physique. C'est pour cette raison aussi que la **rétenion de chaque phase** (fraction de volume occupée), en particulier celle de la phase réactionnelle, se révèle être un paramètre important lors de l'étude d'un réacteur polyphasique.

* Evolution dans le temps

Régime permanent :

Aucun paramètre de fonctionnement n'est fonction du temps (stationnaires). Possible qu'en réacteur ouvert qui se prête à une marche continue, généralement employée dans l'industrie lourde (du fait de la régularité qu'elle permet d'obtenir dans la production).

Régime transitoire :

Il existe au moins un paramètre de fonctionnement (composition, débit,...) qui est fonction du temps. Les RF et RSF fonctionnent obligatoirement en régime transitoire et, avec de tels appareils, l'opération doit nécessairement être conduite de manière discontinue. Notons que, lors de sa mise en service ou de son arrêt, un RO destiné à une marche continue, fonctionne pendant quelques temps en régime transitoire.

* Rôle de la température

Une autre caractéristique de la réaction a souvent une influence décisive sur la structure du réacteur et sur son aspect extérieur : l'effet thermique inévitablement lié à toute transformation chimique. Nombre de réactions pratiquées industriellement ont des chaleurs de réaction considérables, que ce soient des réactions *exothermiques* ou *endothermiques*. Pour ces cas, le réacteur doit être doté de surfaces d'échange thermique capables de transférer la chaleur correspondante dans le sens convenable. On distingue souvent les deux cas particuliers suivants :

- celui du réacteur isotherme ;
- celui du réacteur adiabatique.

Le premier cas est réalisé *ipso facto* si l'on utilise un réacteur continu parfaitement agité en régime stationnaire, alors que c'est un cas limite idéal dès lors que l'on considère un réacteur du type tubulaire.

Tableau 2 – Classification des réacteurs chimiques

Critère	Type de réacteur	Exemples industriels
Circulation du mélange réactionnel	Réacteur <i>fermé</i> (pas d'échange de matière avec l'extérieur)	Polymérisations en discontinu, chimie fine
	Réacteur <i>semi-fermé</i> (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération)	Chlorations organiques de produits en faible tonnage Chimie de spécialité. Formulations.
	Réacteur <i>ouvert</i> (la charge circule dans le réacteur)	Synthèses et traitements des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Évolution dans le temps	Fonctionnement <i>en régime transitoire</i>	Opérations discontinues Démarrage des réacteurs continus
	Fonctionnement <i>en régime permanent</i>	Marche continue des réacteurs <i>ouverts</i>
Degré de mélange des substances en réaction (cas extrêmes)	Réacteur <i>parfaitement agité</i> (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations
	Réacteur <i>en écoulement piston</i> (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
Mise au contact des phases	à <i>cocourant</i>	Hydrodésulfuration catalytique
	à <i>contre-courant</i>	Absorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement. Dépollution
	à <i>courants croisés</i>	Combustion du charbon sur sole à bande transporteuse

Tableau 1 – Classification des réacteurs avec indication de la fréquence d'utilisation et exemples d'applications

Phases en présence		Mode d'opération			
		Discontinu	Continu		
			Tubulaire	Étagé	Parfaitement agité
Une seule phase fluide	Gaz	(1)	(3) Vapocraquage	(1)	(1)
	Liquide	(3) Polymérisation	(2) Production d'urée	(2) Polymérisation	(3) Estérification
Deux phases fluides	Gaz + liquide	(3) Fermentation	(3) Absorption de polluants	(2) Oxydations d'hydrocarbures	(3) Traitement biologique d'eaux
	Liquide + liquide	(2) Sulfonation d'aromatiques	(2) Hydrolyse d'esters	(2) Polymérisation en émulsion	(2) Nitration d'aromatiques
Fluides + solide catalyseur		(3) Hydrogénations	(3) Lit fixe (1) Lit mobile Reformage	(1) Lit fluide à étages	(3) Lit fluide Cracking catalytique
Fluides + solides		(2) Régénération de catalyseurs	(2) Lit mobile Haut fourneau	(2) Lit fluide Grillage de minerais	(2) Combustion en lit fluidisé

Fréquence d'utilisation :
(1) plus rarement rencontré ;
(2) souvent rencontré ;
(3) réalisation préférée.

