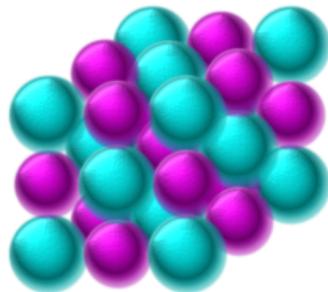




THEME 1



ARCHITECTURE DE LA MATIERE



Chapitres du thème

Atomes, molécules et liaisons	1
Solvant et interactions intermoléculaires	13
Cristallographie	27

Atomes, molécules et liaisons

Evaluation diagnostique

Avant de participer au cours, testez vos connaissances du lycée sur les prérequis du chapitre. Si vous rencontrez des difficultés, relisez le chapitre "De la structure à la polarité d'une entité" de 1^{re} générale.

?

<https://app.wooclap.com/UBLDAO/questionnaires/668404c5021c0d7cf9d526c2>

?

Mots-clés : électrons de valence, électronégativité, moment dipolaire, schéma de Lewis, délocalisation électronique, modèle VSEPR, représentation de Cram.

Bibliographie :

- Burrows, *Chimie*³
- Marucco, *Chimie des solides*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période*, éd. Nathan
- [Cours unisiel de l'université de Bordeaux 1](#)
- [Gold book](#), IUPAC
- [Site web Les éléments chimiques](#)

Introduction

Si l'on devait définir la chimie, on pourrait dire qu'il s'agit de l'étude des interactions entre électrons conduisant à la formation de liaison. Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques outils du chimiste pour représenter les molécules et plus particulièrement les liaisons entre atomes. On s'attache ainsi à décrire la liaison covalente.

Définition

La **liaison covalente** correspond à une zone de densité électronique élevée entre deux noyaux (vision classique : mise en commun de deux électrons de valence) dont résulte un minimum énergétique ou état d'équilibre correspondant à la distance internucléaire (figure 1).

Définition

Le **rayon covalent** est défini comme la demi-distance entre les atomes d'une liaison covalente homonucléaire A–A.

Remarque La majorité des notions vues dans ce cours sont vues dès le lycée, sur les années de seconde et de première. J'ai choisi de vous indiquer les pré-requis de PCSI car le programme est le plus complet et tout est vu dans la même classe. Attention donc en leçon à ne pas sous-estimer le niveau des élèves du lycée !

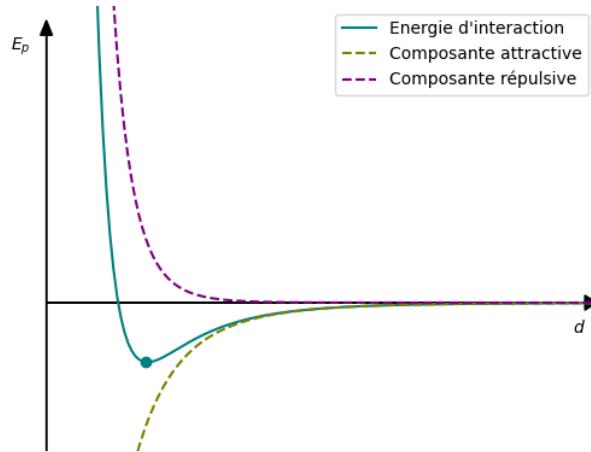


Figure 1 – Evolution de l'énergie potentielle d'interaction E_p fonction de la distance entre les noyaux d . Le point correspond à la situation où les atomes sont liés.

I - Propriétés de la liaison covalente

Capacités exigibles (PCSI)

Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de leurs positions dans le tableau périodique.
Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.
Citer l'ordre de grandeur de longueurs et d'énergies de liaison covalente.

A/ Polarisation d'une liaison

1) Electronégativité

Définition

L'**électronégativité**, notée χ , est la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons.

Il existe plusieurs échelles de quantification de l'électronégativité (Mulliken, Pauling, ...). Quelle que soit l'échelle, elle augmente de gauche à droite de la CPE et diminue lorsque l'on descend une colonne. Ainsi, l'élément le plus électronégatif de la CPE est le fluor, avec une valeur de **4 environ**.

Visualisez les électronégativités des éléments du tableau périodique sur le site *Les éléments chimiques !*

Remarque On ne définit pas d'électronégativité pour les gaz nobles (sauf le xénon) car toutes leurs sous-couches de valence sont pleines. Ils ne forment donc pas d'ions ou de liaisons avec d'autres atomes.

2) Moment dipolaire

Définition

Une **liaison polarisée** est une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités différentes.

On attribue une **charge partielle** négative (δ^-) à l'atome le plus électronégatif et une charge partielle positive (δ^+) à l'autre atome. δ est également appelé **degré d'ionicité** de la liaison. L'atome le plus électronégatif exerce un **effet inductif attracteur** (noté -I) sur l'autre atome ce qui l'appauvrit en électrons. On dit à l'inverse que l'atome le moins électronégatif exerce un **effet inductif donneur** (noté +I) sur l'autre atome.

Il existe alors un moment dipolaire, du fait de la séparation des charges, **dirigé de l'atome le plus électronégatif vers l'autre atome**. Il est noté μ et d'expression :

$$\boxed{\mu = \delta e l} \quad (1)$$

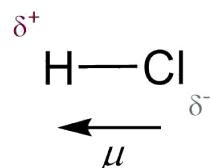
avec e la charge élémentaire et l la longueur de la liaison. L'unité SI du moment dipolaire est le Coulomb mètre (C·m) mais on préfère utiliser le **Debye** (D) en chimie ($1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$).

Exemple Polarité de l'acide chlorhydrique.

Dans le cas de la liaison hydrogène-chlore, on attribue au premier atome une charge partielle positive car son électronégativité (2,2) est inférieure à celle du second (3,16). On peut alors dessiner une flèche correspondant au moment dipolaire de l'atome de chlore vers l'atome d'hydrogène. Sachant que le moment dipolaire de cette liaison vaut $\mu = 1,07 \text{ D}$ et sa longueur $l = 136 \text{ pm}$, on peut calculer son degré d'ionicité :

$$\delta = \frac{\mu}{e l} = 0,16 \quad (2)$$

On peut maintenant représenter le moment dipolaire de liaison sur la molécule :



Pauli a montré empiriquement une relation entre le degré d'ionicité δ , confondu avec la valeur absolue de la charge partielle, et la différence d'électronégativité des atomes $\Delta\chi$ (inutile de retenir la relation !) :

$$\delta = 1 - \exp\left(\frac{-1}{4}\Delta\chi^2\right) \quad (3)$$

On peut donc qualifier le caractère iono-covalent d'une liaison en considérant le degré d'ionicité ou la différence d'électronégativité des deux éléments engagés. Le tableau 2 récapitule les valeurs à retenir pour les différents domaines.

Exercice n° 1

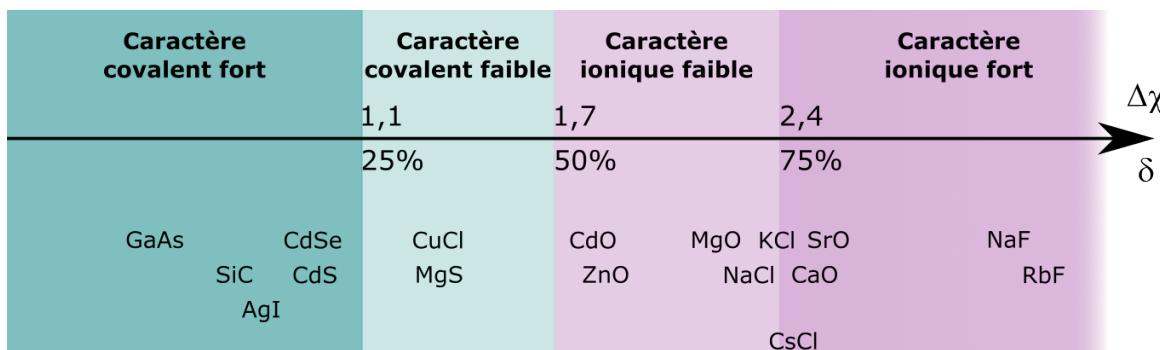


Figure 2 – Evolution du caractère iono-covalent en fonction du degré d'ionicité δ et de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$.

B/ Longueur et énergie de liaison

Définition

La **longueur d'une liaison** est définie comme la distance moyenne entre les noyaux des deux atomes qui la composent.

On peut retenir que l'ordre de grandeur d'une liaison covalente est de **100 pm**.

Définition

L'**énergie d'une liaison** correspond à l'énergie à fournir en phase gaz pour rompre homolytiquement la liaison (c'est-à-dire en rendant à chaque atome son électron de valence) : $C-H_{(g)} \longrightarrow C_{(g)}^{\bullet} + H_{(g)}^{\bullet}$.

On peut retenir que l'ordre de grandeur d'une énergie de liaison est de **100 kJ/mol**.

Puisque la liaison covalente est due à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons des atomes, on devine que plus une liaison est forte, plus elle est courte. On peut noter les valeurs suivantes pour ces liaisons communes :

Liaison	C–H	C–C	O–H	C–O	O–O
E_l (kJ/mol)	415	344	463	350	143
l (pm)	107	154	96	143	–

On remarque qu'une liaison est généralement **plus forte lorsqu'elle est polarisée**.

En outre, la force d'une liaison augmente avec sa **multiplicité** :

Liaison	C–C	C=C	C≡C	C–O	C=O
E_l (kJ/mol)	344	615	812	350	724
l (pm)	154	134	120	143	122

II - Représentation des molécules dans le plan

Capacités exigibles (PCSI)

Etablir un ou des schémas de Lewis pertinent(s) pour une molécule ou un ion.

Identifier et représenter les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique.

Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.

Capacités exigibles (PC)

Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles.

A/ Electrons de valence

D'un point de vue sommaire, la liaison covalente peut être vue comme la mise en commun de deux électrons des deux atomes qui la forment.

Définition

Chaque atome possède un certain nombre d'**électrons de valence** responsables de la formation des liaisons. Ils ont la caractéristique d'être situés sur les couches externes de l'atome et donc d'être très accessibles.

Pour déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome des trois premières périodes, on utilise la classification périodique. Le numéro de la colonne de cet atome correspond à son nombre d'électrons de valence.

<i>Alcalins</i>	<i>Alcalino-terreux</i>							<i>Halogènes</i>	<i>Gaz nobles</i>
1	2	3	4	5	6	7	8		
H	He								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		

Exemple Le chlore est dans la 7^e colonne de ce tableau réduit. Il possède donc 7 électrons de valence.

B/ Modèle de Lewis

Lewis théorise en 1916 un modèle pour la formation des liaisons. Les atomes d'une molécule obéissent à la règle de l'octet (ou du duet pour les atomes de la première période) en mettant en commun des électrons.

Règle de l'octet

Le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la 2^e période est 4.

Les atomes des périodes supérieures peuvent être **hypervalents**, c'est-à-dire dépasser la règle de l'octet.

Règle du duet

Le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la 1^{re} période (hydrogène et hélium) est 1.

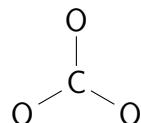
La mise en commun des électrons est représentée par un trait entre les deux atomes appelé **doublet liant**. Les paires d'électrons qui ne sont pas impliquées dans les liaisons et qui restent localisées sur les atomes sont appelés **doublets non liants** ou **doublets libres** et représentés par un trait sur l'atome.

Méthode – Etablir un schéma de Lewis pour une molécule ou un ion.

1. Calculer le nombre d'électrons de valence de la molécule ;
2. Prendre en compte la charge de l'ion pour ajouter ou ôter artificiellement des électrons au décompte précédent. Cela nous donne le nombre d'électrons à placer et, en prenant la moitié, le nombre de doublets ;
3. Placer les atomes et les relier par des traits en songeant que la majorité des molécules simples sont symétriques et les atomes d'hydrogène sont forcément terminaux ;
4. Compléter les derniers doublets en prenant en compte la règle de l'octet pour tous les atomes des périodes 2 et 3, et le nombre d'électrons de valence de l'atome. On tâche à attribuer les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et inversement pour les charges positives.

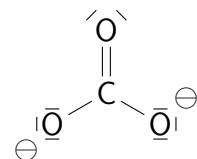
On suit cette méthode pour l'exemple de l'anion bicarbonate CO_3^{2-} .

1. Le carbone apporte 4 électrons de valence, les trois atomes d'oxygène en apportent chacun 6. Cela en fait 22 au total ;
2. La charge négative apporte deux électrons supplémentaires au précédent décompte. On a finalement 24 électrons pour former 12 doublets ;
3. On place l'atome de carbone au centre pour respecter une symétrie centrale et les trois atomes d'oxygène autour :



On a placé 3 doublets liants. Il reste 9 doublets à placer ;

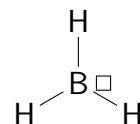
4. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone (3,44 vs. 2,55). On attribue donc les charges négatives à deux des atomes d'oxygène. Puis, on complète les doublets autour de ces oxygènes pour respecter l'octet et 6 électrons de valence : 3 doublets libres et le doublet liant déjà dessiné. On vient de placer 6 doublets, il reste à en placer 3. Pour respecter le nombre d'électrons de valence du carbone, on augmente la multiplicité de la liaison carbone-oxygène et on ajoute deux doublets libres au dernier atome d'oxygène :



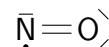
Conseil Vérifiez toujours, une fois la structure dessinée, qu'elle respecte la règle de l'octet !

Remarques Ecarts à la règle de l'octet.

- Si dans une représentation de Lewis un atome possède moins de 4 doublets de valence, chaque doublet en moins est représenté par une **lacune électronique** (\square). C'est le cas de BH_3 :



- Si le nombre d'électrons de valence de la molécule (en prenant en compte la charge) est impair, on a affaire à un **radical**. L'électron non apparié est représenté par un point. C'est le cas de NO :



C/ Délocalisation électronique

Le modèle de Lewis permet certes d'appréhender la structure d'un grand nombre de molécules et l'indice d'une liaison (nombre d'électrons prenant part à la liaison, permettant de conclure sur son caractère simple, double ou triple). Cependant, pour certaines molécules, il existe plusieurs représentations de Lewis possibles. Ainsi, on peut écrire un schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone neutre et un autre chargé :



Il ne faut pas oublier que les électrons sont des objets quantiques ! Leur position n'est pas déterminée avec certitude d'après le principe d'Heisenberg et ils sont parfois délocalisés sur une partie de la molécule. On parle alors de **délocalisation électronique**.

1) Formes mésomères

On appelle **formes mésomères** les différentes représentations de Lewis d'une même molécule. On les représente entre accolades avec une double flèche (\leftrightarrow) entre les structures et en décrivant le mouvement des électrons par des flèches.

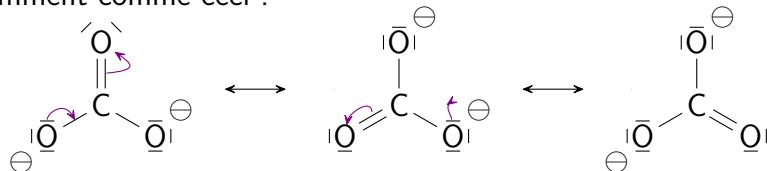
On peut classer énergétiquement les formes mésomères suivant plusieurs critères :

- La forme la plus stable est celle dont tous les atomes respectent la règle de l'octet ;
- La forme la plus stable possède le moins de charges formelles ;
- Les charges formelles sont cohérentes avec les électronégativités des atomes.

Dans le cas de CO_2 , la forme neutre respecte l'octet contrairement à la forme chargée (lacune électronique sur le carbone). De plus, la présence de charges, même si elles sont cohérentes avec les électronégativités, fait que la seconde forme est beaucoup moins probable.

Nota Bene Si les atomes de la 2e et 3e période peuvent posséder moins de 4 doublets, il est **impossible** de dépasser la règle de l'octet.

Exemple On pourrait attribuer les charges négatives aux différents atomes d'oxygène de l'ion carbonate indifféremment comme ceci :

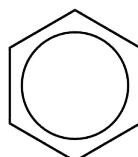


Les trois formes mésomères de l'ion carbonate sont donc équiprobables.

Conseil Vérifiez que la forme dessinée après la double flèche est bien issue du déplacement représenté par les flèches courbes : elles illustrent les déplacements de doublets électroniques. Pensez également à vérifier que les charges formelles sont justes et que la règle de l'octet est respectée.

Il faut garder à l'esprit Il faut garder à l'esprit que ces formes mésomères sont des représentations de la molécule. La réalité est une superposition de toutes les formes mésomères et leur probabilité est pondérée par leur stabilité.

Dans l'exemple du benzène (et des cycles aromatiques), on peut représenter la délocalisation totale des électrons par un anneau plutôt que des liaisons doubles localisées :



2) Influence sur les propriétés de la molécule

Dans une molécule présentant de la délocalisation électronique, on observe que la longueur et l'énergie des liaisons est intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double.

Exemple Dans le benzène, toutes les liaisons ont la même longueur $l = 140$ pm, intermédiaire entre celle d'une liaison simple (154 pm) et celle d'une liaison double (134 pm).

Par ailleurs, lorsque les électrons sont délocalisés sur une grande partie de la molécule, on observe une absorption dans l'UV-visible. Ainsi, de nombreux colorants organiques présentent de nombreuses liaisons C=C conjuguées.

Enfin, la mésomérie modifie la densité électronique autour des atomes. Ainsi, un atome sur lequel les doublets électroniques se rabattent a un **effet mésomère attracteur** (noté $-M$, c'est le cas des cétones, acides carboxyliques, ...). A l'inverse, les atomes qui apportent des doubles électroniques au reste de la molécule ont un **effet mésomère donneur** (noté $+M$, c'est le cas des alcools, des amines, ...). Ces effets mésomères se cumulent avec les effets inductifs. Pour tous les éléments sauf les halogènes, ce sont les effets mésomères qui priment.

Exercice n° 2

III - Représentation des molécules dans l'espace

Capacités exigibles (PCSI)

Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie.

Prévoir et interpréter les structures de type AX_n , avec $n \leq 4$ et AX_pE_q , avec $p + q = 3$ ou 4.

Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule.

Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule.

A/ Modèle VSEPR

Le **modèle VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permet de prévoir la géométrie 3D d'une molécule. Il repose sur le fait que les doublets (liants et libres) correspondent à de la densité électronique et sont donc de même charge. Pour minimiser l'énergie de la molécule, ils se repoussent ainsi le plus possible afin de réduire les interactions électrostatiques répulsives.

On en déduit trois formes limites appelées **figures de répulsion** : linéaire, triangulaire plane et tétraédrique (figure 3).

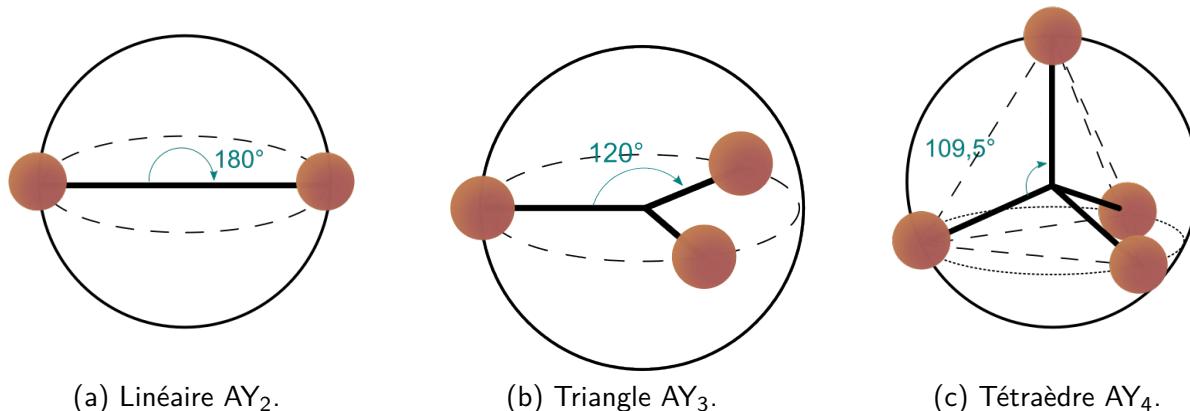


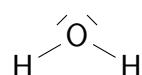
Figure 3 – Figures de répulsion à connaître.

On note la molécule suivant le formalisme suivant : AX_nE_m où n représente le nombre d'atomes voisins de A et m le nombre de doublets non liants de E. A partir de cette formule, on se ramène à une formule simplifiée AY_{n+m} pour déterminer la figure de répulsion. On en déduit alors la géométrie des différentes molécules en utilisant le tableau 1.

➊ **Avogadro** – Visualisation en 3D des géométries de molécules simples.

Exemple La molécule d'eau.

H_2O possède $6 + 2 \times 1 = 8$ électrons de valence. Elle présente donc 4 doublets électroniques. Son schéma de Lewis est le suivant :



D'après le modèle VSEPR, l'eau est de type AX_2E_2 . Sa géométrie est donc coudée.

Nota Bene Les doublets non liants exercent une répulsion électronique bien plus grande que les doublets liants. L'angle entre les deux liaisons O–H de l'eau, attendu pour un tétraèdre régulier à 109° , est ainsi plus faible.

C'est également le cas des liaisons multiples par rapport aux liaisons simples.

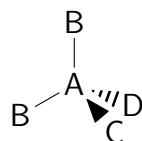
Formule	Figure de répulsion	Géométrie	Exemples
AX_2	Linéaire	Linéaire	CO_2
AX_3	Triangle	Triangulaire	$\text{BH}_3, \text{NO}_3^-, \text{HCOH}$
AX_2E		Coudée	NO_2, SO_2
AX_4	Tétraèdre	Tétraédrique	CH_4
AX_3E		Pyramide à base triangulaire	NH_3
AX_2E_2		Coudée	H_2O

Tableau 1 – Géométries prévues par le modèle VSEPR pour AX_nE_m où $n + m < 4$.

B/ Représentation de Cram

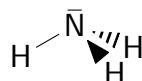
Pour mieux visualiser la géométrie dans l'espace d'une molécule, les chimistes utilisent la **représentation de Cram**.

On représente par un trait simple A–B les liaisons entre atomes qui se situent dans le plan de la feuille. Pour lier les atomes situé au-dessus du plan de la feuille (plus proche de nous), on fait partir un triangle plein de l'atome dans le plan vers l'atome au-dessus du plan (liaison A–C). Enfin, pour lier les atomes en-dessous du plan, on fait partir un triangle hachuré de l'atome dans le plan vers l'atome en-dessous du plan (liaison A–D).



Exemple La molécule d'ammoniac NH_3 .

La molécule possède $5 + 3 \times 1 = 8$ électrons de valence donc 4 doublets. Les règles de l'octet et du duet imposent que les liaisons N–H soient simples et que l'azote possède un doublet non liant. Le formalisme VSEPR associé est donc AX_3E . On s'attend à une géométrie pyramide trigonale que l'on peut représenter selon le modèle de Cram :



Remarque Cette représentation ne s'applique qu'aux liaisons simples. On se débrouille ainsi toujours pour que les liaisons multiples se trouvent dans le plan de la feuille.

☞ Exercice n° 3

C/ Polarité d'une molécule

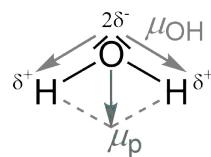
A l'échelle de la molécule, il peut exister un **moment dipolaire permanent** μ_p , si le barycentre des charges négatives et celui des charges positives ne sont pas confondus. Une telle molécule est dite **polaire**. Pour déterminer le moment dipolaire permanent, il suffit de sommer (dans l'espace) les moments dipolaires de toutes les liaisons de la molécule. Il est alors dirigé du barycentre des charges négatives vers celui des charges positives.

Méthode – Tracer le moment dipolaire permanent d'une molécule.

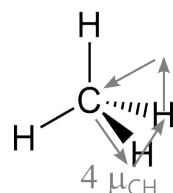
1. Représenter la molécule avec sa bonne géométrie et ses formes mésomères les plus probables.
2. Identifier les barycentres des charges positives et négatives. On pourra tracer les moments dipolaires de liaison pour s'aider.
3. Relier les barycentres en orientant la flèche du moment dipolaire du – vers le +.

On devine assez bien qu'une molécule constituée de liaisons polarisées mais entièrement symétrique possède un moment dipolaire permanent nul et est donc **apolaire**. De même, si une molécule ne possède que des liaisons non polarisées, elle est nécessairement apolaire.

Exemples La molécule d'eau est de type AX_2E_2 selon le modèle VSEPR. Elle est donc de géométrie coudée. On représente donc son moment dipolaire permanent ainsi :



La molécule de méthane est centrosymétrique. On s'attend à ce qu'elle soit apolaire. Si on calcule le moment dipolaire total en effectuant la somme des vecteurs μ_{CH} , on obtient bien un vecteur nul :



✎ Exercice n° 4

D/ Planéité des structures délocalisées

Si le modèle VSEPR permet de déterminer la géométrie autour d'un atome, il ne permet de justifier que les parties d'une molécule sur lesquelles il y a une délocalisation électronique sont planes. Ainsi, les cycles aromatiques comme le benzène sont des hexagones plans. La justification de cette géométrie sera donnée plus tard, dans le thème sur la chimie orbitalaire.

Savoir inutile pour briller en société De nombreux chimistes ont cherché à représenter les molécules de manière plus ou moins originale. On notera la représentation musicale d'un groupe de chercheurs, très amusante à écouter :

<https://youtube.com/playlist?list=PLrbBh1gffUeEvXhS93YSdwFLQV4t3VCYK>.

Comme quoi, la chimie peut être auditive en plus d'être visuelle et odorante !

॥ Manipulations en lien avec le chapitre

- Visualisation 3D de molécules avec un modèle moléculaire (peut paraître *old school* mais c'est la méthode la plus efficace pour que les élèves visualisent une structure 3D), sur Avogadro, sur ACD/ChemSketch (interface pas très *user friendly*) ou utilisation d'une animation (par exemple PhET) ;
- Mise en évidence de la polarité de l'eau : approche d'une règle préalablement frottée avec de la laine vers un filet d'eau sortant du robinet.

Solvant et interactions intermoléculaires

Evaluation diagnostique

Avant de participer au cours, testez vos connaissances du lycée sur les prérequis du chapitre. Si vous rencontrez des difficultés, relisez le chapitre "De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques" de 1^{re} générale.

?

<https://app.wooclap.com/AAUNIZ/questionnaires/668e626263f1366ac6f12ec3> ?

Mots-clés : solvant, permittivité relative, proticité, miscibilité, solubilité, solvatation, amphiphilie, émulsion, polarisabilité, interactions de van der Waals, liaisons hydrogène, essorage, filtration, recristallisation, extraction liquide-liquide, constante de partage, évaporateur rotatif, CCM.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Durupthy, HPrépa *Chimie PC*, chap. 15
- Burrows, *Chimie*³
- Atkins, *Physical chemistry*, chap. 18
- Bonardet, *L'indispensable en état solide*
- Larpent, *Techniques de l'ingénieur*, "Tensioactifs", réf. K342 V1
- Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*
- *Physique-Chimie 2^{de}*, Lelivrescolaire
- *Gold book*, IUPAC

Introduction

Au sein des phases condensées tout comme en solution, les molécules sont reliées entre elles par diverses interactions de faible énergie. Nous allons voir dans ce cours que la structure des molécules permet de prévoir la nature des interactions qu'elles engagent.

I - Le solvant

Capacités exigibles (PCSI)

Associer une propriété du solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques.
Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants.

A/ Propriétés du solvant

Définition

Le **solvant** est une phase liquide ou solide qui contient au moins une autre substance appelée soluté. La quantité de matière des solutés doit être beaucoup plus petite que celle du solvant.

Les propriétés du solvant sont définies par trois paramètres-clés :

- le **moment dipolaire** μ . Deux molécules ayant des moments dipolaires proches vont interagir favorablement. Un bon solvant permet donc de solvater une espèce. Un solvant présentant un important moment dipolaire est de plus **ionisant** : il peut exacerber la polarité des molécules qu'il solvate jusqu'à les ioniser.
L'eau est un solvant très polaire : $\mu = 1,85$ D. Le cyclohexane est un solvant apolaire : $\mu = 0$ D.
- la **permittivité relative** ϵ_r . En solution, les ions sont soumis à une force de Coulomb modulée par la constante diélectrique du solvant $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$ (puisque on ne se situe pas dans le vide) :

$$\vec{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\vec{e}_r}{r^2} \quad (4)$$

Plus cette constante est grande, moins l'interaction entre les deux ions est forte. Le solvant peut alors séparer deux ions de charges opposées. On dit qu'il est **dissociant**.

L'eau est le solvant le plus dissociant : $\epsilon_r = 78,5$. L'acétate d'éthyle est un solvant polaire ($\mu = 1,78$ D) mais peu dissociant : $\epsilon_r = 6,0$.

- la **proticité** (ou caractère protogène). Elle traduit la capacité d'un solvant à donner des protons. Les solvants protiques développent des liaisons H avec les molécules solvatées accepteuses de protons. Cette interaction stabilisante permet donc une meilleure solvatation des molécules. L'eau est un solvant protique. L'acétone ($\text{CH}_3(\text{C=O})\text{CH}_3$) ne l'est pas.

B/ Solubilité et miscibilité

En chimie, l'adage "qui se ressemble s'assemble" est on ne peut plus vrai. Ainsi, deux espèces qui ont des moments dipolaires, des permittivités relatives et le même caractère protogène vont interagir fortement.

