



ENS DE LYON



Lyon 1



Agrégation de Chimie — Session 2019

Leçons de Chimie

Thibault GIAUFFRET & Guillaume LANDABURU

<http://thibault.giauffret.free.fr>

Compilé le 18 juin 2019,

Avant-Propos

Ce document est un recueil de plans de leçons. Ils ont été rédigés lors de la préparation au concours de l’Agrégation externe de Sciences-Physiques option Chimie à l’ENS de Lyon.

La majorité sont rédigés par notre binôme. Les autres sont des notes issues des présentations d’autres candidats. Le cas échéant, leur nom est précisé en début de plan.

Ces plans ne constituent en rien une référence de ce qui est attendu par le jury d’Agrégation (je vous invite à consulter le rapport de jury). Tout au plus, ils sont mis à disposition afin de fournir quelques idées.

Pour toute remarque, n’hésitez pas à envoyer un message sur la page web suivante : <http://thibault.giauffret.free.fr/contact.php>.

Bonnes révisions et bon courage,
Thibault

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence Creative Commons “Attribution - Pas d’utilisation commerciale - Partage dans les mêmes conditions 4.0 International”.



Table des matières

1 Évolution de quelques propriétés atomiques à partir du modèle quantique de l'atome	8
1 Approche énergétique	9
A Modèle de Slater : écrantage de la charge du noyau	9
B Énergie d'ionisation	9
C Affinité électronique	10
2 Propriétés de l'atome : électronégativité, rayon atomique, polarisabilité.	11
A Electronégativité	11
B Rayon atomique et polarisabilité	11
2 Réactivité chimique d'une famille d'éléments	13
1 Influences thermodynamiques et réactivité des halogènes	14
A Pouvoir oxydant et réducteur des halogènes	14
B Rôle des halogènes dans les propriétés acido-basiques	15
2 Influences cinétiques et réactivité des halogènes	16
A Électrophilie des halogénoalcanes	16
B Nucléophilie des halogénures	17
3 Utilisation d'hétéroatomes en synthèse organique (oxygène, azote, halogène exclus)	19
1 Utilisation des hétéroéléments à faible électronégativité	20
A Pour la réduction par des hydrures	20
B Pour l'addition d'une chaîne carbonée	21
2 Utilisation des énergies de liaisons élevées	22
A Liaison P=O : réaction de Wittig	22
B Liaison Si-F : protection des alcools	22
4 Diagramme d'OM de molécules diatomiques	24
1 Construction du diagramme d'interaction	25
A Cas des diagrammes non-correlés	25
B Cas des diagrammes corrélés	25
2 Remplissage du diagramme et magnétisme	26
3 Détermination de la structure d'un composé	27
A Vérification du nombre de liaisons	27
B Justification de la polarité d'un composé	27
5 Applications de la méthode de Hückel	29
1 Étude des propriétés structurelles des molécules	30
A Énergies et orbitales	30
B Répartition des électrons	30
2 Étude de la réactivité des composés organiques	31
A Réactivité et orbitales frontalières	31
B Détermination de la sélectivité	32
3 Modification des conditions réactionnelles	32
6 Méthode des fragments et applications	34
1 Présentation de la méthode des fragments	35
A Cadre d'étude et choix des fragments	35
B Interactions d'orbitales	36
2 Applications	36
A Construction de diagramme d'orbitales moléculaires	36
B Rationalisation de la géométrie	37

7 Interprétation et prévision de résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontalières	39
1 Rationalisation de la sélectivité	39
A Approximation des orbitales frontalières	39
B Réactivité relative	40
2 Justification de la sélectivité	41
A Régiosélectivité	41
B Stérosélectivité	42
8 Modèle du champ de ligands et applications	44
1 Orbitales de fragment	45
A Orbitales du métal	45
B Orbitales du ligand	46
C Interaction entre métal et ligand	46
2 Rationalisation des propriétés des complexes	47
A Propriétés optiques	47
B Propriétés magnétiques	49
9 Le modèle du cristal ionique parfait et ses limites	51
1 Le modèle du cristal ionique parfait	52
A Nature de la liaison et de la structure	52
B Conséquences sur les propriétés	53
2 Limites du modèle	53
A Ionicité des liaisons	53
B Défauts dans la maille du cristal	54
10 Solides métalliques	56
1 Description des cristaux métalliques	57
A Mise en évidence des propriétés	57
B Un modèle pour la compréhension de ces propriétés	57
2 Etude cristallographique des solides métalliques	58
A Description à l'aide du modèle du cristal parfait	58
B Le recours aux alliages	59
11 Modèle des bandes	61
1 Construction d'un diagramme de bande	62
A Orbitales cristallines	62
B Energie des orbitales	62
2 Interprétation des diagrammes de bandes	63
A Diagramme de bandes caractéristique	63
B Masse effective	63
12 La liaison chimique à l'état solide ; évolution dans la classification périodique	65
1 De la molécule au solide : les solides covalents	66
A Théorie des bandes	66
B Isolants et semi-conducteur	66
2 Solides métalliques	67
A De la théorie des bandes au modèle du gaz d'électron libre	67
B Conductivités et propriétés mécaniques	68
3 Solides ioniques	68
A Modèle du cristal ionique	68
B Énergie réticulaire	69
4 Solides moléculaires	70
A Molécules monoélémentaires	70
B Molécules polyélémentaires	70
13 Forces intermoléculaires et applications	71
1 Les forces non-spécifiques : liaisons de Van der Waals	72
A Mise en évidence	72
B Forces attractives et répulsives entre dipôles	72
C Rationnalisation de propriétés	74
2 Les forces spécifiques : liaisons hydrogène	74
A Mise en évidence	74

B	Nature de la liaison hydrogène	75
C	Utilisation des propriétés par technique chromatographique	75
14 L'eau solvant		77
1	De la molécule d'eau au solvant	78
A	Les propriétés de l'eau en tant que corps pur	78
B	Rationnalisation du pouvoir dissociant	79
2	Applications à l'utilisation de l'eau en synthèse organique	80
A	L'eau dans les étapes de traitement : l'extraction liquide-liquide	80
B	L'eau au coeur de la synthèse : exemple de la Diels-Alder	80
15 Transferts de phase		82
1	Extraction liquide-liquide : isolation d'un produit	83
A	Principe	83
B	Choix du solvant	84
2	Étude d'un protocole : optimisation de l'extraction	84
A	Intérêt des extractions multiples	85
B	Utilisation du pH	86
16 Utilisation du premier principe pour la détermination de grandeurs physico-chimiques		88
1	Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$	89
2	Détermination de $\Delta_r H^\circ$	90
A	Détermination théorique	90
B	Détermination expérimentale	91
3	Température de flamme	91
17 Affinité chimique. Potentiel chimique en phase condensée		94
1	Traduction du second principe en thermochimie : affinité chimique de De Donder	95
2	Critère d'équilibre et affinité chimique	97
3	Optionnel : Optimisation d'une réaction par déplacement de l'équilibre	98
18 L'osmose ; principe et applications		101
1	Compréhension du phénomène d'osmose	101
A	Mise en évidence et modélisation du phénomène d'osmose	101
B	Apport de la thermodynamique	102
C	Rôle en milieu biologique	103
2	Utilisations du phénomène d'osmose	104
A	Comme outil d'analyse	104
B	Au service de la séparation de composés	104
19 Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel		106
1	Détermination de mécanisme réactionnel à l'aide de grandeurs d'activation	107
A	Étude de l'entropie d'activation pour une S_N	107
B	Étude du volume d'activation : exemple des complexes	108
2	Détermination de mécanisme par changement de composition du système	109
A	Effet du solvant	109
B	Effet isotopique	109
20 Catalyse en synthèse organique		112
1	Mode d'action des catalyseurs	113
A	Généralités sur la catalyse	113
B	Exemple de catalyse acide d'une réaction	114
2	Catalyse par des métaux de transition	114
A	Catalyse hétérogène pour l'hydrogénéation des alcènes	114
B	Catalyse homogène : catalyseur de Wilkinson	115

21 Catalyse enzymatique	117
1 Mécanisme de la catalyse enzymatique	118
A Structure des enzymes et site actif	118
B Hydrolyse de liaisons peptidiques par la chymotrypsine	119
2 Cinétique de la catalyse enzymatique	119
A Modèle de Michaëlis-Menten	119
B Étude expérimentale des enzymes	121
22 Catalyse hétérogène	123
1 Mode d'action des catalyseurs	124
A Généralités sur la catalyse	124
B Mécanisme général des catalyses hétérogènes	124
2 Procédés industriels mettant en jeu la catalyse hétérogène	125
A Procédé Haber-Bosch : synthèse de l'ammoniac	125
B Craquage des paraffines par zéolithes	125
23 Contrôle thermodynamique / contrôle cinétique	127
1 Notions de contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	128
A Position du problème	128
B Différents contrôles	128
C Facteurs d'influence	129
2 Rationalisation de la sélectivité selon le type de contrôle	130
A Réaction sous contrôle thermodynamique	130
B Réactions sous contrôle cinétique	130
24 Optimisation d'une synthèse industrielle	133
1 Optimisation de la thermodynamique	134
A Optimisation du ratio N ₂ /H ₂	134
B Influence de la pression	134
C Influence de la température	135
2 Optimisation de la cinétique	135
3 Étude du procédé dans son ensemble	136
25 Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques	137
1 Spectroscopie pour le détermination de groupes caractéristiques	138
A Les informations apportées par spectroscopie infrarouge	138
B Mise en évidence des groupes caractéristiques d'une molécule organique inconnue	139
2 Spectroscopie pour déterminer l'agencement d'une structure carbonée	140
A Les apports de la RMN ¹ H	140
B Détermination de l'agencement d'une molécule organique inconnue	140
26 Techniques de caractérisation de matériaux inorganiques	143
1 Étude de la structure microscopique d'un matériau	144
A Diffraction de rayons X par un réseau cristallin	144
B Détermination de la structure d'une maille	144
2 Isothermes d'adsorption	146
A Modèle de Langmuir	146
B Quantité de matière adsorbée par un gel de silice	147
27 Titrages	149
1 Suivi par pH-métrie	150
A Électrode de pH	150
B Exploitation du titrage pH-métrique	150
2 Suivi par conductimétrie	151
A Mesure de la conductivité d'une solution	151
B Exploitation du titrage conductimétrique	151

28 Distillations	153
1 Distillation des liquides miscibles	154
A Distillation simple du pétrole	154
B Distillation d'une eau de vie	155
2 Distillation des liquides non-miscibles	156
A Par hydrodistillation	156
B Par déplacement d'équilibre	157
29 Chromatographies	159
1 Chromatographie sur couche mince	160
A Aspects théoriques et expérimentaux	160
B Exploitation de la chromatographie	161
2 Chromatographie sur résine échangeuse d'ions	162
A Résine échangeuse d'ion	162
B Séparation du cobalt et du nickel	162
30 Dédoublement d'un racémique	164
1 Dédoublement par formation de diastéréoisomères	165
A Utilisation d'un agent de dédoublement	165
B Cycle de dédoublement-racémisation	165
2 Dédoublement par méthode chromatographique	166
3 Dédoublement cinétique	166
31 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	168
1 Description d'une pile	168
A Force électromotrice	168
B Cellule électrochimique	169
C Courbes intensité potentiel	170
2 Optimisation de la conversion	170
A Choix des composants	170
B Contrainte de masse	171
32 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	173
1 Principe de l'électrolyse	173
A Considération thermodynamique	173
B Cinétique de l'électrolyse	174
2 Optimisation du procédé chlore soude	175
A Le choix des électrodes	175
B Rendement faradique	176
33 Corrosion	178
1 Phénomène de corrosion	179
A Nature et types	179
B Origine thermodynamique et cinétique	179
2 Lutte contre la corrosion	180
A Méthodes passives	180
B Méthodes actives	181
34 Oxydation et réduction en chimie organique	182
1 Oxydoréduction des alcools et des carbonyles	183
A Des alcools aux carbonyles	183
B Réduction des carbonyles en alcools	184
2 Oxydoréduction des alcènes	184
A Hydrogénéation des alcènes	184
B Diols vicinaux et époxydation	185

35 Oxydo-réduction dans la matière vivante	187
1 Oxydoréduction pour le transport d'énergie	188
A NAD ⁺ , un agent oxydant	188
B Assimilation du glucose pour la production d'énergie	189
2 Oxydoréduction pour le transport d'électrons	190
A Chaîne de transport d'électrons et recyclage de la NADH	190
B Catalyse de la réduction du dioxygène	190
36 Construction du squelette carboné en chimie organique	192
1 Formation de liaisons simples C-C par aldolisation	193
2 Formation de liaisons doubles C=C par réaction de Wittig	194
3 Formation de cycles par réaction de Diels-Alder	194
37 Aménagement fonctionnel en chimie organique	196
1 Aménagements fonctionnels de base	197
A Insertion de fonction	197
B Interconversion de fonction	198
C Suppression de fonction	198
2 Induction de sélectivité	198
A Régiosélectivité de la bromation de l'aniline	198
B Inversion de la stéréochimie par interconversions	199
38 Synthèse totale et analyse rétrosynthétique	201
1 Analyse rétrosynthétique	202
A Principe général	202
B Outils de synthèse	202
2 Construction d'une synthèse totale pour l'ibuprofène	203
A Rétrosynthèse	203
B Synthèse totale	204
39 Utilisation de groupes protecteurs en stratégie de synthèse	205
1 Les grands principes de la protection	206
2 Enjeux en stratégie de synthèse	206
A Chimiosélectivité lors de la déprotection	206
B Chimiosélectivité de la protection	207
3 Limites de la protection en synthèse totale	207
40 Régiosélectivité	209
1 Les différents paramètres qui contrôlent la régiosélectivité	210
A Gène stérique	210
B Interactions entre les orbitales frontalières	211
C Interactions électrostatiques	212
2 Contrôler la régiosélectivité	213
A Agir sur la dureté ou la mollesse des réactifs	213
B Agir sur les coefficients orbitalaires	213
C Agir sur l'encombrement d'un des réactifs	213
41 Stéréoselectivité	216
1 Chiralité sans inducteur chiral	217
A Modèle d'Ireland pour la formation des énolates	217
B Prochiralité	218
C Modèle de Zimmerman-Traxler pour l'aldolisation	218
2 Induction de chiralité par une espèce chimique chirale	219
A Utilisation d'un réactif chiral	219
B Introduction d'un catalyseur chiral	219

42 Propriétés des complexes de métaux de transition	221
1 Caractérisation de complexes par leurs propriétés physiques	222
A Champ de ligands et origine des couleurs	222
B Caractérisation de complexes par leurs propriétés magnétiques	223
2 Rationalisation de propriétés chimiques au service de la synthèse	223
A Variation du degré d'oxydation	223
B ... pour la réduction des alcènes	224
43 L'élément fer dans la matière vivante	226
1 La myoglobine : un réservoir à dioxygène	227
A Analyse de la structure	227
B Rationnalisation du stockage de dioxygène par la théorie des OM	227
C Quantification du stockage dans divers organes	229
2 Transport du dioxygène par l'hémoglobine	229
A Analyse de la structure	229
B Modèle pour la fixation du dioxygène	229
C Compréhension du phénomène de libération du dioxygène	230
44 Activation moléculaire par absorption de photons ; exemples et applications	231
1 L'activation pour des réactions bloquées thermodynamiquement	232
A Évolution de grandeurs thermodynamiques	232
B Application à la photolyse de l'eau	233
2 L'activation pour lever un blocage cinétique	233
A Réaction de cycloaddition [2+2]	233
B Application à un procédé industriel	235
45 Synthèses de macromolécules	237
1 Polymérisation par étapes	238
A Généralités	238
B Synthèse du nylon par polycondensation	239
2 Polymérisation en chaîne	239
A Généralités	239
B Polymérisation radicalaire	240
C Optionnel : Cinétique de la réaction radicalaire	240
46 Caractérisations de macromolécules	242
1 Masse moléculaire moyenne et indice de polymolécularité	243
A Définitions	243
B Chromatographie d'exclusion stérique	243
C Mesure de la viscosité	244
2 Taux de cristallinité d'un polymère	244
A L'état solide particulier des polymères	244
B Diffraction de rayons X	245
C Analyse enthalpique différentielle	245
47 Relations structure-propriétés des macromolécules	247
1 Origine des propriétés physiques	248
A Variation des températures caractéristiques	248
B Comportement face à la déformation	248
C Transparence des polymères	249
2 Modulation de ces propriétés	250
A En modifiant la structure du monomère	250
B En jouant sur l'interaction entre chaînes	250
Bibliographie	252

Évolution de quelques propriétés atomiques à partir du modèle quantique de l'atome

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : 05/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [94] Jean et Volatron. *Structure électronique des molécules Tome 1*. Dunod, 2003
- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. de doeck, 2009
- 📘 [32] A. Durupthy. *HPrépa Tout en un Chimie PCSI*. Hachette Supérieur, 2010
- 📘 [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2016
- 🌐 [124] S. Pereck. Les éléments chimiques. <https://www.elementschimiques.fr/?fr>, 2012

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Noms de certaines colonnes : gaz nobles, alcalins, alcalino-terreux, halogènes.
- Classification périodique : périodicité, lien avec la configuration électronique, blocs s, p, d et f.
- Modèle quantique de l'atome : nombres quantiques, configuration électronique des éléments, électrons de valence et de coeur, Klechkovski Hund et Pauli.
- Energie d'un électron pour un atome hydrogénoidé
- Electronégativité

Cette leçon suit celle sur la structure du tableau périodique avec les différents blocs et le lien entre la configuration électronique d'un élément et sa position dans le tableau. L'objectif pédagogique de ce cours est d'apprendre aux élèves à exploiter ce tableau pour comparer qualitativement les propriétés de certains atomes (electronégativité, rayon, ...).

Ce cours peut ensuite être réinvesti dans l'étude du modèle de Lewis des molécules (charges partielles, géométrie de la molécule).

Les principales difficultés se situent au niveau de la compréhension de concepts abstraits tels que l'électronégativité et la polarisabilité. La notion de rayon et d'énergie sont normalement assez familières pour ne pas poser trop de problème. Une deuxième difficulté peut subvenir du fait qu'au lycée, les élèves ont appris que "les propriétés sont sensiblement les mêmes pour les éléments d'une colonne", or dans ce cours on prouve que certaines propriétés varient au sein d'une colonne.

TD : Savoir exploiter des énergies d'ionisation et affinités chimiques, savoir interpréter l'évolution d'un paramètre dans une même colonne, savoir comparer les propriétés de deux éléments. TP : Ce chapitre ne se prête pas trop aux TP.

► Plan

Introduction

Précédent cours : savoir placer les éléments dans le tableau à partir de leur configuration. On va maintenant étudier à quoi ça sert. Au départ, le tableau périodique de Mendeleïev (XIXème) classait dans une même colonne les éléments ayant des propriétés chimiques semblables, mais dont la masse était différente. Depuis, l'avènement de la mécanique quantique nous a permis de trouver d'autres différences au sein des colonnes que la masse, et aussi de comparer les éléments entre eux indépendamment de leur colonne.

Les objectifs de ce cours sont les suivants : Connaître le modèle de Slater. Connaître les définitions des énergies d'ionisation et d'attachement, et leur évolution dans le tableau périodique. Savoir comment évoluent le rayon atomique, la polarisabilité et l'électronégativité dans le tableau périodique.

Pour être capable d'apprécier les différences de propriétés observées entre les éléments chimiques, nous devons mettre en place un modèle capable de décrire les atomes polyélectroniques. Le modèle quantique de l'atome que je propose d'étudier est le modèle de Slater.

1. Approche énergétique

A) Modèle de Slater : écrantage de la charge du noyau

On pourrait penser à première vue que l'établissement d'un modèle pour décrire les atomes est simple : la seule loi réellement nécessaire pour décrire les interactions noyau-électrons et électrons-électrons est la loi de Coulomb.

En fait, c'est trop compliqué de faire ainsi : pour l'atome de silicium par exemple, il faudrait prendre en compte l'influence du noyau atomique de charge $Z \times e$ sur les 14 électrons, puis prendre en compte l'influence de chacun des 14 électrons de charge $-e$ sur les 13 autres, et être capable de décrire les trajectoires à l'aide de la seconde loi de Newton (sachant que les distances entre électrons varient au cours du mouvement). Non seulement de tels calculs sont impossibles à réaliser dans un temps raisonnable même pour un ordinateur, mais en plus ils ne sont même pas suffisants : ils ne tiennent pas compte des propriétés quantiques des électrons (spin)...

On doit donc simplifier notre approche. En 1930, John Clark Slater propose un modèle semi-quantitatif qui permet de simplifier considérablement notre approche via la notion d'écrantage. Plutôt que de dire que chaque électron subit la répulsion des 13 autres qui sont aussi en mouvement, on va à la place faire l'approximation que chaque électron subit seulement l'attraction du noyau, mais que cette attraction est affaiblie (écrantée) par les électrons des couches électroniques en dessous et de même niveau. Les propriétés quantiques ne sont toujours pas incorporées au modèle.

Schémas au tableau.

On définit ainsi une constante d'écran σ et une charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence. La constante d'écran est d'autant plus grande qu'il y a d'électrons autour du noyau. On donne alors la formule : $Z^* = Z - \sigma$.

☒ **Flex :** Montrer le Fosset PCSI 4ème édition page 119 (ou fosset PCSI tout-en-un chimie 2013 vert clair p 117) : évolution de Z^* dans le tableau

On remarque des décrochages à chaque nouvelle période. C'est dû au fait que le passage à une nouvelle période se traduisent par un changement de couche de valence, donc une forte augmentation de σ alors que Z n'a augmenté que de 1 par rapport au gaz noble précédent.

On peut ensuite calculer les énergies (en eV) des électrons de valence avec ce modèle. La formule est la même que dans le cas des atomes hydrogénoides mais la charge Z est remplacée par la charge effective Z^* : $E = -13.6 \times \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2$.

💡 **Remarque :** On peut affiner le modèle en définissant un nombre quantique effectif $n^* = n - \delta$ où δ est un défaut quantique. Mais ce n'est utile que pour $n > 3$ et hors du cadre de ce cours.

Application : on cherche à calculer la différence d'énergie entre le silicium neutre (14 électrons) et le silicium auquel on a arraché un électron. **Voir HPrépa page 285.** On trouve $\Delta E = 12.3\text{eV}$. Or il est possible expérimentalement d'arracher des électrons aux atomes et de mesurer l'énergie qu'il a fallu pour arracher l'électron. On trouve par l'expérience une valeur de $\Delta E = 8.2\text{eV}$. Il y a une différence de 50% ! C'est la raison pour laquelle le modèle de Slater est qualifié de semi-quantitatif : bien que le modèle permette de calculer des valeurs vérifiables expérimentalement, il ne donne pas des résultats très fiables.

Depuis, d'autres modèles bien plus précis mais bien plus compliqués ont été développés pour effectuer les calculs (Hartree-Fock, DFT, etc...). Et il reste la détermination expérimentale par impact électronique (un électron est envoyé à très grande vitesse sur le noyau considéré, le choc arrache un électron au noyau ainsi bombardé).

⚠ **Transition :** On peut donc avoir accès expérimentalement et via des modèles à des valeurs énergétiques sur les atomes polyatomiques. L'exemple précédent cache en fait ce que l'on appelle une énergie d'ionisation, que nous allons maintenant définir et étudier.

B) Énergie d'ionisation

Énergie de première ionisation : énergie minimale nécessaire pour arracher un premier électron à un élément chimique à l'état gazeux. On lui associe la réaction : $X_{(g)} = X_{(g)}^+ + e^-$. On a donc $E_{I1} = E(X^+) - E(X)$. On peut définir

l'énergie de seconde, troisième, n ième oxydation de la même manière, en arrachant les électrons un par un. Les énergies d'ionisation sont croissantes : $E_{I1} < E_{I2} < E_{I3} < \dots$

théorème de Koopmans : l'énergie de première ionisation est égale à l'énergie de l'orbitale d'où il est arraché (au signe près). $E_{I1} = E(X^+) - E(X) = E_{\text{dernière orbitale}}$.

Flex : Schémas avec le niveau d'énergie de l'électron et le niveau théorique d'énergie 0 qui correspond à l'arrachage de l'électron. On se ramène à une sorte de transition électronique.

Cette énergie est FORCLEMENT positive : il faut apporter de l'énergie pour arracher l'électron.

Flex : Montrer sur le site elementschimiques.fr l'évolution de l'énergie de première ionisation dans le tableau périodique (onglet propriétés, propriétés électroniques).

Remarque : L'énergie est montrée en kJ/mol sur le site, mais on peut la convertir en eV en divisant par $N_a \times e = 96.5$

On remarque que l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite et de bas en haut du tableau. Ainsi, les gaz nobles sont très difficile à ioniser tandis que les alcalins sont les espèces les plus facilement ionisable. Quelques exceptions (H, O à cause de la règle de Hund, B,...).

On peut expliquer ce phénomène par le fait que la configuration la plus stable est celle des gaz nobles : il est donc très difficile d'arracher un électron à ces derniers, car on leur fait perdre leur configuration très stable. À l'inverse, les alcalins et alcalino-terreux se rapprochent de la configuration électronique du gaz noble de la période du dessus si on leur arrache des électrons. Les éléments du bloc p auront tendance à résister à l'arrachage d'électron car ils vont chercher à remplir leur couche électronique de valence pour atteindre le gaz noble de même période.

Une faible énergie d'ionisation est associée à un caractère fortement réducteur : les atomes *Li*, *Na* et *K* peuvent par exemple réagir violemment avec l'eau pour former du dihydrogène. Ceci s'explique par le fait qu'une faible énergie d'ionisation se traduit par une facilité à donner ses électrons, donc à réduire une autre espèce chimique.

Transition : Nous venons de voir l'énergie nécessaire pour transformer un atome en cation. On peut également s'intéresser au cas des anions.

C) Affinité électronique

De manière assez semblable, on peut définir une énergie que l'on nomme affinité électronique, associée à la réaction $X_{(g)} + e^- = X_{(g)}^-$. Il y a toutefois une subtilité au niveau du signe : on définit l'affinité électronique comme l'opposée de l'énergie d'attachement électronique. $E_{AE1} = -E_{att1} = E(X) - E(X^-)$. L'attachement électronique peut prendre les valeurs positives ou négatives selon qu'il soit favorable ou non d'ajouter des électrons sur l'atome considéré. Plus l'affinité électronique est élevée, plus il est favorable d'attacher un électron à l'atome, c'est la raison pour laquelle les halogènes ont de fortes affinités électroniques.

Flex : Montrer l'affinité électronique dans le tableau périodique sur le site elementschimiques.fr
La tendance générale qui se dégage est que l'affinité électronique augmente de gauche à droite, et dans une moindre mesure de bas en haut. Les gaz nobles et les alcalins font figure d'exception. Pour les gaz nobles, c'était évident qu'il y aurait une discontinuité (l'apport d'un électron les déstabilise contrairement aux halogènes). Les autres discontinuités sont plus difficiles à justifier.

Plus un élément aura une affinité électronique élevée, plus il aura tendance à se comporter comme un oxydant (il pourra récupérer les électrons des réducteurs).

A noter que comme pour l'énergie d'ionisation, on peut définir une deuxième, troisième, n ième affinité électronique correspondant aux ajouts de plusieurs électrons un par un.

Transition : A partir des définitions de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique, on peut créer un nouveau paramètre nommé l'électronégativité qui va permettre de quantifier l'attraction du noyau d'un atome sur ses électrons.

2. Propriétés de l'atome : électronégativité, rayon atomique, polarisabilité.

A) Electronégativité

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité. L'une des plus intuitives se sert de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique : plus un atome attire les électrons, plus il est facile de lui en donner (forte affinité électronique) et plus il est difficile de lui en retirer (énergie d'ionisation élevée). On fait donc une moyenne des deux et on multiplie le tout par un coefficient. On obtient l'électronégativité de Mulliken : $\chi_M = k \times \frac{E_{I1} + E_{AE1}}{2}$ avec k une constante.

Une deuxième échelle d'électronégativité, elle aussi intuitive, consiste à calculer l'attraction qui serait exercée par le noyau sur un électron supplémentaire en mécanique classique (force de coulomb, en prenant en compte l'écrantage de la charge du noyau par les électrons déjà présents telle que calculée avec le modèle de Slater). C'est l'échelle d'Allred-Rochow : $\chi_{AR} = k' \times \frac{Z^*}{r^2} + C$ avec r le rayon de l'atome. Le principal défaut de cette échelle est la nécessité d'avoir accès au rayon via des techniques expérimentales. k' et C sont des constantes.

Toutefois ces deux échelles échouent à tenir compte de la nature de l'environnement chimique de l'atome. En 1932, Linus Pauling (PN 1954) propose une nouvelle échelle, qui permet de comparer les électronégativités des éléments 2 à 2 en tenant compte de l'énergie des liaisons qu'ils forment entre eux. On obtient ainsi l'échelle de Pauling décrite par : $|\chi_{P,A} - \chi_{P,B}|^2 = k'' \times D_{AB} - \sqrt{D_{AA} - D_{BB}}$ avec D_{ii} l'énergie de la liaison i-i. Cette échelle est très utilisée en chimie organique.

Les constantes k , k' , k'' et C sont choisies telles que l'hydrogène soit la référence avec une électronégativité de $\chi = 2.2$.

💡 Remarque : Les 3 échelles sont dans le Jean et Volatron page 68 mais l'échelle de Mulliken ne respecte pas cette référence : ils ont pris une constante k différente... De manière générale, les sources restent très évasives sur les constantes prises.

☛ Flex : Montrer sur le site elementschimiques.fr l'exemple de l'échelle de Pauling

On remarque que l'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut. Ceci est vrai quelque soit l'échelle utilisée. On retrouve le fait que les alcalins et alcalino-terreux sont moins liés à leur électrons que les halogènes.

⚠ Transition : L'électronégativité nous permet de prévoir qualitativement l'évolution du rayon atomique : à priori si le noyau d'un atome attire plus ses électrons, le rayon de l'atome va diminuer. C'est en tout cas ce qui est prévu par l'échelle d'Allred-Rochow. On propose de vérifier cette hypothèse et de discuter des conséquences sur la polarisabilité des atomes.

B) Rayon atomique et polarisabilité

Le rayon atomique classique semble être une propriété facile à comprendre : c'est la "taille" de l'atome. Comme les électrons sont les éléments les plus externes, ce sera la distance du dernier électron au noyau. En mécanique quantique, c'est plus compliqué (maximum de la densité de présence de l'électron dans les orbitales de valence). Encore une fois, le modèle de Slater nous offre un bon compromis. On définit le rayon ρ d'une orbitale de nombre quantique principal n comme : $\rho = a_0 \times \frac{n^2}{Z^*}$ avec $a_0 = 52.9pm$ le rayon de Bohr (rayon de l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr).

💡 Remarque : Encore une fois, on peut remplacer n par $n^* = n - \delta$.

☛ Flex : Montrer sur le site elementschimiques.fr l'évolution du rayon atomique calculé dans le tableau périodique. Comme on s'y attendait, le rayon atomique évolue à l'inverse de l'électronégativité : il augmente de droite à gauche et de haut en bas.

Une autre propriété des atomes qui est liée au rayon atomique est la polarisabilité : c'est la faculté d'un atome à déformer son nuage électronique sous une contrainte externe (séparation des barycentres négatifs et positifs des charges). Plus le rayon d'un atome est élevé, plus son nuage électronique est diffus et peut être attiré par le noyau, donc sa polarisabilité augmente.

Ainsi, tel le rayon atomique, la polarisabilité augmente de droite à gauche et de haut en bas. Cette propriété est qualitative et non quantitative, mais peut avoir une influence considérable en chimie organique, par exemple lorsque l'on va comparer les réactivités des halogènes : l'iode est plus polarisable que le brome, lui-même plus polarisable que

le chlore, lui même plus polarisable que le fluor. Cette ordre de polarisabilité va entrer en jeu dans les vitesses de certaines réactions et peut orienter le choix de l’halogène utilisé.

Conclusion

En conclusion de cette leçon, le modèle de Slater nous permet via la notion de blindage qu'il introduit, de déterminer des énergies d'ionisation et d'affinité électronique. Tous ces éléments peuvent ensuite être mis à profit pour déterminer des propriétés clés des atomes : électronégativité, polarisabilité et rayon. Ces propriétés vont ensuite être réinvesties dans d'autres domaines de la chimie pour rationaliser la réactivité des éléments.

Un exemple d'utilisation de ces paramètres sera donné dans le prochain cours, où la notion d'électronégativité va nous servir à expliquer la polarité des molécules et les interactions intermoléculaires qui en découlent.

► Questions et commentaires

Réactivité chimique d'une famille d'éléments

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : L. Bonneviot

📅 Date : 13/11/18

► Bibliographie

- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique*. de boeck, 2010
- 📘 [54] P. Chaquin et F. Volatron. *Chimie organique : Une approche orbitalaire*. de boeck, 2015
- 📘 [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2016
- 📘 [40] N. Greenwood et A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Butterworth Heinemann, 2002
- 📘 [64] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1993
- 📘 [121] N. Norman. *Periodicity and the p-Block Elements*. Oxford Chemistry Publications, 1994
- 📘 [123] R. Parisot. *Comparaison du pouvoir oxydant du dichlore, du dibrome et du diiode - BUP 684*. UdPPC, 1986
- 🌐 [134] SynArchive.com. Synthesis of dragmacidin f. <https://www.synarchive.com/syn/178>, 2018
- 🌐 [22] Armand di Marco. Les halogènes et leurs anions. <http://www.chim.lu/ch0493.php>, 2018

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Construction et évolution des propriétés dans la classification périodique ;
- Équilibres chimiques : acide/base et oxydoréduction ;
- Cinétique chimique ;
- Réactions de substitutions nucléophiles ;
- Electrochimie : diagrammes E-pH ;
- Chimie orbitalaire : diagrammes diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires, méthode des fragments.

Activités : Dosage de l'eau de Javel (TP), Calcul de nombres d'oxydation et composés des halogènes (TD).

► Plan

Introduction

Nous avons vu, lors de la leçon précédente, l'évolution des propriétés dans la classification périodique. Nous allons voir aujourd'hui en quoi ces propriétés nous permettent d'expliquer la réactivité de certains éléments.

Pour cela, je vous propose de vous baser sur le groupe 17 d'éléments de la classification périodique. Par choix, et vu qu'il n'y a pas de définition précise donnée par l'IUPCA, je considérerai le groupe des halogènes comme une **famille**.

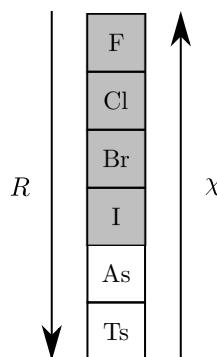


Figure 2.1 – Évolution des propriétés dans la famille des halogènes

La famille des halogènes, par leur position dans la colonne 17 de la classification, possèdent en commun une certaine structure électronique : configuration en $s^2 p^5$.

Cette configuration va alors leur donner une réactivité particulière que je vous propose d'aborder selon deux angles différents : d'abord thermodynamique puis cinétique.

Objectifs :

- Appréhender la réactivité chimique des halogènes ;
- Relier la réactivité chimique aux propriétés physiques de l'élément.

1. Influences thermodynamiques et réactivité des halogènes

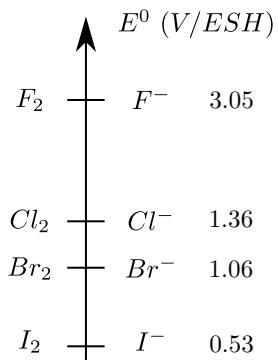
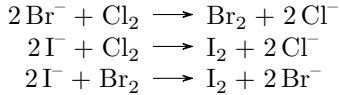
A) Pouvoir oxydant et réducteur des halogènes

 Flex : Situation déclenchante ([123], p.889)

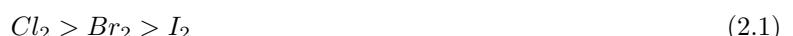


Figure 2.2 – Évolution comparée du pouvoir oxydant de différents dihalogènes ([22])

Plusieurs réactions envisagées :



Les différentes expériences nous permettent de conclure sur l'évolution du pouvoir oxydant :

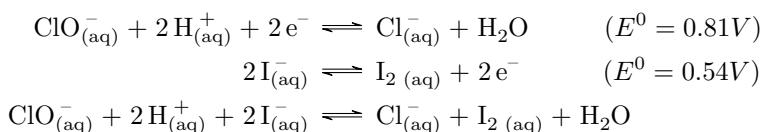


Et sur l'évolution du pouvoir réducteur :



Globalement, on déduit : Cl_2 bon oxydant, Cl^- mauvais réducteur, il n'aime pas perdre des électrons (cohérent avec son **électronégativité**).

Application à l'eau de Javel qui se détitre :



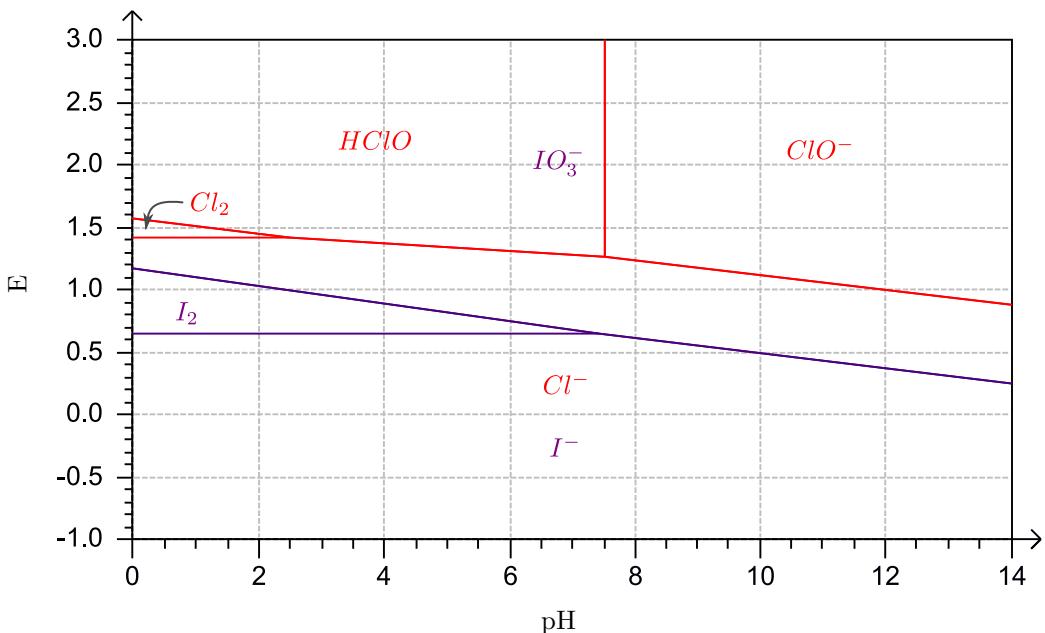


Figure 2.3 – Diagramme E-pH du chlore ($C = 0.1\text{mol/L}$) et de l'iode ($C = 0.1\text{mol/L}$)

□ **Flex : Superposer les diagrammes E-pH du chlore et de l'iode**

En milieu légèrement acide, ClO^- est réduit en Cl^- et I^- est oxydé en I_2 .

↑ **Transition :** Comme vous avez pu déjà le constater en TP, les halogènes sont aussi utilisés pour leurs propriétés acido-basiques (HCl...).

B) Rôle des halogènes dans les propriétés acido-basiques

Les halogénures d'hydrogène sont des acides :

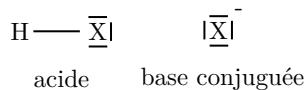


Figure 2.4 – Halogénure d'hydrogène et base conjuguée

Plus la base conjuguée est stable, plus HX sera susceptible de céder un proton. Les pK_a sont donnés dans le tableau 2.1.

Couple	pK_a
HF/F^-	+3
HCl/Cl^-	-7
HBr/Br^-	-9
HI/I^-	-10

Table 2.1 – Valeurs de pK_a pour différents halogénures d'hydrogène

En descendant dans la colonne des halogènes, le pK_a diminue, donc l'acidité augmente. HI est donc l'acide le plus fort. L'halogénure I^- serait donc la base conjuguée la plus stable. Comment justifier cela ?

Cela peut être relié à l'évolution d'une propriété physique cette colonne : le **rayon atomique**.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Rayon (pm)	133	181	196	220

Table 2.2 – Évolution du rayon atomique des halogénures

Comme I^- possède le rayon atomique le plus grand, la charge négative s'étend donc sur un volume plus grand. I^- est donc plus stable que F^- par exemple.

On a alors :

$$HI > HBr > HCl > HF \quad (2.3)$$

On retrouve cette tendance avec les énergies de liaisons :

	HF	HCl	HBr	HI
Énergie de liaison ($kJ.mol^{-1}$)	565	431	366	299

Table 2.3 – Évolution du rayon atomique des halogénures

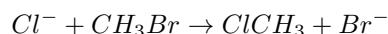
⚠ **Transition :** Une autre propriété intéressante lorsque l'on étudie les acides HX est le caractère nucléofuge de l'halogénure. Ici, on ne parle plus de thermodynamique mais de cinétique !

2. Influences cinétiques et réactivité des halogènes

Prenons l'exemple de la substitution nucléophile d'ordre 2. C'est bien la cinétique qui nous intéresse ici puisque la vitesse de réaction d'une S_N2 est donnée par :

$$v = k[RX][Nu]$$

Pour tenter d'expliquer cela, nous allons considérer la réaction suivante :



Ici, la réaction est contrôlée par les interactions orbitalaires.

Le nucléophile apporte des électrons (de sa HO). L'halogénoalcane joue alors le rôle d'électrophile en réagissant par sa BV (ce sont des électrophiles car leur BV est relativement basse en énergie. ([54], p.67)).

A) Électrophilie des halogénoalcanes

Le choix de l'halogène dans le composé RX a une influence sur la vitesse de réaction :

Nucléofuge	$k_r = \frac{k_X}{k_{Cl}}$
Cl	1
Br	200
I	850

Table 2.4 – Évolution de la constante de vitesse relative en fonction du nucléofuge choisi ([64], p.364)

Approche mettant en lien les compétences en chimie organique et orbitalaire : on considère un **contrôle cinétique orbitalaire**.

L'énergie d'une telle réaction est régie par l'équation de Klopmann-Salem :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{stérique}} + \Delta E_{\text{electrostatique}} + \Delta E_{\text{orbitalaire}} \quad (2.4)$$

| **⚠ Attention :** Valable pour un état de transition précoce...

Ici, sous contrôle cinétique orbitalaire, on pose : $\Delta E = \Delta E_{\text{orb}}$.

	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
E_{BV}	3.9	1.6	0.9	0.5
E_{HO}	-12.2	-11.3	-10.8	-10.5

Table 2.5 – Évolution des énergies des orbitales frontalières pour différents dérivés halogénés ([54], p.68)

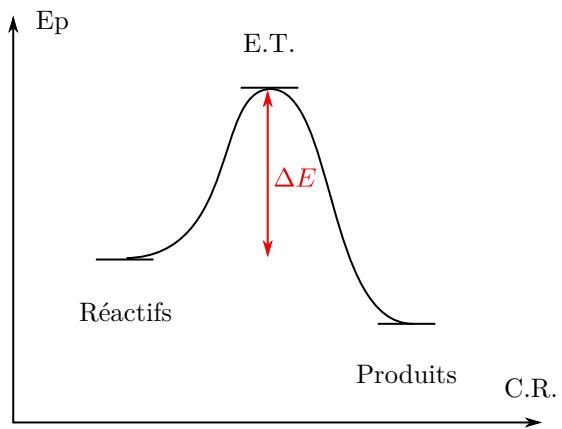


Figure 2.5 – Profil énergétique de la réaction ([54], p.75).

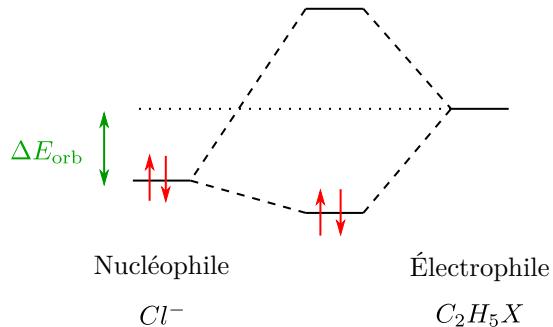


Figure 2.6 – Diagramme orbitalaire

La vitesse de réaction augmente lorsque l'écart énergétique entre la BV de l'halogénoalcane (σ_{CX}^*) et la HO du nucléophile diminue (Arrhénius).

Donc pour un même nucléophile, on aura (par ordre de réactivité) :

$$CH_3I > CH_3Br > CH_3Cl \quad (2.5)$$

| **Attention :** Cas particulier pour F.

De plus, en apportant des électrons à la BV (orbitale antiliante), on aura tendance à rompre la liaison C-X.

La réaction est également accélérée par la **polarisabilité** de C-X qui favorise le transfert de charge sur le groupe partant.

↑ **Transition :** Ces propriétés nous intéressent donc fortement pour la S_N2 mais le nucléophile peut aussi avoir une influence.

B) Nucléophilie des halogénures

Nucléophile	$k_r = \frac{k_X}{k_{\text{méthanol}}}$
I ⁻	> 10 ⁵
Br ⁻	10 ⁴
Cl ⁻	10 ³
F ⁻	10 ¹ – 10 ²

Table 2.6 – Évolution de la constante de vitesse relative en fonction du nucléofuge choisi ([64], p.364)

Comme nous venons de la voir, ma vitesse de réaction augmente lorsque l'écart énergétique entre σ_{CX}^* et la HO du nucléophile diminue. On peut alors, pour un même halogénoalcane, utiliser différents halogènes comme nucléophiles.

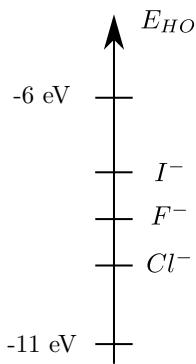


Figure 2.7 – Évolution des énergies de HO pour différents halogénures

L'iodure sera alors le plus réactif car possédant la HO la plus haute. On aura (par ordre de réactivité) :

$$I^- > Br^- > Cl^- \quad (2.6)$$

La réaction est également accélérée par la **polarisabilité** de X^- ([61], p.577).

Plus le nuage électronique est polarisable, plus la réaction sera favorisée car il y aura un meilleur recouvrement.

Cette exemple de S_N2 montre que les halogénures possèdent une double réactivité : en tant que nucléophile et nucléofuge.

Conclusion

Ouverture vers une application en synthèse totale : Couplage de Suzuki avec un dérivé dihalogéné ([134]).

► Questions et commentaires

- Quels composés des halogènes connaissez-vous ? *Dihalogènes, hétérohalogènes, oxacides d'halogènes...*
- Quels sont les degrés d'oxydation classiques du chlore ? *-1, 0, 1 (hypochloreux/hypochlorite), 3 (chloreux/chlorite), 5 (chlorique/chlorate) et 7 (acide perchlorique).*
- Ce qu'on vient de voir ne marche pas avec un halogène, lequel ? *Le fluor.*
- Sous quelle forme est le fluor dans la nature ? *CaF₂.*
- L'iode ? *IO₃⁻.*
- Composés interhalogénés ? *BrI.* Quel intérêt ? *IF plus cool que F₂ pour doser le silicium par exemple.*
- Comment évoluent les pKa dans les oxacides ? *ClO₄⁻ est la base conjuguée la plus stable.*
- Qu'illustre la polarisabilité ? *Espace non isotrope et création d'un chemin d'attaque privilégié.*
- Qu'est-ce qui est électrophile dans le dérivé halogéné ?
- Dire que pour les halogènes, le premier élément est toujours une petite exception...
- Il manque une première partie sur les composés des halogènes.

« *Ne descendez pas de l'immeuble par la fenêtre, prenez l'escalier !* »

L. BONNEVIOT — 13/11/18

Utilisation d'hétéroatomes en synthèse organique (oxygène, azote, halogène exclus)

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

| 📌 Remarque : Basée sur la présentation de A. Hamel corrigée par J. Rouillon le 05/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [127] N. Rabasso. *Chimie organique hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. de doek, 2009
- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC* (3ème édition)*. Dunod, 2017
- 📘 [117] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis I*. VCH, 1996
- 📘 [118] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis II*. VCH, 1996
- 🌐 [124] S. Pereck. Les éléments chimiques. <https://www.elementschimiques.fr/?fr>, 2012
- + Réductions : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc3_reductions.png
- + Synthèse totale avec silylation : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc3_sylil.png

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Nomenclature : alcool, aldéhyde, cétone, ester, acide carboxylique, dérivé d'acide, carbonyle (TS, L1) ;
- Organomagnésiens (L1) ;
- Évolution des propriétés dans la classification périodique : Électronégativité, rayon atomique et polarisabilité (L1) ;
- Classes d'oxydation des carbones, oxydation des alcools et réduction des cétones (L1) ;
- Théorie de Pearson (L2) ;
- Sélectivité (L2) ;
- Ionicité des liaisons (?).

Ce cours est un cours de chimie organique que j'ai choisi de placer au niveau L2. Il vient vers la fin des cours de chimie organique correspondant à ce niveau. Le cours qui le suit portera sur les métaux de transition en chimie organique (hydrogénération, métathèse des alcènes, procédé Monsanto,...). Jusqu'ici les étudiant auront très peu utilisé les autres éléments que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les halogènes en chimie organique. Le but de ce cours est donc de commencer à les familiariser avec de nouveaux éléments chimiques pour la synthèse organique.

Pour mener à bien cette leçon, l'objectif est de se raccrocher à des éléments connus des élèves : l'évolution de certaines propriétés des atomes dans la classification périodique, la notion d'énergie de liaison, et la réduction des aldéhydes et des cétones. On va également se rattacher à des réactions qu'ils connaissent déjà pour leur montrer que ce cours leur permet d'étendre leurs connaissances dans des domaines qui leurs sont familiers.

Difficulté : les éléments qui seront présentés ici sont nouveaux en chimie organique pour les élèves. Le fait de se rattacher à ces réactions déjà connues devrait permettre de diminuer la difficulté apparente en introduisant ces nouveaux éléments chimiques non pas comme des entités complètement nouvelles, mais comme des continuations logiques de ce que les étudiants maîtrisent déjà.

Choix pédagogique : On ne peut bien évidemment pas être exhaustif. On laisse de coté la catalyse par des métaux de transition qui fera l'objet du cours suivant. Je vais me concentrer sur les bloc s et p, et je rajoute le cuivre utilisé dans les organocuprates.

TD : Étude des quelques synthèse totales (synthèse de la Coulombiasine, Nicolaou tome II chapitre 14).

TP : Réduction du camphre, Wittig-Horner

► Plan

Introduction

Hétéroatome : tout atome qui n'est pas un C ou un H.

Vous en connaissez déjà certains : l'oxygène, les halogènes, l'azote. L'objectif de ce cours va être d'explorer la réactivité des autres hétéroatomes en synthèse organique, et les réactions qu'ils nous permettent d'effectuer.

En synthèse organique, on s'intéresse à deux types de modifications : la construction du squelette carboné et l'aménagement fonctionnel. Nous allons illustrer ces deux aspects au cours de cette leçon avec des éléments que vous n'avez pas encore utilisé.

Objectifs :

- Connaître les propriétés qui définissent la réactivité des hétéroatomes ;
- Connaître les exemples d'utilisation d'hétéroatomes en synthèse organique présents dans ce cours.

1. Utilisation des hétéroéléments à faible électronégativité

Montrer le tableau périodique ([124], p.) avec l'évolution de l'électronégativité. Le carbone et l'hydrogène ont des électronégativités assez basses. Ils jouent donc souvent le rôle d'électrophile. Mais il existe des atomes encore moins électronégatifs qu'eux. On va donc pouvoir inverser leur réactivité et en faire des nucléophiles.

A) Pour la réduction par des hydrures

Vous connaissez déjà un exemple qui exploite cette différence d'électronégativité pour effectuer des réduction de carbonyles par les hydrures. C'est celui de l'atome de bore avec le tétrahydruroborate de sodium qui réduit les aldéhydes et cétones en alcools.

□ Flex : ([62], p.935)

Toutefois, le tétrahydruroborate n'est pas capable de réduire autre chose que les fonctions carbonyles. On va donc s'inspirer de ce composé pour créer un donneur d'hydrure plus efficace sur les dérivés d'acide. Ces derniers sont plus difficiles à réduire que les carbonyle, il nous faut donc réunir deux conditions :

- L'hydrure doit être plus nucléophile. Il nous faut un atome lié à l'hydrogène qui soit moins électronégatif que le bore mais ait une réactivité analogue.
- Pour faciliter l'addition de l'hydrure, il faudrait activer la fonction dérivé d'acide en liant un cation à l'oxygène.

Un atome avec une réactivité analogue au bore et moins électronégatif est l'aluminium qui appartient à la même colonne ($\chi_{AL} = 1.61$, $\chi_B = 2.04$, $\chi_H = 2.2$). Pour activer la fonction, il faut un atome plus chargé et petit que Na , pour se rapprocher d'une activation comme celle faite par les protons lors de la réaction de Fischer. On prendra le lithium qui remplit ces conditions.

On propose donc d'étudier le composé $LiAlH_4$ (tétrahydruroaluminate de lithium) qui résulte de notre analyse.

□ Flex : Mécanisme ([62], p.936-937)

Le composé est bien capable de réduire les esters et les acides carboxyliques. On propose un mécanisme sur une molécule plus simple : le méthylphénylacétate.

([62], p.936)

⚠️ Attention : Le mécanisme est peu pédagogique dans le Fosset ! Le réarranger un peu pour qu'il soit plus facilement compréhensible (faire attaquer le OMe sur AlH_3 quand le lithium est capté par exemple).

Commentaires pendant que le mécanisme est représenté au tableau : la première étape est l'activation par le contre ion lithium, comme nous l'avions voulu. On procède ensuite à l'attaque de l'hydrure. On forme l'aldéhyde après retrait du lithium. L'aldéhyde est plus facilement réduite que l'ester ($NaBH_4$ pouvait réduire les aldéhydes mais pas les esters), donc elle réagit elle aussi par un mécanisme assez similaire : activation (le OMe va alors faire une addition nucléophile sur l'aluminium qui possède une lacune) suivit de l'attaque de l'hydrure. Après hydrolyse, on récupère une alcool.

Toutefois, on ne peut pas réduire les esters en aldéhydes avec $LiAlH_4$. On les réduit forcément en alcool. Pour s'arrêter à l'aldéhyde, il faudrait changer le réactif de manière à diminuer son caractère réducteur, mais sans perdre la capacité

à activer les esters. On peut par exemple encombrer l'aluminium avec des chaînes carbonées pour former le DIBAL-H dDi-isobuthylaluminium).

☞ Flex : ([62], p.938)

⚠ Transition : Nous avons vu comment on peut rendre l'atome d'hydrogène nucléophile pour effectuer des réductions d'esters et d'acides carboxyliques. De la même manière, on va pouvoir utiliser les hétéroatomes à faible électronégativité pour rendre les carbones nucléophiles, et procéder à des allongements de chaîne carbonée.

B) Pour l'addition d'une chaîne carbonée

Encore une fois, ce n'est pas un concept qui ne vous est pas totalement étranger, vous connaissez déjà les organomagnésiens. On souhaite effectuer l'addition d'un organomagnésien sur une α -énone. Problème : il y a deux sites électrophiles donc deux attaques possibles : la 1,2 et la 1,4.

On s'intéresse aux résultats expérimentaux de l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur une α -énone. On obtient les résultats suivants :

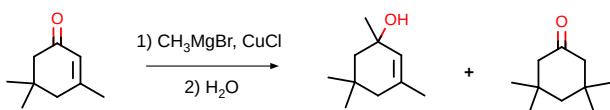


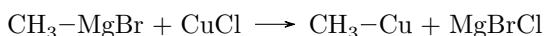
Figure 3.1 – Addition 1,2 d'un organomagnésien sur une α -énone ([27], p.283)

On souhaite avoir l'autre produit. Théorie de Pearson (théorie HSAB) : on peut attribuer aux acides et aux bases de Lewis un caractère dur ou mou selon leur nature. Des sites réactifs petits et chargés seront désignés comme durs. Des sites grands et peu chargés seront désignés comme mous.

On distingue alors deux sites réactifs de nature différente sur l'exemple précédent :

- Site mou (sur le carbone 4) : orbitale diffuse donc électrons peu retenus. Il est lié à des atomes d'électronégativité semblable, donc n'est pas très chargé. Dans ce cas, ce sera le recouvrement orbitalaire qui prédominera : on sera sous contrôle orbitalaire.
- Site dur (sur le carbone 2) : l'atome est petit et chargé partiellement car lié à un atome d'oxygène plus électro-négatif. Ce site réagira sous contrôle de charge.

L'atome de carbone lié au magnésium attaque en 1,2 ; il est donc à caractère dur. Pour changer la régiosélectivité, il faudrait le rendre plus mou. On peut par exemple remplacer le magnésium par un cuivre pour obtenir un organocuprate :



Ce nouveau réactif change complètement la régiosélectivité :

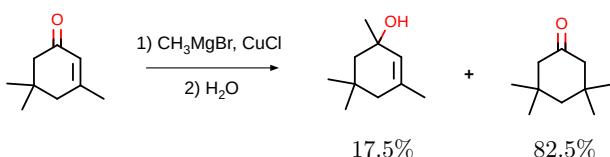


Figure 3.2 – Addition 1,4 d'un organocuprate sur une α -énone ([27], p.283)

On utilisera plutôt des organolithiens si on souhaite favoriser la 1,2 dans le cas où le magnésium ne donne pas un assez bonne sélectivité.

⚠ Transition : Comme nous l'avons vu à travers les exemples présentés, les hétéroatomés peuvent donner accès à de nouvelles réactivité ou sélectivité. Nous avons ici exploité les concepts d'électronégativité pour créer des carbones et hydrogènes nucléophiles, puis nous avons changé l'hétéroatomé pour moduler la réactivité. Mais plutôt que de s'en tenir à lier les hétéroatomés aux carbones et aux hydrogènes, on peut aussi chercher à les lier à d'autres hétéroatomés bien connus (oxygène, halogènes) pour trouver de nouvelles réactivités. C'est ce que nous allons faire en exploitant les fortes énergies de liaisons de certains couples d'atomes.

2. Utilisation des énergies de liaisons élevées

A) Liaison P=O : réaction de Wittig

Réaction de Wittig inventée en 1953 (PN 1979). Réaction entre un ylure de phosphonium et un composé carbonylé. On créer des doubles liaisons C=C. On peut même contrôler la stéréosélectivité de la double liaison (E ou Z) en fonction de la nature du substituant du phosphonium.

On propose un exemple pour chaque : ([62], p.909)

La réaction de Wittig est par exemple utilisée industriellement pour la synthèse de la vitamine A ([62], p.907). On présente ici une première étape de synthèse de l'ylure de phosphonium, puis la réaction pour former la double liaison C=C. La force motrice de la réaction est l'énergie très élevée de la double liaison P=O : 824 kJ/mol, soit la double liaison la plus énergétique de la chimie organique (à comparer avec C=O : 730 kJ/mol, P=C : 400 kJ/mol, C=C : 615 kJ/mol). Si on fait la différence des énergies de liaison avant et après réaction, on a une stabilisation de 309 kJ/mol. Cette stabilisation va tirer fortement l'équilibre en faveur de la formation de l'alcène et de l'oxyde de phosphine.

On va étudier le mécanisme de la réaction. On propose le mécanisme avec l'ylure non stabilisé sur le benzaldéhyde pour former l'alcène Z. ([62], p.909) figure 13.27, avec le mécanisme sur la page 908.

Passage par l'oxaphosphétane puis ouverture pour donner l'alcène et l'oxyde de phosphine.

⚠ Transition : On a donc exploité la forte stabilité de la double liaison Phosphore-oxygène pour pouvoir créer des liaisons C=C. Ainsi en trouvant des couples d'atomes qui forment des liaisons très stables on peut créer des réactions favorables. Un autre exemple du même type est celui de la protection des alcools sous formes d'éthers silylés.

B) Liaison Si-F : protection des alcools

Un atome souvent utilisé pour la protection des alcools est le silicium. Il est utilisé sous forme de chlorures de sylanes : un silicium avec trois groupes alcane lié à un chlore. La protection de l'alcool consiste en la formation d'un éther silylé : le silicium va perdre son atome de chlore et se lier à l'oxygène qui va être déprotoné.

Le mécanisme est un peu particulier. Contrairement au carbone, le silicium passe par des états pentavalents lors des mécanismes de protection et de déprotection.

Mécanisme : ([127], p.122)

◻ Flex : ([127], p.122) déprotection (assez semblable au mécanisme précédent)

On aurait pu penser que l'alcool attaquerait directement le silicium et se déprotонeraient, mais en fait non. Il a été observé expérimentalement qu'en l'absence d'imidazole, la réaction est beaucoup plus lente et le rendement moins bon, ce qui suggère un rôle d'activateur. On active donc le silicium par l'imidazole. Le silicium perd ensuite son atome de chlore. L'attaque de l'imidazole étant réversible, l'alcool peut maintenant s'additionner sur le silicium activé en provoquant le retrait de l'imidazole. Cette dernière joue finalement son rôle de base et capte le proton du cation alcool.

La force motrice de ces réactions est la grande affinité du silicium pour les éléments électronégatifs : on donne une table des énergies de liaison du silicium et du carbone avec quelques éléments :

◻ Flex : ([79], p.1287)

X	H-X	C-X	O-X	F-X	Cl-X
C	416	356	336	485	327
Si	323	290	368	582	391
Rapport C/Si	1.29	1.23	0.91	0.83	0.84

Les énergies de liaisons sont données en kJ/mol. On voit bien que le carbone se lie plus fortement aux atomes de carbone et d'hydrogène, tandis que le silicium se lie plus fortement aux atomes d'oxygène, de chlore et de fluor.

Exemple de la synthèse totale de la (\pm)-periplanone racémique ([117], p.219), voir ressources (certaines étapes sont à passer sous silence). Le réactif de départ, un alcool, est protégé par un silane. Cette protection est très efficace du fait de l'énergie de liaison élevée entre l'oxygène et le silicium. Pour déprotéger l'alcool, on doit donner au silicium une liaison encore plus énergétique, d'où l'utilisation d'un donneur d'ions fluorures (fluorure de tétrabutylammonium). La liaison Si-F est la plus forte liaison simple de la chimie organique, d'où l'efficacité de la déprotection. Le rendement total est de 30% pour la synthèse.

Conclusion

Nous avons donc vu les possibilités que nous offrent les hétéroatomes en chimie organique. Nous avons montré que l'on peut exploiter leur électronégativité pour rendre les hydrogènes et les carbones nucléophiles et procéder à des réduction et des allongements de chaîne carbonnée. Nous avons aussi montré que l'on peut exploiter les hétéroatomes formant des liaisons très stables avec d'autres atomes de notre réactif pour obtenir des réactions de protection/déprotection ou des conversion de carbonyles en alcènes.

Ce cours n'a bien évidemment pas été exhaustif. Je ne vous ai pas ici présenté l'utilisation de métaux de transition dans des procédés catalytiques, qui feront l'objet du cours suivant.