Ces critères de classification permettent de spécifier des conditions limites simples de fonctionnement des réacteurs chimiques. Un réacteur fonctionnant dans ces conditions sera dit idéal. Ces réacteurs idéaux sont des modèles très simples avec lesquels on doit d'abord raisonner avant d'aborder les réacteurs réels qui nécessitent des moyens d'étude plus compliqués. Dans les réacteurs réels, des phénomènes qui ne relèvent pas de la cinétique chimique peuvent en effet intervenir, en particulier les phénomènes de transfert et de transport.

On s'intéressera ici aux RO idéaux en régime permanent isothermes, c'est-à-dire qu'on ne prendra pas en compte les périodes de démarrages et d'arrêt des réacteurs. (Guisnet)

Transition : *Intéressons nous maintenant aux grandeurs caractéristiques cinétiques.*

2. Grandeurs caractéristiques et bilan de matière (TI J4010, Guisnet)

* Bilan de matière

Considérons une phase dans laquelle a lieu une transformation chimique $A \rightarrow P$. L'état de cette phase est défini lorsqu'on connaît la pression p , la température T et la composition chimique en tous points. Soit un élément de volume V , la conservation de la matière exige qu'à chaque instant :

$$\begin{bmatrix} \text{débit} \\ \text{de } A_j \\ \text{entrant} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{débit} \\ \text{de production} \\ \text{de } A_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{débit} \\ \text{de } A_j \\ \text{sortant} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{débit} \\ \text{d'accumulation} \\ \text{de } A_j \end{bmatrix}$$

- **Bilan en réacteur fermé :** $dn/dt = Vr$

- Bilan en réacteur ouvert

- **Débits molaires** F_j ou FI , c'est-à-dire le nombre de moles de A_j ou d'inertes traversant une surface fixe donnée par unité de temps ;

- **Débit volumique** Q , volume de phase traversant une surface fixe par unité de temps. **On supposera par la suite constant.**

- **Vitesses des réactions chimiques :** Systèmes ouverts en régime permanent, où la composition est invariable dans le temps, et où, néanmoins, des transformations chimiques peuvent fort bien avoir lieu. Nous dirons que la vitesse d'une réaction chimique mesure le débit spécifique de transformation chimique, c'est-à-dire la quantité de matière transformée dans l'unité de temps,

quantité rapportée à une unité d'extensivité qui dépend du problème traité : volume, masse, surface, etc. Dans le cas des réactions homogènes, ce débit est rapporté au *volume* de matière en cours de réaction. r = nombre de moles transformées par unité de volume de mélange réactionnel et de temps.

Alors : $dn/dt = F_E - F_S - Vr$

En régime permanent : $F_E = F_S + Vr$ ou encore $Q_E C_E = Q_S C_S + Vr$

* Temps de séjour (Guisnet)

Temps mis par un élément de fluide pour traverser le réacteur

Ex : 0 à l'infini pour le RPAC, donc autre grandeur...

* Temps de passage

$\tau = V/Q$. Ce temps n'a pas de signification physique intrinsèque. C'est simplement le rapport du volume du réacteur à un débit de mélange réactionnel mesuré dans des conditions spécifiées.

* Taux de conversion du réactif limitant

En réacteur fermé, on utilisait l'avancement (extensif)

En réacteur ouvert, il faut une grandeur intensive : $X_A = (F_E - F_S)/F_E$

Transition : *Appliquons ces équations à chaque modèle limite.*

II. Equations caractéristiques

1. Réacteur parfaitement agité continu

* Description (TI)

Ce réacteur se caractérise par une composition et un état instantanés du mélange réactionnel parfaitement uniformes dans tout le volume qui lui est offert. Cette condition est remplie si les réactifs ajoutés sont mélangés dans un temps infiniment court et si la recirculation interne est telle que le temps mis par une molécule pour aller d'un point quelconque du réacteur à un autre est infiniment petit devant le temps de passage. **Le courant de produits extrait du réacteur a donc la même composition instantanée que le mélange réactionnel.** Il faut bien noter que r est calculée sur les **conditions de sortie** du réacteur, qui sont aussi celles qui règnent dans le réacteur.