Il est nécessaire d'introduire quelques termes de vocabulaire pour décrire les interactions entre un solvant et une autre molécule :

Définitions

La **solubilité** est la concentration en soluté d'une **solution saturée**, concentration maximale que peut avoir ce soluté dans le solvant considéré.

La **miscibilité** est l'équivalent de la solubilité appliquée à deux solvants (deux liquides dans des proportions proches).

 La **dissolution** est l'incorporation d'une espèce formant sa propre phase (solide, liquide ou gazeux) dans un solvant conduisant à la formation d'une unique phase appelée **solution** (solide ou liquide).

On notera que la miscibilité de deux liquides et la solubilité d'un solide dans un liquide **augmentent avec la température**. À l'inverse, la solubilité d'un gaz dans un liquide diminue lorsque la température augmente.

II - Mise en solution d'une espèce

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

Capacités exigibles (PCSI)

Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure.

Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire).

Comparer et interpréter, en lien avec la structure des entités, les propriétés physiques d'espèces chimiques amphiphiles (CMC, solubilité).

Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue.

Interpréter les propriétés détergeantes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.

Définition

La **solvatation** consiste en la création d'interactions stabilisantes entre le solvant et les solutés. Il s'agit généralement d'interactions électrostatiques, de van der Waals, voire de liaisons H. Les solutés sont alors dits **solvatés**.

A/ Dissolution dans l'eau d'une espèce ionisable

On se place dans un solvant polaire et dissolvant, par exemple l'eau. On considère la dissolution du chlorure de sodium : $\text{NaCl}_{(s)} = \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$.

1) Phénomène entrant en jeu lors de la dissolution

Dans l'eau, la dissolution se fait grâce à trois phénomènes quasi simultanés :

- **ionisation** : $\text{NaCl}_{(s)} = (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$. Il y a création d'une paire d'ions grâce au caractère polaire du solvant ;
- **dissociation** : $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Les ions sont séparées par le caractère dissolvant du solvant ;
- **solvatation** : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$. Il y a création d'interactions stabilisantes dipôle-ion grâce au caractère polaire du solvant.

On parle d'**hydratation** pour désigner la solvatation dans l'eau. Un composé qui se dissout bien dans l'eau est appelé **hydrophile**. Un composé insoluble dans l'eau est appelé **hydrophobe**.

Remarque Dans un solvant non aqueux, l'indice de phase n'est pas "aq" mais "solv".

2) Electrolyte

On peut quantifier la capacité d'un composé à être dissocié en utilisant la notion d'**électrolyte**. Un **électrolyte fort** est un composé dont la dissolution conduit totalement à des ions solvatés. C'est le cas du nitrate d'ammonium : $\text{NH}_4\text{NO}_3_{(s)} \longrightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$. Un **électrolyte faible** est un composé dont la dissolution conduit à un équilibre entre des ions solvatés et le composé non dissocié solvaté. C'est l'exemple de l'acide éthanoïque : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$.

B/ Solvation d'une espèce non ionisable ou dans un solvant non aqueux

La dissolution d'une espèce non ionisable revient à sa solvation. Elle est possible si et seulement si le solvant possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que l'espèce considérée.

Par ailleurs, si l'espèce considérée est ionisable mais que le solvant est non dissociant, on ne retrouve qu'une étape de solvation lors de la mise en solution de l'espèce (et éventuellement une ionisation si le solvant est polaire).

C/ Mise en solution d'une espèce insoluble

Tech Ingé, réf. K342 V1

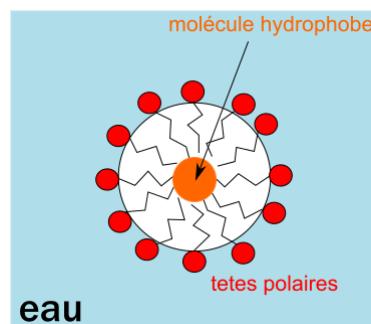
Pour de multiples raisons, il peut être nécessaire de mettre en solution une espèce insoluble. Pour cela, on peut utiliser des tensioactifs, molécules présentant un caractère amphiphile.

Définitions

Une molécule **amphiphile** est composée de deux régions distinctes : une polaire et une apolaire.

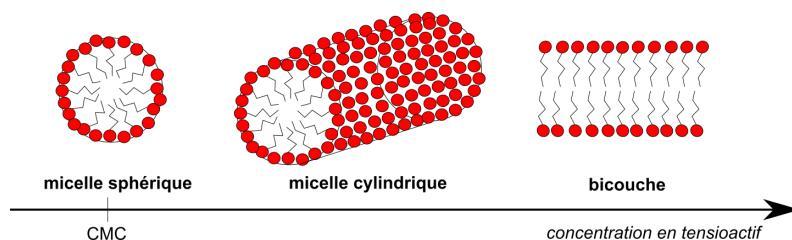
Les **tensioactifs** sont composés d'une tête polaire et hydrophile (généralement chargée), et une longue chaîne apolaire et hydrophobe (nombre d'atomes de carbone supérieur à 4).

Considérons le cas d'une molécule organique à mettre en solution dans l'eau. On utilise un tensioactif qui va entourer la molécule avec ses chaînes carbonées pour former une sphère appelée **micelle** dont la surface au contact avec l'eau correspond aux têtes polaires. Il s'agit d'une propriété **détergente** (pouvoir nettoyant) des tensioactifs.

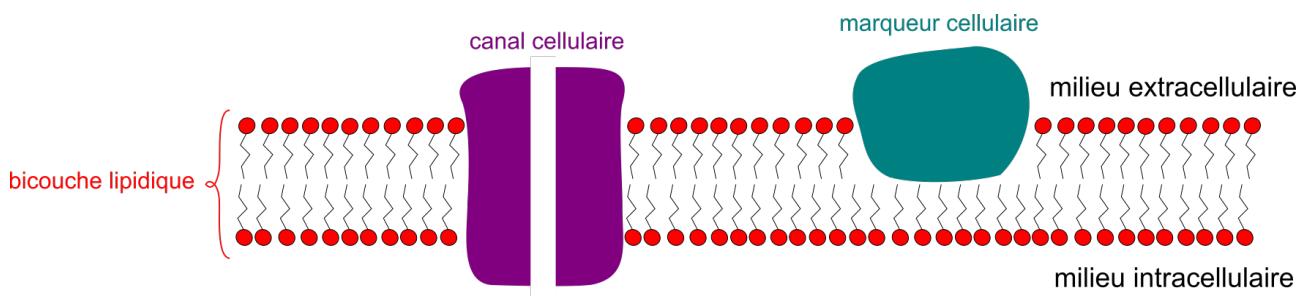


Cet auto-assemblage apparaît au-delà d'une certaine concentration en tensioactif, appelée **concentration micellaire critique** (CMC). La CMC augmente d'autant plus que le tensioactif est polaire (notamment ionique) et diminue si la chaîne carbonée est plus longue donc plus hydrophobe. On comprend par ailleurs que la solubilité d'un tensioactif dans l'eau est d'autant plus grande que sa chaîne carbonée est courte car les interactions défavorables, dites hydrophobes, entre la chaîne apolaire et l'eau sont compensées par les interactions entre la tête polaire et l'eau.

Lorsque l'on augmente encore la concentration en tensioactif, les micelles s'allongent en cylindres puis forment des **bicouches** :



Ces bicouches ont une importance fondamentale en biologie cellulaire car on les retrouve dans les membranes plasmiques. Elles permettent ainsi d'incorporer des protéines transmembranaires plutôt hydrophobes servant de marqueurs ou de canaux pour la cellule.



D/ Emulsions

Définition

Une **émulsion** est un système colloïdal dans lequel des gouttes de liquide sont dispersées dans un autre liquide appelé **phase continue** (les deux liquides sont donc immiscibles).

L'émulsion est notée H/E si la phase dispersée est organique (H = huile, E = eau). Sinon, elle est notée E/H.

Il s'agit d'un état métastable qui peut se former si les liquides ont des densités proches. Pour casser une émulsion, il suffit de lui apporter un peu d'énergie en agitant légèrement ou en ajoutant du solvant.

Par ailleurs, il est possible de stabiliser une émulsion en utilisant des tensioactifs. On utilise alors leur propriété **émulsifiante** qui diminue la tension interfaciale. Pour stabiliser une phase dispersée hydrophobe dans une phase continue aqueuse, on privilégiera un tensioactif plus hydrophile. C'est l'inverse pour les émulsions de type eau dans l'huile.

Pour prédire la solubilité nulle, partielle ou totale d'une espèce en solution, il est nécessaire d'introduire les différents types d'interactions faibles entre ces molécules.

III - Interactions de faible énergie

Capacités exigibles (PCSI)

Lier la polarisabilité d'un atome à sa position dans le tableau périodique.

Lier qualitativement la valeur des énergies d'interactions intermoléculaires à la polarité et à la polarisabilité des molécules.

Prévoir et interpréter les températures de changement d'état de corps purs moléculaires par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène.

Les interactions de faible énergie (1 à 50 kJ/mol) s'exercent à courte distance entre atomes ou molécules et n'impliquent pas d'échange d'électrons. Elles sont rompues ou formées au cours des changements d'état physique.

A/ Interactions de van der Waals

 Atkins, chap. 18.

Définition

Les **interactions de van der Waals** sont des interactions attractives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques. Une interaction de van der Waals évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les molécules.

1) Interaction dipôle - dipôle ou de Keesom

Il existe une énergie potentielle d'interaction coulombienne entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r . Moyennée sur le nombre de molécules, d'orientations inconnues, la valeur de cette énergie potentielle d'interaction devrait être nulle (si les molécules considérées étaient totalement libres dans leur rotation). Or, leur rotation est limitée par l'orientation des autres molécules. Il persiste alors une énergie d'interaction moyenne non nulle :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2k_B T}. \quad (5)$$

Cette énergie d'interaction est appelée **interaction de Keesom** et est la première interaction de van der Waals. Elle provient donc de l'**interaction moyenne entre deux dipôles permanents**.

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

Il s'agit de la seule interaction de van der Waals dépendante de la température. Elle permet d'expliquer la différence de températures d'ébullition entre le butane ($T_{eb} = -95^\circ\text{C}$) et l'acétone ($T_{eb} = 56^\circ\text{C}$) par exemple. En effet, le butane est apolaire donc l'énergie associée à l'interaction de Keesom est très faible. Sa température d'ébullition est donc inférieure à celle de l'acétone, une molécule polaire.

2) Polarisabilité d'une molécule

Avant de pouvoir introduire les deux autres interactions de van der Waals, il est nécessaire de définir une propriété fondamentale d'une molécule.

Définition

La **polarisabilité** traduit la capacité de déformation de la densité électronique d'une molécule par un champ électrique (par exemple induit par un ion).

Elle peut être mesurée expérimentalement comme le rapport du moment dipolaire induit par le champ électrique sur celui-ci :

$$\alpha = \frac{\mu_{ind}}{E} \quad (6)$$

La polarisabilité d'une molécule est d'autant plus grande qu'elle possède des atomes volumineux. En effet, leurs électrons de valence sont éloignés du noyau et donc plus sensibles aux champs

électriques extérieurs. Cette propriété augmente donc de haut en bas d'une colonne de la CPE et diminue le long d'une ligne.

3) Interaction dipôle - dipôle induit ou de Debye

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

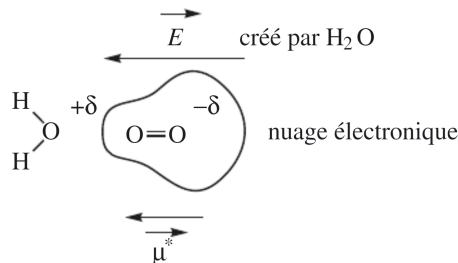


Figure 1 – Induction d'un moment dipolaire sur une molécule de dioxygène par une molécule d'eau (Source : Fosset (p. 370)).

Le potentiel d'interaction coulombienne entre le dipôle et le dipôle induit vaut alors :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (7)$$

α'_2 correspond au volume de polarisabilité de l'espèce polarisable 2.

Cette interaction est appelée **interaction de Debye**. Il s'agit bien d'une interaction de van der Waals par sa dépendance en $\frac{1}{r^6}$ et son caractère attractif.

L'interaction de Debye permet notamment d'expliquer la relative solubilité de gaz apolaires dans l'eau : $s(O_2) = 4,89 \text{ mL}/100 \text{ g d'eau}$, $s(N_2) = 2,3 \text{ mL}/100 \text{ g d'eau à } 0^\circ\text{C}$.

Cependant, ces deux interactions n'expliquent pas pourquoi des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent. Par exemple, le benzène existe à l'état liquide à température ambiante ou encore on peut condenser du dihydrogène ou de l'argon à basse température.

4) Interaction dipôle induit - dipôle induit ou de London

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations dues aux mouvements des électrons qui impliquent un **moment dipolaire instantané** μ_i^* à l'une des molécules (pas forcément apolaires) considérées. Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induire un autre moment dipolaire instantané μ_j^* . Les changements de l'une des molécules sont suivis par la seconde, elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'**interaction de dispersion** ou **interaction de London**.

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

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (8)$$

où l'on reconnaît les volumes de polarisabilité α'_i des molécules considérées ainsi que leurs énergies d'ionisation I_i , où i vaut 1 ou 2.

L'interaction de London permet d'expliquer la cohésion de la matière.

Exemple Etats de la matière des halogènes.

Dans la colonne des halogènes, à 298 K, Cl_2 est gazeux, Br_2 liquide et I_2 solide. L'énergie associée à l'interaction de London est proportionnelle à $-\frac{\alpha^2}{r^6}$. Comme la polarisabilité augmente du chlore vers l'iode, cette énergie augmente également en valeur absolue, ce qui fait que la température de fusion du diiode est bien supérieure à celle du dibrome, encore supérieure à celle du dichlore.

5) Interaction totale

Pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir ci-après) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de van der Waals précédentes et donc toujours en $\frac{1}{r^6}$.

L'interaction de van der Waals est *toujours* attractive. De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de London. En revanche, pour l'eau, l'interaction de Keesom est majoritaire car il s'agit d'une molécule polaire. On pourra retenir un ordre de grandeur de quelques kJ/mol.

Nous n'avons ici considéré que les interactions attractives, mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment : il y a une répulsion électrostatique des nuages d'électrons et des noyaux. Pour décrire ce comportement, on a cherché à modéliser le potentiel énergétique mesuré à l'aide d'une fonction en $1/r^n$. Il en résulte le potentiel de Lennard-Jones :

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (9)$$

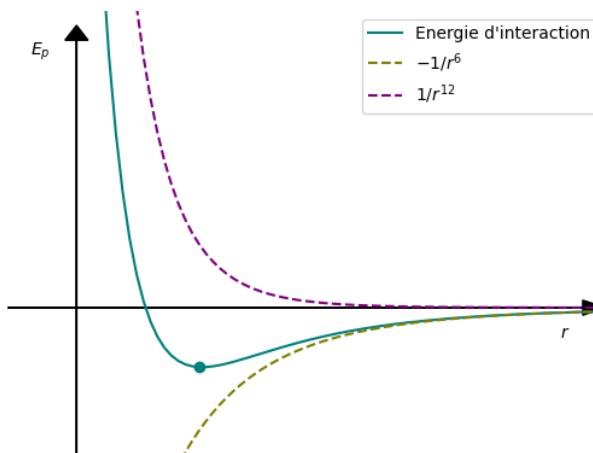


Figure 2 – Potentiel de Lennard-Jones.

Le minimum de cette courbe d'énergie potentielle définit une distance d'équilibre entre deux molécules en interaction. Cette distance est égale à la somme des **rayons de van der Waals** des deux molécules.

Le rayon de van der Waals permet de définir le **rayon atomique des gaz rares**, puisqu'ils ne possèdent pas de rayon covalent. On notera que pour tous les autres éléments le rayon de van der Waals est bien supérieur au rayon atomique.

☞ Exercice n° 1

	Keesom	Debye	London
Partenaires	Dipôle-dipôle	Dipôle-dipôle induit	Dipôle induit-dipôle induit
Energie d'interaction (kJ/mol)	30	< 2	10-30
Phénomènes induits	Températures de changement d'état des molécules polaires	Solubilité des gaz apolaires dans l'eau	Cohésion de la matière pour les corps purs

Tableau 2 – Bilan des interactions de van der Waals.

B/ La liaison hydrogène

■ *Chimie*³

Définition

La **liaison hydrogène** (ou interaction par pont hydrogène) est l'interaction entre un atome électronégatif porteur d'une charge partielle négative et possédant un doublet non liant (groupe A **accepteur de liaisons H**) et un hydrogène lié à un second atome électronégatif (groupe D-H **donneur de liaisons H**).

Ces atomes électronégatifs sont essentiellement l'oxygène, l'azote ou le fluor. Cependant, si l'accepteur est anionique, il peut être un atome autre (par exemple Cl^-).

L'ordre de grandeur énergétique des liaisons hydrogène est entre **10 et 40 kJ/mol**. De plus, la liaison hydrogène est **directive** : l'angle $\widehat{\text{AHD}}$ est voisin de 180° . Usuellement, la distance D-H est plus courte que la liaison A-H, car la liaison hydrogène est moins énergétique qu'une liaison covalente (mais ce n'est pas le cas si on considère des fluorures). Enfin, les liaisons hydrogène peuvent être intermoléculaires, mais également **intramoléculaires** (il y en a par exemple dans les protéines).

○ **Avogadro** – Optimisation de géométrie de plusieurs molécules d'eau avec le champ de force MMFF94.

Les liaisons hydrogène expliquent l'évolution des températures d'ébullition ou de fusion de composés hydrogénés au sein d'une colonne (figure 3). Elles expliquent également pourquoi la glace est moins dense que l'eau liquide (*cf.* Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* (p. 372)).

En outre, les liaisons hydrogène permettent de stabiliser des molécules. Par exemple, une molécule acceptrice de liaisons H sera plus facilement solvatée dans un solvant protique, donneur de liaisons H.

Enfin, les liaisons hydrogène ont une importance particulière dans le vivant car elles sont responsables du lien entre les deux brins de l'ADN ou de la structure secondaire des protéines.

✉ Exercice n° 2

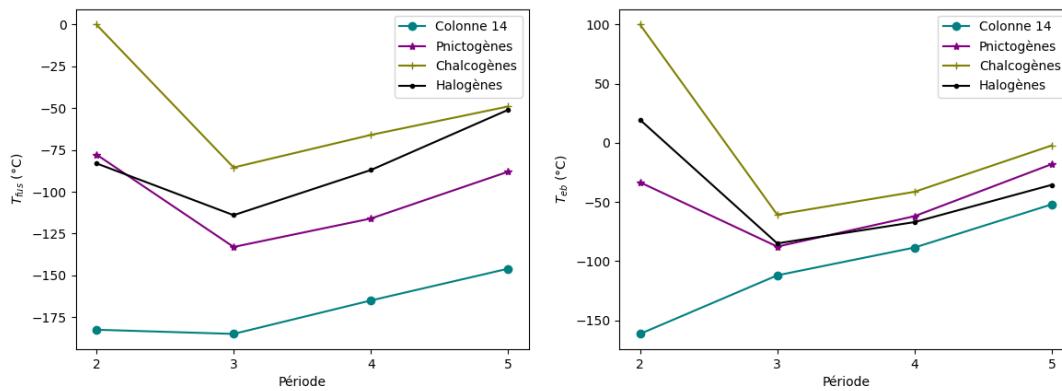


Figure 3 – Evolution des températures de fusion et d'ébullition de composés au sein d'une même colonne.

C/ Ordres de grandeur énergétiques à retenir

Interactions	Energie [kJ/mol]
London	10-30
Interactions de van der Waals	0 pour les molécules apolaires, jusqu'à 30 pour les molécules polaires
Keesom	
Debye	< 2
Liaison hydrogène	10-40

Tableau 3 – Energies des différentes liaisons faibles.

Par comparaison, l'énergie associée à l'agitation thermique à 25 °C vaut 2,5 kJ/mol et celle des liaisons covalentes plusieurs centaines de kJ/mol.

IV - Séparation d'un mélange en TP

Capacités exigibles (PCSI)

Réaliser et mettre en œuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite. Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié. Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.

Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre.

Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase. Déterminer une constante de partage.

Expliquer l'intérêt d'un évaporateur rotatif.

Mettre en œuvre une CCM pour la caractérisation d'un produit et le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée. Interpréter l'ordre d'élation des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.

- Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*

A/ Extraction d'un précipité

1) Essorage

Lorsqu'en fin de synthèse on observe la précipitation du produit d'intérêt (c'est-à-dire qu'il forme une phase solide dispersée dans le solvant de réaction), il est nécessaire de l'isoler pour pouvoir le caractériser. Pour cela, on réalise un **essorage** en utilisant un **dispositif de filtration Büchner** ou un verre fritté (en fonction de la taille des grains du solide, on choisit la porosité adaptée du système de filtration). Pour accélérer l'essorage, le solvant est entraîné par un vide partiel créé par une trompe à eau reposant sur l'effet Venturi ou par une pompe à vide.

Après avoir essoré le solide, il est nécessaire de le laver pour retirer les impuretés (réactifs, catalyseurs, sous-produits, ...) piégés dans le précipité. Pour cela, on utilise un solvant de lavage refroidi pour diminuer la solubilité du produit d'intérêt et éviter son passage en phase liquide. On **triture** le solide, c'est-à-dire que l'on casse les agrégats avec une baguette en verre ou une spatule, pour mettre toute la surface en contact avec le solvant de lavage. Durant cette étape, il est indispensable de couper le vide pour laisser le temps au solvant de solubiliser les impuretés. On effectue trois phases de lavage puis on laisse le solide sur le Büchner avec l'aspiration pendant 5 à 10 min pour le sécher.

2) Filtration

On peut aussi se retrouver dans la situation où le produit d'intérêt est soluble dans le milieu réactionnel mais des impuretés à éliminer ont précipité (catalyseur dans la synthèse de Suzuki, pierre ponce, ...). On parle alors de **filtration**. Si les impuretés sont de grande taille, on peut se contenter d'un entraînement du milieu réactionnel par gravité à travers un filtre plissé dans un entonnoir. Sinon, on utilise le même dispositif que pour la technique d'essorage.

3) Recristallisation

On peut également utiliser la différence de solubilité entre un produit et ses impuretés pour le purifier. Pour cela, on le disperse dans un minimum de solvant dans lequel il est insoluble à froid et soluble à chaud (idéalement, on calcule le volume de solvant grâce à la valeur de la solubilité à chaud). Il faut alors que les impuretés soient solubles dans le solvant à froid et à chaud.

Lorsque l'on chauffe, le produit d'intérêt se solubilise et libère les impuretés piégées dans ses grains. Elles restent alors en solution lors du refroidissement tandis que le produit d'intérêt cristallise lentement. On isole ensuite le produit des impuretés dans le solvant par essorage.

B/ Séparation de deux liquides immiscibles

Pour ce faire, on utilise une **ampoule à décanter** et on procède à une **extraction liquide-liquide**. Dans l'ampoule, on observe deux phases séparées par un ménisque. La phase de plus faible densité est située au-dessus de l'autre.

En synthèse organique, il est fréquent que le produit d'intérêt ait plus d'affinité pour l'une des deux phases. Pour quantifier cela, on utilise la **constante de partage** :

$$K_P = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (10)$$

où $[A]_{org}$ est la concentration du produit d'intérêt dans la phase organique et $[A]_{aq}$ celle dans la phase aqueuse. On peut également définir $\log P = \log(K_P)$ comme la mesure de l'hydrophilie (si $\log P < 0$) ou de la lipophilie (si $\log P > 0$).

Exercice n°3

Lors d'une extraction liquide-liquide, on cherche à faire passer le composé d'intérêt d'une phase à l'autre (organique si $K_p >> 1$, aqueuse sinon). On nomme la phase qui contient le composé d'intérêt phase **extraite** et on dit que le composé est **extrait**. On **lave** ensuite la phase d'intérêt avec un solvant immiscible de sorte à retirer les impuretés résiduelles. Si le produit d'intérêt se situe dans la phase organique, on ajoute une dernière étape au processus de traitement : le **relargage**. Il consiste à laver la phase organique par une solution saturée en chlorure de sodium. Cette solution très polaire va capter les dernières molécules d'eau présentes dans la phase organique (on commence à **sécher** cette phase) sans entraîner le produit d'intérêt en phase aqueuse.

C/ Séparation d'un mélange homogène

1) Extraction d'un produit d'intérêt soluble dans un solvant

Après avoir effectué une extraction liquide-liquide, on se retrouve avec une phase organique contenant uniquement (ou presque) le composé d'intérêt. Pour récupérer ce dernier, on va chercher à évaporer le solvant dont la température d'ébullition est inférieure. Pour ne pas avoir à chauffer trop fort le bain thermostat, on utilise une pression réduite créée par une pompe à vide. Enfin, le ballon contenant le mélange solvant + produit d'intérêt est mis en rotation pour homogénéiser sa température et éviter les retards à l'ébullition.

2) Séparation de deux solutés

Après ce qui a été vu dans le cours, la séparation de deux solutés solubles dans un même solvant pourrait paraître impossible. On va en fait utiliser une autre phase pour introduire une différence d'affinité avec les solutés.

Définition

La **chromatographie** est une méthode de séparation de composés chimiques qui sont distribués entre deux phases : une **phase stationnaire** et une **phase mobile**.

Dans cette partie, on se focalise sur la **chromatographie sur couche mince** (CCM). Le but est de déterminer comment des composés d'un mélange sont différemment séparés sur la plaque et comment les reconnaître.

Etude de la phase stationnaire La phase stationnaire d'une CCM est un gel déposé sur une plaque rectangulaire en aluminium. Il peut s'agir de silice (la plupart du temps), mais aussi d'alumine ou de cellulose. La particularité de ce support est qu'il peut générer un grand nombre d'interactions avec les composés à séparer et avec la phase mobile.

La silice est un composé polaire et protique. Elle peut donc engager des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène avec les composés à séparer. Ainsi, un composé aura d'autant plus d'affinité avec la silice qu'il sera polaire et protique (sur la figure 4, l'alcool et l'eau sont plus retenus que l'aldéhyde).

Choix de l'éluant Dans une méthode de chromatographie d'adsorption, il y a compétition entre l'adsorption de l'échantillon à séparer sur la phase stationnaire et leur solubilisation dans la phase mobile appelée **éluant**. L'éluant peut être plus ou moins polaire et protique ou aprotique. Cela signifie que les composés à séparer sont plus ou moins solubles dans cet éluant. On peut ainsi établir une **série éluotropique**, qui classe les solvants en fonction de leur polarité puis de leur proticité (figure 5).

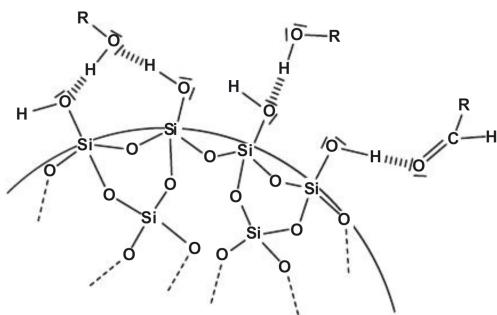


Figure 4 – Interactions entre une phase stationnaire de silice et diverses molécules (**Source** : Bernard (p. 128)).

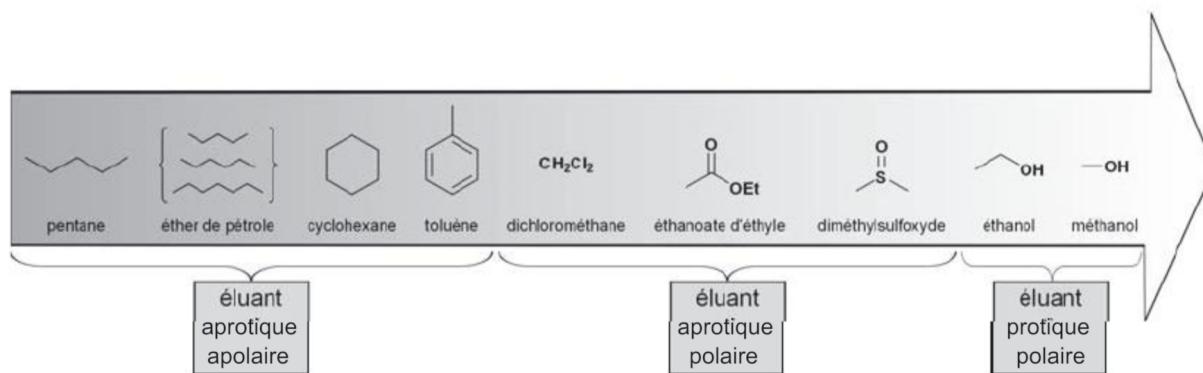


Figure 5 – Série élutropique (**Source** : Bernard (p. 128)).

La plaque de CCM est placée verticalement dans une cuve **saturée de vapeurs** de l'éluant. Ce dernier migre peu à peu sur la plaque par **capillarité** en entraînant les composés.

Pour un même composé, la migration est d'autant plus grande que l'éluant est polaire et protique car il y a une plus grande compétition entre l'éluant et la phase stationnaire. Pour un même éluant, un composé est d'autant plus retenu qu'il est polaire et protique car les interactions avec la phase stationnaire seront très importantes.