► Questions et commentaires

- Est-ce que les 116 autres éléments sont des hétéroatomes couramment utilisés ? *Cibler les colonnes intéressantes.*
- Comment rappeler à un élève ce qu'est un organomagnésien ?
- Quelle caractéristique du réactif de Grignard ?
- Parler de Unpollung ?
- De quelle autre famille l'hydrure a une réactivité proche ?
- Courant d'avoir 4 liaisons dans le même plan ?
- C'est une réaction stéréosélective ici ?
- Penser à représenter les charges partielles !
- Nom de LiAlH₄ ?
- Pour α devant énone ?
- Quel est lien entre nucléophile et acide base ?
- Autres notions vues en L1 pour quantifier l'ionicité d'une liaison ? *Parler d'effet inductif... Pas que mésomère.*
- Comment on synthétise le organocuprates et organolithiens ?
- Nom création de double liaison CC ?
- D'autres exemples ?
- Pour faire ce cours en L3, que manquerait-il ?
- Autre donneur de fluorure ? *Fluorure de césium.*
- Carbone avec un autre hétéroélément plus fort qu'une liaison CC ? *le fluor.*
- Utilisation tous les jours ? *Téflon.*

Diagramme d'OM de molécules diatomiques

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu

❖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 28/04/2019

| ☀ Remarque : Basée sur la présentation de M. Rivat, corrigée par A. Zagdoun le 23/10/2018.

► Bibliographie

- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [129] T. Ribeyre. *Chimie PC/PC*, un accompagnement au quotidien.* de boeck, 2014
- 🌐 [52] P. Chaquin et F. Fuster. OrbiMol. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>, 2019
- 🎥 [151] Youtube. Liquid Nitrogen vs. Liquid Oxygen: Magnetism. <https://www.youtube.com/watch?v=KcGEev8quIA>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : juste après la leçon sur les orbitales atomiques et une première approche des interactions orbitales dans le cas de deux orbitales *s* homo et hétéronucléaires. On va plus loin ici en introduisant les notions de recouvrement latéral. On va aussi exploiter ces diagrammes pour comprendre ce qu'ils apportent pour la compréhension de phénomènes. On ne s'aventure pas trop à ce niveau sur les notions d'hybridation et de corrélation... Les élèves doivent juste pouvoir les reconnaître.

Prérequis :

- Atomistique : classification périodique, évolution de l'électronégativité, remplissage des orbitales (règles de Hund, Klechkowsky et Pauli) (L2) ;
- Chimie orbitalaire : orbitales atomiques et interaction d'orbitales *s* (H_2 et LiH), notions d'orbitale moléculaire liante et non liante (L2) ;
- Théorie de Lewis (L1).

Difficultés : notions d'orbitales liantes et antiliantes (on utilise OrbiMol pour bien visualiser), notions d'orbitales abstraites (les élèves n'ont pas encore conscience de ce que ce modèle permet de justifier).

Activités :

► Plan

Introduction

Vous avez vu au cours précédent les prémisses d'une théorie justifiant l'interaction d'orbitales atomiques pour former des orbitales liantes et antiliantes selon un recouvrement axial (σ). Vous avez vu des cas simples (HCl et LiH) permettant de comprendre la réactivité de ces composés. Ce modèle apporte bien d'autres éléments pour élucider des propriétés et des structures et nous allons aujourd'hui le développer un peu plus en considérant de nouveaux types d'interaction.

Objectifs :

- Savoir construire un diagramme d'interaction moléculaire avec des interactions π ;
- Savoir justifier des propriétés à partir de l'allure et du remplissage d'un diagramme.

1. Construction du diagramme d'interaction

A) Cas des diagrammes non-corrélatés

Nous prenons le cas d'une molécule bien connue : O_2 . On ne considère ici que les orbitales de valence de l'oxygène qui interviendront pour former les liaisons dans le dioxygène.

💡 Remarque : Construire au fur et à mesure le diagramme en Figure 4.1. On commence par faire interagir les orbitales $2s$, jusqu'ici tout va bien. Puis on fait interagir les $2p_z$: c'est toujours un recouvrement σ . Par contre, grosse nouveauté avec les interactions π .

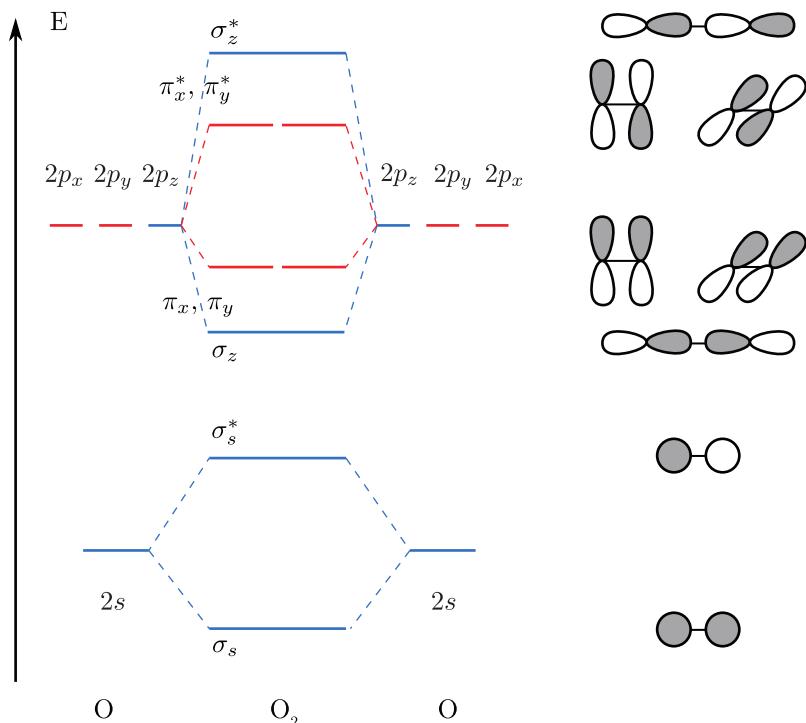


Figure 4.1 – Diagramme d'interaction moléculaire de O_2 ([62], p.491)

❑ Flex : Recouvrements nuls entre orbitales atomiques ([62], p.489)

Avant de pouvoir compléter les interactions π sur le diagramme, on s'attarde sur les recouvrements entre les différentes orbitales p . On observe un nouveau type de recouvrement appelé latéral : il se fait de manière latérale par rapport à l'axe internucléaire. Ainsi dans le cas de O_2 , les p_z se recouvrent entre elles de manière axiale et les orbitales p_x et p_y de manière latérale.

⚠️ Attention : Bien étiqueter chaque orbitales !

💡 Transition : Dans tous les cas, on notera que la σ_z^* est la plus antiliante mais la position de la σ_z est quant à elle incertaine... Cela va dépendre de la différence d'énergie entre les OA $2s$ et $2p_z$.

B) Cas des diagrammes corrélés

❑ Flex : Diagramme d'interaction moléculaire de N_2 ([62], p.493)

Dans le cas de O_2 , la σ_z est en dessous des π_x et π_y : on parle de diagramme non corrélé. C'est l'inverse pour N_2 : on parlera de diagramme corrélé.

Ce phénomène s'explique par les faibles écarts énergétiques entre les s et p de certaines espèces (Table 4.1).

Pour les éléments situés à gauche de O , l'écart énergétique entre les orbitales $2s$ et $2p$ n'est pas suffisant pour réaliser l'approximation faite pour O_2 précédemment. Il a alors une interaction possible entre ces orbitales d'un même atome et modifiera le diagramme.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s)	-8.4	-9.4	-14.7	-19.4	-25.6	-32.4	-40.1	-48.4
E(2p)	-3.5	-5.2	-5.7	-10.7	-12.9	-15.9	-18.6	-21.6

Table 4.1 – Énergie des orbitales 2s et 2p des éléments de la deuxième période

⚠ **Transition :** On a maintenant la forme du diagramme d'orbitales moléculaires résultant de l'interaction de deux oxygènes. La seconde étape est le remplissage et se révélera essentielle pour comprendre certaines propriétés.

2. Remplissage du diagramme et magnétisme

Certains composés ne se comportent pas de la même manière vis à vis d'un champ magnétique selon comment leur orbitales sont remplies.

☒ Flex : Vidéo de O₂ et N₂ dans un champ magnétique ([151])

On constate que N₂ semble ne pas être influencé par la présence d'un champ magnétique alors que le dioxygène oui. Comment expliquer cela ?

L'aimantation est liée à l'alignement des spins des électrons. On utilise pour cela les diagrammes que nous venons de dresser et regarder ce qu'il se passe au niveau du remplissage électronique : selon que les électrons sont ou non appariés, le comportement des espèces différera.

Dans le cas du diagramme du dioxygène, on compte le nombre d'électrons de valence de l'oxygène (configuration électronique 1s² 2s² 2p⁴). On remplit les OA du dioxygène. Le nombre total d'électrons dans ces OA doit se retrouver dans les OM. On remplit alors les OM en partant du bas.

☒ Flex : Remplissage du diagramme d'orbitales moléculaire de N₂

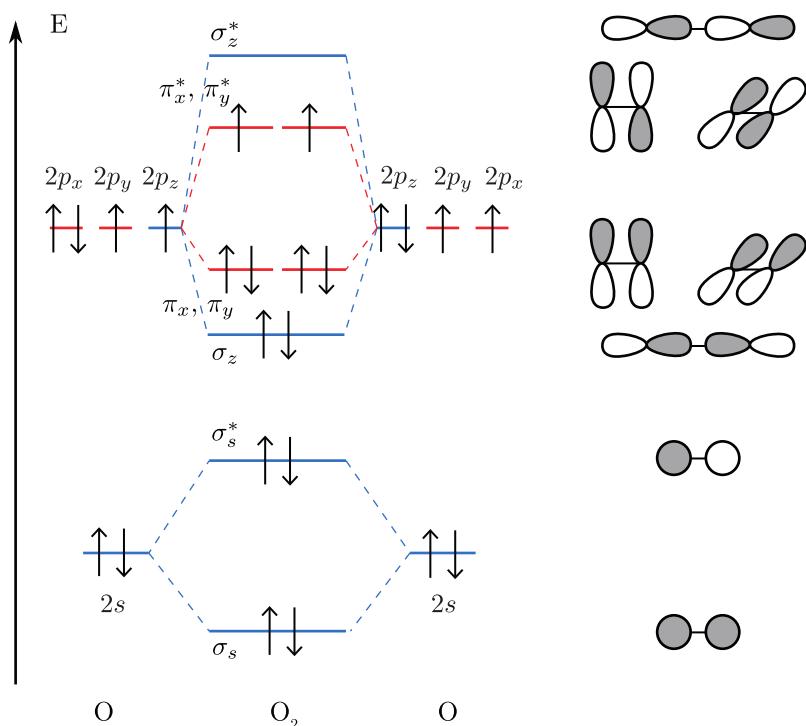


Figure 4.2 – Remplissage du diagramme d'orbitales moléculaires de O₂

On constate que les deux n'ont pas le même remplissage : des électrons non appariés sont présents dans le dioxygène. Ils n'ont donc pas les mêmes propriétés magnétiques :

- Dans le cas de O₂, on parlera de paramagnétisme : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué.
- N₂ est quand à lui plutôt diamagnétique : il a tendance à créer une très faible aimantation opposée au champ extérieur, et donc à générer un champ magnétique opposé au champ extérieur.

⚠ Transition : Le remplissage apporte aussi de nombreuses informations, notamment lorsque l'on s'intéresse aux orbitales liantes et non liantes. Cela permet de justifier la structure même de certains composés et ainsi confirmer ou infirmer les structures proposées par le modèle de Lewis.

3. Détermination de la structure d'un composé

A) Vérification du nombre de liaisons

Reprenons le cas de N₂. Pour compter le nombre de liaison dans la structure, on s'intéresse au nombre d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes. On note l'indice de liaison comme :

$$i = \frac{1}{2}(n_L - n_{AL}) \quad (4.1)$$

❑ Flex : Détermination des orbitales liantes et antiliante de N₂ ([52])

En partant du bas, résultant de l'interaction des 2s, nous avons bien une orbitale liante et une antiliante. Les interactions axiales et latérales entre les 2p mènent à 3 orbitales liantes peuplées.

On se retrouve alors avec un indice de liaison de 3. Cela semble bien en accord avec la formule de Lewis du diazote :



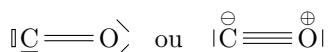
Le modèle semble confirmer le modèle de Lewis. Mais il y a des cas limites à cette théorie : pour O₂, on a un indice de liaison de 2 mais on a deux électrons célibataires qui justifierait plutôt une forme radicalaire. On ne peut pas réellement trancher entre les deux formes.

⚠ Transition : Une problématique que l'on avait pas en étudiant des molécules homonucléaires était la polarité (les lobes étaient de même taille et forme de part et d'autre). Dans le cas de molécules asymétriques, il va être possible de justifier la répartition de la densité électronique !

B) Justification de la polarité d'un composé

Dans le cas de composés hétéronucléaires, une autre problématique se pose : les deux composés ayant des électronégativités différentes, la liaison sera polarisée. Peut-on la justifier à l'aide de ce modèle ?

On considère ici le cas du monoxyde de carbone dont deux structures de Lewis sont possibles :



Comment les diagrammes d'orbitales moléculaires nous renseignent sur ces structures ?

L'atome d'oxygène est plus électronégatif que celui de carbone. On s'attendrait dès lors à ce que la densité électronique soit plutôt localisée sur l'oxygène.

❑ Flex : Diagramme d'orbitales moléculaires de CO ([62], p.499)

On constate qu'on a bien un diagramme d'orbitales hétéronucléaires : O plus bas en énergie car plus électronégatif. Ici, le diagramme est corrélé et on n'attend pas de vous que vous le construisiez, on va seulement l'interpréter ici.

Comme vous l'avez vu, dans le cas des diagrammes hétéronucléaires, certains coefficients seront plutôt développés sur un atome ou un autre. Pour mieux visualiser cela, on utilise OrbiMol.

❑ Flex : Orbitales moléculaires de CO ([52])

Par la forme des différentes orbitales, on constate qu'il y en a 3 liantes : 1σ, 1π_x et 1π_y. La 2σ semble quand à elle peu liante : c'est le doublet du dioxygène.

On s'attendrait donc plutôt à une triple liaison ici, reste la question de la polarisation. Regardons la HO ici (Figure 4.3).

Le lobe de la 3σ est plus développé sur le carbone : la densité y est alors plus importante. Cela confirme bien la présence d'une charge (-) sur le carbone.

Conclusion

La construction de diagramme d'orbitales moléculaires et leur remplissage nous a permis de mettre en évidence des propriétés magnétiques particulières. L'étude des orbitales liantes et antiliantes (visualisables avec OrbiMol) permet d'apprécier la structure de certains composés en termes de nombre de liaison et de polarité. Ouverture sur les orbitales moléculaires de composés plus complexes (méthode des fragments).

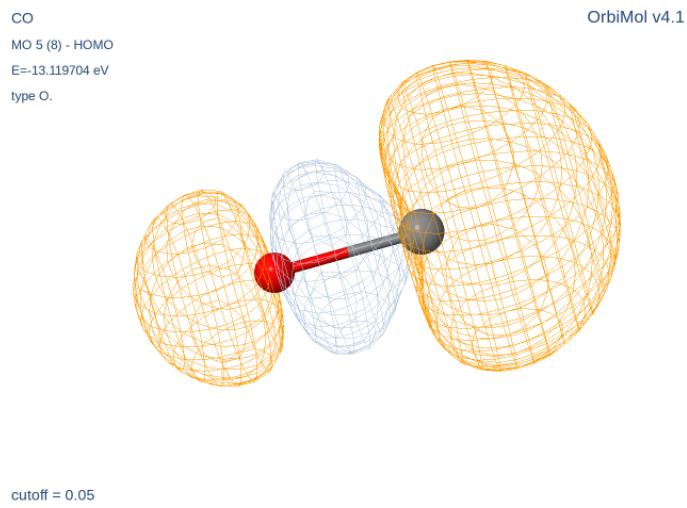


Figure 4.3 – Orbitale haute occupée de CO

► Questions et commentaires

- Qu'y-a-t'il dans le prérequis "Diagramme d'OM de H_2 " ?
 - Déterminant séculaire ? Quand est-il abordé ?
 - Paramagnétisme ?
 - Quel modèle OrbiMol ?
 - Pour le passage du diagramme corrélé à un non-corrélé, "ca ne se passe pas comme ça dans la réalité". Orbitale réelle ? !
 - Qu'est-ce qu'une orbitale atomique ?
 - Avantage et inconvénient de la construction d'OM par symétrie ?
 - Construire le diagramme de H_2 et retrouver les intégrales de recouvrement.
 - Comment justifier de manière mathématique le recouvrement ?
 - Comment définir la polarité ? À quoi est du ce moment dipolaire ?
 - Histoire des orbitales moléculaires ?
 - Différentes étapes en chimie de coordination ? Les définir ?
 - Contextualiser plus ! ex. HLi et HF, pourquoi O_2 paramagnétique.
 - Proposition de plan :
- 1) Construction des diagrammes par symétrie
 - A) Construction
 - B) Indice de liaison
 - C) Charge
 - 2) Exploitation de faits expérimentaux

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 30/05/2019

| ⚠ Remarque : Basé sur la présentation de G. Landaburu corrigée par A. Curutchet le 06/11/2019.

► Bibliographie

- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [2] Nguyen Trong Anh. *Orbitales frontières*. CNRS Editions, 1995
- 🌐 [139] M. Vérot. Chimie orbitalaire. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_agreg.pdf, 2018
- 🌐 [85] N. Goudard ; Y. Carissan ; D. Hagebaum-Reignier et S. Humbel. Hulis html5. <http://m.hulis.free.fr/hulis.html>, 2019
- 🌐 [14] P. Chaquin. Molécules conjuguées. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/7.MoleculesConjuguees.pdf>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : cette leçon fait le pont entre la chimie orbitalaire et organique : on introduit ici une nouvelle réaction pour les étudiants : la réaction de Diels-Alder. Cette réaction soulève de nombreuses problématiques en termes orbitalaires notamment pour justifier sa régiosélectivité (on choisit de se restreindre à cette dernière). Ainsi le cours avant porte sur le détail de la méthode de Hückel. Ici, on met en application sur un exemple concret. Le cours suivant approfondira les premières notions de Diels-Alder abordées ici (on étudiera les approches endo/exo, la demande inverse...).

Prérequis :

- Méthode de Hückel : hypothèse, déterminant séculaire, coefficients des orbitales, exemple de l'éthène (L2) ;
- Régiosélectivité et stéréosélectivité (L2) ;
- Théorème de Fukui (L2) ;
- Moment dipolaire d'une molécule (L1) ;
- Orbitales atomiques (L2).

Difficultés : faire le lien entre des méthodes de calculs plutôt complexes (calcul de déterminant séculaire) et ce que cela représente en réalité (sur la structure des composés et leur réactivité).

Activités : Application sur des molécules simples, faire des calculs grâce à la méthode de Hückel d'indices de liaison, charges partielles...

► Plan

Introduction

Dans le cours précédent, nous avons pu calculer des orbitales moléculaires par la méthode de Hückel. Mais nous n'avons pas fait tout ça pour rien et nous allons aujourd'hui réinvestir tout cela afin de justifier les propriétés de certaines molécules.

La réaction qui va nous intéresser aujourd'hui est la réaction de Diels-Alder :

Cette réaction conduit à plusieurs stéréoisomères (cis/trans et régioisomères), en proportions inégales, inexplicable par simple raisonnement avec les outils que vous avez l'habitude d'utiliser.

Objectif : Comprendre quelles informations permet d'apporter la méthode de Hückel pour étudier la structure et la réactivité de composés.

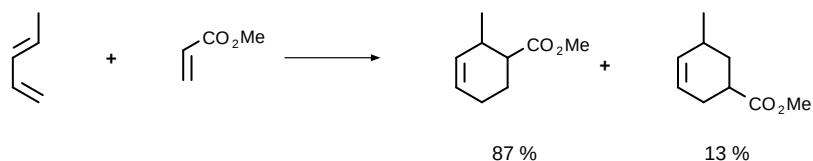


Figure 5.1 – Réaction de Diels-Alder ([24], p.246)

1. Étude des propriétés structurelles des molécules

A) Énergies et orbitales

On commence déjà par étudier le diène. Pour cela, on utilise la méthode de Hückel mais, afin de s'éviter de recalculer le déterminant séculaire, on va ici utiliser un traitement informatisé : HuLiS.

□ Flex : Molécule sur HuLiS et résultats

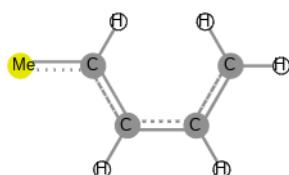


Figure 5.2 – Représentation du diène sur HuLiS

L'énergie totale est négative t.q. :

$$E_{tot} = 6\alpha + 8.65\beta \quad (5.1)$$

avec $\alpha < 0$ et $\beta < 0$.

Deux configurations sont possibles ici : *cis* et *trans*. Mais la méthode de Huckel ne permet pas de les différencier en terme structural...

On peut néanmoins s'intéresser à la stabilité de tels composés. Pour cela, on utilise l'énergie de résonance.

L'énergie totale des électrons π d'un système est, dans l'approximation de Hückel, la simple somme des énergies de chaque électron. La conjugaison, c'est-à-dire l'interaction de liaisons π ou de doublets adjacents, se produit parce qu'elle s'accompagne d'une stabilisation. On appelle énergie de résonance la différence entre l'énergie totale des électrons π d'un système conjugué (réel) et l'énergie qu'aurait le même système (fictif) en l'absence d'interaction des liaisons π et doublets. L'énergie du système fictif est celle qu'auraient les électrons dans les orbitales π de l'éthène et du propène. Ainsi l'énergie de résonance du vaut :

$$\begin{aligned} E_R &= E_{tot} - E_{frag} \\ &= 6\alpha + 8.65\beta - \left[\underbrace{2\alpha + 2\beta}_{\text{Énergie de l'éthène}} + \underbrace{4\alpha + 6.17\beta}_{\text{Énergie du propène}} \right] \\ &= 0.48\beta \end{aligned}$$

Cette énergie est toujours négative, le système réel étant plus stable que tout système fictif.

⚠ **Transition :** Ainsi la méthode de Hückel nous a permis ici d'estimer la stabilité d'une molécule conjuguée. Elle peut aussi nous apporter des informations plus fines sur les liaisons dans cette même structure.

B) Répartition des électrons

L'indice de liaison est un bon indicateur du nombre d'électrons mis en jeu dans une liaison ([14], p.167). Nous avons vu que les OM occupées peuvent avoir un caractère liant ou antiliant entre deux atomes. C'est le produit $n_k c_{ik} c_{jk}$ qui traduit la contribution de l'orbitale k à la liaison entre les atomes i et j .

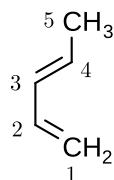
On retiendra alors que la liaison est d'autant plus forte que le produit est positif. S'il est négatif, on sera plutôt dans un cas antiliant et si l'un des deux est nul, l'OM est non liante.

L'indice de liaison est alors défini comme la somme de toutes les contributions des orbitales :

$$I_{ij} = \sum_k n_k \times c_{ik} \times c_{jk} \quad (5.2)$$

avec n_k le nombre d'électrons dans l'orbitale considérée.

Appliquons cela au diène étudié (toujours en utilisant HuLiS) :



On trouve :

$$I_{12} = 0.8794$$

$$I_{23} = 0.4582$$

$$I_{34} = 0.8634$$

$$I_{45} = 0.2666$$

Ici, on constate qu'on obtient un indice de liaison de presque 0.5 entre les carbones 3 et 4 : c'est une chose qu'apporte la méthode de Hückel de plus par rapport à la théorie de Lewis.

Les coefficients donnés par la méthode de Hückel donnent aussi accès à des informations sur la répartition des charges dans le composé ([14], p.166). On calcule alors la population pour chaque orbitale.

$$P_{ik} = n_k \times (c_{ik})^2 \quad (5.3)$$

La densité électronique sur un atome est la somme des populations de chacune des orbitales.

$$D_i = \sum_k n_k \times (c_i)^2 \quad (5.4)$$

La charge nette d'un atome correspond à ce qu'à gagné ou perdu l'atome par rapport à son état neutre.

$$Q_i = Z_i^* - D_i \quad (5.5)$$

Où Z_i^* est le nombre d'électron π impliqué dans le système π avant interaction (en général 1 ou 2).

Par exemple, pour le C1 du diène : $Z_1^* = 1$ et $D_1 = 1.06$ d'où $Q_1 = -0.06$.

L'étude des charges peut se révéler intéressant pour des réactions sous contrôle de charge. Or dans le cas de la réaction de Diels-Alder présentée, on est sous contrôle orbitalaire !

Transition : Le logiciel HuliS nous permet donc d'étudier la structure et l'énergie de certaines molécules, ainsi que la répartition des électrons dans le système. Cette méthode va aussi se révéler intéressante pour prévoir la réactivité de ces molécules.

2. Étude de la réactivité des composés organiques

A) Réactivité et orbitales frontalières

Flex : Rappel de l'approximation de Fukui

Fukui, PN 1981 : les interactions prépondérantes entre deux orbitales moléculaires de deux molécules différentes sont celles à 2 électrons. On voit que cela nous limite à deux couples d'orbitales que l'on va nommer orbitales frontalières. L'orbitale occupée par deux électrons d'énergie la plus élevée est appelée la HO (Haute Occupée). L'orbitale sans

électrons de plus basse énergie est appelée la BV (Basse Vacante). La réaction prépondérante sera celle issue de l'interaction pour laquelle l'écart énergétique HO/BV sera le plus faible.

Remarque : Cas particulier si il y a une seule orbitale frontalière avec un électron célibataire dedans : on l'appelle la SOMO (Semi-Occupied Molecular Orbital).

Avec la méthode de Hückel simple, on obtient les coefficients :

	Diène	Diénophile
HO	$\alpha + 0.51\beta$	$\alpha - 0.69\beta$
BV	$\alpha + 0.99\beta$	$\alpha - 0.44\beta$

Table 5.1 – Énergies des orbitales frontalière du diène et du diénophile

On compare alors les écarts énergétiques :

$$\Delta E_{HO_{diène}/BV_{diénophile}} = 0.95\beta$$

$$\Delta E_{BV_{diénophile}/HO_{diène}} = 1.68\beta$$

Il s'agit d'une réaction de Diels-Alder à demande normale : la HO du diène (riche en électron) réagit avec la BV du diénophile.

Transition : Mais comme le bilan nous l'indique, on sent bien que plusieurs approches du diénophile sont possibles. On s'intéresse ici la régiosélectivité !

B) Détermination de la sélectivité

On fait réagir les carbones avec les coefficients les plus grands en valeur absolue (dans les orbitales moléculaires considérées). On utilise alors HuLiS pour obtenir les coefficients.

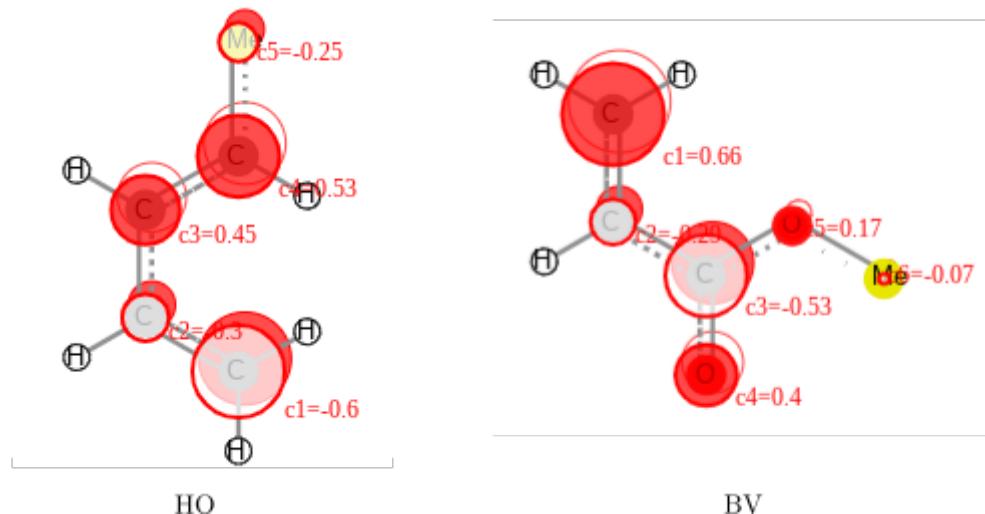


Figure 5.3 – Réprésentation des orbitales frontières sur HuLiS

On justifie alors le ratio des produits trouvés.

Transition : Certaines modifications apportées à la réaction permettent d'améliorer sa sélectivité. On propose dans la suite de modéliser l'effet de l'ajout de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) dans le milieu réactionnel.

3. Modification des conditions réactionnelles

On ajoute un acide de Lewis qui va réagir avec le carbonyle.

💡 Remarque : Modifier les paramètres sur HuLiS. A noter que les changement à apporter sont assez... arbitraires. Remplacer l'atome d'oxygène par un atome xX avec pour paramètres (2.5 ; 1 ; 1 ; xX).

On constate que la BV descend : $\alpha - 0.30\beta$. La charge positive abaisse les niveaux d'énergies et la sélectivité est meilleure. Mais ici, on s'est arrangé pour obtenir un résultat qui nous convenait : c'est la limite de la méthode de Hückel.

Conclusion

La méthode de Hückel (utilisé ici à travers le logiciel HuLiS) s'est révélée utile pour déterminer les propriétés structurales de composés conghués. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de vérifier de manière assez simple des propriétés et même d'anticiper des réactivités. Mais le problème est qu'il faut absolument un système π entièrement conjugué.

► Questions et commentaires

- Pour les TPs, une autre façon pour faire découvrir Hückel autre que par les logiciels ?
- Réaliser les calculs en L2, abordable ?
- Expliquer le choix d'un tel diénophile ? *Le méthyle permet de "monter" la HO. Utile pour observer la régiosélectivité et stéréosélectivité.*
- *cis* et *trans* pour la Diels-Alder ? *Utiliser endo et exo !*
- Pour α et β , pourquoi les valeurs diffèrent-elles ? De quoi dépendent-elles ?
- Dire que β est une constante, pose un problème ?
- L'avantage de poser α et β ? *Quelque soit la valeur de β , cela donne de bons résultats qualitatifs.*
- Valeur de α utile dans ce cours ?
- Que faut-il ajouter pour que la méthode de Hückel puisse différencier *cis* et *trans* ?
- Différence entre répulsion stérique et répulsion électronique ?
- Intérêt de la charge nette ? *Contrôle de charge et moment dipolaire.*
- Pour l'indice de liaison, quel est la différence avec celui vu en orbitalaire ? On parle d'une liaison double avec un indice de 2 et là on a 0.8...
- Pour l'énergie de résonance, est-ce qu'on peut découper en deux ethylènes et un éthane ? *Le méthyle intervient quand même dans le système π .*
- Définition du moment dipolaire ? Pour une molécule diatomique, que vaut-elle ? Formule ?
- Pourquoi l'interaction à 4 électrons est défavorable ?
- Pourquoi on regarde l'interaction entre les plus gros coefficients ?
- Hétéro Diels-Alder possible ?
- Diagramme orbitalaire pour expliquer l'action de l'électrophile ?
- Attention : première partie un peu catalogue.
- Parler des limites de Hückel simple en conclusion.
- Hückel pour les liaisons sigma ?

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
 ↗ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 07/05/2019

► Bibliographie

- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [55] Y. Jean et F. Volatron. *Structure électronique des molécules, Tome 1 : de l'atome aux molécules simples*. Dunod, 2003
- 📘 [56] Y. Jean et F. Volatron. *Structure électronique des molécules, Tome 2 : géométrie, réactivité et méthode de Hückel*. Dunod, 2003
- 📘 [130] J.-L. Rivail. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* (2ème édition). CNRS Editions, 1999
- 📘 [129] T. Ribeyre. *Chimie PC/PC*, un accompagnement au quotidien*. de boeck, 2014
- 🌐 [15] P. Chaquin. Molécules de type AH_n - Hypervalence. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/6.MoleculesAHn.pdf>, 2019
- 🌐 [52] P. Chaquin et F. Fuster. OrbiMol. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>, 2019
- 🌐 [139] M. Vérot. Chimie orbitalaire. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_agreg.pdf, 2018

► Introduction pédagogique

Positionnement : cette leçon se place après les diagrammes d'orbitales bimoléculaire. Les élèves ont déjà une première approche des interactions entre orbitales. Cette leçon permet aux élèves d'aller plus loin et propose une méthode pour la construction de diagrammes pour des molécules beaucoup plus complexes. Il sera essentiel alors de définir le cadre d'étude et la méthode pas à pas. Cet outil leur sera alors extrêmement utile pour aller plus loin et justifier la géométrie ou la réactivité de molécules par exemple. À termes, ce cours constituera une introduction à la théorie des groupes qui sera vue en L3.

Positionnement Guillaume : Leçon sur le thème de la chimie quantique qui se positionne en début de L2, après le cours introduisant les orbitales moléculaires des molécules diatomiques (H_2 , $Li-H$, O_2 , N_2 , CO). L'objectif des leçons sur la chimie quantique est de donner aux élèves les clés pour comprendre et exécuter la construction des diagrammes de molécules plus complexes. Le cours suivant portera sur les orbitales des molécules organiques et l'importance des orbitales frontalières, ce qui va clore le thème de la chimie quantique, et permettre d'ouvrir le thème de la chimie organique avec les outils nécessaires pour étudier les réactions sous contrôle orbitalaire.

Prérequis :

- Mathématiques : opération de symétrie classiques (plans de symétrie et d'antisymétrie) (Lycée).
- Chimie orbitalaire : orbitales atomiques, orbitales moléculaires, diagrammes d'interactions diatomiques, recouvrements σ et π , indices de liaison, définition d'orbitales frontalières (L2) ;
- Chimie quantique : approximations classiques (Born-Oppenheimer, CLOA, approximation monoélectronique) (L2).

Difficultés : choisir les bons fragments, vision dans l'espace et symétrie. On est d'autant plus limité que la théorie des groupes est de niveau L3. Dans ce cours, on va prendre le temps de développer les aspects liés à la symétrie pour les simplifier.

Par choix pédagogique, on ne s'intéressera dans ce cours qu'au cas des molécules triatomiques, plus précisément BeH_2 et H_2O . L'objectif est de proposer une première approche assez simple à la méthode des fragments. Les TD seront l'occasion de faire construire aux étudiants des diagrammes pour des molécules plus complexes.

Activités : TD : diagrammes de NH_3 , de l'éthène, du méthane.

TP : Utilisation de logiciels pour visualiser ou construire des orbitales moléculaires : Orbimol, Hulis...

► Plan

Introduction

Nous avons déjà vu dans le cours précédent comment construire des diagrammes d'orbitales moléculaires pour des molécules simples. Le cas diatomique homonucléaire et hétéronucléaire ont été traités. Mais nous allons ici nous intéresser à des molécules plus complexes.

Nous allons aujourd'hui voir la méthode des fragments qui va nous permettre de simplifier la construction des diagrammes de molécules à plus de 2 atomes. Nous allons aussi utiliser ces diagrammes pour rationaliser la géométrie de ces molécules, chose qui n'était pas possible avec les molécules diatomiques puisque ces dernières ne peuvent qu'être linéaires.

Cette méthode va se révéler intéressante car permettant de simplifier l'approche. En effet, vous avez vu que pour les diagrammes diatomiques (comme CO), on avait 8 orbitales. Ce sera alors d'autant plus complexe pour des composés à N atomes (donc $4N$ orbitales).

Nous allons alors avoir recours à un certain nombre d'approximations et réutiliser nos connaissances : on utilisera encore les notions de symétrie pour la construction.

Objectifs :

- Appréhender la méthode des fragments et comprendre sous quelles conditions elle s'applique ;
- Savoir utiliser la méthode des fragments pour justifier la géométrie d'un composé.

💡 Remarque : Alternatif Guillaume : Savoir appliquer la méthode des fragments pour construire les diagrammes orbitalaires de molécules simples. Savoir exploiter les diagrammes orbitalaires ainsi construits pour justifier les géométries des molécules. Au cours de cette leçon, nous nous appuieront sur l'exemple de l'hydrure de beryllium.

1. Présentation de la méthode des fragments

A) Cadre d'étude et choix des fragments

La méthode des fragment repose sur la fragmentation d'une molécule complexe en différents éléments plus simples. Ce sont les fragments. Prenons l'exemple de BeH_2 :



On se place alors sous certaines hypothèses qui vont nous permettre de mener à bien l'étude (et qui sont les mêmes que celles que nous avons vu pour les molécules diatomiques) :

- Born-Oppenheimer : on suppose que le mouvement des noyaux est très lent par rapport au mouvement des électrons ;
- Monoélectronique : les électrons orbitent autour du noyaux et sont indépendants les uns des autres ;
- Troncature CLOA : l'orbitale moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

On y ajoute une nouvelle approximation, la théorie des perturbations :

$$H = H' + W \tag{6.1}$$

avec W la perturbation qui rend compte de la déformation géométrique, de la substitution d'un atome, les interactions entre atomes ; H' est quant à lui le hamiltonien des fragments isolés. On ne considérera de plus que les orbitales de valence des différents atomes.

💡 Remarque : Alternatif Guillaume : passer sous silence la formule de la méthode des perturbations. Ajouter à la place ces commentaires : Les fragments sont des molécules réelles ou fictives qui sont des subdivisions de la molécule à étudier. On les choisit judicieusement de manière à se limiter aux interactions à 2 ou 3 orbitales. L'approche perturbative consiste alors à dire que l'on peut prévoir qualitativement l'évolution de l'énergie des orbitales de chaque fragment lors de leur mise en interaction. Cette approche simplifie beaucoup notre problème, mais en échange ne peut être que qualitative. On peut néanmoins en tirer l'ordre énergétiques des orbitales de la molécule finale, leur nature (σ ou π) et leur allure.

Plusieurs principes doivent être respectés lorsque l'on choisit les fragments qui doivent interagir :

- On doit dans un premier temps s'assurer que la symétrie est conservée. C'est le cas pour la molécule BeH_2 .
- Les interactions entre fragments se font pas à pas : on ne fait réagir que deux fragments en même temps.

⚠ **Transition :** Sous ces approximations, on peut alors appliquer la méthode des fragments à un cas concret et construire le diagramme d'interaction moléculaire.

B) Interactions d'orbitales

On considère dans un premier temps les plans de symétrie de la molécule et on s'attachera à ce que les fragments aient les mêmes. On propose ici deux fragments possibles : Be et H_2 . Les orbitales qui seront prises en compte sont représentées en Figure 6.1.

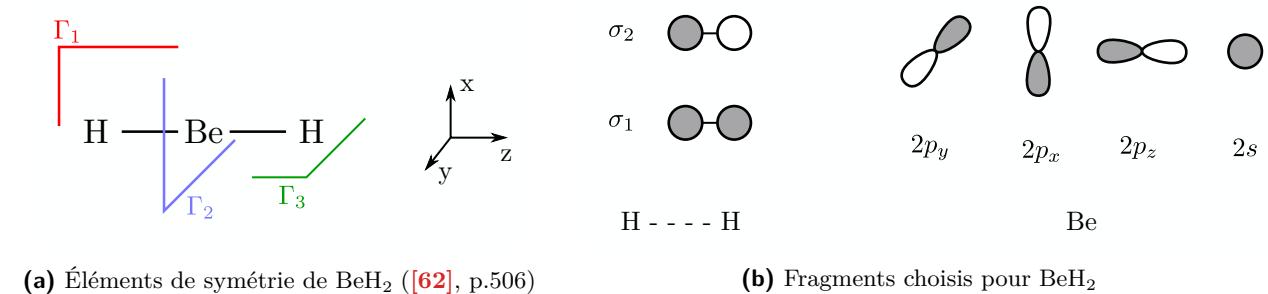


Figure 6.1 – Symétries et fragments BeH_2

On effectue à présent l'étude des symétries de chacune de ces orbitales de fragments (Table 6.1).

	σ_1	σ_2	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Γ_1	S	S	S	S	S	AS
Γ_2	S	AS	S	S	AS	S
Γ_3	S	S	S	AS	S	S

Table 6.1 – Symétries des différentes orbitales atomiques et moléculaires dans le cas linéaire

Seulement deux interactions orbitalaires sont possibles ici : en effet les orbitales $2s$ et σ_1 ont même symétrie et les orbitales $2p_x$ et σ_2 aussi.

⚠ **Transition :** Cette méthode se révèle très performante pour diverses applications. La première étant la possibilité de dresser des diagrammes d'orbitales moléculaires !

2. Applications

A) Construction de diagramme d'orbitales moléculaires

On construit alors le diagramme d'interaction orbitalaire ([62], p.507).

❑ Flex : Orbitales moléculaires sur Orbimol ([52])

On peut vérifier notre construction sur une base de donnée. Sur Orbimol, on constate bien que les orbitales dessinée sont bien cohérentes (Figure 6.2).

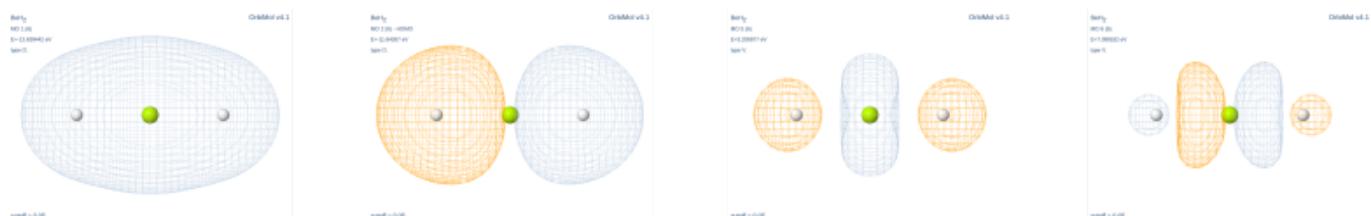


Figure 6.2 – Représentation des orbitales moléculaires ([52])

⚠ Transition : L'application de la méthode des fragments nous a permis d'effectuer la construction de diagramme d'orbitales moléculaires de molécules plus complexes. À partir de ce diagramme nous allons pouvoir justifier plusieurs propriétés dont la géométrie.

B) Rationalisation de la géométrie

Vous avez déjà eu une première approche de la géométrie des molécules à travers les modèles de Lewis et la méthode VSEPR. Nous allons voir comment il est possible avec la théorie des fragments de justifier la géométrie de composés.

💡 Remarque : Les approches de Lewis et VSEPR "expliquent" la géométrie par des considérations stériques et/ou coulombiennes. C'est d'ailleurs comme ça qu'on les introduit en L1. L'hypothèse de départ que BeH_2 est linéaire provient aussi de la méthode VSEPR par des considérations stériques (minimisation de l'énergie, les H le plus loin possible l'un de l'autre). Dire plutôt que l'on va chercher ici à retrouver ou affiner ces résultats.

Nous avions émis l'hypothèse, dans les représentations que nous avions fait de BeH_2 , que la géométrie était linéaire. Nous allons vérifier cela. Pour ce faire, nous allons comparer les énergies des deux molécules (coudée et linéaire).

On considère à présent BeH_2 coudée, on choisit alors les fragments en conservant la symétrie : Be et H_2 . On distingue sur cette molécule seulement deux plans de symétrie : on en a perdu un par rapport à la molécule linéaire. On établit donc les symétries pour les différentes orbitales (Table 6.2).

	σ_1	σ_2	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Γ_1	S	AS	S	AS	S	S
Γ_2	S	S	S	S	S	AS

Table 6.2 – Symétries des différentes orbitales atomiques et moléculaires dans le cas coudé

On veut essayer de départager laquelle de ces deux symétries est la plus stable. On utilise pour cela un outil : les diagrammes de corrélation.

◻ Flex : Diagramme de corrélation ([56], p.91)

⚠ Attention : Que de l'interprétation de diagrammes ici !

On reprend la même forme que le diagramme établit dans la première partie (ici c'est juste le remplissage qui change) et on regarde comment évolue le diagramme lorsqu'on impose une déformation géométrique à la molécule.

💡 Remarque : Les étiquettes attribuées aux orbitales sont ici utilisées uniquement à titre indicatif !

Pour l'orbitale $1a_1$, qui est totalement liante, la diminution de l'angle θ ne modifie pas le recouvrement mais permet un nouveau recouvrement entre les deux atomes d'hydrogène. En effet, dans le cas linéaire, on s'était passé des interactions entre les deux atomes d'hydrogène. Ce n'est plus le cas ici. Cette orbitale est donc légèrement stabilisée.

De la même façon, pour l'orbitale $1b_2$, il y aura apparition d'une interaction antiliante entre les hydrogènes et le caractère liant entre O et H est moins marqué. La désstabilisation est alors importante.

La $1b_1$ qui est non liante, ne se verra pas modifiée (car il n'y a pas de contribution des atomes d'hydrogènes).

La déformation a les mêmes effets sur l'orbitale $2b_2$ que sur la $1b_2$ et c'est la diminution du recouvrement antiliant entre O et H qui l'emporte. Elle est donc stabilisée.

Le point le plus complexe concerne les orbitales $2a_1$ et $3a_1$. En théorie la $2a_1$ ne bouge pas et la $3a_1$ est stabilisée. Or une règle est donnée : deux orbitales de même symétrie ne peuvent pas se croiser !

Qu'est-ce qui nous permet de comparer la stabilité entre ces deux conformations ? On utilise pour cela la règle de Walsh ([130], p.179) :

"Dans sa conformation la plus stable, une molécule adopte une structure qui abaisse le dernier niveau occupé ou, si l'énergie de ce niveau est indépendant de la géométrie, le niveau situé immédiatement en dessous."

◻ Flex : Comparaison des énergies des HO dans les deux géométries ([52])

Dans notre cas, la HO est bien plus basse en énergie lorsque l'on est en géométrie plane. Cela confirme bien notre représentation linéaire.

On peut retourner sur Orbimol pour vérifier que c'est bien cohérent : on trouve :

	E_{HO}	E_{BV}
BeH ₂ linéaire	-11.64 eV	2.45 eV
BeH ₂ coudé	-10.57 eV	0.55 eV

Table 6.3 – Évolution des orbitales frontalières en fonction de la géométrie ([52])

Mais la règle de Walsh indique le cas où, si la HO n'est pas affectée par la géométrie, il faut s'intéresser à l'énergie de la HO-1. On sent bien ici que la structure électronique de l'atome central a une importance et le remplissage du diagramme aura une influence !

On remplace alors l'atome de beryllium par un atome d'oxygène (configuration $2s^2 2p^4$). D'après la théorie VSEPR, l'eau est AX_2E_2 donc coudé. On va chercher à justifier cela.

Flex : Diagramme d'interaction moléculaire de H₂O ([129], p.453)

Le diagramme d'interaction présente ici un phénomène d'hybridation et d'interaction à 3 orbitales.

Si on effectue le remplissage de ce diagramme, on s'aperçoit bien que la HO n'est pas influencée par la géométrie. On regarde alors l'énergie de la HO-1 et on s'aperçoit que cette dernière est plus basse en énergie lorsque la molécule adopte une conformation coudée.

Conclusion

Nous avons vu à travers cette leçon une manière de construire des diagrammes d'orbitales moléculaires pour des composés complexes. Nous avons alors pu mettre en application cette méthode pour justifier des propriétés structurales. Mais l'utilisation de tels diagrammes ne s'arrête pas à cela.

Ouverture sur l'utilisation des diagrammes d'orbitales moléculaires dans le cadre des hypothèses des orbitales frontalières. Rationalisation des notions de sélectivité en chimie organique.

► Questions et commentaires

Sur la présentation de Corentin :

- Méthode de Hückel, décrire la paramétrisation. Que représente α et β ? Signification physique ?
- LCAO approximation ?
- Diagramme d'énergie = diagramme de Walsch ?!
- Forme des orbitales moléculaires de la molécule d'eau ?
- Comment expliquer aux élèves le choix pertinent des symétries ?
- Comment expliquer à un élève le classement relatif des niveaux d'énergie ?
- Étiquette de symétrie pour les complexes octaédriques ?
- Champ fort et champ faible ?
- Comment déterminer expérimentalement si champ fort ou faible ? *Balance de Gouy*.
- Formule du nombre d'électrons appariés ?
- Qu'est-ce qu'une orbitale atomique ?
- Comment placer ce cours dans une progression pédagogique ?
- ATTENTION : exemple de H₂O un peu piège... cf. Jean et Volatron.

Interprétation et prévision de résultats expérimentaux à l'aide des orbitales frontalières

 **Auteur(s)** : T. Giauffret & G. Landaburu
 **Niveau** : L2

 **Correcteur(s)** : Non corrigée

 **Date** : 13/05/2019

► Bibliographie

-  [60] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC**. Dunod, 2014
-  [129] T. Ribeyre. *Chimie PC/PC*, un accompagnement au quotidien*. de boeck, 2014
-  [78] P. Hiberty et Nguyen Trong Anh. *Introduction à la chimie quantique*. Les éditions de l'école polytechniques, 2008
-  [56] Y. Jean et F. Volatron. *Structure électronique des molécules, Tome 2 : géométrie, réactivité et méthode de Hückel*. Dunod, 2003
-  [63] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie*. Dunod Université, 1986
-  [52] P. Chauquin et F. Fuster. OrbiMol. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : début de L2, on reprend beaucoup de concepts que les élèves connaissent et on va plus loin. On comprend l'origine des notions de nucléophilie et d'électrophilie. Ce cours sert de base pour introduire les réactivités des magnésiens sur les α -énones ou même la Diels-Alder.

Prérequis :

- Chimie orbitalaire : OA, OM, diagrammes d'OM (L2) ;
- Contrôle cinétique et thermodynamique : postulat de Hammond, états de transition tardif et précoce (L1) ;
- Électrophilie, nucléophilie (L1) ;
- S_N2 , hydroboration (L1) ;
- Notions de régiosélectivité et stéréosélectivité (L1).

Difficultés : l'utilisation de la chimie théorique peut paraître abstraite ... C'est alors l'occasion de montrer des cas d'applications concrets où la chimie théorique se révèle très utile.

Activités : compétences réinvesties tout au long de l'année pour justifier la réactivité (TD), utilisation de bases de données ou logiciels de calculs comme MOPAC, Orbimol ou Hulis (TP).

► Plan

Introduction

Nous avons précédemment évoqué la problématique des contrôles, et dans le cas du contrôle cinétique, nous avons vu que le produit majoritairement formé est celui dont le chemin réactionnel possède l'énergie d'activation la plus faible. Deux cas se présentaient alors : dans le cas tardif, le postulat de Hammond nous permettait de conclure. Mais nous allons détailler aujourd'hui un peu plus ce qu'il se passe dans le cas précoce.

Objectifs :

- Apronfondir la notion de réactivité en chimie ;
- Comprendre l'origine de la sélectivité de certaines réactions.

1. Rationalisation de la sélectivité

A) Approximation des orbitales frontalières

 **Flex** : Diagramme d'état de transition précoce

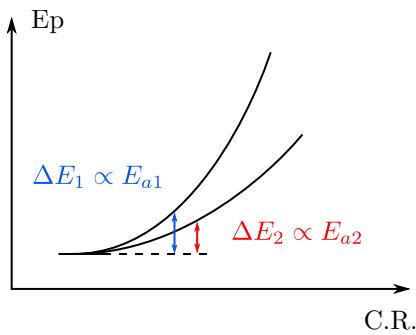


Figure 7.1 – Comparaison de deux profils énergétiques en tout début d'approche

Dans le cas précoce, c'est l'étude de l'approche des réactifs qui nous intéresse.

Sur la Figure 7.1, on regarde les pentes à l'origine. Sous des hypothèses de non croisement et de non retour, ces pentes à l'origines sont proportionnelles à l'énergie d'activation. L'équation de Klopman-Salem nous dit alors que cette énergie possède trois dépendances :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{charge}} + \Delta E_{\text{stérique}} + \Delta E_{\text{orbitalaire}} \quad (7.1)$$

Les termes qui vont nous intéresser aujourd'hui sont les deux derniers termes. Ils résultent de l'interaction entre les orbitales des deux réactifs. Considérons le cas suivant présenté sur la Figure 7.2.

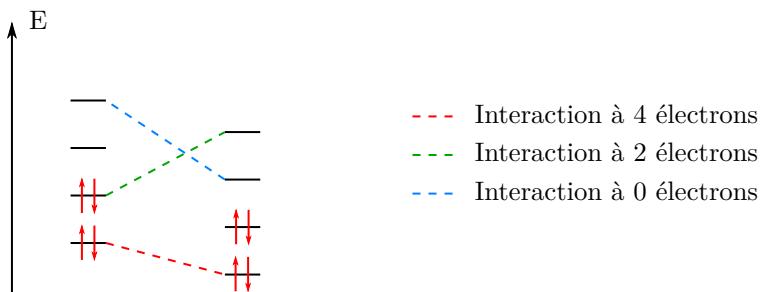


Figure 7.2 – Trois types d'interactions orbitalaires possibles entre deux réactifs ([129], p.457)

L'interaction à 4 électrons est caractéristique d'une interaction destabilisante (si on trace le diagramme d'OM, les orbitales liantes et antiliantes sont pleines). C'est ce type d'interaction qu'illustre $\Delta E_{\text{stérique}}$. L'interaction à 2 électrons est quant à elle stabilisante.

Mais si le chimiste devait considérer toutes ces interactions, cela serait trop complexe (on cherche ici un modèle simple pour faire des prévisions!).

On établit alors une approximation visant à simplifier l'étude.

Approximation de Fukui (1952) : la réactivité entre deux molécules ne dépend que des interactions entre orbitales frontalières (HO et BV).

Cette théorie donne des prédictions correctes, on négligera alors toutes les interactions entre OM occupées et toute les interactions occupée-vacante sauf OF.

Comme on ne considère que les orbitales frontalières, on parlera dès lors de contrôle frontalier. L'énergie sera alors donnée par :

$$\Delta E \propto -\frac{S^2}{|E_{HO} - E_{BV}|} \quad (7.2)$$

L'énergie sera alors minimale (et la réaction plus rapide) lorsque le recouvrement (S) sera maximal et l'écart HO-BV minimal.

⚠ **Transition :** Sous ces approximations, on peut à présent justifier assez facilement la réactivité.

B) Réactivité relative

On peut déjà justifier une notion que vous côtoyez depuis longtemps : la nucléophilie et l'électrophilie. Ces notions étaient essentielles pour étudier les réactions de substitutions nucléophiles bimoléculaires.

On regarde dans un premier temps comment varie la réactivité pour différents nucléophiles. On considère alors l'addition sur CH₃Br ($E_{HO} = -10.83$ eV et $E_{BV} = 0.9$ eV)

Nucléophile	$k_r = \frac{k_{Nu}}{k_{H_2O}}$	E_{HO} (eV)
H ₂ O	1	-12.4
Cl ⁻	1100	-2.9
Br ⁻	7800	-2.0
I ⁻	110000	-1.2

Table 7.1 – Évolution des constantes de vitesse pour différents nucléophiles ([63], p.363)

On constate que la réaction semble d'autant plus rapide que la HO du nucléophile est haute. On dira alors qu'un composé est un meilleur nucléophile qu'un autre si sa HO est plus haute.

On peut faire le même raisonnement sur l'halogénoalcane qui est quant à lui électrophile. On fixe pour cela l'électrophile (Cl⁻).

Nucléophile	$k_r = \frac{k_{RX}}{k_{Cl}}$	E_{BV} (eV)
Cl	1	1.6
Br	200	0.9
I	800	0.5

Table 7.2 – Évolution des constantes de vitesse pour différents électrophiles ([63], p.364)

On constate que la réaction semble d'autant plus rapide que la BV de l'électrophile est basse. On dira alors qu'un composé est un meilleur électrophile qu'un autre si sa BV est plus basse.

⚠ Transition : Nous avons vu comment la théorie pouvait justifier la réactivité mais il est possible aussi de rationaliser le sélectivité d'une réaction.

2. Justification de la sélectivité

A) Régiosélectivité

Nous avons alors pu constater que la théorie des orbitales frontalières permettait de rendre compte de la réactivité. Nous pouvons aussi l'utiliser pour prévoir où les recouvrements seront meilleurs et ainsi justifier la régiosélectivité d'une réaction.

Nous allons aujourd'hui voir la réaction d'hydratation des alcènes réalisée en milieu acide.

❑ Flex : Valeurs des orbitales frontalières

On regarde alors dans un premier temps les orbitales frontalières des deux composés :

	Propène	H ₃ O ⁺
BV	1.3 eV	-6.3 eV
HO	-9.9 eV	-23.4 eV

Table 7.3 – Orbitales frontalières des ions hydroniums et du propène

On voit alors que le propène jouera le rôle de nucléophile et les protons le rôle d'électrophile.

Faire le mécanisme de la formation du carbocation au tableau.

Deux carbocations peuvent être formés : la charge + ne sera alors pas au même endroit. Dans les deux cas, ces carbocations seront d'excellents électrophiles. On regarde leurs BV (10.9 eV pour le plus substitué et 9.4 eV pour le moins).

Finir le mécanisme en représentant l'attaque de l'eau.

On peut donc représenter deux profils d'énergie cinétique : on a deux chemins différents mais on ne peut pas encore les attribuer.

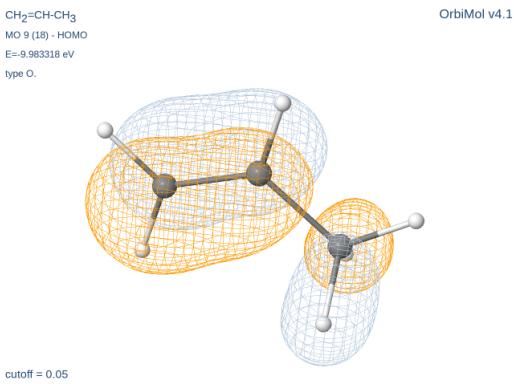


Figure 7.3 – Réprésentation de la HO du propène

| **💡 Remarque :** Adapter le diagramme disponible ici : ([56], p.144).

⚠️ Attention : Il ne s'agit pas d'un état précoce ici... Mais si on reste sous des hypothèses de non croisement et non retour, on peut considérer que l'approche de réactif nous informe bien sur l'état de transition...

Pour prédire cela, on regarde le tout début de la courbe (qui illustre l'approche des réactifs). Ici, comparer les écarts entre orbitales frontalières ne sert à rien (vu que ce sont les mêmes pour les deux approches). On va regarder les recouvrements.

Le développement des orbitales sur les deux carbones de l'alcène ne sont pas identiques. Ainsi, on peut prévoir que l'hydrogène aura un meilleur recouvrement avec le carbone à l'extrémité, ce qui conduira à la formation du carbocation le plus substitué.

⚠️ Transition : Cette réaction d'hydratation des alcènes présentait des notions de régiosélectivité mais n'était pas stéréosélective. En effet, les attaques pouvaient se faire de part et d'autre du plan. Ce n'était pas le cas ici mais reprenons l'exemple de la S_N2 .

B) Stérosélectivité

Comme vous l'avez vu, la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire est stéréospécifique (la stéréochimie du produit dépend de celle du réactif). Lorsque vous avez fait le mécanisme, vous avez vu qu'il y avait inversion de configuration. On parle d'inversion de Walden.

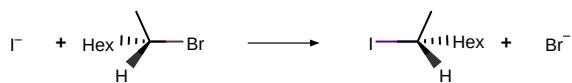


Figure 7.4 – Équation bilan de la réaction étudiée ([24], p.348)

Pour justifier cela, on regarde les orbitales frontalières des composés, plus précisément l'interaction entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile. En dessinant les orbitales, on a constaté que deux approches sont possibles pour l'orbitale p de l'iode. En effet, si ce dernier arrive dans l'axe de la liaison C-Br, le recouvrement sera meilleur que si il arrive "par le dessus" où il y aura un recouvrement en partie non liant. Or comme nous l'avions vu, l'énergie est d'autant plus basse que le recouvrement est meilleur.

Vous verrez plus tard dans votre cursus que ces notions de recouvrement sont essentielles pour justifier l'approche de réactifs (notamment sur les carbonyles) et ainsi mieux comprendre la sélectivité.

Conclusion

Il faut retenir de cette leçon que l'approximation des orbitales frontalières permettait de prédire des réactivités. Nous avons alors pu comprendre de manière plus fine les notions de nucléophilie et d'électrophilie. De plus l'étude des approches des réactifs nous permettait de comprendre des concepts de sélectivité.

Nous verrons alors dans un cours prochain comment ces prévisions nous permettront de justifier des réactions comme celle de Diels-Alder.

► Questions et commentaires

Questions sur la présentation d'Emma :

- Sous contrôle cinétique, quel terme prédomine ?
- Pourquoi une interaction à 4 électrons est toujours destabilisante ?
- Entre électrostatique et orbitalaire, dans quel cas chacun prédomine ?
- Peut-on prédire le poids relatif de chaque terme ?
- Comment marche Hückel ?
- Raisonnement similaire dans le choix du nucléophile ?
- Interactions secondaires toujours stabilisantes ?
- Comment se fait l'interaction secondaire ? Entre qui et qui ?

Modèle du champ de ligands et applications

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 24/04/2019

► Bibliographie

- ⌚ [34] E.N. Programme officiel de PC/PC*. http://cache.media.education.gouv.fr/file/special_1_MEN_ESR/50/9/PC-chimie_287509.pdf, 2019
- ⌚ [140] M. Vérot. Les complexes. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes_master.pdf, 2018
- ⌚ [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- ⌚ [92] P. Gréacias et V. Tejedor. *Chimie PC - PC**. Lavoisier, 2006
- ⌚ [129] T. Ribeyre. *Chimie PC/PC*, un accompagnement au quotidien.* de boeck, 2014
- ⌚ [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique.* de boeck, 2010
- ⌚ [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.* de doeck, 2009
- ⌚ [52] P. Chaquin et F. Fuster. OrbiMol. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>, 2019

+ Diapos : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc8_diapo.pdf

► Introduction pédagogique

Positionnement : au programme de PC, ces notions doivent être abordées sous forme d'une démarche expérimentale. On s'inspire ici de cette idée. On suppose la réalisation d'un TP introductif au préalable où les élèves sont amenés à formuler des hypothèses à propos d'un complexe synthétisé (on se limite au cas octaédrique). Ce cours tend à apporter des éléments de justification et vérifier le répertoire collégial d'hypothèses préalablement établit à propos des propriétés optiques et magnétiques constatés.

Prérequis :

- Chimie orbitalaire : orbitales atomiques, interactions σ et π , théorie des orbitales moléculaires, méthode des fragments (L2) ;
- Complexes : degré d'oxydation et décompte d'électrons, géométries (L2) ;
- Spectroscopie (L1) ;
- Électromagnétique : magnétisme, diamagnétisme, paramagnétisme, magnéton de Bohr (L2).

Difficultés : pour différencier les types de ligands et leurs effets, utiliser les notions de symétrie (première approche de la théorie des groupes sans le dire...) : on s'attachera dès lors à utiliser des outils facilitant cette visualisation dans l'espace...

Activités : synthèse d'un complexe octaédrique (TP introductif) ; (TD) : Construction des diagrammes orbitalaires pour des complexes plans carrés.