Tous les temps de séjour sont *a priori* possibles, depuis le court-circuit instantané de l'entrée à la sortie jusqu'au tournoiement qui se poursuit indéfiniment dans la cuve. La présence du court-circuit est un avantage du point de vue régulation, car la réponse à une perturbation est immédiate dans le courant de sortie. Elle est, par contre, préjudiciable à l'obtention de conversions élevées, ce qui rend intuitive la nécessité presque générale de disposer plusieurs réacteurs agités en cascade, comme nous le verrons. Le mélange parfait est approché de très près en pratique pour des réactions assez lentes. Il résulte tantôt d'une action mécanique, tantôt d'une turbulence ou d'une diffusion spontanées. Par suite de l'uniformité de composition et de température, le débit de production chimique est le même en tous points du volume réactionnel V .

* Equation caractéristique (Guisnet)

$$F_E = rV + F_S$$

* Temps de passage (Guisnet)

$$\tau = V/Q = (F_E - F_S)/rQ = X_A \cdot F_E/rQ = C_{AE} \cdot X_A/r$$

On peut, en particulier, calculer la vitesse de la réaction par une mesure de débit et de consommation sans aucune intégration. Cette remarque explique que le réacteur agité continu est un dispositif très utilisé en cinétique chimique pour déterminer des vitesses de réaction.

* **Application** : polymère (Lieto p.408)

Transition : Autre modèle limite

2. Réacteur en écoulement piston

* **Description (TI)**

Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par **tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière** (diffusion axiale négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre. Les variables d'état sont constantes dans toute section droite normale à l'écoulement. Elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré parallèlement au sens de l'écoulement. Toutes les particules entrées ensemble ont le même temps de séjour dans le réacteur. En pratique, cette hypothèse s'applique à des **réacteurs tubulaires** où l'écoulement est très turbulent, ou à des **réacteurs contenant un garnissage** qui rend les profils radiaux de vitesse et de température sensiblement plats, tout au moins lorsque la réaction n'est pas très exothermique. L'utilisation du modèle d'écoulement piston à un seul paramètre d'espace est encore possible à condition de raisonner sur des grandeurs moyennes dans une section droite. L'hypothèse de l'écoulement piston peut également s'appliquer à des formes de réacteurs apparemment différentes de celles du tube : par exemple à la traversée successive des lits de catalyseur d'un réacteur à lits fixes, ou à l'écoulement radial dans un lit annulaire de catalyseur à partir d'une tubulure placée sur l'axe.

* **Equation caractéristique (Guisnet)**

Nous choisirons comme variable d'espace le long de l'écoulement le volume V déjà balayé par la tranche de mélange, considérée depuis son entrée dans le réacteur, ce qui permet de traiter le cas d'une section droite Ω variable. Le bilan d'un constituant A doit s'écrire localement dans une tranche de volume dV fixe par rapport au réacteur. En régime transitoire, le débit F est fonction de la position (V) et du temps (t).

$$F = r dV + F + dF, \text{ soit } 0 = r dV + dF$$

* **Temps de séjour (Guisnet)**

$$r = -dF/dV = F_E dX/dV = Q C_{AE} dX/dV$$
$$t_s = \int dV/Q = C_{AE} \int dX/r \text{ (idem que pour RF)}$$

* **Temps de passage (Guisnet)**

$$\tau = V/Q$$
$$\tau = \int dV/Q = t_s \text{ seulement si } Q \text{ est constant}$$

* **Application** : conversion du n-hexane dans RP p. 130 **Si le temps...**
Etude cinétique plus difficile à cause de la dispersion axiale (Lieto p.409)

#T : Tableau récapitulatif du Guisnet

III. Comparaison des réacteurs

1. Cas $r = k[A]^n$ (Guisnet)

Avec la nouvelle expression de r , on remplace dans les expressions de temps de passage et si Q est le même dans les deux réacteurs le rapport des temps de passage = rapport des volumes de réacteurs.

Equation cinétique pas indispensable pour comparer l'efficacité des réacteurs. Il suffit de disposer dans le domaine expérimental considéré de valeurs de vitesse r permettant de tracer avec une bonne précision les courbes C_{AE}/r en fonction de X_A . L'intégrale sous la courbe entre les valeurs de X_A et X_{AS} et X_{AE} donne la valeur du temps de passage pour RP et le rectangle celle pour RPAC. La comparaison des deux valeurs permet de choisir le réacteur le plus efficace.