Révélation de la plaque La CCM est une chromatographie analytique car elle permet d'identifier des composés en fonction de leur élution. Si les composés sont colorés, la révélation se fait directement, à l'œil nu. Cependant, les produits chimiques sont rarement colorés. On utilise donc des méthodes physiques ou chimiques pour les révéler :

Pour déterminer à quel composé correspond quelle tache, on peut comparer les élutions du brut réactionnel avec des composés commerciaux purs (réactifs de la synthèse, produit attendu). On peut également mesurer le **rapport frontal** qui est le rapport entre la distance d'élution du composé et la distance parcourue par le front de solvant. Ces rapports sont spécifiques à chaque composé et dépendent des phases stationnaire et mobile utilisées. Elles peuvent donc être tabulées dans un ouvrage de manipulations.

Si seule la CCM est au programme de PCSI, il faut savoir qu'il est possible d'utiliser la chromatographie comme méthode de séparation. On utilise alors une colonne de silice.

Savoir inutile pour briller en société L'unique Prix Nobel de Chimie concernant la chromatographie a été attribué à Martin et Synge en 1952. Ils proposaient un modèle par analogie avec la distillation pour expliquer le phénomène de séparation des composés dans une colonne. Cependant, il s'est avéré que ce modèle est complètement faux. Les deux co-récipiendaires ne se sont pas vus retirer le prix car ils ont tout de même mis au point un nouveau type de chromatographie encore très utilisé dans les laboratoires de recherche.

⚗️ Manipulations en lien avec le chapitre

- Mesure de la CMC du dodécylsulfate de sodium.
- Catalyse par transfert de phase.
- Mesure d'une constante de partage (acide benzoïque entre l'eau et l'huile de tournesol, diiode entre eau et cyclohexane, ...).
- Comparaison des températures de fusion de l'acide maléique et de l'acide fumarique.
- Réaction de Cannizzaro.
- Séparation des pigments de l'épinard.
- Visualisation des liaisons hydrogène avec Avogadro.

Evaluation formative

❓ <https://app.wooclap.com/AAUNIZ/questionnaires/668e73d563f1366ac6f87bb1> ❓

Cristallographie

Mots-clés : solide cristallin, variété allotropique, modèle du cristal parfait, structure cfc, population, coordinence, compacité, masse volumique, site intersticiel, habitabilité, liaison métallique, alliage, solide covalent, graphite, diamant, solide moléculaire, solide ionique.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 4)
- Angenault, *Symétrie et structure - Cristallochimie du solide*
- Burrows, *Chimie³*, chap. 5
- [Fiche du graphite sur le site L'élémentarium](#)
- Site web [Les éléments chimiques](#)
- Gréacias, *1^{re} année Chimie PCSI*, Compétences prépas, chap. 17
- Jensen, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72(5), 395
- [Collection numérique STL-SPCL, académie de Montpellier](#)

Introduction

La cristallographie est étudiée dès le XVII^e siècle par Kepler (flocons de neige). Mathématiciens et physiciens ont beaucoup contribué à ce domaine, les premiers en théorisant les empilements réguliers (Bravais et ses réseaux) et les seconds en développant des méthodes d'analyse spécifiques aux solides cristallins (Bragg et la DRX). La cristallographie est un outil très puissant pour comprendre la structure et les propriétés des solides.

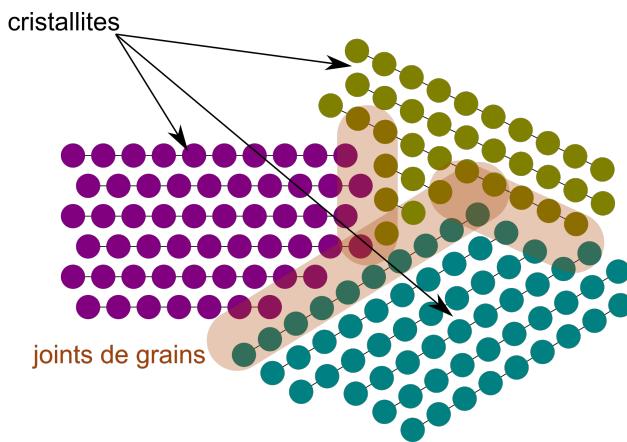
I - Classification des solides

A/ Solides cristallins et amorphes

Les composés à l'état solide peuvent se trouver sous différentes formes :

- **cristallin** : les atomes, molécules ou ions constitutants le solide sont ordonnés de manière régulière. On observe la répétition périodique de motifs structuraux sur l'intégralité du solide. Le sel de table (NaCl), les métaux en tant que corps purs et la glace sont des exemples de solide cristallins ;
- **amorphe** : les molécules ne sont pas orientées de manière régulière. Un solide amorphe ne possède pas de point de fusion net. Le verre en est un exemple ;
- **semi-cristallin** : le solide présente des phases cristallines et des phases amorphes. On peut définir le **taux de cristallinité** comme le rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du solide. Plus ce taux est proche de 1, plus le solide est proche d'un état cristallin ;
- **polycristallin** : il s'agit d'un cas particulier entre solide cristallin et solide semi-cristallin avec un taux de cristallinité très élevé. Le solide est constitué de phases cristallines différentes appelées **cristallites** séparées par de très fines phases amorphes, les **joints de grains**.

Dans ce cours, on se focalise sur les solides cristallins.



B/ Variétés allotropiques

En fonction de la température et de la pression de solidification, un même élément peut présenter des phases cristallines différentes appelées **variétés allotropiques**.

Le plus bel exemple d'élément présentant des variétés allotropiques différentes est le carbone :



Figure 6 – Deux variétés allotropiques du carbone.

II - Le processus de cristallisation

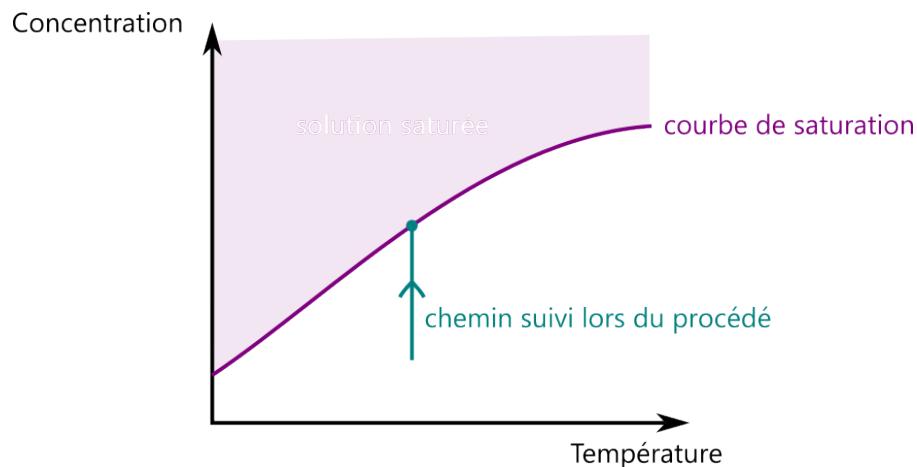
Capacités exigibles (Tle STL-SPCL)

Expliquer le principe de la cristallisation par refroidissement ou par évaporation en exploitant une documentation.

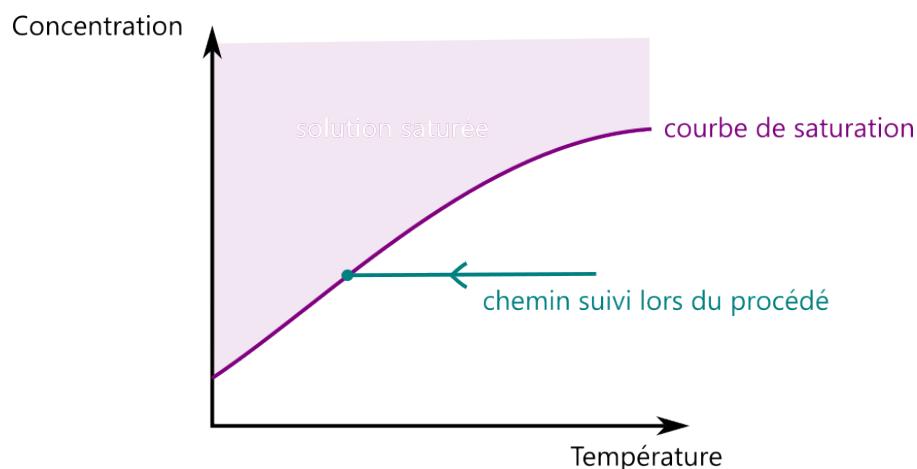
Utiliser une courbe de solubilité en fonction de la température pour déterminer des conditions de cristallisation.

L'obtention de cristaux se fait nécessairement par un processus lent, de sorte à laisser le temps aux particules de s'aligner et aux cristaux de croître. En partant d'une solution du composé d'intérêt, on peut suivre les deux approches suivantes.

Cristallisation par évaporation En élevant la température de la solution, le solvant s'évapore peu à peu. La solution se concentre alors et finit par atteindre la courbe de saturation du composé la constituant. Au delà, des germes de solide apparaissent, on parle de nucléation, puis croissent : les cristaux apparaissent.



Cristallisation par refroidissement En refroidissant la solution, on finit par atteindre la courbe de saturation du composé. De nouveau, des germes apparaissent puis croissent menant à la formation de cristaux. Ce procédé peut également être mené à partir du composé d'intérêt pur en phase liquide. La grandeur d'intérêt n'est alors plus la solubilité, mais la température de fusion du composé.



Remarque Quel que soit le procédé, il faut toujours aller au delà de la courbe de saturation car il existe une zone métastable dans laquelle il y a surfusion du composé d'intérêt. L'approche présentée ici est purement thermodynamique.

III - Modèle du cristal parfait

Capacités exigibles (PCSI)

Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques.

Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie.

Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.

Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.

Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites intersticiels et pour déterminer des paramètres géométriques.

Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.

Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.

Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.

Définition

Cristal parfait : ensemble de particules empilées régulièrement dans l'espace. Sa structure est tripériodique, sans défauts et de dimension infinie.



Figure 7 – La halite, de formule NaCl, cristallise dans une structure cubique. On retrouve cet arrangement tridimensionnel à l'échelle macroscopique, sur des monocristaux formés très lentement.

Les "particules" en question peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. Elles sont assimilées à des sphères dures.

Le cristal peut donc être vu comme un **réseau** que l'on peut décrire entièrement à partir d'une unité élémentaire appelée **maille simple**. Le cristal parfait correspond ainsi à l'assemblage de mailles parallélépipédiques.

Remarques Il existe un nombre infini de mailles simples, leur particularité étant qu'elles ne contiennent qu'un seul nœud du réseau.

Les atomes ou molécules du motifs ne coïncident pas nécessairement avec les nœuds du réseau.

A/ Empilements compacts de sphères

On peut décrire un cristal parfait comme un empilement de plans de particules, considérées comme des sphères.

On pourra en particulier chercher quel empilement permet d'obtenir la structure la plus compacte possible (c'est-à-dire présentant le moins de vide). Pour cela, on dessine les différents plans :

- **plan A** : on fait en sorte de maximiser la tangente entre les différentes particules. Alors, chaque particule possède six voisines.

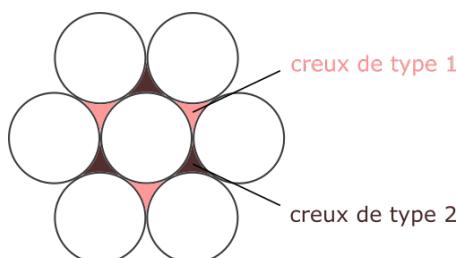


Figure 8 – Schématisation du plan A.

- **plan B** : on peut placer les particules du plan B dans les creux ($n^{\circ} 1$ ou $n^{\circ} 2$) du plan A. L'un ou l'autre de ces choix conduit au même type d'empilement.

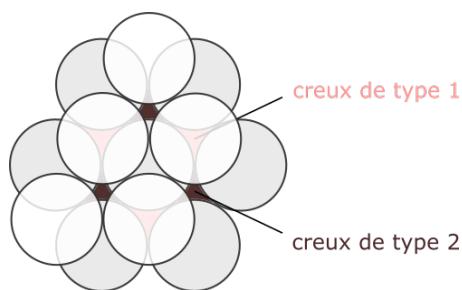
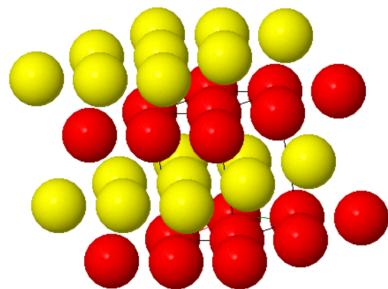
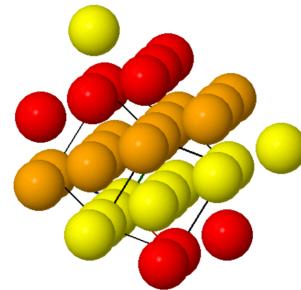


Figure 9 – Schématisation du plan B.

- **plan C** : enfin, on peut positionner de deux manières le dernier plan sur les creux du plan B. Soit on place les particules dans les creux situés au-dessus des particules du plan A. On obtient alors une structure de type ABA également appelée hexagonale compacte. Soit on place les particules situées dans les creux communs aux plans A et B. On obtient alors une structure de type ABCA également appelée **cubique faces centrées**.



(a) Structure ABA ([lien ChemTube3D](#)).



(b) Structure ABCA ([lien ChemTube3D](#)).

Figure 10 – Structures cristallographiques compactes.

Par la suite, on se focalise sur les structures cubiques faces centrées (cfc).

B/ Caractéristiques de la maille

On peut caractériser une maille cristalline par un certain nombre de grandeurs :

- la **population** : nombre d'atomes par maille.

On peut dénombrer le nombre d'atomes dans une maille cfc. Les sommets du cube, au nombre de 8, sont partagés entre 8 mailles, et les atomes au milieu des faces, au nombre de 6 sont partagés entre 2 mailles. Alors,

$$p = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \quad (11)$$

Il y a **quatre** atomes dans une maille cfc.

- la **coordinence** : nombre de voisins que possède chaque atome.

Pour la déterminer, on reprend les empilements de plans d'atomes. Au sein d'un plan, un atome possède six voisins. Il possède également trois voisins dans le plan au-dessus et trois voisins dans le plan en-dessous. Ainsi, la coordinence du cuivre dans une structure cfc vaut 12.

- la **compacité** : rapport du volume occupé par les atomes dans une maille sur le volume de la maille :

$$\tau = \frac{V_{atomes}}{V_{maille}} \quad (12)$$

Une structure cfc possède une population de 4. On a donc $V_{atomes} = 4 \times V_{atome} = 4 \times \frac{4}{3}\pi r_{Cu}^3$, où r_{Cu} est le rayon métallique du cuivre. On peut relier le rayon métallique et l'arête du cube, appelée **paramètre de maille** a , puisque sur une diagonale, on trouve trois atomes tangents (qui se touchent) donc :

$$d = \sqrt{2} a = 4 r_{Cu} \quad (13)$$

Alors, la compacité de la structure vaut :

$$\tau = \frac{\frac{16}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0,74 \quad (14)$$

Il s'agit de la plus grande compacité observée. C'est justement pour cela qu'on dit que la structure cfc est une structure compacte.

La structure de la maille permet également de déterminer une grandeur macroscopique du solide : sa **masse volumique**. Il s'agit du rapport de la masse des atomes dans une maille sur le volume de la maille :

$$\rho = \frac{m_{atomes}}{V_{maille}} \quad (15)$$

Dans une maille cfc, on peut aisément déterminer la masse des atomes dans une maille :

$$m_{atomes} = 4 \times m_{Cu} = 4 \times \left(\frac{M_{Cu}}{\mathcal{N}_A} \right) \quad (16)$$

On en déduit la masse volumique du cuivre : $\rho_{Cu} = 8\,900 \text{ kg/m}^3$, qui correspond à ce qui est tabulé (de manière générale, les métaux ont une masse volumique de l'ordre de $1\,000 \text{ kg/m}^3$).

 **Conseil** Pensez à convertir la masse molaire en kg/mol ! Une fois l'application numérique faite, vérifiez que l'ordre de grandeur est juste. Si ce n'est pas le cas, vérifiez l'homogénéité des unités.

Exercice n°1

C/ Limites du modèle du cristal parfait

La masse volumique mesurée et la masse volumique calculée à l'aide du modèle du cristal parfait sont du même ordre de grandeur et assez proche. Néanmoins, une différence subsiste malgré les barres d'erreur.

La 1^{re} limite du modèle du cristal parfait tient dans la définition du cristal parfait : il est impossible d'obtenir un solide cristallin de dimension infinie. Le modèle n'est donc vrai qu'au cœur du solide, suffisamment loin des bords. En outre, la majorité des solides cristallins possèdent des défauts, qu'ils soient ponctuels (absence d'une particule ou présence d'une autre en trop) ou étendus (écart à la structure cristalline à une plus grande échelle). Ces défauts ont une influence sur les propriétés physicochimiques des cristaux.

D/ Sites interstitiels

On sait que la compacité d'une structure cubique face centrée vaut 74 %. Cela signifie qu'il y a 26 % de vide dans cette structure dite compacte. On peut donc observer des zones particulièrement vides dans la structure cristalline appelées **sites interstitiels**.

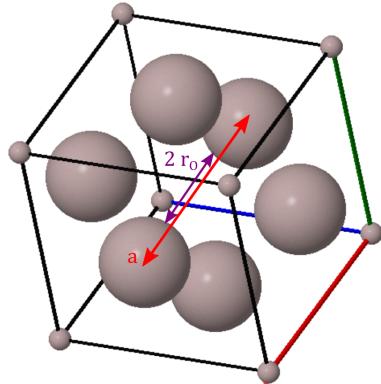
 **ChemTube3D** Visualisation des sites interstitiels d'une structure cfc.

Définition

Habitabilité : rayon d'un site interstiel.

Dans une structure cfc, on recense deux types de sites interstielis :

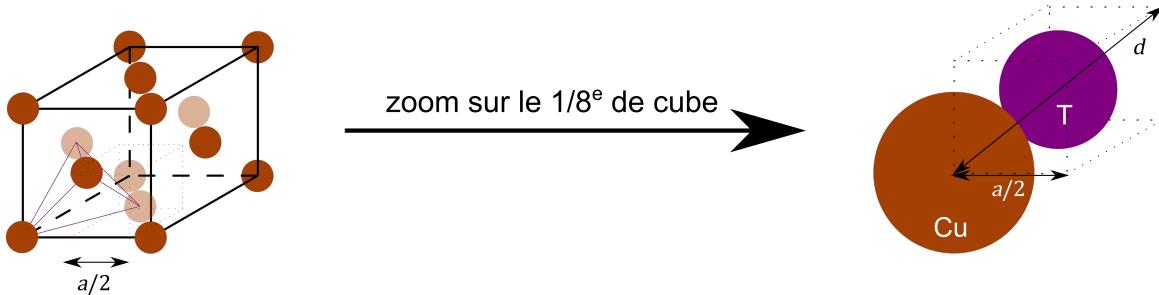
- les **sites octaédriques**, entourés par six atomes voisins, se trouvent au centre de la maille cfc et au milieu des arêtes.



On peut déterminer le rayon d'un site octaédrique, également appelé **habitabilité**, en utilisant la condition de tangence des atomes dans la maille. On sait qu'il y a tangence entre l'atome au centre d'une face et les quatre côtés. Alors, $4r_{Cu} = \sqrt{2}a$ et :

$$r_O = \frac{1}{2}(a - 2r_{Cu}) = (\sqrt{2} - 1)r_{Cu} \simeq 0,414 r_{Cu} \quad (17)$$

- les **sites tétraédriques**, entourés par quatre atomes voisins, se trouvent au milieu des huitièmes de cube d'arête $a/2$.



Le calcul de l'habitabilité des sites tétraédriques est un peu plus complexe. On se place sur la demi-diagonale du huitième de cube :

$$\frac{D}{4} = r_T + r_{Cu} = \frac{\sqrt{3}}{4}a \quad (18)$$

On utilise le lien entre rayon du cuivre et paramètre de maille (équation 13) pour en déduire :

$$r_T = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r_{Cu} = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_{Cu} \simeq 0,225r \quad (19)$$

☞ Exercice n°2

IV - Métaux et alliages

Capacités exigibles (PCSI)

Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ODG énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.

Citer des exemples d'alliage et de leur intérêt par rapport à des métaux purs.

Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution et d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.

A/ La liaison métallique

Définition

Métal : matériau dont la conductivité est élevée (de l'ordre de 1×10^7 S/m) et diminue lorsque la température augmente.

Les éléments métalliques se retrouvent dans la classification périodique en-dessous de la diagonale reliant l'aluminium et le livermorium. Ils ont pour caractéristiques communes une faible valeur d'électronégativité et une bande de conduction partiellement remplie.

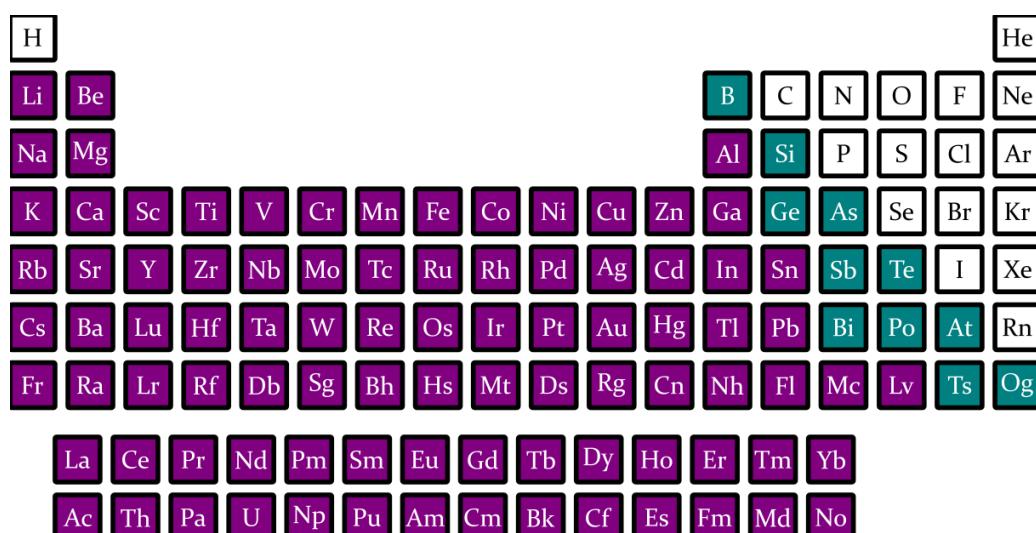


Figure 11 – Localisation des éléments métalliques (violet) et des métalloïdes (bleu-vert) dans la classification périodique.

Définition

La **liaison métallique** correspond à la liaison covalente entre des atomes métalliques.

La liaison métallique ne possède pas de direction préférentielle du fait de la délocalisation des électrons libres sur l'ensemble du métal.

Définition

Le **rayon métallique** est égal à la moitié de la distance entre les centres de deux atomes plus proches voisins au sein d'un solide métallique. Il s'agit donc du rayon atomique pour un élément métallique.

Le rayon métallique diminue le long d'une période et augmente le long d'une colonne, tout comme le rayon atomique. On peut retenir l'ordre de grandeur 130-265 pm. La valeur élevée du rayon métallique pour les alcalins et les alcalino-terreux fait que les énergies de cohésion des solides métalliques associés sont faibles (de l'ordre de 100 kJ/mol), comparées aux métaux du bloc *d* (de l'ordre de 500 à 800 kJ/mol).

Les éléments chimiques Evolution du rayon métallique dans la classification périodique.

B/ Propriétés des métaux

1) Propriétés mécaniques

Les métaux sont des matériaux très **tenaces** du fait des valeurs élevées d'énergies de la liaison métallique. Ils résistent donc bien à la traction. Cette propriété est caractérisée par le **module de Young E** , qui est de l'ordre de 1 GPa pour les alcalins, 10 GPa pour les alcalino-terreux et 100 GPa pour les métaux du bloc *d*. Son évolution suit celle de la force de la liaison métallique.

Les métaux sont également des matériaux **malléables** et **ductiles** : ils se déforment aisément sous l'effet d'une contrainte. On peut expliquer cette propriété à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres. Puisque les cations forment un empilement régulier, le glissement des plans les uns par rapport aux autres ne change globalement pas les interactions autour des atomes : mise à part les atomes à la surface, ils gardent le même nombre de voisin. Le glissement coûte donc peu d'énergie et le métal se déforme en conséquence (figure 12).

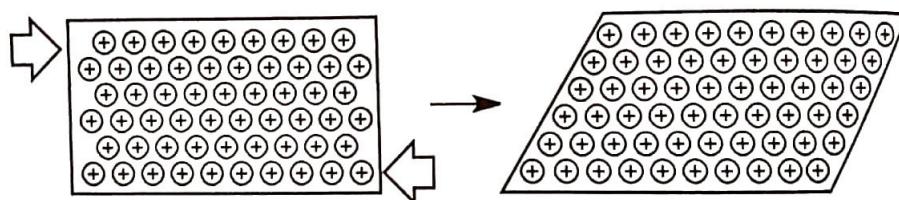


Figure 12 – Déformation d'un métal par glissement des plans les uns sur les autres (Source : Fosset, Chimie tout-en-un (p. 662)).

2) Conduction électrique

Toujours dans le cadre du modèle du gaz d'électrons libres, sous l'effet d'un champ électrique, les électrons libres se meuvent suivant la même direction. Il en résulte la création d'un courant d'où la propriété de conducteur électrique des métaux. Cette propriété est caractérisée par la **conductivité électrique σ** (qui s'exprime en S/m).

Métal	Na	Cu	Ag	Au	Zn	Fe
Conductivité ($10^6 \times \text{S}/\text{m}$)	21,1	62,5	66,7	45,2	16,9	10,2

Bien que l'argent soit meilleur conducteur électrique que le cuivre, il est beaucoup plus cher. C'est pourquoi on utilise du cuivre dans la majorité des circuits électriques.

La conductivité électrique dépend de la température : elle décroît lorsque la température augmente. Cela peut s'expliquer de nouveau à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres : lorsque la température augmente, l'agitation thermique est plus forte, ce qui augmente les frottements des électrons libres sur la structure cristalline. Ils sont donc ralentis et la conductivité du métal est moins grande.

Les métaux possèdent d'autres propriétés remarquables : ils sont également d'excellents conducteurs thermiques, de bons réducteurs, des matériaux opaques à l'aspect brillant, ...

C/ Description des alliages

Définition

Alliage : association de plusieurs composés dont le majoritaire est un métal.

On considère un alliage composé majoritairement d'un composé métallique A et d'un composé minoritaire (métallique ou non) B. On distingue deux types d'alliages :

- les **alliages de substitution** : B occupe des positions de A dans la maille cristalline, de manière aléatoire. Ceci n'est possible que si A et B ont des tailles, des électronégativités et des structures cristallines proches. *Exemple* : Le cuivre ($\chi(\text{Cu}) = 1,75$ sur l'échelle d'Allred, $r_m(\text{Cu}) = 128 \text{ pm}$, structure cfc) et l'or ($\chi(\text{Cu}) = 1,42$ sur l'échelle d'Allred, $r_m(\text{Cu}) = 144 \text{ pm}$, structure cfc) forment un alliage de substitution Cu_3Au de structure cfc.
- les **alliages d'insertion** : B occupe les **sites interstitiels** de la maille cristalline de A. Cela n'est possible que si B est très petit devant A, ce qui implique généralement que B n'est pas métallique (il peut s'agir de carbone, d'hydrogène, de bore d'azote, ...). *Exemple* : Les aciers sont des alliages de fer et de carbone, où la composition en carbone est comprise entre 0 et 2% en masse.

Modification des propriétés des métaux La non-homogénéité de l'alliage par rapport au corps pur métallique a une influence sur la liaison métallique, et donc sur les propriétés du matériau. Dans l'industrie, on priviliege l'utilisation de l'acier (alliage de fer et de carbone) plutôt que du fer pur car il est moins malléable et ductile. La présence d'atomes dans les sites interstitiels empêche la structure de pouvoir beaucoup se déformer.

En joaillerie, l'or est mélangé à d'autres métaux pour changer sa couleur. L'or blanc est ainsi un alliage d'or, d'argent et de palladium, et l'or rose est un alliage d'or, de cuivre et d'argent.

V - Solides covalents et moléculaires

Capacités exigibles (PCSI)

Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons H dans un cristal de structure donnée.

Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons H (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondant.

Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).

A/ Interactions en jeu

On peut trouver un certain nombre d'interactions au sein d'un solide covalent ou moléculaire :

- des liaisons covalentes, qui définissent les solides covalents. ex : les formes allotropiques du carbone (graphite, diamant, ...);
- des liaisons hydrogène. ex : les formes de la glace;
- des interactions de van der Waals. ex : diiode.

Ces deux premières interactions sont directives, ce qui influe fortement la structure cristalline. Les deux dernières sont de faible énergie, ce qui explique les **faibles températures de fusion** des cristaux moléculaires et leur **fragilité**.

✎ Exercice n° 3

B/ Le graphite et le diamant : des formes allotropiques du carbone

🌐 [ChemTube3D Visualisation des formes allotropiques du carbone.](#)

Diamant Le diamant présente une structure cfc dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de carbone. Tous les atomes de carbone sont tétracoordinés et les angles entre deux liaisons font donc 109° .

Cette structure cristalline reposant sur des liaisons covalentes explique la très grande dureté du diamant. Il est le solide **le plus dur** sur l'échelle de Mohs (graduée de 1 à 10) et est utilisé pour façonner un grand nombre de matériau dans l'industrie. Le diamant est également un **isolant électrique** ($\sigma = 10^{-14} \text{ S/cm}$) car les électrons sont localisés sur les atomes de carbone.