⚠️ Attention : La différence entre la théorie du champ cristallin et la théorie du champ de ligand se situe au niveau de la nature considérée des ligands. Dans le modèle du champ cristallin, les ligands sont des charges ponctuelles (interactions électrostatiques). Dans le modèle du champ de ligands, on les fait interagir avec le métal via leurs orbitales (interactions orbitalaires). La théorie du champ de ligands est donc une extension de la théorie du champ cristallin.

► Plan

Introduction

Les nombreuses notions que nous avons abordé jusqu'ici en chimie orbitalaire vont être mise à profit pour la compréhension de phénomènes concernant les composés de coordination. Les composés de coordination que nous avons

l'habitude d'étudier sont les complexes de métaux de transition. Ces composés sont connus pour leurs propriétés optiques (utilisés comme pigment) et magnétique comme vous avez pu le constater lors d'un TP introductif.

Nous allons essayer de comprendre ces propriétés et l'étude va se restreindre aujourd'hui aux les complexes ayant une géométrie octaédrique. On considérera alors que cet octaèdre est obtenu à partir de 6 ligands présentant chacun un seul site de coordination au métal.

Objectifs :

- Être capable de construire le diagramme d'orbitales d'un complexe type ML_6 ;
- Être capable d'identifier les différents ligands et comprendre leur influence sur les propriétés du complexe.

1. Orbitales de fragment

Pour faciliter notre approche, nous allons décomposer le complexe octaédriques en briques élémentaires sur lesquels nous mènerons une étude de symétrie.

Dans tout problème d'orbitales moléculaires, la prise en compte des symétries est l'outil clé pour simplifier les raisonnements. On se basera alors sur une idée essentielle : **deux orbitales de fragment interagissent seulement si elles présentent un recouvrement non nul par symétrie.**

A) Orbitales du métal

On considère dans un premier temps les orbitales atomiques du métal (qui sont au nombre de 9) : on prend les orbitales de valence (par exemple $4s$ et $3d$) et les orbitales $4p$ qui, même si elles sont vides, pourront interagir.

- $4s$ qui est à symétrie sphérique ;
- $4p$ sont à symétrie axiale. Même si elles sont vacantes pour les métaux de transition, elle contribuent à la formation de la liaison métal-ligand ;
- $3d$ sont représentées en Figure 8.1.

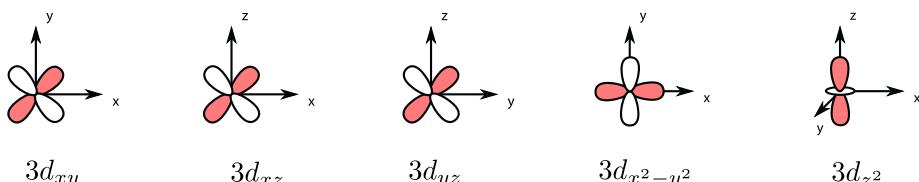


Figure 8.1 – Orbitales d du métal

Considérons les symétries pour différentes transformations :

Élément de symétrie	Plan xy	Plan yz	Plan xz	Rotation 90° Oz
nd_{xy}	S	AS	AS	AS
nd_{yz}	AS	S	AS	-
nd_{xz}	AS	AS	S	-
nd_{z^2}	S	S	S	S
$nd_{x^2-y^2}$	S	S	S	AS
$(n+1)s$	S	S	S	S
$(n+1)p_x$	S	AS	S	-
$(n+1)p_y$	S	S	AS	-
$(n+1)p_z$	AS	S	S	S

Table 8.1 – Symétrie des orbitales atomiques du métal

⚠ **Transition :** Intéressons-nous à présent aux orbitales des ligands qui constituent le second bloc pour la compréhension de l'interaction entre métal et ligand.

B) Orbitales du ligand

Vous avez déjà vu comment produire de diagrammes d'orbitales moléculaires à partir de différents fragments. Les orbitales sont réparties selon deux catégories : celles pouvant effectuer un recouvrement axial σ et celles pouvant effectuer un recouvrement latéral π .

En pratique, les interactions π sont toujours présentes : nous allons dans un premier temps négliger leurs effets. Les ligands considérés sont des ligands σ -donneurs : il fournit un doublet pour former une liaison σ métal/ligand. Cela correspond à la vision classique d'une interaction entre un acide et une base de Lewis.

□ Flex : OM des ligands ([62], p.554)

| **💡 Remarque :** Montrer leur allures sur OrbiMol, section "métaux d" et L_6 octa.

Les orbitales considérées sont issues de l'interaction de 3 groupes H_2 par la méthode des fragments. Comme dans tout problème d'interaction, on étudie leurs symétries :

Élément de symétrie	Plan xy	Plan yz	Plan xz	Rotation $90^\circ O_z$
OM 1	S	S	S	S
OM 2	S	AS	S	-
OM 3	S	S	AS	-
OM 4	S	S	S	AS
OM 5	S	S	S	S
OM 6	AS	S	S	S

Table 8.2 – Symétrie des orbitales moléculaires des ligands ([62], p.553)

□ Flex : Correspondance entre orbitales de fragment ([62], p.558)

On met alors, par l'étude des symétries et recouvrement, en correspondance les OA du métal avec les OM du ligand. Ici, seules 6 OA du métal peuvent réagir avec les 6 OM des ligands.

| **💡 Transition :** On peut alors tracer le diagramme d'interaction entre le métal et les ligands.

C) Interaction entre métal et ligand

On a à présent tous les éléments pour construire le diagramme d'interaction entre le métal et des **ligands σ -donneurs**. *Faire le diagramme d'OM du complexe au vu des symétries ([129], p.513).*

On ne se concentre dans le premier cas que sur les interactions σ .

□ Flex : Orbitales 1 et 15 de $ML_6 d^6$ sur OrbiMol

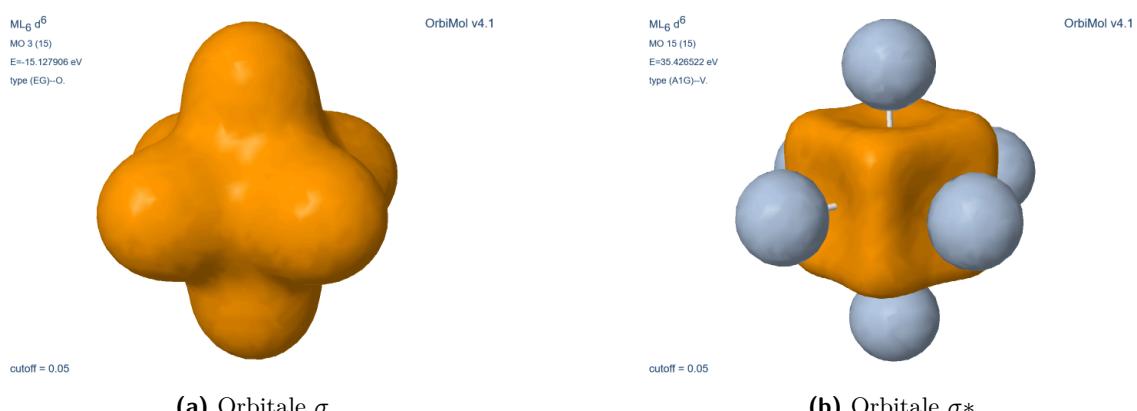


Figure 8.2 – Orbitales issues du recouvrement σ entre les orbitales du métal et des ligands

Dans le cas présentés ici, on ne considère que les orbitales s du métal et des ligands. Les orbitales p du métal se recouvrent avec les orbitales p des ligands. Mais qu'en est-il pour les orbitales d du métal ?

❑ Flex : Recouvrement axial avec certaines orbitales *d* du métal ([129], p.515)

Ces dernières n'interagissent pas toutes de la même manière. En effet, seules les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ présentent un recouvrement axial non nul. Cette différence de comportement entraîne une levée de dégénérescence et explique le fait que qu'il y ait un écart énergétique appelé **champ de ligand** et noté Δ_o . On considérera, comme vous avez l'habitude de le faire en chimie orbitalaire, que ces orbitales *d* comme orbitales frontalières.

💡 **Remarque :** Proposition alternative d'agencement. On peut éviter de discuter des orbitales *s* et *p* du métal. A la place, encadrer les orbitales t_{2g} et e_g et préciser qu'en première approximation, ces orbitales tenant lieu d'orbitales hautes occupées et basses vacantes, notre étude portera entièrement sur elles pour déterminer les propriétés des complexes de métaux de transition. Faire la transition en proposant d'étudier l'influence des orbitales *p* non axiales sur nos "orbitales frontalières" (ne pas les désigner comme tel) et démarrer la deuxième partie avec le diagramme de la figure 8.5. Cela permet d'introduire la série spectrochimique qui s'appuie sur la modification de l'énergie des orbitales t_{2g} par interactions latérales. On explique que ces variations d'énergie des t_{2g} entraînent une variation d'un paramètre noté Δ_O et que ce paramètre explique les propriétés optiques. On montre alors le complexe de titane et la figure 8.3 et on continue le cours en donnant la série spectrochimique, puis en l'illustrant à l'aide des valeurs de Δ_O et en précisant que ce dernier ne dépend pas que des orbitales *p* des ligands mais aussi du métal lui-même et de sa charge...

💡 **Transition :** C'est l'étude des phénomènes électroniques dans ces orbitales frontalières qui va nous permettre d'expliquer de nombreuses propriétés.

2. Rationalisation des propriétés des complexes

A) Propriétés optiques

Considérons ici le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ qui est de configuration d^1 , une transition est possible entre les orbitales *d* du métal (Figure 42.1). Ce complexe est de couleur violette : cette couleur peut être expliquée par un phénomène d'absorption.

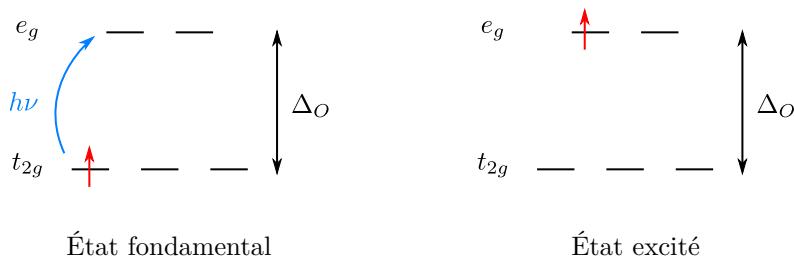


Figure 8.3 – Origine de la couleur dans $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ([10], p.1280)

⚠ **Attention :** La notation t_{2g} et e_g ne sont pas connues et sont juste utilisées en tant qu'étiquette...

L'échantillon est éclairé par la lumière blanche. La transition $t_{2g} \rightarrow e_g$ résulte en l'absorption d'une partie de cette lumière. La composante transmise correspond à la lumière blanche moins une composante absorbée. On a alors absorption pour $h\nu = \Delta_o$.

❑ Flex : Spectre d'absorption UV-Visible de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ([10], p.1281)

C'est la spectroscopie UV-Visible qui nous renseigne sur les longueurs d'ondes absorbées par un composé.

Dans le cas présenté, les longueurs d'ondes absorbées correspondent à un rayonnement vert-jaune. La couleur observée est alors la couleur complémentaire : le violet.

Globalement, on remarque que plus l'énergie du champ de ligand est importante, plus la fréquence du photon absorbé sera élevée, moins la longueur d'onde absorbée sera élevée. Ce sont donc (entre autres...) ces transitions $d - d$ qui sont responsables de la couleur observées. Les valeurs des champs de ligand varient alors selon plusieurs paramètres.

❑ Flex : Tableau de valeurs de Δ_o pour quelques métaux ([89], p.642)

Les énergies de champ de ligand semblent donc dépendre de plusieurs facteurs :

- La charge du centre métallique ;
- Sa nature ;
- La nature des ligands.

Sur ce dernier point, un constat a été fait pour une série de ligands.

Flex : Série spectrochimique ([140], p.18)

Un série expérimentale a été établie et met en avant l'évolution du champ de ligand en fonction du ligand choisi :



Comment peut-on justifier cet ordre ? Nous n'avons jusqu'ici considéré que le cas des interactions axiales entre métal et ligands... Un nouveau paramètre d'influence à prendre en compte ici est le caractère π -donneur ou π -accepteur de certains ligands.

Ainsi des interactions π peuvent avoir lieu avec les orbitales d que nous avions considérés comme ayant un recouvrement nul auparavant (Figure 8.4).

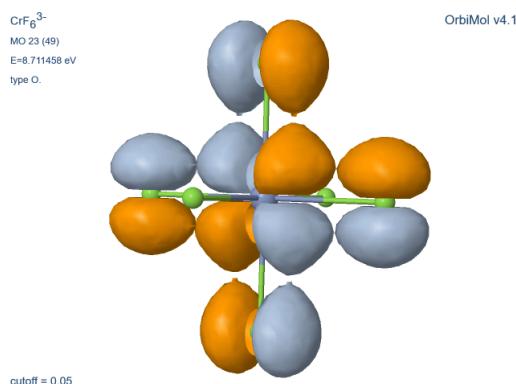


Figure 8.4 – Recouvrement latéral entre l'orbitale d_{xy} du métal et l'orbitale p des ligands

Ainsi, ces recouvrements auront une influence sur le niveau énergétique des orbitales t_{2g} . Deux cas se présentes :

- Ligands π -donneurs : possède des orbitales π peuplées susceptibles de céder de la densité électronique au métal ;
- Ligands π -accepteur : possède des orbitales π^* basses en énergie susceptibles d'accepter des électrons de la part du métal.

On observera alors l'évolution présentée en Figure 8.5.

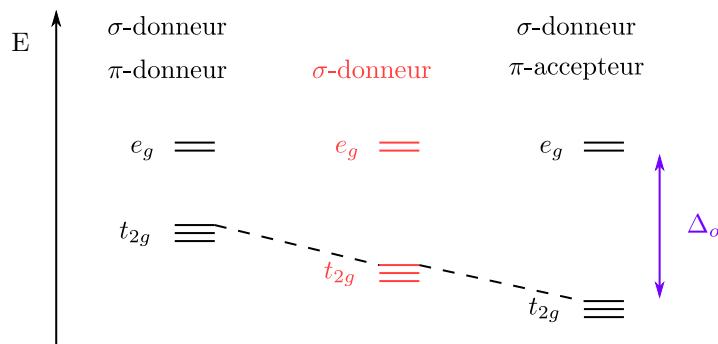


Figure 8.5 – Évolution du champ de ligand en fonction du type de ligand

Le fait de tenir compte de ces orbitales π va diminuer la valeur de Δ_o dans le cas donneur. En effet, même si les t_{2g} du ligand sont principalement développées sur ce dernier, il y a une certaine densité transférée sur le métal. C'est un phénomène de **donation** du métal vers le ligand. On observe au contraire dans le cas π -accepteur une **rétro-donation**. On reprend la série spectrochimique et on montre que l'évolution correspond bien à ce que l'on a vu.

Transition : Ces écarts énergétiques auront une influence sur le remplissage de ces orbitales. En effet, il se présentera des cas où il sera préférable d'apparier tous les électrons dans les t_{2g} plutôt que de peupler un maximum d'orbitales d avec un spin maximal (règle de Hund). Cela aura une influence sur le magnétisme du composé.

B) Propriétés magnétiques

Vous avez déjà pu mesurer en TP différents moments magnétiques de différents complexes. Ces propriétés dépendent majoritairement de deux dispositions électroniques.

Flex : Champ fort et champ faible

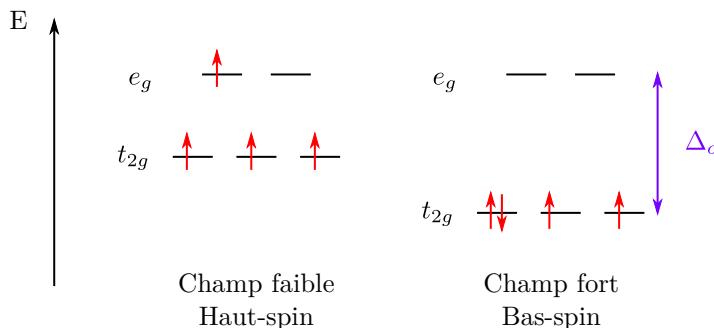


Figure 8.6 – Différence de remplissage entre haut-spin et bas-spin

Dans le cas des complexes d^4 , deux remplissages sont possibles : haut-spin et bas-spin. Dans les deux cas, le nombre d'électrons appariés n'est pas le même.

Cela se traduit par une différence dans l'expression des propriétés magnétiques du composé. Pour rendre compte de cela, on utilise la relation dite du spin seul :

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \times \mu_B \quad (8.1)$$

avec μ_B le magnéton de Bohr et n le nombre d'électrons non appariés.

Une valeur obtenue à l'aide de la balance de Gouy (que vous avez préalablement utilisé lors du TP introductif) renvoie la susceptibilité magnétique du matériau. Elle permet alors de remonter à la valeur du moment magnétique qui sera dépendant du nombre d'électrons appariés.

On peut alors comparer la valeur expérimentale obtenue à celle des deux cas (haut-spin et bas-spin) obtenue par l'expression du spin seul.

On prend l'exemple de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ([10], p.1283).

Conclusion

Nous avons pu voir à travers cette leçon le modèle qui permet de comprendre l'origine des propriétés optiques et magnétiques de composés de coordination. Pour cela, nous avons réinvesti vos connaissances de chimie orbitalaires et nous avons pu voir que les propriétés dépendant de ce qu'il se passait au niveau électronique.

Cependant, nous n'avons ici étudier que le cas des transitions $d-d$. Mais que se passe-t-il si les orbitales d du complexe sont vides (comme pour $[\text{MnO}_4]^-$) ? C'est ce que vous verrez en L3.

► Questions et commentaires

- Exemples classiques déjà vu par la méthode des fragments ?
- À quel moment la notion de fragment est utile ? Est-elle indispensable ici ?
- En quoi la symétrie est importante ?
- Répartition des orbitales pour un tétraédrique ? *Les orbitales e et t₂ s'inversent.*
- Pourquoi ça s'inverse ?
- On a toujours des états oxydés pour les métaux ? Des exemples d'états réduits ?
- Lien entre champ cristallin et champ de ligand ?
- D'où vient le nom champ cristallin ?
- Que veut dire complexe de coordination ? Forcément un centre métallique ?
- Théorie derrière ? *Acide et bases de Lewis.*
- Acide de Lewis pour les métaux de transition ? *AlCl₃.*
- Point sur le vocabulaire : il faut que ce soit "semblable" pour interagir ? *Dire qu'il faut qu'ils aient les mêmes propriétés de symétrie.*

- "Les d_{xy} semblent ne pas intervenir", pourquoi ?
- Peut-on parler de HOMO ou LUMO ici ?
- Quelle différence entre deux métaux ? *Le remplissage !*
- Sur le diagramme d'éclatement des orbitales d , d'où vient $0.4\Delta_o$? *Théorie du champ cristallin... Limite.*
- La déstabilisation toujours plus importante ? *Pas pour les complexes tétraédriques.*
- Comment définir une interaction π ?
- Est-ce que dans la série spectrochimique, il y a des σ -pur ? *H, NH₃.*
- Quelle est sa position dans la série par rapport au ligand aqua ?
- Justifier la position du ligand aqua ?
- C'est quoi le champ des ligands ?
- Parallèle entre champ cristallin et champ des ligands ? *Le champ cristallin est une théorie fausse, pas de différence entre cœur et valence, pas de partage d'électron !*
- Ne pas sortir champ cristallin dans la leçon comme ça !
- Pourquoi sur le diagramme d'OM du Fosset les t_{2g} ne baissent pas en énergie alors que sur ton diagramme au tableau du champ cristallin elles sont stabilisées ? *Ne pas parler de champ cristallin, ça sert à rien ici...*
- Effet de déformation ?
-

Le modèle du cristal ionique parfait et ses limites

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret

❖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

| ☀ Remarque : Inspiré de la présentation de J.P. Desbos corrigée par A. Mulas le 14/01/2019

► Bibliographie

- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.* de doeck, 2009
 - 📘 [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI.* Dunod, 2016
 - 📘 [104] E. Huheey E. Keiter. *Chimie inorganique.* De Boeck, 1996
 - 📘 [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique.* de boeck, 2010
 - 📘 [86] P. Gréalias et S. Rédoglia. *Chimie PCSI - Compétences Prépas.* Lavoisier, 2013
 - 📘 [113] J.F. Marucco. *Chimie des solides.* EDP Science, 2011
 - 📘 [59] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI.* Dunod, 2013
- http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat_solid/deug/nacl.html

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Cristallographie : mailles simples (CFC, CC...), motif, coordinence, sites Oh et Td (L1) ;
- Définition d'un cristal parfait et modèle des sphères dures, condition de contact (L1) ;
- Forces électrostatiques (coulombiennes), potentiel électrostatique (L1) ;
- Thermochimie : Loi de Hess, EI, AE, $E_{\text{dissociation}}$, enthalpie de sublimation, énergie réticulaire (L1) ;
- Classification périodique : électronégativité de Pauling, polarisabilité. (L1)
- Mathématiques : somme infinie convergente (L1)

Cette leçon appartient au thème de la chimie du solide. Au niveau L1, on étudie dans des cours séparés la cristallographie de base, les solides métalliques, les solides covalents, les solides moléculaires (succinctement) et ce que je vous présente dans ce cours : les solides ioniques. L'objectif de ce cours est de donner aux étudiants des connaissances de bases sur les différentes structures de solides ioniques, comment cette structure explique leurs propriétés et les limites du modèle qui leur est présenté. Ce cours est placé après ceux sur la cristallographie de base (réseaux cubiques) et son application aux solides métalliques et aux alliages. Il sera suivi de l'étude des cristaux moléculaires, et servira la base de cours de cristallographie de niveau L3 avec l'analyse de structures par diffraction des rayons X.

Ce cours est placé vers le milieu ou la fin d'année de L1 car il exploite des connaissances de domaines variées qui auront été vues au préalable : les étudiant auront besoin de connaissances sur les forces coulombiennes, sur la classification périodique, sur la thermochimie et sur les premiers cours de cristallographie.

Difficultés : vision dans l'espace. On présentera la structure de NaCl dans l'espace. La convention d'écriture des défauts dans les solides peut poser problème, on donnera donc des exemples en les expliquant.

Choix pédagogique : par manque de temps, on ne traitera que la structure la plus simple : NaCl. Les autres structures seront traitées en TD.

TD : Études des structures blende (ZnS), fluorine (CaF_2),

TP : enthalpie de dissociation de sels au calorimètre.

► Plan

Introduction

Nous continuons à étudier les différents types de solides. Dans le cours précédent nous avons étudié les alliages métalliques grâce à vos connaissances sur les mailles cristallographiques de base, et dans ce cours nous allons réutiliser vos connaissances de cristallographie pour étudier un autre type de solide : les solides ioniques. Vous connaissez tous déjà quelques solides ioniques : le sel de table, la soude solide.

Solide ionique : assemblage neutre de cations et d'anions placés dans des sous-réseaux. Il est considéré parfait lorsqu'il y a une périodicité parfaite et que le cristal s'étend à l'infini dans les trois dimensions.

Dans ce cours, nous allons nous intéresser au chlorure de sodium. Nous allons étudier sa structure et déterminer les conséquences de cette structure sur ses propriétés, ainsi que certaines limites du modèle.

Objectifs :

- Comprendre le modèle du cristal ionique parfait ;
- Comprendre les limites de ce modèle.

1. Le modèle du cristal ionique parfait

A) Nature de la liaison et de la structure

([86], p.548)

Le solide ionique est composé d'ions reliés entre eux par des liaisons ioniques très énergétiques, c'est ce qui assure la cohésion du cristal. Liaison ionique : énergie coulombienne en $\frac{-1}{r}$ et énergie de répulsion en $\frac{1}{r^n}$. Tracer la résultante. On cherche à minimiser cette résultante. On obtient la distance inter-atomique adoptée par les ions dans le réseau. Par exemple pour $NaCl$: $r_{eq} = 276 \text{ pm}$.

Il faut malgré tout garder à l'esprit que la liaison ionique, contrairement à la liaison covalente, ne met pas les électrons en commun entre les éléments chimiques. Par exemple, dans le sel de table $NaCl$, les analyses de densité électronique ont montré qu'il y a en moyenne 17.8 électrons autour du chlorure. Or $Z_{Cl} = 17$, donc Cl^- possède bien 18 électrons quand il est seul (ou solvaté). Le nombre d'électrons autour du chlorure est le même dans la structure $NaCl$ que quand Cl^- est seul ou solvaté, donc il n'en a mis aucun en commun avec Na . Ceci est dû à la différence d'électronégativité élevée entre les deux éléments : $\chi_{Na} = 1.0$ et $\chi_{Cl} = 3.0$ sur l'échelle de Pauling.

On s'intéresse maintenant à la manière des ions de s'assembler pour former la structure. Par électroneutralité, il y a autant d'ions Na^+ que Cl^- , la maille résultante devra donc posséder en propre un nombre égal d'ions chlorures que d'ions sodium. Deux possibilités se présentent :

- Le cation est au centre et entouré d'anions groupés de manière compacte ;
- L'anion est au centre et entouré de cations groupés de manière compacte.

Dans les faits, l'anion est en général plus volumineux que les cations. Or plus un ion est petit, plus il exerce un champ électrique intense autour de lui. Ce sont donc les anions qui vont venir se placer autour des cations, et qui vont déterminer la maille. Les petits cations vont ensuite s'insérer dans les sites octaédriques ou tétraédriques.

Par exemple, dans le cas de $NaCl$ (en pm) :

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{102}{181} = 0.56 \quad (9.1)$$

Les ions Cl^- sont positionnés sur une maille CFC. Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques. *Montrer l'animation 3D sur le site en biblio.*

On vérifie bien que la maille possède en propre 4 de chaque ions, ce qui respecte l'électroneutralité. D'autre part, chaque ion est de coordinance 6 car entouré de 6 ions de charge opposée. On a deux possibilités pour le paramètre de maille : soit on considère un contact anion-cation-anion, soit on considère que le contact a lieu entre les anions. Pour départager entre les deux, on calcule le paramètre de maille associé à chaque tangence, le bon paramètre de maille sera le plus grand des deux.

Contact anion-cation : $a = 2(r_+ + r_-) = 566 \text{ pm}$

Contact anion-anion : $a = \frac{4 \times r_-}{\sqrt{2}} = 512 \text{ pm}$

On a donc un contact anion-cation avec un paramètre de maille de 566 pm. Ceci est cohérent avec l'observation du fait que pour $NaCl$, $r_{eq} = 276 \text{ pm} \approx \frac{a}{2}$.

⚠ Transition : Maintenant que nous avons étudié la nature de la liaison entre les ions et la maille dans laquelle ils cristallisent, on peut en déduire les propriétés de $NaCl$.

B) Conséquences sur les propriétés

En fait, les propriétés que l'on va déduire ici sont communes à tous les cristaux ioniques parfaits, quelque soit leur maille. Les changements de géométrie ne changent pas fondamentalement la nature de la liaison ionique d'où le fait que les propriétés soient communes.

Thermiques : température de fusion élevée (801°C) due aux interactions fortes des liaisons. Pour faire fondre le cristal ionique il faut briser toutes les liaisons ioniques très énergétiques ce qui est difficile.

Mécaniques : solides durs (il faut briser les liaisons ioniques pour pouvoir déformer le solide) mais cassants (glissement de plans, provoqué des cassures nettes).

Conductivité : les électrons sont localisés sur les ions et ne sont pas mis en commun, donc ils ne peuvent pas conduire le courant. Les ions sont fixes dans le réseau donc ne conduisent pas non plus le courant. Les solides ioniques sont donc des isolants sauf si ils sont fondus ou en solution aqueuse.

Solubilité : les solides ioniques sont très solubles dans l'eau. C'est parce que l'eau, en les solvatant, leur offre des interactions coulombiennes plus nombreuses donc les ions sont plus stables solvatés que dans le réseau. La solution obtenue est conductrice.

⚠ Transition : Nous venons de voir le modèle du cristal parfait, et comment il explique les propriétés communes des cristaux ioniques. Toutefois ce modèle n'est pas sans limites : déjà par le simple fait qu'un cristal ionique parfait est, par définition, infini, alors que les cristaux réels sont de taille finie. Nous allons donc étudier les limites de ce modèle.

2. Limites du modèle

A) Ionicité des liaisons

Dans tous le développement précédent, nous avons considéré les liaisons comme étant complètement ioniques, c'est à dire sans aucun caractère covalent (pas de mise en commun d'électrons). Mais est-ce vraiment le cas ?

Pour le savoir, on cherche à comparer l'énergie coulombienne dans le modèle du cristal ionique parfait et l'énergie de réticulation mesurée expérimentalement. Si les deux énergies concordent, c'est que les interactions au sein du cristal sont bien des interactions ioniques et que le modèle est pertinent pour les décrire. Sinon, c'est qu'il n'est pas complètement adapté. Reprenons l'exemple du $NaCl$. L'énergie de réticulation correspond à l'énergie de la réaction : ([10], p.251)



Expérimentalement, on a accès à l'enthalpie standard de formation du sel :



L'enthalpie standard de formation de $NaCl$ qui correspond à cette équation est $\Delta_f H^\circ = -411 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Dans l'approximation d'Ellingham, on va considérer qu'elle ne dépend pas de la température. On utilise la loi de Hess pour tracer un cycle de Born-Haber.

Faire le cycle au tableau en expliquant les étapes. Préparer une diapo au cas où il manque du temps.

On obtient $\Delta_f H^\circ = \Delta_{sub} H^\circ(Na) + I_1(Na) + \frac{1}{2}E_{diss}(Cl) + AE(Cl) - E_r$ soit :

$$E_r = \Delta_{sub} H^\circ(Na) + I_1(Na) + \frac{1}{2}E_{diss}(Cl) + AE(Cl) - \Delta_f H^\circ \quad (9.4)$$

| **⚠ Attention :** $E_{diss}(Cl) = 242 \text{ kJ.mol}^{-1}$, le livre a déjà procédé à la division par deux sur le cycle !

AN : $E_r = 108 + 496 + 121 - 349 - (-411) = 787 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On va maintenant chercher à calculer l'énergie correspondant à l'interaction coulombienne.

([10], p.254) Prenons l'ion sodium au centre de la maille. Il est entouré de 6 ions chlorures qui sont ses plus proches voisins. On a donc une énergie de stabilisation de $E_1 = 6 \times \frac{Z_{Na^+} Z_{Cl^-}}{4\pi\epsilon_0 d_1} = -6 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{a}{2}}$. Toutefois, il est aussi entouré de 12 ions sodium un peu plus éloignés qui sont ses deuxièmes voisins. Il faut prendre en compte cette énergie de déstabilisation. $E_2 = 12 \times \frac{Z_{Na^+} Z_{Na^+}}{4\pi\epsilon_0 d_2} = 12 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2} \frac{a}{2}}$. Ensuite les troisième voisins sont de nouveau des ions chlorures... Finalement, on somme toutes ces énergies.

$$E_{coulomb} = \sum_{i=1}^{+\infty} E_i = \left(\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{a}{2}} \right) \times \sum_i^{+\infty} \frac{(-1)^i N_i}{f_i} \quad (9.5)$$

Avec N_i le nombre de voisins d'ordre i et f_i le facteur par lequel il faut multiplier $\frac{a}{2}$ pour avoir la distance entre notre ion sodium et les voisins d'ordre i . Par exemple pour $i = 2$ on avait $f_i = \sqrt{2}$ (voir ci-dessus).

En trouvant une relation de récurrence entre les f_i , on peut calculer le terme $\sum_i^{+\infty} \frac{(-1)^i N_i}{f_i}$ car la série est convergente, on obtient alors une constante qui dépend de la maille via les f_i . Cette constante s'appelle la constante de Madelung et est notée A . Pour $NaCl$, le calcul donne $A = 1.7476$.

💡 Remarque : On peut passer sous silence ce passage mais si on le fait il faut pouvoir justifier que l'on a bien pris en compte une infinité d'interactions dans la constante...

Il ne reste plus qu'à multiplier par la constante d'Avogadro pour obtenir l'énergie en kJ/mol . D'où :

$$E_{coulomb} = A \times \frac{N_a z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 \frac{a}{2}} \quad (9.6)$$

Si on utilisait cette équation telle quelle, on obtiendrait un résultat aberrant ($E_{coulomb} = 871 \text{ kJ/mol}^{-1}$, en prenant $\frac{a}{2} \approx r_{eq} = 276 \text{ pm}$). En fait, il faut corriger le modèle des charges ponctuelles par un terme de répulsion entre les nuages électroniques que nous n'avons pas pris en compte. On écrit alors : $E_r \text{ théorique} = E_{coulomb} \times (1 - \frac{1}{n})$. C'est l'équation de Born-Landé. Pour $NaCl$ on a $n = 8$. n dépend de la nature des anions et des cations.

AN : $E_r \text{ théorique} = 762 \text{ kJ/mol}^{-1}$. On voit que la répulsion électronique est loin d'être négligeable : elle soustrait 110 kJ/mol d'énergie de cohésion dans le cas de $NaCl$!

On peut donc comparer les deux énergies : l'énergie réticulaire (787 kJ/mol^{-1}) et l'énergie électrostatique (762 kJ/mol^{-1}). Les deux sont très proches donc le modèle du cristal ionique parfait décrit bien le cristal $NaCl$.

A l'inverse, certains cristaux que l'on pourrait penser ioniques ne sont pas bien décrits par le modèle du cristal ionique parfait. C'est par exemple le cas pour l'iodure d'argent : $E_r \text{ théorique} = 700 \text{ kJ/mol}$. On trace le cycle de Born-Haber pour calculer l'énergie de réticulation. On obtient alors $E_r \simeq 890 \text{ kJ/mol}$. L'écart est très important.

💡 Remarque : Si le jury le demande, j'ai trouvé que pour AgI on a $A = 1.638$ et $n = 11$. Je ne sais pas à quel point ces informations sont fiables.

C'est que le modèle du cristal ionique parfait ne correspond pas. Pour le prouver, on peut effectuer un calcul de l'ionicité de la liaison $Ag-I$.

Formule de Pauling pour évaluer l'ionicité :

$$I_{AB} = 100 \times \left(1 - \exp \left(-\frac{(\chi_P - \chi_B)^2}{4} \right) \right) \quad (9.7)$$

Pour comparaison, $I_{NaCl} = 71\%$ et $I_{AgI} = 12\%$. On peut donc bien décrire la liaison $Na-Cl$ comme étant ionique (d'où la concordance entre cycle de Born-Haber et énergie électrostatique) alors que la liaison $Ag-I$ est plutôt covalente que ionique.

⚠ Transition : Une limite du modèle est donc qu'il décrit mal les solides iono-covalents. Une deuxième limite a un caractère parfait du cristal. Dans le fait, un cristal ionique présente toujours des défauts dans sa maille.

B) Défauts dans la maille du cristal

([113], p.268) ([62], p.706)

Plusieurs défauts existent.

Schottky : association d'une lacune cationique et d'une lacune anionique. Les ions correspondants se sont déplacés en surface du cristal.

Frenkel : un "petit" cation qui quitte sa position normale pour aller se positionner dans une position interstitielle. Par exemple pour $NaCl$, le sodium quitte son site octaédrique et va se loger dans un site tétraédrique.

Défauts électroniques : Pour une température non nulle, il est possible pour les électrons de se transférer des anions aux cation. Il y a alors création d'une paire électron-trou, les deux composantes étant mobiles et capables de conduire le courant. C'est pour ça que malgré le fait que les cristaux ioniques soient des isolants, ils conduisent un tout petit peu l'électricité.

Ces défauts sont favorables entropiquement mais défavorables énergétiquement.

Conclusion

A l'aide du modèle des sphères dures et de nos connaissances de cristallographie, nous avons donc construit le modèle du cristal ionique parfait et l'avons utilisé pour retrouver des propriétés observables expérimentalement des cristaux ioniques. Ce modèle souffre toutefois de quelques limites : certains cristaux ne sont pas complètement ioniques et donc ne correspondent pas bien au modèle, et des défauts apparaissent toujours dans la structure réelle, ce qui brise la perfection du cristal.

Ceci clos le thème de la chimie du solide. Plus tard dans votre cursus, vous réutiliserez ces connaissances lorsque vous étudierez la diffraction des rayons X par les réseaux cristallins et le modèle des bandes.

► Questions et commentaires

- Autres types de structures qui ne sont pas cubiques ?
- Autres cristaux ioniques ?
- Pourquoi point de fusion plus faible pour des composés organiques ? Ordre de grandeur d'une liaison de VdW ?
-

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : 📅 Date : 04/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [59] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2013
- 📘 [81] D.F. Shriver et P.W. Atkins. *Chimie inorganique*. deboeck Université, 2001
- 📘 [80] Burrows ; Holman ; Parsons ; Pilling et Price. *Chimie³ - Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. deboeck, 2012
- 🌐 [36] EPFL. La théorie de drude des métaux. https://lns.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Chapitre_1.pdf, 2019
- 🌐 [122] University of Liverpool. ChemTube3D. <http://www.chemtube3d.com/>, 2019
- 🌐 [149] Wikipédia. Sept métaux. https://fr.wikipedia.org/wiki/Sept_métaux, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : cette leçon se situe à la suite à la suite d'un premier cours de cristallographie où les étudiants auront déjà abordé les notions de population, de coordinence et d'empilements. C'est ici une première approche des métaux : c'est l'occasion de réinvestir leurs connaissances pour justifier certaines propriétés. On rajoutera quelques nouveautés comme les sites intersticiels : l'exemple des alliages sera alors un appui pour illustrer cela.

Prérequis :

- Tableau périodique des éléments, famille d'éléments (L1) ;
- Cristallographie : mailles élémentaires, définitions (coordinence, compacité, population...) avec le modèle du cristal parfait ;
- Liaisons intra et intermoléculaires : Van der Waals, hydrogène, covalente.

Difficultés : géométries, vision dans l'espace. On utilisera des logiciels pour pallier à ce problème.

Activités : maille hexagonale et ses sites intersticiels (TD), test sur les métaux (conductivité, calculs de densité) (TP). On pourra aussi ouvrir vers des problématiques qu'ils aborderont en L2 : la corrosion.

► Plan

Introduction

Métal : matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Plus précisément, on définira comme métal dans cette leçon comme tout matériau malléable, conducteur (électrique et thermique).

L'utilisation de métaux remonte à la préhistoire où l'on recense déjà l'utilisation de six métaux (l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le plomb et le fer) au Moyen-Orient. De l'Antiquité et jusqu'à la Renaissance, sept métaux sont dénombrés (les précédents plus le mercure) et mis en correspondance avec les sept planètes (Le Soleil, la Lune, et les cinq planètes observables à l'œil nu).

L'or et l'argent étaient utilisés comme bijoux. Le cuivre pouvait être durci en le martelant mais c'est la découverte de l'alliage cuivre-étain, nommé bronze, qui permit de faire des outils. Le plomb, facile à travailler, servit à faire des récipients et des canalisations d'eau sous l'Empire romain. La maîtrise du fer fut si importante qu'elle marque la transition de l'Âge du bronze à l'Âge du fer vers 1 000 ans avant notre ère.

L'utilisation des métaux et leur exploitation a sensiblement marqué l'Histoire et encore aujourd'hui très grosse utilisation (2 163 millions de tonnes de minerai de fer extrait par an) avec d'innombrables applications : bâtiments (bétons armés), transports, emballages...

Aujourd’hui, nous allons nous intéresser aux solides métalliques (à savoir les métaux se présentant à l’état solide) et plus précisément réutiliser le modèle du cristal parfait que vous avez vu précédemment.

Objectifs :

- Savoir justifier les propriétés du solide métallique à l’aide d’un modèle simple ;
- Connaître les modèles et leurs limites pour décrire le solide métallique.
- Utiliser les notions de cristallographie afin de justifier la densité et la possibilité de former des alliages métalliques.

1. Description des cristaux métalliques

A) Mise en évidence des propriétés

Manip : Constater les propriétés à partir d’échantillons de différents métaux

Les premières propriétés que l’on peut constater, sans même toucher l’échantillon, sont les **propriétés optiques** : globalement opaque, grand pouvoir réflecteur “éclat métallique”.

En prenant en main un plaque de plomb, on peut mettre en évidence quelques **propriétés mécaniques**. On perçoit une certaine résistance à la déformation (application d’une contrainte), on dit que le matériau est tenace. Exemples $E_{\text{fer}} = 196 \text{ GPa}$ à comparer au caoutchouc par exemple $E_{\text{caoutchouc}} = 0.1 \text{ GPa}$. Mais la déformation se fait sans rupture (malléable). On dit aussi que c’est un matériau ductile (aptitude au filage).

Avec une simple pile et une ampoule, on mette en évidence une **propriété électrique** : les cristaux métalliques sont conducteurs. Ce sont aussi de très bons conducteurs thermiques et peuvent aussi émettre des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique.

Finalement, on peut mettre en évidence quelques **propriétés chimiques** : l’énergie de première ionisation est faible ($< 5 \text{ eV}$). Ce sont de bon réducteurs (Sodium...).

Transition : Pour comprendre ces premières propriétés, un premier modèle simple a été proposé en 1900.

B) Un modèle pour la compréhension de ces propriétés

C’est le modèle de Drude-Lorentz ([36], p.1) (aussi appelé modèle du gaz d’électrons) :

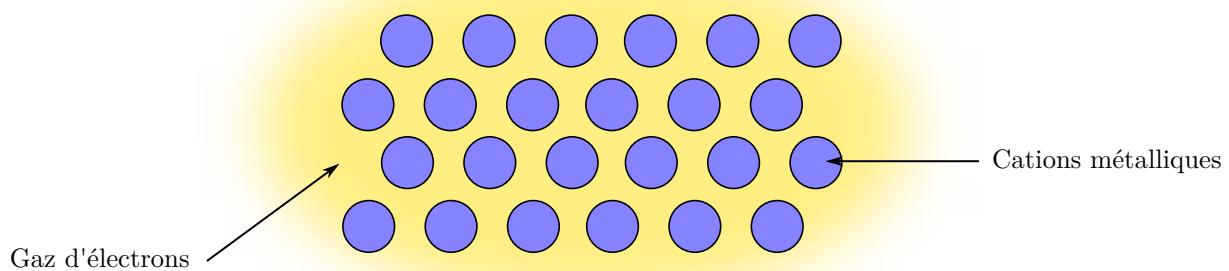


Figure 10.1 – Modèle de Drude-Lorentz d’un métal

On considère alors les métaux comme étant composé de cation baignant dans une “mer” d’électrons. Ces électrons ne sont autres que les électrons des atomes métalliques, qui par une force d’attraction des autres atomes, sont arrachés à leur atomes d’origine.

Deux hypothèses importantes :

- les porteurs de charge sont les électrons qui constituent un gaz auquel on peut appliquer la théorie cinétique ;
- les porteurs de charge positive, beaucoup plus lourds, peuvent être considérés comme immobiles.

C'est ce "fluide d'électrons" qui assure la cohésion de ce solide : on parle de liaisons métalliques (ce sont des liaisons dites "communautaires"). Cette liaison forte provient de l'attraction entre ces électrons et les cations.

	Type de liaison	Force de liaison
Li_2	Covalente	0.6 eV
Li métal	Métallique	1.8 eV

Table 10.1 – Comparaison des énergies de liaisons

La présence d'un "gaz d'électrons" qui semble assez libre justifie les propriétés conductrices (électrique et thermique) des métaux.

L'aspect brillant vient alors du fait que les électrons peuvent réagir presque librement avec une onde électromagnétique et la réfléchir.

La structure ordonnée des cations et l'intensité des liaisons métalliques lui donne ses propriétés mécaniques :

- La résistance à la déformation (forte énergie de liaison) ;
- La malléabilité (cations dans un gaz) : on observe un cisaillement qui ne change pas l'environnement autour de chaque atome.

□ Flex : Schéma de glissement ([80], p.233)

⚠ **Transition** : À travers ce modèle, il a été possible d'apprécier la justification de quelques propriétés des cristaux métalliques. Cette approche ne nous donne alors pas plus d'informations que ça quant à l'agencement des atomes. On a alors recours à une analyse cristallographique afin de justifier la densité des métaux et en quoi il est possible de réaliser des alliages.

2. Etude cristallographique des solides métalliques

On introduit le modèle des sphères dures : les atomes sont impénétrables et indéformables. On prendra en première approximation que le rayon des sphères dures est le rayon de l'atome métallique considéré. Le cristal est aussi un enchainement périodique infini d'atomes.

A) Description à l'aide du modèle du cristal parfait

Nous avons vu les structures compactes avec différents empilement. La première étape consiste en la formation d'une première couche compacte. Ensuite, on place une sphère dans le creux de trois sphères en contact. Deux cas se proposent pour créer la troisième couche ([59], p.672).

| ⚠ **Remarque** : Ne pas faire la construction des empilements, ils ont été vu. Passer rapidement.

□ Flex : Structure des empilements

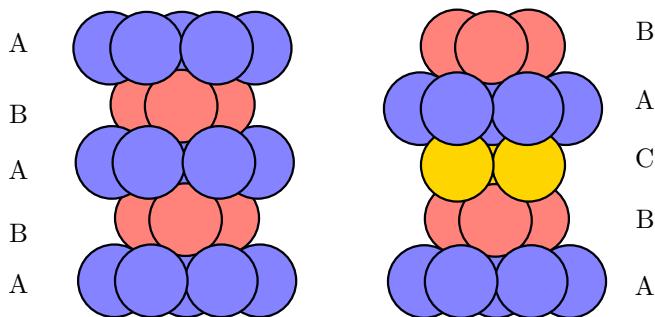


Figure 10.2 – Deux types d'empilements possibles

Nous avons vu que deux mailles élémentaires résultent de ces empilements : cubique face centrée (empilement infini de plan A,B et C) et hexagonale (empilement infini de plans A et B).

Dans le cas de la maille CFC (c'est le cas de Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb...), la compacité de la maille cubique face centrée a déjà été abordée :

$$C \simeq 0.74 \quad (10.1)$$

Cette valeur nous donne la proportion en volume de la maille qui ne contient pas de matière. Cet espace libre est susceptible d'accueillir des atomes, des molécules ou des ions. Il en existe deux types de sites cristallographiques (octaédriques et tétraédrique) :

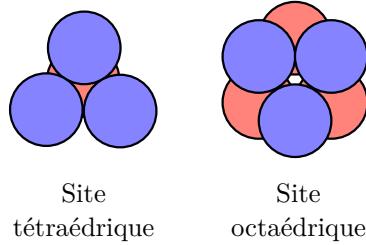


Figure 10.3 – Sites tétraédriques et octaédriques

Flex : Animation [122]

La maille CFC compte 4 **sites octaédriques** en propre par maille (au centre et sur les arrêtes) : 12 sites pour $\frac{1}{4}$ et 1 site pour 1.

Quelle est la taille caractéristique d'une entité pour occuper ces sites ?

On prend une demi-arrête de la maille :

$$r_{\text{octaédrique}} = \frac{a}{2} - r_{\text{atome}}$$

Or comme les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face, on a aussi :

$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{atome}}$$

On déduit alors :

$$r_{\text{octaédrique}} \simeq 0.414r_{\text{atome}} \quad (10.2)$$

La maille CFC possède aussi 8 sites tétraédriques par mailles (correspondant aux 8 centres des cubes d'arrête $\frac{a}{2}$). On a :

$$a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2r_{\text{atome}}$$

La demie diagonale du cube est la somme :

$$r_{\text{tétraédrique}} + r_{\text{atome}} = a\frac{\sqrt{3}}{4}$$

On trouve alors :

$$r_{\text{tétraédrique}} = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \right) r_{\text{atome}} \simeq 0.225r_{\text{atome}} \quad (10.3)$$

Transition : Peupler les sites intersticiels par des atomes de nature différente que celle du cristal métallique peut se révéler intéressant pour modifier les propriétés de ce cristal. On dit que l'on crée un alliage métallique.

B) Le recours aux alliages

Vous avez sûrement eu à faire à des alliages de métaux : le laiton, l'acier, le bronze... Cela conduit à former des solides aux propriétés physicochimiques nouvelles pouvant être mises à profit en mécanique, électricité...

Le premier types d'alliages résulte du peuplement de ces sites cristallographiques : on parle d'**alliage de d'insertion**. Ces alliages apparaissent lorsqu'un des atomes est nettement plus petit que l'autre (il faut que leur rayon respecte les conditions vues en II.A). En général, cette possibilité d'insertion est possible pour les atomes suivant :

On peut prendre l'exemple de l'auténite (autrement appelé acier). Dans ce cas, un douzième des sites octaédriques est peuplé par un atome de carbone. Cela lui confère une grande stabilité à haute température. Lorsque la teneur en

Élément	Rayon atomique (pm)
H	37
B	82
C	77
N	75

Table 10.2 – Éléments souvent utilisés pour des alliages d'insertion

carbone inséré est supérieure à 2%, on parle de fonte. Les sites tétraédriques sont alors occupés par les hydrogènes.

Un second type d'alliage est l'**alliage par substitution** : il correspond à un mélange de deux métaux possédant la même structure à l'état pur. On peut avoir soit une répartition au hasard, soit une répartition régulière. Exemple du cuivre et de l'or ([59], p.688).

En reprenant le cas du fer, on constate plusieurs avantages à l'utilisation d'alliages :

- Le fer n'est pas mécaniquement performant : faible résistance à la traction et faible dureté. L'acier est quand à lui plus dur. *Pourquoi ?*
- Les aciers inoxydables (80% du marché mondial) correspondent à un alliage avec 10.5% de chrome en masse : cela lui donne des propriétés de résistance à la corrosion. On a formation d'un film passif à la surface de l'alliage.

Conclusion

Nous avons mis en évidence lors de cette leçon les propriétés des solides métalliques ainsi qu'un modèle simple permettant d'expliquer ces propriétés. L'agencement des métaux a permis d'illustrer la notion de compacité et en quoi le volume non occupé dans la structure cristalline pouvait être mis à profit pour la formation d'alliages.
Ouverture vers les cristaux ioniques.

► Questions et commentaires

- Qu'est-ce que le module d'Young ?
- Tous les métaux ont-ils une résistance à la torsion ? *C'est une propriété de la majorité des métaux.*
- Définition plus générale de ductile ? *Dépend de où a lieu la rupture des métaux... Pas forcément filé ! On distingue rupture fragile de rupture ductile.*
- Comment peut-on relier le modèle de Drude-Lorentz aux propriétés de conduction thermiques ?
- Comment relier la ténacité aux forces de liaisons ? Ces grandeurs sont-elles théoriques ?
- Est-ce que Li₂ existe ? Comment sa valeur de liaison a été déterminée ? *Diagramme d'orbitales moléculaires.*
- Et pour le Li métal ? *Enthalpie de sublimation.*
- Qu'est-ce qu'une interaction de Van der Waals ? C'est ce type de liaisons lors du glissement de plans ? *Plutôt parler d'interaction coulombienne, répulsion de charges +.*
- Quelle est l'intérêt d'avoir un alliage ?
- Pour le bronze, quelles proportions de cuivre et d'étain ?
- Miscibilité totale de ces deux métaux à l'état solide ?
- Existe-t-il un endroit dans le diagramme de miscibilité partiel où le milieu est triphasé ?
- Pour les soudures froides, on fait des alliages d'étain et de plomb, pourquoi ? *Température de l'eutectique plus basse.*
- Comment fonctionnent les aciers inox ?
- Exemples d'utilisation de métaux en chimie organique ? Que l'on peut mettre en place en L1 ? *Catalyse, hydrogénéation et organomagnésien en L1.*
- Comment sont élaborés les métaux ? *Pyrométaux et hydrométaux.*
- Par exemple le fer ? *Hauts-Fourneaux.*
- Faire un choix : soit enlever les alliages et bien développer la CFC qui est vue pour la première fois, soit mettre les empilements et les mailles élémentaires en prérequis et introduire les sites octaédriques et tétraédriques.
- Petite anecdote de la peste de l'étain sur la débâcle de Russie des armées Napoléoniennes.

👤 Auteur(s) : E. Van Elslande & L. Cuau
✖ Niveau : L3

✓ Correcteur(s) :

📅 Date : 30/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [?] [11] E. Canadell C. Iung. *Description orbitalaire de la structure électronique des solides*. Ediscience international, 1996
- 📘 [113] J.F. Marucco. *Chimie des solides*. EDP Science, 2011
- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. de doeck, 2009
- 📘 [9] J.K. Burdett. *Chemical Bonding in Solids*. Oxford University Press, 1995
- 📘 [104] E. Huheey E. Keiter. *Chimie inorganique*. De Boeck, 1996
- 🌐 [141] M. Vérot. Chimie du solide. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_solide.pdf, 2019
- + Diagrammes de bandes du cuivre et du titane : <http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc11-cuivre.jpg>
<https://periodictable.com/Elements/019/data.html>
Pour les conductivités (colone de droite, deuxième paragraphe).

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Modèle du gaz d'électron libre (expression de l'énergie, condition aux limites périodiques) (L3)
- Equation de Schrodinger, OA, OM, construction de diagramme d'orbitale, loi de Coulson (L2)
- Propriétés des métaux (L1)
- Méthode de Huckel (paramétrisation) (L2)
- Configuration électronique d'un atome (L1)
- Notation bra et ket (L3)
- Mathématiques : manipulation de sommes, exponentielle complexe (L1)

Ce cours rentre dans le thème de la chimie du solide. On repart des OM pour réussir à démontrer le modèle des bandes qui décrit les solides. Le but est ensuite d'apprendre aux élèves à exploiter les outils qui découlent de ce modèle : diagrammes de DOS, diagrammes de bandes.

Difficultés : leçon très calculatoire avec des concepts abstraits. Explication des calculs et explications du sens derrière les équations. Se rattacher aux OM et Huckel qui sont connus. Le reste (exploitation des diagrammes de bande et DOS) est plus facile.

On donnera des exemples de diagrammes des bandes concrets pour des matériaux dont les élèves connaissent les propriétés. Cela permet aux élèves de rattacher des connaissances qu'ils possèdent déjà à ces diagrammes.

Dans ce cours, on prendra l'exemple simple de la chaîne d'hydrogène, et on en extrait un diagramme de bande qui montre que c'est un solide conducteur. Or ce n'est pas le cas. On raffinera le modèle en TD en introduisant la distorsion de Peierls qui permet de retrouver que c'est bien un isolant. On pourra aussi faire les diagrammes de bandes d'autres matériaux.

► Plan

Introduction

Cours précédent : gaz d'électron libre, justifie la conductivité des métaux. Mais ne justifie pas la directionnalité de la liaison chimique et ne prévoit que les conducteurs. N'explique pas les isolants et semi-conducteurs.

Ces deux catégories peuvent être mises en évidence à l'aide d'un outil que vous connaissez déjà : les orbitales moléculaires. Le modèle du gaz d'électron libre prévoit déjà que les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des solides. Le fait de construire des OM pour l'ensemble du solide rejoint donc ce modèle.

Objectifs : Comprendre le principe de construction d'un diagramme de bande. Être capable d'interpréter un tel diagramme.

Cas étudié : On s'appuie sur une chaîne d'hydrogènes notée H_N avec N le nombre d'atomes d'hydrogène constituant la chaîne. La chaîne est unidimensionnelle, avec une distance a entre les atomes, et ses conditions aux limites sont périodiques. Le nombre N est de l'ordre du nombre d'Avogadro. Les atomes d'hydrogènes n'interagissent que par leur orbitale $1s$. On va se servir de cette première approche simple pour établir les diagrammes de bandes, que nous allons ensuite étudier sur des cas plus concrets.

1. Construction d'un diagramme de bande

A) Orbitales cristallines

Construction rapide du diagramme H_2 (sans calcul, juste liante et antiliante) et ajout progressif d'hydrogènes jusqu'à obtenir un grand nombre d'orbitales moléculaires. Le nombre d'orbitales (N) est si grand que l'on peut considérer qu'il y a alors un continuum d'énergie (gap d'énergie inférieur à l'agitation thermique). C'est une "bande". Remplissage de la moitié des orbitales et donc de la moitié de la bande.

On se demande quelle est la représentation associée à de telles orbitales. Théorème de Bloch : les conditions aux limites sont périodiques et la chaîne possède une symétrie de translation par la distance na pour tout n entier. On peut donc écrire les solutions de l'équation de Schrodinger sous la forme : $\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikna} S_n$. Ce sont les orbitales cristallines.

$\frac{1}{\sqrt{N}}$ est le facteur de normalisation, l'exponentielle sert à marquer la périodicité du système, et S_n indique que l'on s'intéresse à l'orbitale s de l'hydrogène. Pour $k = 0$ on retrouve une orbitale totalement liante. Pour $k = \frac{\pi}{a}$ on a une orbitale totalement antiliante.

Les orbitales sont définies dans la première zone de Brillouin (k appartient à $[-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$).

⚠ **Transition :** Maintenant que l'on a obtenue l'expression des orbitales, on peut la réinjecter dans l'équation de Schrodinger pour obtenir leurs énergies.

B) Energie des orbitales

On réinjecte ces orbitales dans l'équation de Schrodinger. $H|\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle$. Formule de l'énergie en fonction de Ψ_k .

$$\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle = \langle \Psi_k | E_k | \Psi_k \rangle = E_k \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = E_k$$

Complexe conjugué de Ψ_k : $\Psi_k^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{-ikna} S_n$. On a donc :

$$E_k = \langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n'=1}^N e^{-ikan'} \langle S_{n'} | \right) H \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikna} | S_n \rangle \right) \quad (11.1)$$

$$E_k = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ika(n-n')} \langle S_{n'} | H | S_n \rangle \quad (11.2)$$

Approximation : $\langle S_{n'} | H | S_n \rangle = \alpha$ pour $n = n'$ et β pour $n = n' \pm 1$. $\langle S_{n'} | H | S_n \rangle = 0$ dans tous les autres cas. Ce sont les mêmes hypothèses que celles que vous connaissez pour la méthode de Huckel.

D'où $E_k = \frac{1}{N} [N\alpha + Ne^{ika}\beta + Ne^{-ika}\beta]$. C'est en fait un cosinus : $E_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)$.

On remarque que l'on retrouve la loi de Coulson pour les systèmes conjugué cycliques. C'est dû à l'hypothèse de condition périodique aux limites qui rend notre système semblable à un système cyclique. Ainsi, une autre manière plus rapide (mais moins rigoureuse) de retrouver les niveaux d'énergie des orbitales cristallines est d'appliquer la formule de Coulson $E_j = \alpha + 2\beta \cos(\frac{2j\pi}{n})$ en posant $k = j \frac{2\pi}{na}$ le vecteur d'onde.

Dessin de l'énergie dans la première zone de Brillouin ([11], p.67), énergie minimale pour $k = 0$: $E_0 = \alpha + 2\beta$. Énergie maximale : $E_{\frac{\pi}{2}} = \alpha - 2\beta$. L'écart est donc de 4β . On note E_f le niveau d'énergie le plus haut occupé (niveau de Fermi), ici il est d'énergie α .

Densité d'état (DOS : Density Of State) : nombre d'états dans un intervalle d'énergie $[E, E + \delta E]$. Il est proportionnel au δk lu sur l'axe des abscisses qui correspond à ce δE (car chaque dk correspond à un état).

Sur le dessin précédent, montrer des δE à différents endroits de la courbe et les δk qui en résultent.

On en déduit que le DOS est inversement proportionnel à la tangente de la courbe. $DOS = \kappa \frac{1}{\frac{dE}{dk}} = \kappa \frac{1}{-2\beta \sin(ka)}$.

Schémas de E en fonction du DOS (schémas primitif de bande). ([9], p.33). Le comparer au DOS expérimental (même page).

Niveau de Fermi : énergie maximale à laquelle les électrons ont accès. Si cette énergie se situe en plein dans une bande, cela veut dire qu'il est possible de promouvoir les électrons en énergie et de les faire bouger dans des orbitales délocalisées sur tout le solide. Le solide est donc conducteur.

I Transition : C'est ce diagramme du DOS qui nous intéresse. Il va nous apporter des informations sur la conductivité du matériau. Il nous reste donc, après avoir vu comment l'établir, à l'exploiter.

2. Interprétation des diagrammes de bandes

A) Diagramme de bandes caractéristique

Flex : Diagrammes de bande schématisés de C, Si, Ge, Sn faits avec des carrés. ([104], p.272), les énergies converties en eV donnent : 6.0 ; 1.1 ; 0.72 ; 0.01. Les conduction sont fournies avec. On peut remarquer la décroissance de la conduction avec la valeur croissante du gap.

On remarque qu'on a 2 bandes : une bande de valence et une bande de conduction, séparées d'un gap. C'est quand les électrons franchissent ce gap et passent dans la bande de conduction qu'ils peuvent conduire l'électricité. Dans le cas du carbone diamant, le gap est très élevé (6eV). On a donc un matériau isolant. Les matériaux qui ont un gap moins élevés sont des semi-conducteurs (0.5 à 2eV) ou des conducteurs (moins de 0.5eV). Si et Ge sont semi-conducteurs, Sn est conducteur.

Un semi-conducteur peut conduire l'électricité si les électrons bénéficient d'un apport énergétique thermique ou lumineux. L'apport énergétique permet aux électrons de franchir le gap entre la bande de valence et la bande de conduction, et de participer au transport du courant. On peut différencier les conducteurs des semi-conducteurs de cette façon : une élévation de température diminue la conductivité d'un matériau conducteur, mais augmente celle d'un semi-conducteur.

Les diagrammes de ces composés prennent en compte les orbitales p et d. Leur incorporation se fait de manière analogue à celle des orbitales s, et les DOS correspondant à chaque type d'orbitale sont ensuite additionnés.

I Transition : On cherche à expliquer l'utilisation du cuivre dans les câbles électriques. Les diagrammes de bandes ne permettent pas de déterminer quel conducteur sera le plus performant. On utilise alors la notion de masse effective.

B) Masse effective

On compare par exemple le cuivre et le titane.

Diagramme de bande du cuivre et du titane (les dessiner avec des patates au tableau). Configuration électronique du cuivre : 3d10 4s1 par promotion, électrons 4s qui peuvent conduire l'électricité. Voir le diagramme dans les ressources.

Un bon moyen de déterminer quel métal va bien conduire l'électricité est de calculer la masse effective de ses électrons dans le solide. Plus cette masse est faible, plus le solide a une conductivité élevée. On peut extraire la valeur de la masse effective en égalisant les dérivées secondes de l'énergie par rapport au vecteur d'onde pour les deux modèles du gaz d'électrons libre et des orbitales cristallines.

$E_{GEL} = \frac{h^2 k^2}{2m_e}$ d'où $\frac{d^2 E_k}{dk^2} = \frac{h^2}{m_e}$ pour $k = k_f$ (le k du niveau de Fermi).

$E_{MB} = \alpha + 2\beta \cos(ka)$ d'où $\frac{d^2 E_k}{dk^2} = -2\beta a^2 \cos(ka)$. On prend $\cos(ka) \approx 1$. En combinant les deux équations obtenues on a donc :

$$m^* = -\frac{h^2}{2\beta a^2} \quad (11.3)$$

A noter que beta est négatif. Plus le recouvrement entre orbitales est grand, plus β est grand (en valeur absolue), plus la masse effective est petite ce qui permet une meilleur conduction. La masse effective dans les 4s est inférieure à celle dans les 4p qui est elle même inférieure à celle dans les 3d.