#T : Graphes pour réactions d'ordre -1, 0, 1 avec la détermination du temps de passage.

Si $n > 0$, $V_{RPAC} > V_{RP}$, donc piston préféré.

Ceci se comprend car le réacteur agité travaille sur la concentration de sortie, très petite à conversion poussée. La vitesse est donc très faible et il faut un volume réactionnel très grand pour obtenir cette conversion. (TI)

Application

L'anhydride acétique p.152

Transition : *Mais on peut améliorer le RPAC en le faisant tendre vers un RP...*

2. Associations de réacteurs idéaux

Pour les réactions d'ordre positif, c'est-à-dire pour la plupart des réactions, les RPAC sont moins efficaces que les RP. En effet la concentration du réactif, donc la vitesse de réaction, chute immédiatement à sa valeur de sortie alors que dans le RP, elle diminue progressivement de l'entrée à la sortie.

L'utilisation d'une série de RPAC permet de rendre plus progressive, de réacteur en réacteur la chute des concentrations de réactifs, donc de la vitesse. L'efficacité de ce système se rapproche donc peu à peu de celle d'un RP. Ce dernier réacteur peut d'ailleurs être considéré comme une série infinie de RPAC.

Réacteurs en série

$$\tau_i = V_i/Q = (F_{i-1} - F_i)/rQ$$

Pour une réaction d'ordre 1, $r = k C_i$ or $C_i = F_i/Q$

$$\tau_i = (C_{i-1} - C_i)/kC_i \text{ et } C_{i-1}/C_i = 1 + k\tau_i$$

Alors $C^0/C_N = (1+k\tau_i)^N$ si les V_i identiques. On en tire τ_i .

$\tau = N\tau_i$ et on vérifie que N tendant vers l'infini conduit au temps de passage du RP.

Application

L'anhydride acétique

Conclusion (Guisnet)

Les RF et RP sont plus efficaces que les RPAC pour ces réactions simples qui présentent généralement un ordre positif. Les RF sont préférés pour la synthèse en faible quantité de produits de haute valeur ajoutée, les RP pour les réactions importantes de tonnage.

Pour les transformations bimoléculaires, l'excès de l'un des réactifs a un effet positif sur la vitesse de réaction et par conséquent sur l'efficacité des réacteurs. Cet effet est d'autant plus marqué que le taux de conversion est plus élevé. Il est plus important avec les RPAC que les RP.

Les cascades de RPAC et les réacteurs piston à recyclage ont une efficacité intermédiaire entre les RP et RPAC. Ces systèmes peuvent donc être considérés comme des modèles de réacteurs réels.

LG 36

Application du premier principe. Thermochimie

Niveau : BTS chimiste

Prérequis :

- Thermophysique ; Système thermodynamique

Biblio : HP II PCSI (bleu), Brenon-Audat, Bernard Bunot (table), Atkins

Plan :

I. Système en transformation chimique

1. Cadre de l'étude
2. Application du premier principe
3. Transfert thermique échangé

II. Grandeurs de réaction

1. Définition
2. Lien avec le transfert thermique
3. Influence de la température

III. Détermination des grandeurs de réaction

1. A partir des tables
2. Expérimentalement

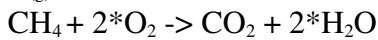
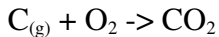
IV. Température de flamme

1. Définition
2. Méthode de calcul
3. Exemple

Introduction :

Chauffage par deux voies :

Combustion du charbon ou du méthane.



Lequel est le mieux ? Pour cela on va étudier des systèmes qui ne sont pas comme en physique (chgt de P, T ou de phase) mais vont subir une transformation chimique. L'étude de la chaleur produite ou consommée par des réactions chimiques est appelée thermochimie. (Def Atkins p. 55)

I. Système en transformation chimique

a. Cadre de l'étude (Grecias New et Brenon-Audat)

#T1 : Définitions (Brenon-Audat)

- **Système**
- **Système fermé** : pas d'échange de matière mais échange d'énergie possible (ex : réacteur clos) (p. 14)
- **Constituant physico-chimique**
- **Transformation chimique**
- **Avancement de la réaction** (p. 21)
- **Etat standard d'un constituant pur : gazeux et condensé** (p. 66 et 68)
- **Réaction standard** (p. 601 Grecias)

On s'intéresse à un système fermé en transformation chimique. **Définitions.**

On se limite à des systèmes fermés soumis aux seules forces de pression, les gaz sont assimilés à des gaz parfaits, les mélanges sont des mélanges idéaux et on néglige l'influence de la pression sur les phases condensées.