Le graphite La structure du graphite est quant à elle très différente de tout ce qui a été présenté jusqu'alors. Elle est constituée de plans parallèles de type ABA. La maille du graphite est alors hexagonale.

Si au sein d'un plan les liaisons sont covalentes et les atomes trivalents, les différents plans sont liés par des interactions de van der Waals. Les plans peuvent donc aisément glisser les uns par rapport aux autres : le graphite est très **friable** (dureté entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs) et c'est pourquoi il est utilisé dans les crayons à papier. La structure des plans nous fait comprendre que les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du plan. Il s'agit donc d'un **excellent conducteur électrique au sein d'un plan** ($\sigma = 25 \times 10^3 \text{ S/m}$ dans un feuillet contre $\sigma = 25 \text{ S/m}$ perpendiculairement aux feuillets).

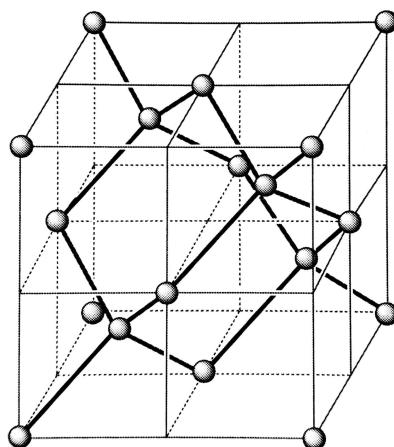


Figure 13 – Structure cristalline du diamant
(Source : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*).

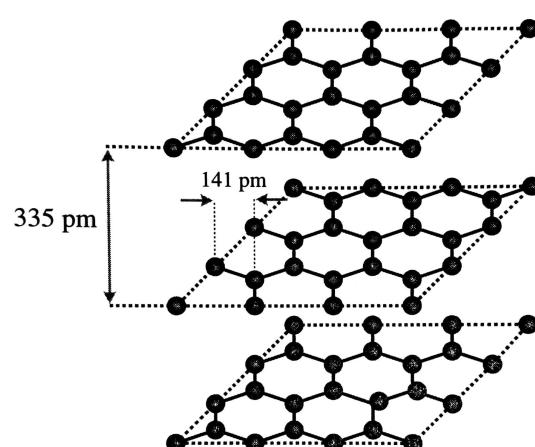


Figure 14 – Structure cristalline du graphite
(Source : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*).

VI - Solides ioniques

Capacités exigibles (PCSI)

Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ODG de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

Comparer le rayon d'un atome à ceux de ses ions.

Associer la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion, dans une structure cubique de type AB fournie, à la valeur du paramètre de maille.

A/ Modèle du solide ionique parfait

Le modèle du solide ionique parfait repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- Le cristal ionique est un **cristal parfait** : structure périodique dans les trois dimensions, infinie et sans défauts ;
- Les ions sont considérés comme des **sphères dures, immobiles** et possédant une **charge ponctuelle**. Le fait que les électrons sont localisés sur les ions permet d'expliquer le caractère **isolant** des solides ioniques : il n'y a pas de mouvement de charges ;
- La structure cristalline correspond à un **minimum énergétique** ;
- Il y a **électroneutralité** de la structure, c'est-à-dire autant de charges positives que de charges négatives, tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique, dans une maille.

B/ Le rayon ionique

Chimie³ (p. 115 et p. 246)

Le **rayon ionique** est défini à partir de la distance internucléaire entre un anion et un cation en contact dans un solide ionique. En effet, cette distance est égale à la somme des rayons anionique et cationique. Elle peut être mesurée par diffraction des rayons X.

Le rayon ionique augmente le long d'une colonne du tableau périodique. Pour des ions isoélectroniques, c'est-à-dire qui possèdent le même nombre d'électrons de valence, il diminue de gauche à droite du tableau, comme le rayon atomique.

Enfin, pour un même élément, le rayon ionique d'un anion est généralement plus grand que le rayon atomique, et celui d'un cation plus petit. Le premier ajoute un ou des électrons au cortège électronique ce qui l'étend. Le second retire un ou des électrons au cortège électronique, ce qui concentre la densité électronique plus proche du noyau.

Le rayon ionique s'étend de quelques dizaines de picomètres pour les cations peu polarisables à plus de 200 pm pour les anions très polarisables.

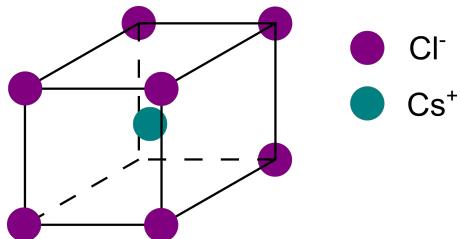
C/ Cohésion du solide ionique

La cohésion du cristal ionique est due à la contribution d'une force coulombienne attractive entre les charges de signes opposées et de forces répulsives coulombienne entre les charges de même signe et également entre les nuages électroniques. L'énergie de cohésion est alors très élevée (de l'ordre de 800 kJ/mol), ce qui explique la **température de fusion élevée** des solides ioniques.

On peut considérer qu'il y a tangence entre les ions de charges opposées mais pas entre les ions de même charge. On comprend alors pourquoi les solides ioniques sont très **fragiles** : une contrainte peut mettre en vis-à-vis des charges de même signe et donc rompre la cohésion du cristal.

Exemple Le chlorure de césium.

On considère le chlorure de césium CsCl, qui cristallise dans une double structure cubique simple : les ions Cl^- ($r_- = 181 \text{ pm}$) occupent les sommets d'un cube et un ion Cs^+ ($r_+ = 167 \text{ pm}$) est au centre.



[ChemTube3D Visualisation de la structure cristalline de CsCl.](#)

La condition de tangence donne le long de la grande diagonale :

$$\sqrt{3}a = 2r_+ + 2r_- = 696 \text{ pm} \Leftrightarrow a = 402 \text{ pm} \quad (20)$$

On peut en outre vérifier que deux cations ou deux anions ne se touchent pas sur une arête : $2r_+ = 334 \text{ pm}$ et $2r_- = 362 \text{ pm}$ sont bien inférieurs à a .

Remarque Du fait de la tripéridicité du cristal parfait, on peut indifféremment placer les cations ou les anions aux sommets de la maille. Les translations selon les trois directions de l'espace permettent de retrouver la même structure à l'infini.

Exercice n° 4

Savoir inutile pour briller en société Si vous avez visité Bruxelles, vous connaissez forcément l'Atomium, monument de 102 mètres de hauteur construit pour l'Exposition universelle de 1958. "Atomium" est un mot-valise composé de "atome" et "aluminium", matériau de construction de la structure. En chimistes avisés, vous pourrez remarquer que la structure cristalline représentée est une maille cubique centrée. Cela ne correspond pas à la structure cfc de l'aluminium mais à la structure du fer α !



⚠ Manipulations en lien avec le chapitre

- Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation de la vanilline (<http://svt.ac-besancon.fr/cristallisation-de-la-vanilline/>).
- Comparer la masse volumique d'un métal mesurée expérimentalement à celle obtenue à l'aide du modèle du cristal parfait.
- Utiliser un logiciel de visualisation 3D (par exemple ChimGéné) pour étudier des mailles cristallines et mesurer des grandeurs caractéristiques.

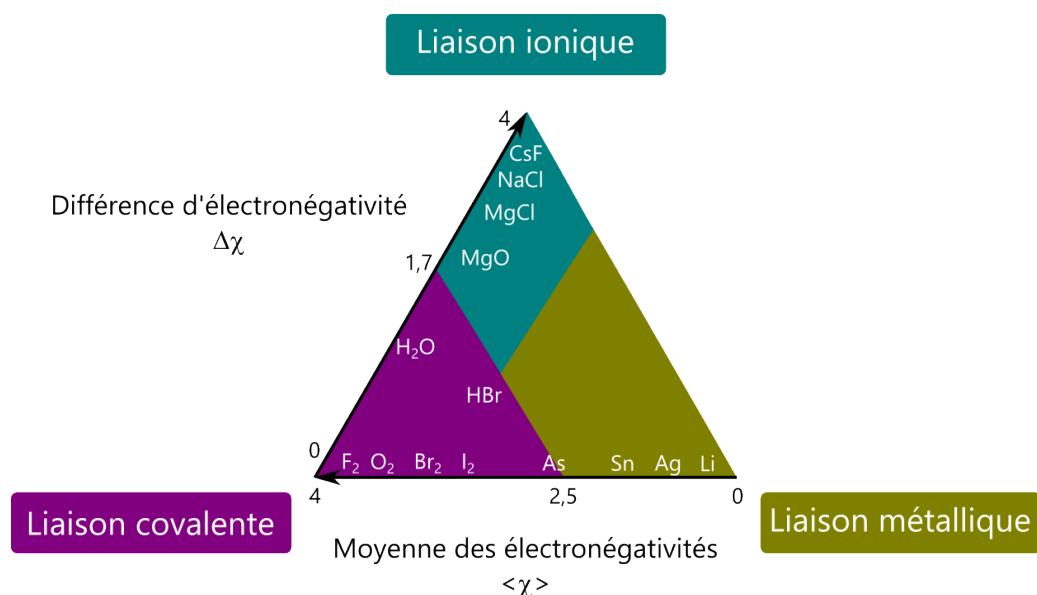
Evaluation formative

❓ <https://app.wooclap.com/ZICPLB/questionnaires/668e8eae8b8eddccc979fe39> ?

Bilan du thème 1

	Métal	Solide covalent	Solide moléculaire	Solide ionique
Particule	Atome métallique	Atome	Molécule	Ion
Interaction entre particules	Liaison métallique	Liaison covalente	Interaction faible	Liaison ionique
Energie de liaison (kJ/mol)	100-800	100-300	1-40	800
Masse volumique (kg/m ³)	$5 - 8 \times 10^3$	$1 - 3 \times 10^3$	$< 1 \times 10^3$	$1 - 4 \times 10^3$

Pour trancher entre liaison ionique, liaison covalente ou liaison métallique, il existe un outil appelé **triangle de van Arkel-Ketelaar**. Il est gradué par rapport à deux grandeurs : la différence d'électronégativité entre les deux atomes de la liaison et la moyenne de leurs électronégativités.

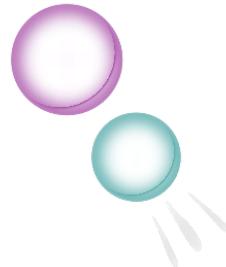




THEME 2



CINETIQUE CHIMIQUE



Chapitres du thème

La loi de vitesse	1
Mécanismes réactionnels	12
Procédés industriels continus	24

La loi de vitesse

Evaluation diagnostique

Avant de participer au cours, testez vos connaissances du lycée sur les prérequis du chapitre. Si vous rencontrez des difficultés, relisez le chapitre "Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique" de 1^{re} générale.

?

<https://app.wooclap.com/ORLUKA/questionnaires/668fff93a11d218d885693c9>

?

Mots-clés : loi de vitesse, acte élémentaire, constante de vitesse, ordre partiel, ordre global, méthode intégrale, temps de demi-réaction, méthode différentielle, méthode des vitesses initiales, dégénérescence de l'ordre, ordre apparent, relation empirique d'Arrhénius, énergie d'activation, profil réactionnel, coordonnées réactionnelles, état de transition, complexe activé, théorie de l'état de transition, équation d'Eyring.

Bibliographie :

- *Physique-Chimie Terminale*, Lelivrescolaire, chap. 5
- Dumas, *L'indispensable en cinétique chimique*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 4
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC*, 4^e édition (programme 2022)
- [Cours de "Cinétique chimique" de M.-P. Bassez, Univ. de Strasbourg](#)
- ["Processus élémentaire"](#), Wikipédia
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période*
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un*
- [Gold book](#), IUPAC
- [§ Microréversibilité](#), chap. 2 "Réactions élémentaires", cours de cinétique de D. Lavabre et V. Pi-mienta, Univ. de Toulouse III
- Atkins, *Chimie physique*, éd. de Boeck
- Le Hir, *Chimie générale - SUP MPSI-PCSI-PTSI*, éd. Masson (1996)

Introduction

La cinétique chimique permet de décrire l'évolution temporelle de la réaction avant qu'elle n'atteigne son état d'équilibre. Elle peut conduire à la détermination de son mécanisme. On oppose souvent la cinétique à la **thermodynamique**. Cette dernière nous indique si une réaction chimique est possible et nous donne son état d'équilibre. Elle est régie non pas par une dynamique moléculaire mais par des énergies - ou potentiels chimiques - que le système tend à minimiser.

On parle de cinétique **homogène** lorsque le système étudié n'est composé que d'une seule phase. On parle de cinétique **hétérogène** lorsqu'il en présente au moins deux.

Dans ce cours, on se focalise sur les systèmes **fermés** (il n'y a pas d'échange de quantité de matière avec l'extérieur), **homogènes**, **isochores** (le volume du réacteur V est constant), **isothermes** (la température T du système est maintenue constante) et **uniformes**.

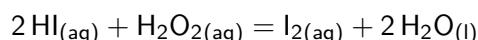
I - Expressions de la vitesse d'une réaction chimique

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.

A/ Vitesses volumiques

Considérons la réaction :



Définition

Vitesse volumique de formation d'un produit : dérivée temporelle de la quantité de matière du produit divisée par le volume, exprimée en mol/L/s :

$$v_p = \frac{1}{V} \frac{dn_p}{dt} \quad (1)$$

Ici,

$$v_{I_2} = \frac{1}{V} \frac{dn_{I_2}}{dt}; \quad v_{H_2O} = \frac{1}{V} \frac{dn_{H_2O}}{dt} \quad (2)$$

Pour un système isochore, on peut exprimer la vitesse volumique d'apparition grâce à la concentration :

$$v_p = \frac{dc_p}{dt} \quad (3)$$

Définition

Vitesse volumique de consommation d'un réactif : opposé de la dérivée temporelle de la quantité de matière du produit divisé par le volume, exprimée en mol/L/s :

$$v_r = \frac{1}{V} \frac{dn_r}{dt} \quad (4)$$

Ici,

$$v_{HI} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{HI}}{dt}; \quad v_{H_2O_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} \quad (5)$$

Les vitesses sont toujours positives !

On peut relier ces expressions en utilisant la notion d'**avancement** ξ :

	2 HI	+	H_2O_{2}	=	I_2	+	2 H_2O
$t = 0$	$n_{HI}(0)$		$n_{H_2O_2}(0)$		$n_{I_2}(0)$		$n_{H_2O}(0)$
t	$n_{HI}(0) - 2\xi(t)$		$n_{H_2O_2}(0) - \xi(t)$		$n_{I_2}(0) - \xi(t)$		$n_{H_2O}(0) - 2\xi(t)$

La variation de quantité de matière de l'espèce HI s'exprime : $dn_{HI} = -2d\xi$. On remarque que le coefficient stœchiométrique associé à une espèce est compté positivement s'il s'agit d'un produit et négativement s'il s'agit d'un réactif.

Définition**Vitesse volumique de réaction :**

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (6)$$

exprimée en mol/L/s.

Donc,

$$r = \frac{-1}{2} \frac{1}{V} \frac{dn_{HI}}{dt} = \frac{1}{2} v_{HI} = v_{H_2O_2} = v_{I_2} = \frac{1}{2} v_{H_2O} \quad (7)$$

B/ Actes élémentaires

Pour déterminer une autre expression de la vitesse d'une réaction chimique, il est nécessaire de définir la notion d'**acte élémentaire**, également appelé **processus élémentaire**.

Définition

Acte élémentaire : réaction chimique traduisant une **réalité microscopique**. Il décrit les collisions qui ont lieu entre molécules conduisant à des produits, **sans étape intermédiaire**.

Les actes élémentaires sont toujours représentés par des flèches simples \longrightarrow .

Généralement, un acte élémentaire satisfait à certaines de ces conditions :

- Il présente une **faible molécularité** (nombre de molécules entrant en collision lors de la réaction). Usuellement, elle est inférieure à 3 ;
- Il y a **peu de réarrangement** des molécules lors de la réaction élémentaire. Un très faible nombre de liaisons est créé et rompu (max 4) ;
- Les coefficients stœchiométriques des molécules intervenant au cours de l'acte élémentaire sont **entiers** pour traduire une réalité microscopique.

☞ *Exercice n° 1*

C/ Loi de vitesse**Définition**

Loi de vitesse : expression de la vitesse en fonction des concentrations des espèces en solution.

Pour la plupart des réactions chimiques, la vitesse de la réaction s'exprime comme un produit de concentrations. C'est ce qu'on appelle la **loi de vitesse**.

Pour l'exemple de la sous-partie I-A/, on a :

$$r = k[H\text{I}]^n[\text{H}_2\text{O}_2]^m[\text{I}_2]^p[\text{H}_2\text{O}]^q \quad (8)$$

n , m , p et q sont appelés **ordres partiels**. Il s'agit de nombres entiers et positifs. On remarque alors que travailler en milieu concentré accélère la réaction chimique. Généralement, les ordres partiels associés aux produits sont nuls, mais il peut arriver qu'une réaction soit autocatalytique et dans ce cas ce n'est pas vrai. Il arrive également que le solvant intervienne dans la loi de vitesse.

k est la **constante de vitesse de la réaction**. Son unité dépend de la valeur de l'ordre global pour que r s'exprime en mol/L/s. Elle ne dépend que de la température et du milieu.

On peut également définir l'**ordre global** de la réaction comme la somme de ses ordres partiels.

⚠ Lorsque la loi de vitesse n'est pas le produit de puissances de concentrations, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

Loi de Van't Hoff

Pour un acte élémentaire, les ordres partiels des réactifs sont égaux aux coefficients stœchiométriques, ceux des autres espèces sont nuls.

⚠ La réciproque de la loi de Van't Hoff n'est pas vraie.

☞ Exercice n°2

II - Détermination de l'ordre d'une réaction avec un seul réactif intervenant dans la loi de vitesse

Capacités exigibles (PCSI, MPSI)

Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée.

Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique.

Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction.

Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif.

Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.

Capacité expérimentale : Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'ordre d'une réaction, dépendant du système chimique étudié et de la méthode d'analyse employée.

A/ Méthode intégrale

On propose une valeur pour l'ordre global de la réaction et on voit si l'allure de la concentration des espèces en fonction du temps correspond à cet ordre.

Exemple Décomposition du bromure de nitrosyle : $2 \text{NOBr}_{(\text{g})} = \text{NO}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{g})}$

Ordre 0 L'équation différentielle vérifiée par la concentration en NOBr est :

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k [\text{NOBr}]^0 = k \quad (9)$$

On intègre cette équation :

$$[\text{NOBr}] = [\text{NOBr}]_0 - 2kt \quad (10)$$

Ainsi, si on trace le graphe $[\text{NOBr}] = f(t)$ et que l'on obtient une fonction affine, l'hypothèse d'ordre 0 est vérifiée et la constante de vitesse est l'opposée de la pente de la courbe tracée. Sinon, on fait l'hypothèse d'un ordre supérieur.

Ordre 1 Le calcul est fait dans l'exercice 1.2 :

$$[\text{NOBr}] = [\text{NOBr}]_0 e^{-2kt}$$

Si le tracé de $\ln[\text{NOBr}] = f(t)$ est une fonction affine, alors l'hypothèse d'ordre 1 est vérifiée et la constante de vitesse est l'opposée de la pente de la courbe tracée. Sinon, on fait l'hypothèse d'un ordre supérieur.

Ordre 2 L'équation différentielle vérifiée par la concentration en A est :

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k[\text{NOBr}]^2 \quad (11)$$

Alors,

$$-\frac{d[\text{NOBr}]}{[\text{NOBr}]^2} = 2kdt$$

On intègre entre l'instant initial et un temps t quelconque :

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} - \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} = 2kt \Leftrightarrow \frac{1}{[\text{NOBr}]} = \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} + 2kt \quad (12)$$

Il faut cette fois tracer $\frac{1}{[\text{NOBr}]} = f(t)$, et ainsi de suite.

☞ Exercices n° 3

B/ Exploitation du temps de demi-réaction

Définition

Temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$: temps au bout duquel l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale.

Si la réaction est totale, il s'agit du temps au bout duquel la concentration du réactif limitant est égale à la moitié de sa valeur initiale.

Ordre 0 Au temps de demi-réaction, pour l'exemple précédent,

$$[\text{NOBr}](t = \tau_{1/2}) = [A]_0 - 2k\tau_{1/2} = \frac{[\text{NOBr}]_0}{2}$$

Donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{[\text{NOBr}]_0}{4k} \quad (13)$$

On mesure donc $\tau_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A. Si le temps de demi-réaction est proportionnel à $[\text{NOBr}]_0$, la réaction est d'ordre 0 et on peut accéder à la valeur de sa constante de vitesse.

Ordre 1 Au temps de demi-réaction, pour la réaction ${}^{40}\text{K} \rightarrow \text{produits}$,

$$[{}^{40}\text{K}](t = \tau_{1/2}) = [{}^{40}\text{K}]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{[{}^{40}\text{K}]_0}{2}$$

Donc :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (14)$$

On mesure donc $\tau_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en A. Si le temps de demi-réaction est indépendant de $[A]_0$, la réaction est d'ordre 1 et on peut accéder à la valeur de sa constante de vitesse.

Les réactions de désintégration nucléaire sont toutes d'ordre 1. A partir du temps de demi-vie (ou **période radioactive**) des isotopes radioactif, on peut remonter à leur constante de vitesse de désintégration. Ensuite, en mesurant la concentration en un isotope radioactif d'un objet ancien par exemple, on peut remonter à son âge.

☞ Exercice n° 4

Ordre 2 On suit le même raisonnement pour une réaction d'ordre 2 et on trouve que le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

C/ Méthode différentielle

Exemple Décomposition du pentaoxyde d'azote : $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} = 2 \text{NO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$

La loi de vitesse s'exprime :

$$r = k[\text{N}_2\text{O}_5]^n \quad (15)$$

$$\ln(r) = \ln(k) + n \ln[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (16)$$

La vitesse r de la réaction peut être obtenue à partir de la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5] = f(t)$: il s'agit de l'opposé de la tangente à la courbe en chaque point.

Il suffit de tracer $\ln r = f(\ln[\text{N}_2\text{O}_5])$ pour trouver l'ordre de la réaction : il s'agit du coefficient directeur de la courbe. On peut également déterminer la constante de vitesse k par cette méthode.

☞ Exercice n° 5

III - Détermination des ordres partiels dans le cas général

Capacités exigibles (PCSI)

Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale en se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques.

Exemple Décoloration de l'érythrosine B : $\text{ery}_{(\text{aq})} + \text{ClO}_{(\text{aq})}^- = \text{produit}$

La loi de vitesse s'exprime *a priori* :

$$r = k[\text{ery}]^n[\text{ClO}^-]^m[\text{H}_2\text{O}]^p \quad (17)$$

A/ Dégénérescence de l'ordre

On se ramène à une seule inconnue en plaçant toutes les concentrations en excès sauf une. On peut alors considérer les concentrations des espèces en excès comme **constantes** au cours du temps, ce qui simplifie alors la loi de vitesse :

$$r = k_{app}[\text{ery}]^n \quad (18)$$

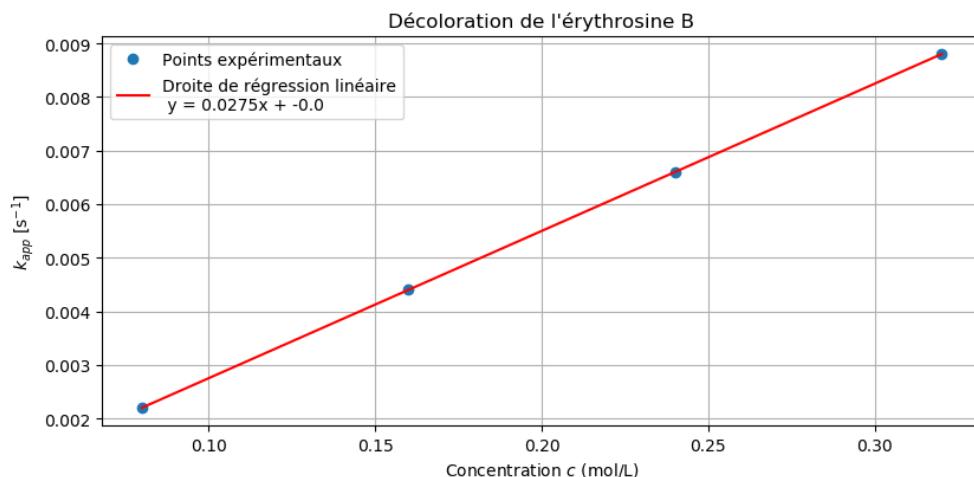
avec $k_{app} = k[\text{ClO}^-]^m[\text{H}_2\text{O}]^p$ la **constante de vitesse apparente** de la réaction.

Il suffit alors de déterminer l'ordre partiel n , appelé **ordre apparent**, et la constante de vitesse apparente à l'aide d'une méthode décrite ci-dessus. Puis, en faisant varier la concentration des espèces en excès et en traçant $\ln k_{app} = f(\ln(c))$, on trouve une fonction affine de coefficient directeur égal à m ou p et d'ordonnée à l'origine égale au logarithme de la constante de vitesse de la réaction.

Ici, après avoir déterminé que l'ordre partiel en érythrosine est égal à 1, on mesure k_{app} pour différentes concentrations en ClO^- :

$[\text{ClO}^-]$ [mol/L]	0,08	0,16	0,24	0,32
$k_{app} \times 10^3$ [s^{-1}]	2,20	4,40	6,60	8,80

On voit bien que k_{app} est proportionnelle à $[\text{ClO}^-]$. Donc la réaction est d'ordre 1 par rapport aux ions hypochlorites.



B/ Méthode des conditions initiales stœchiométriques

On suppose que l'ordre partiel associé à l'eau est nul. Cette méthode nous permet d'obtenir l'ordre global de la réaction.

On place initialement les réactifs en conditions stœchiométriques. Ainsi, leurs concentrations sont liées sur tout la durée de la réaction. Ici, on aurait :

	ery	+	ClO^-	=	produit
$t = 0$	n_0		n_0		0
t	$n_0 - 2\xi(t)$		$n_0 - \xi(t)$		$\xi(t)$

Ainsi, la loi de vitesse s'exprime :

$$r = k[\text{ery}]^n[\text{ClO}^-]^m = k[\text{ery}]^{n+m} \quad (19)$$

On peut suivre la concentration en érythrosine en fonction du temps donc en traçant $\ln(r) = f(\ln[\text{ery}])$, on trouve une fonction affine de coefficient directeur $n + m$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

IV - Aspects énergétiques de l'acte élémentaire

Capacités exigibles (PCSI)

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.

Reconnaitre dans un protocole des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.

Capacité expérimentale : Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.

A/ Relation empirique d'Arrhénius

Une première approche de la cinétique chimique repose sur la **théorie des collisions** (années 1920), qui utilise la théorie cinétique des gaz : les molécules, considérées comme des sphères dures, subissent des collisions. Si l'énergie de la collision, liée à l'énergie cinétique des molécules, est supérieure à un seuil, l'**énergie d'activation**, il peut y avoir une réaction chimique.

Loi empirique d'Arrhénius (1889)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (20)$$

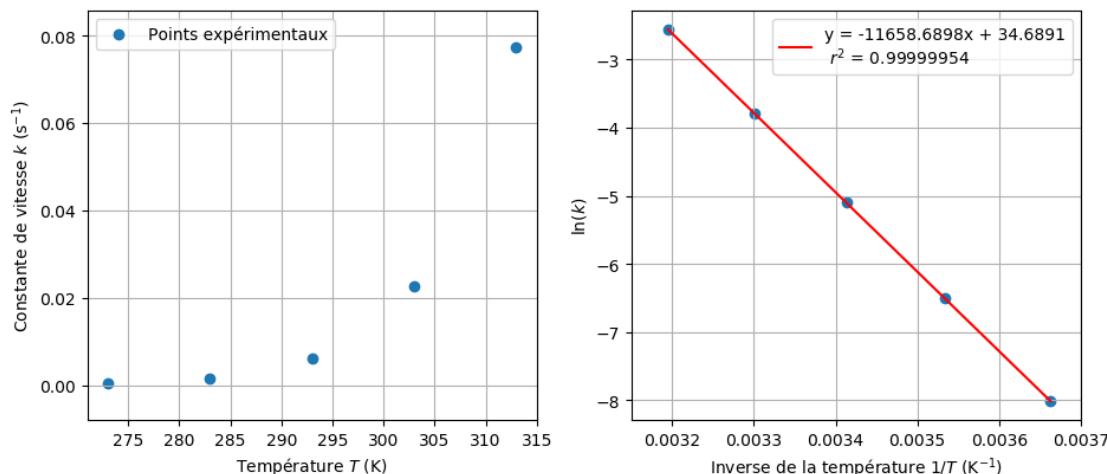
avec R la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol/K}$) et A une constante indépendante de la température et positive appelée **facteur pré-exponentiel** ou **facteur de fréquence** ou encore **facteur de choc**.

L'**énergie d'activation** E_a est, selon Arrhénius, l'énergie macroscopique nécessaire pour que la réaction ait lieu, supposée indépendante de la température. En pratique, elle varie assez peu sur les intervalles de température étudiés, ce qui fait que la relation d'Arrhénius est valable pour les manipulations de TP.