Ainsi on a $\sigma_{(n-1)d} < \sigma_{np} < \sigma_{ns}$ (en regardant l'orbitale qui est à l'origine de la bande où se situe le niveau de Fermi). On peut alors expliquer le fait que les alcalino-terreux et la colonne du cuivre sont les meilleurs conducteurs avec des conductions de l'ordre de $2 \times 10^7 S.m^{-1}$. La colonne des alcalins et quelques métaux autour du cuivre (cobalt, nickel, zinc, palladium, cadmium,...) ont une conductivité assez élevée aussi de l'ordre de $1 \times 10^7 S.m^{-1}$. C'est dû au fait que le niveau de Fermi des solides de ces éléments est placé dans leur bande issue de l'orbitale de valence s ou en est suffisamment proche. Le meilleur conducteur est l'argent, suivi du cuivre. L'argent est trop onéreux pour être utilisé dans les câbles électriques, d'où l'utilisation du cuivre.

Flex : On peut donner un tableau avec quelques valeurs comme exemples. Celles du cuivre et de l'argent tout particulièrement.

Élément chimique	K	Ca	Sc	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag
Conductivité ($\times 10^7 S.m^{-1}$)	1.4	2.9	0.18	1.0	1.4	5.9	1.7	6.2

Conclusion

Rappel de ce qui a été fait : construction et exploitation du diagramme pour prévoir le type de conducteur et la qualité de la conduction. Ouverture sur le dopage de semi-conducteur qui fera l'objet de la leçon suivante.

► Questions et commentaires

- Points Γ et X ? Coordonnées?
- Def de la température de Fermi?
- Effet de la température?
- Propriétés optiques des métaux et largeur de bande?
- Couleur du fer et du cuivre? fer gris et cuivre orange. Pk? Sur le diagramme de bande, transitions 3d-4s.
- Spectroscopie pour les énergies? XPS, ...
- Effet de la pression?
- Analogie avec les formules de Coulson, pertinent? Oui pour une chaîne cyclique.
- Ressources numériques pour rendre la leçon plus attractive? Dopage
- Passage du cercle à la chaîne? Via un paramètre d'arc.
- Notion de continuum, expliquer à un étudiant? On considère que c'est un continuum dès que l'écart énergétique est de l'ordre de $10^{-22} eV$.
- Dopage? Dopage p si on introduit un élément de valence plus faible, qui créé des trous se traduisant par un niveau d'énergie vide. Dopage n si on introduit un élément de valence supérieure ce qui créé un niveau énergétique plein.
- Bleu de prusse, modèle de bande. Ca va marcher? On remplace un atome par une molécule. Les interactions supplémentaires vont mettre le modèle des bandes en échec.
- Masse effective négative? Oui ça peut (mais la plupart du temps β est négatif). Dans ce cas il faut plutôt regarder le trou.

Commentaires :

- Méthode de Huckel L3 plutôt que L2
- Faire le lien avec les systèmes circulaires (Coulson) du fait de la périodicité (point de fermeture).
- 4s 4p ne donne pas une grosse patate sur le fer. Bien dire que c'est schématique.
- Température de Fermi : 10000K. Illustre le fait qu'en chauffant on ne change pas grand chose. $E_f = k_b T_f$.
- La détermination du gap est difficile pour les terres rares, on combine les exp. à la simulation.
- Transitions par forcément verticales. Processus de relaxation.
- Pour H_2 , on distingue un β_i et un β_e .
- Huckel étendu pour les interactions avec les voisins (orbitales d).
- Faire une meilleure transition entre les deux grandes parties.

La liaison chimique à l'état solide ; évolution dans la classification périodique

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
 ↗ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.* de doeck, 2009
 - 📘 [120] N. Norman. *Oxford Chemistry Primers 51 : Periodicity and the s- and p-Block Elements.* Oxford Science Publications, 1994
 - 📘 [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique.* de boeck, 2010
 - 📘 [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI.* Dunod, 2016
 - 📘 [104] E. Huheey E. Keiter. *Chimie inorganique.* De Boeck, 1996
 - 📘 [51] L. Smart et E. Moore. *Introduction à la chimie du solide.* Masson, 1995
 - 📘 [28] A. Durupthy. *H Prépa : Chimie des matériaux inorganiques.* Hachette supérieur, 1996
 - 📘 [86] P. Gréalias et S. Rédoglia. *Chimie PCSI - Compétences Prépas.* Lavoisier, 2013
 - 📘 [102] P. Gréalias. *Référence Prépas - Chimie PCSI.* Lavoisier, 2009
- http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/06-Etat_solid/deug/nacl.html

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Orbitales atomiques, orbitales moléculaires, CLOA, diagramme d'orbitales de molécules simples
- Forces intermoléculaires : Wan Der Waals et liaisons hydrogènes
- Cristallographie : mailles cubique simple, cubique face centrée, cubique centrée, sites octaédriques et tétraédriques.
- Atomistique, évolution des propriétés des atomes dans la classification périodique, électronégativité.
- Tableau périodique : blocs s, p, d, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, semi-métaux, chalcogènes, halogènes, gaz nobles
- Notion de solide parfait en chimie : état organisé de la matière, avec répétition d'un motif de manière périodique.
- Premier principe de la thermodynamique en chimie : cycles de Hess, enthalpies standard de changement d'état, de formation, ...

Cours qui rentre dans le thème de la chimie du solide, possiblement à la suite des cours sur la cristallographie. L'objectif de ce cours est de permettre aux élèves de relier les propriétés de solides qu'ils connaissent à la nature des interactions qui assurent la cohésion du solide. Ces interactions peuvent être de différentes nature : covalentes, métalliques, ioniques ou intermoléculaires. Ce cours s'appuiera sur une version très simplifiée de la théorie des bandes, cette dernière étant vue plus en détail dans les cours de L3.

Difficultés : ce cours s'appuie sur de nombreux prérequis dans des domaines de la chimie très variés. Une principale difficulté pour l'élève sera d'être capable de mobiliser et réunir toutes ces connaissances de manière ordonnée. Une deuxième difficulté, mais cette fois-ci du côté de l'enseignant, sera de faire comprendre aux élèves que les 4 types de solides présentés sont des modèles limites, et qu'en règle général les solides sont un mélange de plusieurs de ces types.

Pour remédier à ces difficultés, on pourra d'une part faire un tableau récapitulatif pour les 4 types de solides afin de permettre de bien mettre en ordre le contenu du cours en un seul document. D'autre part, on pourra utiliser le triangle de Van Arkel-Katelaar pour expliquer la différence entre la réalité et les modèles limites.

TD : Analyses documentaires sur les semi-conducteurs dopés. Propriétés d'alliages de métaux.

TP : Comparaison de l'évolution de la conduction d'un conducteur et d'un semi-conducteur avec la température. Conductivité thermiques de différents métaux.

► Plan

Introduction

On va continuer d'étudier la structure microscopique des solides. Cette fois-ci, nous nous intéresseront aux interactions qui assurent la cohésion des solides, et aux propriétés qui en découlent. On se limitera aux solides inorganiques (pas de polymères...).

Nous savons que les solides possèdent des propriétés variées : certains conduisent bien la chaleur et l'électricité (cuivre, aluminium) tandis que d'autres non (sel). Les solides peuvent être très résistants (diamant), mous (cuillères en métal) ou friables (graphite). Certains fondent ou se subliment à température ambiante (eau, diiode) tandis que d'autres fondent à des températures très élevées (diamant, métaux, sel).

On cherche dans ce cours à développer tous ces aspects.

Objectifs : Connaître les différents types de solides et leurs propriétés. Savoir rationaliser les propriétés d'un solide à l'aide de la nature des interactions qui assurent sa cohésion.

En premier lieu on peut émettre l'hypothèse que comme pour les molécules, les solides sont faits de liaisons covalentes. C'est en effet le cas de certains d'entre eux comme par exemple le diamant ou le graphite. On parle de solides covalents.

1. De la molécule au solide : les solides covalents

Position dans le tableau périodique : partie supérieure droite du bloc p (au dessus de la diagonale de l'aluminium), métaux de transition avec chalcogènes. Exemples : carbone diamant ou graphite, silice SiO_2 , nitride de bore NB , oxyde de zinc ZnO .

A) Théorie des bandes

([51], p.127)

Comme vous le savez, les atomes dans une molécule sont liés par des liaisons covalentes. Pour un solide covalent, on va considérer que le cristal est une macromolécule covalente de taille infinie. Par exemple pour le diamant, chaque atome de carbone est lié à 4 autres atomes de carbones, les 4 liaisons étant en tétraèdres. On obtient une maille cubique face centrée avec occupation de la moitié des sites tétraédriques, comme sur ce schémas.

([104], p.252)

Les liaisons covalentes peuvent être décrites à l'aide d'orbitales moléculaires contenant des électrons de valence. Pour simplifier l'idée, des atomes liés par des liaisons covalentes vont présenter des orbitales moléculaires communes.

On reprend l'idée des orbitales moléculaires, mais on cherche à l'étendre à un solide. Pour simplifier, on ne prend que les orbitales s dans un premier temps.

La combinaison de 2 orbitales s donne 2 orbitales moléculaires, dont une liante et une antiliante. Ces 2 orbitales décrivent la molécule diatomique. Si on lie maintenant 2 molécules diatomiques, on obtient 4 orbitales, dont 2 liantes et 2 antiliantes. Un solide possède un nombre d'atome de l'ordre du nombre d'Avogadro, il faut donc répéter l'opération un nombre très important de fois. Finalement, on en vient à perdre la quantification des niveaux énergétiques, et les "orbitales moléculaires" deviennent des "orbitales cristallines". Leur multiplication finie par donner une structure de bandes larges (en terme énergétique). Les bandes finissent par être si larges qu'elles peuvent ainsi empiéter les unes sur les autres si on prend en compte les orbitales p et d.

Schémas au tableau. Rajouter une bande p qui empiète sur la bande s.

Une fois les bandes obtenues, on met en évidence le gap énergétique qui permet d'expliquer les propriétés isolantes ou semi-conductrices des solides covalents.

B) Isolants et semi-conducteur

On nomme la bande de faible énergie la bande de valence. Celle de haute énergie est nommée bande de conduction. L'écart énergétique est nommé l'énergie de gap. Si des électrons parviennent à passer de la bande de valence à la bande de conduction, il vont être libres de se mouvoir dans le solide et de transporter l'électricité ou la chaleur. Sinon, le solide sera isolant.

Ainsi, une énergie de gap élevée donnera un isolant, comme le diamant. Une énergie de gap plus faible permet de faire passer des électrons dans la bande de conduction en chauffant ou en irradiant le solide. On parle alors de semi-conducteur comme la silice. On place arbitrairement la limite entre les deux à un gap de 290 kJ/mol soit 3 eV. On donne quelques exemples de valeurs de gap avec la conductivité correspondante pour des éléments de la colonne du carbone. On peut comparer avec le germanium et l'étain, qui sont de la même colonne mais sont des métaux.

|  **Attention :** Le germanium et l'étain sont des métaux

([104], p.272)

De plus, la nature covalente des liaisons les rend directionnelles et fortes. En conséquences, il est difficile de déplacer des atomes sous contrainte sans compromettre toute la structure. Les solides covalents sont donc en général résistants aux contraintes et non déformables (ils cassent d'un coup). L'énergie des liaisons à briser pour liquéfier le solide va également être élevée (des centaines de kJ/mol), donc les température de fusion de ces solides seront élevées aussi (3500 degrés C pour le diamant).

| **Transition :** Toutefois, certains solides ne sont pas constitués que de liaisons covalentes. Par exemple, pour du lithium solide, l'énergie moyenne d'une liaison entre deux atomes de lithium est de 1.8eV. Or si on mesure l'énergie de liaison entre les deux lithium de la molécule Li_2 gazeuse, on trouve une énergie de 0.6eV. L'énergie de liaison du lithium solide ne peut donc pas être expliquée simplement avec des liaisons covalentes. C'est parce que le lithium solide est un solide métallique, et qu'il forme des liaisons que l'on qualifiera de métalliques de nature différente des liaisons covalentes.

2. Solides métalliques

Position dans le tableau : métaux de transition du bloc d et de la partie inférieure gauche du bloc p (purs ou en alliage entre eux) et alcalin/alcalino-terreux purs. Exemples : Lithium, Béryllium, Cuivre, Laiton (cuivre et zinc), Aluminium, ...

A) De la théorie des bandes au modèle du gaz d'électron libre

Comme vu précédemment, il est possibles pour les bandes d'empêter les unes sur les autres. Un cas particulier est celui où la bande de valence et la bande de conduction sont directement reliées par une orbitale de valence d : c'est le cas pour les métaux de transition.

Un autre cas, celui-ci plus exotique, est celui où la bande de valence n'est pas pleine. Dans ce cas, les électrons n'ont pas besoin d'atteindre la bande de conduction pour conduire l'électricité : il leur suffit de monter en énergie dans la bande de valence : c'est le cas des métaux d'alcalins ou d'alcalino-terreux.

|  **Remarque :** La bande de valence n'est pas complète car il y a la bande p vide dedans.

En conséquence, dans ces deux cas, la température ambiante est suffisante pour permettre aux électrons de monter en énergie. Ils sont libres de se mouvoir sous forme de nuage électronique délocalisé sur l'ensemble du métal. C'est le modèle du gaz d'électron libre.

On considère alors les métaux comme étant composé de cation baignant dans une "mer" d'électrons. Ces électrons ne sont autres que les électrons des atomes métalliques, qui par une force d'attraction des autres atomes, sont arrachés à leur atomes d'origine.

Deux hypothèses importantes :

- les porteurs de charge sont les électrons qui constituent un gaz auquel on peut appliquer la théorie cinétique ;
- les porteurs de charge positive, beaucoup plus lourds, peuvent être considérés comme immobiles.

C'est ce "fluide d'électrons" qui assure la cohésion de ce solide : on parle de liaisons métalliques (ce sont des liaisons dites "communautaires"). Cette liaison forte provient de l'attraction entre ces électrons et les cations. Contrairement aux liaisons covalentes, les liaisons métalliques se répercutent à plusieurs atomes de distance. C'est ce qui explique la différence d'énergie de liaison entre le lithium gazeux Li_2 et le lithium métallique.

| **Transition :** Ce modèle permet d'expliquer les propriétés des métaux.

B) Conductivités et propriétés mécaniques

| **💡 Remarque :** Je ne sais pas où les valeurs ont été initialement trouvées, mais elles sont sur internet.

Les métaux présentent des conductions électriques et thermiques élevées. C'est dû au gaz d'électrons qui permet de conduire efficacement le courant et la chaleur via le mouvement d'ensemble du gaz. De même, l'éclat métallique observé pour les métaux correspond à une réflexion de la lumière par les électrons libres de se mouvoir et donc de réagir à un champ électromagnétique. Le fait que les métaux soient proches d'un ensemble de cations dans une mer d'électrons permet aussi d'expliquer en première approximation le fait que les métaux soient mous : les cations sont libres coulisser par plans. C'est ce qui fait que le sodium peut par exemple être coupé au couteau. Toutefois, les atomes restent liés entre eux de manière forte. Si il est possible de les faire coulisser les uns par rapport aux autres, il est en revanche très difficile de les éloigner significativement les uns des autres. La température de fusion des métaux est donc très élevée.

On donne les température de fusion et conductivités de plusieurs métaux :

☛ Flex : Montrer le tableau suivant.

Métal	T_{fus} ($^{\circ}C$)	Conductivité ($S.m^{-1}$)
Na	98	2×10^7
Mg	651	2.2×10^7
Al	660	3.8×10^7

💡 Transition : Les composés du bloc s sont rarement trouvés dans la nature sous forme de solide métallique. Bien qu'il soit possible de récupérer du lithium ou du sodium métalliques par des traitements chimiques, ils sont en général extraits sous forme de solides hétéroatomiques avec des halogènes. Ces solides, dont le plus connu d'entre vous est le sel de table (chlorure de sodium), présentent des propriétés sensiblement différentes des métaux. Leur nature est en fait complètement différente : ce sont des solides ioniques.

3. Solides ioniques

A) Modèle du cristal ionique

([86], p.548)

Le solide ionique est composé d'ions reliés entre eux par des liaisons ioniques très énergétiques, c'est ce qui assure la cohésion du cristal. Liaison ionique : énergie coulombienne en $\frac{-1}{r}$ et énergie de répulsion en $\frac{1}{r^n}$. Tracer la résultante. On cherche à minimiser cette résultante. On obtient la distance inter-atomique adoptée par les ions dans le réseau. Par exemple pour $NaCl$: $r_{eq} = 276 pm$.

Il faut malgré tout garder à l'esprit que la liaison ionique, contrairement à la liaison covalente, ne met pas les électrons en commun entre les éléments chimiques. Par exemple, dans le sel de table $NaCl$, les analyses de densité électronique ont montré qu'il y a en moyenne 17.8 électrons autour du chlorure. Or $Z_{Cl} = 17$, donc Cl^- possède bien 18 électrons quand il est seul (ou solvaté). Le nombre d'électrons autour du chlorure est le même dans la structure $NaCl$ que quand Cl^- est seul ou solvaté, donc il n'en a mis aucun en commun avec Na . Ceci est dû à la différence d'électronégativité élevée entre les deux éléments : $\chi_{Na} = 1.0$ et $\chi_{Cl} = 3.0$ sur l'échelle de Pauling.

On s'intéresse maintenant à la manière des ions de s'assembler pour former la structure. Par électroneutralité, il y a autant d'ions Na^+ que Cl^- , la maille résultante devra donc posséder en propre un nombre égal d'ions chlorures que d'ions sodium. Deux possibilités se présentent :

- Le cation est au centre et entouré d'anions groupés de manière compacte ;
- L'anion est au centre et entouré de cations groupés de manière compacte.

Dans les faits, l'anion est en général plus volumineux que les cations. Or plus un ion est petit, plus il exerce un champ électrique intense autour de lui. Ce sont donc les anions qui vont venir se placer autour des cations, et qui vont déterminer la maille. Les petits cations vont ensuite s'insérer dans les sites octaédriques ou tétraédriques. Pour $NaCl$ par exemple, les cations sodium vont venir se placer dans les sites octaédriques.

Montrer l'animation 3D mise en lien dans la bibliographie.

Les cristaux ioniques, quelque soit leur maille, partagent des propriétés caractéristiques communes :

Thermiques : température de fusion élevée ($801^{\circ}C$) due aux interactions fortes des liaisons. Pour faire fondre le cristal ionique il faut briser toutes les liaisons ioniques très énergétiques ce qui est difficile.

Mécaniques : solides durs (il faut briser les liaisons ioniques pour pouvoir déformer le solide) mais cassants (glissement de plans, provoque des cassures nettes).

Conductivité : les électrons sont localisés sur les ions et ne sont pas mis en communs, donc ils ne peuvent pas conduire le courant. Les ions sont fixes dans le réseau donc ne conduisent pas non plus le courant. Les solides ioniques sont donc des isolants sauf si ils sont fondus ou en solution aqueuse.

Solubilité : les solides ioniques sont très solubles dans l'eau. C'est parce que l'eau, en les solvatant, leur offre des interactions coulombiennes plus nombreuses donc les ions sont plus stables solvatés que dans le réseau. La solution obtenue est conductrice.

Transition : On peut calculer l'énergie de la liaison ionique au sein d'un cristal ionique. On appelle cette énergie l'énergie réticulaire et on l'obtient à l'aide d'un cycle de Born-Haber.

B) Énergie réticulaire

L'énergie de réticulation (ou énergie réticulaire) est l'énergie de cohésion d'un cristal ionique réel. Reprenons l'exemple du $NaCl$. L'énergie de réticulation correspond à l'énergie de la réaction : ([10], p.251)



Expérimentalement, on a accès à l'enthalpie standard de formation du sel :



L'enthalpie standard de formation de $NaCl$ qui correspond à cette équation est $\Delta_f H^\circ = -411 kJ.mol^{-1}$. Dans l'approximation d'Ellingham, on va considérer qu'elle ne dépend pas de la température. On utilise la loi de Hess pour tracer un cycle de Born-Haber.

Faire le cycle au tableau en expliquant les étapes. Préparer une diapo au cas où il manque du temps.

On obtient $\Delta_f H^\circ = \Delta_{sub}H^\circ(Na) + I_1(Na) + \frac{1}{2}E_{diss}(Cl) + AE(Cl) - E_r$ soit :

$$E_r = \Delta_{sub}H^\circ(Na) + I_1(Na) + \frac{1}{2}E_{diss}(Cl) + AE(Cl) - \Delta_f H^\circ \quad (12.3)$$

Attention : $E_{diss}(Cl) = 242 kJ.mol^{-1}$, le livre a déjà procédé à la division par deux sur le cycle!

AN : $E_r = 108 + 496 + 121 - 349 - (-411) = 787 kJ.mol^{-1}$.

Il est possible de calculer théoriquement l'énergie qui est due aux interactions coulombiennes pures. Dans le cas de $NaCl$, on trouve $E_{r \text{ théorique}} = 762 kJ.mol^{-1}$.

Remarque : Voir la leçon "modèle du cristal ionique parfait" pour le développement mathématique.
Il est trop long pour être présenté dans cette leçon.

On peut donc comparer les deux énergies : l'énergie réticulaire ($787 kJ.mol^{-1}$) et l'énergie électrostatique ($762 kJ.mol^{-1}$). Les deux sont très proches donc le modèle du cristal ionique parfait décrit bien le cristal $NaCl$.

A l'inverse, certains cristaux que l'on pourrait penser ioniques ne sont pas bien décrits par le modèle du cristal ionique parfait. C'est par exemple le cas pour l'iodure d'argent : $E_{r \text{ théorique}} = 700 kJ/mol$. On trace le cycle de Born-Haber pour calculer l'énergie de réticulation. On obtient alors $E_r \simeq 890 kJ/mol$. L'écart est très important.

C'est que le modèle du cristal ionique parfait ne correspond pas. Pour le prouver, on peut effectuer un calcul de l'ionicité de la liaison Ag-I.

Formule de Pauling pour évaluer l'ionicité :

$$I_{AB} = 100 \times \left(1 - \exp \left(-\frac{(\chi_P - \chi_B)^2}{4} \right) \right) \quad (12.4)$$

Pour comparaison, $I_{NaCl} = 71\%$ et $I_{AgI} = 12\%$. On peut donc bien décrire la liaison Na-Cl comme étant ionique (d'où la concordance entre cycle de Born-Haber et énergie électrostatique) alors que la liaison Ag-I est plutôt covalente que ionique. Pour AgI , on parle de solide iono-covalent.

L'idée importante à retenir de tout le développement jusqu'à présent, c'est que les trois types de liaisons présentées dans ce cours sont des modèles limites et que la réalité est souvent un mélange des trois.

⚠ Transition : Jusqu'ici nous avons étudié des solides atomiques résultants de liaisons fortes. Toutefois certains solides sont issus des interactions faibles : ce sont les solides moléculaires. Ces derniers s'appuient sur les interactions faibles comme les liaisons de Van Der Waals ou les liaisons hydrogènes.

4. Solides moléculaires

Position dans le tableau : gazs nobles et molécules de petite taille formées par des halogènes et/ou des hydrogènes et/ou des éléments de la partie supérieure droite du bloc p (oxygène, azote, carbone).

A) Molécules monoélémentaires

Gaz nobles, diazote, dioxygène et dihalogènes : les interactions qui permettent de former le solide moléculaire sont les interactions de Van Der Waals. Elles sont plutôt faibles (quelques kJ/mol) donc ces solides ne se forment qu'à très basse température, et se subliment à température ambiante. Ils sont très friables, de densité faible et complètement isolants. Même sous forme liquide, il restent isolant. Leurs enthalpies de changement d'état sont faibles.

Il est à noter que ces solides cristallisent sous forme de mailles ordonnées, comme les solides ioniques, métalliques ou covalents. Le diiode par exemple cristallise selon une maille dite orthorhombique ([102], p.495).

La conséquence de ces deux éléments est le phénomène d'allotropie : ces solides sont ordonnés mais facilement forcés à changer de structure. Il en résulte que des variations même faibles de température peuvent changer leur configuration cristallographiques. On parle alors d'allotropie (changement de la structure la plus stable, sans changement des entités chimiques qui la composent) et de variétés allotropiques (différentes configurations stables sous différentes conditions).

B) Molécules polyélémentaires

Toutes les observations précédentes restent valables, d'autres viennent se rajouter.

([61], p.376)

On peut faire intervenir d'autres interactions, comme par exemple les liaisons hydrogène. Ces dernières s'ajoutent aux liaisons de Van Der Waals et sont plus énergétiques (10-25 kJ/mol). Ces liaisons sont directionnelles. Dans le cas de la glace, l'eau cristallise sous une forme qui ressemble fortement à celle du diamant (arrangement tétraédrique des liaisons covalentes/hydrogènes) mais avec des longueurs de liaisons différentes selon que la liaison soit covalente ou hydrogène.

([10], p.1141-1142) Ces interactions, dans certains cas, peuvent finir par devenir non négligeable quand on cherche à rendre compte des propriétés d'une espèce chimique. Voir l'évolution de la température de fusion (ou d'ébullition) entre H_2O , H_2S , H_2Se et H_2Te et entre H_3N , H_3P , H_3As , H_3Sb et H_3Bi . On constate que les liaisons hydrogènes faites par l'oxygène et l'azote augmentent considérablement la température de fusion par rapport au reste de la famille.

Les hydrocarbures ne sont pas solubles dans l'eau à cause des liaisons hydrogènes : ils ne peuvent pas en établir avec l'eau, mais la force à en casser pour les intégrer dans la structure. Ce n'est pas énergétiquement favorable donc leur solubilités sont très faibles dans l'eau.

Conclusion

| **💡 Remarque :** Ces trois références sont sans doute celles qui résument le mieux tout le cours !

([10], p.217)

Tableau récapitulatif de tout le cours. Pour l'appuyer avec des valeurs concrètes :

([28], p.24)

Toutefois, il y a de nombreux cas où les composés solides ne peuvent pas être rigoureusement classés dans les catégories proposées : c'est le cas du bore qui est un métalloïde (ou semi-métal). On doit donc considérer un continuum des propriétés qui est modélisé par le triangle de Van Arkel-Katelaar.

([120], p.57)

► Questions et commentaires

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 16/04/2019

► Bibliographie

- ⌚ [33] E.N. Programmes de sciences-physiques du secondaire. <http://eduscol.education.fr/physique-chimie/sinformer/textes-officiels/les-programmes.html>, 2018
- ⌚ [3] P. Arnaud. *Chimie Physique (4ème édition)*. Dunod, 1998
- ⌚ [100] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. CNRS éditions, 1995
- ⌚ [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2016
- ⌚ [86] P. Gréacias et S. Rédoglia. *Chimie PCSI - Compétences Prépas*. Lavoisier, 2013
- ⌚ [70] R. Barbe et J.F. Le Maréchal. *La Chimie expérimentale Tome 2 : Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007
- ⌚ [77] A.-S. Bernard ; S. Clède et M. Émond. *Techniques expérimentales en Chimie*. Dunod, 2014
- + Diapos : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc13_diapo.odp
- + Code Python : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc13_vdw.py

► Introduction pédagogique

Positionnement : cette leçon fait partie du cours sur "l'architecture de matière" : les notions de liaison chimique covalente, ionique, de longueur et d'énergie ont été traitées pour les forces intramoléculaires. Les notions de forces intermoléculaires ont déjà été abordées en Première S, ici on va chercher à aller plus loin. L'objectif de cette leçon est d'illustrer l'évolution de propriétés aux étudiants afin qu'il puissent faire le lien entre ces dernières et l'existence de forces intermoléculaires. On apporte ici de nouvelles notions pour justifier ces propriétés (que VSEPR ne permet pas de justifier par exemple). Je m'attacherai alors à illustrer ces notions sur cas concrets auxquels les élèves seront amenés à cotoyer.

Prérequis :

- Liaisons intermoléculaires (1èreS) ;
- Classification périodique des éléments : évolution de l'électronégativité (L1) ;
- Techniques expérimentales : CCM et extraction liquide-liquide (L1) ;
- Modèle de Lewis, liaisons covalentes, longueur et énergie de liaison (L1) ;
- Polarité d'une molécule (L1) ;
- Physique : moment dipolaire, énergie potentielle (L1) ;
- Thermodynamique : états de la matière, loi des gaz parfaits et VdW, théorie cinétique des gaz (L1).

Difficultés : apprécier des phénomènes physiques intervenant en solution dans leur bécher et qui ne sont pas forcément visibles... Confusions possibles entre les différentes forces.

Activités : Activités pour avoir un panel plus ample d'applications (structure de l'ADN, spectroscopie IR) (TD), Mise en application des concepts avec l'utilisation des solvants, prédition d'ordres d'élution (TP).

► Plan

Introduction

Dans la leçon précédente (structure de la matière), nous avons pu aborder la notion de liaison covalence dans le cadre de la cohésion des molécules. Nous avions vu que ces liaisons étaient dites fortes (de l'ordre de la centaine de kJ par mole).

Qu'en est-il de la cohésion entre différentes molécules ?

Pour de molécules chargées, par exemple, l'interaction se fait de manière coulombienne (ce sont des liaisons fortes). Mais qu'en est-il pour des molécules neutres ? Si on prend par exemple des cristaux de diiode, qui sont à l'état solide, comment peut-on expliquer sa cohésion alors qu'il n'y a ni liaisons covalente, ni charge pour effectuer une liaison ionique ? Mais c'est même une question plus globale ! Vous connaissez plusieurs états de la matière : comment expliquer

que les phases condensées se maintiennent ? C'est qu'il existe des forces intermoléculaires...

Nous allons nous intéresser aujourd'hui à l'existence de forces dites faibles (entre l'unité et la dizaine de kJ par mole).

Objectifs :

- Dresser un panorama des forces intermoléculaires en illustrant leurs propriétés ;
- Analyser leur rôle structural dans l'organisation de la matière.

1. Les forces non-spécifiques : liaisons de Van der Waals

A) Mise en évidence

□ **Flex :** Rappel des lois des gaz parfaits et des gaz réels

| **💡 Remarque :** Passer très vite sur cette introduction au problème...

Considérons le modèle des gaz parfait que vous avez déjà vu. La loi des gaz parfaits est donnée par :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (13.1)$$

Les hypothèses possées étaient celles d'un milieu dilué sans interactions entre les molécules supposées ponctuelles. Vous l'avez déjà utilisé pour décrire des phases gazeuses mais ces hypothèses sont assez contraignantes.

C'est en 1873 que le chimiste néerlandais Van der Waals propose deux corrections :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (13.2)$$

Les molécules de gaz occupent bien un volume petit mais non négligeable : on introduit le paramètre b appelé covolume (en $m^3 \cdot mol^{-1}$). Ce ne sont pas non plus des billes rigides : elles sont soumises à leurs interactions mutuelles. On introduit un second terme a appelé terme de cohésion (en $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$). Il participe au second terme, appelé terme de surpression, qui est proportionnel au nombre d'interactions entre molécules. Il s'agit de forces attractives.

Cependant, si on considère une phase condensée (de l'eau dans une seringue), comment peut-on expliquer la faible compressibilité ? On sent bien qu'il y a des forces répulsives entre molécules.

⚠ **Transition :** L'explication de ces phénomènes est due à la présence de forces intermoléculaires appelées forces de Van der Waals.

B) Forces attractives et répulsives entre dipôles

Nous avons vu dans la leçon précédente la notion de polarité des molécules et l'existence de moments dipolaires. Pour rappel, un dipôle est l'association de deux charges opposées séparées par une faible distance. Un dipôle génère donc un champ électrique à son voisinage et peut interagir avec un champ électrique extérieur.

Deux dipôles interagiront alors et l'énergie de cette interaction dépendra de la distance les séparant. On distingue alors trois composantes.

| **💡 Remarque :** Tracer un tableau et le compléter au fur et à mesure (Tableau 13.1).

	Énergie	Dépendance	Origine	Exemple
Keesom	$\frac{-k_K}{r^6}$	μ et T	dipolaire	Acétone
Debye	$\frac{-k_D}{r^6}$	μ et α	inductive	Eau
London	$\frac{-k_L}{r^6}$	α	dispersive	Diiode

Table 13.1 – Résumé des forces de Van Der Waals

□ **Flex :** Effet d'orientation de Keesom ([86], p.267)

Pour une interaction dipôle permanent - dipôle permanent, on a un effet d'orientation.

On prend l'exemple de molécules de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ ayant un moment dipolaire non nul ($\mu = 1.07 \text{ D}$).

❑ Flex : Effet d'induction de Debye ([86], p.267)

Dans le cas de l'interaction dipôle permanent-dipôle induit, on parle d'effet d'induction.

Une molécule apolaire acquiert un moment dipolaire induit sous l'action d'une autre molécule dipolaire :

$$\overrightarrow{\mu} = \alpha \overrightarrow{E} \quad (13.3)$$

avec α la polarisabilité de la molécule (i.e. l'aptitude à pouvoir déformer le nuage électronique sous un champ électrique) et \overrightarrow{E} le champ électrique généré par la présence de molécules polaires.

❑ Flex : Effet de dispersion de London ([86], p.267)

À cause du mouvement incessant des électrons dans une molécule, cette dernière présente à tout instant un moment dipolaire non nul.

Ce que l'on remarque c'est que toutes les énergies sont négatives (forces attractives) et qu'elles sont fortement dépendantes de la distance (atténuation en $\frac{1}{r^6}$). On peut aussi noter qu'elles ne sont pas directionnelles.

❑ Flex : Tableau comparatif des énergies ([86], p.268)

On voit que globalement, les molécules polaires sont majoritairement sujettes aux forces de Keesom alors que les molécules apolaires seront majoritairement à London.

L'ensemble des forces attractive est donné par :

$$E_{att} = -(k_K + k_D + k_L) \frac{1}{r^6} \quad (13.4)$$

En dérivant cette énergie potentielle par rapport à la distance, on a :

$$F_{vdw} = -\frac{dE_{att}}{dr} \propto -\frac{1}{r^7} \quad (13.5)$$

Globalement, la force est bien négative : on a bien à faire à une force attractive.

Mais qu'advient-il lorsque la distance intermoléculaire devient très faible ? Il y a forcément une force répulsive dans quoi la matière s'effondrerait sur elle-même.

| **⚠️ Attention :** Ce n'est pas une force de Van Der Waals ici!!!

Ce phénomène de répulsion est du à l'impénétrabilité des nuages électroniques et la répulsion des noyaux.
On considérera ici qu'elle s'exprime sous la forme :

$$E_{rep} = +\frac{a}{r^n} \quad (13.6)$$

avec n de l'ordre de 10 à 12. On note le signe "+" qui correspond bien à une force répulsive.

L'énergie totale est donc donnée par :

$$E_{tot} = -\frac{k}{r^6} + \frac{a}{r^n} \quad (13.7)$$

Superposons à présent les deux types de forces.

❑ Flex : Tracer les énergies d'interaction avec Python

On trace les énergies avec les termes répulsif et attractif (Figure 13.1).

| **⚠️ Attention :** Pour le code Python, la modélisation est faîte sur le modèle de Lennard-Jones pour deux atomes d'hydrogène (plus simple).

Le minimum d'énergie correspond à la position d'équilibre stable. La longueur correspondante est la longueur de la liaison de Van Der Waals.

Ordre de grandeur : $E_{vdw} \simeq 1 \text{ à } 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $l_{vdw} \simeq 300 \text{ à } 500 \text{ pm}$.

↑ **Transition :** Ces propriétés des forces de Van der Waals permettent de justifier certaines observations et sont aussi mise à profit afin de séparer des espèces.

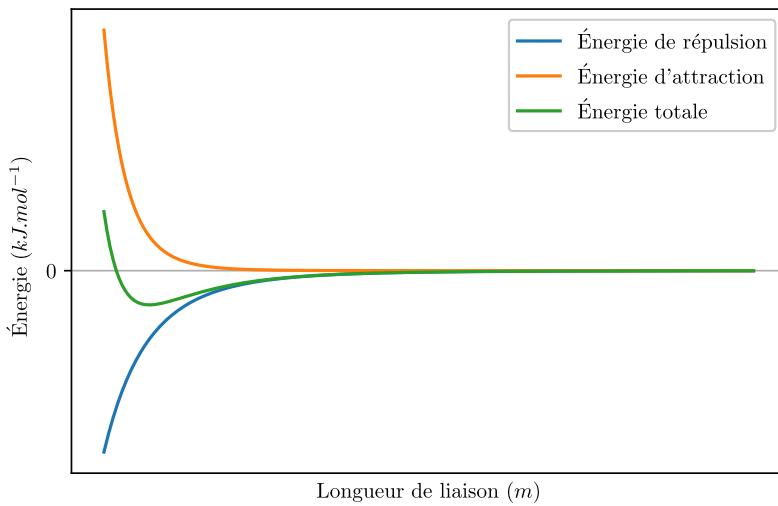


Figure 13.1 – Énergie d’interaction entre deux atomes d’hydrogène

C) Rationnalisation de propriétés

Application à la séparation de composés ayant des températures d’ébullition différentes. Comparaison de deux stéréoisomères : (E)-1,2-dichloroéthane ($T_{eb} = 40^\circ\text{C}$) et le (Z)-1,2-dichloroéthane ($T_{eb} = 60^\circ\text{C}$). Ils ont la même taille et la même polarisabilité. Cependant leurs moments dipolaires diffèrent. En effet, les forces de London sont identiques mais celles de Keesom diffèrent !

En connaissant les propriétés des forces de Van der Waals, nous avons pu rationnaliser ces différences de températures.

▣ **Flex : Évolution des températures d’ébullition des corps purs dans une période ([3], p.174)**

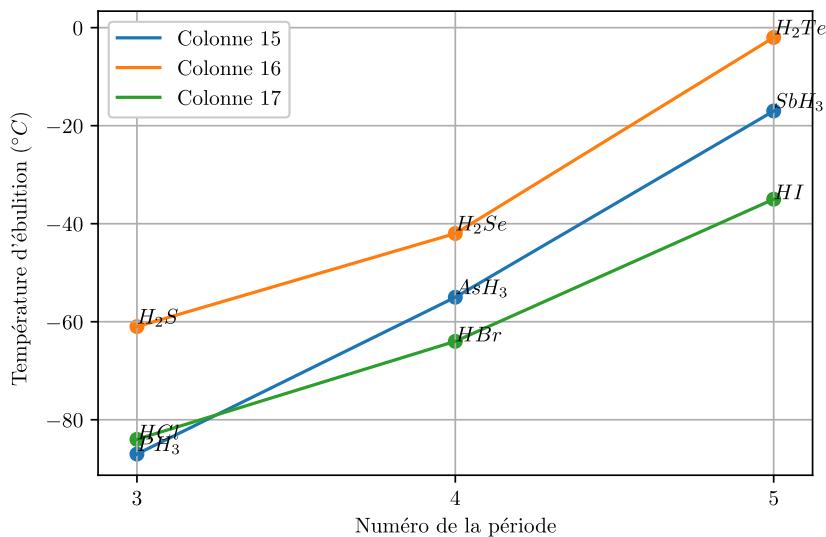


Figure 13.2 – Évolution des température en fonction de la période

On remarque bien une évolution linéaire dans une période pour les périodes de 3 à 5. En descendant dans une période, le rayon augmente donc les forces de London aussi (c'est elles qui prédominent ici!).

▣ **Transition :** Mais dans certains cas, le recours aux forces de Van der Waals ne permet pas de justifier des propriétés physiques "anormalement élevées".

2. Les forces spécifiques : liaisons hydrogène

A) Mise en évidence

▣ **Flex : Anomalies dans l’évolution des températures d’ébullition des corps purs ([3], p.174)**
On observe un cas particulier (pour la seconde période).

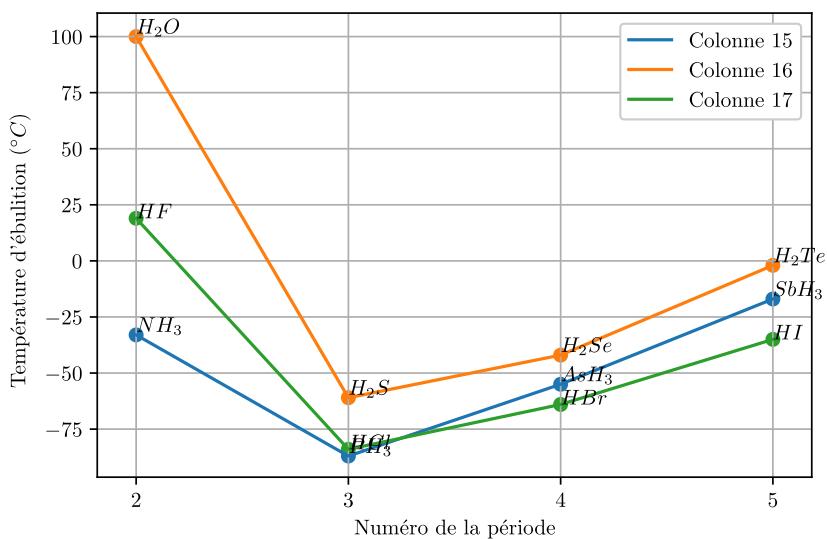


Figure 13.3 – Évolution des température en fonction de la période avec "anomalies"

⚠ **Transition :** Cela s'explique par la présence d'une nouvelle force, plus forte que celles de Van der Waals mais aussi plus spécifique...

B) Nature de la liaison hydrogène

Cette anomalie n'existe pas dans d'autres colonnes (pour CH₄). Pour expliquer leur origine, on peut tout d'abord observer que dans les trois cas (H₂O, HF et NH₃) l'hydrogène est lié à des atomes très électronégatifs. Les liaisons sont alors fortement polarisées : le moment dipolaire est important.

Les interactions dipôle-dipôle sont alors particulièrement fortes pour ces composés. Ainsi, à l'état solide et à l'état liquide, les molécules sont fortement associées.

Dessiner l'agencement de HF et H₂O ([3], p.175)



Figure 13.4 – Liaisons hydrogènes

Ces associations ont toujours lieu par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène d'où le nom de liaison hydrogène. Les liaisons sont directionnelles : elle se fait dans l'axe de HF.

Les atomes N, O et F sont porteurs respectivement de un, deux et trois doublets non-liants. Ces doublets se localisent préférentiellement dans certaines directions de l'espèce. La liaison hydrogène n'est alors pas omnidirectionnelle mais dirigée.

Cette interaction est globalement plus forte que les interactions dipôle-dipôle ($\approx 10 - 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$). On dira alors qu'une molécule est **protique** lorsque elle est susceptible de créer des liaisons hydrogènes. On peut par exemple comparer deux acides : l'acide maléique et l'acide fumarique.

Si on ne considérait que les forces de VdW, on prédirait que l'acide fumarique a une température de fusion plus basse que l'acide maléique (moment dipolaire). Mais c'est l'inverse qui est observé $T_{fus}(\text{maléique}) = 130^\circ\text{C} < T_{fus}(\text{fumarique}) = 226^\circ\text{C}$. Le premier forme une liaison intramoléculaire alors que le second peut faire 4 liaisons hydrogène intermoléculaires.

⚠ **Transition :** Nous avons vu que l'étude de ces liaisons permettent de justifier certaines propriétés physiques. Cependant, il est possible de les mettre à profit en chimie analytique.

C) Utilisation des propriétés par technique chromatographique

On met à profit nos connaissances sur les liaisons faibles afin d'identifier des composés.

Comment la chromatographie sur couche mince nous permet-elle de séparer ces différents composés ? On étudie alors la séparation de nitrophénols ([70], p.7).

❑ Flex : Principe de la chromatographie sur couche mince ([77], p.111)

On joue sur la différence d'affinité entre le composé et la phase stationnaire et la phase mobile.

Dessiner la structure de la phase stationnaire ([77], p.112)

Chaque grain de silice présente en surface des groupements silanols. C'est donc un matériau polaire et protique. La migration d'un composé sur la plaque va dépendre de sa polarité. Ainsi, un composé fortement polaire aura beaucoup d'affinité pour la phase stationnaire alors qu'un composé faiblement polaire en aura moins et migrera plus. Mais pour certains composés (nitrophénol), la notion de polarité ne suffit pas à expliquer les différences de migration. La formation de liaisons hydrogènes intermoléculaires justifie que le nitrobenzène (qui a un moment dipolaire plus important que le phénol) migre plus que ce dernier. C'est la capacité du nitrophénol qui explique sa plus grande affinité pour la phase stationnaire.

Pour expliquer le fait que le 2-nitrophénol ait peu d'affinité on illustre l'existence de liaisons **intramoléculaire**.

Conclusion

❑ Flex : Frise des liaisons avec ordre de grandeur des énergies

Nous avons vu deux types liaisons intervenant dans la structure de la matière. On en ajoute deux nouvelles, qui sont des liaisons faibles. Cette étude se révèle utile pour notre prochain cours sur les solvants. Nous pourrons alors justifier une autre technique de séparation : l'extraction liquide-liquide.

► Questions et commentaires

- Comment expliquer la forme de l'ADN ?
- Type d'exercice donné aux élèves ?
- Revenir sur la définition de la force Debye ? C'est celle là qui intervient pour les molécules d'eau ?
- Dans le kevlar, que des interactions issues de liaisons hydrogènes ? π stacking.
- D'autres forces intermoléculaires ? *Liaisons halogènes et effet hydrophobe (micelles)*.
- Dans les enzymes, liaisons intermoléculaires sur les dites actifs ?
- Citer les chapitres dans lesquels ces notions seront essentielles.
- Domaine de la recherche dans lequel ces interactions sont spécifiquement étudiées ? *Chimie supramoléculaire*.
- En TP, qu'est-ce qu'on peut prédire sur l'exemple de l'acide benzoïque en benzoate d'éthyle ?
- Quelle est l'approximation faite sur les graphiques d'évolution des températures dans une colonne ? *Les différents éléments ont des volumes et des masses molaires différentes. On doit préciser cette approximation*.
- Différence entre rayon covalent et rayon de Van der Waals ?
- Sur Lennard-Jones, comment on trouve la longueur caractéristique d'une liaison de Van der Waals ?
- Pourquoi les liaisons hydrogènes sont plus fortes ? *Coût énergétique moindre vu que tout est déjà préorganisé*.
- Dessiner les molécules au tableau en précisant bien les charges partielles et les champs.
- Bien préciser que dans certains cas il y a des forces intramoléculaires et que ça a une influence sur les forces intermoléculaires (pour éviter le hors sujet...).
- Interaction hydrogène dans l'eau lourde ?

| **⚠ Attention :** Bien faire attention aux imprécisions ! Ne pas confondre les forces, ne pas dire charge au lieu de charge partiel.

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖️ Correcteur(s) : Non corrigé
✖️ Niveau : L2

📅 Date : 23/05/2019

| ⚠️ Remarque : Basé sur la présentation de D. Foucaudeau corrigée par C. Monnereau le 14/09/2019.

► Bibliographie

- 📘 [64] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1993
- 📘 [41] A. Loupy et A. Haudrechy. *Effet du milieu en synthèse organique*. Masson, 1996
- 📘 [75] J. Augé et M.-C. Scherrmann. *Chimie Verte, Concepts et applications*. CNRS Éditions, 2002
- 📘 [100] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. CNRS éditions, 1995
- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. de doeck, 2009
- 📘 [82] E. Martinand-Lurin et R. Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. de boeck, 2012

► Introduction pédagogique

Positionnement : cours de "spécialité" qui étend les notions abordées en L1 sur le solvant. On utilise les apports de la thermochimie de la chimie organique de L2. On se focalise sur le cas de l'eau : espèce et solvant que les élèves sont amenés à rencontrer fréquemment en TP.

Prérequis :

- Forces intermoléculaires (VdW et liaisons H) et solvants (L1) ;
- Extraction liquide-liquide (L1) ;
- Thermochimie : loi de Hess (L2) ;
- Théorie du complexe activé : diagramme macroscopique d'enthalpie libre (L2) ;
- Chimie organique : Diels-Alder et réduction des carbonyles (L2/L1).

Difficultés : comprendre ce qu'il se passe lors de diverses étapes de traitement, justifier l'utilisation d'un solvant en particulier.

Activités : activité documentaire sur l'utilisation de l'eau dans les synthèses industrielles (TD), toutes les applications courantes (exactions, lavages, solubilité...) (TP).

► Plan

Introduction

L'eau est essentielle pour l'Homme (nous sommes constitués à 75% d'eau en masse). Sur Terre, plus de deux tiers du globe est recouvert d'eau...

Vous savez à quoi ressemble une molécule d'eau, on se doute que dans notre bouteille d'eau on a majoritairement cette espèce. Mais est-ce qu'il n'y a que ça ? Si on regarde l'étiquette, on voit qu'il y a d'autres composés. L'eau ne se présente pas comme un corps pur, de nombreuses espèces peuvent être dissoutes. On peut alors la considérer comme un solvant pour solubiliser des espèces.

On rappelle la définition de solvant : espèce dans laquelle on dissout des espèces (appelées solutés) pour obtenir une phase homogène.

On en vient à se demander quelles sont les propriétés de l'eau comme un solvant et se demander quelles sont ses aptitudes à solubiliser des espèces.

Objectifs : comprendre le lien entre les propriétés de l'eau et son caractère singulier en tant que solvant.

1. De la molécule d'eau au solvant

A) Les propriétés de l'eau en tant que corps pur

On commence par regarder l'eau en tant que corps pur. En terme moléculaire, la structure de l'eau est coudée (Figure 14.1).



D'après la théorie VSEPR, l'eau est AX_2E_2 . Elle peut donc soit être linéaire, soit coudée. Il se trouve qu'elle est coudée avec un angle de 104.5°.

On distingue de plus que les barycentres de charges négatives et positives ne sont pas confondus (δ^- sur l'oxygène et δ^+ au centre de l'horizontale entre les deux hydrogènes). Il y a alors un moment dipolaire $\vec{\mu} = 1.85\text{ D}$ ce qui en fait une molécule polaire.

On constate aussi la présence de doublets sur le dioxygène ce qui en fait une base de Lewis. Cette molécule est aussi susceptible de recevoir et donner des protons : c'est donc à la fois une acide et une base de Bronsted. On dit que c'est une espèce amphotère.

Tous ces constats sont faits sur une molécule d'eau isolée. Que se passe-t-il quand il y en a plusieurs ?

Par exemple, à l'état liquide, il y a des forces intermoléculaires qui interviennent !

On a des interactions entre deux dipôles (Keesom). Comme vous le savez, les interactions intermoléculaires ont une influence sur les températures d'ébullition. Cependant, l'eau se démarque lorsque l'on regarde l'évolution de la température d'ébullition des composés issus d'une même colonne (Figure 14.2).

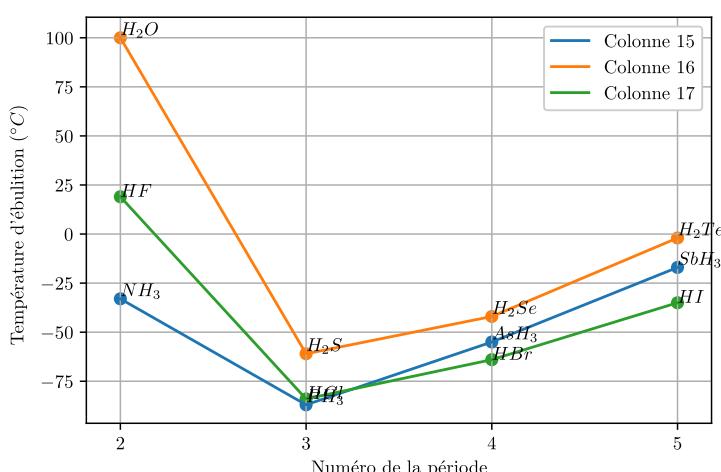
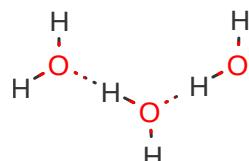


Figure 14.2 – Évolution de la température d'ébullition dans une colonne

| **Attention :** Ne montrer que la colonne de l'oxygène !

Cela s'explique par la présence de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau.



Ces liaisons hydrogène ont une énergie de l'ordre de 20 kJ.mol^{-1} . Pour l'eau, il faut donc apporter cette énergie en

plus, ce qui explique sa température d'ébullition plus élevée. Nous pouvons alors déjà dire que l'eau est un solvant polaire et protique !

On peut alors comparer l'eau à divers solvants connus :

	T_{eb} ($^{\circ}C$)	μ (D)	ϵ_r
Eau	100	5.9	78.3
Éthanol	78.3	5.8	24.6
Toluène	110.6	1.0	2.4
Cyclohexane	80.7	0.0	2.02
DMSO	189	4.06	36.71

Table 14.1 – Grandeur caractéristiques de différents solvants

On constate que l'eau se démarque ici par une forte permittivité relative. Cela signifie qu'elle sépare aisément les ions !

⚠ **Transition :** Ainsi, l'eau est rarement considérée comme un corps pur. Nous allons à présent nous intéresser à sa capacité à solubiliser des composés comme des ions.

B) Rationnalisation du pouvoir dissociant

Nous étudions ici par exemple la dissolution d'un sel (par exemple NaCl) dans l'eau. Pour l'eau $\epsilon_r = 78 F/m$, les forces coulombiennes sont divisées par $\simeq 80$. Cette valeur est élevée du fait des liaisons hydrogènes.

Cette dissolution de produit en plusieurs étapes ([41], p.30) :

- Ionisation : formation d'une paire d'ions. C'est la polarité du solvant qui entre en jeu ;
- Dissociation : c'est ce qui nous intéresse ici, à savoir la capacité du solvant à séparer une paire d'ions. C'est la permittivité relative du solvant qui entre en jeu.
- Solvatation : les ions sont entourés de molécules de solvant. On s'intéresse au moment dipolaire.

La dissociation vient du fait que des interactions électrostatiques apparaissent entre les molécules de solvant et les ions. Cela fragilise alors la structure du cristal. Lors de la solvatation, les molécules de solvant se réarrangent et s'orientent autour des ions. Le nombre de molécules d'eau autour de l'ion dépend de la charge de ce dernier.

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe au cours de cette dissociation, je vous propose de regarder ce qu'il se passe du côté de la thermodynamique.

On réalise pour cela le cycle de Born-Haber de la dissolution de NaCl_(s) (Figure 14.4).

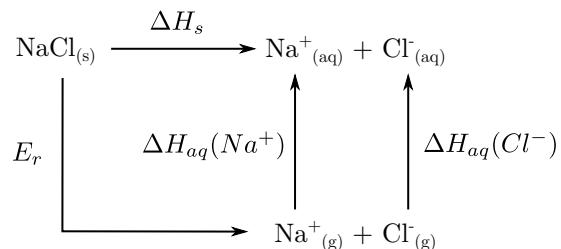


Figure 14.4 – Cycle de Born-Haber de dissolution de NaCl ([100], p.85)

| ⚡ **Remarque :** Pour plus de détail voir ([10], p.251).

On veut déterminer ici l'enthalpie de solubilisation de NaCl dans l'eau. On connaît les énergies de solvatation des différents ions dans l'eau :

$$\Delta H_{\text{solvatation}}^0(Na^+) = -404 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{solvatation}}^0(Cl^-) = -380 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_r(NaCl) = 788 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Première remarque, l'énergie de solvatation des cations est plus élevée que celle des anions.

Par la loi de Hess, on peut écrire :

$$\Delta H_s^0 = E_r(NaCl) + \Delta H_{\text{solvatation}}^0(Na^+) + \Delta H_{\text{solvatation}}^0(Cl^-) \quad (14.1)$$

On trouve alors :

$$\Delta H_s^0 = -4 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (14.2)$$

Ça ne semble pas beaucoup ! On va essayer de voir si l'énergie apportée par agitation thermique à température ambiante suffit à réaliser cette dissolution.

On s'intéresse alors à $k_B T = 411 \times 10^{-23} \text{ J}$. On ramène tout cela à une quantité molaire avec N_a . On trouve alors une énergie de 2.48 kJ.mol^{-1} .

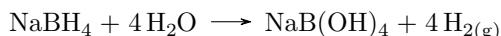
On trouve ici les mêmes ordres de grandeur, c'est que l'on peut pressentir car on sait que l'on peut réaliser la dissolution du sel dans l'eau à température ambiante.

I Transition : Nous avons vu ici que l'eau se révélait être un bon solvant pour solubiliser les espèces ioniques. Mais elle s'illustre aussi par le fait qu'elle solubilise très mal les espèces organiques. On peut mettre cela à profit !

2. Applications à l'utilisation de l'eau en synthèse organique

A) L'eau dans les étapes de traitement : l'extraction liquide-liquide

Je vous propose d'étudier ici la réduction de la paranitroacétophénone ([82], p.247). On considère ici que la réaction a été menée à terme et on va regarder en quoi l'eau se révèle être un solvant d'intérêt lors de étapes de traitement. On a vérifié que la réaction était bien terminée par CCM (disparition de la tache caractéristique des réactifs). Mais on avait introduit NaBH_4 en excès (1.2 éq), il faut maintenant le séparer du produit d'intérêt. On ajoute alors de l'eau au milieu réactionnel et on chauffe à reflux. On observe un dégagement gazeux :



Dès qu'il n'y a plus de dégagement gazeux, tout le réducteur a été neutralisé. C'est la capacité de l'eau à céder des protons qui a été mise à profit afin de neutraliser l'agent réducteur.

Une fois que cela est fait, on transvase le milieu réactionnel dans une ampoule à déchanter. On constate que deux phases se forment : l'une aqueuse, l'autre organique.

Si on regarde les structures des composés supposés présents dans le milieu à ce moment là, on peut déjà prévoir que les sels de bore seront plutôt présents dans la phase aqueuse (comme nous l'avons vu en première partie). On introduit alors la notion de coefficient de partage entre les phases :

$$K = \frac{[\text{NaB(OH)}_4]_{\text{orga}}}{[\text{NaB(OH)}_4]_{\text{aq}}} \quad (14.3)$$

On récupère le produit à l'aide de diéthyléther. Or il peut rester des traces d'eau dans la phase organique : le diéthyléther est accepteur de liaisons hydrogènes qui peuvent être données par l'eau.

Toutes les fractions organiques sont rassemblées et on y ajoute une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée. C'est ici un phénomène de relargage, aussi appelé préséchage. L'eau présente en phase organique va passer en phase aqueuse pour diluer la solution de chlorure de sodium saturée.

I Transition : Ici, l'eau solvant s'est révélée utile dans les étapes de traitement, mais dans l'optique d'une chimie plus responsable de l'environnement et des Hommes, on essaie de plus en plus de remplacer les solvants de réaction par l'eau.

B) L'eau au cœur de la synthèse : exemple de la Diels-Alder

Le fait que l'eau soit un liquide structuré peut aussi être mis à profit au cours de la synthèse. C'est ce que nous allons voir sur cette réaction de Diels-Alder :



Figure 14.5 – Réaction de Diels-Alder

Si on regarde les réactifs, il est possible d'estimer leur affinité avec le solvant de réaction choisi (ici l'eau). Comme nous l'avons vu pour l'extraction liquide-liquide, les composés organiques ont peu d'affinité avec l'eau : on dit qu'ils sont hydrophobes.

Mais il se trouve que lorsque l'on fait la réaction de l'eau plutôt que dans un solvant organique, elle est jusqu'à 60 fois plus rapide. La réponse se trouve en regardant le diagramme d'énergie libre de la réaction (Figure 14.6).

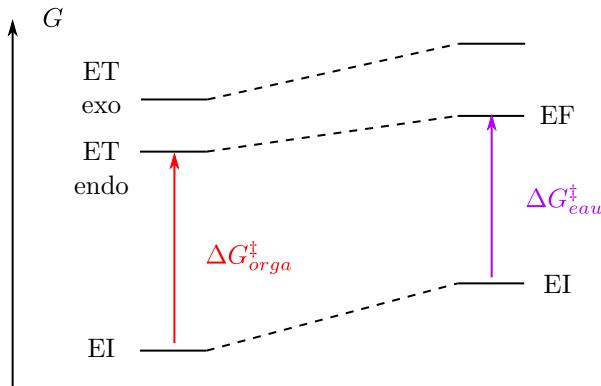


Figure 14.6 – Évolution des énergies des états de transition pour la Diels-Alder ([75], p.271)

C'est la notion d'hydrophobie qui permet d'expliquer cela : les molécules hydrophobes ont tendance à s'agréger de manière à diminuer les interactions défavorables. Cette arangement conduit à une forte destabilisation de l'état initial. L'énergie d'activation est alors plus faible donc la vitesse plus grande (d'après la loi de Eyring).

Conclusion

L'eau est un solvant aux propriétés très particulières, qui proviennent de sa géométrie et de sa capacité à faire des liaisons H; d'où sa capacité à dissoudre très bien les espèces ionique. Ainsi même si l'eau est au premier abord un mauvais solvant des espèces organiques et donc un mauvais solvant de la chimie fine, on le retrouve néanmoins dans de nombreux rôle, au niveaux des traitements, ou dans certains cas solvant de réactions dont l'eau influence la vitesse !

Cette particularité d'être un « bon solvant des espèces ioniques » fait que l'eau est le solvant de premier choix pour les réaction de chimie inorganiques, qui impliquent très souvent des ions et de l'électrochimie pour la même raison !

► Questions et commentaires

- Pourquoi le niveau L2 ? *Pour une leçon niveau L3, on aurait pu aller plus loin avec la relation de Debye Hückel et de l'électrochimie.*
- Pour la structure de l'eau, discuter l'angle de 104.5 deg. *Selon VSEPR, on aurait AX₂E₂ avec 109.5 deg. Effets des doublets non liants.*
- Pour n'a-t-on pas de liaisons hydrogènes avec H₂S ? *H₂S pas assez électronégatif.*
- Dans quel sens représenter le moment dipolaire ?
- Quelle est la forme de NaCl_(s) ? *Crystal ionique (CFC avec sites octaédriques).*
- Discussion sur le fait que la liaison hydrogène n'est pas une liaison "figée".
- Le toluène est-il un solvant polaire ?
- Argument entropique pour justifier le solvatation du chlore pas très adapté...
- Quels sont les autres éléments influençant la conductivité ? *H₃O⁺ et HO⁻*
- Leur influence est-elle significative ? *L'eau pur ne conduit pas beaucoup. Mécanisme de Grotthus.*
- Une idée de l'influence de l'eau sur BH₃ ?
- Y-a-t'il seulement une origine entropique à l'effet hydrophobe ? *Il y a aussi un effet enthalpique. On "casse" les interactions entre les molécules d'eau.*

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [20] F. Porteu de Buchère. *L'épreuve orale du CAPES de chimie (2ème édition)*. Dunod, 2012
- 📘 [18] F. Daumarie. *Florilège de chimie pratique*. Hermann, 2002
- 📘 [21] M. Roche; J. Desbarres. *Chimie des solutions*. Lavoisier, 1990
- ⌚ [45] N. El Tayar; et al. Partitioning of solutes in different solvent systems: The contribution of hydrogen-bonding capacity and polarity. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jps.2600800619>, 1991

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Solubilité, miscibilité (collège)
- Écriture d'une équation de réaction (1ère)
- Extraction liquide-liquide (terminale)
- Oxydation d'un alcool (L1)
- Constante d'équation, activité d'une espèce (L1)
- Forces intermoléculaires (L1)

Ce cours entre dans le thème général de la chimie des solutions. Il est la suite logique du cours sur les équilibres en solution aqueuse (équilibres acide-base, équilibres de complexation,...). Après avoir étudié les équilibre au sein de la phase aqueuse, cette leçon propose aux élèves d'étudier les équilibre entre deux phases. Elle a pour but d'expliquer aux élèves comment le chimiste peut mettre à profit les équilibres entre phase aqueuse et phase organique pour extraire ou purifier des espèces chimiques. On rationalise ainsi des gestes manipulatoires classiques que les élèves vont être amenés à exécuter en TP.