La réaction chimique traduit l'évolution du système de l'état initial à l'état final. On fait intervenir l'avancement. **Définition.**

L'étude de l'évolution d'un système physico-chimique réel se fera toujours en chimie par comparaison avec un système fictif associé, dit système standard. Pour pouvoir bâtir des tables de données, on a défini pour chaque constituant du système un état standard. **Définitions.**

Définition du système :

{ Carbone graphite pur à l'état standard + Oxygène gazeux pur parfait à l'état standard + produits à l'état standard }

{ Méthane gazeux parfait pur à l'état standard + Oxygène gazeux pur parfait à l'état standard + produits à l'état standard }

Transition : maintenant que système bien défini, on peut appliquer le premier principe qui a été vu comme un outil très puissant en thermodynamique.

b. Application du premier principe

#T2 : Premier principe (Brenon-Audat p. 29)

$$\Delta U = Q + W \text{ avec } W = -P_{\text{ext}}.dV.$$

$$\text{Donc isochore : } Q_v = \Delta U$$

$$\text{Donc monobare : } \Delta H = \Delta U + \Delta PV = Q_p$$

Ainsi : $Q_v = \Delta U$, et $Q_p = \Delta H \Rightarrow$ importance de la fonction enthalpie (p. 37 et 38) (Brenon-Audat)

Lien entre Q_v et Q_p .

Transition : *Ainsi la variation d'enthalpie ou d'énergie interne nous renseigne sur le transfert thermique échangé. Comment déterminer ces variations d'énergie ?*

c. Transfert thermique échangé

On est plus à composition constante, on fait apparaître les grandeurs molaires standards qui sont connus. On réécrit ΔU et ΔH avec les grandeurs molaires qui sont censés être connus (définition Brenon-Audat) et du coup on fait apparaître l'avancement (Grecias new p. 612)

$$U = \sum n_i U_{mi} = \sum (n_i^\circ + \nu_i \xi) U_{mi} \text{ et } Q_v = \xi \sum \nu_i \Delta U_{mi}$$

Idem pour H.

Relation entre Q_v et Q_p et l'avancement et les grandeurs molaires (Grecias new p. 612)

Influence de P et V :

on approxime les grandeurs molaires aux grandeurs molaires des constituants pur puis aux constituants idéaux dans l'état standard, donc les variations d'énergie pareil. (Grecias new p. 611)

$$U_{mi} = U_{mi}^* = U_{mi}^\circ \text{ car gaz parfait et mélange idéal et on se place à 1 bar.}$$

$$Q_v = \xi \sum \nu_i \Delta U_{mi}^\circ (T)$$

Transition : *Grandeurs molaires standards pas tabulées ! Si on regarde le Bernard-Busnot, on a autre grandeur ! grandeur de réaction*

II. Grandeurs de réaction

a. Définition

Définition p. 82 (Brenon-Audat) ou Grecias p. 612 : Opérateur de Lewis

$$\text{Enthalpie standard de réaction, Energie interne de réaction. } \Delta_r U = \sum \nu_i U_{mi} (T)$$

Assimilation avec les grandeurs standards (bonne approximation p. 86 (Brenon-Audat)) :

$$\Delta_r U^\circ = \sum \nu_i U_{mi}^\circ (T)$$

Transition : *Maintenant qu'on définit les grandeurs de réactions qui sont tabulées, déterminons Q_p et Q_v .*

b. Transfert thermique échangé

On reprend l'expression qu'on avait obtenue et on remplace par la grandeur de réaction.

Lien entre Q_p et Q_v avec Exemple (Grecias new p. 615), c'est la même chose que lien entre enthalpie de réaction et énergie libre de réaction.

$$Q_v = \int \Delta_r U^\circ(T) d\xi = \Delta_r U^\circ(T) \xi_F$$

$$Q_p = Q_v + RT \Delta \nu_{\text{gaz}}$$

Transition : On a Q_p et Q_v mais si on regarde plus précisément les tables, les grandeurs de réactions sont définies à 298 K !!

c. Influence de la température

* **Loi de Kirchhoff** (Brenon-Audat p. 103)

(Comme on a dit qu'on approxime en standard, la pression et le volume ne jouent pas, seule la température influence et encore...)