Le bromure de tertiobutyle réagit avec l'eau suivant la réaction :



On a mesuré expérimentalement la constante de vitesse de cette réaction à différentes températures. Si l'on trace $\ln(k) = f(1/T)$, on peut déterminer l'énergie d'activation à partir du coefficient directeur a de la régression linéaire associée : $E_a = -a \times R = 9,693 \times 10^4 \text{ J/mol}$.



La constante de vitesse augmente avec la température. La cinétique de la réaction est d'autant plus **grande** que l'on **chauffe** le système chimique. Cela s'explique par le fait que l'agitation ther-

mique augmente le nombre de collisions entre les molécules et donc la probabilité qu'une réaction chimique ait lieu.

Remarque L'allure de la courbe $\ln(k) = f(T)$ peut paraître surprenante car elle ne présente pas de plateau pour les grandes températures. Si l'on reprend l'expression de la loi d'Arrhénius, le terme dans l'exponentielle est toujours très petit car l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation est de 50 à 100 kJ/mol tandis que la température se limite à quelques centaines de Kelvins. La courbe est donc "zoomée" sur les faibles valeurs de T .

B/ Profil énergétique

Considérons la réaction élémentaire : $\text{HBr} + \text{Cl}^\bullet \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{HCl}$. Plusieurs variables géométriques sont pertinentes pour décrire cette transformation : la distance H-Br (d_1), la distance H-Cl (d_2) et l'angle $\widehat{\text{BrHCl}}$. Il est alors possible de représenter l'évolution de l'énergie potentielle du système chimique en fonction de ces paramètres géométriques, sous la forme d'une **hypersurface**. Par exemple, si on ne considère que les deux distances, on obtient la figure 1.

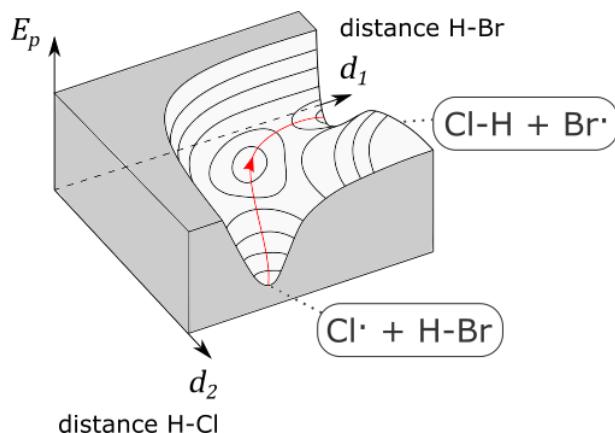


Figure 1 – Hypersurface d'énergie potentielle de la réaction $\text{HBr} + \text{Cl}^\bullet \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{HCl}$.

Les réactifs et les produits correspondent à des **minima locaux** de la surface d'énergie. La réaction chimique suit le chemin rouge entre ces deux minima. Elle passe par un **col** d'énergie potentielle : il s'agit du chemin le moins énergétique.

Définition

Principe de microréversibilité : le système chimique suit le même chemin pour passer des réactifs aux produits que pour passer des produits aux réactifs.

On peut représenter l'énergie potentielle en fonction de l'abscisse curviligne du chemin réactionnel, appelée **coordonnée réactionnelle** (CR), pour obtenir un graphe en deux dimensions (figure 2). Cette courbe est appelée **profil énergétique** ou **profil réactionnel**.

Définition

Etat de transition : état de plus haute énergie sur le profil réactionnel.

Complexe activé : structure moléculaire associée à l'état de transition. Sa durée de vie est très courte (de l'ordre de 10^{-13} s). Il **ne peut pas être isolé** avec les outils actuels.

Sur le profil énergétique, on reconnaît une énergie de seuil, nécessaire pour franchir le col de l'état

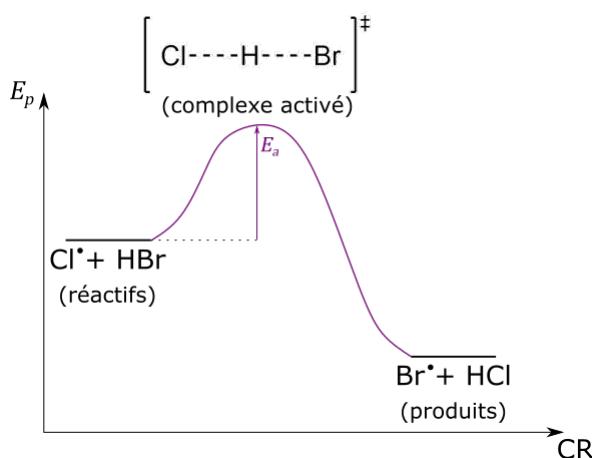


Figure 2 – Profil énergétique de l'acte élémentaire.

de transition. Elle correspond à l'**énergie d'activation** de la réaction élémentaire, précédemment définie par la loi empirique d'Arrhénius.

C/ Théorie de l'état de transition

Capacités exigibles (PC)

Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard de réaction à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.

Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.

Eyring, Evans et Polanyi ont établi en 1935, de manière indépendante, une relation entre la constante de vitesse et la température en utilisant des raisonnements de thermodynamique statistique. La théorie qui en résulte est appelée **théorie de l'état de transition** ou théorie du complexe activé.

Considérons une réaction élémentaire : $A + BC \longrightarrow AB + C$. Le complexe activé est noté $[ABC]^{\ddagger}$. La théorie de l'état de transition repose sur plusieurs hypothèses :

- Si le système moléculaire a surmonté le col énergétique sur l'hypersurface d'énergie potentielle, il ne peut retourner en arrière ;
- La pseudo-réaction $A + BC \longrightarrow ABC^{\ddagger}$ est un quasi-équilibre. On peut donc lui appliquer la statistique de Boltzmann ;
- Il existe un "mouvement spécial" à l'origine de la réaction chimique. La nature de ce mouvement spécial n'a aucune influence sur le résultat final. On peut donc choisir un mouvement de translation ou de vibration par exemple dans la démonstration pour aboutir au bon résultat ;
- Le système chimique est traité d'un point de vue classique. On néglige donc tout effet tunnel qu'il pourrait y avoir au voisinage de l'état de transition sur l'hypersurface d'énergie potentielle.

Relation d'Eyring

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger\circ}}{RT}\right) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger\circ}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\ddagger\circ}}{RT}\right) \quad (21)$$

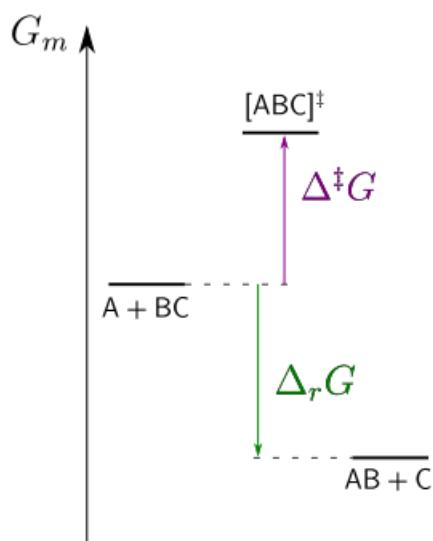
où k est la constante de vitesse de la réaction, κ un facteur assurant l'homogénéité de l'équation, k_B la constante de Boltzmann, T la température, h la constante de Planck et R la constante des gaz parfaits.

Pour aller plus loin... La démonstration de l'expression de la relation d'Eyring est dans l'ouvrage Atkins, *Chimie Physique*, chap. 27, section 4

On raisonne sur des grandeurs thermodynamiques, les grandeurs standard d'activation :

- L'**enthalpie standard d'activation** peut être interprétée comme l'énergie nécessaire pour rompre ou créer des liaisons lors de la formation du complexe activé ($\Delta H^{\ddagger} > 0$ et $\Delta H^{\ddagger} < 0$ respectivement).
- L'**entropie standard d'activation** indique l'évolution du désordre du système lors de la formation du complexe activé. En fonction du nombre de molécules engagées, le nombre de degré de liberté augmente ou diminue, ce qui constraint l'approche des réactifs : $\Delta S^{\ddagger} > 0$ si le nombre de molécule croît et $\Delta S^{\ddagger} < 0$ sinon). Les informations apportées par les grandeurs d'activation permettent de prévoir le mécanisme de la réaction.

On peut représenter l'**enthalpie libre d'activation** ΔG^{\ddagger} ou $\Delta^{\ddagger}G$ sur un diagramme d'enthalpie libre molaire ne possédant pas d'abscisses à l'inverse d'un profil réactionnel :



Savoir inutile pour briller en société En 1912, Charles Dawson, paléontologue amateur, découvre des fragments d'un crâne humanoïde à Piltdown (Sussex). Le fossile présente un crâne développé mais une mandibule archaïque pouvant laisser à penser qu'il s'agit du "chaînon manquant" entre le genre *Homo* et les autres grands singes.

Ce n'est qu'en 1953 que des techniques d'analyse chimique (datation au fluor et à l'azote, diffraction des rayons X, ...) ont mis en évidence que le fossile était un faux : il s'agit de l'association d'une boîte crânienne humaine et d'une mandibule d'orang-outan.

⚠ Manipulations en lien avec le chapitre

- Décoloration de l'érythrosine B
- Suivi cinétique de la réaction des ions peroxydisulfate avec les ions iodure
- Détermination de l'énergie d'activation de la solvolysé du bromure/chlorure de tertiobutyle.

Mécanismes réactionnels

Mots-clés : mécanisme réactionnel, intermédiaire réactionnel, contrôle cinétique, contrôle thermodynamique, sélectivité, approximation de l'étape cinétiquement déterminante, approximation des états quasi-stationnaires, catalyseur, catalyse enzymatique, modèle de Michaelis-Menten, complexe enzyme-substrat, site actif.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*
- Auberlet Delle-Vedove, *Chimie PCSI 1^{re} période*
- Schott, *Chimie : PCSI, MPSI tout-en-un*
- [Webbook de chimie NIST](#)
- [Activité documentaire de Jean Lamerenx sur la compétition entre contrôle thermodynamique et contrôle cinétique](#)
- [Page Wikipédia de la Chymotrypsine](#)

I - De l'acte élémentaire au mécanisme réactionnel

Définition

Mécanisme réactionnel : succession d'actes élémentaires qui composent une réaction chimique.

Dans la suite, on nommera **réaction composée** une réaction chimique qui n'est pas un acte élémentaire.

A/ Allure du profil énergétique

On peut rassembler les profils énergétiques des différents actes élémentaires de la réaction complexe sur une seule courbe (figure 3). Dans ce cas, la coordonnée de réaction n'a plus de sens géométrique car ce ne sont pas les mêmes liaisons qui sont créées ou rompues au cours des différents actes élémentaires.

Le profil énergétique présente cette fois un minimum local autre que les réactifs ou les produits : il s'agit d'un **intermédiaire réactionnel** (IR). Généralement, son énergie potentielle est plus haute que celles des réactifs et des produits : il est assez **instable**, mais **peut être isolé**, contrairement au complexe activé.

Définition

Intermédiaire réactionnel : espèce formée au cours d'un acte élémentaire puis consommée au cours d'un autre. Elle n'apparaît pas dans le bilan de la réaction car ce n'est ni un réactif, ni un produit.

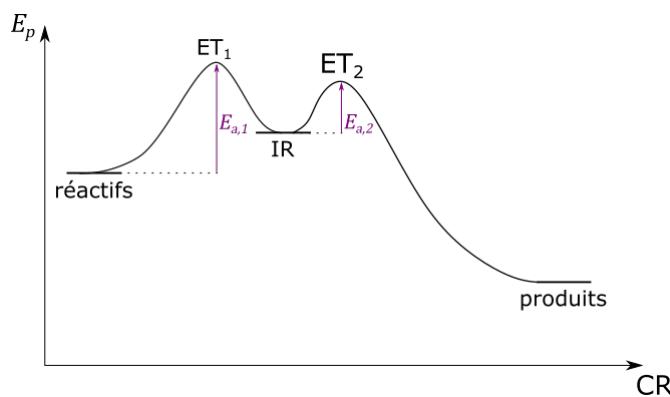


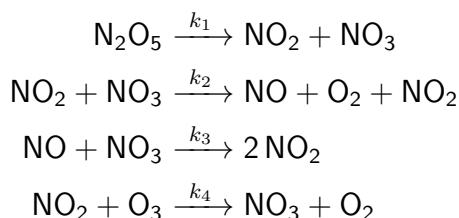
Figure 3 – Profil énergétique de la réaction composée.

Méthode – Déterminer l'équation-bilan d'une réaction à partir de son mécanisme réactionnel.

1. On somme l'ensemble des réactifs d'une part, l'ensemble des produits d'autre part.
2. Les espèces apparaissant autant des deux côtés correspondent aux intermédiaires réactionnels.
3. On soustrait les réactifs aux produits. Les espèces avec un coefficient stœchiométrique positif correspondent aux produits. Celles avec un coefficient stœchiométrique négatif aux réactifs.

Exemple Décomposition du pentaoxyde d'azote.

Le mécanisme de cette réaction est :



On somme les réactifs : $\text{N}_2\text{O}_5 + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{NO}_3 + \text{NO} + \text{O}_3$, puis les produits : $4 \text{NO}_2 + 2 \text{NO}_3 + \text{NO} + 2 \text{O}_2$.

NO_3 et NO apparaissent autant pour les produits que pour les réactifs : ce sont des intermédiaires réactionnels.

Les différences des produits par les réactifs donne : $2 \text{NO}_2 + 2 \text{O}_2 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{O}_3$ donc l'équation-bilan de la réaction est : $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_3 = 2 \text{NO}_2 + 2 \text{O}_2$.

On parle de mécanisme **ionique** lorsque les intermédiaires réactionnels sont des ions. Si les intermédiaires réactionnels sont des radicaux, on parle de mécanisme **radicalaire**.

B/ Vitesse de formation d'un composé dans une réaction composée

La vitesse de formation d'un composé A (v_A) au cours d'une réaction complexe est la somme des vitesses de formation de ce composé auxquelles on soustrait les vitesses de disparition au cours des actes élémentaires composant la réaction complexe :

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = \sum_i \nu_{A,i} v_i \quad (22)$$

pour un système chimique en solution aqueuse et isochore, avec $[A]$ la concentration de A, $\nu_{A,i}$ le coefficient stœchiométrique algébrique associé à A dans l'acte élémentaire i et v_i la vitesse de l'acte élémentaire i .

Exemple Décomposition du pentaoxyde d'azote

La vitesse de formation de NO_3 s'exprime :

$$v_{\text{NO}_3} = v_1 - v_2 - v_3 + v_4 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{NO}_3] + k_4[\text{NO}_2][\text{O}_3] \quad (23)$$

Pour ce type de réaction, la loi de vitesse est complexe car de nombreuses variables sont couplées. Il est nécessaire de recourir à des approximations pour simplifier son expression et aisément modéliser la cinétique de la réaction chimique.

☞ Exercice n° 1

II - Lien entre cinétique et thermodynamique

Capacités exigibles (PCSI)

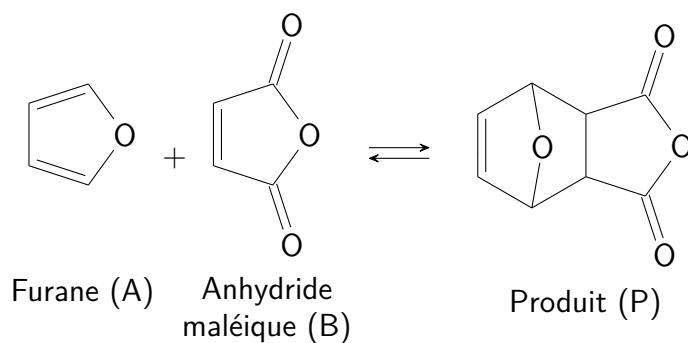
Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires.

Reconnaitre les paramètres favorisant la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives.

Capacité numérique : Etablir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

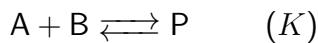
🌐 Activité documentaire de Jean Lamerenx sur la compétition entre contrôle thermodynamique et contrôle cinétique

Dans cette partie, on s'intéresse à la réaction de Diels-Alder qui sera vue plus en détail en cours de chimie organique :



A/ Lien entre constante de vitesse et constante thermodynamique

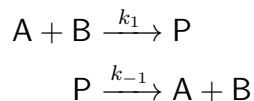
Considérons que la réaction chimique est à l'équilibre :



La constante d'équilibre s'exprime :

$$K = \frac{[\text{P}]}{[\text{A}][\text{B}]} c^\circ \quad (24)$$

La réaction peut être modélisée par deux actes élémentaires opposés :



Les lois de vitesse associées aux deux actes élémentaires s'expriment :

$$v_1 = k_1[A][B] \quad (25)$$

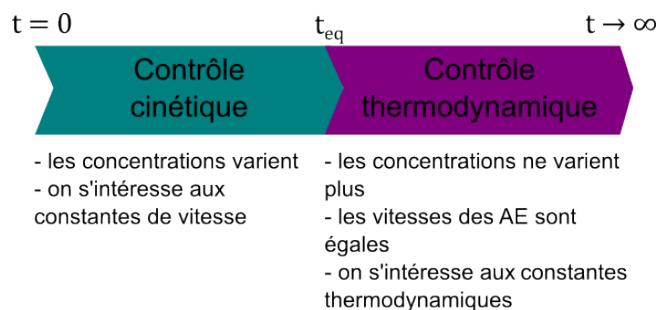
$$v_{-1} = k_{-1}[P] \quad (26)$$

La condition d'équilibre thermodynamique implique que la vitesse de la réaction dans le sens direct est égale à celle dans le sens indirect : $v_1 = v_{-1}$. On peut ainsi établir un lien entre la constante thermodynamique et les constantes de vitesse :

$$k_1[A][B] = k_{-1}[P] \Leftrightarrow \boxed{\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[P]}{[A][B]} = \frac{K}{c^\circ}} \quad (27)$$

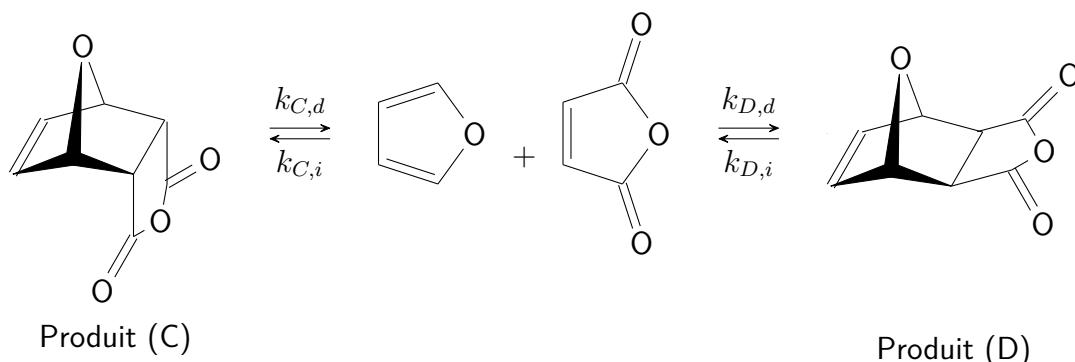
B/ Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

On définit ainsi contrôles thermodynamique et cinétique d'une réaction chimique :



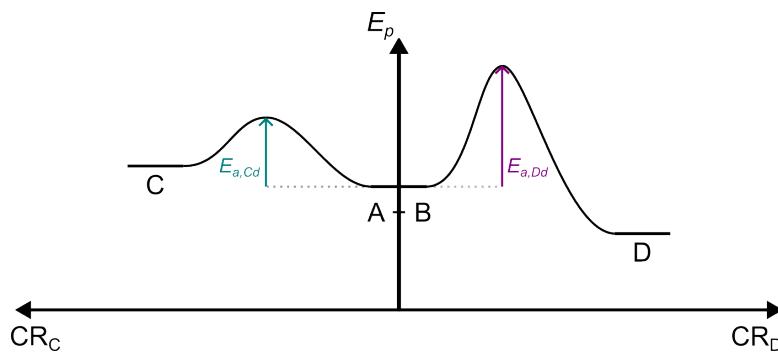
1) Produit cinétique, produit thermodynamique

Le produit de la réaction de Diels-Alder possède deux stéréoisomères qui peuvent être formés au cours de la réaction :



Le produit D est plus stable car de plus faible énergie potentielle. On l'appelle **produit thermodynamique**. Le produit C est plus rapide à former car $E_{a,Cd} > E_{a,Dd}$ donc $k_{D,d} < k_{C,d}$. On l'appelle **produit cinétique**. Cette différence fait que les quantités de C et de D produites au cours de la réaction sont différentes. On dit que la réaction est **sélective**.

● Il n'y pas toujours une dichotomie entre produits thermodynamique et cinétique. Il peut arriver qu'un même produit soit à la fois le produit thermodynamique et le produit cinétique.



2) Influence de la durée de synthèse

- Si les équilibres ne sont pas atteints (temps courts), on considère les vitesses des réactions :

$$v_C = \frac{d[C]}{dt} = k_{C,d}[A][B], \quad v_D = \frac{d[D]}{dt} = k_{D,d}[A][B]$$

Alors,

$$\frac{v_C}{v_D} = \frac{k_{C,d}}{k_{D,d}} = \frac{d[C]}{d[D]} \simeq \frac{[C]}{[D]} \quad (28)$$

Comme $k_{C,d} > k_{D,d}$, on a $[C] > [D]$: le produit C est majoritaire et on est sous **contrôle cinétique**.

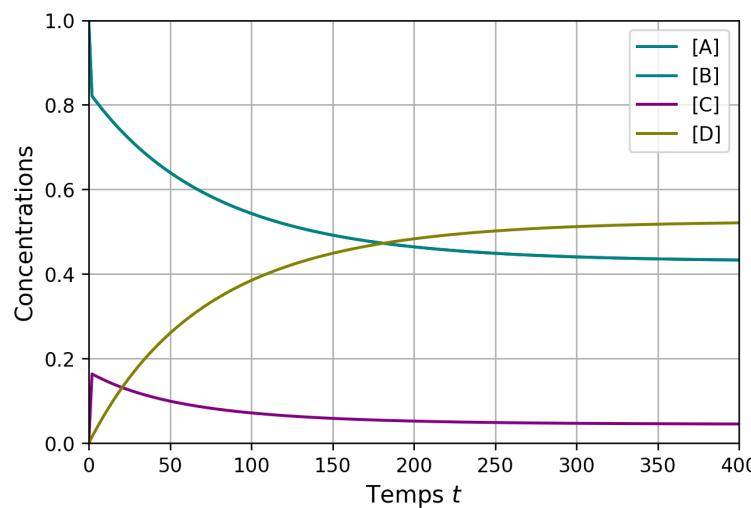
- Si les équilibres sont atteints (temps longs), on considère les constantes d'équilibres des réactions :

$$K_C = \frac{[C]}{[A][B]} c^\circ, \quad K_D = \frac{[D]}{[A][B]} c^\circ \quad (29)$$

Alors,

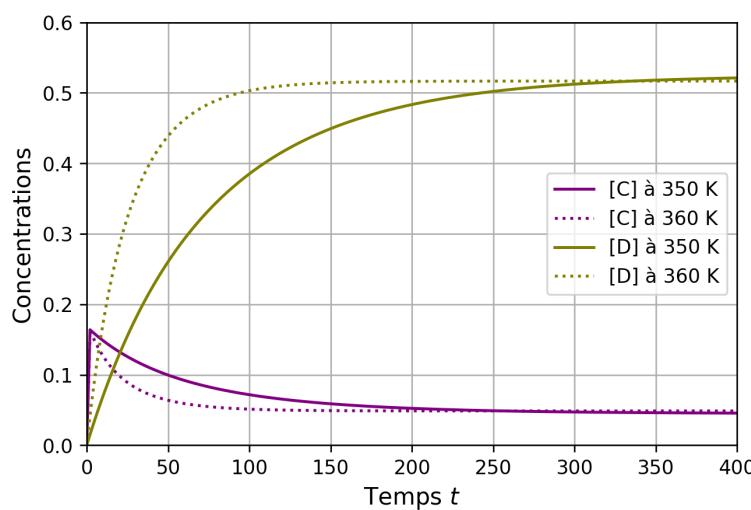
$$\frac{K_C}{K_D} = \frac{[C]}{[D]} \quad (30)$$

Comme $K_C < K_D$, on en déduit $[C] < [D]$: le produit D est majoritaire et on est sous **contrôle thermodynamique**.



3) Influence de la température

En augmentant la température, on obtient préférentiellement le produit thermodynamique. On peut l'expliquer en utilisant la loi d'Arrhénius : si la température augmente, la constante de vitesse augmente également. Les équilibres sont donc atteints plus rapidement.



☞ Exercice n°2

III - Approximations permettant de déterminer la loi de vitesse d'une réaction composée

Capacités exigibles (PCSI)

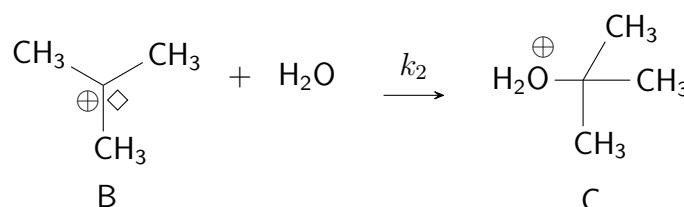
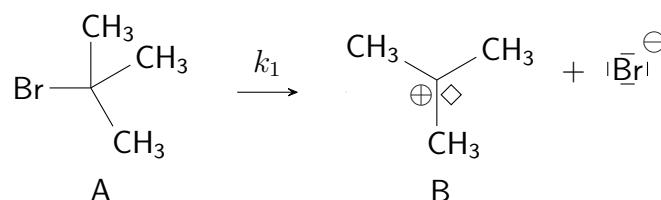
Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'ECD d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'AEQS d'un IR.

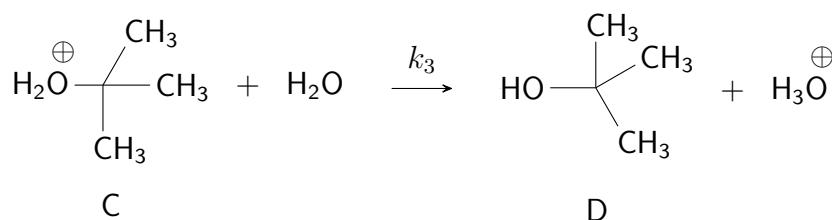
Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.

Capacités numériques : Etablir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'état quasi-stationnaire d'un IR.

A/ Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Considérons la réaction de solvolysé du chlorure de tertiobutyle :





Si $k_1 \ll k_2, k_3$, c'est-à-dire si la première étape est bien plus lente que les deux autres, on peut faire l'**approximation de l'étape cinétiquement déterminante** (ECD). La durée de la réaction est essentiellement déterminée par la durée de cette étape lente (la seconde étape est considérée comme instantanée : dès que B est formé, il est aussitôt converti en C puis en D). Alors, la vitesse de la réaction est égale à celle de la première étape.

L'étape cinétiquement déterminante s'observe sur le profil réactionnel (figure 4) : l'énergie associée au premier état de transition est bien plus grande que celles des deux autres.

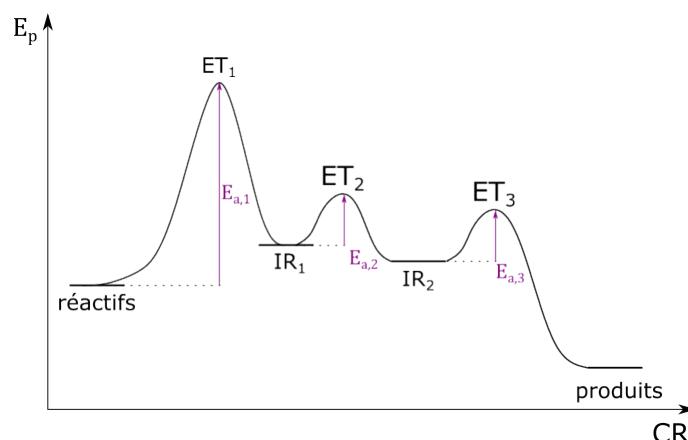


Figure 4 – Profil énergétique de la réaction composée présentant une étape cinétiquement déterminante, ici la première étape.

Si l'on considère l'évolution des concentrations en chaque espèce, on observe la même allure de courbe que dans le cas où il y a un seul acte élémentaire (figure 5).

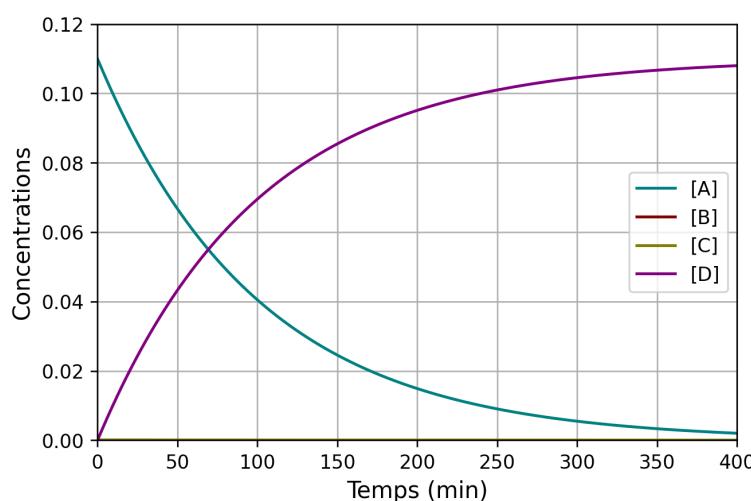


Figure 5 – Evolution des concentrations en les espèces A, B, C et D au cours du mécanisme de solvolysé du chlorure de tertiobutyle.