Choix pédagogique : je ne vais traiter dans ce cours que de l'extraction liquide-liquide. La catalyse de transfert de phase fera l'objet de TD.

Difficultés : Différence entre extraction et lavage. Intérêt de faire plusieurs extractions avec de petits volumes. Ce sont deux points qui vont être développés au cours de cette leçon. On va également mentionner le relargage que les étudiants ne connaissent pas encore.

TD : Catalyse de transfert de phase : synthèse de l'acide benzoïque par oxydation du toluène par le permanganate en présence d'un ammonium quaternaire. Analyse de protocoles de traitements de réaction.

TP : Oxydation du menthol par l'eau de javel, ou autre synthèse organique mettant en jeu des étape de lavage et d'extraction.

► Plan

Introduction

Cours sur le transfert de phase. Plus précisément, ce cours va porter l'extraction liquide-liquide, avec pour but d'expliquer comment une espèce chimique va se répartir entre deux solvants, et aussi comment les chimistes utilisent ces phénomènes de répartitions des espèces entre deux phases liquides pour extraire ou purifier un produit. Ce cours traitera notamment de considérations expérimentales que je vous demanderai de réinvestir en TP.

Dans les cours précédents, nous avons étudiés divers types d'équilibres qui étaient quantifiés par des constantes d'équilibres (constantes d'acidité, constantes de complexation).

Un autre type de constante dont nous n'avons pas parlé, mais qui va être centrale dans ce cours, et que je vais introduire plus tard, est la constante de partage (ou coefficient de partage) d'une espèce entre deux solvants. Cette constante va devoir être prise en considération, au moins qualitativement, lors de l'élaboration de protocoles pour des extractions liquide-liquide.

Objectifs : Comprendre les principes théoriques derrière l'extraction liquide-liquide. Savoir analyser un protocole d'extraction liquide-liquide pour en expliquer les étapes.

1. Extraction liquide-liquide : isolation d'un produit

A) Principe

Extraction liquide-liquide : on en distingue deux types : les extractions et les lavages.

Extraction : Récupération d'un produit dans une phase.

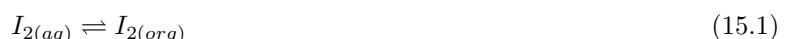
Lavage : Élimination d'impuretés dans une phase contenant le produit.

Différence : lors d'une extraction, le produit d'intérêt change de phase. Lors d'un lavage, il reste dans la même phase.

On va maintenant donner des exemples concrets :

([21], p.216)

Soit une espèce chimique, par exemple du diiode, en présence de deux solvants non miscibles, par exemple de l'eau et du cyclohexane, alors on peut écrire l'équilibre suivant :



Et comme vous le savez, lorsqu'il y a un équilibre, on peut y associer une constante d'équilibre. Donc on introduit le coefficient de partage P telle que :

$$P = \frac{a(I_2)_{org}}{a(I_2)_{aq}} \quad (15.2)$$

En assimilant activité et concentration (pour les faibles concentrations), on peut alors écrire :

$$P = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}} \quad (15.3)$$

Pour le diiode, le coefficient de partage entre l'eau et le cyclohexane est de $P = 66 \pm 3$ à 20°C. Le diiode va donc majoritairement être présent dans le cyclohexane. On peut alors

- Extraire du diiode présent en phase aqueuse avec du cyclohexane ($I_{2(aq)} \rightarrow I_{2(org)}$)
- Eliminer des impuretés présentes dans le cyclohexane sans perdre trop de diiode en lavant à l'eau.

Faire les schémas avec l'ampoule correspondant à chaque situation.

Dans les deux cas, on peut écrire un rendement d'extraction liquide-liquide qui quantifie la quantité d'espèce chimique que l'on s'attend à récupérer en théorie.

Rendement d'extraction : rapport entre la quantité d'espèce chimique récupérée et la quantité d'espèce chimique qui avait été introduite.

Pour le diiode : si on sépare entre un volume V_{org} de cyclohexane et V_{aq} d'eau, le rendement s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{I_2org}}{n_{I_2org} + n_{I_2aq}} = \frac{[I_2]_{org} V_{org}}{[I_2]_{org} V_{org} + [I_2]_{aq} V_{aq}} \quad (15.4)$$

On peut alors l'exprimer en fonction du coefficient de partage :

$$\rho = \frac{P \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1 + P \frac{V_{org}}{V_{aq}}} \quad (15.5)$$

Dans le cas où 20mL d'eau sont extraits avec 10mL de cyclohexane, le rendement d'extraction du diiode sera de $\rho = \frac{66 \frac{1}{2}}{1 + 66 \frac{1}{2}} = \frac{33}{34} = 0.97$.

⚠ Transition : On vient de voir que si on trouve un solvant organique avec un coefficient de partage élevé, on obtient un rendement d'extraction élevé. Il faut donc choisir son solvant d'extraction judicieusement. C'est ce que nous allons traiter maintenant.

B) Choix du solvant

Pour bénéficier d'un bon rendement d'extraction, il faut un coefficient de partage élevé, c'est à dire qu'il faut qu'à l'équilibre, le produit d'intérêt soit plus concentré dans l'une des deux phases.

Le coefficient de partage est influencé par les interactions (que vous connaissez) qui modulent la solubilité de l'espèce chimique dans les solvants en présence. Plus il y a une forte différence de solubilité de l'espèce entre les deux solvants, plus la constante favorisera le solvant qui solubilise bien l'espèce.

La règle principale à retenir est que les molécules polaires se solubilisent bien dans les solvants polaires (l'eau), et les molécules apolaires se solubilisent bien dans les solvants apolaires (organiques). "Qui se ressemble s'assemble".

On s'intéresse donc à la polarité du diiode et des deux solvants.

Schémas de Lewis du diiode, de l'eau et du cyclohexane. Mettre le moment dipolaire de l'eau.

Flex : Tableau de valeur des moments dipolaires

Molécule	I_2	Eau	Cyclohexane
Moment dipolaire (Debye)	0.0	1.8	0.0
Constante diélectrique ($F.m^{-1}$)	Non défini	78.4	2.02

Table 15.1 – Valeurs de moments dipolaires

Pour le diiode, la molécule est apolaire (moment dipolaire nul). Il est donc peu soluble dans l'eau, et plus soluble dans les solvants apolaires organiques. Il reste donc simplement à choisir un solvant organique apolaire et non miscible avec l'eau. Le cyclohexane correspond parfaitement à ces critères d'où le coefficient de partage élevé en sa faveur. Les autres solvants du même type que le cyclohexane (heptane, tétrachlorométhane) peuvent aussi servir à l'extraction du diiode.

On remarque que dans le tableau que j'ai donné, j'ai ajouté les constantes diélectriques des solvants. Ces constantes n'interviennent pas dans le cas du diiode, mais interviennent dans le cas où une espèce ionique est présente. Plus la constante diélectrique d'un solvant est élevée, plus il lui sera facile de dissocier les paires d'ions. Ainsi, la constante de partage du sel par exemple, sera en faveur de l'eau. L'eau est donc un bon solvant de lavage si du sel a contaminé le diiode en phase organique : il solubilise facilement le sel mais pas le diiode, qui restera dans le cyclohexane.

Transition : Nous allons maintenant mettre en pratique ces connaissances en étudiant les étapes de traitement d'un protocole de synthèse de la (-)-menthone, afin d'expliquer en quoi ce protocole a cherché à optimiser ses étapes d'extraction liquide-liquide.

2. Étude d'un protocole : optimisation de l'extraction

On s'intéresse à un vrai protocole de traitement d'une réaction, ici l'oxydation du (-)-menthol par l'eau de javel. ([20], p.320) avec modifications :

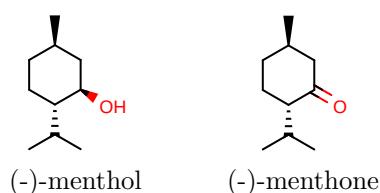


Figure 15.1 – Structures du (-)-menthol et (-)-menthone

Flex : Diffusion du protocole

- Le (-)-menthol (25.0mmol) est mis à réagir avec de l'eau de javel (32.0mmol) dans 10mL d'acide acétique refroidit par un bain de glace. On contrôle que tout le menthol a été oxydé par papier iodo-amidoné.
- L'excès d'eau de javel est réduit par du sulfite de sodium. On contrôle sa disparition par papier iodo-amidoné.
- A ce stade, le milieu réactionnel comporte donc les espèces chimiques suivantes : acide acétique, eau (sous-produit), chlorure de sodium (sous produit de la réduction de l'eau de javel), sulfite de sodium restant, tétra-thionate de sodium formé, (-)-menthone (produit).

- Une fois la réaction terminée, diluer le milieu réactionnel dans 20mL d'eau et transvaser dans une ampoule à décanter. Le volume total de phase aqueuse est d'environ 40mL.
- Extraire 2 fois avec 20mL de cyclohexane.
- Réunir les phases organiques et les laver 1 fois avec 10mL de soude à 1 mol/L, 1 fois avec 10 mL d'eau et 1 fois avec 10mL de solution saturée en chlorure de sodium.
- Sécher la phase organique et évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif. On récupère la (-)-menthone.

On peut déjà commenter le choix des solvants d'extraction et de lavage : la molécule de menthone est apolaire comme le diiode, donc l'extraction par le cyclohexane est pertinente. Certaines des impuretés sont des sels (sulfite de sodium) et les lavages à l'eau sont donc eux aussi en accord avec ce qui a été vu précédemment.

La première chose qui semble étrange, c'est que les extractions et lavages ne sont pas faits en une seule fois. Le protocole mentionne bien DEUX extractions avec 20mL de cyclohexane. On va dans un premier temps expliquer pourquoi.

A) Intérêt des extractions multiples

Les protocoles d'extraction mentionnent souvent des extractions multiples au lieu d'une seule extraction avec un gros volume. Cela demande pourtant plus de temps au manipulateur. C'est donc qu'il doit y avoir une raison. La raison est en fait simple : le rendement d'extraction sera meilleur.

Il est très difficile d'obtenir des valeurs de coefficients de partage. Juste pour les besoins de la démonstration, on va dire que le coefficient de partage est de $P = 20$.

💡 Remarque : En général, P est tabulé pour le partage entre l'octan-1-ol et l'eau. Toutefois l'octan-1-ol, comme le cyclohexane, est apolaire. On peut faire l'hypothèse en première approximation que le coefficient de partage de la menthone entre l'eau et le cyclohexane est du même ordre de grandeur que celui entre l'eau et l'octan-1-ol. On a alors $P \approx 10^3$. Mais cette valeur d'une part n'est sans doute pas très fiable à cause de l'approximation faite, et d'autre part ne permet pas de démontrer la hausse de rendement (la première extraction donne un rendement de 99.9%). A garder sous le coude pour la séance de questions.

On va alors comparer les rendement d'une seule extraction avec 40mL de cyclohexane, et celui de deux extraction avec 20mL de cyclohexane chacune.

$$\text{Extraction simple : } \rho_s = \frac{P \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1+P \frac{V_{org}}{V_{aq}}} = \frac{20 \times \frac{40}{40}}{1+20 \times \frac{40}{40}} = \frac{20}{21} = 0.95.$$

La quantité de matière de menthone à extraire était de 25.0mmol. Avec un rendement de 95%, on est parvenu à extraire 23.8mmol.

Extraction double : première extraction avec 20mL : $\rho_1 = \frac{20 \times \frac{20}{40}}{1+20 \times \frac{20}{40}} = 0.91$. A l'issue de la première extraction, on a extrait $n_1 = 0.91 \times 25.0 = 22.8\text{mmol}$. On procède ensuite à la deuxième extraction : $\rho_2 = 0.91$ d'où $n_2 = 0.91 \times (25.0 - 22.8) = 2.0$. On a donc extrait au total $n_{tot} = 22.8 + 2.0 = 24.8\text{mmol}$.

Nombre d'extractions	Quantité de matière finale	Rendement final
Extraction simple 40mL	23.8 mmol	95%
Extraction double 2×20mL	24.8 mmol	99%

Table 15.2 – Évolution du rendement en fonction du nombre d'extractions

On a donc bien mis en évidence que procéder à plusieurs extractions avec des petits volumes est plus efficace que procéder à une seule extraction avec un grand volume. De même pour les lavages, plusieurs lavages avec des petits volumes seront plus efficace qu'un seul.

⚠ Transition : A l'issue de ces deux extractions au cyclohexane, la plupart de la menthone est récupérée en phase organique, et la plupart des sels (chlorure de sodium, sulfite de sodium et tétraphionate de sodium) ainsi que qu'une partie de l'acide acétique sont restés en phase aqueuse. Les sels restants dans la phase organiques peuvent être lavés à l'eau. Toutefois, l'acide acétique est plus difficile à laver. Et c'est ce qui explique la deuxième chose un peu particulière dans ce protocole : les lavages à la soude.

B) Utilisation du pH

L'acide acétique est un acide faible. Il réagit donc avec la soude en phase aqueuse selon l'équation acide-base : $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$. La réaction est équilibrée avec un pKa de 4.76 à 25°C. On a donc transformé une partie de l'acide acétique en une espèce ionique. Or les espèces ioniques (sels) sont bien mieux solvatés dans l'eau que dans le cyclohexane du fait de sa constante diélectrique élevée.

On doit alors tenir compte de deux équilibres : l'équilibre de l'acide acétique entre l'eau et le cyclohexane d'une part, et l'équilibre entre l'acide acétique et l'ion éthanoate dans la phase aqueuse d'autre part. Pour tenir compte des deux équilibre à la fois, on va définir un nouveau coefficient : le coefficient de distribution apparent D . Ce coefficient va tout simplement remplacer le coefficient de partage dans les calculs de rendements d'extraction.

$$D = \frac{\text{Acide acétique sous toutes ses formes en phase organique}}{\text{Acide acétique sous toutes ses formes en phase aqueuse}} \quad (15.6)$$

Sachant que l'équilibre avec l'ion éthanoate n'a lieu qu'en phase aqueuse, et en supposant que l'ion éthanoate reste uniquement en phase aqueuse, cela revient à écrire :

$$D = \frac{[CH_3COOH]_{org}}{[CH_3COOH]_{aq} + [CH_3COO^-]_{aq}} \quad (15.7)$$

$$D = \frac{\frac{[CH_3COOH]_{org}}{[CH_3COOH]_{aq}}}{\frac{[CH_3COOH]_{aq}}{[CH_3COOH]_{aq}} + \frac{[CH_3COO^-]_{aq}}{[CH_3COOH]_{aq}}} \quad (15.8)$$

Or la constante d'acidité K_a est définie par $K_a = \frac{[CH_3COO^-]_{aq}[H^+]_{aq}}{[CH_3COOH]_{aq}}$. D'où :

$$D = \frac{P_{CH_3COOH}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{aq}}} = \frac{P_{CH_3COOH}}{1 + \frac{K_a}{10^{-pH}}} \quad (15.9)$$

On peut maintenant chercher à quantifier la quantité d'acide acétique extraite de la phase organique par les lavages. On suppose qu'il reste 1mmol d'acide acétique dans les 20mL de cyclohexane, et que la constante de partage de l'acide acétique est de $P_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-]_{org}}{[CH_3COOH]_{aq}} = \frac{1}{3}$ (l'acide acétique étant plus soluble dans l'eau que dans le cyclohexane). La soude est à 1M donc son pH est de 14. Les ions hydroxyles étant en grand excès (10 équivalents par rapport à l'acide acétique), on suppose que le pH de la solution de soude reste à 14 au cours de l'extraction. On commence par calculer la valeur numérique de D pour alléger les expressions du rendement :

$$D = \frac{\frac{1}{3}}{1 + \frac{10^{-4.76}}{10^{-14}}} = 2 \times 10^{10} \quad (15.10)$$

Ainsi, la prise en compte de la réaction acide-base a fait baisser le coefficient de partage de l'acide de $\frac{1}{3}$ à 2×10^{10} . Or plus le coefficient est bas, plus le partage est en faveur de l'eau. On vient donc bien de prouver que l'utilisation d'une base améliore l'extraction de l'acide acétique par l'eau. On va maintenant calculer le rendement.

Attention : Le rendement change de formule : la quantité d'acide extraite est en phase aqueuse ! On a alors $\rho = \frac{n_{acide;aq}}{n_{CH_3COOH;org} + n_{acide;aq}} = \frac{([CH_3COO^-]_{aq} + [CH_3COOH]_{aq})V_{aq}}{([CH_3COO^-]_{aq} + [CH_3COOH]_{aq})V_{aq} + ([CH_3COO^-]_{org} + [CH_3COOH]_{org})V_{org}} = \frac{V_{aq}}{V_{aq} + D \times V_{org}}$

Lavage à la soude (10mL) : $\rho = \frac{1}{1 + D \frac{V_{org}}{V_{aq}}} = \frac{1}{1 + 2 \times 10^{-10} \times \frac{1}{20}} \approx 1$

Le lavage à la soude a donc permis de faire passer tout l'acide éthanoïque en phase aqueuse. Il permet également de laver les sels. Le lavage à l'eau qui le suit neutralise le pH de la phase organique en lavant la soude et les restes de sels en phase organique. Enfin, on effectue un relargage avec la solution de chlorure de sodium saturée : on force l'eau qui reste en phase organique à venir solvater les ions en phase aqueuse. Cette étape correspond donc à un pré-séchage de la phase organique qui permet d'économiser du sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est ensuite évaporé et on récupère de la menthone pure ou presque.

Conclusion

En conclusion de cette leçon, nous avons vu comment le transfert de phase permet d'extraire ou de laver des composés. Nous avons vu que les interactions d'un composé avec un solvant vont définir la manière dont il va se départager entre les deux solvants. La règle molécule polaire/solvant polaire et molécule apolaire/solvant apolaire permet de savoir qualitativement avec quel solvant on peut extraire ou laver un composé. Enfin, nous avons comment on peut optimiser une extraction ou un lavage avec des extractions multiples et en modifiant le pH de l'eau utilisée pour mieux solubiliser

les acides et les bases.

Au cours de cette leçon, nous avons considéré que les espèces ioniques ne se solvatent que très peu dans la phase organique. C'est vrai dans le cas général, mais il existe des cas particulier où il est possible de forcer des ions à passer en phase organique en nombre conséquent. C'est ce que nous verrons en TD avec la catalyse de transfert de phase.

► Questions et commentaires

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

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [29] A. Durupthy. *Thermodynamique chimique PC/PC**. Hachette supérieur, 1996
- 📘 [30] A. Durupthy. *Chimie 2 1ère année PCSI option PC 2ème période*. Hachette Supérieur, 2003
- 📘 [12] D. Cachau-Hereillat. *Des expériences de la famille Acide-Base*. deboeck, 2009
- 📘 [65] P. Atkins et J. De Paula. *Chimie Physique*. de boeck, 2015
- 🌐 [23] J.M. Drocourt. Thermochimie. <http://jeanmarc.drocourt.pagesperso-orange.fr/Chimie/Thermoch.pdf>, Date non renseignée

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Description d'un système physique, système fermé
- Premier principe de la thermodynamique
- Calorimétrie
- État standard, grandeur extensives et intensives
- Description d'une réaction chimique, avancement d'une réaction
- Dérivées partielles, différentielle d'une fonction d'état
- Calorimétrie (TP)

Cours de thermochimie de niveau L2, qui débute le cours sur les grandeurs thermochimiques de réaction. Le cours suivant porte sur l'application du second principe de la thermodynamique, avec l'entropie et la définition de l'enthalpie libre de réaction. Ces 2 cours s'appuient sur des connaissances de physique de L1 : premier et second principes, quelques relations mêlant l'énergie interne, la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie, et comment manier les différentielles des fonctions d'état.

Ici, on cherche à apprendre aux élèves à manipuler les enthalpies standards de réaction pour remonter à des valeurs de température de flamme, et aussi à savoir comment déterminer ces enthalpies standards de réaction. Le premier principe sert de point de départ pour le développement du cours.

Difficultés : le cours est très abstrait et les mathématiques qui mènent à la création de l'enthalpie libre de réaction sont assez lourdes. Pour y remédier, la partie mathématique a été allégée autant que possible, et nous rattacherons les enthalpies à la notion très concrète d'énergie thermique au cours de la leçon (enthalpie de réaction négative => ça chauffe).

TD : Énergie réticulaire de NaCl (cycle de Born Haber). Calculs de températures de flamme pour des systèmes avec changements d'état d'un des composés formés.

TP : Enthalpie standard de réaction pour les acidités successives de l'acide phosphorique.

► Plan

Introduction

Nous allons aborder un nouveau domaine, qui est celui de la thermochimie, c'est à dire l'application de la thermodynamique en chimie.

Prenons un exemple concret : les énergies fossiles sont par exemple une source d'énergie très exploitée dans le monde (Chine, Allemagne et Russie). La combustion de ressources fossiles va permettre de créer de l'énergie thermique, qui

peut ensuite être exploitée sous différente formes. Cette énergie thermique provient d'une réaction chimique : la combustion d'un gaz ou de charbon. L'énergie thermique obéit aux lois de la thermodynamique et peut être étudiée sous cet angle.

Prenons un autre exemple : quand on mélange un acide et une base, le récipient chauffe, en particulier si les deux sont concentrés. Encore une fois, on a converti de l'énergie dite "chimique" en de l'énergie thermique via une réaction chimique.

Ainsi, nous avons besoin de réunir les outils de la thermodynamique physique et de la chimie pour étudier ces systèmes. C'est l'objet de ce cours. Nous allons partir du premier principe de la thermodynamique que vous connaissez et définir des grandeurs utiles en chimie pour prévoir les variations d'énergie thermiques ayant lieu au cours d'une réaction chimique.

Objectifs : Savoir ce que sont une enthalpie standard de réaction et une température de flamme. Savoir les déterminer.

Pour commencer, le premier principe que vous connaissez ne prend pas en compte les changements de composition chimique du système au cours d'une réaction. Nous allons donc devoir l'adapter à la chimie, en définissant un outil plus à même de convenir à nos systèmes. C'est l'enthalpie standard de réaction.

1. Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

Attention : Monobare différent d'isobare ! Monobare : $P_{ext} = cste$; Isobare : $P_{int} = P_{ext} = ctse$. Le cas isobare est un cas particulier de transformation monobare.

Soit une réaction chimique d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i$ ayant lieu dans un système fermé, isobare et de volume constant (c'est le cas de la plupart des réactions chimiques au laboratoire ou en industrie). Premier principe appliqué entre l'état final et l'état initial :

$$\Delta U = W + Q \quad (16.1)$$

Le système étant isobare, on peut introduire l'enthalpie :

$$\Delta H = Q \quad (16.2)$$

Ce transfert thermique nous intéresse : si on parvient à le calculer, on va pouvoir connaître l'énergie thermique dégagée ou absorbée par une réaction chimique. Indirectement, on aura accès à la température maximale/minimale atteinte par le système au cours de la réaction, ce qui nous permettra d'optimiser la réaction chimique ou de s'assurer qu'il n'y a pas de risques qui lui soient liés.

ΔH est une fonction d'état. Elle ne dépend pas du chemin suivi entre l'état initial et l'état final. Le problème, c'est qu'on ne sait pas le calculer quand la composition du système change (ce qui est notre cas). On va devoir étudier la différentielle de l'enthalpie à la place, et la relier à Q . Pour un système en cours d'évolution, H est fonction de P , T , et de tous les n_i , on a donc :

$$dH(T; P; n_i) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P; n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T; n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P; T; n_j \neq n_i} dn_i \quad (16.3)$$

La transformation est isobare, on peut donc supprimer le terme en pression. On va également formuler l'hypothèse d'une transformation isotherme pour supprimer le terme en température. L'expression devient :

$$dH(T; P; n_i) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P; T} dn_i \quad (16.4)$$

On peut encore simplifier cette expression. En effet, les n_i sont tous reliés à l'avancement ξ via la formule : $n_i(t) = n_i(0) - \nu_i \xi(t)$. D'où $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$. Cela nous permet de supprimer la somme en reliant tous les n_i via le ξ . On a donc :

$$dH(T; P; n_i) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P; T} d\xi \quad (16.5)$$

On pose l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(T; P; \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P; T}$. Hypothèse des mélanges idéaux : $\Delta_r H(T; P; \xi)$ ne dépend plus de ξ . On assimile chaque gaz à un gaz parfait et les phases condensées sont considérées comme incompressibles. $\Delta_r H(T; P)$ ne dépend plus de P . On a donc :

$$\Delta_r H(T; P; \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T) \quad (16.6)$$

Où $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction, c'est à dire l'enthalpie de réaction pour des réactifs et produits à leurs états standards. On va poser une dernière approximation : l'approximation d'Ellingham. La valeur de $\Delta_r H^\circ(T)$, sous cette approximation, ne change pas avec la température. Finalement :

$$\Delta_r H(T; P; \xi) \approx \Delta_r H^\circ \quad (16.7)$$

On peut maintenant intégrer la différentielle de l'enthalpie :

$$Q = \Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} dH = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi \quad (16.8)$$

En faisant sortir le $\Delta_r H^\circ$ (constante de ξ) de l'intégrale :

$$Q = \Delta_r H^\circ \int_{\xi_i}^{\xi_f} d\xi = \Delta_r H^\circ (\xi_f - \xi_i) \quad (16.9)$$

Le signe de $\Delta_r H^\circ$ nous renseigne sur le sens du transfert thermique : si $\Delta_r H^\circ$ est négatif, alors Q est négatif pour le système chimique. La réaction est exothermique (le système dégage de la chaleur). Si $\Delta_r H^\circ$ est positif, la réaction est endothermique. Si $\Delta_r H^\circ$ est nul, la réaction est athermique.

([30], p.192) ; Peut aussi se trouver dans le HPrépa thermodynamique chimique ou le Atkins.

Exemple : on brûle du méthane pour récupérer la chaleur produite. On considère que le système reste à une température supérieure à 100 degrés du fait de la chaleur dégagée (l'eau formée est en phase gaz). Quelle est la quantité maximale d'énergie de que l'on peut récupérer ?

$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ avec $\Delta_r H^\circ = -758 \text{ kJ.mol}^{-1}$. $\Delta_r H^\circ$ est négatif donc la réaction est exothermique, elle produit donc 758 kJ d'énergie thermique par mole de méthane ayant réagit. Ces 758 kJ servent à chauffer le système.

⚠ Transition : L'enthalpie standard de réaction est donc un outil puissant pour déterminer l'énergie thermique produite ou consommée par une réaction. Mais il faut réussir à déterminer sa valeur pour pouvoir effectuer le calcul que je viens de présenter. Nous allons donc nous intéresser aux manières de déterminer un $\Delta_r H^\circ$.

2. Détermination de $\Delta_r H^\circ$

A) Détermination théorique

Note : valeurs obtenues sur Wikipédia.

J'ai donné une valeur de $\Delta_r H^\circ$ de -758 kJ/mol pour la combustion du méthane. Je peux vous prouver qu'on a bien cette valeur pour l'enthalpie standard de formation du méthane, à l'aide des enthalpies standards de formation de chacun des composés. L'enthalpie standard de formation d'un composé, notée $\Delta_f H^\circ$, est l'enthalpie standard de réaction associée à la formation de ce composé à partir de corps simples pris dans leurs états standards de référence. Par exemple, pour le méthane CH_4 , on écrit :



Et on associe l'enthalpie standard de formation du méthane : $\Delta_f H_{CH_4}^\circ = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(g)}$, on trouve $\Delta_f H_{CO_2}^\circ = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H_{H_2O}^\circ = -242 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'enthalpie standard de formation de $O_{2(g)}$ est nulle par définition ($O_{2(g)}$ est déjà à son état standard de référence).

⚠ Attention : Bien prendre les composés formés dans la bonne phase (la valeur change si on les prend liquides).

On écrit ensuite la réaction du méthane avec le dioxygène sous forme mathématique comme étant une somme nulle : $0 = -CH_{4(g)} - 2O_{2(g)} + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$. Comme on s'intéresse à l'énergie produit par une mole de méthane, il faut garder le coefficient stoechiométrique à 1 devant le méthane.

On utilise ensuite la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ avec ν_i le coefficient stoechiométrique de l'espèce i . Ainsi dans notre cas on a :

$$\Delta_r H^\circ = -\Delta_f H_{CH_4}^\circ - 2\Delta_f H_{O_2}^\circ + \Delta_f H_{CO_2}^\circ + 2\Delta_f H_{H_2O}^\circ \quad (16.11)$$

$$\Delta_r H^0 = -(-75) - 2 \times 0 - 394 + 2 \times (-242) = -803 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (16.12)$$

On trouve une valeur un peu différente des -758 kJ.mol^{-1} . C'est du au fait que les sources ne concordent pas sur les valeurs des enthalpies de réaction. A titre d'exemple, j'ai pu trouver dans diverses références des valeurs allant de -691 kJ.mol^{-1} à -890 kJ.mol^{-1} . (([29], p.70) et ([65], p.53)).

⚠ Transition : On peut donc s'appuyer sur des valeurs tabulées pour déterminer un $\Delta_r H^\circ$ inconnu. Toutefois, pour obtenir ces valeurs tabulées, il a d'abord fallu passer par l'expérimentation. Nous allons maintenant prendre pour exemple l'obtention du $\Delta_r H^\circ$ de la réaction entre la soude et l'acide chlorhydrique.

B) Détermination expérimentale

([12], p.131)

⚠ Attention : Il y a une erreur dans le Cachau. C'est 80mL d'eau qui sont introduits (et non 90mL). Sinon on ne trouve pas la même valeur qu'eux. D'ailleurs ça permet d'atteindre 100mL d'eau à la fin.

On s'intéresse à l'énergie thermique dégagée par la réaction des ions hydroxyles avec les ions hydroxoniums. Pour la calculer, on va faire réagir une quantité connue de soude avec une quantité connue d'acide chlorhydrique en quantité stoechiométrique, avec un suivi calorimétrique.

Équation de la réaction : $H_3O_{(l)}^+ + HO_{(l)}^- = 2H_2O_{(l)}$.

◻ Flex : Montrer certains résultats page 131 avec leurs incertitudes plus la capacité du calorimètre. Se référer au paragraphe ci-dessous pour voir les résultats pertinents.

Expérimentalement, on commence par mesurer la capacité thermique du calorimètre (prérequis). On trouve $c_{calo} = (14 \pm 1) \text{ J.K}^{-1}$ soit une masse en eau de $m_{eau;calo} = (3.4 \pm 0.4) \text{ g}$.

On titre ensuite les solutions de soude et d'acide chlorhydriques qui vont être utilisées (préparées pour être à 2 mol.L^{-1}). On trouve des concentrations de $C_b = (2.22 \pm 0.01) \text{ mol.L}^{-1}$ pour la soude et $C_a = (1.49 \pm 0.02) \text{ mol.L}^{-1}$.

On va ensuite verser dans le calorimètre 80mL d'eau, les $(10.00 \pm 0.04) \text{ mL}$ de soude et on mesure la température : $T_i = (19.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

On ajoute alors $(10.00 \pm 0.04) \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique. Après agitation, on mesure une température de $T_f = (21.4 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

Résultat : $\Delta_r H^\circ = \frac{Q}{\xi_f - \xi_i} = \frac{c_{eau} \times m_{eau}^* \times (T_f - T_i)}{C_a \times V_a}$. On a pris $C_a \times V_a$ pour la quantité de matière ayant réagit car l'acide était le réactif limitant.

⚠ Attention : $m_{eau}^* = m_{eau} + m_{eau;calo}$ pour tenir compte de la masse en eau du calorimètre.

AN : $\Delta_r H^\circ = -61 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour le calcul d'incertitude, on néglige l'incertitude sur la masse en eau du fait des 80mL introduits qui la rendent négligeable. On néglige aussi l'incertitude sur la capacité calorifique de l'eau qui est tabulée. Pour l'incertitude sur $(T_f - T_i)$, comme c'est une simple différence, il suffit d'additionner les incertitudes de T_i et T_f . D'où $\Delta T = (T_f - T_i) = (2.1 \pm 0.2)^\circ\text{C}$.

$$u_{\Delta_r H^\circ} = \Delta_r H^\circ \times \sqrt{\left(\frac{u_{\Delta T}}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_a}}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_a}}{V_a}\right)^2} \quad (16.13)$$

Après application numérique, on obtient :

$$\Delta_r H^\circ = -(61 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (16.14)$$

La valeur tabulée est de -57 kJ.mol^{-1} . Notre valeur est donc en accord avec la valeur tabulée, bien que l'incertitude que nous avons obtenue est de l'ordre de 10% ce qui constitue une incertitude plutôt élevée.

⚠ Transition : Nous venons d'étudier comment obtenir des valeurs d'enthalpie standard de réaction. Ces valeurs sont utiles pour calculer la température que peut atteindre un système lors d'une réaction exothermique ou endothermique. Ce qui m'amène à l'utilisation du cycle de Hess.

3. Température de flamme

Température de flamme : Température maximale atteinte par tous les composés en fin de réaction adiabatique isobare.

La détermination de la température de flamme est très utile pour déterminer l'état physique des réactifs en sortie de réacteur, ou pour prévoir des conditions de sécurité et un matériel adéquat à la température qui va être atteinte.

Pour la déterminer, on va utiliser les deux relations établies précédemment : $\Delta_r H^o (\xi_f - \xi_i) = Q$ et $\Delta_r H^o = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^o$. Leur utilisation est facilitée par l'écriture d'un cycle de Hess. Par exemple, on étudiera la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par oxydation à l'air.

([23], p.1-2)



Flex : Cycle de Hess avec les étapes ci-dessous. Rajouter aussi le tableau de données présent dans la référence. On va considérer lors de l'établissement du cycle de Hess que l'on peut d'abord effectuer la réaction chimique, puis ensuite faire subir au système la variation d'énergie thermique due à l'intégralité de la réaction. Cela tend à nous faire surestimer (en cas de réaction exothermique) ou sous-estimer (en cas de réaction endothermique) la température extrême atteinte.

On procède selon les étapes suivantes :

- Décomposition des réactifs en corps simple. On obtient une première enthalpie libre de réaction que l'on multiplie par la quantité de matière de réactif ayant été convertis pour obtenir une première variation d'énergie thermique.
- Recomposition des corps simples en produits. On obtient une première enthalpie libre de réaction que l'on multiplie par la quantité de matière de produits ayant été formés pour obtenir une seconde variation d'énergie thermique.
- On effectue éventuellement les changements de phase des produits 1 par 1 pour y faire correspondre des enthalpies (enthalpies de transformation) que l'on multiplie par la quantité de matière ayant changé de phase pour obtenir les énergies de transition de phase correspondantes.
- On recense les espèces chimiques présentes à l'état final (produits + réactifs non consommés).
- On additionne toutes les variations d'énergies thermiques collectées, et on réinjecte la variation d'énergie totale obtenue dans le système via les capacités calorifiques des produits à l'état final.

Dans notre exemple, on fait réagir 10 mol de SO_2 avec 50 mol d'air (40 mol de N_2 et 10 mol O_2). A l'état initial le milieu est à 298 K. La réaction est supposée totale. Attention N_2 ne réagit pas mais captera de l'énergie thermique en fin de réaction ! En suivant les étapes dans l'ordre, on obtient :

| **Attention :** Ne pas oublier le coefficient stoechiométrique 2 devant SO_2 et SO_3 !

Décomposition de $SO_{2(g)}$ en $S_{8(s)}$ et $O_{2(g)}$, l'oxygène est déjà dans son état standard de référence donc n'a pas besoin d'être décomposé. Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H_1^o = -2\Delta_f H_{SO_2}^o = 594 kJ.mol^{-1}$. Le $SO_{2(g)}$ est réactif limitant, on a donc $\xi_f = \frac{10}{2} = 5$. La variation d'énergie thermique due à la décomposition est donc $\Delta E_1 = \Delta_r H_1^o \times \xi_f = 2970 kJ$.

Recomposition en $SO_{3(g)}$. Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H_2^o = 2\Delta_f H_{SO_3}^o = -792 kJ.mol^{-1}$. $\xi_f = 5$ donc $\Delta E_2 = \Delta_r H_2^o \times \xi_f = -3960 kJ$.

Changements d'états : aucun. $\Delta E_3 = 0$.

Espèces chimiques à l'état final : SO_2 a été complètement consommé. N_2 n'a pas réagi et est donc toujours présent ($n_{N_2} = 40 mol$). O_2 a été partiellement consommé mais est toujours présent ($n_{O_2} = 10 - 5 = 5 mol$). On a formé $n_{SO_3} = 10 mol$ de SO_3 .

Énergie thermique finale : $\Delta E_f = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 = -990 kJ$. Cette énergie est à répartir entre les gaz. On calcule la capacité thermique totale du système : $c_{tot} = \sum_i c_{mol;i} \times n_i$. AN : $c_{tot} = 1818 J.K^{-1}$. Il ne reste plus qu'à calculer la température finale :

| **Attention :** Il faut mettre un "−" devant le " Q " car Q est la chaleur reçue par les gaz réactifs. Ici on calcule la chaleur cédée par les gaz réactifs à l'ensemble du système (dont entre autre les gaz inertes).

$$T_f = T_i - Q = T_i - \frac{\Delta E_f}{c_{tot}} \quad (16.16)$$

AN : $T_f = 298 + 545 = 848 K$. Le système atteint une température maximale de 931K. C'est la température de flamme. Le système ne pourra pas dépasser cette température.

Conclusion

En conclusion, nous avons vu comment le premier principe de la thermodynamique peut être utilisé à travers l'enthalpie standard de réaction pour calculer l'énergie thermique libérée lors d'une réaction chimique et calculer la température de flamme d'un système chimique.

Toutefois, nous ne nous sommes pas penchés sur l'aspect entropique des réactions chimiques. De manière analogue à ce que nous venons de faire, il est possible de créer une entropie standard de réaction grâce au second principe de la thermodynamique. L'application du second principe ainsi que les informations qui peuvent en être tirées feront l'objet du cours suivant.

► Questions et commentaires

Affinité chimique. Potentiel chimique en phase condensée

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

💡 Remarque : Inspiré d'une présentation de M. Rivat & D. Foucaudeau corrigée par V. Krakoviack le 06/02/2019

► Bibliographie

- 📘 [29] A. Durupthy. *Thermodynamique chimique PC/PC**. Hachette supérieur, 1996
- 📘 [8] F. Brénon-Audat. *Thermodynamique chimique*. Hachette supérieur, 1993
- 📘 [5] J. Bottin. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1989
- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC* (3ème édition)*. Dunod, 2017
- 📘 [12] D. Cachau-Hereillat. *Des expériences de la famille Acide-Base*. deboeck, 2009
- 📘 [42] B. Fosset ; C. Lefrou et A. Masson et C. Minfotaud. *Chimie Physique Expérimentale*. Hermann, 2006

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Avancement d'une réaction (L1) ;
- Quotient réactionnel, constante d'équilibre d'une réaction (L1) ;
- Constante d'acidité, équilibre d'une solution acide/base (L1) ;
- Thermodynamique (physique) : premier et second principe (L1) ;
- Fonctions d'états (L1) ;
- Grandeurs de réaction (L2) ;
- État standard, grandeurs standard de réaction (L2) ;
- Potentiel chimique (définition et expressions) (L2).

Cours de niveau L2, appartenant au thème de la thermochimie. Les élèves ont reçu en L1 des cours de thermodynamique physique, qui sont mis à profit en L2 en chimie. Les cours avant celui-ci ont permis d'introduire l'application du premier principe de la thermodynamique à la chimie, en permettant aux étudiants de calculer l'énergie thermique dégagée par une réaction par exemple. Les élèves sont donc familiers avec l'enthalpie, l'enthalpie de réaction et l'enthalpie standard de réaction. L'objectif de ce cours va être d'introduire l'application du second principe de la thermodynamique à la chimie, à travers la variable de l'affinité chimique, et de relier cette variable aux potentiels chimiques en phase condensée, à l'enthalpie libre de réaction qui va être introduite dans ce cours et aux notions de constante d'équilibre et de quotient réactionnel que les élèves connaissent déjà. Ce cours sera suivi des cours d'électrochimie, en commençant par l'application des grandeurs thermodynamiques qui auront été introduites ici dans le cadre des piles et des électrolyses.

Difficultés : cours très mathématique, très théorique et qui manipule beaucoup de concepts différents. On cherchera à donner des sens physiques aux variables utilisées. Je vais également mettre des petits exemples rapides en fin de parties à chaque fois que j'ai démontré un résultat important.

Choix pédagogique : Contrairement à ce qui est fait dans les cours ordinaires, je ne vais pas partir de l'enthalpie libre pour introduire l'affinité chimique. Le problème de cette démarche à mon sens est qu'elle ne met pas en valeur l'affinité chimique et qu'elle ne parvient pas à faire comprendre le sens physique derrière cette fonction d'état. Les étudiants ont l'impression que l'on s'est contenté de mettre un moins devant l'enthalpie libre standard de réaction et que l'on tente de le leur vendre comme quelque chose de nouveau, alors qu'ils ne l'identifient que comme " Δ_rG avec un moins". Pour bien faire comprendre que derrière l'affinité chimique, il y a des questions d'entropie et d'irréversibilité des réactions chimiques qui se cachent, je vais plutôt partir du premier principe et de l'énergie interne pour démontrer la relation de De Donder.

Pour faciliter la compréhension du cours, il faudra que les étudiants en applique les résultats important au cours de TD et de TP.

TD : ouvrir sur les réactions en phase gaz simples : synthèse de l'éthanethiol, optimisation de la température ([62], p.157), fabrication d'aimants au cobalt-samarium ([29], p.117), etc...

TP : mesure de l'enthalpie et de l'entropie de dissolution de l'acide benzoïque, d'où l'obtention de son enthalpie libre standard de dissolution (donc de son affinité chimique standard) ([42], p.106).

► Plan

Introduction

Dans le cours précédent, nous avons appliqué le premier principe de la thermodynamique que vous avez vu en physique pour déterminer l'énergie thermique que pouvait dégager une réaction chimique. Or comme vous le savez, il y a d'autres principes de la thermodynamique, dont celui que vous connaissez bien : le deuxième principe de la thermodynamique. Pour rappel :

Premier principe : pour un système fermé, la variation d'énergie au cours d'une transformation quelconque est égale à celle reçue ou cédée par le système. $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$.

Deuxième principe : pour un système thermodynamique donné, il existe une fonction d'état S appelée entropie qui ne peut qu'augmenter, et telle que lors d'une évolution quelconque : $\Delta S = S_{ech} + S_c \geq 0$.

Dans le cas de la physique, les variables d'intérêts sont (T, P, V) alors qu'en chimie, on s'intéresse à $(T, P, V, \{n_i\})$ ou (T, P, V, ξ) . Dans toutes la suite du développement, si les variables d'une fonction d'état ne sont pas spécifiées, ce sont celles que j'ai mentionnées ici.

Le cours d'aujourd'hui va porter sur une fonction d'état nommée l'affinité chimique et son lien avec les potentiels chimiques. Nous nous limiterons ici à des cas simples (réactions uniques) en phases condensées.

Objectifs :

- Faire le lien entre affinité chimique et irréversibilité ;
- Utiliser l'affinité chimique pour prévoir l'évolution d'une réaction.

1. Traduction du second principe en thermochimie : affinité chimique de De Donder

Soit un système chimique siège d'une réaction chimique unique d'équation :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Hypothèses : le volume de ce système est fixe. Sa température et sa pression sont aussi fixes et imposés par la température et la pression extérieures. On suppose aussi que la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique.

Notre objectif est de traduire en termes chimiques l'irréversibilité de l'évolution de la composition du système chimique. Premier principe de la thermodynamique, appliqué à l'univers :

$$dU_{sys} + dU_{ext} = 0 \quad (17.1)$$

Ce principe traduit la conservation de l'énergie. A noter que les deux environnements (système et extérieur) peuvent échanger de l'énergie. Cette équation indique simplement qu'ils ne peuvent pas en créer.

On explicite les deux termes :

$$-P_{sys}dV_{sys} + T_{sys}dS_{sys} + \sum_i \mu_i dn_i - P_{ext}dV_{ext} + T_{ext}dS_{ext} = 0 \quad (17.2)$$

D'après les hypothèses : $dV = 0$ pour les deux et $T_{sys} = T_{ext} = T$.

$$TdS_{sys} + \sum_i \mu_i dn_i + TdS_{ext} = 0 \quad (17.3)$$

Comme vous l'avez déjà vu, on introduit l'avancement $\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$ pour simplifier les dn_i :

$$T(dS_{sys} + dS_{ext}) + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi = 0 \quad (17.4)$$

Second principe de la thermodynamique : $dS = \delta S_{ech} + \delta S_c$. Or le système et l'extérieur ne peuvent échanger l'entropie qu'entre eux, donc $\delta S_{ech,sys} = -\delta S_{ech,ext}$. On note $\delta S_c = \delta S_{c,sys} + \delta S_{c,ext}$. D'où :

$$T\delta S_c + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi = 0 \quad (17.5)$$

On peut maintenant introduire l'activité chimique de De Donder, comme la variable qui relie l'avancement de la réaction avec l'entropie créée. On obtient la relation de De Donder :

$$A = - \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) \Rightarrow Ad\xi = T\delta S_c \quad (17.6)$$

Or par l'énoncé du second principe, $\delta S_c \geq 0$. Par définition de la température, $T > 0$ aussi. On en déduit alors trois cas de figure :

- 1er cas : $A > 0$. Alors $d\xi > 0$. La réaction progresse dans le sens direct.
- 2ème cas : $A = 0$. Alors c'est que $\delta S_c = 0$ ce qui traduit un équilibre chimique (le système a cessé de changer de composition). On trouve alors que $(\sum_i \nu_i \mu_i) = 0$, ce qui est une condition d'équilibre qui est toujours valable même pour des systèmes plus complexes que celui que nous avons considéré ici.
- 3ème cas : $A < 0$. Alors $d\xi < 0$. La réaction progresse dans le sens indirect.

L'affinité chimique dépend de T, P et ξ et s'exprime en J/mol. Elle fait intervenir les ν_i dans son expression donc son signe s'inverse si on écrit l'équation de réaction dans le sens inverse. Tout comme pour le potentiel chimique, il est possible de définir une activité standard qui ne dépend que de la température :

$$A^o(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad (17.7)$$

On peut pousser l'analogie plus loin. Les potentiels chimiques pouvaient être exprimés sous la forme d'une différentielle de l'énergie interne ou de l'enthalpie. On peut faire de même avec l'affinité chimique :

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,P} \quad (17.8)$$

Mais ces dérivées partielles ne sont pas très utiles : elles se font à entropie fixe. On va introduire une fonction d'état plus pertinente pour interpréter le sens physique de l'affinité chimique. On introduit l'enthalpie libre G telle que :

$$G = U + PV - TS \Rightarrow dG = -SdT + vdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (17.9)$$

Ce qui permet de relier l'affinité chimique à une dérivée plus commode : $A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ (pratique car la plupart des réactions en phase condensée se font bien à T et P constantes). Et ce n'est pas tout. On remarque une analogie entre G et H : on pose comme pour H une grandeur de réaction $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$. Cette grandeur de réaction se trouve être l'opposé de l'affinité chimique.

$$A(T, P, \xi) = -\Delta_r G(T, P, \xi) = - \sum_i \nu_i \mu_i \quad (17.10)$$

On peut alors relier de la même manière l'affinité chimique standard avec l'enthalpie libre standard de réaction :

$$A^o(T) = -\Delta_r G^o(T) = - \sum_i \nu_i \mu_i^o \quad (17.11)$$

Nous avons établit précédemment que si $A = 0$, alors l'équilibre est établi. On ne pouvait rien en tirer au niveau des dérivées de U et H à cause de l'entropie qui pouvait être variable, mais ce problème a été résolu avec G. Ainsi, tant que le système est gardé à température et pression constante, $A = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$. De plus les deux sont inversement proportionnels. L'enthalpie libre G se comporte donc comme une énergie potentielle pour une réaction chimique à T et P constants, et l'affinité chimique permet de rendre compte du sens d'évolution qui permet d'aller en direction du minimum local le plus proche de potentiel, grâce à l'augmentation d'entropie induite :

([29], p.93)

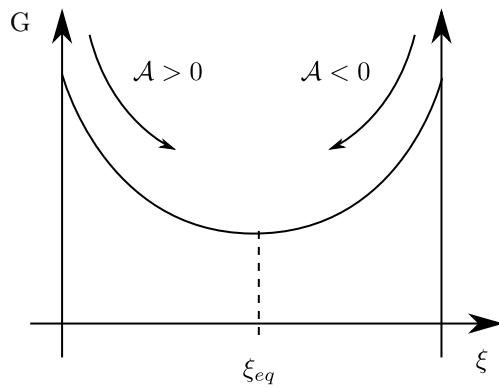


Figure 17.1 – Prévision de l'évolution avec l'affinité ([5], p.54)

Prenons un exemple simple : soit du diiode se partageant entre de l'eau et du cyclohexane (équilibre d'un constituant entre deux phases). On a donc :



On note μ_{aq} et μ_{org} le potentiel chimique du diiode dans les phases aqueuse et organique. $A = \mu_{aq} - m\mu_{org}$. On a alors trois cas :

- 1er cas : $\mu_{aq} > \mu_{org}$. Alors $A > 0$. Donc $d\xi > 0$, la réaction progresse dans le sens direct. Le diiode passe de la phase aqueuse à la phase organique.
- 2ème cas : $\mu_{aq} = \mu_{org}$. Alors $A = 0$. L'équilibre est atteint.
- 3ème cas : $\mu_{aq} < \mu_{org}$. Alors $A < 0$. Donc $d\xi > 0$, la réaction progresse dans le sens indirect. Le diiode passe de la phase organique à la phase aqueuse.

Dans le cas du transfert de phase, l'espèce chimique va de la phase au plus haut potentiel vers la phase au plus bas potentiel. Le potentiel d'une espèce dans une phase étant croissant avec l'activité de cette espèce dans la phase, cela tend à diminuer le potentiel le plus grand et à augmenter le potentiel le plus petit, jusqu'à atteindre l'équilibre.

I Transition : Ainsi, pour $A = 0$, notre milieu réactionnel est à l'équilibre, et pour $A \neq 0$ le système n'est pas à l'équilibre. Or comme vous le savez, on associe aux équilibres une constante d'équilibre K et un quotient réactionnel Q qui permettent eux aussi de caractériser le fait que le système soit à l'équilibre ($Q = K$) ou non ($Q \neq K$). On peut donc chercher un lien entre l'affinité chimique et ces deux paramètres.

2. Critère d'équilibre et affinité chimique

On reste dans le même cas que précédemment (volume, température et pression fixes, $\sum_i \nu_i B_i = 0$).

On rappelle la définition de la constante d'équilibre standard d'une réaction :

$$K^o = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} \quad (17.13)$$

On va donc devoir faire appel à des activités pour pouvoir relier la constante d'équilibre standard à l'affinité chimique. A ce stade, la seule grandeur qui peut être connectée avec des activités est le potentiel chimique. Dans le cas d'un mélange réel en phase condensée :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(a_i) \quad (17.14)$$

Or $A = -\sum_i \nu_i \mu_i$, d'où :

$$A = -\sum_i \nu_i (\mu_i^o + RT \ln(a_i)) = A^o - \sum_i \nu_i RT \ln(a_i) \quad (17.15)$$

$$A = A^o - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (17.16)$$

Attention : $a_i \neq a_{i,eq}$! Ici a_i désigne l'activité du constituant i à ce stade de la réaction (pas à l'équilibre) !

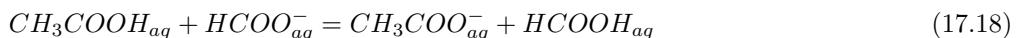
On reconnaît l'expression du quotient réactionnel $Q = RT\ln(\prod_i a_i^{\nu_i})$. De plus à l'équilibre $Q = K^o$ (Guldberg et Waage) et $A = 0$. On en déduit que $A^o = RT\ln(K^o)$. D'où :

$$A = RT\ln\left(\frac{K^o}{Q}\right) \quad (17.17)$$

Nous avons donc 3 moyens de caractériser un équilibre chimique : la somme des potentiels chimique est nulle, l'activité est nulle et le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre standard. ces trois moyens sont cohérents ensemble : l'un entraîne les autres par les égalités mathématiques les liant entre eux.

Exemple : on a initialement deux solutions, l'une d'elle contenant le couple acide base acide éthanoïque/ion éthanoate et l'autre contenant le couple acide base acide méthanoïque/ion méthanoate. Les deux solutions sont initialement à $\text{pH}=\text{pKa}$ de l'acide qu'elles contiennent de sorte que la concentration en chaque espèce est de 0.2 mol/L. On mélange 50mL de l'une des deux solution avec 50mL de l'autre. Dans quel sens a lieu la réaction ?

Étant donné qu'on a mélangé 50mL de l'une et 50mL de l'autre, on a dilué par 2 les concentrations en espèces à l'instant initial. Ainsi, à $t=0$, on a des concentrations telles que $[CH_3COOH]_0 = [CH_3COO^-]_0 = [HCOOH]_0 = [HCOO^-]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$. On écrit ensuite la réaction acide base ayant lieu dans un sens arbitraire :



Le pKa de l'acide éthanoïque est de 4.76 et celui de l'acide méthanoïque est de 3.76 (les deux à 25°C). On cherche à exprimer la constante de la réaction acide base en fonction de ces deux constantes d'acidité, on a : $K_{a/b}^o = \frac{K_{ethanoïque}}{K_{methanoïque}} = \frac{10^{-4.76}}{10^{-3.76}} = 10^{-1}$.

On assimile les concentrations aux activités : $Q_{initial} = \prod [B_i]^{\nu_i} = \frac{0.1 \times 0.1}{0.1 \times 0.1} = 1$.

On a donc $Q_{initial} > K^o \Rightarrow A_{initial} = RT\ln\left(\frac{K^o}{Q_{initial}}\right) < 0 \Rightarrow d\xi < 0$. La réaction va donc dans le sens inverse de celui que j'ai écrit. Une fois que l'on sait ça, il suffit d'appliquer un tableau d'avancement comme vous savez le faire pour déterminer la composition et le pKa à l'état final.

I Transition : Nous sommes donc capables de relier l'affinité chimique aux constantes d'équilibre des réactions et aux quotients réactionnels pour déterminer le sens d'évolution d'un système. Un autre point intéressant avec ce lien est que la constante d'équilibre standard des réactions, tout comme l'affinité chimique standard à laquelle elle est liée, dépend de la température. Il est donc possible avec les outils que je vous ai donné de déterminer comment faire varier la température pour optimiser une réaction.

3. Optionnel : Optimisation d'une réaction par déplacement de l'équilibre

On reste dans le même cas que précédemment (volume, température et pression fixes, $\sum_i \nu_i B_i = 0$). La réaction est placée dans un thermostat de sorte que c'est nous qui imposons la température. Nous voulons choisir une température qui maximise le rendement à l'équilibre.

Nous avons déterminé précédemment que :

$$A^o(T) = RT\ln(K^o(T)) \quad (17.19)$$

Or on avait dans la partie I) : $A^o(T) = -\Delta_r G^o(T)$, d'où :

$$RT\ln(K^o(T)) = -\Delta_r G^o(T) \quad (17.20)$$

On va maintenant chercher à relier $\Delta_r G^o(T)$ à des paramètres tabulés. Souvent, c'est l'enthalpie standard de réaction qui est tabulée (vu au cours précédent). On va donc créer un lien entre les deux.

$G = H - TS \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ car T est fixé. On reconnaît les grandeurs standard de réaction de l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie, on peut donc réécrire ce résultat sous la forme :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (17.21)$$

Et dans des conditions standard :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (17.22)$$

D'où, en réintroduisant la constante standard de réaction :

$$RT \ln(K^\circ) = -\Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ \quad (17.23)$$

$$\ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (17.24)$$

Pour obtenir l'évolution de l'équilibre, on dérive par rapport à la température :

$$\frac{d\ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (17.25)$$

C'est la loi de Van't Hoff. Le logarithme étant croissant avec K° , on en déduit les résultats suivant :

	$\Delta_r H^\circ$	K°
Endothermique	> 0	Augmente avec T
Exothermique	< 0	Diminue avec T

On vient ici de mettre en évidence la loi de modération de Le Châtellier : le système tend à s'opposer aux variations qui lui sont imposées. Si on augmente la température du milieu réactionnel, on déplace l'équilibre de telle sorte que le système va réagir pour consommer de la chaleur. A l'inverse, si on diminue la température, le système va chercher à réagir de sorte à en dégager. A noter qu'il peut dans ce dernier cas y avoir des problèmes de cinétiques qui ne sont pas pris en compte ici (nous sommes dans des considérations purement thermodynamiques).

Prenons un exemple concret : l'acide phosphorique ([12], p.190). Ses trois acidités sont exothermiques. Cela veut dire que K diminue avec la température. Or si K diminue, cela signifie que la quantité de base à l'équilibre est moindre, et qu'il reste plus d'acide. Ainsi, l'acide phosphorique perd de son acidité avec la température.

Conclusion

Les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ étant tabulées pour bon nombre de réaction, ou accessibles expérimentalement, on peut en déduire l'enthalpie libre standard d'une réaction, en dériver sa constante standard de réaction et prévoir avec le quotient réactionnel comment notre système va évoluer selon les conditions initiales imposées. On peut aussi déduire avec la loi de Van't Hoff comment l'équilibre va se déplacer si on fait varier la température.

Nous verrons dans le cours suivant comment les notions abordées ici peuvent être utilisées en électrochimie pour étudier les piles et les électrolyseurs, ce qui va donner lieu à plusieurs leçons sur le thème de l'électrochimie.

Conclusion alternative (partie optionnelle non traitée)

Ainsi, nous avons vu que l'affinité chimique permettait à travers les potentiels chimiques de prévoir le sens d'évolution d'une réaction, et que l'affinité chimique ainsi que les potentiels chimiques permettent de poser des critères d'équilibres utiles. Vous êtes donc maintenant capables de déterminer avec ces outils si un système chimique évolue, et si oui dans quel sens.

Nous verrons en TD que l'on peut utiliser les outils que j'ai introduit dans ce cours pour procéder à de l'optimisation de réactions à l'équilibre, par exemple en déplaçant la constante d'équilibre par chauffage ou refroidissement du milieu réactionnel.

Enfin, nous verrons dans le cours suivant comment les notions abordées ici peuvent être utilisées en électrochimie pour étudier les piles et les électrolyseurs, ce qui va donner lieu à plusieurs leçons sur le thème de l'électrochimie.

► Questions et commentaires

- Donner un phénomène dans lequel on ne peut négliger l'effet de volume en phase condensé.
- Revenir sur l'expression du potentiel dans le cas d'un mélange. Quelles sont les conventions ?
- Définition de la molalité ?

- Intérêt de la molalité par rapport à la concentration ?
- Qu'est-ce qu'une rupture d'équilibre ?
- Est-ce que c'est vrai que le quotient de réaction est inchangé avec la température ?
- Dans l'expérience de la dilution d'Oswald, qu'est-ce qu'il se passe si je dilue 10000 fois ?
- À quoi ressemblent les potentiels chimiques en phase gaz ?
- En quelle année Oswald a-t-il eu le prix Nobel ?

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 20/04/2019

| 📌 Remarque : Basée sur la présentation de A. Hamel, corrigée par M. Four le 15/04/2019.

► Bibliographie

- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [65] P. Atkins et J. De Paula. *Chimie Physique*. de boeck, 2015
- 📘 [8] F. Brénon-Audat. *Thermodynamique chimique*. Hachette supérieur, 1993
- 📘 [115] W. Müller-Esterl. *Biochimie et biologie moléculaire : cours*. Dunod, 2007
- 📘 [129] T. Ribeyre. *Chimie PC/PC*, un accompagnement au quotidien*. de boeck, 2014
- 📄 [17] P. Danis. Dessalement de l'eau de mer. *Techniques de l'ingénieur*, (J2700 v1), 2003
- 📘 [136] P. Triboulet. *De la filtration à l'osmose inverse - BUP 821*. UdPPC, 2000
- 🌐 [109] Lenntech. Procédé de dessalement par osmose inverse. <https://www.lenntech.fr/procedes/dessalement-osmose-inverse/dessalement-osmose-inverse-procede-de-dessalement.htm>, 2019
- ✚ Feuille de calcul : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc46_osmose.ods

► Introduction pédagogique

Positionnement : cette leçon suit le cours de thermochimie. Il se positionne comme un exemple d'application des potentiels chimiques. Dans les filières préparatoire (PC), cette partie est traitée sous forme d'approche documentaire, c'est pourquoi on prêtera une attention particulière aux applications et à montrer les apports de la thermochimie.

Prérequis :

- Potentiels chimiques, équilibres thermodynamiques ;
- Polymères (grandeurs caractéristiques) ;
- Mathématiques : développements limités ;
- Biologie : notions de protéines.

Difficultés : problèmes de notation des potentiels chimiques, difficulté à relier cette notion abstraite à des cas concrets.

Activités : Application de potentiels chimiques (TD), Utilisation d'un osmomètre (TP).

► Plan

Introduction

Le terme "osmose" vient du grec "poussée". Elle correspond au passage spontané à travers une membrane (perméable au solvant) d'un solvant pur dans une solution.

On dit de la membrane qu'elle est semi-perméable.

Objectifs :

- Comprendre le principe de l'osmose ;
- Lier les notions théoriques de thermodynamique à des applications concrètes.

1. Compréhension du phénomène d'osmose

A) Mise en évidence et modélisation du phénomène d'osmose

👉 Manip : Mettre une pomme de terre dans l'eau distillée et une autre dans l'eau sucrée

On constate, vis à vis d'un échantillon de référence, que le morceau dans l'eau distillée est plus gros et que celui dans l'eau sucrée est plus petit et le niveau d'eau est plus élevé.

Prenons le cas avec l'eau sucrée. On peut modéliser le système comme une cuve séparée par une membrane (chaire de la pomme de terre) et deux réservoirs contenant la solution extérieure et l'eau dans la pomme de terre (Figure 18.1).

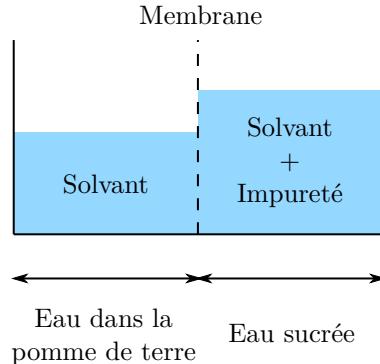


Figure 18.1 – Modélisation du phénomène d'osmose

⚠ **Transition :** Comment peut-on justifier ce "déplacement" de solvant ?