* **Exemple :** HP bleu Chimie II PCSI p. 20

Combustion du méthane avec oxygène à $T = 2260$ K (température spéciale qu'on verra après) pour donner **eau gazeuse**. On détermine enthalpie de réaction à 2260 K (-828 kJ/mol). **Attention, donnée du HP fausse pour l'enthalpie à 298 K!! Refaire le cycle de Hess**

Transition : Dans table, on a juste enthalpie de formation !?

III. Détermination des grandeurs de réaction

a. A partir des tables

* **Loi de Hess :** (Grecias new p. 630)

Définition enthalpie de formation

* **Exemple :**

calcul pour la combustion du méthane avec valeurs du BB (enthalpie de réaction = -890 kJ/mol) avec **eau liquide à 298 K**. Sera utilisée plus tard.

Attention enthalpie de réaction dépend de l'état physique des constituants.

Transition : Par le calcul mais aussi par l'expérience ! Les valeurs tabulées viennent de l'expérience ??

b. Expérimentalement

Calorimétrie (HP II PCSI p. 22-23)

Exemple sur CH_3OH et O_2 , pas de lien avec méthane mais on ne fait pas du calorimètre avec ça.

Transition : *On a vu que lors qu'on était en adiabatique, la température a augmenté. La combustion du méthane aussi entraîne une augmentation de température et donc pour déterminer Q , il faut l'enthalpie de réaction à cette température. Donc il faut déterminer cette température.*

IV. Température de flamme

a. Définition

Définition p. 110 (Brenon-Audat) :

Dans les explosions et les flammes, le processus est si rapide que les transferts de chaleur avec le milieu extérieur n'ont pas le temps de se réaliser. Ces transformations sont alors considérées comme adiabatiques. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, il y a augmentation de la température du système. La température maximum atteinte dans le processus supposé adiabatique est appelé température de flamme. En réalité, la température finale est toujours inférieure à la température de flamme du fait des pertes thermiques.

Donc la température de flamme est la température qui peut être atteinte lors d'une combustion.

b. Méthode de calcul

Schéma : décomposition en deux chemins.

c. Application

* **Combustion du méthane** :

Réaction à 298 K, puis on chauffe produit : CO_2 , H_2O , N_2 et on regarde T_f .

Attention, il y a un changement de phase à 373 K pour l'eau. Donc bien faire, on chauffe de 298 K à 373 K puis 373 K jusqu'à T_f , ensuite on peut remarquer que ça revient au même de faire vaporisation à 298 K et chauffer produits gazeux jusqu'à T_f . $T_f = 2260 \text{ K}$.

Rq : Expérimentalement, T_f (méthane) = 1850 K, pas tout à fait adiabatique ! (BB p. 593)

* **Combustion du charbon** :

De même pour la combustion du charbon. $T_f = 2365 \text{ K}$

(Enthalpie de réaction à 298, c'est celle de la formation de CO_2 , on calcule T_f , et ensuite on peut calculer l'enthalpie à 2365 K).

* **Comparaison** :

Maintenant, calculons Q dégagé par les deux procédés.

Pour 1 kg de méthane, $Q = \xi \cdot \Delta_r H^\circ(T_f) = -4,89 \cdot 10^4 \text{ kJ}$

Pour 1 kg de charbon, $Q = \xi \cdot \Delta_r H^\circ(T_f) = -3,32 \cdot 10^4 \text{ kJ}$

Donc le méthane dégage plus de chaleur que le charbon.

Les avantages du charbon sont sa présence importante sur la planète et son prix plutôt faible, comparé aux autres sources d'énergie. Une nouvelle fois, le méthane souffre du problème du stockage que n'a pas le charbon. Même si l'efficacité et la propreté des centrales au charbon s'améliorent, le charbon reste le carburant fossile le plus polluant. Les écologistes estiment donc que le charbon n'est pas une solution pour la lutte contre le réchauffement climatique. En effet, la combustion du charbon émet du CO_2 là où le bilan carbone de la méthanisation est neutre.

Conclusion :

Ouverture vers l'évolution du système grâce au second principe.