On en déduit pour notre exemple la vitesse de la réaction :

$$r \simeq v_1 = k_1[A] \quad (31)$$

Exercice n° 3

B/ Approximation des états quasi-stationnaires

Approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) ou principe de Bodenstein

Si un intermédiaire réactionnel est formé lentement et rapidement consommé, on peut dire que très rapidement après le début de la réaction sa concentration reste constante (il ne s'accumule pas) :

$$\frac{d[IR]}{dt} = 0 \quad (32)$$

On en déduit une relation sur les vitesses des différentes étapes faisant intervenir cet intermédiaire réactionnel :

$$0 = v_{IR} = \sum_i \nu_{IR,i} v_i \quad (33)$$

On peut alors obtenir une loi de vitesse simplifiée pour cette réaction composée.

Méthode – Utiliser l'approximation des états quasi stationnaires pour déterminer la vitesse d'un mécanisme réactionnel

1. Exprimer la vitesse de la réaction comme la vitesse d'apparition d'un produit ou la vitesse de disparition d'un réactif (une indication est généralement donnée dans l'énoncé).
2. Identifier l'ensemble des intermédiaires réactionnels et exprimer l'AEQS en fonction des vitesses v_i . Il n'est pas nécessaire de développer les v_i à cette étape.
3. En déduire des relations entre les v_i . Pour cela, il suffit souvent de sommer les équations du système ou de les soustraire. On obtient alors une expression simplifiée de la vitesse du mécanisme.
4. (facultatif) S'il reste des concentrations en IR dans la vitesse globale, déterminer une expression des concentrations en IR en fonction de celles des réactifs et produits grâce à l'étape 3. Injecter dans l'équation obtenue à l'étape 1.

Exemple Décomposition du pentaoxyde d'azote

A l'aide des données des constantes de vitesse, on peut tracer l'évolution des concentrations en chaque espèce en fonction du temps :

Les concentrations en NO_3 et NO sont très faibles et négligeables à partir d'un temps relativement court. On peut donc leur appliquer l'AEQS :

— Pour NO_3 :

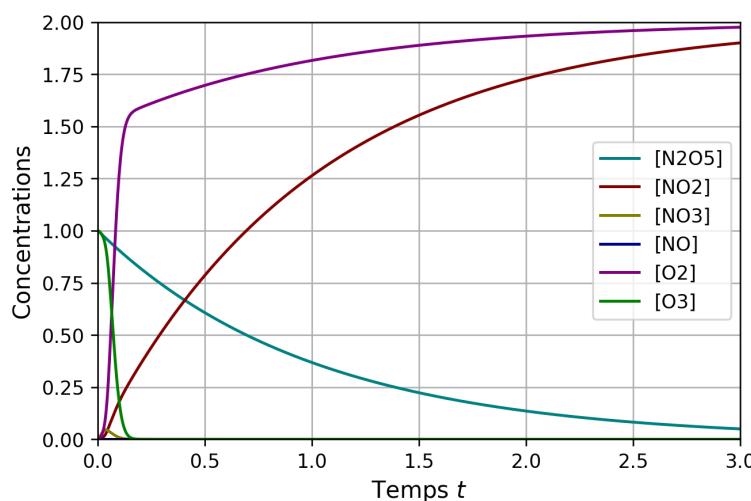
$$0 = v_1 - v_2 - v_3 + v_4 \quad (34)$$

— Pour NO :

$$0 = v_2 - v_3 \quad (35)$$

On en déduit que $v_2 = v_3$ et $v_1 = 2v_2 - v_4$. Alors, la loi de vitesse de la réaction s'exprime :

$$r = -\frac{d\text{N}_2\text{O}_5}{dt} = v_1 = 2v_2 - v_4 \quad (36)$$



☞ Exercice n°4

💣 On ne peut appliquer les deux approximations en même temps !

IV - Catalyse

Capacités exigibles (PCSI)

Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique.

Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur.

Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.

Identifier, à partir d'information structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.

Capacités exigibles (PC)

Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

Un cas particulier de réaction composée est la catalyse.

A/ Influence de la catalyse sur la cinétique chimique

Définition

Catalyseur : substance chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans changer les énergies potentielles des réactifs et des produits. Le catalyseur est régénéré au cours de la réaction, **il n'apparaît donc pas dans son bilan**.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction, mais aussi de sa réaction inverse. Il permet donc d'**atteindre plus rapidement l'état final**.

Remarques Une espèce chimique qui diminue la vitesse d'une réaction est appelée un **inhibiteur**. Une espèce chimique qui accélère une réaction chimique mais qui n'est pas régénérée (elle apparaît donc dans le bilan de la réaction) est appelée **inducteur**.

Parfois, le produit de la réaction est capable de la catalyser. On parle alors de **réaction autocatalytique**.

Le catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique en lui faisant parcourir un **chemin réactionnel différent, globalement moins énergétique**. La figure 6 illustre un exemple de catalyse où le système chimique passe par un intermédiaire réactionnel plus rapide à former.

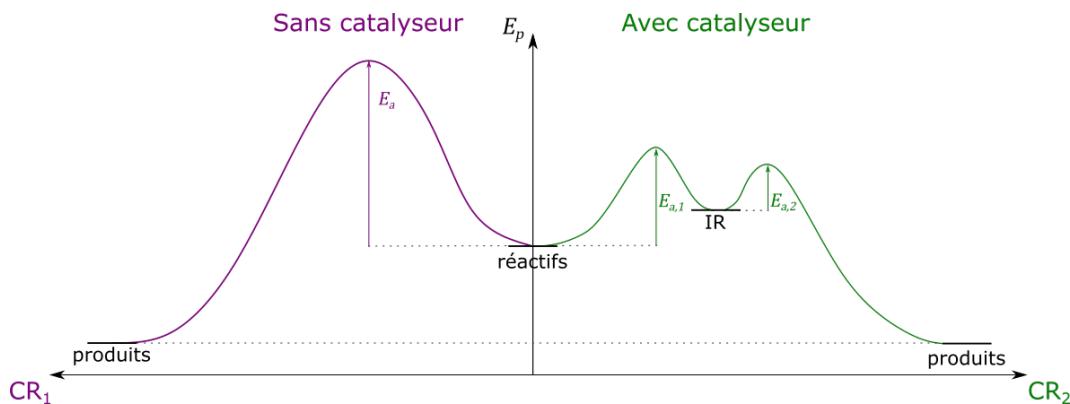


Figure 6 – Profil réactionnel d'une même réaction non catalysée (violet) et catalysée (vert).

La figure 6 est un exemple. Le système chimique pourrait passer par plus d'un intermédiaire réactionnel en présence d'un catalyseur.

Dans le cas d'une réaction conduisant à plusieurs produits, on peut utiliser un catalyseur pour orienter sa sélectivité. En effet, les produits sont formés par des réactions chimiques différentes et le catalyseur peut avoir un effet sur l'une d'entre elles uniquement.

Il existe trois types de catalyseurs :

- **homogène** : le catalyseur est dans la même phase que les réactifs. Il peut s'agir d'un complexe, d'un acide ou d'une base, par exemple ;
- **hétérogène** : le catalyseur forme sa propre phase. Il s'agit généralement d'un solide, métallique ou supporté (sur zéolithe, silice, charbon, ...);
- **enzymatique** : le catalyseur est une enzyme.

B/ Catalyse enzymatique – Modèle de Michaelis-Menten

Les catalyseurs naturels du vivant sont les **enzymes**. Il s'agit de protéines ayant une très grande spécificité vis-à-vis de certains substrats. Michaelis et Menten ont proposé ce mécanisme pour la catalyse enzymatique :



ES est un intermédiaire réactionnel, appelé **complexe enzyme-substrat**. P est le produit de cette réaction. On suppose que la concentration initiale en enzyme $[E]_0$ est toujours très inférieure à celle en substrat $[S]_0$.

La première étape de ce mécanisme peut être vue comme un **pré-équilibre rapide** : elle est si rapide que l'état d'équilibre final est déjà atteint.

On exprime la vitesse d'apparition du produit :

$$r = v_2 = k_2[ES] \quad (37)$$

On cherche à exprimer $[ES]$. Pour cela, on utilise l'hypothèse de pré-équilibre rapide :

$$[ES] = \frac{1}{K_M} [E] [S] \quad (38)$$

et la conservation de la matière :

$$[E]_0 = [ES] + [E] \quad (39)$$

Donc,

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{[S] + K_M} \quad (40)$$

La vitesse d'apparition du produit est donc :

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{[S] + K_M} \quad (41)$$

C/ Le complexe enzyme-substrat

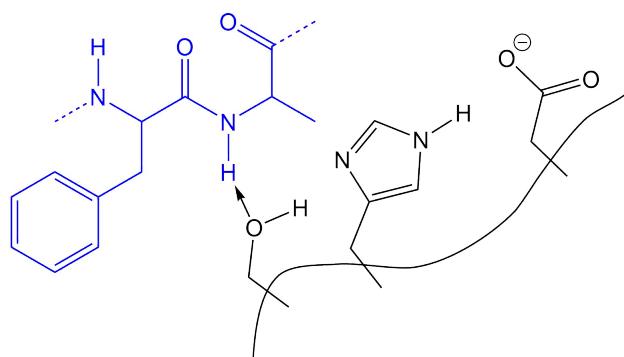
Fisher propose en 1894 l'existence d'un complexe entre l'enzyme et le substrat pour expliquer la **spécificité** de l'enzyme. Le substrat joue alors le rôle de ligand et est reconnu par le site actif de l'enzyme, ce que Fisher explique par l'analogie **clé-serrure**.

Définition

Site actif : site de fixation du substrat au niveau duquel a lieu la réaction catalysée.

Le site actif est visible dans la structure tridimensionnelle des enzymes. Il s'agit souvent d'une cavité possédant des groupements fonctionnels qui peuvent fixer un substrat. Il permet ainsi de rapprocher les réactifs et de les orienter de sorte à abaisser l'énergie d'activation de la réaction.

Exemple Chymotrypsine (1GGD) : une enzyme clivant des liaisons peptidiques. Il existe un pont hydrogène (liaison H) entre le substrat (en bleu) et le site actif de l'enzyme (en noir), ce qui facilite son approche :



Savoir inutile pour briller en société Un grand classique des expériences de chimie spectaculaire est la réaction oscillante. Le mécanisme de la réaction forme des intermédiaires réactionnels colorés puis régénère les réactifs, ce qui induit des changements de couleur périodiques jusqu'à ce qu'une espèce finisse par s'accumuler.

Vous pouvez trouver deux exemples de protocole dans l'article suivant : *Journal of Chemical Education*. 1988, 65(11), 1004; et une vidéo présentant la réaction de Briggs-Raucher : <https://youtu.be/urEmV5CIId18>.

⚠ Manipulations en lien avec le chapitre

- **ChimGéné** Evolution de la concentration des produits de l'hydrobromation en fonction de la durée de l'expérience, en fonction de la température.
- Oxydation des ions tartrate (sel de Seignette) par H_2O_2 catalysée par les ions cobalt(II).

Procédés industriels continus

Mots-clés : réacteur continu, réacteur discontinu, réacteur parfaitement agité continu, réacteur piston.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PC*. 4^e édition DUNOD
- Villermaux, "Réacteurs chimiques - Principes", *Techniques de l'ingénieur*. Réf. : J4010 V1
- Trambouze, "Réacteurs chimiques - Technologie", *Techniques de l'ingénieur*. Réf. : J4020 V2
- Scacchi, *Cinétique et catalyse*. Ed. Tec & Doc, coll. Lavoisier

Introduction

Capacités exigibles (PC, MP, PSI, TSI 2)

Identifier un procédé continu ou discontinu.

Dans les chapitres précédents, on s'est attachés à décrire la cinétique de réactions dans des réacteurs isochores ou **discontinus**. En effet, on laisse le temps à la réaction de se produire et il n'y a pas de flux de matière sortant au cours de la transformation (Figure 7). Dans l'industrie, il est souvent intéressant, pour des considérations économiques et spatiales, de procéder en **flux continu** ou réacteur ouvert : il y a en permanence un flux entrant et un flux sortant du réacteur (Figure 8).

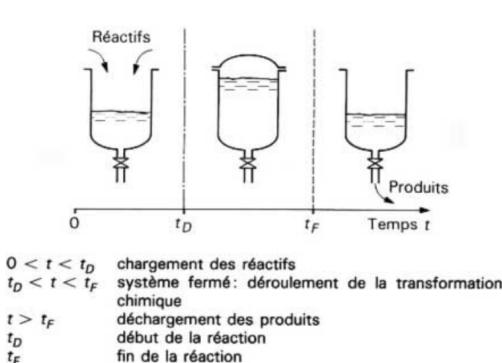


Figure 7 – Un exemple de réacteur discontinu
(Source :) Tech Ingé, Réf. : J4020 V2.

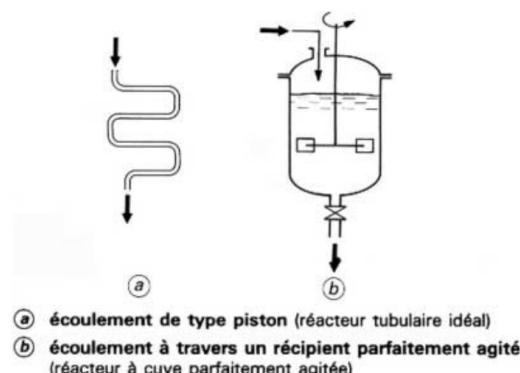


Figure 8 – Deux exemples de réacteurs discontinus (Source :) Tech Ingé, Réf. : J4020 V2.

Dans ce chapitre, on apporte des outils pour décrire les deux modèles de réacteurs ouverts.

I - Réacteur parfaitement agité continu

Capacités exigibles (PC, MP, PSI, TSI 2)

Effectuer un bilan de matière pour un réacteur parfaitement agité continu.

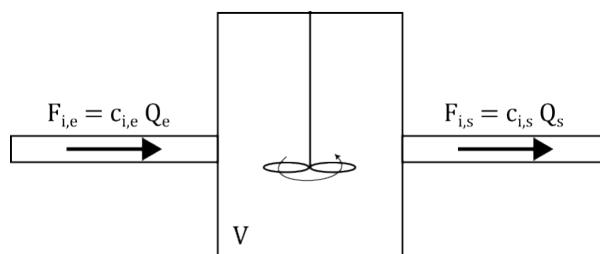
Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation modélisée par une réaction de loi de vitesse donnée.

Estimer le dimensionnement d'un réacteur parfaitement agité continu pour un taux de conversion et un débit de matière donnés.

Définition

Un **réacteur parfaitement agité continu** (RPAC) est un réacteur continu dont l'agitation est si rapide qu'à tout instant la concentration en chaque espèce est uniforme et indépendante du temps au sein du réacteur et en sortie.

On effectue un bilan de matière dans le volume V du corps du réacteur pendant dt . Soit dn_i la variation de matière d'un composé i . Il intervient dans une réaction unique de vitesse r avec un coefficient stœchiométrique ν_i (algébrique).



$$dn_i = Q_e c_{i,e} dt - Q_s c_{i,s} dt + \nu_i r V dt \quad (42)$$

où Q_e et Q_s sont les débits volumiques en entrée et en sortie de réacteur (exprimés en $m^3 \cdot s$).

En régime permanent, dn_i est nulle :

$$Q_e c_{i,e} + \nu_i r V = Q_s c_{i,s} \quad (43)$$

On appelle **débits molaires** d'entrée et de sortie les grandeurs $F_{i,e} = Q_e c_{i,e}$ et $F_{i,s} = Q_s c_{i,s}$.

Exercice n° 1

Si on considère une réaction simple : $A \longrightarrow$ produits, on peut exprimer $F_{A,s}$ en fonction de l'avancement volumique en sortie $X_{A,s}$, appelé **taux de conversion**, et de $F_{A,e}$:

$$F_{A,s} = F_{A,e}(1 - X_{A,s}) \quad (44)$$

Alors :

$$F_{A,e} - rV = F_{A,e}(1 - X_{A,s}) \quad (45)$$

$$\Leftrightarrow rV = F_{A,e}X_{A,s} \quad (46)$$

On définit le **temps de passage** de A dans le réacteur :

$$\tau_{RPAC} = \frac{V}{Q_e} = \frac{c_{A,e} X_{A,s}}{r} \quad (47)$$

Exercice n° 2

II - Réacteur piston

Capacités exigibles (PC, MP, PSI, TSI 2)

Établir un bilan de matière pour un réacteur en écoulement piston.

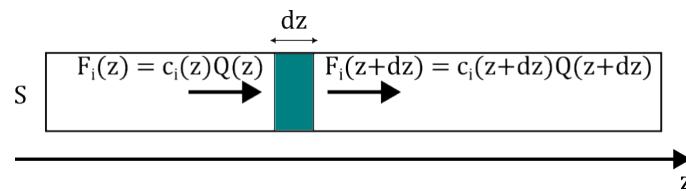
Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse d'ordre 1.

Estimer le dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston pour un taux de conversion et un débit de matière donné.

Définition

Dans un **réacteur piston** (RP), l'écoulement se fait par tranches parallèles n'échangeant pas de matière, de composition et température uniformes.

Soit un réacteur piston dont l'écoulement se fait dans un tube de section S constante selon la direction z . On fait un bilan dans le volume $dV = Sdz$ constituant une tranche de l'écoulement, de débit volumique $Q(z)$.



$$d^2n_i = \delta^2n_i(t + dt) - \delta^2n_i(t) = \delta c_i(t + dt)Sdz - \delta c_i(t)Sdz = \frac{\partial c_i}{\partial t}Sdzdt \quad (48)$$

Par ailleurs, en reprenant le bilan précédent :

$$d^2n_i = c_i(z)Q(z)dt - c_i(z + dz)Q(z + dz)dt + \nu_i r S dz dt \quad (49)$$

On peut écrire le débit volumique : $Q(z) = S \times v(z)$.

$$d^2n_i = c_i(z)v(z)Sdt - c_i(z + dz)v(z + dz)Sdt + \nu_i r S dz dt \quad (50)$$

$$\Leftrightarrow d^2n_i = -\frac{\partial(c_i v)}{\partial z}Sdt dz + \nu_i r S dz dt \quad (51)$$

On obtient alors une équation différentielle à deux variables :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(c_i v)}{\partial z} + \nu_i r \quad (52)$$

En régime permanent, sachant que $F_i(z) = c_i(z)Q(z)$:

$$\frac{d(c_i v)}{dz} = \frac{1}{S} \frac{dF_i}{dz} = \frac{dF_i}{dV} = \nu_i r \quad (53)$$

On considère la réaction : A \longrightarrow produits. Alors $F_A(z) = (1 - X_A(z))F_{A,e}$ où $X(z)$ est le taux de conversion à l'abscisse z .

$$\frac{d((1 - X_A)F_{A,e})}{dV} = -\frac{d(X_A F_{A,e})}{dV} = -r \Leftrightarrow F_{A,e} \frac{dX_A}{r} = dV \quad (54)$$

On intègre entre l'entrée et la sortie du RP :

$$F_{A,e} \int_0^{X_s} \frac{dX_A}{r} = V \quad (55)$$

On obtient une expression du temps de passage en fonction du taux de conversion pour une réaction d'ordre 1 :

$$\tau_{RP} = \frac{V}{Q_e} = c_{A,e} \int_0^{X_s} \frac{dX_A}{r} \quad (56)$$

Remarque On peut ainsi voir le réacteur piston comme une succession de RPAC infinitésimaux mis bout à bout.

☞ Exercice n°3

Bilan

Réactions valables quel que soit le type de réacteur

— La définition du **taux de conversion** :

$$F_s = (1 + \nu X_s)F_e \quad (57)$$

où ν est le coefficient stœchiométrique algébrique (négatif pour un réactif, positif pour un produit).

— La définition du **temps de passage** :

$$\tau = \frac{V}{Q_e} \quad (58)$$

Comparaison RPAC/RP

	RPAC	RP
Bilan de matière	Global	Infinitésimal
Équation de fonctionnement en régime permanent	$\frac{F_{i,s} - F_{i,e}}{V} = \nu_i r$	$\frac{1}{S} \frac{d(F_i)}{dz} = \nu_i r$
Temps de passage τ^*	$\frac{c_{A,e} X_s}{r_A}$	$c_{A,e} \int \frac{dX_A}{r}$

* On considère une réaction modélisée par une loi de vitesse d'ordre 1 : A \longrightarrow produits, en régime stationnaire, dans un réacteur isotherme.

Le modèle quantique de l'atome

Mots-clés : équation de Schrödinger, fonction d'onde, ion hydrogénoidé, harmonique sphérique, orbitale atomique, nombres quantiques, rayon de Bohr, approximation de Born-Oppenheimer, approximation orbitale, approximation de Slater, charge effective, constante d'écran, configuration électronique, règle de Klechkowski, principe d'exclusion de Pauli, règle de Hund.

Bibliographie :

- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC*, éd. DUNOD
- Jean et Volatron, *Structure électronique des molécules - 1. De l'atome aux molécules simples*, éd. DUNOD, coll. Sciences SUP
- Atkins, *Physical Chemistry*, 8^e édition

Introduction

De nombreux outils présentés dans le Thème 1 - Architecture de la matière ne sont pas satisfaisants pour comprendre certaines propriétés (spectroscopiques, de réactivité, ...) des molécules. Ils reposent en effet sur une vision classique de l'atome alors que de nombreuses expériences soulignent le caractère quantique des électrons le composant. Il est ainsi nécessaire d'utiliser le cadre de la mécanique quantique pour construire de manière satisfaisante les atomes et les molécules.

I - La fonction d'onde

Capacités exigibles (PC)

Interpréter $|\Psi|^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et le relier à la densité de charge.

A/ Equation de Schrödinger stationnaire

Définition

Il existe une fonction mathématique appelée **fondation d'onde** qui décrit intégralement l'état quantique de l'électron.

Comme toute particule quantique, les électrons sont régis par l'équation de Schrödinger. Pour construire l'atome à partir d'un noyau et d'électrons, on considère l'équation de Schrödinger **stationnaire** :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + V\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

On reconnaît dans cette équation un premier terme correspondant à l'énergie cinétique de l'électron et un deuxième terme correspondant au potentiel dans lequel il est placé.

On appelle **Hamiltonien** la fonction :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \quad (2)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

et sa résolution revient à déterminer les valeurs et vecteurs propres de l'opérateur \hat{H} .

B/ Interprétation de la fonction d'onde

La fonction d'onde ne peut être interprétée directement, bien qu'elle contiennent toutes les informations concernant le comportement de l'électron. Max Born postule en s'inspirant des travaux sur les ondes électromagnétiques que le module au carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$ est égal à la **densité de présence de l'électron en un point**. On peut alors déterminer la probabilité qu'un électron se trouve dans un volume infinitésimal $d\tau$:

$$d^3P = |\Psi(\vec{r})|^2 d^3\tau \quad (4)$$

Connaissant la charge d'un électron, on peut également définir la **densité de charge** : $-e|\Psi(\vec{r})|^2$.

La définition de la fonction d'onde implique l'existence d'un électron autour de l'atome. La fonction d'onde est donc **normalisée** sur tout l'espace puisque la probabilité d'y trouver l'électron vaut 1 :

$$\iiint_{\text{espace}} d^3P = \iiint_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r})|^2 d^3\tau = 1 \quad (5)$$

II - Atomes monoélectroniques

Capacités exigibles (PC)

Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoides, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique en fonction du nombre quantique principal.

Dessiner l'allure des orbitales atomiques s et p .

On se place ici dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoides.

Définition

Un **ion hydrogénoid** est un ion de numéro atomique Z possédant un unique électron.

A/ Résolution de l'équation de Schrödinger

On se place dans le référentiel du noyau. La seule source d'énergie potentielle est l'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron. Le hamiltonien s'écrit donc :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6)$$

On peut supposer, étant donné la géométrie sphérique de l'atome, que la fonction d'onde se décompose en une partie radiale $R(r)$ et une partie angulaire nommée **harmonique sphérique** $Y(\theta, \phi)$:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times Y(\theta, \phi) \quad (7)$$

Si l'on injecte dans l'équation de Schrödinger, on trouve l'égalité d'une fonction de r et d'une fonction de θ et ϕ , ce qui implique que ces deux fonctions sont égales à une même constante.

B/ Nombres quantiques

On pourrait montrer que les fonctions R et Y sont quantifiées du fait des conditions aux limites. Les quantificateurs entiers sont appelés **nombres quantiques**.

R dépend des nombres quantiques n et l . n est appelé **nombre quantique principal** et correspond à la quantification d'un puits de potentiel 1D. Il est un entier strictement positif. l est appelé **nombre quantique azimuthal** ou **secondaire** et est compris entre 0 et $n - 1$.

Y dépend des nombres quantiques l et m_l , quantificateurs du moment angulaire appelé **moment orbital**. l est le quantificateur du module du moment orbital ; m_l est appelé **nombre quantique magnétique**, est compris entre $-l$ et $+l$ et correspond à la composante selon z du moment orbital.

Ces nombres quantiques définissent l'**orbitale atomique**, correspondant pour les ions hydrogénoides à la fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$. n décrit la couche dans laquelle se trouvent les électrons, l la sous-couche et m_l la case quantique.

Pour décrire complètement l'électron présent dans une orbitale, il faut prendre en compte sa nature de **fermion**. On définit un dernier nombre quantique dit de **spin** pouvant être égal à $+1/2$ ou $-1/2$.

Principe d'exclusion de Pauli

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder leurs quatre nombres quantiques égaux.

Ce principe implique qu'au sein d'une sous-couche électronique, il y a au maximum $2 \times (2l+1)$ électrons.

C/ Représentation des orbitales atomiques

Pour nommer les orbitales atomiques, on utilise le formalisme suivant : $n\tilde{l}_{\tilde{m}_l}$ où \tilde{l} est une lettre associée à la valeur de l (Tableau 1) et \tilde{m}_l est une coordonnée représentant un axe ou un plan d'invariance de l'orbitale.

Tableau 1 – Correspondance entre la valeur du nombre quantique l et la lettre associée.

Valeur de l	0	1	2	3
Nom de la sous-couche	s	p	d	f

Exemple L'orbitale atomique associée au triplet (2,1,0) est nommée $2p_z$.

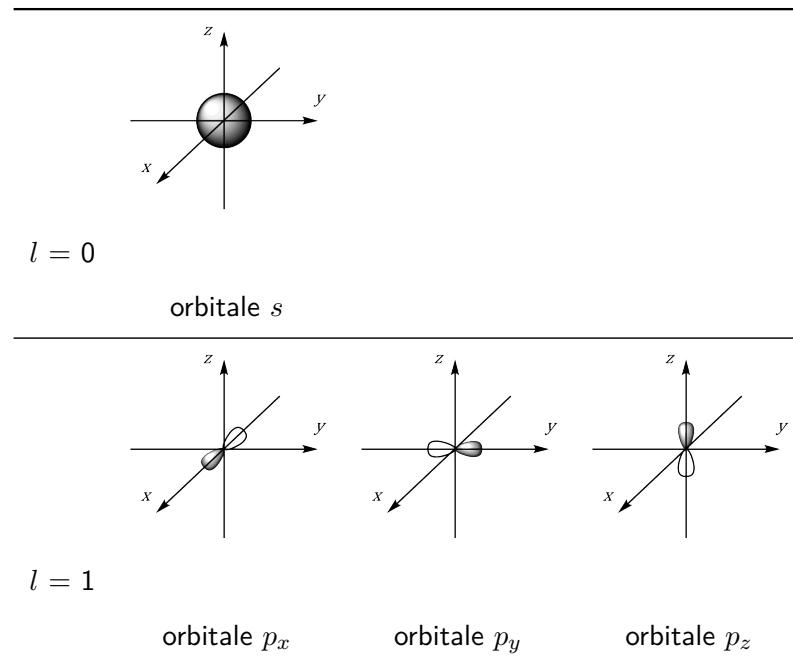
Exercice n° 1

La partie angulaire de la fonction d'onde permet de représenter la forme de l'orbitale atomique. On représente en réalité la surface d'isodensité électronique qui ne dépend que de l et m_l (Tableau 2).

ChemTube3D Visualisation des orbitales atomiques en 3D.

L'origine du repère correspond au noyau de l'atome. La couleur des lobes dépend de la **phase** (signe dans l'exponentielle) de l'harmonique sphérique. Il n'y a pas de règle stricte sur l'utilisation des couleurs et la couleur absolue d'un lobe n'a pas de sens particulier. Il faut regarder les couleurs relatives des lobes au sein d'un atome ou d'une molécule.

On remarque que lorsque l est égal au nombre de surfaces pour lesquelles la fonction d'onde s'annule. De part et d'autre, la fonction change de signe (changement de couleur des lobes). Ces surfaces sont appelées **surfaces nodales**.

Tableau 2 – Représentation des orbitales de type *s* et *p*.

Remarque On ne peut déterminer la coordonnée $\langle m_l \rangle$ sans connaître l'expression mathématique de l'orbital atomique ou sa représentation dans l'espace.

D/ Energie et rayon des orbitales atomiques

Les valeurs propres du hamiltonien permettent d'exprimer l'énergie de l'électron dans une orbitale atomique :

$$E_n = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2} \quad (8)$$

On voit que cette expression ne dépend que de n donc les différentes orbitales d'une même couche électronique sont **dégénérées** (de même énergie). De plus, l'énergie des couches augmente avec n .