B) Apport de la thermodynamique

❑ Flex : Situation initiale

Considérons la situation initiale :

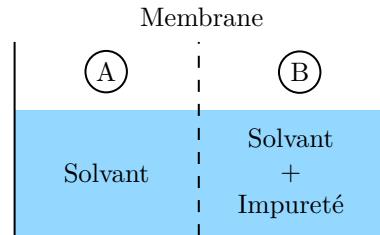


Figure 18.2 – Situation initiale

Dans le compartiment A se trouve le solvant pur. Écrivons l'expression de son potentiel pour le solvant (qui est un corps pur dans sa phase) :

$$\mu_S^A(T, p, x_S) = \mu_S^*(T, p) \quad (18.1)$$

Dans le compartiment B s'ajoute une contribution des impuretés au solvant pur dans sa phase :

$$\mu_S^B(T, p, x_S) = \mu_S^*(T, p) + RT \ln(x_S) \quad (18.2)$$

Dans notre cas, $x_S < 1$ d'où $\mu_S^A(T, p, x_S) > \mu_S^B(T, p, x_S)$.

On n'est donc pas initialement à l'équilibre thermodynamique : les potentiels ne sont pas égaux.

Le système évolue alors de manière à égaliser les potentiels, le solvant passe de A vers B.

L'équilibre est atteint lorsque les potentiels sont égaux de part et d'autre. Comme nous l'avons vu initialement, les niveaux d'eau sont différents. Par l'hydrostatique, cela induit une différence de pression que l'on va noter Π . Celle-ci est appelée pression osmotique.

En égalisant les équations 18.1 et 18.2, on trouve :

$$\underbrace{\mu_S^*(T, p + \Pi) - \mu_S^*(T, p)}_{\text{Variation de } \mu_S^*(T, p) \text{ de } p \text{ à } p + \Pi} = -RT \ln(x_S)$$

D'où :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_S^*(T, p)}{\partial p} \right)_T}_{V_S^* \text{ volume molaire du solvant pur}} \times \Pi = -RT \ln(x_S)$$

On écrit finalement :

$$V_S^* \Pi = -RT \ln(x_S) \quad (18.3)$$

Hypothèses :

- On se place dans le cas d'un mélange idéal ;
- Valable pour des solution diluées : on pose $\ln(x_S) = \ln(1 - x_i) \simeq -x_i$.

L'équation 18.3 devient alors :

$$\begin{aligned} V_m \Pi &= RT x_i \\ x_i &= \frac{n_i}{n_S + n_i} \simeq \frac{n_i}{n_S} \\ \Pi &= \frac{RT \times n_i}{V_m \times n_S} = RT c_i \end{aligned}$$

On trouve alors la relation de Van't Hoff :

$$\Pi = c_i RT \quad (18.4)$$

Ainsi la thermodynamique nous permet de comprendre l'origine de cette différence de pression (et de hauteur) dans les compartiments. Elle nous permet d'introduire la notion de pression osmotique qui va dépendre de la concentration en impureté et de la température.

⚠ Transition : La connaissance de ce phénomène est cruciale, notamment en milieu biologique, et permet de comprendre la préparation de solutions pour les injections intraveineuses.

C) Rôle en milieu biologique

Le liquide contenu dans nos cellules est le cytosol. Il contient de nombreux ions organiques, de petites molécules et des macromolécules.

La membrane plasmique est perméable à l'eau : c'est une membrane semi-perméable.

Le problème est que :

- Si on injecte une solution avec une concentration moindre en soluté (aussi appelée hypotonique), l'eau de cette solution va migrer dans la cellule pour la diluer (ces dernières vont gonfler) ;
- Si on injecte une solution plus concentrée en soluté (hypertonique), l'eau des cellules va migrer dans la solution (et ces dernières vont s'assécher).

▣ Flex : Phénomène d'osmose en milieu biologique ([115], p.18)

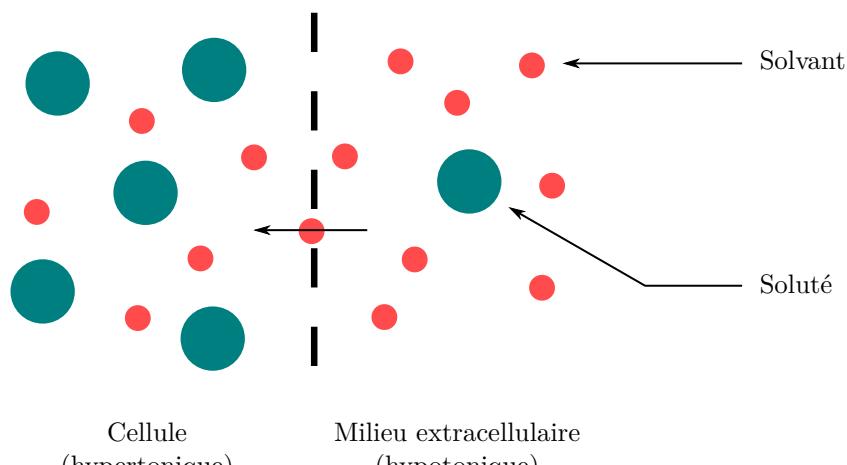


Figure 18.3 – Phénomène d'osmose en milieu biologique

Afin d'éviter que les cellules ne "gonflent" ou ne se "désèchent", ces dernières s'entourent d'un solution isotonique (i.e. l'activité osmotique est semblable à celle en milieu intracellulaire).

On fait alors en sorte d'injecter des solutions dites isotoniques, avec une concentration en NaCl ajustée pour que la concentration en soluté soit proche de celle du plasma sanguin.

I Transition : L'étude du phénomène d'osmose a permis de comprendre certains phénomènes. Il a aussi pu être mis à profit par l'Homme.

2. Utilisations du phénomène d'osmose

A) Comme outil d'analyse

L'osmose est utilisée pour déterminer la masse moléculaire de macromolécules. On reprend la relation de Van't Hoff :

$$\Pi = \frac{c}{M} RT = \rho gh \quad (18.5)$$

avec c la concentration du soluté en $g.dm^{-3}$ et M la masse moléculaire en $kg.mol^{-1}$.

□ Flex : Exemple de détermination par osmométrie ([65], p.155)

Pour déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre, on écrit :

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \quad (18.6)$$

On peut dès lors tracer $\frac{h}{c} = f(c)$ (Figure 18.4).

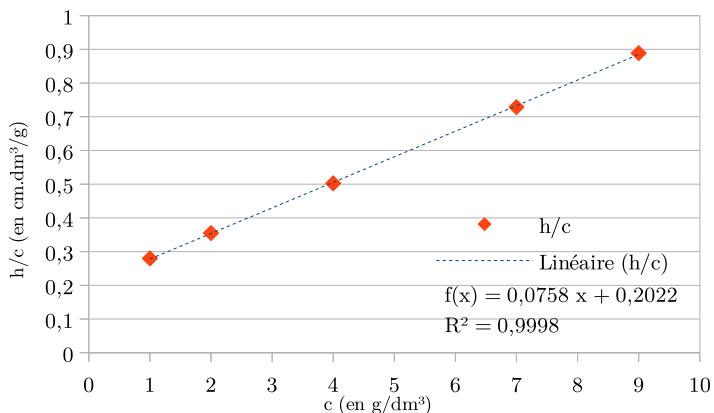


Figure 18.4 – Diagramme utilisé pour déterminer la masse moléculaire en nombre ([65], p.156)

En prenant $\frac{h}{c}$ à $c = 0 g.dm^{-3}$, on a un problème : la masse moléculaire serait nulle. Or ce n'est pas ce qui est observé ici, car l'équation réelle possède plusieurs ordres et celle que nous avons écrite n'est que l'ordre 0.

Ainsi, à $c = 0 g.dm^{-3}$, $\frac{h}{c} \simeq 0,202$. L'application numérique donne : $M = 1,2 \times 10^2 kg.mol^{-1}$.

I Transition : Outre cette application purement analytique, l'osmose a des applications bien réelles dans les pays où l'eau douce est difficilement accessible.

B) Au service de la séparation de composés

L'osmose est utilisée dessalage l'eau de mer. Ce procédé se révèle particulièrement intéressant dans des régions où il n'y a pas d'eau de source disponible ou faisant face à des insuffisances face à une croissance démographique importante. Le phénomène utilisé est l'osmose inverse (Figure ??).

On suppose que l'eau de mer contient majoritairement NaCl comme soluté avec $c_{NaCl} = 35 g/L$ soit une concentration de $600 mol/m^3$. On considère Na^+ et Cl^- d'où $c_{tot} = 1200 mol/m^3$. c_{tot} est appelé osmolarité en biologie.

On trouve $\Pi = 30 bar$.

Sachant que la puissance d'une pompe haute pression de $300 kW$ et que le débit est de $40 m^3.h^{-1}$ ([109]). L'énergie consommée est de $7.5 kWh.m^{-3}$.

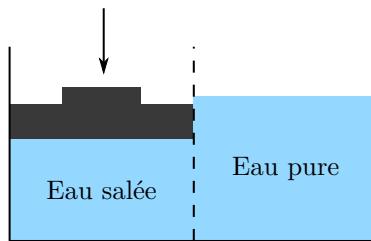


Figure 18.5 – Principe de l’osmose inverse

Si cela était réalisé par distillation, le coût serait plus important : il faut 2250 kJ par kg d'eau vaporisé. Soit 625 kWh.m^{-3} ! Cependant, cet avantage est contrebalancé par des problèmes d'entretien des membranes ainsi que par la nécessité de traiter l'eau après osmose (pas nécessaire avec la distillation).

Conclusion

Le phénomène d'osmose s'est alors révélé d'importance pour comprendre les précautions prises lors d'une injection intraveineuse. Nous avons vu que ce phénomène était d'origine thermodynamique et que la notion de potentiel nous permettait de l'expliquer. L'osmose se révèle intéressante pour comme application à des fins analytique ou industrielle.

► Questions et commentaires

- En L2 ou dans les programmes, dans quelles conditions le potentiel chimique est connu ? Quel niveau de détail des potentiels ont-ils vu ?
- En comparant un gaz et une phase condensée, pourquoi on prend en compte la variation de pression pour les gaz ?
- Quel paramètre varie beaucoup ? *Volume molaire. Il y a un rapport 1000.*
- Quelle est l'hypothèse réelle énoncée ? *Modèle des solutions idéales. Il n'y a pas que l'effet de concentration...*
- La fraction molaire quand on est pas idéal, que devient-elle ? *Terme γ et parler d'activité !*
- Exemple simple pour décrire le phénomène d'osmose ? *Pomme de terre dans l'eau sucrée.*
- Pour faire une solution isotonique ?
- Comment on fait pour injecter une solution isotonique ? Qu'est-ce qu'on peut injecter ? Exemple dans la vie courante ? *Sérum physiologique.*
- Phénomène où la pression joue sur le potentiel chimique ? *Transition de phase entre deux espèces allotropiques : carbone diamant/carbone graphite.*
- Procédé concurrent de l'osmose pour dessaler l'eau de mer ?
- Ne pas dire que c'est un phénomène de diffusion...
- Ne pas dire qu'il y a dilution dans l'osmose (le volume change)...
- Dire que l'on est isotherme mais ne pas enlever T.
- Intéressant de dire que si la pression varie pas, on ne peut pas expliquer l'osmose.
- Explication sur les végétaux aussi.
- Osmose inverse utilisée en agroalimentaire (pour concentrer les jus de fruits).

Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L3

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 24/05/2019

| ⚡ Remarque : Basé sur la présentation de L. Cuau corrigée par V. Wieczny le 14/11/2019.

► Bibliographie

- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [76] J. Lalande et M. Le Meur. *Chimie organique, Cours avec exercices résolus*. Masson, 1941
- 📘 [58] S. Glasstone ; K. Laidler et H. Eyring. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, 1941
- 📘 [19] F. Porteu de Buchère. *L'épreuve orale du CAPES de chimie*. Dunod, 2008
- 📘 [18] F. Daumarie. *Florilège de chimie pratique*. Hermann, 2002
- ⌚ [142] M. Vérot. Théorie de l'état de transition. <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-cinetique.pdf>, 2019
- ⌚ [37] ESPCI. Cinétique chimique, rappels. <https://cours.espci.fr/site.php?id=196&fileid=699>, 2019
- + Code Python : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc19_python.zip

► Introduction pédagogique

Positionnement : cette leçon suit celui sur la théorie de l'état de transition. Nous allons réutiliser les notions cinétiques et le mettre en application dans un cadre concret et faire le lien avec la chimie organique. On est en L3, c'est une fin de cycle et on essaie de faire le lien entre toutes les notions. Les étudiants savent faire des mécanisme, savent les intuiter mais il ne savent pas le pourquoi. On s'attachera à faire comprendre à l'élève que, plus que jamais, la chimie est une science expérimentale : c'est par l'expérience que les mécanismes sont déterminés et sur l'expérience que repose le modèle des flèches courbes.

Prérequis :

- Cinétique chimique : lois de vitesse, ordre de réaction (L1) ; théorie de l'état de transition (L3) ;
- Thermodynamique : enthalpie libre de réaction (L2) ;
- Chimie organique : mécanisme S_N1 , S_N2 (L1) ;
- Complexes : réaction sur les complexes (L3) ;
- Spectroscopie RMN (L1) ;
- Propriétés des solvants (L1) ;
- Atomes et isotopes (Secondaire).

Difficultés : faire le lien entre les notions de grandeurs d'activations et l'expérience. Beaucoup d'informations à assimiler et faire le lien.

Activités : solvolysé du chlorure de tertiobutyle (TP).

► Plan

Introduction

Vous avez maintenant une certaine expérience en chimie organique. En effet vous avez pu à de nombreuses reprises cotoyer divers mécanismes réactionnels. Avec vos connaissances, vous avez pu commencer à les intuiter en examinant par exemple quel réactif jouait un rôle de nucléophile et quel autre pouvait jouer le rôle d'électrophile. On a pu aussi directement les donner sans davantage d'explication sur ses origines.

Aujourd'hui on va justement voir que l'origine de ce mécanisme réactionnel et du formalisme des flèches courbes est directement lié à l'expérience. La compréhension de l'origine de ces mécanismes est d'une grande importance pour le

chimiste que ce soit pour optimiser une synthèse industrielle ou encore optimiser la sélectivité.

Objectif : Comprendre comment les résultats expérimentaux permettent de déterminer un mécanisme réactionnel.

1. Détermination de mécanisme réactionnel à l'aide de grandeurs d'activation

A) Étude de l'entropie d'activation pour une S_N

La première grandeur qui va nous intéresser ici est l'enthalpie standard d'activation.

❑ Flex : Rappel sur l'enthalpie d'activation et la loi de Eyring ([76], p.81)

Nous avions vu dans le cours précédent que l'on pouvait attribuer une enthalpie libre d'activation entre l'état initial et état de transition :

$$\Delta G^\ddagger(T) = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (19.1)$$

La loi de Eyring (1935) nous donne alors le lien entre cette enthalpie libre et la vitesse de la réaction :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(T)}{RT}\right) \quad (19.2)$$

| ❓ Remarque : Tout ça a déjà été vu, on rafraîchi la mémoire puis on dit comment on va obtenir les paramètres d'activation expérimentalement !

Les différents paramètres d'activation peuvent être obtenu par une étude cinétique en traçant par exemple $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

On aurait alors :

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (19.3)$$

La première chose qui peut être intéressante de regarder est l'évolution du désordre au cours du passage des réactifs à l'état de transition : c'est en effet un élément discriminant entre S_N1 et S_N2 . On s'intéresse alors à l'entropie d'activation notée ΔS^\ddagger .

Je vous propose dans un premier temps d'étudier la réaction de solvolysé du tertiobutyle ([76], p.82).

On veut chercher à savoir le mécanisme par un suivi cinétique. On a alors obtenu expérimentalement différentes constantes de vitesse à différentes températures :

T en °C	25	30	35	40
k en s^{-1}	401.9×10^{-6}	703.2×10^{-6}	1769×10^{-6}	3180×10^{-6}

Table 19.1 – Valeur des différentes constantes de vitesse ([18], p.75)

| ❓ Remarque : Valeurs aussi disponibles dans ([19], p.75).

On trace alors la régression linéaire de $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ de la forme $ax + b$ (Figure 19.1).

Les paramètres retournés par la régression Python sont :

$$a = -13000$$

$$b = 30$$

$$r^2 = 0.9895$$

Ainsi, on a :

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) = 30$$

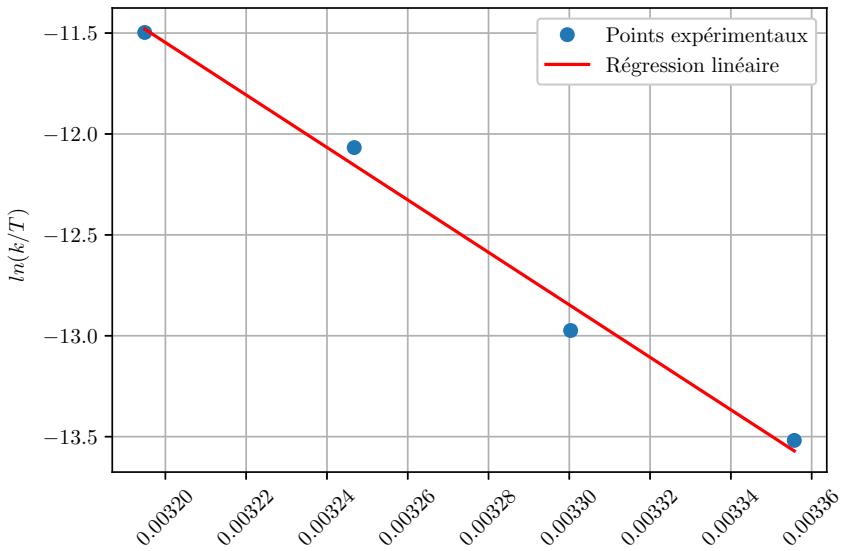


Figure 19.1 – Régression linéaire pour la détermination de l'entropie d'activation

On trouve alors :

$$\Delta S^\ddagger = 52 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (19.4)$$

On observe bien une augmentation du désordre, ce qui nous conforte dans l'idée que le mécanisme est une S_N1 .

On peut faire de même si on s'intéresse alors à la réaction de formation de l'éthanoate sur le bromoéthane (Figure 19.2).

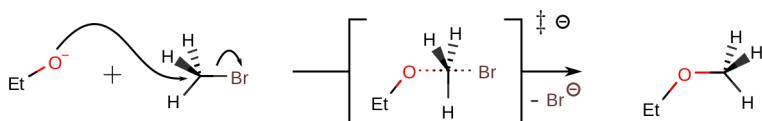


Figure 19.2 – Réaction de substitution sur le bromoéthane ([76], p.82)

Ici on constate bien une S_N2 : un seul acte élémentaire. Entre les réactifs et le complexe activé, on passe de deux à une molécule. Le désordre est alors moindre, on devrait observer une diminution de l'entropie donc un ΔS^\ddagger négatif. Et c'est ce que l'on observe : $\Delta S^\ddagger = -26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

⚠ **Transition :** Nous avons ici fait varier la température afin de constater son effet sur l'évolution de la constante de vitesse. Un autre paramètre d'activation peut être étudié en faisant varier la pression.

B) Étude du volume d'activation : exemple des complexes

On utilise alors une autre grandeur d'activation d'intérêt : le volume d'activation. On s'intéresse toujours à une réaction de substitution mais ce coup-ci sur le complexe $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)(_{2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2})\text{Br}]$. On se propose d'étudier la substitution du brome par des ions iodures.

| **💡 Remarque :** Il faut considérer la première étape comme cinétiquement déterminante.

En chimie inorganique, trois types de mécanismes se proposent à nous :

- Associatif : le nucléophile est lié au complexe dans l'état de transition. Cela se traduit par une diminution du volume t.q. $\Delta V^\ddagger < 0$.
- Dissociatif : un des ligands s'en va pour laisser le nucléophile se lier. Cela se traduit par une diminution du volume t.q. $\Delta V^\ddagger > 0$. Ce serait l'équivalent de la S_N1 .
- Concerté : équivalent à la S_N2 . Ici, on ne peut rien dire sur le volume d'activation.

Le volume d'activation est défini à partir de grandeurs thermodynamiques d'activation t.q. :

$$\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial P} = \Delta V^\ddagger \quad (19.5)$$

Or d'après l'équation d'Eyring :

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \\ \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial P} (\ln k)_T &= \frac{\partial}{\partial P} \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial P} (\ln k)_T &= -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \end{aligned}$$

En pratique, on trace alors $\ln k = f(P)$. La pente correspond alors à $-\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$.

Dans la littérature ([104], p.542), on trouve un volume d'activation de $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à un mécanisme associatif !

⚠ Transition : Mais ici, nous avons réalisé toute l'étude sur des composés en solution et nous avons négligé l'effet du solvant afin de simplifier l'étude. Nous allons voir que ce sernier a un impact certain sur l'état de transition.

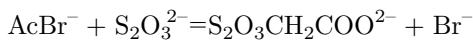
2. Détermination de mécanisme par changement de composition du système

A) Effet du solvant

▀ Flex : Evolution de la constante de vitesse de différentes réactions dans différents solvants ([58], p.431)

On observe ici l'approche du nucléophile. Comme on peut le voir, la constante de vitesse semble bien être influencé par le solvant. On va alors s'intéresser à l'influence de la permittivité relative du milieu et on va mener une étude en changeant la composition du système (ici en changeant le solvant).

Considérons la réaction suivante :



La constante cinétique de la réaction est liée aux charges présentes dans le milieu, et on peut établir l'expression suivante ([37]) :

$$\ln k = cste - \frac{\mathcal{N}_a z_a z_b e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r RT d_{ab}} \quad (19.6)$$

Ainsi, si ϵ_r diminue, la constante de vitesse augmentera si les espèces a et b sont de charges opposées. Si elles sont de mêmes charges, la constante de vitesse diminuera.

⚠ Attention : Ce n'est valable qu'en milieu dilué!!! En milieu concentré, il faudra regarder la force ionique et faire du Debye-Hückel.

Comment va-t-on pouvoir se renseigner sur la structure de l'état de transition ?

En regardant la linéarisation proposée, on peut déduire la distance entre les deux espèces. La pente nous donne alors une distance $d_{ab} = 5.1\text{\AA}$ ce qui est seulement un peu plus grand que la longueur caractéristique d'une liaison covalente. Cela permet de justifier que dans l'état de transition les deux réactifs sont assez proche, ce qui nous conforte dans l'idée d'un mécanisme de S_N2 .

⚠ Transition : Nous avons utilisé jusqu'ici une étude cinétique pour déterminer des grandeurs d'activation qui nous permettant de caractériser un état de transition. Un autre choix, qui vous aurait peut-être paru plus évident, est d'utiliser un "traceur" que l'on suivrait au cours de la réaction.

B) Effet isotopique

On fait ensemble le mécanisme de la réaction de Cannizaro avec nos connaissances ([79], p.1081).

Ici, on va essayer de voir d'où vient les trois protons sur le produit final. Pour cela, on utilise une méthode appelée marquage isotopique. On choisit alors de remplacer HO^- par DO^- .

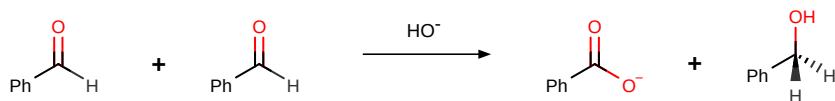


Figure 19.3 – Équation bilan de la réaction de Cannizzaro

L'intérêt dans l'utilisation du deutérium est qu'il est possible de détecter par RMN ^1H la formation d'une liaison C-D. En comparant les spectres, on verrait la disparition d'un proton du groupement CH_2 s'il y avait formation d'une liaison C-D. Or ce n'est pas ce qui est observé !

C'est donc un proton de l'aldéhyde qui vient se fixer sur le carbone ! On refait le mécanisme correct de la Cannizzaro correct ([79], p.1083) !

Conclusion

Nous avons vu à travers cette leçon différentes méthodes pour déterminer un mécanisme réactionnel. Pour cela, nous avons utilisé la cinétique chimique pour accéder à des grandeurs d'activations. Ces grandeurs nous renseignaient sur la structure du complexe activé lors de l'état de transition. L'étude de ces structures nous a permis de discriminer les deux réactions de S_N . Mais nous avons aussi vu qu'il était possible d'utiliser les techniques de caractérisation classique (RMN) en utilisant des espèces "traçantes".

La chimie femtoseconde est une autre technique d'élucidation des mécanismes réactionnels et qui fut récompensée du prix Nobel en 1999 Ahmed Zewail.

Rappel : Elle repose sur le principe suivant : une première impulsion de courte durée est envoyée sur les molécules pour amorcer une réaction chimique ; elle donne le temps zéro de l'expérience. Une seconde impulsion en retard sur la première d'une durée déterminée est envoyée sur le milieu où se déroule la réaction.

► Questions et commentaires

- Dans la leçon, théorie du complexe activé en niveau L2 ?
- Diagramme d'énergie potentielle en prérequis mais n'apparaît pas dans la leçon ?
- Tracer les deux profils micro et macro ?
- Énergie d'activation macro ou micro ? Comment est-elle déterminée expérimentalement ? *Mesure de plusieurs vitesses à plusieurs températures.*
- k est une grandeur macro ou micro ?
- Parmi les difficultés, différence entre complexe activé et état de transition ?
- Écriture "Réactifs → Produits" ? Que représente la flèche ?
- En quoi conclure qu'il s'agit d'un ordre 1 permet de conclure sur le mécanisme ?
- En quoi cette étude permet de montrer que l'eau intervient ? Les deux sont d'ordre...
- Risque de changer le solvant ?
- Peut-on conclure sur le mécanisme du coup ?
- Sur la partie conductivité, σ_0 ?
- Loi d'Arrhenius issue de la théorie des collisions ?
- Enthalpie libre d'activation associée à quelle réaction ?
- Pourquoi la relation d'Eyring est plus intéressante ? Qu'est-ce qui fait sa force ? Par rapport à la loi d'Arrhenius ?
- Que donnerait l'enthalpie d'activation comme information ? Pertinent comme grandeur ?
- Un étudiant vient vous demander, pour une réaction d'ordre 2 quelle est l'homogénéité ? Et pour Eyring ce n'est pas homogène ?
- À quel point voulez-vous que les élèves retiennent de la loi d'Eyring ?
- Un étudiant demande si l'enthalpie libre de réaction est une grandeur de réaction ?
- Pour un chimiste à quoi ça sert de connaître le mécanisme réactionnel ?
- Mécanismes les plus étudiés en ce moment ?

- Découvertes récentes sur les auxiliaires chiraux naturels ?
- Difficulté d'étude des cycles catalytiques ?
- Autres méthodes pour étudier les cycles catalytiques ? Oxydoréduction renvoie quelles infos ?
- Expliquer la notion de coordonnée réactionnelle ?
- = macro et → micro !

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [132] G. Scacchi. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011
- 📘 [4] G.C. Bond. *Heterogeneous Catalysis, principles and applications*. Oxford Science Publication, 1987
- 📘 [88] Vollhardt et Schore. *Traité de chimie organique 4ème édition*. De Boeck, 2004
- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique*. de boeck, 2010
- 📘 [99] B. C. Gates. *Catalytic chemistry*. Wiley, 1992
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Monsanto
- + Réaction de Friedel-Crafts : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc20_FC.png
- + Mécanisme de Friedel-Crafts : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc20_FCmeca.png

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Notions de base en cinétique : énergie d'activation, loi d'Arrhénius, coordonnées réactionnelles, intermédiaire réactionnel.
- Différence cinétique/thermodynamique.
- Interactions de Van Der Waals, diffusion.
- Chimie organique de base : alcène, addition nucléophile, sélectivité, spécificité, rendements.
- Acidité de Lewis et Bronsted.
- Degré d'oxydation d'un métal.
- Complexes de métaux de transition : centre métallique, ligands
- Estérification de Fischer, catalyse par l'acide.

Leçon dans le thème général de la chimie organique de niveau L2, avec réinvestissement de quelques notions de chimie analytique et de cinétique de L1. Cette leçon suit celle sur l'addition élimination, où les élèves ont vu la notion de catalyse acide qui a été rapidement abordée mais peu développée. Elle vient donc dans la suite logique pour proposer aux élèves un développement de la notion de catalyseur et leur utilisation en chimie organique. L'objectif de cette leçon est de bien souligner ce qui caractérise un catalyseur, les effets de la catalyse et les différents types de catalyseurs. La leçon sera aussi l'occasion d'introduire les cycles catalytiques pour préparer la prochaine leçon qui portera sur la métathèse des alcènes.

Difficultés : beaucoup de nouvelles informations dans ce cours. Pour simplifier leur assimilation, on augmentera progressivement la difficulté des exemples donnés dans ce cours, en partant d'un simple mécanisme sous contrôle de charge pour aller progressivement vers le cycle catalytique du procédé Wacker. Une deuxième difficulté se situe au niveau de la différenciation entre cinétique et thermodynamique, sur laquelle nous allons insister dans ce cours.

La catalyse en chimie organique est un domaine trop vaste pour être entièrement couvert en un cours de 30 minutes. Ce cours ne saurait donc être exhaustif. Par exemple, j'ai décidé de ne pas parler de catalyse enzymatique dans ce cours car ce type de catalyse est très particulier. Il se prête à une approche documentaire qui viendra en complément de ce cours.

Activités : activité documentaire sur la catalyse enzymatique.

TD : Procédé Monsanto (production d'acide acétique à partir du méthanol et du monoxyde de carbone, catalysé au rhodium), procédé Wacker, hydrogénéation d'alcyne par nickel de Raney (([24], p.264)).

TP : Couplage de Suzuki, réduction énantiomélective par une enzyme de carotte.

► Plan

Introduction

Dans le cours précédent, nous avons vu que l'introduction d'acide permettait d'accélérer la réaction d'estérification en activant l'acide carboxylique. Le proton ayant servi à l'activation n'est pas consommé et est restitué en fin de mécanisme. J'avais alors évoqué la notion de catalyseur, qui va l'objet du cours d'aujourd'hui.

Catalyse : Action d'un catalyseur pour accélérer une transformation chimique.

Catalyseur : Espèce chimique permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final du système tel que prévu par la thermodynamique. Le catalyseur n'est pas consommé par la réaction qu'il accélère.

On distingue 3 types de catalyse : hétérogène, homogène et enzymatique. Nous allons traiter les deux premiers cas dans ce cours, le troisième est un peu exotique et fera l'objet d'une activité documentaire à l'issue de ce cours.

Objectifs : Connaître les propriétés générales des catalyseurs et leurs effets sur les réactions chimiques catalysées. Savoir identifier les grandes étapes des mécanismes pour les catalyseurs hétérogènes et homogènes. Connaître des exemples concrets d'applications des catalyseurs hétérogènes et homogènes dans l'industrie.

Nous allons commencer ce cours en donnant quelques caractéristiques communes aux trois types de catalyse.

1. Mode d'action des catalyseurs

A) Généralités sur la catalyse

Un catalyseur ne peut pas donner accès à une réaction interdite thermodynamiquement (il ne modifie ni la constante d'équilibre de la réaction, ni son rendement), son effet est donc entièrement cinétique. C'est la raison pour laquelle une réaction de Fisher même catalysée par de l'acide a besoin d'un Dean-STark pour augmenter son rendement. On rappelle la loi empirique d'Arrhénius : $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ avec A un facteur de collision effective et E_a l'énergie d'activation.

Le catalyseur est capable d'agir sur l'énergie d'activation : il va remplacer une étape lente de très haute énergie d'activation par des étapes élémentaires rapides de faible énergie d'activation. Cet abaissement de l'énergie d'activation est due à la création d'un chemin réactionnel différent du premier, passant par des intermédiaires réactionnels proches structurellement.

□ **Flex :** Schémas de $E = f(C.R.)$ de la page 425 du Scacchi (oxydation du dihydrogène sur platine). Remplacer H par E.

Les industriels utilisent beaucoup les catalyseurs pour les bénéfices apportés (augmentation de la vitesse de réaction, économies d'énergie de chauffage). Il faut donc que les catalyseurs obéissent à un certain cahier des charges pour être intéressants :

- Résistance à l'empoisonnement : bien qu'il ne soit pas consommé par la réaction d'intérêt, un catalyseur peut être empoisonné par des réactions parasites ce qui réduit son efficacité. Un industriel veut que son catalyseur résiste le plus longtemps possible avant de devoir le remplacer.
- Spécificité : un catalyseur est plus ou moins spécifique de la réaction à laquelle il est associé. Plus il est spécifique, moins il risque de provoquer des réactions parasites, donc meilleurs seront les rendements.
- Sélectivité : il se peut qu'un réaction forme plusieurs produits dont un seul d'intérêt. Dans ce cas, il faut trouver un catalyseur qui accélère préférentiellement la réaction formant le bon produit pour obtenir un meilleur rendement.
- Récupération : le catalyseur doit pouvoir être facilement extrait du milieu réactionnel pour être réutilisé après récupération du produit.

On peut mesurer les performances d'un catalyseur à travers plusieurs paramètres : d'une part les rendements et sélectivités, classiques en chimie organique, et d'autre part les TON et TOF.

TON : Turn Over Number : quantité de réactif que peut convertir une certaine quantité de catalyseur avant d'être empoisonné. Les quantités sont exprimées en mol ou en kg, voir parfois en nombre de sites actifs pour le catalyseur. Le plus souvent on utilise les masses (permet à l'industriel de calculer le prix du catalyseur).

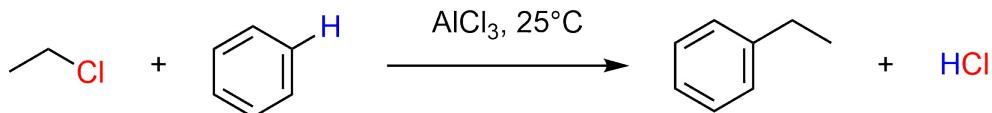
TOF : Turn Over Frequency : quantité de réactif que peut convertir une certaine quantité de catalyseur par unité de temps. De même que précédemment, les quantités peuvent être exprimées en mol ou en kg. Le TOF varie au cours du

temps (hausse durant le temps d'amorçage, constant durant le régime stationnaire, puis baisse au fur et à mesure de l'empoisonnement).

⚠ Transition : Nous venons d'étudier des propriétés générales à tous les types de catalyses. Nous allons maintenant illustrer le mécanisme du fonctionnement du catalyseur dans le cas d'une alkylation de Friedel-Crafts.

B) Exemple de catalyse acide d'une réaction

([88], p.662)



Dessiner le mécanisme au tableau

Le trichlorure d'aluminium(III) sert ici de catalyseur : il commence le mécanisme par une étape d'activation de l'halogénoalcano. Il s'agit d'un catalyseur homogène.

Catalyseur homogène : le catalyseur est dans la même phase que les réactifs (ici en phase organique).

Sans catalyseur, la réaction ne peut pas se faire : l'énergie d'activation est trop élevée à cause de la perte de l'aromaticité lors de l'attaque nucléophile du benzène. L'halogénoalcano seul n'est pas assez électrophile pour compenser cette perte de stabilité. L'introduction du trichlorure d'aluminium va permettre une première étape d'activation qui augmente fortement l'électrophilie et permet la substitution électrophile aromatique. J'insiste bien sur le fait que la réaction était au départ permise thermodynamiquement mais **cinétiquement bloquée**, d'où l'intérêt de la catalyse qui permet de la "débloquer".

⚠ Transition : Cette catalyse présente néanmoins des inconvénients importants : le rendement reste faible du fait d'une faible sélectivité par rapports aux réactions parasites : polyalkylation, réarrangement possible du carbocation (voir ([88], p.664-664)). En industrie, on préférera souvent des catalyseurs dont les propriétés sont plus facilement modulables et qui sont plus efficaces. La famille d'éléments chimiques qui correspond à ces critères est celle des métaux de transition, moyennant un coût plus élevé qui est en partie compensé par la longue durée de vie d'un catalyseur.

2. Catalyse par des métaux de transition

A) Catalyse hétérogène pour l'hydrogénéation des alcènes

Réaction d'hydrogénéation ([24], p.189) première entrée.

Catalyse hétérogène : le catalyseur forme une phase à part de celle des réactifs. On utilise en général un catalyseur solide et des réactif en phase liquide ou gaz, de manière à récupérer le catalyseur solide en fin de réaction.

Représenter au tableau les étapes du cycle catalytique sur une surface de PtO₂ : diffusion vers la surface du catalyseur dans le pore (Van Der Waals), adsorption (physisorption et chimiesorption, effets électroniques et liaisons chimiques), première addition d'hydrogène, deuxième addition d'hydrogène, désorption du produit, diffusion loin du catalyseur. Conclure quant à la sélectivité (SYN-addition).

A noter que ce mécanisme pourra être modifié selon la nature des réactions mises en jeu, mais les grandes étapes (diffusion, adsorption, réaction, désorption et diffusion) restent valables pour les catalyses hétérogènes en général.

Pour être efficace, un catalyseur doit avoir la possibilité de créer des liaisons réversibles. Si ces dernières sont trop faible, le catalyseur échoue à mettre en contact les réactifs. Si elles sont trop fortes, les réactifs s'accrochent à la surface mais ne peuvent pas réagir. C'est le principe de Sabatier, résumé dans un graph nommé la courbe en volcan.

☒ Flex : Principe de Sabatier : ([4], p.65) (hydrogénéation de l'éthène, $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$). Mettre les éléments chimiques : le rhodium est tout au sommet (contrairement à indiqué dans le texte).

Expliquer les étapes du mécanisme qui illustrent la courbe en volcan : adsorption des réactifs et addition des hydrogènes.

⚠ Transition : La catalyse hétérogène est très utilisée en industrie, et essentielle à notre mode de vie. 80% des procédés industriels sont catalysés par catalyse hétérogène. Son principal avantage est la facilité à isoler et réutiliser le catalyseur. Son principal inconvénient est le fait que la vitesse de réaction, aussi rapide soit-elle à la surface du catalyseur, sera limitée par la vitesse de diffusion des espèces chimiques. Il existe toutefois un autre type de catalyse qui ne présente pas l'inconvénient de la diffusion : la catalyse homogène.

B) Catalyse homogène : catalyseur de Wilkinson

([89], p.913)

([99], p.83) Pour des constantes de vitesse, mais sans doute pas le temps...

Winkinson : PN 1973 pour son travail sur la chimie organométallique.

Même réaction (hydrogénéation des alcènes) mais en catalyse homogène (déjà défini précédemment).

Le mécanisme pour une catalyse homogène par métaux de transition s'écrit sous forme d'un cycle catalytique avec plusieurs processus élémentaires possibles :

Dessiner le cycle catalytique du catalyseur de Wilkinson

Décompte électronique : Rhodium(0) d9. Chaque ligand compte pour deux électrons mais le chlore, les hydrogènes et l'alcane (ligands X) font monter le degré d'oxydation de 1, ce qui retire un électron. Par exemple, pour $[RhCl(PPh_3)_2H(alcane)]$, on a 9 électrons du métal plus 10 électrons des ligands moins 3 électrons pour le degré d'oxydation (chlore + H + alcane). Donc 16 électrons.

- Dissociation d'un ligand, le précurseur de Rhodium(I) ($16e^-$) donne alors le complexe réactif ($14e^-$)
- Addition oxydante du dihydrogène, complexe de Rh(III) ($16e^-$)
- Coordination de l'alcène sur le centre métallique, pas de changement degré d'oxydation mais le nombre d'électrons augmente de 2 ($18e^-$)
- 1ère migration d'hydrogène avec établissement d'une liaison σ avec l'alcane formé. Le Rhodium reste au degré (III) mais perd deux électrons ($16e^-$).
- Élimination réductrice du produit, le Rhodium revient à son état en début de cycle (degré (I) et $14e^-$).

Attention : Certaines sources remplacent la dissociation par un échange de ligand où un ligand PPh_3 est remplacé par une molécule de solvant lors de la première étape. Il faut alors rajouter le solvant jusqu'à la coordination de l'alcène (qui devient aussi une substitution de ligand). Le solvant revient lors de la 1ère migration. Les degrés d'oxydation restent les mêmes mais le nombre d'électrons augmente de 2 tant que le solvant est coordonné.

Au cours du cycles, le degré d'oxydation du métal change et on passe par des intermédiaires plus ou moins stables. De manière générale, les métaux avec 18 ou 16 électrons de valence sont stables. Les intermédiaires à 14 électrons présents dans ce cycle ont des durées de vie courte, ce qui les rend difficiles à observer expérimentalement.

Cette hydrogénéation est une syn-addition comme l'exemple précédent. Le catalyseur de Wilkinson permet des réactions plus sélectives que la catalyse hétérogène, même sans changer ses ligands. Il est notamment très sensible à l'encombrement stérique et réduira toujours avec une forte sélectivité les insaturations peu encombrées. Il est aussi stéréosélectif : il réduit mieux les alcènes Z que les alcènes E.

L'intérêt principal des métaux de transition en catalyse homogène est qu'il est possible de coordonner des ligands dessus. La coordination entraîne plusieurs propriétés intéressantes. Par exemple, il est possible d'affaiblir des liaisons multiples d'un réactif lors de la coordination du composé au centre métallique, ce qui rend plus facile l'addition d'atomes dessus. Il est aussi possible d'induire de la stéréosélectivité en coordinant des ligands chiraux mais non réactifs sur le centre métallique.

D'autres avantages entrent en jeu par rapport à la catalyse hétérogène : comme dit précédemment, la diffusion en limite plus la vitesse de la réaction. Ici, c'est la coordination de l'alcène qui est l'étape limitante. La réaction se fait dans des conditions douces (25 degrés celsius et une pression de 1 atmosphère). Toutefois, il est plus difficile d'isoler le catalyseur des produits en fin de réaction. C'est le principal défaut de ce type de catalyse.

Conclusion

Rappel de ce qui a été vu : effet cinétique de la catalyse, catalyses hétérogènes et homogènes chacune avec leur type de mécanisme associé. Les exemples montrés dans ce cours sont simples, l'hydrogénéation n'est pas la seule réaction catalysée qui existe et nous en verrons plus en TD. On a également parlé de la catalyse enzymatique qui fera l'objet d'une activité documentaire.

Ouverture sur la métathèse des alcènes, objet du cours suivant.

► **Questions et commentaires**

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [132] G. Scacchi. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011
- 📘 [73] J. Berg ; J. Tymoczko et L. Stryer. *Biochemistry (Sixth Edition)*. Dunod, 2005
- 📘 [103] J-P. Leroux J-C. Chottard, J-C. Depesay. *III) Réactions organiques et enzymatiques*. Hermann, 2008
- 📘 [66] D. Voet et J.-G. Voet. *Biochemistry (Fourth Edition)*. Wiley, 2011
- 🌐 [44] H. M. Berman et al. The Protein Databank. <http://www.rcsb.org/>, 2019 Rechercher la "bovine alpha-chymotrypsin" ou son nom de code : "1YPH"
- ✚ Photos : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc21_photos.zip

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Cinétique d'une réaction chimique, vitesse de réaction
- Mécanismes réactionnels : actes élémentaires, établissement des lois cinétiques (AEQS, ECD)
- Notion de catalyse, catalyseur
- Addition élimination, hydrolyse des amides et esters (addition-élimination), hydrolyse des acétals et hémiacétals.
- Forces intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogènes, hydrophilie, hydrophobie).
- Notion de complexe
- Notion d'acide aminé et de liaison peptidique.

Ce cours entre dans le thème de la catalyse en chimie organique. Il permet de faire le lien entre des connaissances de domaines variés de la chimie : interactions soluté-soluté et soluté-solvant, cinétique, catalyse, chimie organique.

Cours qui vient dans la suite logique des cours sur les catalyses homogène et hétérogènes. La catalyse enzymatique fait l'objet d'un cours à part car contrairement aux deux types de catalyses précédents, elle est d'origine biologique, ce qui lui confère certaines spécificités (structure, site actif, interactions particulières avec les substrats...).

Difficultés : faire le lien entre toutes les connaissances nécessaires pour comprendre ce cours. En particulier, si l'élève possède des lacunes sur les cours précédents qui sont mentionnés en prérequis, sa compréhension du fonctionnement des enzymes sera impactée.

Solution : l'enzyme choisie (chymotrypsine) fait intervenir un mécanisme relativement simple, proche de ceux donnés en cours de chimie organique. L'établissement du modèle cinétique de Michaëlis-Menten sera aussi faite de manière détaillée.

TD : Étude de l'impact des inhibiteurs sur la cinétique des enzymes.

TP : Catalyse enzymatique stéréospécifique d'une réduction de cétone (TP carottes).

► Plan

Introduction

Cours précédents sur les catalyses homogènes et hétérogènes. Ici on va étudier un type de catalyse un peu différent des deux précédents : la catalyse enzymatique.

La catalyse enzymatique s'appuie sur des macromolécules biologiques nommées enzymes pour jouer le rôle de catalyseur.

Enzyme : protéine hydrosoluble, capable de catalyser des réactions chimiques en milieu biologique. Les enzymes sont essentielles pour les êtres vivants : elles servent entre autre pour la digestion, les conductions nerveuses, la synthèse d'hormones, la croissance des cellules, etc... Elles sont présentes chez les animaux comme chez les végétaux.

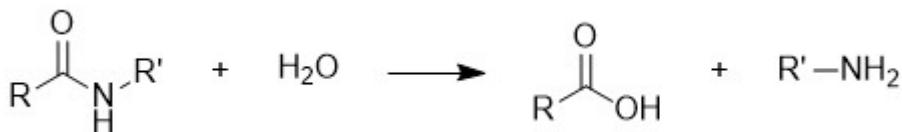
Substrat : une enzyme agit sur un substrat. Le substrat est la molécule d'intérêt dont la réaction est catalysée par l'enzyme.

❑ Flex : 6 classes d'enzymes.

Pour ce cours, nous nous appuieront sur un exemple précis d'enzyme : la chymotrypsine. La chymotrypsine est une hydrolase synthétisée dans le foie, pour digérer les protéines.

❑ Flex : Encadrer hydrolase et écrire chymotrypsine

Bilan de la réaction catalysée par la chymotrypsine (hydrolyse des amides) :



Objectifs : Connaître le mécanisme d'action des enzymes. Comprendre la cinétique enzymatique qui leur est associée.

Dans un premier temps, on va mettre en évidence le mécanisme de catalyse de la réaction.

1. Mécanisme de la catalyse enzymatique

A) Structure des enzymes et site actif

([66], p.106)

Les enzymes sont des protéines, donc sont formées d'acides aminés. On définit pour les protéines en général (et donc les enzymes) une hiérarchie structurale :

- Structure primaire : séquence d'acides aminés liés par liaison covalente.
- Structure secondaire : repliement de la chaîne d'acide aminés (structure primaire) en entités structurales de type hélices α et feuillets β .
- Structure tertiaire : structure tridimensionnelle du peptide entier, déterminée par les interactions hydrophobes/hydrophiles des entités secondaires entre elles et avec le solvant.
- Structure quaternaire : arrangement spacial de sous-unités (structures tertiaires).

La structure est très importante pour les enzymes : elle va mener à la création d'un site actif. Ce site correspond à l'emplacement de l'enzyme dans lequel le substrat sera positionné pour réagir. Le site actif est constitué de telle sorte qu'il présente des interactions faibles avec le substrat. Les interactions sont calibrées pour favoriser l'adsorption du substrat sur le site actif et la désorption du produit.

La structure des enzymes leur confère des propriétés différentes des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Les enzymes sont plus sélectives de leurs substrat, et plus spécifiques de leurs produits. Elles peuvent être stéréosélectives et catalyser des réactions asymétriques car les acides aminés qui les composent sont chiraux, donc l'enzyme elle-même peut présenter un site actif chiral. Les enzymes sont très sensibles aux conditions dans lesquelles elles sont placées (solvent, température, pH). Si elles sont placées dans des conditions trop éloignées du milieu biologique dont elles sont extraites, leur structure est susceptible d'être altérée ce qui dénature leur site actif et supprime leurs propriétés de catalyseurs.

([132], p.311)

Pour l'enzyme que nous avons choisie comme exemple, la chymotrypsine, le site actif est une sérine dite "active", à proximité d'une histidine. Ces deux acides aminés vont présenter à la surface de l'enzyme leurs groupes fonctionnels réactifs : une imidazole pour l'histidine (cycle aromatique azoté) et un alcool primaire pour la sérine.

❑ Flex : <http://www.rcsb.org/3d-view/1YPH/1>

Chercher le ligand soufré D, l'histidine se trouve à proximité. Une fois celle-ci repérée, passer en style "licorice" et supprimer les ligands, puis zoomer. Les images mises en ressources permettent de vous guider.
([103], p.246)

On remarque aussi à proximité des fonctions imidazole et alcool un espace vide. Cet espace permet à l'enzyme d'être sélective : il présente en surface des groupes hydrophobes qui vont fixer par des interactions non covalentes le groupe latéral le plus hydrophobe de la protéine à hydrolyser. Ainsi, l'hydrolyse a lieu de manière sélective sur l'amide proche du groupe le plus hydrophobe de la protéine ([103], p.244). C'est également par cette poche que la protéine à hydrolyser rentre dans l'enzyme et atteint le site actif.

⚠ **Transition :** Une fois la protéine fixée dans le site actif, l'hydrolyse peut commencer. On va maintenant l'étudier.

B) Hydrolyse de liaisons peptidiques par la chymotrypsine

([103], p.246) ([132], p.311)

Commentaire des étapes :

- La protéine avec l'amide à hydrolyser se place dans le site actif grâce aux interactions hydrophobes avec la poche à proximité.
- L'imidazole capte le proton de l'alcool, ce qui permet à l'oxygène de l'alcool d'effectuer une addition nucléophile sur le carbone de l'amide (l'oxygène de l'amide récupère un doublet non-liant). Cela se fait en une seule étape (pas de passage temporaire à l'alcoolate).
- L'un des doublets non liants de l'oxygène chargé se rabat pour reformer une double liaison avec le carbone, ce qui permet d'éliminer l'amine et de former un ester. En même temps, l'azote récupère le proton que l'imidazole avait pris à l'alcool de la sérine.
- Une molécule d'eau diffuse dans le site actif et se lie par liaison hydrogène à l'imidazole.
- L'imidazole récupère un proton de l'eau, qui va utiliser le doublet ainsi libéré pour effectuer une addition nucléophile sur l'ester formé après élimination de l'amine.
- Après l'addition, on passe directement à l'élimination sans prototropie : l'oxygène de la sérine s'élimine de l'hémiacétal et capte le proton de l'imidazole. On a donc formé l'acide carboxylique et régénéré l'alcool de la sérine.
- Le produit diffuse hors de l'enzyme. L'enzyme peut réagir à nouveau.

Bilan : Le mécanisme est le même que pour une hydrolyse des amides en milieu basique, sauf qu'il n'y a ici pas besoin d'ions hydroxyles : un milieu aqueux suffit grâce à la catalyse enzymatique. L'imidazole joue à la fois le rôle de base et d'acide, tandis que l'alcool de la sérine sert d'activateur qui va transformer l'amide en hémiacétal, plus réactif vis-à-vis de l'eau. L'hydrolyse peut donc s'achever avec formation de l'acide carboxylique.

❑ **Flex :** Conclure avec un diagramme E-CR (barrières d'énergie) pour montrer que le mécanisme de catalyse est proche de celui des autres types de catalyseurs : on réduit la barrière d'énergie à l'aide de sous-étapes séparées par de faibles barrières énergétiques.

Dans une hydrolyse basique, les deux étapes les plus lentes sont l'addition de l'hydroxyle et l'élimination de l'amine chargée négativement. Ici, la catalyse enzymatique permet de simplifier ces deux étapes grâce à l'histidine. Au lieu de faire s'additionner d'un ion hydroxyle, le mécanisme commence par l'addition d'un alcoolate (plus nucléophile que HO^-) catalysée par l'histidine qui joue le rôle de base. De plus, au lieu d'éliminer une amine avec une charge, la réaction permet d'éliminer une amine non chargée grâce à l'histidine qui joue cette fois le rôle d'acide.

En conséquence, la réaction d'hydrolyse des amides est de l'ordre de 10^6 fois plus rapide via la catalyse par la chymotrypsine que par la catalyse acide ou basique.

⚠ **Transition :** La catalyse enzymatique, tout comme la catalyse hétérogène ou homogène, permet donc bien d'accélérer fortement la cinétique d'une réaction. On propose d'étudier des modèles qui permettent de rationaliser et d'étudier les effets cinétiques des enzymes.

2. Cinétique de la catalyse enzymatique

A) Modèle de Michaëlis-Menten

([132], p.312) et en plus détaillé : ([73], p.218)

Parmi les réactions catalysées par des enzymes et ne faisant intervenir qu'un seul substrat, il a été observé expérimentalement que beaucoup d'entre elles (mais pas toutes) admettent les résultats empiriques suivants :

- La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'enzyme

- A faible avancement de la réaction, la réaction admet un ordre 1 par rapport au substrat. Il peut y avoir dégénérescence de l'ordre si le substrat est suffisamment concentré. La réaction admet alors un ordre 0 par rapport au substrat.
- Les étapes déterminantes pour la cinétique sont l'étape de formation du complexe enzyme substrat (dans notre cas : diffusion de la protéine vers le site actif de la chymotrypsine et ancrage de la chaîne latérale hydrophobe dans la cavité hydrophobe de l'enzyme) et l'étape de formation du produit avec libération de l'enzyme.

En 1913, Leonor Michaelis et Maud Menten ont proposés un modèle rendant compte de ces observations. Ce modèle tient compte du fait que la catalyse enzymatique met en jeu un intermédiaire spécifique ES traduisant la complexe formé entre l'enzyme E et le substrat S (via des interactions faibles). Ce complexe est nécessaire pour enclencher les réactions chimiques qui mènent ensuite au produit. Le modèle est le suivant :



Au temps initiaux ($t \approx t_0$), on peut simplifier ce modèle : $[S]_t \approx [S]_0$ et $[P]_t \approx 0$. On va donc considérer constante la concentration en S et on va négliger la réaction de vitesse $v_{-2} = k_{-2}[P]_t[E]_t$ par rapport aux autres vitesses. Le modèle devient donc :



Avec $[S]_t \approx [S]_0$. La vitesse de formation du produit est donc $v = k_2[ES]_t$. On cherche à exprimer cette vitesse uniquement en fonction de la concentration en substrat. Dans un premier temps, on va faire l'hypothèse de l'état stationnaire (le complexe ne s'accumule pas). Cet équilibre se traduit par la relation :

$$v_{formationES} = v_{destructionES} \quad (21.3)$$

D'où :

$$k_1[E]_t[S]_t = k_{-1}[ES]_t + k_2[ES]_t \xrightarrow{[S]_t \approx [S]_0} [ES]_t = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)}[E]_t[S]_0 \quad (21.4)$$

Pour simplifier, on pose la constante de Michaelis : $K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$. On a donc :

$$[ES]_t = \frac{[E]_t[S]_0}{K_M} \quad (21.5)$$

Dans un second temps, on va utiliser la conservation de la quantité de matière de l'enzyme : $[E]_0 = [E]_t + [ES]_t$. D'où :

$$[ES]_t = \frac{([E]_0 - [E]_t)[S]_0}{K_M} \quad (21.6)$$

Après simplification, on obtient :

$$[ES]_t = [E]_0 \frac{[S]_0}{[S]_0 + K_M} \quad (21.7)$$

On réinjecte dans l'expression de la vitesse de formation du produit :

$$v = k_2[E]_0 \frac{[S]_0}{[S]_0 + K_M} \quad (21.8)$$

On peut encore simplifier un peu cette expression. Soit v_{max} la vitesse maximale, vitesse pour laquelle toute l'enzyme est occupée en permanence ($[ES]_t = [E]_0$). Ainsi $v_{max} = k_2[E]_0$. On peut alors écrire :

$$v = v_{max} \frac{[S]_0}{[S]_0 + K_M} \quad (21.9)$$

Ce qui correspond à l'équation de Michaelis-Menten.

On retrouve bien les constats empiriques présentés précédemment : pour de faibles concentrations de S, $[S] \ll K_M$ et la vitesse de formation du produit est d'ordre 1 par rapport au substrat. A l'inverse pour de fortes concentrations de

S $[S] >> K_M$ et les $[S]$ se simplifient ce qui donne $v \approx v_{max}$ qui est d'ordre 0.

⚠ **Transition :** Une fois l'équation de Michaelis-Menten établie, il reste à l'exploiter expérimentalement pour en tirer les valeurs de K_M et v_{max} et les interpréter.

B) Étude expérimentale des enzymes

([132], p.314) et ([73], p.220)

Pour les données : ([73], p.220)

L'équation de Michaelis-Menten nous montre qu'il est possible d'étudier quantitativement la cinétique de l'enzyme. Les seules conditions à réunir sont de connaître la concentration initiale en enzyme et de faire différents tests avec des concentrations initiales différentes en substrat.

On commence par linéariser l'équation de Michaelis-Menten :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{[S]_0} \times \frac{K_M}{v_{max}} + \frac{1}{v_{max}} \quad (21.10)$$

En traçant la droite d'équation $\frac{1}{v} = f(\frac{1}{[S]_0})$, on obtient le graphe réciproque de Lineweaver-Burk :

- Une droite de pente $\frac{K_M}{v_{max}}$
- Une ordonnée à l'origine de $\frac{1}{v_{max}}$
- Une intersection avec l'axe des abscisses pour $x = -\frac{1}{K_M}$

On en tire les valeurs de v_{max} et K_M . Pour un catalyseur, v_{max} n'est pas un paramètre usuel, on préférera le convertir en TON (Turn Over Number). Pour cela, il suffit de voir que par définition, le TON est "le nombre maximal de molécules de substrat converties en 1 seconde par UNE enzyme", tandis que la vitesse maximale est "le nombre maximal de molécules de substrat converties en 1 seconde par toutes les enzymes introduites". On a donc simplement la relation :

$$TON = \frac{v_{max}}{[E]_0} = k_2 \quad (21.11)$$

Étant donné que v_{max} est donné par la méthode de Lineweaver-Burk et que $[E]_0$ est connu pour les expériences menées, le TON est obtenu par simple division.

Pour la chymotrypsine, si on utilise pour substrat une tryptophanamide, on obtient une constante de Michaelis $K_M = 5\text{mmol.L}^{-1}$. Les valeurs des K_M sont en général comprises entre $0.1\mu\text{mol.L}^{-1}$ et 0.1mol.L^{-1} . La chymotrypsine possède donc une constante de Michaelis plutôt élevée, ce qui se traduit par une plus grande concentration en substrat nécessaire pour atteindre la vitesse maximale de conversion. La valeur de K_M dépend de nombreux paramètres, comme le substrat utilisé, la température, le pH, la force ionique,... K_M marque aussi la concentration en substrat pour laquelle la moitié des sites actifs disponibles dans le milieu seront occupés par une molécule de substrat. Pour de nombreux enzymes, obtenir K_M permet d'estimer la concentration en substrat in-vivo, car les concentrations en substrat sont en général de l'ordre de K_M dans le vivant.

De plus, pour la chymotrypsine, le TON est de 100s^{-1} . En général, les TON des enzymes sont compris entre 1 et 10000s^{-1} . La chymotrypsine est donc dans la moyenne.

On peut définir d'autres paramètres intéressants à partir de ceux déjà obtenus. Par exemple, on peut chercher à calculer le rapport entre le TON et la constante de Michaelis. Ce rapport permet de quantifier l'efficacité de l'enzyme. En effet :

$$v = k_2[ES]_t = \frac{k_2}{K_M}[E]_t[S]_t \xrightarrow{k_2=TON} v = \frac{TON}{K_M}[E]_t[S]_t \quad (21.12)$$

On donne des exemples de valeurs pour différents substrats pour la chymotrypsine.

◻ **Flex :** ([73], p.222)

On retrouve bien le fait que plus la chaîne latérale de l'amide à hydrolysée est hydrophobe, plus la chymotrypsine est efficace dans sa conversion du substrat. C'est dû aux interactions entre chaînes hydrophobes qui ont lieu dans la cavité à proximité du site actif, comme mentionné dans la partie précédente. Par définition, le rapport $\frac{TON}{K_M}$ est limité :

$$\frac{TON}{K_M} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} = \left(\frac{k_2}{k_2 + k_{-1}} \right) \times k_1 \quad (21.13)$$

$$\frac{TON}{K_M} < k_1 \quad (21.14)$$

Ce qui est logique : l'enzyme ne peut pas convertir plus de substrats par seconde qu'il n'en rentre dans son site actif.

Conclusion

A travers l'exemple de la chymotrypsine, nous avons mis en évidence les spécificités de la catalyse enzymatique par rapport aux autres catalyses : elles possèdent des sites actifs dont les environs sont calibrés pour interagir avec le substrat de manière sélective. Leur mécanisme reste celui d'un catalyseur tel que défini dans les cours précédent. La cinétique des réactions catalysées par des enzymes est elle aussi particulière, comme nous l'avons vu à travers le modèle de Michaelis-Menten et son exploitation.

Ce cours permet de clore le thème de la catalyse. Toutefois, les connaissances dans ce domaine seront réinvesties dans les cours suivants qui porteront sur la stéréosélectivité en chimie organique, avec notamment des exemples d'induction de stéréosélectivité par des catalyseurs.

► Questions et commentaires

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : Fin de L1/ début de L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [99] B. C. Gates. *Catalytic chemistry*. Wiley, 1992
 - 📘 [132] G. Scacchi. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011
 - 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
 - 📘 [4] G.C. Bond. *Heterogeneous Catalysis, principles and applications*. Oxford Science Publication, 1987
 - 📘 [5] J. Bottin. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1989
- <https://www.ufip.fr/petrole/chiffres-cles>
http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Notions de base en cinétique : énergie d'activation, loi d'Arrhénius, coordonnées réactionnelles, intermédiaire réactionnel.
- Différence cinétique/thermodynamique.
- Interactions de Van Der Waals, diffusion.
- Chimie organique de base : alcène, addition nucléophile, sélectivité, spécificité, rendements.
- Acidité de Lewis et Bronsted

L'objectif de ce cours est de donner une première approche de la catalyse : son importance, ses concepts généraux, son cahier des charges et son fonctionnement (basique).

Contrairement à la catalyse enzymatique et à la catalyse homogène, la catalyse hétérogène nécessite moins de connaissances préalables. Elle me semble donc une porte d'entrée appropriée à la catalyse en général. Les connaissances sur les autres modes de catalyse seraient incorporées dans d'autres cours (chimie biologique, chimie des complexes de métaux de transition en chimie orga).

Pour ces raisons, la première partie de ce cours portera sur des généralités valables pour tous types de catalyse : définition de la catalyse et du catalyseur, effet cinétique, propriétés et cahier des charges. Ensuite seront étudiés plus précisément les applications des catalyseurs hétérogènes. Les modèles de Langmuir, Langmuir-Hinshelwood et BET feraient l'objet de cours en L3.

TD : Hydrodésulfuration par le Molybdène, réduction des alcyne en alcane ou alcène (exploitation de l'empoisonnement du catalyseur). Modèle de Langmuir (première approche). TP : Couplage de suzuki avec Pd/C, récupération du catalyseur. Esterification de Fischer.

► Plan

Introduction

Catalyse : Action d'un catalyseur pour accélérer une transformation chimique.