☞ *Exercice n° 2*

Définition

Le **rayon d'une orbitale** correspond à la valeur de r telle que la densité radiale est maximale.

On cherche ainsi le rayon où l'électron a la plus forte probabilité de se trouver.

Pour déterminer l'expression de la densité radiale, on considère une coquille sphérique située entre r et $r + dr$. La probabilité d'y trouver l'électron s'exprime :

$$P(r)dr = \iint_{\theta,\phi} |\Psi|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi = \iint_{\theta,\phi} |R(r)|^2 |Y(\theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (9)$$

$$\Leftrightarrow P(r)dr = R^2(r) r^2 dr \iint_{\theta,\phi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (10)$$

Or, la fonction angulaire (harmonique sphérique) $Y(\theta, \phi)$ est normalisée sur l'espace donc :

$$\iint_{\theta,\phi} |Y(\theta, \phi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\phi = 1 \quad (11)$$

La probabilité de trouver l'électron dans la coquille s'exprime :

$$P(r)dr = R^2(r)r^2dr \quad (12)$$

Définition

La **densité radiale** s'exprime $P(r) = R^2(r) \times r^2$.

On peut montrer que le **rayon orbitalaire** s'exprime :

$$\rho_n = \frac{n^2}{Z}a_0 \quad (13)$$

où $a_0 = 5,292 \times 10^{-11}$ m correspond au **rayon de Bohr**, rayon de l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène.

Si l'on calcule la **densité radiale** pour les différentes couches atomiques, on voit que le rayon orbitalaire augmente avec n . De plus, les orbitales sont plus diffuses.

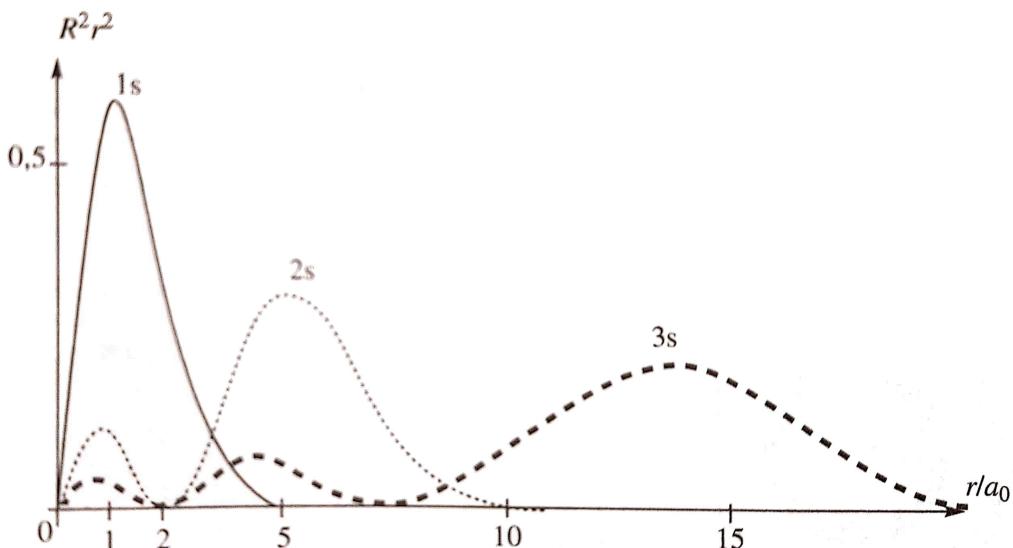


Figure 1 – Densité radiale des orbitales $1s$, $2s$ et $3s$ (**Source** : Fosset).

Remarque Dans toute cette partie, on n'a fait aucune approximation.

III - Atomes polyélectroniques

Capacités exigibles (PC)

Relier l'évolution du rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective.

Relier l'évolution de l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité.

Relier le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.

A/ Approximations nécessaires

Lorsque l'on considère un atome polyélecttronique, il est nécessaire de prendre en compte de nouvelles interactions dans le potentiel de l'équation de Schrödinger : l'attraction entre chaque électron et le noyau (la distance r change) et la répulsion entre les électrons. L'équation de Schrödinger n'est alors plus solvable de manière exacte à cause des nombreux termes croisés. On a donc recours à des approximations.

Approximation orbitalaire (ou monoélectronique)

La fonction d'onde électronique est égale au produit de fonctions d'onde monoélectroniques appelées **orbitales atomiques** : $\Psi = \prod_{i=1}^n \chi_i$.

 Les orbitales atomiques ne sont donc pas les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger. Néanmoins, ce sont elles que l'on cherche à déterminer.

Approximation de Slater

On peut ainsi se ramener pour chaque électron au cas monoélectronique en modifiant la charge du noyau ressentie. La **charge effective** ressentie par chaque électron s'exprime :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (14)$$

où σ est appelé **constante d'écran**. Il s'agit la somme des perturbations induites par les électrons voisins (sur la même couche ou une couche plus proche du noyau) de l'électron considéré. Les électrons situés sur une couche plus externe n'écrivent pas le noyau.

B/ Influence de ces approximations sur l'énergie et le rayon des orbitales

La prise en compte de la répulsion électronique induit également un nombre quantique effectif n^* pour de grandes valeurs de n :

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

L'énergie d'une orbitale atomique s'exprime alors :

$$E_{n,l} = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad (15)$$

Il y a **levée de dégénérescence** des niveaux énergétiques des orbitales de même n mais de l différents car les orbitales s sont plus contractées que les orbitales p , elles mêmes plus contractées que les orbitales d , etc.

Règle de Klechkowski

L'énergie des sous-couches atomiques est une fonction croissante de $n + l$ et, à plusieurs valeurs de $n + l$ égales, de n .

Moyen mnémotechnique pour s'en souvenir à la figure 2.

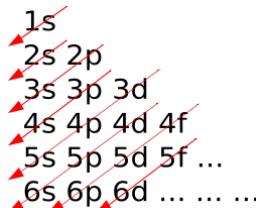


Figure 2 – Moyen mnémotechnique pour se souvenir de la règle de Klechkowski.

L'énergie d'une orbitale atomique diminue avec la charge effective ressentie par les électrons : ils sont davantage attirés par le noyau. On devine par ailleurs que pour deux atomes d'électronégativités différentes, l'énergie d'un même type d'orbitale atomique sera plus faible pour l'atome le plus électronégatif. A l'inverse, plus un atome est polarisable, moins ses électrons sont retenus par le noyau donc plus son rayon orbitalaire est grand.

Le rayon d'une orbitale s'exprime pour les atomes polyélectroniques :

$$\rho_{n,l} = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (16)$$

Le rayon d'une orbitale est une fonction décroissante de la charge effective (l'électron est moins retenu par le noyau). Par ailleurs, on devine que les orbitales atomiques d'un atome très polarisable auront un rayon bien plus grand que celles d'un atome moins polarisable.

Définition

Le **rayon atomique** est le rayon de la dernière orbitale atomique occupée.

💡 On définit le **rayon de covalence** ou **rayon covalent** comme la demi-distance entre les atomes d'une liaison A-A homonucléaire. Il s'agit d'une grandeur expérimentale, contrairement au rayon atomique, qui peut être mesurée par diffraction des rayons X.

☞ *Exercice n°3*

IV - Configuration électronique

Capacités exigibles (PC)

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental.

Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.

Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique de l'atome associé dans son état fondamental.

A/ Etablissement de la configuration électronique

Définition

La **configuration électronique** est l'écriture synthétique de la répartition des électrons dans les orbitales atomiques d'un atome ou d'un ion.

Pour déterminer la configuration électronique d'un atome ou d'un ion, on utilise le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski.

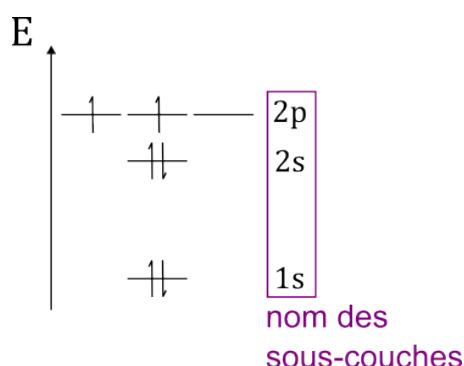
Prenons l'exemple du carbone ($Z = 6$). Il y a 6 électrons à placer. On remplit les sous-couches par ordre d'énergie croissante pour obtenir sa configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$.

Pour représenter ces électrons sur un **diagramme orbitalaire**, il faut utiliser une dernière règle :

Règle de Hund

L'état de plus basse énergie au sein d'une sous-couche électronique est celui de plus haut spin.

On cherche donc à remplir toutes les orbitales atomiques d'une sous-couche avant d'apparier les électrons.



Dans le cas du carbone, on observe que les électrons dans les sous-couches $1s$ et $2s$ sont appariés tandis que les électrons dans la sous-couche $2p$ sont **non-appariés**.

Les configurations électroniques les plus stables sont celles dont **toutes les sous-couches sont entièrement remplies ou à demi-remplies**. On comprend ainsi la grande stabilité des gaz nobles, qui sont ainsi très peu réactifs.

Pour cette raison, les atomes ont tendance à gagner ou perdre des électrons de sorte à remplir/vider leurs sous-couches. Les halogènes forment des ions halogénure chargés -1 pour avoir une configuration électronique $ns^2 np^6$ tandis que les alcalins forment des cations chargés +1 de configuration électronique ns^0 .

Exercice n°4

Exception à la règle de Klechkovski Lorsque l'on progresse dans les sous-couches électroniques, les niveaux d'énergie nd et $(n - 1)s$ se confondent presque. C'est par exemple le cas des sous-couches $4s$ et $3d$. Ainsi, la configuration électronique la plus stable du chrome ($Z = 24$) est $[Ar] 4s^1 3d^5$ au lieu de $[Ar] 4s^2 3d^4$.

B/ Electrons de valence et électrons de cœur

Définition

Les **électrons de valence** sont les électrons les plus accessibles d'un atome. Ce sont eux qui sont engagés dans les liaisons chimiques et expliquent la réactivité d'une espèce.

Pour déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome, on cherche la couche de nombre quantique principal le plus élevé (pour le carbone, il s'agit de $n = 2$). Les électrons de valence sont les électrons dans les sous-couches d'énergie supérieure ou égale à cette couche ($2s$ et $2p$ pour le carbone ce qui en fait 4).

Par opposition aux électrons de valence, les autres électrons sont appelés **électrons de cœur** (pour le carbone, il s'agit des électrons de la couche $1s$). Ils sont situés plus proche du noyau de l'atome et ne sont donc pas impliqués dans la formation des liaisons.

☞ Exercice n° 5

C/ Modèle de Slater

Modèle de Slater

Pour calculer la valeur de la constante d'écran, on peut utiliser le tableau suivant :

Type d'électron considéré	Voisin du même type	Voisin de même n mais de type inférieur	Voisin $n - 1$	Voisin $\leq n - 2$
$1s$	0,30	-	-	-
ns ou np	0,35	-	0,85	1
nd ou nf	0,35	1	1	1

Un électron $2s$ de l'atome de carbone ressent un écrantage des électrons $1s$, des électrons $2p$ et de l'autre électron $2s$. La constante d'écran vaut $\sigma = 2 \times 0,85 + 3 \times 0,35 = 1,65$. La charge effective du noyau pour ces électrons est donc de 4,35 et l'énergie de l'orbitale $2p$ vaut $E(2s) = -35,9$ eV contre -122 eV pour l'équivalent hydrogénoidé.

Remarque Avec le modèle de Slater, on peut penser que les orbitales $2s$ et $2p$ sont dégénérées. Néanmoins, les résultats expérimentaux et de modélisation indiquent le contraire. Le modèle de Slater n'est donc pas le plus adapté au calcul des énergies des OA.

D/ Lien entre classification périodique et configuration électronique

Le tableau périodique est organisé par lignes aussi appelées **périodes** et par colonne dans les-
quelles les éléments ont des propriétés semblables.

Remplissage des trois premières périodes On place les éléments par numéro atomique croissant et en fonction de leur configuration électronique. Le nombre quantique principal n de la couche de valence indique le numéro de la période. Le nombre quantique secondaire indique le bloc dans lequel se situe l'élément (s ou p). Enfin, le nombre d'électrons de la couche de plus haute énergie indique la colonne dans laquelle se situe l'élément.

Remarque Par convention, on sépare l'hydrogène et l'hélium de la première période pour placer l'hélium en tête de la colonne des gaz nobles.

H $1s^1$							He $1s^2$
Li $2s^1$	Be $2s^2$	B $2p^1$	C $2p^2$	N $2p^3$	O $2p^4$	F $2p^5$	Ne $2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$	Al $3p^1$	Si $3p^2$	P $3p^3$	S $3p^4$	Cl $3p^5$	Ar $3p^6$

Remplissage des périodes suivantes On suit toujours la configuration électronique, ce qui fait que la sous-couche $3d$ s'insère entre les sous-couches $4s$ et $4p$, de même pour la $4d$. L'ensemble des éléments dont la configuration électronique est du type $ns^2 n - 1d^p$, avec p compris entre 1 et 10 est appelé **bloc d**.

Définition

Élément de transition : élément dont l'atome ou un des ions stable possède une configuration électronique à l'état fondamental avec une sous-couche *d* en cours de remplissage.

Le **bloc** f (ensemble des éléments dont la configuration électronique est du type $ns^2\ n - 2f^q$, q compris entre 1 et 14) est mis à part par souci de lisibilité. Il devrait se situer entre les sous-couches $6s$ et $5d$, et $7s$ et $6d$.

On obtient alors la classification périodique comme on la connaît aujourd'hui :

Méthode – Déterminer la configuration électronique d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique

1. Repérer le bloc dans lequel l'élément se situe. Il indiquera le type de la dernière sous-couche occupée.
2. Repérer la période de l'élément. S'il appartient aux blocs *s* ou *p*, le numéro de la période correspond au nombre quantique principal de la dernière sous-couche occupée. S'il appartient au bloc *d*, le numéro de la période est le nombre quantique principal + 1 de la dernière sous-couche occupée. S'il appartient au bloc *f*, la première ligne correspond à la sous-couche *4f*, la seconde à la sous-couche *5f*.
3. Repérer le numéro de colonne de l'élément au sein du bloc. Il indique le nombre d'électrons de valence dans la dernière sous-couche occupée.
4. Utiliser la règle de Klechkovski pour déterminer l'ordre des sous-couches précédentes. Elles sont toutes entièrement remplies (sauf exceptions du bloc *d*).

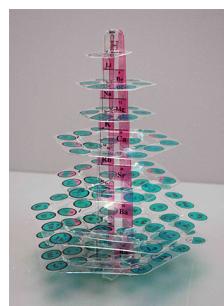
Exemple Le manganèse se situe dans le bloc *d* et dans la 4^e période. Sa dernière sous-couche occupée est donc la sous-couche *3d*.

Il se situe dans la 5^e colonne du bloc *d* donc il y a 5 électrons de valence dans sa sous-couche *3d*. Enfin, d'après la règle de Klechkovski, sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

 Exercice n ° 6

Savoir inutile pour briller en société L'histoire de la classification des éléments chimiques commence à la fin du XVIII^e siècle avec les travaux de Lavoisier et Berthollet. Les tables d'éléments chimiques évoluent depuis au fil des découvertes de nouveaux éléments et de leurs propriétés communes. Mendeleïev propose fin XIX^e siècle une classification périodique dans laquelle les éléments avec des propriétés communes se retrouvent dans la même ligne. Avec cette outil, il fut capable de prédire l'existence d'éléments chimiques n'ayant pas encore été découverts.

Néanmoins, la classification périodique des éléments a continué à évoluer depuis Mendeleïev. Les éléments y sont maintenant classés par numéro atomique croissant et la périodicité se retrouve au sein d'une même colonne. Des chimistes ont proposé des représentations plus originales que les tableaux présents dans nos salles de classe. On notera les réalisations de Fernando Dufour qui a classifié les éléments chimiques dans un arbre en 3 dimensions.

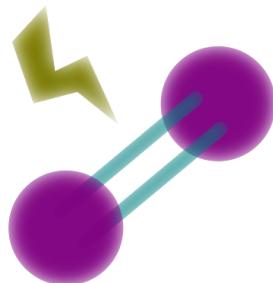




THEME 4



SPECTROSCOPIES



Chapitres du thème

Spectroscopie d'absorption UV-visible	2
Spectroscopie d'absorption infrarouge	6
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	10

Introduction au thème

Définition

La **spectroscopie** est l'étude d'un système physique par le biais d'une radiation électromagnétique avec laquelle il interagit ou qu'il émet. La **spectrométrie** est la mesure de ces radiations ayant pour but d'obtenir des informations sur un système et ses constituants.

Capacités exigibles (PCSI)

Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée.

La spectroscopie d'absorption consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser un rayonnement de fréquence variable et à observer quelles fréquences sont transmises. On rappelle le lien entre énergie E , longueur d'onde λ et fréquence ν :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (1)$$

Les composés peuvent absorber les rayonnements dont l'énergie correspond à l'écart entre leur niveau initial (souvent fondamental) et un niveau de plus haute énergie, dit **excité**. On distingue trois types de transitions, correspondant à des énergies différentes. Tout d'abord, les **transitions électroniques** ($E = 1-10 \text{ eV}$) correspondent à l'excitation d'un électron d'une orbitale de départ vers une orbitale de plus haute énergie. Cela correspond à un rayonnement dans le proche UV et le visible, et ces transitions expliquent l'origine de la couleur des composés. Ensuite, les **transitions vibrationnelles** ($E = 0,1-1 \text{ eV}$) correspondent aux mouvements de vibration (élongation et déformation angulaire) des molécules. Enfin, les **transitions rotationnelles** ($E = 10^{-4}-10^{-2} \text{ eV}$) correspondent aux rotations des molécules autour de leurs axes d'inertie (figure 1). Ce dernier phénomène permet d'expliquer le fonctionnement du four micro-ondes.

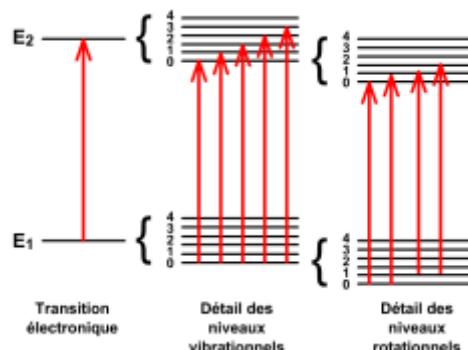
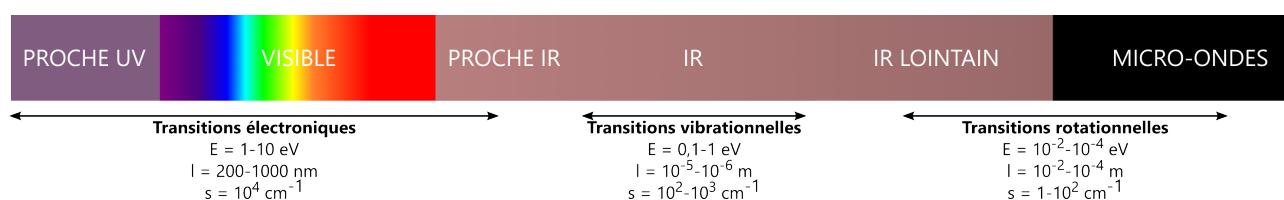


Figure 1 – Décomposition des niveaux d'énergie d'une molécule en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels

(Source : https://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch01/co/apprendre_ch1_07.html).



Spectroscopie d'absorption UV-visible

Mots-clés : spectroscopie d'absorption, transitions électroniques, chromophore, loi de Beer-Lambert, solvatochromisme.

Bibliographie :

- [Gold book](#), IUPAC
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 5)
- [Les Spectroscopies : Introduction](#), Université de Nice Sophia-Antipolis
- Schott, *Chimie PCSI MPSI 1^{ère} année*, éd. de Boeck
- *Physique-Chimie Terminale*, éd. Lelivrescolaire.fr, chap. 2
- *1^{re} Physique-Chimie - Enseignement de spécialité*, éd. Belin éducation, chap. 2
- Nassau, *The physics and chemistry of color*, éd. Wiley (n° 2)
- Skoog, *Principes d'analyse instrumentale*

I - Description d'un chromophore

La spectroscopie UV-visible repose sur les **transitions électroniques**.

On peut les observer sur les composés présentant une forte conjugaison (système π étendu).

Exemple Le bleu de méthylène possède un système π très étendu. Il absorbe donc dans le visible et apparaît bleu.



On voit que dans le bleu de méthylène le système π , responsable de l'absorption, n'est pas étendu sur l'ensemble de la molécule.

Définition

Le **chromophore** est la partie de la molécule responsable des transitions électroniques observées.

Exercice n ° 1

On observe également des transitions électroniques dans les complexes de métaux de transition.

Exemple Le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apparaît bleu pâle en solution. Si on substitue les ligands aqua par des ammino, on obtient une coloration bleu-vert intense.

II - Loi de Beer-Lambert

Capacités exigibles (1^{re} spécialité PC)

Expliquer ou prévoir la couleur d'une espèce en solution à partir de son spectre UV-visible.

Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues.

Un spectrophotomètre UV-visible mesure l'**absorbance** A d'une solution. Il s'agit d'une grandeur adimensionnée définie à partir de la transmittance T , rapport entre l'intensité lumineuse transmise I_t par l'échantillon sur l'intensité incidente I_0 :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (2)$$

L'absorbance d'un objet ou d'une solution dépend de la longueur d'onde. En mesurant expérimentalement un **spectre UV-visible**, c'est-à-dire l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde entre 300 nm et 800 nm, on peut déterminer les propriétés optiques d'un composé. Du fait de la relation 2, la couleur d'un composé correspond aux longueurs d'onde qui ne sont pas absorbées. Dans le cas d'un spectre UV-visible présentant une unique bande d'absorption dans le visible, le composé apparaît de sa couleur complémentaire. Par exemple, le bleu de méthylène absorbe dans le orange (vers 650 cm⁻¹) et apparaît donc bleu (2).

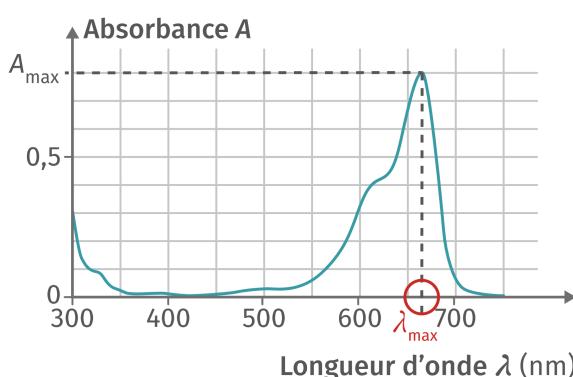


Figure 2 – Spectre UV-visible du bleu de méthylène (**Source** : *Lelivrescolaire* (p. 45)).

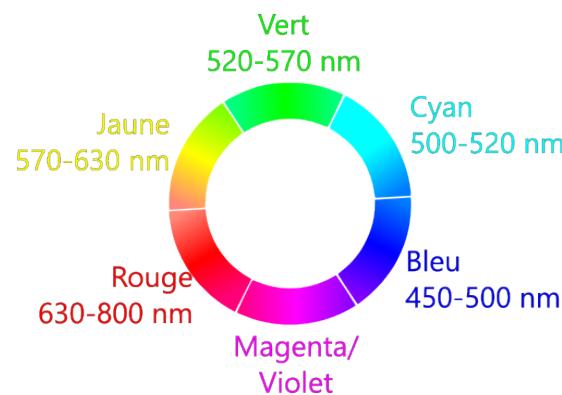


Figure 3 – Cercle chromatique pour déterminer les couleurs complémentaires (elles sont diamétralement opposées).

Exercice n° 2

La mesure de l'absorbance d'une solution est très utile en chimie car elle est reliée à sa concentration c .

Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon lc \quad (3)$$

où ϵ est le **coefficient d'absorption molaire** à la longueur d'onde de mesure et l la longueur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert n'est valable que si :

- la **concentration de l'espèce n'est pas trop importante** (généralement inférieure à 10^{-2} mol/L). Sinon, les espèces sont trop proches les unes des autres ce qui modifie leurs propriétés d'absorption et le détecteur pourrait ne pas détecter assez d'intensité lumineuse ;
- l'échantillon est une **unique phase liquide homogène** ;
- le composé **ne se dégrade pas** dans la gamme de longueurs d'onde balayée ;
- le composé **n'émet pas** dans la gamme de longueurs d'onde balayée.

Le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde et du type de transition électronique considéré. Il est beaucoup plus grand pour les complexes métalliques et pour les composés organiques à conjugaison étendue que dans les solutions d'ions libres. Cela explique pourquoi le cuivre hexaaqua est bleu pâle et que la plupart des complexes de cuivre ont des couleurs plus intenses.

Pour aller plus loin... Une démonstration de la loi de Beer-Lambert est proposée dans l'ouvrage Skoog, *Principes d'analyse instrumentale*, chap. 13, section B.

Le coefficient d'absorption molaire dépend également de l'indice de réfraction du milieu et parfois de la concentration de l'espèce. Il correspond au produit de la probabilité de transition et de la section efficace de la molécule, modulo un facteur de proportionnalité.

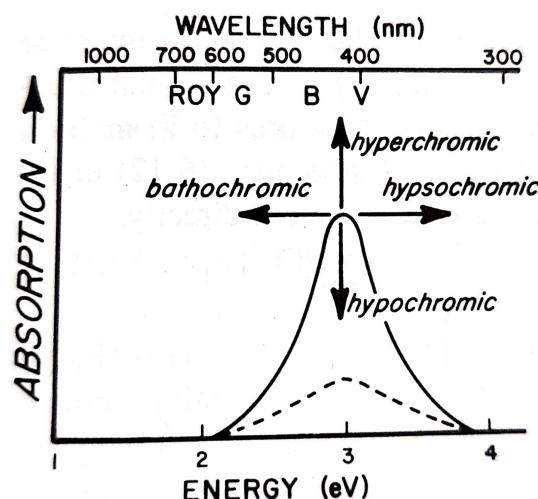
Lorsque l'on cherche à déterminer la concentration d'une espèce à partir de son absorbance, on se place toujours au **maximum d'absorption** (longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, notée λ_{max} sur la figure 2). Cela permet de maximiser la précision sur la mesure car le rayonnement envoyé par le spectrophotomètre n'est pas parfaitement monochromatique et autour de λ_{max} la valeur d'absorbance varie peu. De plus, les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont souvent tabulées aux maxima d'absorption.

☞ Exercice n° 3

III - Influence du milieu et de l'environnement

L'absorption d'un chromophore peut dépendre du milieu dans lequel il se trouve ou des groupements qui lui sont attachés. La modification d'une bande d'absorption est décrite par les termes donnés sur la figure 4.

Figure 4 – Représentation des différentes modifications possibles d'une bande d'absorption en spectroscopie UV-visible (**Source** : Nassau, *The physics and chemistry of color* (p. 115)).

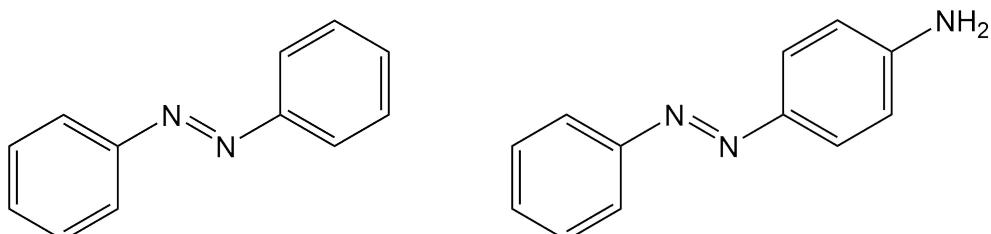


Effets du milieu On peut proposer comme premier exemple les indicateurs colorés pH-métriques. Ils changent de couleur en fonction du pH car la protonation ou la déprotonation de la molécule modifie la structure du système π .

On peut aussi observer des effets du solvant pour certains composés possédant des formes mésomères limites polarisée et non polarisée et de spectres UV-visible différents. En fonction de la polarité du solvant, une de ces formes est plus ou moins majoritaire et va donc colorer différemment la solution. On parle de **solvatochromisme positif** si l'augmentation de la polarité du solvant entraîne un effet batochrome. Il est négatif si on observe l'effet inverse.

Effets des groupements Considérons un chromophore composé de liaisons conjuguées sur une grande étendue. Si on lui greffe des groupements donneurs (méthoxy, amino, ...) ou accepteurs (halogène, nitro, carboxyle, ...) d'électrons, on peut observer un déplacement du maximum d'absorption. Ces groupements sont appelés **auxochromes**. Ils entraînent généralement un effet bathochrome car ils augmentent l'étendue de la délocalisation des électrons π sur la molécule.

Exemple L'azobenzène possède son maximum d'absorption à 315 nm. Il s'agit d'un chromophore. Lorsqu'on lui ajoute le groupement auxochrome amino, le maximum d'absorption est déplacé à 386 nm. Il y a un effet bathochrome.



Savoir inutile pour briller en société Le colorant de Reichardt est une sonde permettant de mesurer la polarité d'un solvant grâce à ses propriétés solvatochromiques. Il est particulièrement utilisé en recherche pour caractériser de nouveaux solvants, notamment des liquides ioniques.