Catalyseur : Espèce chimique permettant d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible, sans modifier l'état final du système tel que prévu par la thermodynamique. Le catalyseur n'est pas consommé par la réaction qu'il accélère.

On distingue 3 types de catalyse : hétérogène, homogène et enzymatique. Ce cours est centré sur la catalyse hétérogène, les deux autres types seront vus plus tard au cours de l'année.

Catalyse hétérogène : la réaction d'intérêt a lieu à une interface entre deux phases différentes, l'une contenant le catalyseur et l'autre contenant les réactifs. En règle générale, le catalyseur est solide et la phase contenant les réactifs est liquide ou gazeuse.

On choisit ici de se concentrer sur ce type de catalyse car c'est celui qui est le plus représenté dans l'industrie.

Objectifs : Connaître les propriétés générales des catalyseurs et leurs effets sur les réactions chimiques catalysées. Savoir identifier les grandes étapes des mécanismes pour les catalyseurs hétérogènes. Connaître des exemples concrets d'applications des catalyseurs hétérogènes dans l'industrie.

1. Mode d'action des catalyseurs

A) Généralités sur la catalyse

Un catalyseur ne peut pas donner accès à une réaction interdite thermodynamiquement (il ne modifie ni la constante d'équilibre de la réaction, ni son rendement), son effet est donc entièrement cinétique. On rappelle la loi empirique d'Arrhénius : $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ avec A un facteur de collision effectif et E_a l'énergie d'activation.

Le catalyseur est capable d'agir sur l'énergie d'activation : il va remplacer une étape lente de très haute énergie d'activation par des étapes élémentaires rapides de faible énergie d'activation. Cet abaissement de l'énergie d'activation est due à la création d'un chemin réactionnel différent du premier, passant par des intermédiaires réactionnels proches structurellement.

☒ Flex : Schémas de $E = f(C.R.)$ de la page 425 du Scacchi (oxydation du dihydrogène sur platine). Remplacer H par E.

Pour être efficace, un catalyseur doit avoir la possibilité de créer des liaisons réversibles. Si ces dernières sont trop faible, le catalyseur échoue à mettre en contact les réactifs. Si elles sont trop fortes, les réactifs s'accrochent à la surface mais ne peuvent pas réagir. C'est le principe de Sabatier, résumé dans un graph nommé la courbe en volcan.

☒ Flex : Montrer une diapo reproduisant la page 65 du "Heterogeneous Catalysis" (hydrogénération de l'éthène, $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$). Mettre les éléments chimiques : le rhodium est tout au sommet (contrairement à indiqué dans le texte). Les industriels utilisent beaucoup les catalyseurs pour les bénéfices apportés (augmentation de la vitesse de réaction, économies d'énergie de chauffage). Il faut donc que les catalyseurs obéissent à un certain cahier des charges pour être intéressants :

- Résistance à l'empoisonnement : bien qu'il ne soit pas consommé par la réaction d'intérêt, un catalyseur peut être empoisonné par des réactions parasites ce qui réduit son efficacité. Un industriel veut que son catalyseur résiste le plus longtemps possible avant de devoir le remplacer.
- Spécificité : un catalyseur est plus ou moins spécifique de la réaction à laquelle il est associé. Plus il est spécifique, moins il risque de provoquer des réactions parasites, donc meilleurs seront les rendements.
- Sélectivité : il se peut qu'un réaction forme plusieurs produits dont un seul d'intérêt. Dans ce cas, il faut trouver un catalyseur qui accélère préférentiellement la réaction formant le bon produit pour obtenir un meilleur rendement.
- Récupération : le catalyseur doit pouvoir être facilement extrait du milieu réactionnel pour être réutilisé après récupération du produit.

On peut mesurer les performances d'un catalyseur à travers plusieurs paramètres : d'une part les rendements et sélectivités, classiques en chimie organique, et d'autre part les TON et TOF.

TON : Turn Over Number : quantité de réactif que peut convertir une certaine quantité de catalyseur avant d'être empoisonné. Les quantités sont exprimées en mol ou en kg, voir parfois en nombre de sites actifs pour le catalyseur. Le plus souvent on utilise les masses (permet à l'industriel de calculer le prix du catalyseur).

TOF : Turn Over Frequency : quantité de réactif que peut convertir une certaine quantité de catalyseur par unité de temps. De même que précédemment, les quantités peuvent être exprimées en mol ou en kg. Le TOF varie au cours du temps (hausse durant le temps d'amorçage, constant durant le régime stationnaire, puis baisse au fur et à mesure de l'empoisonnement).

⚠ Transition : Nous venons d'étudier des propriétés générales à tous les types de catalyses. Nous allons maintenant illustrer le mécanisme du fonctionnement du catalyseur dans le cas hétérogène pour expliquer toutes ces propriétés.

B) Mécanisme général des catalyses hétérogènes

Réaction d'hydrogénéation ([24], p.189) première entrée.

Représenter au tableau les étapes du cycle catalytique sur une surface de PtO_2 : diffusion vers la surface du catalyseur dans le pore (Van Der Waals), adsorption (physisorption et chimiesorption, effets électroniques et liaisons chimiques), première addition d'hydrogène, deuxième addition d'hydrogène, désorption du produit, diffusion loin du catalyseur. Représenter la courbe $E = f(C.R.)$ avec les intermédiaires réactionnels (la barrière énergétique de la 1ère étape est négligeable). Conclure quant à la sélectivité (SYN-addition). Expliquer les étapes qui illustrent la courbe en volcan : adsorption des réactifs et addition des hydrogènes.

A noter que ce mécanisme pourra être modifié selon la nature des réactions mises en jeu, mais les grandes étapes (diffusion, adsorption, réaction, désorption et diffusion) restent valables.

⚠ **Transition :** La catalyse hétérogène est très utilisée en industrie, et essentielle à notre mode de vie. 80% des procédés industriels sont catalysés par catalyse hétérogène. Notre production de nourriture repose sur un procédé catalysé au fer : le procédé Haber-Bosch.

2. Procédés industriels mettant en jeu la catalyse hétérogène

A) Procédé Haber-Bosch : synthèse de l'ammoniac

Pour plus de renseignements, voir le "Cours de chimie tome 2" de J. Bottin.

La production mondiale d'ammoniac en 2016 atteignait 175 millions de tonnes. Plus de 80% de cet ammoniac sert à la synthèse d'engrais (ammoniac + acide nitrique, l'acide nitrique étant lui-même issu de l'ammoniac via le procédé d'Ostwald). L'ammoniac sert aussi à la production de plastiques, d'explosifs, de médicaments.

L'équation de réaction est la suivante : $3H_2 + N_2 = 2NH_3$.

On voit déjà le principal problème posé par cette réaction : N_2 est un gaz inerte car très stable. En l'absence de catalyseur, cette réaction nécessiterait des températures et pressions difficiles à obtenir en pratique, pour un rendement qui serait incapable de subvenir aux besoins de l'agriculture moderne.

Le catalyseur utilisé varie selon les sociétés industrielles. Ils sont tous composés d'au moins 70% de fer sous forme élémentaire ou sous forme d'oxydes (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Le fer est capable de se lier aux gaz et de briser leurs liaisons pour les réduire à l'état atomique. On y ajoute des promoteurs qui vont remplir deux rôles différents. Les promoteurs d'activité (type Al_2O_3) augmentent la surface active du catalyseur. Ils améliorent donc la vitesse de réaction. Les promoteurs de longévité (type K_2O et SiO_2) rendent le catalyseur physiquement plus résistants aux contraintes de pressions et température, ce qui augmente sa durée de vie.

A noter que malgré la présence de catalyseur, des pressions de l'ordre de 200 bars et des températures comprises entre 400 et 500 degrés celsius sont nécessaires. Elles ne permettent un taux de conversion que de 15% par passage dans le réacteur, mais le gaz n'ayant pas réagit est récupéré et renvoyé dans le circuit ce qui permet d'atteindre des taux de conversions de 97%.

⚠ **Transition :** Le procédé Haber-Bosch n'est pas le seul exemple de procédé de catalyse hétérogène utilisé à grande échelle par l'industrie. En particulier, l'industrie du pétrole est très grande utilisatrice de différents types de catalyseurs, hétérogènes ou homogènes, pour effectuer les multiples traitements du pétrole brut qui sont nécessaires à sa commercialisation. Dans la suite, je vous présente un exemple de réaction effectuée par catalyse hétérogène dans l'industrie du pétrole : le craquage des paraffines.

B) Craquage des paraffines par zéolithes

"Catalytic Chemistry" pages 276-278 et "Heterogeneous Catalysis" pages 106-108

L'industrie du pétrole, c'est 96,4 millions de barils de pétrole produits par jour en 2015 dans le monde, un baril équivalent à environ 159 litres. Sur cette même année, 57,7 millions de tonnes de pétrole ont été raffinés en France. Le raffinage consiste en une succession de nombreuses opérations pour rendre utile le pétrole brut, qui n'est pas utilisable tel quel.

L'industrie pétrolière est une très grande utilisatrice de catalyseurs. La catalyse leur permet d'améliorer leurs rendements et de réduire leur coûts.

❑ **Flex :** Scacchi page 496 : pleins d'exemples d'utilisation de catalyseurs dans l'industrie du pétrole
Il est impossible d'être exhaustif dans le temps imparti. L'opération de raffinage que nous à laquelle nous allons nous intéresser est le craquage catalytique des paraffines. Elle intervient après distillation du pétrole brut où 28% du pétrole en moyenne reste sous forme de résidus. Les chaînes alkyles de ces résidus sont trop longues pour qu'ils soient utilisés

dans les moteurs. On va donc les convertir en plus petite chaînes par craquage catalytique en lit fluidisé. Les catalyseurs les plus utilisés pour cette opération sont les zéolithes.

Les zéolithes sont des alumino-silicates de formule générale $M_a(AlO_2)_x(SiO_2)_y.z(H_2O)$ avec M un cation. L'aluminium confère à la structure des propriétés d'acide de Lewis ou de Bronsted.

► **Flex :** Montrer des structures de zéolithes sur europe.iza-structure.org

L'intérêt principal de ces catalyseurs solides est le réseau de galeries de diamètre inférieur à 1 nm, qui permettent une très grande surface de contact avec les réactifs. Les zéolithes sont aussi de très puissants acides, ce qui facilite d'autant plus le craquage. Le mécanisme des réactions est trop complexe pour être présenté ici.

En pratique, les zéolithes passent en boucles dans deux réacteurs : l'un d'entre eux sert pour la réaction, et l'autre sert à régénérer le catalyseur empoisonné par les résidus de coke qui se déposent à sa surface. Le temps de passage dans chacun des réacteurs est de l'ordre de quelques secondes à peine.

► **Flex :** Faire diapo avec schémas page 280 du "Catalytic Chemistry" en version simplifiée.

Les résultats du craquage catalytique du n-Butane par une zéolithe sont les suivants :

► **Flex :** Tableau page 278 du "Catalytic Chemistry"

On remarque que le craquage n'est pas très sélectif. Mais ce n'est pas un problème dans l'industrie du pétrole : tant que les chaînes alkyles sont courtes et de taille similaire elles sont utilisables sans avoir à séparer les différents produits.

Conclusion

Rappel de ce qui a été vu, exemples supplémentaires (pot catalytique), ouverture sur la catalyse homogène qui est en développement rapide actuellement (avantages et inconvénients).

► Questions et commentaires

Questions données sur la leçon de T. Fogeron.

- Type de réactions dans les pots catalytiques ? Réactions d'oxydations.
- Contrôle de l'efficacité des pots catalytiques ? Déetecteurs de particules en sortie.
- Catalyseurs utilisables en flux ? Voir mon cours.
- Facteur thermo. qui se cache derrière le facteur de fréquence dans Arrhénius ? Entropie.
- Usuel d'écrire les lois de vitesses avec pressions et taux de recouvrement ? Non, c'est que le taux de recouvrement est une "concentration en sites occupés".
- Problème quand les élèves n'écrivent pas les P° ? Applications numériques faussées. Facteurs 10^5 .
- Si absorption multicouches dans Langmuir ? Modèle BET.
- Equilibre entre adsorption et désorption, toujours le cas ? Non. Hypothèse du modèle.
- Prix Nobel ? Sabatier 1912. Ertl 2007.
- Catalyse d'une réaction équilibrée ? On risque de catalyser aussi la réaction inverse.
- Problème quand on écrit en coordonnées réactionnelles les diagrammes ? On décrit avec une convention microscopique du macroscopique. En toute rigueur c'est à écrire à coup de ΔH .
- Mise en évidence d'une interaction avec un catalyseur ? Liaisons affaiblie, diminution du nombre d'onde sur l'IR.
- Interaction avec catalyseur ? Recouvrement d'orbitales.
- Catalyseurs qui retardent les réactions ? Oui, des inhibiteurs. Il y en a pas mal dans le vivant.
- Catalyse sans problème de sélectivité ? Haber-Bosch
- Comment définir la sélectivité d'un catalyseur ? Taux de formation du produit voulu divisé par quantité de produit transformée.
- Jouer sur la géométrie du catalyseur ? Taille des pores des zéolithes.
- Comment amener dans un parcours scientifique général la notion de catalyse ? Plus respectueux de l'environnement, économie d'énergie.
- Difficultés sur une telles leçons ? Calculs pour Langmuir.
- Preuve expérimentale que la catalyse n'augmente pas le rendement ? Montrer avec une réaction suffisamment rapide que ce n'est pas le cas.
- Cours du palladium ? Varie très rapidement, 41 euros le gramme au moment de la rédaction pour le palladium et 25 euros pour le platine.

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : C. Dupuy

📅 Date : 16/01/2019

► Bibliographie

- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [31] A. Durupthy. *Exercices & Problèmes Chimie PC*. Hachette Supérieur, 2005
- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [54] P. Chaquin et F. Volatron. *Chimie organique : Une approche orbiatalaire*. de boeck, 2015
- 📘 [102] P. Gréalias. *Référence Prépas - Chimie PCSI*. Lavoisier, 2009
- 📄 [110] K.-C. Lin. Understanding product optimization: Kinetic versus thermodynamic control. *Journal of Chemical Education*, 65(10):857, 1988
- 📄 [6] Herbert C. Brown. Rates of reaction of sodium borohydride with bicyclic ketones. steric approach control and steric departure control in the reactions of rigid bicyclic systems. *Journal of the American Chemical Society*, 88(12):2811–2822, 1966
- 🌐 [96] Stack Exchange. Addition of hydrogen bromide to 1,3-butadiene: thermodynamic and kinetic control. <https://chemistry.stackexchange.com/>, 2018

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Cinétique formelle + éléments sur le théorie de l'état de transition (Hammond, Énergie d'activation) ;
- Notions de thermodynamique (physique) ;
- Chimie organique : hydrohalogénéation, déshydratation, oxydation, réduction.

Cette leçon se positionnerait à la suite de la cinétique chimique.

Difficultés :

- Faire appel à un ensemble de savoirs dans divers domaines de la chimie.

C'est aussi l'objectif pédagogique de cette leçon : faire prendre du recul aux élèves et leur permettre de réinvestir les notions précédemment acquises.

Activités : Chimgéné et Python (TD/TP)

► Plan

Introduction

Dans la leçon d'aujourd'hui, nous allons nous placer à la place du chimiste ayant découvert une nouvelle réaction .

Il se trouve, comme souvent en chimie organique, que plusieurs sous-produits se sont formés. Il pourrait alors chercher de nouveaux réactifs permettant d'améliorer la sélectivité mais il décide dans un premier temps de changer les conditions expérimentales pour voir si ces dernières ont une influence sur la proportion en produits formés.

Nous allons voir que plusieurs types de contrôles s'imposent à lui.

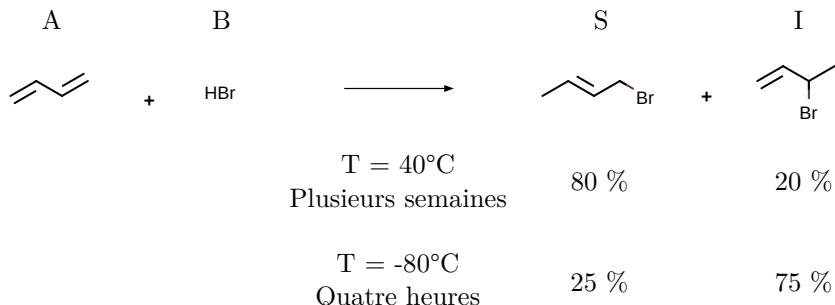
Objectifs :

- Différencier les différents types de contrôles ;
- Justifier la sélectivité dans chaque cas.

1. Notions de contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

A) Position du problème

Vous avez déjà vu la réaction suivante :



⚠ Transition : Comment expliquer que dans certaines conditions on obtienne un produit majoritaire ?

B) Différents contrôles

Utilisons nos connaissances en cinétique chimique. Deux chemins sont possibles :

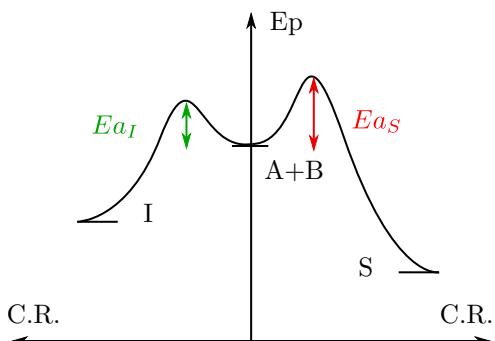


Figure 23.1 – Différents profils réactionnels

On distingue deux cas :

Équilibre non-atteint : les réactions de retour lentes.

$$k_{-S} \ll k_S \text{ et } k_{-I} \ll k_I \quad (23.1)$$

On exprime les vitesses en négligeant les réactions retours :

$$\begin{aligned} v_S &= \frac{d[S]}{dt} = k_S[A][B] \\ v_I &= \frac{d[I]}{dt} = k_I[A][B] \end{aligned}$$

En étudiant le rapport des vitesses ([102], p.163), on a :

$$\frac{v_S}{v_I} = \frac{[S]}{[I]} = \frac{k_S}{k_I} \quad (23.2)$$

Dans le cas des équilibres non-atteints, la sélectivité ne semble déterminée que par le rapport des constantes de vitesses. On a alors bien la notion d'un contrôle régi par la cinétique !

Contrôle cinétique : ensemble des conditions expérimentales menant au produit le plus rapidement formé (produit cinétique).

Équilibres atteints : les concentrations ne varient plus au cours du temps.

$$k_{-S} \simeq k_S \text{ et } k_{-I} \simeq k_I \quad (23.3)$$

On exprime les vitesses :

$$\begin{aligned} v_S &= \frac{d[S]}{dt} = k_S[A][B] - k_{-S}[S] \\ v_I &= \frac{d[I]}{dt} = k_I[A][B] - k_{-I}[I] \end{aligned}$$

Au bout d'un temps suffisamment long, les vitesses d'apparition et disparition des espèces S et I sont égales t.q. :

$$\begin{aligned} k_{-S}[S] &= k_S[A][B] \Rightarrow K_S = \frac{k_S}{k_{-S}} \\ k_{-I}[I] &= k_I[A][B] \Rightarrow K_I = \frac{k_I}{k_{-I}} \end{aligned}$$

D'où :

$$\frac{[S]}{[I]} = \frac{K_S}{K_I} \quad (23.4)$$

Dans le cadre des équilibres atteints, c'est le rapport des constantes d'équilibre qui caractérise le contrôle.

Contrôle thermodynamique : ensemble des conditions expérimentales menant au produit le plus stable (produit thermodynamique).

| **Attention :** Quelques fois le produit le plus stable peut être le plus rapidement formé !

| **Transition :** Sur quels paramètres peut-on influer ?

C) Facteurs d'influence

On peut étudier la compétition entre ces deux types de contrôles seulement si la réaction est renversable.

Temps : en laissant un temps assez long, on laisse le temps à l'équilibre de s'établir.

Flex : Simulation avec Chimgéné en supposant un ordre 1 (HBr en excès) ([110], p.857)

Température : la température permet de passer la barrière énergétique.

La loi d'Arrhénius nous donne :

$$k_{T_2} = k_{T_1} \exp \left(\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \quad (23.5)$$

$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$	$Ea = 100 \text{ kJ/mol}$	$Ea = 200 \text{ kJ/mol}$
$T_1 = 300K \text{ et } T_2 = 320K$	12	150
$T_1 = 300K \text{ et } T_2 = 350K$	300	100000

Table 23.1 – Évolution du rapport des vitesses en fonction de l'écart en température

On en conclut alors que pour des températures élevées et des temps longs : contrôle thermodynamique. Pour des températures faibles et temps courts : contrôle cinétique.

| **Attention :** C'est relatif!!! La chimie reste une science expérimentale, c'est l'expérience qui nous permet de dire sous quel type de contrôle on se trouve...

| **Transition :** En jouant sur ces paramètres, le chimiste va pouvoir améliorer la sélectivité de la réaction. Comment peut-on l'expliquer ?

2. Rationalisation de la sélectivité selon le type de contrôle

A) Réaction sous contrôle thermodynamique

On s'intéresse à la stabilité des produits et c'est tout !

Exemple de la déshydratation du 2-méthyl-1-phénylpentanol :

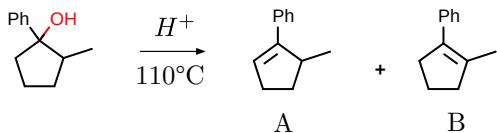


Figure 23.2 – Déshydratation du 2-méthyl-1-phénylpentanol ([31], p.362)

À l'équilibre : $A \rightleftharpoons B$.

En thermodynamique, on introduit une nouvelle grandeur : l'enthalpie libre (qui sera vue plus tard) qui est reliée à la constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K^0) \text{ avec } K^0 = \frac{x(B)}{x(A)} \quad (23.6)$$

On nous donne : $\Delta_r G^0 = G_m^0(B) - G_m^0(A) = -6.98 \text{ kJ/mol}$.

D'où :

$$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right) = 8.95$$

Attention : Exemple difficile à vendre : souvent on détermine K^0 par l'expérience et on en déduit $\Delta_r G^0$. Pas l'inverse...

On trouve alors : $x(B) = 90\%$ et $x(A) = 10\%$.

Transition : C'est plus complexe pour le contrôle cinétique.

B) Réactions sous contrôle cinétique

Deux cas se présentent :

- tardif (étape endothermique) : on utilise le postulat de Hammond (le complexe activé ressemble aux produits).
On s'intéresse à la forme des produits.
- précoce : on utilise l'équation de Klopman-Salem avec des hypothèses de non croisement et non retour :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{stérique}} + \Delta E_{\text{charge}} + \Delta E_{\text{orbitalaire}} \quad (23.7)$$

et sous ces hypothèses, on suppose $\Delta E \propto Ea$.

Contrôle stérique

On prend l'exemple de la réduction du camphre :

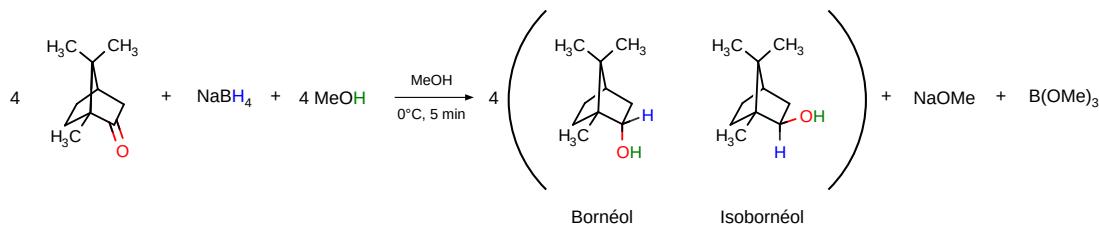


Figure 23.3 – Réduction du camphre par NaBH_4

On étudie les constantes de vitesse pour les différentes approches :

La gêne stérique des méthyles sur le camphre favorise la formation du produit de l'approche endo (isobornéol). Mais si on regarde la norbornanone (identique au camphre sans les méthyles) c'est l'exo qui est favorisée (concavité de la molécule).

	k_{endo}	k_{exo}
Camphre	0.00226	0.00037
Norbornanone	0.74	4.55

Table 23.2 – Influence de la gène stérique sur l'approche favorisée [6]

Contrôle de charge

Reprenons l'exemple du L., la première étape consiste en la formation du carbocation. Les charges partielles sur chaque carbones sont :

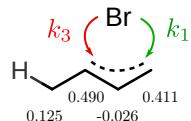


Figure 23.4 – Densité de charge sur le carbocation ([24], p.238)

| **💡 Remarque :** Les charges de Mulliken peuvent être obtenues sur Orbimol.

La densité de charge semble plus importante sur le carbone 3 : l'interaction coulombienne est maximale, c'est la liaison qui se forme le plus rapidement.

Contrôle orbitalaire

Cependant, dans certains cas, ce n'est pas le terme stérique qui est prépondérant. Prenons l'exemple d'une réaction d'élimination bimoléculaire ([54], p.85). Vous avez vu en chimie organique que la réaction se fait pour H et X en anti : beaucoup de gène stérique... C'est un contrôle dit orbitalaire (qui sera illustré plus tard avec la réaction de Diels-Alder).

Conclusion

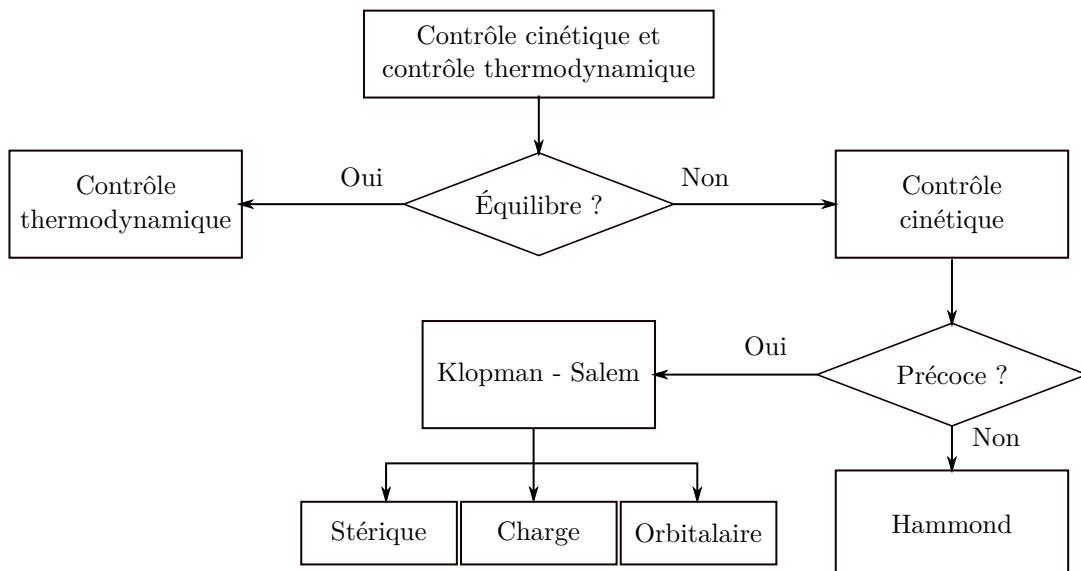


Figure 23.5 – Les différents contrôles

Ces contrôles ne sont cependant pas les seuls moyens d'améliorer la sélectivité d'une réaction. Ouverture sur l'optimisation des procédés de synthèse. Exemple de la réduction du camphre avec le L-sélectride.

► Questions et commentaires

- La leçon était initialement placée en fin L2 et traitait la réaction de Diels-Alder d'un point de vue orbitalaire. Il est préférable de la placer en L1 (car elle constitue la base pour la réactivité en chimie organique...) et la

Diels-Alder est remplacée par une E2.

- La déshydratation présentée est sous contrôle thermodynamique et même au produit prévu par Zaïtsev (alors que Zaïtsev ne s'applique pas sous contrôle thermodynamique...). Expliquer.
- Attention à la règle de Zaïtsev : l'alcène formé majoritairement **lors d'une élimination** sur un halogénoalcane ou sur un alcool, est le plus stable.
- Exemple d'élimination où on n'a pas le produit de Zaïtsev ? *Elimination d'Hoffman sur les sels d'ammonium quaternaires.*
- Qu'est ce que ça veut dire pour un élève que l'équilibre est établi ? Il faut bien souligner que l'équilibre est établi lorsque les concentrations ne varient plus dans le temps.
- Ne pas écrire $\frac{v_S}{v_I}$ car on aurait $\frac{0}{0}$!
- Ne pas confondre ΔG^0 et $\Delta_r G^0$. Comment sont-ils déterminés ? *Expérimentalement.* Attention, non sens de calculer K^0 à partir de $\Delta_r G^0$...
- Réaction où on peut passer d'un contrôle de charge à un contrôle orbitalaire ? *Addition 1,2 et 1,4 sur une α-énone.*
- Expliquer pourquoi dans l'exemple du butadiène on forme seulement deux et pas trois produits.
- Justifiez que l'addition du bromure sur le butadiène est sous contrôle de charge et pas sous contrôle orbitalaire : difficile de justifier. Pour illustrer le contrôle de charge, bien prendre des réactifs durs.

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 19/05/2019

|💡 Remarque : Basé sur la présentation de T. Fogeron, corrigée par V. Krakoviack le 27/03/2019.

► Bibliographie

- 📘 [64] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1993
- 📘 [98] M. Garric. *Chimie générale*. Dunod Université, 1993
- 📘 [125] R. Perrin. *Chimie Industrielle*. Dunod, 2002

► Introduction pédagogique

Positionnement : courant L2 après la séquence sur la thermodynamique. Les élèves ont à présent tous les éléments de cinétique et thermodynamique pour voir comment les utiliser et comment les optimiser. On prend l'exemple d'une synthèse fil rouge mettant en lien toutes les notions de thermodynamique et cinétique : la synthèse de l'ammoniac est la base de la production d'engrais et donc une conséquence importante sur le domaine d'agroalimentaire.

Prérequis :

- Thermodynamique : constante d'équilibre (L1), enthalpie libre de réaction (L2), lois de modérations (L2) ;
- Cinétique : profils réactionnels, loi d'Arrhénius (L1), rôle du catalyseur.

Difficultés : mobiliser un vaste panel de compétences dans divers domaines de la chimie.

Activités : analyser et commenter d'autres procédés industriels (exemple procédé chlore soude pour réinvestir les connaissances en électrochimie) (TD).

► Plan

Introduction

La leçon d'aujourd'hui porte sur l'optimisation de procédé industriels. Par procédé industriel, on entend une méthode chimique destinée à synthétiser des produits chimiques, en grande quantité et dans des conditions techniquement et économiquement acceptables.

L'optimisation tend alors à améliorer le rendement sous toutes ses formes (chimique, économique, temps...).

On s'intéresse aujourd'hui à la synthèse de l'ammoniac (NH_3) qui représente 182 millions de tonnes en 2018. La voie de synthèse, encore utilisée aujourd'hui, a été mise au point par le chimiste allemand Fritz Haber et fut récompensé par le Prix Nobel en 1918 "pour la synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments". Sur fond de première guerre mondiale et de pénurie de composés azotés, Haber entreprit cette synthèse afin de subvenir aux besoins en explosifs.

Il se trouve que l'ammoniac sert aussi de base à la synthèse d'engrais. Cette réaction permet de démultiplier la production agricole pour subvenir aux besoins des populations humaines. Afin d'être adaptée à l'échelle industrielle, Bosch développe le procédé (pour BASF).

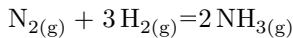
Vous l'aurez compris, nous allons parler aujourd'hui du procédé Haber-Bosch !

Objectifs :

- Connaître et comprendre les paramètres d'optimisation d'une synthèse industrielle.

1. Optimisation de la thermodynamique

L'équation de réaction est :



Pour savoir sur combien de paramètres il est possible de jouer, on s'appuie sur la notion de variance que vous avez vue en thermodynamique :

$$\begin{aligned}v &= N + 2 - k - \phi \\&= 3 + 2 - 1 - 1 \\&= 3\end{aligned}$$

Ainsi, 3 paramètres indépendants peuvent être optimisés. Ces trois paramètres sont la composition du système, la pression et la température.

A) Optimisation du ratio N₂/H₂

Parmi les deux réactifs, le diazote est facilement accessible (environ 80% de la composition de l'air). Mais le dihydrogène est le plus cher à produire.

On va alors chercher les proportions optimales en dihydrogène à introduire. Pour cela, on trace le tableau d'avancement :

	N ₂	3 H ₂	=	2 NH ₃
EI	n	1		0
Eeq	$n - x$	$1 - 3x$		$2x$

À l'équilibre, la proportion d'ammoniac est donnée par le rapport de la quantité de matière en ammoniac sur la quantité de matière totale :

$$x_{\text{NH}_3, eq} = \frac{2x}{n + 1 - 2x} \quad (24.1)$$

Pour une quantité initiale n_0 fixée, on veut maximiser la quantité d'ammoniac produite et que à l'équilibre la proportion en ammoniac soit majoritaire. Cela se traduit mathématiquement par :

$$\left. \frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn} \right|_{n_0} = 0 \quad (24.2)$$

Afin de maximiser le rendement, on pose :

$$\begin{aligned}x_{\text{N}_2} + x_{\text{NH}_3} + x_{\text{H}_2} &= 1 \\ \Rightarrow \frac{dx_{\text{N}_2}}{dn} &= -\frac{dx_{\text{H}_2}}{dn}\end{aligned}$$

En calculant la constante d'équilibre, on trouve :

$$K = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 \times p^0^2}{x_{\text{H}_2}^2 \times x_{\text{N}_2}^2 \times p^2} \quad (24.3)$$

À T et P fixés, on déduit $n = \frac{1}{3}$, ce sont proportions stoechiométriques optimales.

⚠ Transition : On a donc pu influencer l'issue de la réaction avant même de la lancer en changeant les conditions initiales. Il est aussi possible d'influencer la proportion en produit formée en jouant sur les conditions au court de la réaction.

B) Influence de la pression

Montrer l'évolution du rendement avec la pression ([98], p.335) ou ([64], p.293)

On voit que $x_{\text{NH}_3, eq}$ augmente quand P augmente pour une température et des conditions initiales données. Or d'après la loi de modération (principe de Le Chatelier), si la pression augmente, le système tend à s'opposer à cela et donc diminuer la pression. Une augmentation du nombre de mole de gaz entraîne une évolution vers la droite afin de faire diminuer le nombre de moles de gaz dans le système.

⚠ Transition : Le dernier paramètre est la température !

C) Influence de la température

Première question à se poser, est-ce qu'on doit abaisser ou augmenter la température ?

Montrer l'évolution du rendement avec la température ([64], p.293)

En regardant le graphe, une augmentation de la température se traduit pas une diminution de la fraction en NH₃. On va essayer de le justifier avec nos connaissances en thermodynamique.

On regarde alors les enthalpies de réaction. Dans le cas de la formation de l'ammoniac, on a $\Delta_f H^0 = -46.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Attention : On fait l'approximation ici que l'on peut regarder les grandeurs standards même si on n'est pas à 293K...

On considère que les réactifs sont pris dans leur état de référence à la température T . En faisant une loi de Hess, on trouve que $\Delta_r H^0 = -92.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Pour vérifier comment la constante d'équilibre évolue avec la température, on utilise la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (24.4)$$

Ici $\Delta_r H^0 = -92.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^0 = -0.19 \text{ kJ.mol}^{-1.K^{-1}}$ donc lorsque T augmente, $x_{\text{NH}_3,eq}$ diminue.

Le problème c'est que l'on veut éviter que la réaction aille dans l'autre sens. On utilise pour cela un outil qui est la température d'inversion donnée par l'enthalpie libre.

On a alors besoin des entropies molaires : $S_m^0(\text{NH}_3) = 192.5 \text{ J.mol}^{-1.K^{-1}}$, $S_m^0(\text{H}_2) = 130.6 \text{ J.mol}^{-1.K^{-1}}$ et $S_m^0(\text{N}_2) = 191.5 \text{ J.mol}^{-1.K^{-1}}$.

Dans l'approximation d'Ellingham, on peut écrire :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (24.5)$$

On trouve alors $\Delta_r G^0 < 0$ pour $T = T_{\text{inv}} = 191^\circ\text{C}$.

Transition : Or en synthèse industrielle, les températures utilisées sont bien plus élevées (de l'ordre de 191°C). Un autre paramètre entre en compte : la cinétique.

2. Optimisation de la cinétique

Les paramètres d'influence sur la cinétique nous sont donnés par la loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (24.6)$$

Donc si on augmente la température, on augmente la cinétique. La barrière énergétique est plus facilement franchie. Cette barrière est due à la grande stabilité des réactifs.

On a les énergies de dissociation :

- Pour N₂ : $E_0 = 945 \text{ kJ/mol}$;
- Pour H₂ : $E_0 = 435 \text{ kJ/mol}$;

L'énergie d'activation est donc élevée. Afin de franchir la barrière de potentiel, la température doit être élevée. Une autre option serait d'abaisser cette énergie et comme vous le savez, c'est ce que les catalyseurs peuvent faire.

Montrer les courbes avec différents catalyseurs ([98], p.336)

Le catalyseur à base de fer semble être le meilleur choix : meilleures proportions pour une température plus basse ! Il est utilisé sous sa forme allotropique α (cubique centré) et est utilisé pour son comportement comme acide de Lewis. En se fixant sur les réactifs, cela permet d'affaiblir la liaison et permet la réaction.

On veut alors aussi optimiser ce catalyseur... Cela soulève plusieurs problématiques :

- Activité : nombre de molécules produite par molécule de catalyseur introduite par unité de temps. On augmente la surface spécifique (Fe₂O₃).
- Stabilité : à la température souhaitée, au cours du temps, mécanique.
- Possibilité d'ajouter des additifs : Al₂O₃ est un promoteur textural (augmente la stabilité mais baisse l'activité), K₂O est un promoteur structural (augmente l'activité mais baisse la stabilité). Il faut choisir une bonne formulation.
- Coût.

Montrer le schéma du procédé ([64], p.297)

⚠ Transition : Mais on voit que le procédé est plus complexe qu'il n'y paraît et il y a de nombreux endroits où l'on peut optimiser. C'est un tout !

3. Étude du procédé dans son ensemble

Comme nous l'avions dit au début, il y a la problématique du dihydrogène : 80% à 88% en coût. Deux choix sont alors possibles :

Réformage de CH ₄	Électrolyse de l'eau
0.15 – 0.25 euro/m ³	0.4 euro/m ³
12 MJ/m ³	14 MJ/m ³

Table 24.1 – Comparaison des deux procédés de production

Les industriels choisissent plutôt la première option (plus polluante).

▣ Flex : Différentes étapes ([125], p.339)

On part du monoxyde de carbone pour former du dioxyde de carbone, puis décarbonation puis méthanation (comparer conditions réelles/conditions idéales). Toutes ces étapes seront plus détaillées en TD.

Conclusion

On s'est ici intéressé à plusieurs paramètres : la thermodynamique pour une optimisation du rendement (pression, température, proportions en réactifs) et la cinétique (température, catalyse et type de réacteurs). Les contraintes sont aussi à prendre en compte dans l'optimisation du procédé !

Ouverture vers une chimie plus respectueuse de l'environnement et les 12 principes de la chimie verte. Problème de cette synthèse au niveau énergétique (1% de la consommation mondiale).

► Questions et commentaires

- Quel autre paramètre pourrait être choisi en thermodynamique ? *Gaz inerte.*
- Qu'est-ce qui se passerait avec ? *On diminue toutes les pressions partielles des réactifs.*
- Qu'est-ce qu'un engrais ?
- Comment on arrive au nitrate d'ammonium ?
- Énoncer la loi de modération ?
- Démontrer la loi de Van't Hoff.
- Dessiner le profil d'énergie avec et sans catalyseur. Attention, c'est pas la même en catalyse hétérogène...
- D'où vient la loi d'Arrhénius et comment la comprendre ?
- Est-ce toujours vrai que la cinétique augmente avec la température ? Un exemple de réaction ? *Oxydation de NO, en chauffant l'équilibre de dimérisation est défavorisé.*
- Forme α du fer ?
- Qu'est-ce que le Turn Over Number ? Lien avec l'activité ? *Attention à la notion de temps !*
- Décrire lempoisonnement du catalyseur.
- Comment l'alumine agit-elle ?
- Autres enjeux pour la production du dihydrogène ? *Voiture à hydrogène.*
- Pourquoi valeur standard de l'entropie alors qu'on est pas dans les conditions standards ?

Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : M. Tiano

📅 Date : 04/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [71] Silverstein ; Webster et Kiemle. *Identification spectrométrique de composés organiques (2ème édition)*. de boeck, 2007
- 📘 [43] F. Roeussac et A. Rouessac. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales (8ème édition)*. Dunod, 2007
- 📘 [82] E. Martinand-Lurin et R. Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. de boeck, 2012
- 📘 [59] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2013
- 📄 [47] Silverstein ; Bassler et Clayton. Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11):546, 1962
- 🌐 [1] AISB. Spectral database for organic compounds (sdbs). https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, 2019
- 🌐 [16] Culture Sciences Chimie. Introduction à la spectroscopie infrarouge (i.r.). <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement en début de L2, réinvestir les connaissances acquises au long de l'année de L1. Ils ont déjà eu à faire à l'interprétation de spectres (possible juste avec leurs connaissances du secondaire!).

Ne nécessite pas forcément une connaissance poussée du fonctionnement de l'appareillage. On essaie ici de mieux comprendre les phénomènes en jeu pour ces méthodes.

Prérequis :

- Notions de spectroscopie : interprétation de spectres UV-Visible, IR, RMN ^1H (Secondaire) ;
- Chimie organique : groupements fonctionnels, chaînes carbonées (Secondaire et L1) ;
- Nombres quantiques, notions d'orbitales atomiques et de spin (L1) ;
- Notion d'oscillateur et de résonance (L1).

Activités : détermination de structures inconnues à partir de spectres (TD), vérification de structures (TP).

Difficultés : nombreuses techniques d'analyses, extraire et croiser les informations de diverses sources.

► Plan

Introduction

Spectroscopie (IUPAC) : l'étude de l'interaction résultante d'un système physique avec une onde électromagnétique. La spectrométrie, quant à elle, est la mesure des radiations résultant de l'interaction et par laquelle on obtient des informations sur le système et ses composants.

Composé organique : pas de définition univoque donnée, on considérera ici que tout composé est organique s'il est majoritairement composé de carbones et d'hydrogènes.

Mettons nous aujourd'hui dans la peau d'un chimiste travaillant dans la parfumerie. Notre objectif est de déterminer la structure du composé responsable de l'odeur de jasmin, et ce afin de pouvoir le synthétiser dans un second temps. On considérera que ce produit est isolé et purifié au préalable, et qu'il sent bien le jasmin.

Plusieurs méthodes se proposent à nous : points de fusion, solubilité, point d'ébullition, indice de réfraction etc...

Cependant, l'étude de ces propriétés physiques n'est parfois pas suffisante pour remonter à la structure d'un composé inconnu. Les méthodes spectroscopique, qui ont aujourd'hui fait leurs preuves, permettent alors d'apporter de nombreuses informations sur la structure d'un composé organique.

Objectifs :

- Comprendre les phénomènes utilisés par chaque méthode et en quoi ils nous donnent des informations sur la structure.
- Utiliser les données issues d'une étude spectroscopique pour déterminer la structure d'un composé organique.
- Comprendre la nécessité de croiser les résultats obtenus par plusieurs méthodes.

1. Spectroscopie pour le détermination de groupes caractéristiques

A) Les informations apportées par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption de la lumière par la matière. Elle relève de l'interaction entre le rayonnement et les liaisons chimiques.

Deux atomes de part et d'autre d'une liaison chimique sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre.

Ainsi si on excite une molécule non symétrique par une source lumineuse monochromatique d'une fréquence égale à la fréquence de vibration, il y aura couplage de l'onde incidente et la molécule et se traduira par une absorption de l'énergie transportée par l'onde.

Attention : Nécessité de molécules non symétriques. O₂, N₂, Cl₂ sont des molécules dites transparentes : pas de dipôle permanent.

Modèle mécanique de vibration entre atomes :

On utilise le modèle de l'oscillateur harmonique constitué de deux masses m_A et m_B pouvant osciller dans frottement autour de leur position d'équilibre le long de l'axe internucléaire (Figure 25.1).

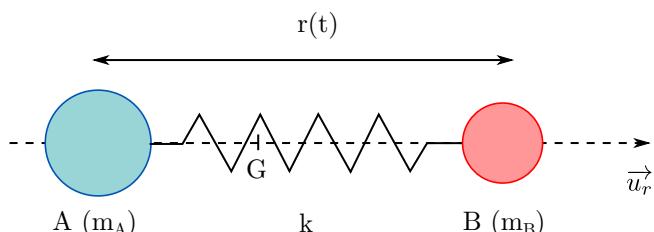


Figure 25.1 – Système oscillant étudié

Nous nous plaçons dans le référentiel barycentrique du système à deux masses A et B supposé galiléen (dès lors que le système est isolé). On se ramène alors à l'étude d'une particule de masse :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (25.1)$$

Dans ce référentiel, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\mu\ddot{r}^2 + \frac{1}{2}kr^2 \quad (25.2)$$

En dérivant par rapport au temps :

$$(\mu\ddot{r} + kr)\dot{r} = 0$$

En supposant le système hors équilibre (i.e. $\dot{r} \neq 0$), on obtient l'équation différentielle et la solution :

$$\begin{aligned} \mu\ddot{r} + kr &= 0 \\ r &= A \cos(\omega t + \varphi) \end{aligned}$$

avec $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ soit une fréquence :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Cette expression est bien homogène à une fréquence (s^{-1}) or vous avez déjà lu des spectres IR, l'abscisse est indiquée en "nombre d'onde" (en cm^{-1}) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (25.3)$$

En balayant le nombre d'onde, on relève l'intensité transmise appelée transmittance (sans unité). C'est le rapport des intensités avec et sans échantillon.

On utilisera alors des valeurs tabulées pour mettre en évidence certains groupements caractéristiques ([82], p.444).

I Transition : Nous avons vu que chaque liaison hétéronucléaire a une fréquence d'oscillation qui lui est propre. Dès lors, en utilisant les valeurs tabulées, il est possible de déterminer quelles liaisons sont présentes dans une molécule de structure inconnue.

B) Mise en évidence des groupes caractéristiques d'une molécule organique inconnue

La première étape pour la détermination de la structure d'un composé organique inconnu est la détermination de la masse molaire du composé et de sa formule brute. On utilise une méthode appelée spectrométrie de masse (qui sera abordée dans les cycles suivants). On considère que les spectres ont été tracés et exploités.

Les informations recueillies sont :

Formule brute	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
$C_9H_{10}O_2$	150

Table 25.1 – Résultats de la spectrométrie de masse

Attention : La spectrométrie de masse n'est pas une méthode spectroscopique (au vu de la définition donnée en introduction)...

On s'intéresse dans un premier temps au spectre infrarouge (Figure 25.2).

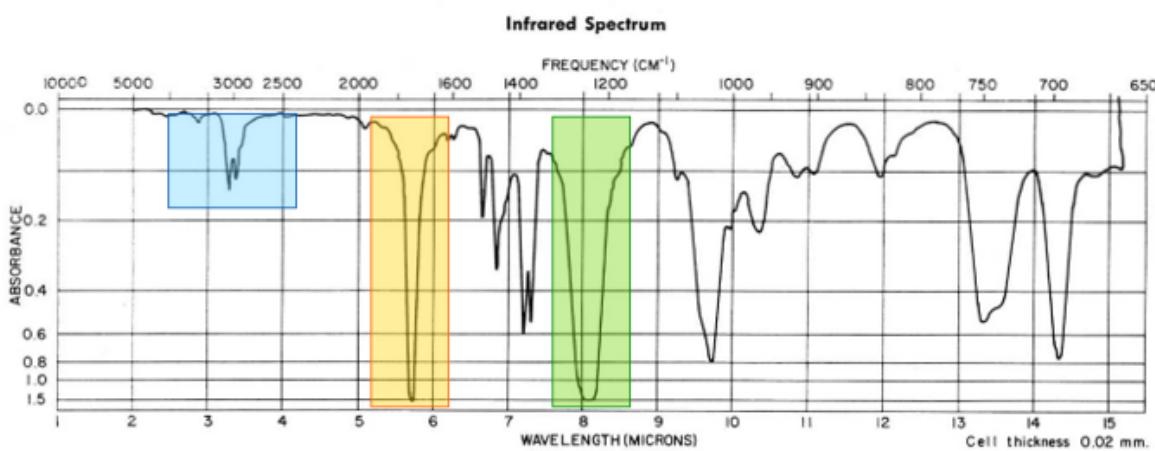


Figure 25.2 – Spectre infrarouge du composé inconnu ([47], p.3)

On perçoit trois bandes d'elongation de vibration qui peuvent être assignées à l'aide des tables. En allant de gauche à droite, on perçoit :

- Une bande d'elongation de vibration d'une liaison C-H aromatique située vers 3065 cm^{-1} ;
- Une bande d'elongation de vibration fine et forte correspondant à une liaison C=O vers 1730 cm^{-1} ;
- Une bande d'elongation de vibration large et forte correspondant à une liaison C–O d'un ester vers 1250 cm^{-1} .

Cette première étude nous donne donc plusieurs informations. On a présence d'un cycle aromatique et d'un ester. La RMN ^{13}C (qui sera vue plus tard) peut nous permettre de confirmer l'hypothèse de l'ester.

⚠ **Transition :** Nous avons pu déjà déterminer les fonctions présentes dans cette molécule. Il convient maintenant d'estimer leur arrangement. Pour cela, on a recours à la spectroscopie pour mener une analyse structurale.

2. Spectroscopie pour déterminer l'agencement d'une structure carbonée

A) Les apports de la RMN ^1H

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire désigne une propriété de la matière qui a donné son nom à une puissante méthode d'investigation des matériaux pour la structure de composés organiques. Elle a été développée dans les années 1940 par Purcell et Bloch.

Vous avez vu précédemment dans votre cursus que certains noyaux se comportent comme de petits aimants (c'est le cas de l'hydrogène, du fluor, du phosphore par exemple). Cette méthode se base sur la **fréquence de résonance** de ces éléments résultant de l'exposition à un champ magnétique.

On pourrait penser que tous les noyaux de même type d'une molécule, par exemple les protons, résonnent à une fréquence unique et la RMN ne servirait alors que de « détecteur » de noyaux actifs en RMN. Ce n'est pas le cas, car chaque noyau possède un environnement chimique différent qui va influer sur sa fréquence de résonance. On parle alors de déplacement chimique.

C'est en abscisse que l'on lit le déplacement chimique δ (en parties par millions) et qui est donné par :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad (25.4)$$

On introduit la notion de blindage :

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma) \quad (25.5)$$

où σ est la constante de blindage (ou d'écran), dont la valeur variera avec les changements de l'environnement local (autres noyaux, effets électroniques, solvants, etc...). La fréquence à appliquer pour observer une transition (fréquence de résonance n) est donc caractéristique de l'environnement du noyau.

La multiplicité des signaux nous donne quant à elle du nombre de voisins du noyau considéré.

Le couplage...

⚠ **Transition :** Ces propriétés vont se révéler très intéressantes pour mettre en évidence les protons sur la chaîne carbonée. On pourra alors comprendre, avec l'intégration et le couplage l'agencement de la structure.

B) Détermination de l'agencement d'une molécule organique inconnue

À partir de l'étude fonctionnelle, plusieurs arrangements possibles (Figure 25.3).

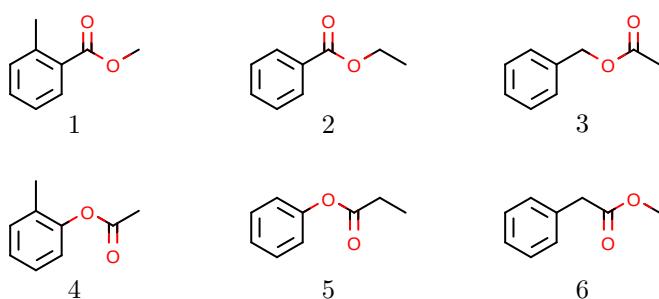


Figure 25.3 – Différentes possibilités issues de l'analyse fonctionnelle

La bande d'elongation de vibration de la liaison C=O correspond bien aux valeurs de fréquences pour de telles liaisons (il n'y a pas de décalage avec les données tabulées). On peut donc déduire que la liaison C=O n'est pas conjuguée avec le cycle aromatique par exemple.

Cela élimine déjà quelques possibilités : 1,2 ne sont pas possibles.

La spectroscopie RMN ^1H (Figure 25.4) apporte une conclusion pour confirmer la structure carbonée et déterminer si c'est un benzène bi- ou mono-substitué.

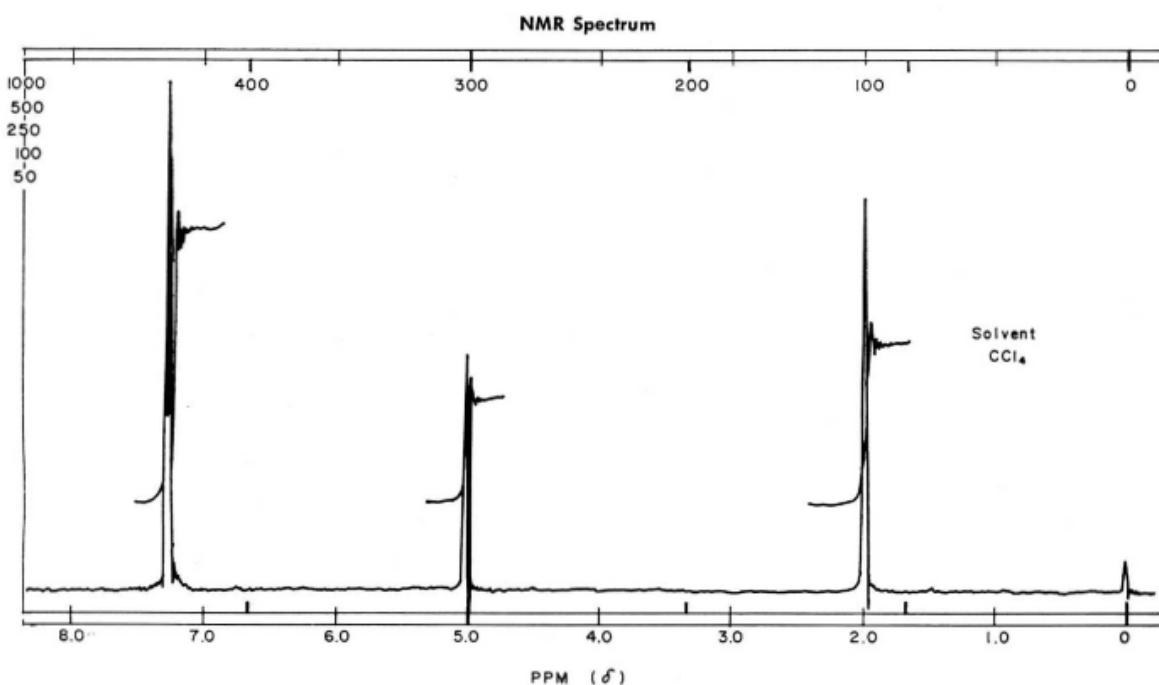


Figure 25.4 – Spectre RMN du composé inconnu ([47], p.3)

On trouve à partir de ce spectre les données :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
7.25	5	multiplet	Benzène
5	2	singulet	CH_2
2	3	singulet	CH_3

Table 25.2 – Données extraites du spectre RMN ^1H

On peut voir sur cet exemple qu'il y a 5 protons équivalents caractéristiques d'un cycle benzénique mono-substitué.

Nous arrivons ici au terme de cette étude et avons pu déterminer la structure d'un composé dont on ne connaissait que la formule brute.

Conclusion

Spectroscopie UV-Visible en chimie organique (pour les composés conjugués) et intérêt majeur en chimie inorganique.

► Questions et commentaires

- Spectroscopie de masse ? Nom historique, pas une méthode spectroscopique.
- Méthode spectroscopique qui n'est pas considéré comme tel ? Diffraction rayon X, microscopie optique.
- Point de vue classique pour l'IR et la RMN. Et le point de vue quantique ? $E = E_{\text{élec}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$ issus de Schrodinger en stationnaire : $H\Psi = E\Psi$, avec Ψ la fonction d'onde valeur propre et E la valeur propre. H peut être décomposé en ces trois termes et par linéarité E aussi.
- Il FAUT mentionner la description quantique. Puis dire que l'on choisit de ne pas présenter les choses sous cet aspect.
- Mettre plutôt niveau L1.
- Autres méthodes spectroscopiques pour la détermination de structure ? Raman, XPS, RPE,

- Ordre de grandeur des énergies IR et RMN ? Pour l'IR : 1-100 kJ/mol. RMN de l'ordre des centaines de MHz au GHz donc 10^{-5} à 10^{-4} kJ/mol.
- Combien de champs magnétiques pour la RMN ? 2. Orthogonaux ? Oui. Comment lancer la précession ? On en enlève 1.
- Il faut être plus solide sur l'interprétation quantique et phénoménologique de ce qui se passe dans le spectro.
- Il faut substituer le méthyl ailleurs sur le cycle.
- L'indice de réfraction est une spectroscopie ? Pas de phénomène de résonance.
- Rajouter des animations pour illustrer : masses avec ressorts, boussole dans des bobines,...
- Changer d'exemple, il faudrait autre chose que des singulets pour la RMN, dans l'idéal des constantes de couplages.

Techniques de caractérisation de matériaux inorganiques

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L3

✓ Correcteur(s) : B. Secordel

📅 Date : 17/04/2019

► Bibliographie

📘 [51] L. Smart et E. Moore. *Introduction à la chimie du solide*. Masson, 1995

📘 [132] G. Scacchi. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011

📘 [99] B. C. Gates. *Catalytic chemistry*. Wiley, 1992

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/xrd.html>
europe.iza-structure.org

► Introduction pédagogique

Positionnement : Cours après celui sur la cristallographie avec Réseaux de Bravais, indices de Miller. Ce cours permet d'introduire des méthodes de caractérisation en faisant appel à ces connaissances ainsi que d'autres plus antérieures, sur la catalyse hétérogène.

Prérequis :

- Cristallographie : paramètre de maille, mailles de base (cubique simple, cubique centrée, cfc).
- Réseaux de Bravais, indices de Miller, position d'un atome dans un plan de Miller.
- Diffraction d'une onde, spectre de la lumière.
- Niveaux électroniques, niveaux de coeur et de valence, émission de lumière par désexcitation.
- Catalyse hétérogène, craquage du pétrole, zéolithes
- Constantes d'équilibre, activité.

Matériaux : objet solide artificiel résultant d'une synthèse ou mise en forme visant des applications via ses propriétés physiques ou chimiques.

Les méthodes présentées ici sont deux grands classiques en caractérisation de matériaux inorganiques : la diffraction de rayons X pour la détermination structurale, et les isothermes d'adsorption pour les catalyseurs.

Difficultés : gros volume de connaissance, relier la théorie à la pratique.

Activités : Diffractions des rayons X sur des exemples plus complexes (TiO_2 rutile), Analyse par IR des vibrations de molécules adsorbées sur catalyseur, Modèle BET (TD) ; Synthèse de nanoparticules d'or (BUP 792), Synthèse et caractérisation par DRX de pérovskites si possible (TP).

► Plan

Introduction

Dans le cours précédent, nous avons étudié les différents réseaux de Bravais et les mailles qui en découlent. La leçon d'aujourd'hui va nous permettre d'exploiter ces connaissances, ainsi que celles antérieures ayant attiré aux catalyseurs.

Nous allons nous mettre dans la peau d'un industriel cherchant à optimiser son craquage catalytique par des zéolithes. Toutefois devant le large éventail de choix qui s'offrent à lui, il doit être capable de trouver la zéolithe la plus efficace.

Ce cours portera donc sur des techniques de caractérisations des matériaux inorganiques, avec pour but de donner une démarche à l'industriel pouvant aboutir à un choix. Étant donné la multitude de techniques existantes, il est impossible d'être exhaustif. De plus pour des raisons de simplicité, nous appliquerons les techniques décrites sur des exemples simples.

Objectifs :

- Comprendre le fonctionnement de la diffraction par rayons X, savoir exploiter un spectre ;
- Comprendre le modèle de Langmuir, savoir exploiter des isothermes d'adsorption.

1. Étude de la structure microscopique d'un matériau

A) Diffraction de rayons X par un réseau cristallin

❑ Flex : Schéma de production des rayons X (Faire le schémas dans une diapo pour que ça soit plus lisible). Voir épreuve C de l'agreg 2019 (celle qu'on a passé).

Production des rayons X : Filament de tungstène chauffé électriquement, émet des électrons. ces électrons sont accélérés par une forte différence de potentiel (10 à 150 kV) et dirigé vers une cible métallique (anode). L'anode peut être en tungstène, cuivre ou molybdène. La collision des électrons de haute énergie va arracher des électrons de coeur aux atomes métalliques. Les électrons de valences des atomes métalliques vont alors prendre la place de ceux qui ont été arrachés, provoquant l'émission de rayons X. Il vient en général plusieurs raies de longueur d'onde différentes, on met alors un filtre de nickel ou de niobium pour sélectionner l'une des raies. On obtient ainsi un faisceau monochromatique de rayons X dont la longueur d'onde est de l'ordre de la centaine de pm.

Diffraction : lorsqu'une onde rencontre un obstacle dont la taille est du même ordre que sa longueur d'onde, elle diffracte. Un solide étant un arrangement d'atomes régulier (maille cristalline), et la distance entre deux atomes étant de l'ordre des centaines de pm, les rayons X sont diffractés par le réseau cristallin.

Soit un cristal de maille quelconque. On bombarde de rayons X des plans parallèles avec pour indices de Miller h , k et l . En pratique les cristaux sont broyés en poudre ce qui permet de bombarder tous les plans de Miller (l'orientation des cristaux étant aléatoire). Pour simplifier, on considère qu'un seul plan hkl est bombardé (mais ce qui est développé dans la suite s'applique à tous les plans simultanément).

❑ Flex : Schémas de la diffraction avec angle θ_{hkl} sur des atomes distants de d_{hkl}

Différence de marche de $2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl})$.

La diffraction obéit alors à la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$ avec d_{hkl} la distance entre les plans d'indice hkl . Les d_{hkl} nous donnent le paramètre de maille. On a pour un système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (26.1)$$

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure et ce dernier est donné par :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i e^{2j\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (26.2)$$

où f_i est un facteur propre à chaque atome (en général, il dépend de sa masse molaire) et x_i , y_i et z_i est la position de l'atome dans le plan de Miller hkl . Il y a autant d'atomes à prendre en compte qu'il n'y en a en propre dans la maille élémentaire.

En fonctions des atomes et des plans de Miller présents dans le solide, il pourra donc y avoir des extinctions systématiques : des plans de Miller pour lesquels le facteur de structure sera nul, et donc l'intensité diffractée nulle aussi. Ces extinctions peuvent permettre de remonter au type de maille qui diffracte. Concrètement, elles sont dues à des interférences destructives.

↑ Transition : Nous allons maintenant passer à l'application pratique des ces éléments.