⚠ Manipulations en lien avec le chapitre

- Dosage par étalonnage d'une espèce colorée (érythrosine B, MnO₄⁻ dans le Dakin, ...);
- Détermination du coefficient d'absorption molaire d'une espèce colorée ;
- Méthode de Job pour le complexe [Fe(SCN)²⁺].

Spectroscopie d'absorption infrarouge

Mots-clés : transitions vibrationnelles, mouvements d'élongation, mouvements de déformation angulaire, loi de Hooke, nombre d'onde.

Bibliographie :

- [Gold book](#), IUPAC
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 5)
- [Les Spectroscopies : Introduction](#), Université de Nice Sophia-Antipolis
- Schott, *Chimie PCSI MPSI 1^{ère} année*, éd. de Boeck
- *Physique-Chimie Terminale*, éd. Lelivrescolaire.fr, chap. 2
- [Spectral Database for Organic Compounds SDBS](#)

Introduction

La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur les **transitions vibrationnelles**. Comme leur nom l'indique, elles sont dues aux vibrations de la molécule (mouvements d'élongation et de déformation angulaire). Seules les modes de vibration faisant varier le moment dipolaire de la molécule sont **actifs** en spectroscopie IR.

🌐 [ChemTube3D Visualisation des modes de vibration de la molécule d'eau.](#)

I - Modélisation de la liaison par un oscillateur harmonique

Capacités exigibles (PCSI)

Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique.

Pour prévoir l'énergie associée aux vibrations d'élongation d'une liaison A–B, on peut la modéliser par un oscillateur harmonique de raideur k . La fréquence de résonance ν est donnée par la loi de Hooke :

Loi de Hooke

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

où μ est la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (5)$$

avec m_A la masse de l'atome A et m_B la masse de l'atome B.

En chimie, on représente un spectre infrarouge comme fonction du **nombre d'onde** $\sigma = \frac{\nu}{c}$ exprimé en cm^{-1} .

Plus une liaison est forte, plus sa constante de raideur le sera. Ainsi, la fréquence de résonance associée à l'elongation sera d'autant plus grande. On observe d'ailleurs :

$$\sigma(\text{C}\equiv\text{C}) \simeq 2150 \text{ cm}^{-1} > \sigma(\text{C}=\text{C}) \simeq 1650 \text{ cm}^{-1} > \sigma(\text{C}-\text{C}) \simeq 1200 \text{ cm}^{-1}$$

 *Exercice n° 1*

Pour aller plus loin... Les modes actifs en spectroscopie infrarouge sont ceux qui font varier le moment dipolaire de la molécule.

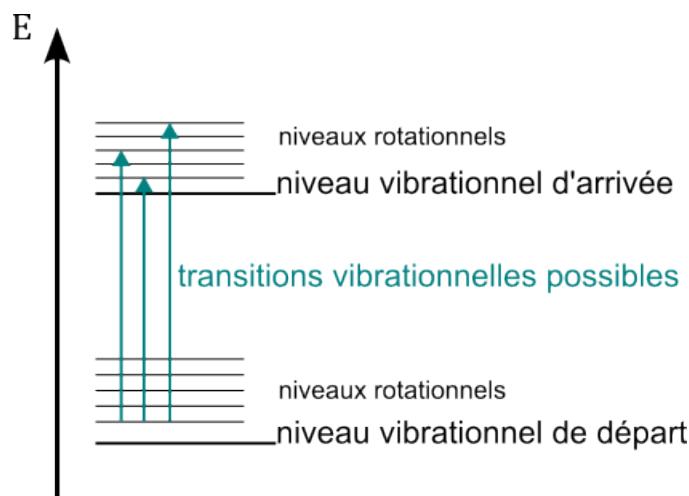
II - Allure d'un spectre infrarouge

Capacités exigibles (PCSI/Tle G spé PC/Tle STL spé SPCL)

Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.

Un spectre infrarouge est le graphique représentant la **transmittance** en fonction du nombre d'onde. L'axe des abscisses est gradué de droite à gauche. Les signaux que l'on observe correspondent aux nombres d'onde absorbés par les molécules. La ligne de base est donc à 100 % de transmittance. On observe des **bandes** vers le bas correspondant au nombres d'onde absorbés.

Remarque Au cours d'une transition vibrationnelle, plusieurs niveaux rotationnels sont accessibles. Cela conduit à l'élargissement des pics en bandes.



Le spectre IR du bleu de méthylène est donné figure 1. On peut l'interpréter en s'aidant d'une table. Les deux bandes d'absorption larges et peu intenses vers 3200 et 3400 cm^{-1} correspondent à la vibration d'elongation des liaisons $=\text{C}-\text{H}$. La bande vers 2900 cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C}-\text{H}$ des groupements méthyle. Vers 1650 cm^{-1} , on observe les liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatiques. En dessous de 1500 cm^{-1} , il est souvent difficile d'interpréter les bandes car elles se superposent (toutes les vibrations de déformation s'y retrouvent). On appelle cette zone la **carte d'identité** du spectre et elle est spécifique à chaque molécule.

 Les spectres IR ne sont pas quantitatifs ! On ne peut donc pas déterminer les proportions d'un mélange en comparant les intensités relatives des signaux.

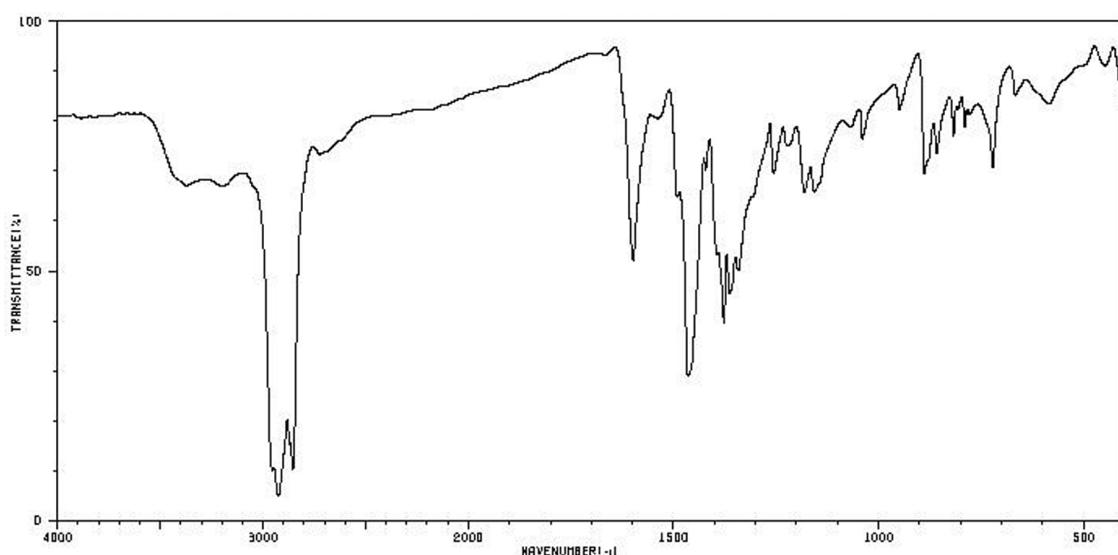


Figure 1 – Spectre IR du bleu de méthylène (Source : SDBS).

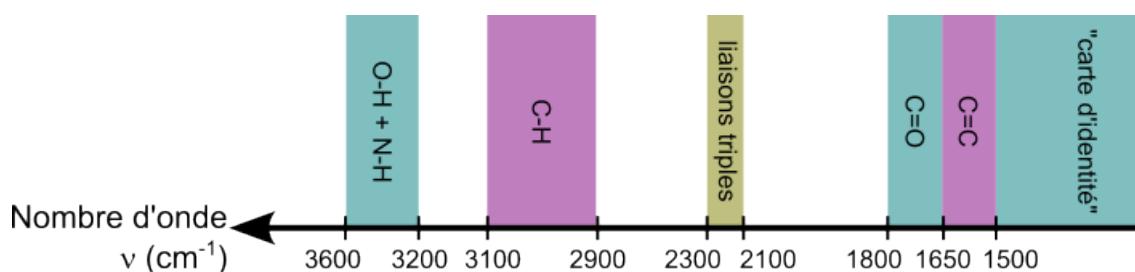


Figure 2 – Bilan des zones d'un spectre IR et des vibrations d'élongation correspondantes.

☞ Exercice n° 2

III - Influence du milieu et de l'environnement

Tout comme la spectroscopie UV-visible, le milieu et l'environnement des liaisons a une influence sur leur fréquence de résonance.

O–H lié et libre En phase condensée, les groupements hydroxyles forment des liaisons hydrogène entre eux. On dit qu'ils sont **liés**. Ce groupement abaisse la valeur du nombre d'onde à 3300 cm^{-1} (contre 3600 cm^{-1} en phase gazeuse où on néglige toute interaction) et élargit la bande de vibration.

Conjugaison La conjugaison diminue la force des liaisons parce qu'elles ont un caractère mixte entre liaison simple et liaison double. On observe ainsi que la bande de vibration d'élongation d'une double liaison C=O conjuguée à une double liaison C=C (énone) apparaît vers 1680 cm^{-1} contre 1720 cm^{-1} si la liaison double C=O était seule.

Savoir inutile pour briller en société Il existe une autre technique spectroscopique reposant sur les transitions vibrationnelles : la spectroscopie Raman. Si ces techniques d'analyse sont aujourd'hui obsolètes en chimie organique, elles sont fondamentales en chimie inorganique car elles renseignent sur les éléments présents dans l'échantillon et surtout elles indiquent comment ils sont liés entre eux.

⚠ Manipulations en lien avec le chapitre

— Comparaison des spectres infra-rouge du DMSO et de l'acétone; d'un alcène et d'un alcane pour raisonner sur la loi de Hooke.

💣 Le chloroforme non deutéré est interdit à l'agrég. Vous ne pouvez donc pas comparer les spectres IR des chloroformes deutéré et non deutéré.

— Oxydation du menthol par la menthone suivie par spectroscopie UV-visible.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Mots-clés : RMN, spin nucléaire, déplacement chimique, déblindage, multiplicité, intégration.

Bibliographie :

- Rouessac, *Analyse chimique*, éd. DUNOD (n° 6)
- Schott, *Chimie PCSI MPSI 1^{ère} année*, éd. de Boeck
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 5)
- Hess, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*
- Hore, *La spectroscopie à résonance magnétique*, éd. edp sciences
- Burrows, *Chimie³*, ed. de Boeck
- nmrdb.org - Simulateur de spectres RMN
- [Spectral Database for Organic Compounds \(SDBS - AIST\)](http://sdbs.aist.go.jp)

Introduction

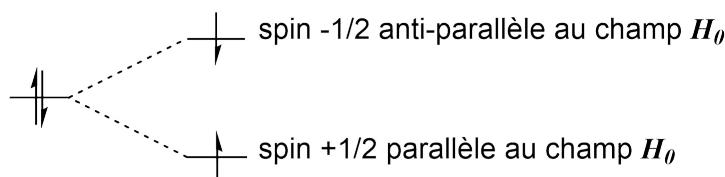
Les nucléons étant des **fermions**, on leur attribue un spin qui peut interagir avec un champ magnétique extérieur. Les noyaux possédant un spin non nul sont ceux possédant un nombre impair de protons ou un nombre impair de neutrons.

Exemple Le proton 1H , le carbone ${}^{13}C$ ou encore le phosphore ${}^{31}P$ ont un spin nucléaire égal à $1/2$. Le deutérium 2H a un spin égal à 1 . Le carbone ${}^{12}C$ ou l'oxygène ${}^{16}O$ ont un spin nul.

Dans ce chapitre, on se focalise sur la RMN du proton, puisqu'il s'agit du noyau de spin non nul le plus abondant. La spectroscopie RMN 1H est d'ailleurs une technique d'analyse de routine en chimie organique.

I - Principes de la RMN

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur \vec{H}_0 , les moments magnétiques de spin des noyaux 1H s'alignent et il y a levée de dégénérescence des niveaux électroniques en fonction de la valeur du spin $+1/2$ ou $-1/2$. Ce phénomène est appelé **effet Zeeman**.



Si l'on considère un unique proton, l'écart énergétique entre les deux nouveaux niveaux correspond à la fréquence de résonance du champ magnétique ν_0 . Elle est appelée **fréquence de Larmor** :

$$\Delta E = h\nu_0 = \hbar\gamma B_0 \quad (6)$$

où γ est la **constante gyromagnétique** du proton $\gamma = 267,513 \times 10^6$ rad/s/T.

Ordre de grandeur – En routine, on utilise un spectromètre RMN ^1H de fréquence $\nu_0 = 300$ MHz. Cela correspond à un champ magnétique $H_0 = 6,6$ T et à un écart énergétique $\Delta E = 2,0 \times 10^{-25}$ J = $1,2 \times 10^{-6}$ eV.

Les premiers spectromètres RMN étaient à onde continue. Ils effectuaient un balayage en fréquence et un détecteur mesurait les fréquences de résonance correspondant à l'absorption des protons. Aujourd'hui, on utilise des spectromètres impulsifs et on étudie le retour à l'équilibre des spins nucléaires après perturbation du champ magnétique.

L'échantillon est dilué dans un **solvant deutéré** (dont tous les atomes d'hydrogène ^1H sont remplacés par des atomes de deutérium ^2H) de sorte à pouvoir observer le signal du composé d'intérêt. Le solvant deutéré le plus couramment utilisé est le chloroforme CDCl_3 car c'est le moins cher à produire, vu qu'il ne possède qu'un seul atome de deutérium.

II - Analyse d'un spectre RMN

Capacités exigibles (Tle STL spé SPCL)

Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée.

Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres RMN en utilisant des banques de données.

Capacités exigibles (PCSI)

Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages.

Confirmer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques de RMN ^1H , les tables de nombres d'onde caractéristiques ou de déplacements chimiques étant fournies.

A/ Déplacement chimique

Au sein d'une molécule et en solution, le champ magnétique ressenti par les protons est plus faible que le champ du spectromètre car écranté par les électrons autour de lui. La fréquence de résonance associé à un tel proton vaut donc :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma) \quad (7)$$

Définition

Un spectre RMN représente l'intégration des signaux en fonction du **déplacement chimique** :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (8)$$

ν_{ref} correspond à la fréquence de résonance d'une espèce de référence, généralement le tétraméthylesilane (TMS).

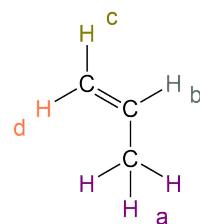
On remarque que si la fréquence de résonance du spectromètre change, le déplacement chimique du proton considéré ne change pas. Cela permet d'utiliser des tables pour attribuer les signaux RMN, quel que soit l'appareil utilisé. En outre, l'intérêt d'utiliser le déplacement chimique plutôt que la fréquence est de pouvoir graduer l'axe des abscisses entre 0 ($\nu = \nu_{ref}$) et 14 ($\nu = \nu_0$).

☞ Exercice n° 1

Un spectre RMN représente des signaux aux fréquences de résonance des protons de la molécule. L'axe des abscisses d'un spectre RMN est gradué de droite à gauche, comme en spectroscopie IR. On s'attend donc à observer autant de signaux que de protons dans la molécule. Cependant, la fréquence de résonance d'un proton dépend de son environnement direct. Si plusieurs protons possèdent le même environnement, par exemple 3 protons d'un groupement méthyle, ils résonneront à la même fréquence. On parle de **protons équivalents**. Dans l'exemple d'un groupement méthyle, on observe donc un unique signal d'intégration 3.

La spectroscopie RMN est ainsi une technique d'analyse **quantitative**.

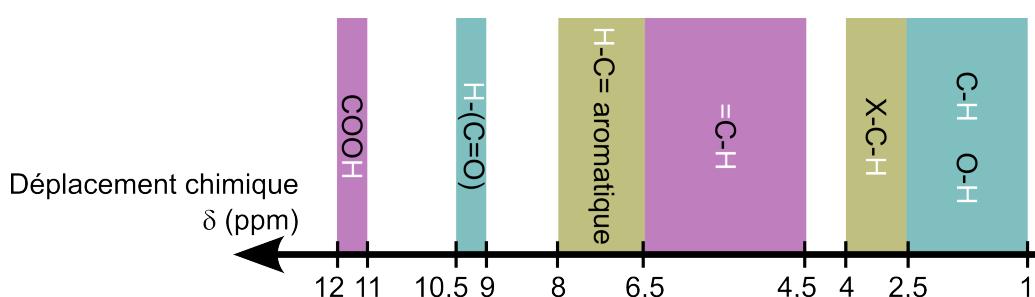
Effets déblindant Considérons l'exemple du propène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$. Les protons équivalents sont représentés dans la figure ci-dessous :



💣 Les protons c et d ne sont pas équivalents car ils ne sont pas échangeables par des opérations de symétrie. En effet, la configuration de la double liaison C=C est figée.

Ici, on s'attend à ce que le signal du groupe a sorte vers 0,8-1,5 ppm. Les groupes b, c et d devraient sortir entre 4,9 et 6,0 ppm. Les valeurs très différentes de déplacement chimique s'expliquent par la densité électronique forte sur la double liaison. On dit qu'elle a un effet **déblindant** car les protons voisins sont appauvris en électrons, ce qui entraîne une augmentation du déplacement chimique (la constante d'écran σ diminue). Pour la même raison, les protons voisins d'un atome plus électronégatif (O, N, halogènes, ...) sont également **déblindés**.

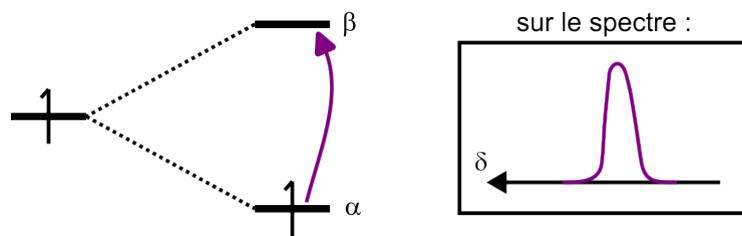
On retiendra les ordres de grandeur suivant pour les signaux caractéristiques de RMN :



B/ Multiplicité

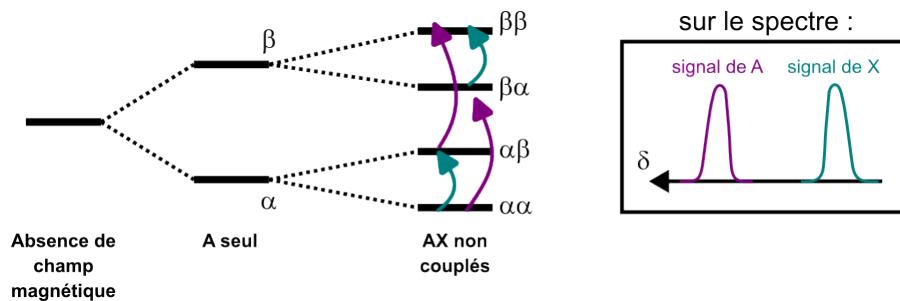
Considérons un spin isolé, une unique transition de spin est possible : *up* (état α) vers *down* (état β). On observe donc un unique signal sur le spectre RMN appelé **singulet**.

Puisque les spins nucléaires possèdent une aimantation, ils créent des champs magnétiques supplémentaires qui s'ajoutent au champ magnétique imposé par le spectromètre RMN. Pour pouvoir **coupler**, deux protons doivent être portés par le même atome (couplage 2J) ou par deux atomes voi-



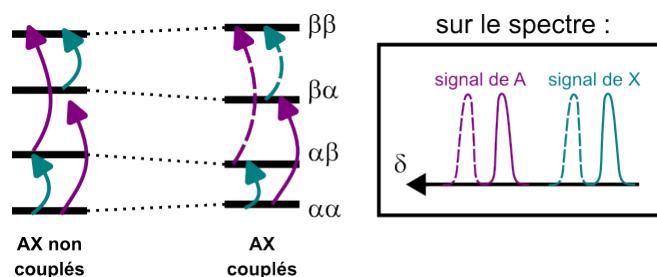
sins (couplage 3J). Il est possible d'observer des couplages à plus longue distance (4J uniquement) s'il y a des liaisons multiples entre les atomes et si le spectromètre a une grande résolution.

Configuration AX Pour construire cette configuration, on représente tout d'abord le cas où il existe deux protons dans la molécule A et X non couplés. Le diagramme énergétique de la molécule sous l'effet d'un champ magnétique est :

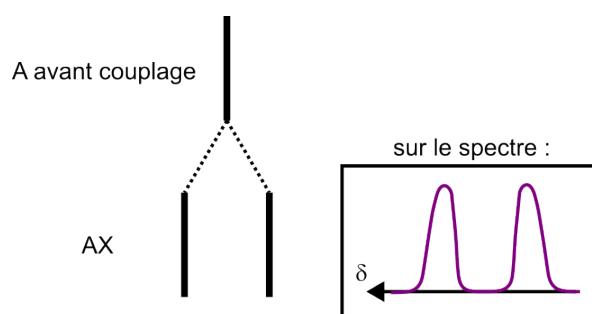


On observe donc deux signaux distincts sur le spectre RMN de la molécule correspondant aux transitions de spin de A et de X respectivement.

Si maintenant A et X peuvent se coupler, les niveaux d'énergie des différents états de spin évoluent : lorsque les spins sont dans le même sens, le niveau d'énergie augmente ; il diminue lorsque les spins sont opposés. Les transitions de spin de A n'ont donc plus la même énergie si le spin de X change et inversement. On observe alors cette fois des **doublets** sur le spectre. L'écart de fréquence entre les deux nouveaux pics est appelé **constante de couplage J** et exprimée en hertz.



Pour visualiser rapidement la multiplicité d'un signal associé à un proton couplé à d'autres protons, on se limite à l'étude des différentes transitions énergétiques possibles. La figure est appelée **schéma de couplage** et est pivotée de 90° par rapport aux éclatements des niveaux d'énergie précédemment représentés. Le nombre de transitions à la fin est directement égal au nombre de pic dans le signal associé au proton A :



Configuration AX₂ Si A possède deux voisins, on construit le schéma de couplage à partir de celui de AX en ajoutant un proton supplémentaire. On observe un **triplet**, à savoir trois pics espacés par une même constante de couplage. Celui du milieu sera d'intensité double par rapport aux deux autres (figure 1).

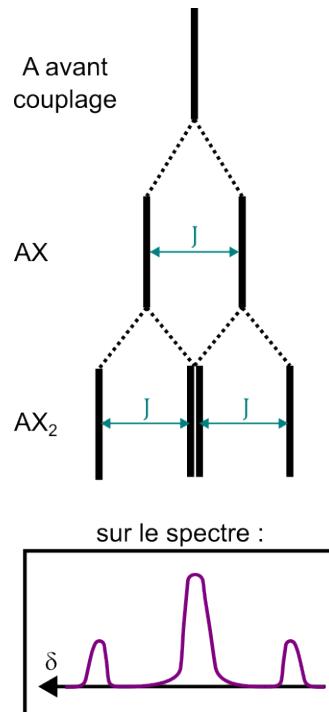


Figure 1 – Schéma de couplage pour la configuration AX₂.

Configuration AX_n On peut généraliser la règle : si un proton A possède n voisins X équivalents, son signal RMN apparaît sous la forme de $n+1$ pics. On dit que sa **multiplicité** est un $(n+1)$ -uplet. L'intensité des pics des $(n+1)$ -uplets est donnée par le **triangle de Pascal**.

Configuration AMX₂ Il est possible qu'un proton couple avec plusieurs groupes de protons équivalents. Par exemple, si le proton A couple avec un groupe de protons équivalents M et un autre groupe de protons équivalents X où $J_M > J_X$, on doit superposer les couplages. Pour l'exemple AMX₂, on détermine tout d'abord l'allure du signal couplé avec les protons M uniquement (ici un doublet). Puis, on décompose chaque pic pour faire apparaître le couplage avec les protons X donnant des triplets à chaque fois (figure 2). Le signal du proton A est alors un **doublet de triplet**.

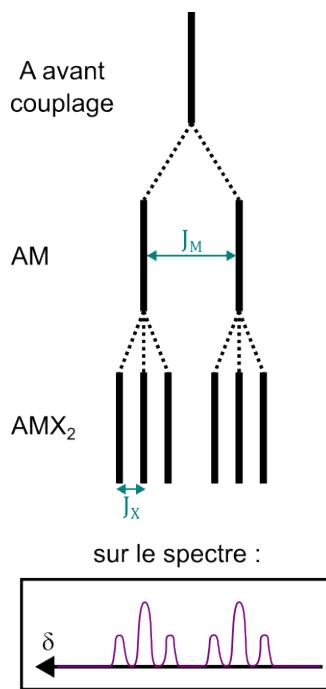


Figure 2 – Schéma de couplage pour la configuration AMX_2 .

C/ Analyse du spectre RMN du propène

Méthode – Attribuer un spectre RMN

1. Dessiner la molécule et représenter l'ensemble des atomes d'hydrogène.
2. Déterminer les groupes de protons équivalents.
3. Dans un tableau, pour chaque groupe de protons équivalents, déterminer l'intégration, la multiplicité et le déplacement chimique attendus.
4. Comparer le spectre RMN aux données du tableau. On regarde en premier l'intégration, puis les déplacements chimiques, la multiplicité et éventuellement les constantes de couplage.

Groupe de protons	Intégration	Multiplicité	δ attendu (ppm)	δ spectre (ppm)
a	3	doublet	0,8-1,5	1,5
b	1	quadruplet de doublet de doublet*	4,9-6	5,6
c	1	doublet de doublet	4,9-6	4,8
d	1	doublet de doublet	4,9-6	4,8

Tableau 1 – Tableau d'attribution des signaux du spectre RMN du propène.

* Lorsqu'un groupe de protons couple avec un grand nombre de protons (comme le groupe b), on peut parler de **multiplet** pour désigner sa multiplicité.

Ici, les signaux des protons c et d sont confondus car très proches en fréquences.

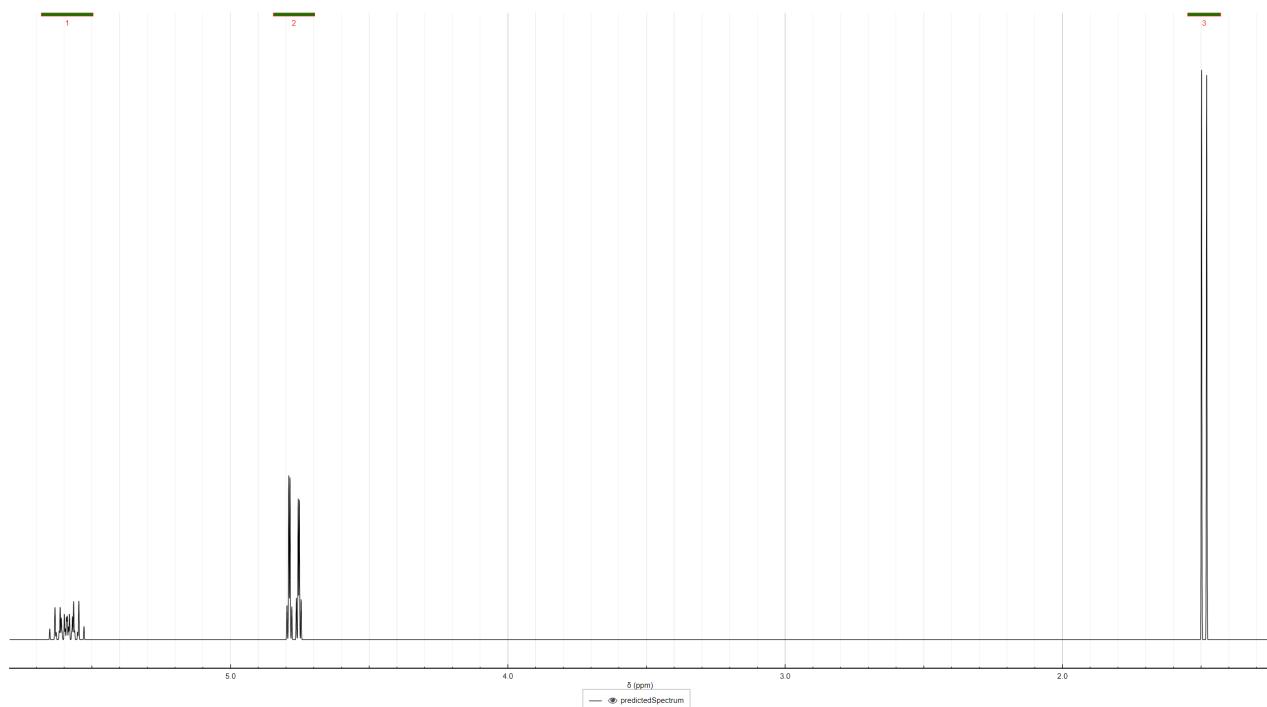


Figure 3 – Spectre RMN du propène.

☞ *Exercice n° 2*

III - Quantitativité de la méthode

Capacités exigibles (PCSI)

Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques.

Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange.

Des exemples sont traités dans les exercices du TD.

Savoir inutile pour briller en société Peut-être êtes-vous déjà entré dans un spectromètre RMN sans le savoir ! L'imagerie par résonance magnétique (IRM) applique un champ magnétique intense autour du patient. On observe alors l'alignement des spins nucléaires selon ce champ magnétique puis la précession des spins après perturbation du champ magnétique initial. Cette technique permet d'observer les tissus mous et de détecter des anomalies (tumeurs, déchirures de ligaments, ...).