B) Détermination de la structure d'une maille

Supposons qu'un nouveau procédé ait permis l'obtention de cuivre parfaitement pur. On cherche à caractériser la maille du cuivre qui a été récupéré. Le spectre de diffraction des rayons X par la poudre est le suivant :

❑ Flex : <http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/xrdata2/Cu.pdf>

|| **Attention :** L'anode utilisée pour ces spectre est non conventionnelle : elle est EN ARGENT ! La longueur d'onde émise est de 0.56 Angströms. Le spectre est un spectre simulé, pas un vrai spectre, d'où le fait qu'il soit aussi propre.

|| **Attention :** L'axe des abscisses est gradué en 2θ ! C'est conventionnel en DRX.

Note : dans le fichier "intensity data", les pics sont déjà attribués. Par contre le "crystal data" n'indique pas tous les atomes, mais il donne les paramètres de la maille).

Dans un premier temps, on va faire l'hypothèse que le cuivre s'est solidifié en maille cubique (simple, face centrée ou cubique centrée). Ce type de maille est assez courant pour les métaux. On va d'abord s'intéresser aux extinctions dues au facteur de structure. Le facteur de structure est égal à :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_{Cu} e^{2j\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (26.3)$$

1er cas : maille cubique simple : un seul atome par maille élémentaire, placé en (0,0,0).

$$F_{hkl} = f_{Cu} e^{2j\pi(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)} = f_{Cu} \quad (26.4)$$

Il n'y a aucune extinction. Les pics de tous les plans hkl seront observés.

2ème cas : maille cubique centrée : deux atomes par maille élémentaire, placés en (0,0,0) et (1/2, 1/2, 1/2).

$$F_{hkl} = f_{Cu} (e^{2j\pi(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)} + e^{2j\pi(h \times \frac{1}{2} + k \times \frac{1}{2} + l \times \frac{1}{2})}) = f_{Cu} (1 + e^{2j\pi(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})}) \quad (26.5)$$

Des extinctions seront observées pour $e^{2j\pi(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})} = -1$ soit pour $h + k + l$ impair.

3ème cas : maille cubique face centrée : quatre atomes par maille élémentaire, placés en (0,0,0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2). Ainsi $F_{hkl} = \dots$. Des extinctions seront observées si h, k et l ne sont pas tous de même parité.

Pour pouvoir déterminer les extinctions, on va d'abord remarquer qu'en combinant la loi de Bragg avec la relation entre d_{hkl} et a , on obtient :

$$\sin^2(\theta_{hkl}) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (26.6)$$

En faisant un tableau des plans hkl observés ou éteints dans chaque cas, on peut comparer aux rapports observés des $\sin^2(\theta_{hkl})$ pour déterminer notre type de maille.

Flex : Tableau page 82 du "introduction à la chimie du solide". l'écrire sous cette forme (en allant jusqu'au 14) dans un tableau excel.

(hkl)	$h^2 + k^2 + l^2$	cubique simple	cubique centré	cubique face centré
(100)	1	1	éteint	éteint
(110)	2	2	2	éteint
(111)	3	3	éteint	3
(200)	4	4	4	4

Table 26.1 – Caption

D'où la résolution suivante :

- Commencer par observer le rapport entre les $\sin^2(\theta_{hkl})$ des deux premiers pics. Si il est de 3/4 ou 4/3 (selon lequel est mis au dénominateur), on a une maille cubique face centrée. Si il est de deux, elle peut être cubique simple ou cubique centrée.
- Chercher un $\sin^2(\theta_{hkl})$ égal à 7 fois le $\sin^2(\theta_0)$ où θ_0 est l'angle du premier pic. Si un θ_{hkl} est ainsi trouvé, c'est une maille cubique centrée. Sinon c'est une maille cubique primitive ($h^2 + k^2 + l^2$ ne peut pas être égal à 7).
- Vérifier que les autres pics correspondent à la maille ainsi déterminée. Si ce n'est pas le cas, l'hypothèse du réseau cubique est fausse.

Attention : Rentrer les résultats du paragraphe qui suit dans un excel et les projeter à la flex, sinon trop long à écrire.

Par exemple dans notre cas, $2 \times \theta_0 = 15.42$ et $2 \times \theta_1 = 17.81$. Ce qui nous donne $\frac{\sin^2(\theta_1)}{\sin^2(\theta_0)} = \frac{4}{3}$. Pas besoin d'aller plus loin, on a obtenu le rapport 4/3 correspondant à la maille cubique face centrée. La vérification du rapport des autres angles concorde. La littérature nous confirme aussi que le cuivre cristallise sous cette forme. On peut ensuite mesurer

les angles pour les autres pics ($2\theta = 25.32 ; 29.70 ; 31.09$) et confirmer les autres rapports (8/3 ; 11/3 ; 12/3).

On sait qu'on a un cuivre qui cristallise selon une maille cubique face centrée. On peut alors attribuer les indice hkl à chaque pic. le premier est le pic (111), le deuxième (200), etc... On cherche maintenant à déterminer le paramètre de maille. Pour se faire, il suffit de renverser la relation $\sin^2(\theta_{hkl}) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$ pour obtenir $a = \frac{\lambda}{2\sin(\theta_{hkl})}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Il reste donc à calculer a pour quelques pics d'indices hkl différents et à faire une moyenne, λ étant connu (0.56 Å). Par exemple pour les 3 premiers pics on obtient : $a_{111} = 3.61\text{Å}$; $a_{200} = 3.62\text{Å}$, $a_{220} = 3.61\text{Å}$, $a_{311} = 3.62\text{Å}$, $a_{222} = 3.62\text{Å}$. On obtient une moyenne de $a = 3.62\text{Å}$. La valeur tabulée est de 3.6149Å . On a donc un écart relatif de 0.14%.

On est donc capable de déterminer le type de maille et le paramètre de maille d'un solide par diffraction des rayons X. Cette méthode est par exemple utilisée pour classer les différentes zéolithes selon leurs structures. Cela permet d'obtenir des informations sur quels types de structures sont les plus efficaces en catalyse.

Flex : Site europe.iza-structure.org : montrer un spectre DRX

Toutefois, il nous faut une méthode permettant de déterminer les performances de ces types de structures, pour savoir vers quels types s'orienter.

 **Transition :** Pour les catalyseur, le paramètre de choix afin de déterminer leurs performances est la quantité de molécules qu'ils peuvent adsorber par unité de masse (qui donne indirectement une sorte de rapport efficacité sur coût). Une méthode permettant de calculer ce paramètre est celle du tracé des isothermes d'adsorption.

2. Isothermes d'adsorption

A) Modèle de Langmuir

Scacchi page 396

Soit des molécules de n-butane ($n - C_4H_{10}$) notée B s'adsorbant sur notre catalyseur en gel de silice. On considère que la surface du catalyseur dispose de N sites, soit vides soit déjà occupés par une molécule B. On pose θ le taux de recouvrement défini par $\frac{N_{occ}}{N}$

Hypothèses du modèle :

- Chaque site ne peut adsorber qu'une molécule.
- Une seule couche d'adsorption.
- L'adsorption se fait sans énergie d'activation.
- L'adsorption est réversible de constante d'équilibre K. Les enthalpies d'adsorption et de désorption sont égales à l'équilibre.
- La surface est idéalement homogène, tous les sites sont équivalents.
- Pas d'interactions entre molécules adsorbées sur deux sites voisins.

Soit \square un site libre. On a alors pour équation de réaction : $\square + B = B_{ads}$. La constante associée à cet équilibre s'écrit : $K = \frac{a_B a_{\square}}{a_{\square} a_B}$. Or $N = N_{occ} + N_{\square}$ d'où $N_{\square} = N(1 - \theta)$.

L'activité des sites de surface, qu'ils soient occupés par une molécule ou non, est supposée assimilable à leur proportion parmi tous les sites (θ est assimilé à une activité). On a alors : $K = \frac{\theta}{(1-\theta)a_B}$. On en tire la relation : $\theta = \frac{K a_B}{1+K a_B}$.

Soit Γ le nombre de moles de n-butane absorbées par unité de masse de catalyseur. Étant donné qu'il y a θN sites d'adsorptions occupés par exactement une molécule de n-butane pour un catalyseur de masse m_{cat} , on a $\Gamma = \frac{\theta N}{m_{cat} N_{av}}$, avec N_{av} le nombre d'Avogadro. Si on note $\Gamma_{max} = \frac{N}{m_{cat} N_{av}}$ la quantité de matière maximale de n-butane que notre masse m_{cat} de catalyseur peut adsorber (Γ pour $\theta = 1$), on a alors : $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$.

On peut alors écrire : $\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} = \frac{K a_B}{1+K a_B}$. En posant $K_L = \frac{1}{K}$ la constante de Langmuir, on peut finalement écrire :

$$\frac{a_B}{\Gamma} = \frac{K_L}{\Gamma_{max}} + \frac{a_B}{\Gamma_{max}} \quad (26.7)$$

En traçant la fonction $\frac{a_B}{\Gamma} = f(a_B)$, on obtient donc une pente de coefficient directeur $\frac{1}{\Gamma_{max}}$. Plus cette pente est faible plus la quantité maximale de n-butane pouvant être adsorbée est grande, et donc plus notre catalyseur est performant.

B) Quantité de matière adsorbée par un gel de silice

La masse de catalyseur m_{cat} est connue, l'activité a_B peut être déterminée soit via la concentration en B pour un liquide, soit via sa pression pour un gaz. Γ peut être obtenu en mesurant la variation de quantité de matière de butane au cours de l'adsorption. On peut donc expérimentalement obtenir les données nécessaires pour tracer la fonction donnée précédemment.

Il est difficile de trouver de données industrielles pour les zéolithes. En effet ces dernières sont des secrets d'industrie. Pour simplifier, on propose d'étudier les isothermes de l'adsorption du n-butane sur du gel de silice.

► **Flex :** Scan de la page 331 du "Catalytic Chemistry". Préciser à l'oral que Langmuir échoue parfois à faire des droites et que dans ce cas on a dû utiliser le modèle BET qui fait l'objet des TD.

Résultats : Voir page 329 du "Catalytic Chemistry". l'équation de la courbe est en fait $y = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)(\frac{P}{P_0})}{V_m c}$. On a donc pour 0.606g de catalyseur et du n-butane à 0 degrés : $\frac{1}{V_m c} = 0.78 \times 10^3$ et la pente $\frac{(c-1)}{V_m c} = 2.44 \times 10^3$. On trouve donc $c = 4.13 m^{-3}$ et $V_m = 3.1 \times 10^{-4} m^3$. Or le n-butane a une densité de $2.6 kg.m^{-3}$ et une masse molaire de $58 g.mol^{-1}$ ce qui donne une adsorption maximale de $23 mmol.g^{-1}$. A noter que le volume maximal adsorbé est surestimé par rapport à ce qui est vraiment adsorbé à basse pression.

Un industriel cherchant le meilleur type de zéolithes pour son craquage catalytique va chercher à tester les différents types de zéolithes sous différentes conditions, et va faire un compromis entre efficacité de la zéolithe et conditions de travail à faible coût (basse température, basse pression, absence d'additifs).

Conclusion

La liste de techniques de caractérisations présentées ici ne saurait être exhaustives. De plus certains domaines particuliers nécessitent des techniques spécifiques : les nanoparticules sont souvent caractérisées par microscopie électronique et par leur bande plasmon.

► Questions et commentaires

- Prérequis de cristallographie, qu'est-ce qu'un réseau de Bravais ?
- Comment on les définit ?
- Qu'est-ce qu'un réseau ? Comment on passe d'une maille à un réseau ?
- Notions vue en L1 et L2 en cristallographie ?
- Comment introduire la notion de DRX en L2 ?
- Associer des aspects théoriques aux aspects pratiques ? Qu'est ce que tu entends par pratique ? *Attention, on n'utilise pas la machine ici !*
- C'est long à faire un spectre DRX ?
- Comment on le réalise ?
- Comment qualifier le graphe obtenu ? *Diffractogramme de poudre.*
- Plus facile entre poudre et monocrystal ?
- Qu'est-ce qu'on obtient avec un monocrystal ?
- Quel type de figure on obtient ?
- Pourquoi on utilise du cobalt pour produire des RX ?
- À quel effet "arracher des électrons" vous fait-il penser ? *Effet photoélectrique par Einstein.*
- Qu'est-ce qu'on ajoute avec le modèle DET ?
- Facile à faire expérimentalement ?
- Comment caractériser des nanoparticules d'or en TP ?
- Comment on définit un matériau ? Les nanoparticules en sont ?
- Quelles formes des nanoparticules ?
- Quel type de catalyseur pour le craquage du pétrole ?
- Un catalyseur homogène est-il un matériau ?
- Qu'est-ce que sont les zéolithes ?
- Pourquoi leur structure est intéressante ? Comment on crée la porosité ?

- Différence entre une silice mésoporeuse et les zéolithes ?
- On peut faire une DRX d'une silice mésoporeuse ? *Les zéolithes sont cristallines et la silice amorphe.*
- Comment on réduit en poudre ?
- Unités dans la loi de Bragg ?
- Pourquoi on prend $n=1$?
- Différence entre spectre et diffractogramme ?
- Nom du phénomène de "descente d'énergie" ? *Luminescence*. Quel type ici ? *Phosphorescence*.
- Facteur de structure, que signifie f_{Cu} ?
- Ici, c'est le facteur de la source, du réseau ?
- Quelle unité de l'intensité ? Unité de F_{hkl} ?
- Modèle avec écart faible ? Explicable ?
- Origine de la forme gaussienne des pics ? *Effet doppler, effet quantique (Born Oppenheimer pas vérifié), énergie thermique, ...*
- Qu'est-ce que le craquage du pétrole ?
- Pourquoi utiliser des zéolithes ?
- Autres domaines d'application ? *Pierre ponce*.
- Pourquoi on parle de tamis moléculaires ? Pourquoi on parle de tamis inverse dans ce cas là ?
- Comment on sépare le para-crésole des autres avec des zéolithes ? Dessiner les nuages électroniques ?
- Courbe énergétique d'adsorption ?
- À une distance infini, pourquoi l'énergie n'est pas nulle ? *E_{HH} non nulle*.
- Pourquoi un seul puit de potentiel ? On pourrait en avoir deux dans l'exemple du dihydrogène ?
- Nommer les deux trous ? Quels phénomènes ?
- Structure de Lewis de l'ion arséniate ? AsO_4^{3-} .
- Pourquoi était utilisé l'arsenic ? *Vermifuge*.
- Quel rôle du pH dans l'adsorption ? Ça dépend du catalyseur ?

Commentaires :

- Matériau : notion de mise en forme, de structure !
- Mieux vendre le plan : étude moléculaire (DRX) et étude macroscopique de l'arrangement de ces structures (Isothermes d'adsorption).
- Manque cruellement d'exemples...
- Peut-être se limiter au cubique centré.
- Faire un beau schéma d'une loi de Bragg. Préciser les unités.
- Faire des tableaux à l'ordinateur (pour être plus lisible).
- Faire plus simple en DRX. Prendre un exemple plus imagé.
- Trop de maths, pas de lien chimique...
- Mettre les zéolithes en prérequis.
- Baser Langmuir sur un exemple ! Mettre la courbe d'adsorption.
-

👤 **Auteur(s)** : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ **Niveau** : L1

✓ **Correcteur(s)** : Non corrigée

📅 **Date** : 20/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [82] E. Martinand-Lurin et R. Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique.* de boeck, 2012
- 📘 [102] P. Gréalias. *Référence Prépas - Chimie PCSI.* Lavoisier, 2009
- 📘 [101] P. Gréalias. *Méthodes et Annales.* Lavoisier, 2006
- 📘 [77] A.-S. Bernard ; S. Clède et M. Émond. *Techniques expérimentales en Chimie.* Dunod, 2014

► Introduction pédagogique

Positionnement :

Prérequis :

- Chimie des solutions : équilibres chimiques (L1) ;
- Acides et bases, équilibre acido-basique (TS et L1) ;
- Titrage pH-métrique et conductimétrique (L1) ;
- Incertitudes (L1).

Difficultés :

Activités : Titrages de différents types : pH-métrique, conductimétrique, colorimétrique (TP) ; Étude de titrages plus complexes : titrages indirect (vitamine C, diode, thiosulfate), titrage par complexation,... (TD)

► Plan

Introduction

Titrages inclus dans dosages. Dosage : Méthode permettant la détermination d'une quantité de matière d'un constituant au sein d'un mélange ou d'une solution. Titrage (IUPAC) : Détermination d'une quantité de matière d'un constituant par ajout incrémentés d'une autre substance provoquant une réaction, avec un moyen de reconnaître le point de fin de titrage (point où tout le constituant de départ a réagit).

C'est donc une méthode de dosage destructive : le constituant d'intérêt est perdu au cours de l'opération. On a recours à elle lorsque les méthodes non destructives ne donnent pas de résultats probant. Par exemple, les titrages sont très utilisés en médecine pour analyser les échantillons sanguins, sur lesquels les méthodes non destructives se heurtent au fait qu'il y a trop d'espèces chimiques différentes mélangées pour être exploitables.

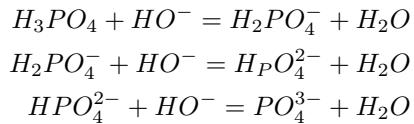
Les titrages sont également très utilisés en industrie (contrôle qualité) et en recherche académique (détermination de certaines propriétés des composés titrés).

Il existe de trop nombreuses méthodes pour les mentionner. On se concentrera ici sur deux types de titrages : le titrage pH-métrique et le titrage conductimétrique. Les objectifs de ce cours sont de comprendre le fonctionnement des appareils utilisés pour ces titrages, et de savoir exploiter les résultats obtenus pour remonter aux concentrations initiales en composé à titrer.

Les titrages ne sont utilisables que si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- Réaction quantitative ;
- Réaction rapide (quelques secondes max) ;
- Absence de réactions parasites.

Au cours de cette leçon, nous nous intéresserons à un exemple d'espèce à titrer : l'acide phosphorique H_3PO_4 . On remarque que c'est un triacide. Il sera donc titré par la soude. On donne ici les équation de réaction :



Étant donné que ce sont des réaction acide-base, la méthode qui semble la plus évidente à utiliser est le titrage par suivi pH-métrique.

1. Suivi par pH-métrie

A) Électrode de pH

Vous savez déjà que le pH est un indicateur de la concentration en ions H_3O^+ :

$$pH = -\log([H_3O^+]) \quad (27.1)$$

et $[H_3O^+]$ est relié à $[HO^-]$ via l'autoprotolyse de l'eau. Donc l'ajout de solution de soude va bien faire varier le pH de la solution à titrer. Il ne reste plus qu'à trouver un moyen de mesurer le pH.

Electrode de pH : Voir pages 18 et 19 du Gruber (40 expériences illustrées de chimie générale et organique). Expliquer dans l'ordre : la structure du système électrodes/solutions ; la composition de la membrane en verre ; la réaction d'équilibre entre le sodium et les protons ; le fait que cela entraîne un ΔE qui varie avec $[H_3O^+]_{solution}$; la loi linéaire $pH = a \times \Delta E + b$ qui nous force à étalonner avec des solutions tampons ; les sources d'erreur.

Conditions d'application : en plus des hypothèses déjà mentionnées précédemment, il faut regarder les pKa des couples acide/bases pour un acide multiple (ce qui est notre cas). Si $\Delta pKa > 4$, alors les titrages des deux acidités sont successifs. Si $\Delta pKa < 2$, alors les titrages des deux acidités sont simultanés. Ces deux cas sont exploitables. En revanche si $2 < \Delta pKa < 4$ alors les titrages des deux acidités empiètent l'un sur l'autre et les résultats seront inexploitables.

Pour notre réaction : $pKa_1 = 2.1$; $pKa_2 = 7.2$; $pKa_3 = 12.4$. On a donc trois titrages successifs, le titrage pH-métrique peut être utilisé et exploité convenablement.

B) Exploitation du titrage pH-métrique

Schémas du titrage. Tourner le dosage comme un contrôle qualité : solution d'acide phosphorique supposée à 0.1mol/L , on cherche à le vérifier. On veut un volume équivalent entre 0 et 25 mL. Calcul théorique : $C_{soude} = 1.0\text{mol/L}$ pour $V_0 = 100\text{mL}$ correspond.

 **Manip :** Simulation sur dozzzaqueux en direct. Prendre les concentration mentionnées ci-dessus, 100 mL dans le bécher et 40 mL dans la burette.

Protocole : Le protocole précis sera vu en TP. On peut néanmoins faire ici l'exploitation. Chaque saut de pH correspond à une réaction. On peut en tirer un volume équivalent (méthode des tangentes, dérivée). Ce volume permet de remonter à la concentration initiale : $C_0 = C_{soude} \times \frac{V_{eq1}}{V_0} = C_{soude} \times \frac{V_{eq2} - V_{eq1}}{V_0}$.

Intérêt industriel : permet de vérifier que la concentration est bien celle que souhaite produire l'industriel. Si ce n'est pas le cas, on met en évidence une erreur dans la chaîne de production et on évite l'envoi de produits non conformes.

Intérêt académique : on peut obtenir des informations supplémentaires sur l'espèce étudiée : $pKa_1 = pH(V = V_{eq1}/2)$ et $pKa_2 = pH(V = (V_{eq2} - V_{eq1})/2)$.

 **Transition :** On remarque qu'il manque le troisième saut de pH. En effet, la troisième acidité est faible et non quantitative, elle n'est donc pas observable par cette méthode. Une autre méthode permet en revanche de la mettre en évidence : la conductimétrie.

2. Suivi par conductimétrie

A) Mesure de la conductivité d'une solution

| **💡 Remarque :** Le détail sur le fonctionnement ici : ([77], p.66).

Pour le titrage, on fait varier la concentration des différents ions en solution. Or les ions sont responsables du passage du courant dans l'eau. Chaque ion possède une conductivité molaire ionique qui lui est propre. La conductivité de la solution est la somme des conductivité molaires ioniques multipliées par les concentrations pour chaque ion. Ainsi mesurer les changements dans la conductivité de la solution revient à déterminer des changements dans la composition du système.

Expliquer la structure et le fonctionnement de la cellule conductimétrique. Bien indiquer le lien entre la conductance mesurée et la conductivité affichée.

A noter que pour un titrage conductimétrique, il n'est pas nécessaire d'étalonner l'appareil.

B) Exploitation du titrage conductimétrique

Montrer le résultat du titrage ([102], p.752).

On voit des points de rupture de pente ce qui indique un changement dans la composition du système (similaire aux sauts de pH précédents). Ils sont situés aux volumes équivalents. On retrouve les même valeurs de $V_{éq}$. A noté que la pente négative au début correspond à la réaction avec les ions H_3O^+ naturellement présents dans l'eau.

Ce coup-ci, contrairement au titrage pH-métrique, on peut voir qu'au delà de 20 mL, la courbe n'est pas droite : il y a donc bien 3 équivalence, mais la troisième est difficile à cerner. Un tracé des tangentes donne un troisième volume équivalent aux alentours de 28-30 mL. C'est la troisième acidité que l'on ne voyait pas sur la courbe des sauts de pH. A noter que dozzzaqueux permet aussi de voir une troisième équivalence si on importe les données sur regressi et que l'on trace les tangentes, mais c'est invisible à l'oeil nu.

La raison pour laquelle la troisième équivalence n'est pas visible en pH-métrie et très peu visible en conductimétrie est simple : la réaction associée ne respecte pas les hypothèses de départ : la réaction n'est pas quantitative. D'où l'importance de bien tenir compte des hypothèses formulées dans l'élaboration d'un titrage.

Conclusion

Les titrages sont des outils analytiques courants en chimie, et permettent de déterminer des concentrations inconnues de composés en solution ou de vérifier qu'une concentration est bien celle qui est attendue. D'où leur utilisation courante pour la détermination de la dureté d'une eau (dosage des ions magnésium et calcium), pour les contrôle qualités (titrage en retour de la vitamine C), etc. Ils peuvent également servir à extraire des informations sur des composés chimiques ou sur une réaction (pKa, formation d'ions,...). A noter que nous n'avons ici présenté que deux exemple de titrages, mais qu'il en existe d'autre : l'acide phosphorique peut par exemple être titré par calorimétrie (la troisième acidité peut aussi s'observer de cette manière). D'autre part, nous n'avons pas non plus mentionné les méthodes de dosages non destructrices, telles que la spectrophotométrie et la polarimétrie, qui feront l'objet d'un autre cours.

► Questions et commentaires

Questions classiques :

- Différence entre dosage et titrage ? Voir l'intro
- Quelles sont les contraintes pour faire un dosage direct ? Voir intro
- Quel composé utilise-t'on pour les titrages avec une réaction d'oxydoréduction ? Thiosulfate.
- Qu'est-ce qu'un dosage en retour ? Si le titrage direct de A est impossible, le faire réagir avec une quantité connue de B et titrer ce qu'il reste de B avec C. Exemple : Vitamine C réagit avec I_2 , reste de I_2 titré par thiosulfate. ATTENTION : ne pas confondre avec le dosage indirect dans lequel on dose le PRODUIT de la réaction de A et B par C.
- Peut-on utiliser une ECS en lycée ? Non, mercure.

- Qu'est-ce qu'une électrode combinée ? L'électrode de verre et la référence sont ensembles dans une même électrode.
- Problème au niveau compréhension pour les élèves d'une électrode combinée ? Ils pensent qu'on utilise qu'une seule électrode pour la mesure de pH. Risque de confusion avec la conductimétrie où là pour le coup on utilise une seule cellule conductimétrique.
- Exemple d'électrodes spécifiques ? L'électrode de pH est spécifique des ions H^+ . Il existe également des électrodes à nitrates, à chlorures, à fluorures...
- Quel type d'électrode sensible aux ions Ag^+ ? Électrode d'argent.

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigé

📅 Date : 21/05/2019

| ⚠ Remarque : Basé sur la présentation de C. Pasquier corrigée par E. Viville le 15/04/2019.

► Bibliographie

- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [18] F. Daumarie. *Florilège de chimie pratique*. Hermann, 2002
- 📘 [77] A.-S. Bernard ; S. Clède et M. Émond. *Techniques expérimentales en Chimie*. Dunod, 2014
- 📘 [29] A. Durupthy. *Thermodynamique chimique PC/PC**. Hachette supérieur, 1996
- 🌐 [35] Planète Energies. Le raffinage : du brut aux produits pétroliers. <https://www.planete-energies.com/fr/mediais/infographies/le-raffinage-du-brut-aux-produits-petroliers>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : Cours après les diagrammes liquide-vapeur isobares, on est dans le cadre de l'enseignement de thermodynamique : on va s'en servir pour décrire des mélanges, et l'évolution de la composition de ce système lors de changement de température. Ces diagrammes sont l'occasion également de réinvestir les notions étudiées sur les changements d'état du corps pur et de se familiariser avec la notion de degrés de liberté d'un système ;
On essaiera d'apporter aussi un regard expérimental : verrerie pour comprendre les montages expérimentaux décrits et les différentes techniques de distillation.

Prérequis :

- Diagrammes liquide-vapeur (L2) ;
- Extraction liquide-liquide (L1) ;
- Connaissance de la verrerie de laboratoire (L1/L2).

Difficultés : lire le diagramme liquide-vapeur, le relier au coté pratique et savoir ce que l'on va récupérer.

Activités : activité documentaire sur des utilisations de la distillation et des application industrielles (TD), séparation de produits organiques. Différentes méthodes d'extraction (liquide-liquide et distillation). Savoir si on est dans le cas d'un mélange idéal ou non... (TP)

► Plan

Introduction

Nous avons vu dans le cours précédent les diagrammes liquide-vapeur. Ces diagrammes peuvent se révéler utiles pour comprendre ce qu'il se passe lorsque l'on réalise une distillation.

Distillation : méthode de séparation par ébullition des constituants d'un mélange en phase liquide. Buts : purification d'un produit obtenu à l'issue d'une réaction, extraction d'un composé, déplacement d'un équilibre chimique au cours d'une réaction.

Cette technique est utilisée depuis longtemps : dès le VIIIème siècle, les alchimistes du Moyen-Orient utilisaient déjà ce principe afin de purifier des parfums ou des alcools avec des alambics.

Objectifs :

- Être capable de choisir une méthode de distillation adaptée à une situation ;
- Être capable de réaliser un montage de distillation.

1. Distillation des liquides miscibles

A) Distillation simple du pétrole

Flex : Animation de distillation du pétrole ([35])

C'est un mélange d'hydrocarbures, saturés ou insaturés, aliphatiques ou non...

Remarque : Définitions.

- Hydrocarbures saturés : dont la chaîne carbonée est constituée uniquement de liaisons simples.
- Hydrocarbures insaturés : dont la chaîne carbonée présente au moins une liaison double ou triple.
- Composés aliphatiques : classe d'hydrocarbures qui ne sont pas aromatiques. Ils regroupent les hydrocarbures à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée) mais également ceux comprenant un ou plusieurs cycles non-aromatiques (composés alicycliques).

Comme vous le savez, cette énergie fossile est au coeur de notre mode de fonctionnement, que ce soit pour les transports, le chauffage...

Dans chaque cas, le combustible que l'on utilise ne se présente pas sous la même forme : pour l'automobile, on utilise de l'essence qui est un mélange d'espèces entre 6 et 10 atomes de carbone, alors que les avions utilisent du kerosene dont les chaînes sont entre 10 et 14 atomes de carbones.

Comment faire en sorte de séparer ces différents composés ?

La première chose que l'on constate est que ces composés n'ont pas les mêmes molaires : ils auront alors des températures d'ébullition différentes.

Flex : Schéma du montage de distillation simple ([77], p.145)

On suppose ici que l'on souhaite séparer un mélange de deux alcanes : l'hexane et le decane que l'on suppose totalement miscibles. C'est donc un mélange idéal.

Liquide le plus volatile qui s'évapore. Vapeurs qui se recondensent dans le réfrigérant, récupérées sous forme de distillat.

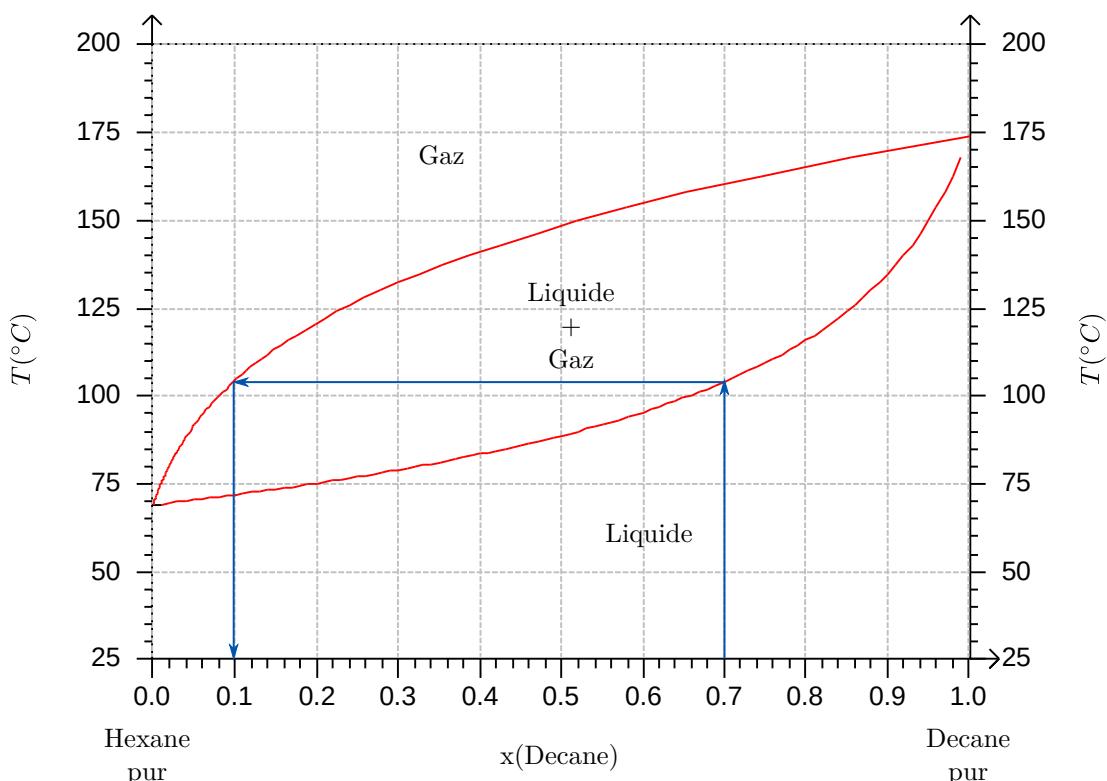


Figure 28.1 – Diagramme liquide-vapeur du mélange hexane/decane

Remarque : Préciser sur le diagramme les états et les courbes (de rosée et d'ébullition). Ce diagramme est réalisé à pression atmosphérique : ce sont des diagrammes isobares.

On chauffe donc le mélange dans le ballon qui est à une fraction initiale de 0.7 en decane. En chauffant, la température augmente : on se déplace verticalement sur le diagramme. La première bulle de vapeur apparaît sur la courbe d'ébullition. La composition de cette bulle peut être lue en projetant : $x_{vap} = 0.12$. On constate alors que le distillat obtenu est enrichi en composé volatile.

Cependant, si on souhaite obtenir un distillat pur en hexane, on est bloqué...

□ Flex : Schéma du montage de distillation fractionnée ([77], p.147)

Avec cette colonne, à chaque palier on a un équilibre. On retrace le fuseau mais cette fois plusieurs paliers.

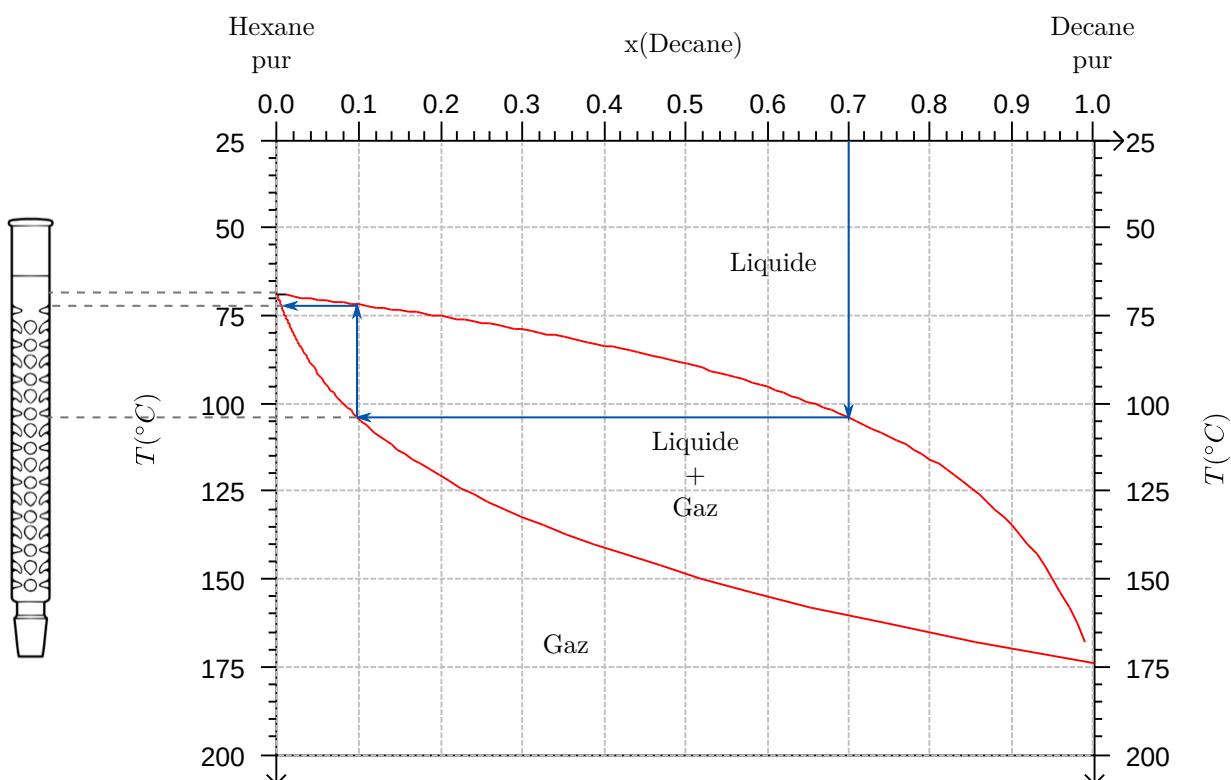


Figure 28.2 – Diagramme liquide-vapeur du mélange hexane/decane ([62], p.221)

Dans la colonne, on a un gradient de température. En fait pour le voir sur le schémas il faut le retourner. On montre alors l'enrichissement progressif en composé volatile.

Au début, on a le même chemin que précédemment. Mais cette fois, la vapeur se recondense puis repasse en phase gaz avec cette fois une composition de 0.02 et ainsi de suite... En tête de colonne, on se retrouve bien avec de l'hexane pur. Pour comprendre ce qu'il se passe dans le ballon, on utilise les courbes d'analyse thermique (évolution de la température dans le ballon : $T = f(t)$). On commence par chauffer, puis on atteint un palier. Ce palier est dû à la variance du système qui est de 0 lorsque le composé volatile commence à s'évaporer (équilibre liquide-vapeur). T est fixe au niveau du palier. Puis on recommence : nouvelle augmentation et nouveau palier...

Au niveau des augmentations de T : le distillat est composé d'impuretés volatiles. Sur les paliers : composé volatile pur (1er palier) et composé non volatile pur (2ème palier).

□ Flex : Schéma d'une colonne à distiller ([29], p.209)

En industrie, les colonnes sont beaucoup plus grosses qu'en laboratoire mais on retrouve la même idée : on récupère le composé volatil pur en tête de colonne.

↑ **Transition :** Nous avons vu comment ça se passe dans le cas d'un mélange idéal. Comment fait-on pour les mélanges non idéaux ?

B) Distillation d'une eau de vie

On considère le mélange eau-éthanol.

Flex : Diagramme binaire du mélange eau-éthanol ([77], p.152)

Le diagramme présente alors dans ce cas un homoazéotrope. On se rend compte, en traçant les paliers, on s'approche de la composition de cet homoazéotrope. On ne peut donc pas obtenir de l'eau pure ou de l'éthanol pur par cette méthode.

On a beaucoup joué sur la température pour les changements d'état, on se propose ici de jouer par exemple sur la pression. Une autre méthode est la distillation sous vide : en jouant sur la pression on déplace l'azéotrope vers une fraction plus riche en éthanol. On obtient alors une fraction en éthanol de 0.95 : c'est de l'éthanol à 95%.

Dans le cas d'un mélange à homoazéotrope négatif, on ne peut pas séparer complètement les deux composés du mélange.

Transition : Ces méthodes ne fonctionnent que pour les liquides miscibles. Qu'en est-il pour les liquides non miscibles ?

C'est le cas par exemple des composés organiques dans l'eau : on va voir comment on peut extraire l'eugénol du clou de girofle, qui est le constituant majoritaire de l'huile essentielle de clou de girofle.

2. Distillation des liquides non-miscibles

A) Par hydrodistillation

Flex : Schéma du montage de l'hydrodistillation ([77], p.150)

Le montage est similaire à celui utilisé pour une distillation simple mais on ajoute une ampoule à décanter afin de constamment rester en excès d'eau dans le ballon.

Plusieurs raisons pour justifier l'utilisation de l'eau :

- Coût et quantité ;
- Toxicité (notamment à grande échelle) ;
- Facilement séparable de l'huile essentielle.

Tracé du diagramme binaire des mélanges non-miscibles (Figure ??).

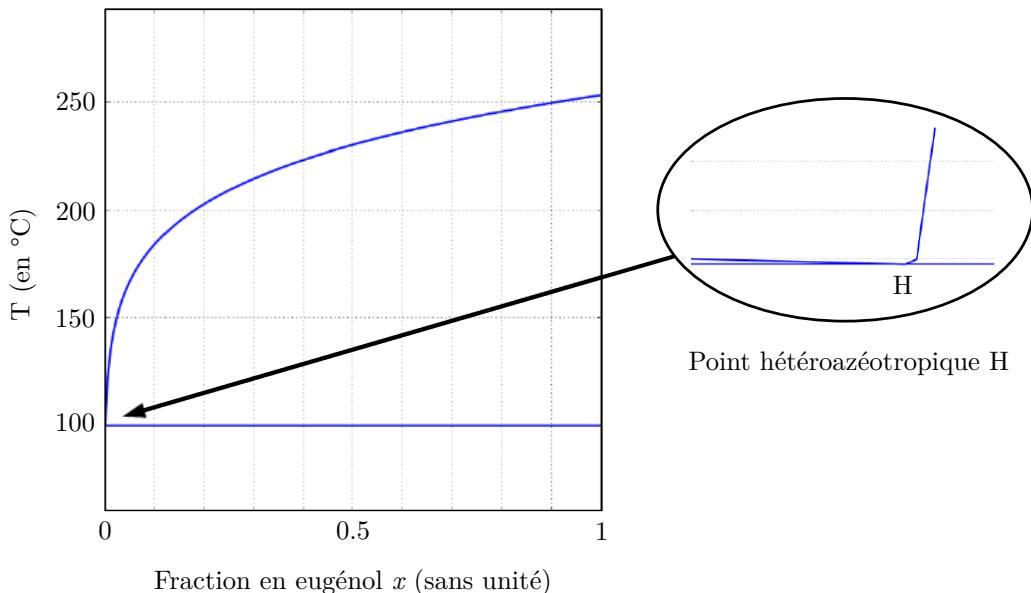


Figure 28.3 – Diagramme binaire du mélange eau-eugénol

La température d'ébullition est inférieure aux températures d'ébullition de l'eau et de l'eugénol.

On récupère ici une faible fraction $x_H = 0.0019$ à $T = 99^\circ\text{C}$. Cette température de l'hétéroazéotrope est à comparer à la température d'ébullition de l'eugénol (253°C). Si on avait chauffé à cette température, on aurait très sûrement dégradé le produit. Attention dans certains cas, ça ne marche pas et on dégrade (huile essentielle de jasmin).

Ainsi l'hydrodistillation nous donne accès au produit d'intérêt (mais dans de faibles proportions).

Vous réaliserez cette hydrodistillation en TP où vous pourrez déterminer la proportion en eugénol du distillat et la comparer à la valeur théorique que je vous ai donné.

Transition : Ici on a voulu extraire un composé organique d'un mélange et on s'est placé en excès d'eau mais des fois c'est l'eau qu'on veut retirer du mélange ! On réalise alors un déplacement d'équilibre.

B) Par déplacement d'équilibre

❑ Flex : Bilan d'une esterification de Fisher ([77], p.87)

On veut ici synthétiser un ester (souvent utilisé comme arôme). Il s'établit un équilibre entre les produits et les réactifs. Sauf que ce qui nous intéresse c'est de former le plus d'ester possible. Le quotient de réaction est donné par :

$$Q = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{alcool}][\text{acide carboxylique}]} \quad (28.1)$$

On veut alors faire en sorte d'avoir toujours $Q < K^0$. Deux cas se présentent à nous : ajouter un des réactifs en léger excès et/ou enlever des produits.

❑ Flex : Diagramme binaire eau-cyclohexane

Le solvant de la réaction est le cyclohexane (non miscible avec l'eau). On forme alors un mélange binaire et on observe un hétéroazéotrope.

❑ Flex : Schéma du montage de Dean-Stark ([77], p.88)

| **💡 Remarque :** Montrer aussi un vrai Dean-Stark !

On utilise le même principe que l'hydrodistillation où on forme des vapeurs à la composition de l'hétéroazéotrope. Ces vapeurs se recondensent dans la partie graduée du Dean-Stark.

Pour ne pas perdre de solvant, on préremplit le Dean-Stark de dichlorométhane. Lorsque les vapeurs se condensent, l'eau, plus dense, "coule" au fond du Dean-Stark. Le cyclohexane surverse alors dans le ballon.

En éliminant une partie des produits, on effectue un déplacement d'équilibre.

| **⚠️ Attention :** Bien être au clair sur la différence entre déplacement et rupture d'équilibre.

Conclusion

Nous avons vu plusieurs cas d'application de distillations : pour séparer des produits miscibles, et applications dans les cas non-miscibles pour extraire des produits ou déplacer des équilibres. Nous verrons par la suite le cas des équilibres solides-liquides.

► Questions et commentaires

Sur la présentation de Corentin :

- La différence entre purification et isolement/extraction ? Nuance au niveau des proportions : pour la purif on enlève des impuretés, pour l'extraction les autres composés ne sont pas autant minoritaires.
- Mélange idéal ? Intéractions similaires.
- Gradient de température ? Evolution de la température de manière régulière et continue.
- Réexpliquer les impuretés intermédiaires ? Pour simplifier pour un élève : il n'y a rien, on attend juste d'avoir atteint la température d'ébullition du produit suivant. Dans les faits : toujours des impuretés, restes du composé précédent, ...
- Produits avec hautes températures d'ébullition par rapport à l'eau ? DMF (diméthylformamide : 153 degrés). Mais assez rare pour les solvants.
- Economie de solvant avec le Dean-Stark ? Mal exprimé. C'est surtout qu'on évite qu'il s'évapore et que la réaction se fasse à sec. On "économise" dans le sens où on n'a pas à remettre du solvant en permanence pour compenser ce qui s'évapore.
- Déplacement d'équilibre ? On retire des produits, loi de Le Châtelier : le système cherche à reformer les produits retirés. On empêche le système d'atteindre l'équilibre.
- Dans quel cas est utilisé le Dean-Stark ? Estérification. Au programme de SPCL.
- Nom commun pour l'appareil de distillation ? Alambique.
- Propriété colligative ? différence entre une propriété donnée d'un solvant pur liquide et la même propriété de ce solvant en présence d'un soluté.

- Nombre de plateaux ? Le nombre de plateaux dépend de la hauteur de la colonne. Pour une différence de 2 degrés, il faut 350-400 plateaux réels, soit une colonne de 60 mètres.
- Quand un élève entend-t'il parler de mélanges homogènes ou hétérogènes ? 4ème. On parle un tout petit peu de distillation et de mélange homogène à ce moment là.
- Exemple concret de distillation ? L'alcool. Légal ? Non.
- Autre chose que des travaux pratiques ? Les TD n'apportent pas grand chose pour cette leçon. Éventuellement des commentaires ou élaborations de protocoles.
- Grosse difficulté de la leçon ? Savoir ce qu'on récupère dans le distillat.
- Temps dédié à une distillation ? Compromis entre rapidité et qualité : trop rapide et les produits ne sont pas bien séparés. Trop lent le coût du chauffage devient élevé.
- Obtention de l'eau distillée ? Exemple de la bouilloire. Les impuretés qui restent dans la bouilloires sont retirées de l'eau. On a purifié l'eau.
- Quel genre de diagramme dans ce cas ? Pas un diagramme binaire. On pourrait assimiler ça à un diagramme eau pure-eau impure, où on cherche à récupérer l'eau pure.
- Entraînement à la vapeur ? Pas mis dans la leçon, mais se rapproche de l'hydrodistillation. Ce sont les vapeurs d'eau qui chauffent et entraînent les produits. Utilisé pour des composés plus fragiles.
- Distillation en MPS en seconde ? Collaboration avec le professeur d'SVT sur le vin (fermentation, distillation, titrage).
- Autres techniques de séparation en chimie ? Liq-liq, chromato, filtration, essorage, centrifugation.
- Ethanol pur autrement que par pression réduite ? Mélange ternaire, distillation simple.

Commentaires :

- Attention aux termes.
- Clarifier la partie Dean-Stark : équation de réaction, mettre en prérequis le déplacement d'équilibre, bien donner le rôle du cyclohexane.
- Pour rester niveau L1, remplacer le Dean-Stark par l'entraînement à la vapeur, mettre le Dean-Stark en conclusion/ouverture.
- Chimie verte.
- Ne pas mettre les impuretés intermédiaires, ne faire s'évaporer que le 1er produit.
- Ne pas dire azéotrope.
- Montrer schémas distillation sous vide.

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

| ☀ Remarque : Basé sur une présentation de A. Hamel, corrigée par S. Prost le 25/01/2019

► Bibliographie

- 📘 [43] F. Roeussac et A. Rouessac. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales (8ème édition)*. Dunod, 2007
- 📘 [77] A.-S. Bernard ; S. Clède et M. Émond. *Techniques expérimentales en Chimie*. Dunod, 2014
- 📘 [131] E. Lecorgne et O. Leduc S. Haurat-Bentolila. *Chimie tout : expériences commentées*. Broché, 1995

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Liaison chimique (VdW et Hydrogène) ;
- Spectroscopie UV-Visible ;
- Formules de Lewis, molécules polaires/apolaires, protiques/aprotiques ;
- Notion de complexes ioniques ;
- Notion de polymères

Cette leçon est une leçon de début de L1, qui a pour but de donner aux élèves des outils théoriques pour leur permettre de comprendre des gestes manipulatoires qu'ils utiliseront en TP. Elle suit la leçon sur les forces intermoléculaires, et s'appuie aussi lourdement sur la leçon portant sur l'utilisation de la formule de Lewis des molécules pour déduire qualitativement leur polarité (polaire ou apolaire).

Les chromatographies sont trop nombreuses pour être toutes présentées en L1, nous allons donc focaliser notre choix sur deux types de chromatographies dans ce cours : la chromatographie sur couche mince dont les connaissances seront utiles aux élèves tout au long de leur scolarité et doivent être maîtrisées le plus tôt possible, et la chromatographie sur résine échangeuse d'ion pour montrer aux élèves que l'on peut séparer des espèces chimiques plus variées que simplement les molécules organiques. J'ai choisi la chromatographie sur résine échangeuse d'ion plutôt que les deux autres car elle est assez simple à comprendre au niveau L1 (les élèves savent déjà que des ions de charges opposées s'attirent) et que les autres pourront être introduites plus tard dans le cursus. La chromatographie de partage sera vue en TP en L3 avec la CPV (chromatographie en phase vapeur). La chromatographie d'exclusion stérique sera vue en L2 dans le cours sur les polymères.

Difficultés : la variété des interactions mises en jeu dans la CCM peut poser problème aux élèves. Le but est de rendre le message aussi concis que possible tout en présentant le principe de la chromatographie sur couche mince dans son ensemble. La chromatographie sur résine échangeuse d'ion est plus instinctive.

TD : n'apportent pas grand chose au cours. Pas besoin d'en faire.

TP : la CCM sera utilisée dans de nombreux TP de chimie organique. La séparation par colonne de silice sera également vue en TP. La résine échangeuse d'ion fera l'objet d'un TP de chimie générale (séparation cobalt nickel ou dosage de la dureté d'une eau).

► Plan

Introduction

Chromatographie : IUPAC : méthode physico-chimique de séparation des constituants d'un mélange par distribution entre deux phases, une qui est stationnaire et une qui est mobile et bouge dans une direction définie.

La chromatographie a été inventée en 1903 par le botaniste russe Mikhaïl Tswett. Il cherchait un moyen de séparer les pigments extraits de plantes vertes, notamment la chlorophylle. Il savait que l'éthanol permettait d'extraire la chlorophylle de la cellulose, tandis que l'éther de pétrole ne le pouvait pas. Il émit l'hypothèse que c'était dû à des forces qui retenaient la chlorophylle sur la cellulose, et que l'éther de pétrole ne parvenait pas à les surmonter, alors que l'éthanol si. Il eut alors l'idée de séparer les colorants par dissolution dans l'éther de pétrole et dépôt sur une colonne de carbonate de calcium, puis lavage de la colonne par différents solvants. Par processus d'essai-erreur il finit par parvenir à séparer les colorants. C'était le début de la chromatographie. Son nom vient du grec "Kroma" (couleur) et "graphein" (écrire) : qui montre des couleurs.

Depuis la chromatographie a beaucoup évolué. Il existe de nombreux types de chromatographie dont l'un d'eux, la chromatographie de partage, aura rapporté un prix nobel à ses inventeurs (PN 1952 : Martin et Synge).

La chromatographie présente plusieurs intérêt :

- Analyse des composés d'un mélange (analytique) ;
- Séparation (préparative).

Objectifs :

- Comprendre les différentes interactions mises en jeu lors d'une chromatographie ;
- Savoir expliquer et exploiter les résultats.

1. Chromatographie sur couche mince

A) Aspects théoriques et expérimentaux

| **💡 Remarque :** Pourquoi ne pas faire une chromatographie devant le jury ? !

Comme la définition communes des chromatographie l'indique, la chromatographie sur couche mince (CCM) se décompose en une phase stationnaire et une phase mobile.

La phase stationnaire est qualifiée de "couche mince" car son épaisseur est de l'ordre de 100 à 200 μm . Elle est déposée sur une plaque rectangulaire en verre, plastique ou aluminium. La phase stationnaire est en général un gel de silice (80% des CCM). Dans ce cours, on ne va s'intéresser qu'aux CCM sur gel de silice. Le gel de silice SiO_2 présente en surface des groupes silanols $Si - OH$ et des groupes siloxanes $Si - O - Si$ par lesquels la silice va interagir avec les molécules à séparer. Il existe différents gels avec différentes granulométries (tailles des grains de silice sphériques), en général de 1 à 12 μm . Les grains de silice présentent en surface des pores dans lesquels pourront rentrer les molécules à séparer, de tailles de l'ordre de 5 à 10 nm .

La phase mobile est appelée éluant. C'est un mélange de solvants apolaires et polaires. En chimie, on ne mélange que 2 solvants, 3 si nécessaire, mais en biologie les mélanges de solvants multiples sont courants. La polarité de l'éluant va être un paramètre majeur de la CCM.

On trace une ligne de base à une certaine hauteur (autour de 1cm). Tous les dépôts sur la plaque sont des produits dissous dans des solvants volatiles ou dans l'éluant (l'eau ne peut pas être utilisée, pas assez volatile). On dépose le mélange à étudier sur la ligne de base. On va aussi déposer les produits qui sont susceptibles d'être dans le mélange sur la ligne de base. Enfin, on créer un codépôt où on superpose tous les produits déjà posés sur la plaque. On place la plaque dans une cuve saturée en éluant, avec un niveau d'éluant inférieur à la ligne de base. On doit ensuite sécher les dépôts pour que les solvants n'influence pas sur le processus.

L'éluant monte dans la plaque par capillarité. En arrivant au niveau de la ligne de base, il entre en contact avec les produits déposés dessus. Il va alors les entraîner avec lui. Les composés migrent plus ou moins haut du fait de la compétition entre trois phénomènes :

- L'adsorption du composé sur la silice
- La solubilisation des composés dans l'éluant
- L'adsorption de l'éluant sur la silice

On en tire les conclusions suivantes :

- Plus un composé est fortement adsorbé sur la silice, moins il migre.
- Plus un composé est soluble dans l'éluant utilisé, plus il migre.
- Plus l'adsorption de l'éluant est forte, plus il va entrer en compétition avec les composés pour s'adsorber sur la silice, donc ces derniers vont plus migrer.

La silice est polaire et acceptrice de liaisons H via ses groupes silanols. On en déduit donc les grandes lois de la CCM que vous serez amenés à connaître et utiliser en TP :

- Plus un composé est polaire, plus il interagit fortement avec la silice, et donc moins il va migrer. De même pour les composés capables de donner des liaisons hydrogènes à la silice. De manière générale, on considère que l'ordre de migration est le suivant : composés apolaires, composés polaires, composés polaires protiques.
- Un éluant apolaire fera peu migrer les composés. Un éluant polaire fera migrer plus vite les composés. Pour optimiser la séparation, on doit utiliser un mélange qui a la bonne polarité.

On peut résumer ces lois sous forme d'un tableau :

Composé	Eluant	Migration
Polaire	Polaire	Migre par solubilisation + remplacement
	Apolaire	Ne migre pas par interaction avec la silice
Apolaire	Polaire	Migre par entraînement par le solvant
	Apolaire	Migre par solubilisation

Table 29.1 – Résumé du principe de la CCM

Transition : Ces grandes lois de la CCM vont nous permettre d'optimiser le processus afin de faciliter l'exploitation de la chromatographie. Je vais maintenant vous présenter ce qui constitue une CCM réussie et les informations que l'on peut obtenir avec.

B) Exploitation de la chromatographie

Pour commencer, il faut révéler la plaque pour voir jusqu'où ont migré les produits. On commence par tracer un trait à l'endroit jusqu'où l'éluant est monté : c'est le front de l'éluant. On a 4 types de révélations selon la nature des composés :

- Les composés sont colorés (visibles) : à l'oeil nu ;
- Les composés absorbent dans l'UV : on utilise une lampe UV à 254 nm, la plaque contient un agent fluorescent vert clair qui émet sa lumière tant qu'il reçoit les UV de la lampe. A l'endroit où les composés qui absorbent sont présents, la fluorescence ne peut pas avoir lieu et une tache sombre apparaît ;
- Les composés sont fluorescents : on utilise une lampe UV à 365 nm pour les faire émettre de la lumière ;
- Aucun des trois : recours à une oxydation (acide phosphomolybdique, permanganate de potassium). Des taches colorées peuvent apparaître si les produits sont oxydés.

On peut bien sûr révéler la plaque de plusieurs manières différentes pour être certain de n'avoir raté aucune tache. On évite en général la 4ème méthode qui est plutôt un dernier recours.

Une fois les taches révélées, entourer leur emplacement. On a alors trois cas différents (faire les schémas au tableau)

- 1er cas : toutes les taches sont restées à proximité de la ligne de dépôt. On n'a pas assez fait migrer les produits. La CCM n'est pas satisfaisante. Il faut augmenter la polarité de l'éluant pour plus faire migrer les produits.
- 2ème cas : les taches sont bien réparties dans milieu de la plaque : la CCM est satisfaisante.
- 3ème cas : toutes les taches sont proches du front de l'éluant. Les produits ont trop migré. La CCM n'est pas satisfaisante. Il faut augmenter diminuer la polarité de l'éluant pour faire moins migrer les produits.

Si la CCM est satisfaisante, on va calculer leurs rapport frontaux : c'est le rapport entre la distance parcourue par les composés correspondant à chaque tâche sur la distance parcourue par le solvant.

$$R_f = \frac{d_{tache-ligne\ de\ base}}{d_{front-ligne\ de\ base}} \quad (29.1)$$

Les rapports frontaux sont parfois renseignés dans la littérature pour certains éluants et peuvent alors être comparés. Même si ils ne sont pas renseignés, on peut partir du principe que deux composés avec le même rapport frontal sur une CCM réussie correspondent à la même espèce chimique.

Prenons un exemple concret :

([77], p.115)

Oxydation de l'alcool benzylique par l'eau de javel en benzaldéhyde. On dépose le brut de réaction, que l'on compare au réactif et au produit commercial. Eluant : éther de pétrole/éthanoate d'éthyle (80/20). On obtient les 3 R_f suivants :

- $R_f = 0.32$: réactif et un peu dans le brut. C'est le réactif (molécule polaire protique => forte interaction avec la silice).

- $R_f = 0.40$: présent dans le brut, mais pas dans le réactif ni le produit. Sans doute un sous produit de la réaction.
- $R_f = 0.78$: produit et brut. C'est le produit qu'on a réussi à former. Il est un peu polaire, mais aprotique, donc migre plus que le réactif.

⚠ **Transition :** Nous venons de voir la CCM qui est très utilisée comme chromatographie analytique en chimie organique. Il existe un autre type de chromatographie : la chromatographie préparative, qui sert à séparer les produits. Il existe une version préparative de la CCM qui est la colonne de silice, que nous verrons en TP plus tard dans l'année. Mais elle aussi est utilisée pour les molécules organiques. Je vais maintenant m'intéresser à une méthode de chromatographie préparative, mais qui peut être utilisée sur des complexes de métaux ioniques : la chromatographie sur résine échangeuse d'ions.

2. Chromatographie sur résine échangeuse d'ions

A) Résine échangeuse d'ion

La résine échangeuse d'ion est un procédé qui permet de séparer les ions organiques ou minéraux divers. La phase stationnaire est composée de billes de polymère ("résine") d'environ $30 \mu\text{m}$ de diamètre fonctionnalisées en surface par des chaînes de $0.6 \mu\text{m}$. Les chaînes de fonctionnalisation présentent des groupements acides ou basiques susceptibles d'échanger leur contre ion. Les groupements les plus classiques pour échanger les ions sont les groupements sulfonates $-SO_3^-$ (chargés -, donc échangeurs de cations) et ammoniums $-NR_3^+$ (chargés +, donc échangeurs d'anions). ([43], p.108).

La phase mobile est également appelée éluant, mais est en général une phase aqueuse contenant les ions à séparer et chargée en ions du même type que ceux servant de contre ions à la résine.

Les ions sont séparés par leur charge : les ions de la même charge que les chaînes des polymères greffées sur la résine ne sont pas retenus. Les ions de charge opposée sont retenus, et sont d'autant plus retenu que leur charge est grande. En faisant passer de l'éluant dans la colonne, on observe le même phénomène que pour la CCM : les ions sont séparés selon leur vitesse de migration. Il suffit alors de changer régulièrement le conteneur qui récupère l'éluant en sortie de résine, et d'analyser les contenus des fractions récupérées pour réunir celles qui contiennent les mêmes ions.

⚠ **Transition :** On va donner un exemple pratique, utilisé en industrie pour séparer le cobalt et le nickel extrait des minerais.

B) Séparation du cobalt et du nickel

⚙ **Montage [131] p.97 :** Résine échangeuse d'ion

Cette méthode est utilisée en industrie pour séparer ces deux ions. Il y a un brevet déposé dessus. Les deux ions ont de la valeur donc on veut récupérer les deux.

On va séparer les ions Co^{2+} et Ni^{2+} en passant par des complexes chargés. Une résine échangeuse d'ion va permettre de séparer les complexes. En solution d'acide chlorhydrique concentré le nickel reste sous forme $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (hexaaquanickel) tandis que le cobalt va former $[CoCl_4]^{2-}$ (tétrachlorocobaltate). La résine présente en surface des ammoniums quaternaires que l'on a saturés en chlorures. Le complexe de cobalt ayant deux charges négatives, il va facilement remplacer les chlorures qui n'en n'ont qu'une et s'attacher à la résine. Le complexe de nickel n'est pas retenu et va donc être récupéré en premier. On fait ensuite passer de l'eau pour diminuer la concentration en chlorures de l'environnement chimique du cobalt ce qui va lui faire changer ses ligands pour former le complexe $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (hexaaquacobalt). Ce complexe est chargé positivement et peut donc éluer.

Pour déterminer quelles fractions vont ensemble : la couleur des complexes permet de les discriminer. Si on est incertain du contenu d'une fraction, on peut analyser la fraction par spectrophotométrie. Pour cela, on fait l'acquisition des spectres UV-visible des solutions étalon ci-dessous entre 300 et 1000 nm. L'absorbance maximale permet de remonter à la quantité de matière de chaque ion récoltée. Cette quantité de matière peut être comparée à celle introduite dans la colonne (si cette dernière est connue) et donc permet le calcul de rendements (proches de 100% lors de nos tests).

Conclusion

Nous avons donc vu dans ce cours, à travers la chromatographie sur couche mince et la chromatographie sur résine échangeuse d'ions, des méthodes de chromatographie analytique ou séparative. Ce cours n'a pas traité tous les types de chromatographies : il en existe de trop nombreuses pour être exhaustif. Au cours de votre cursus, dans les prochaines années, vous rencontrerez notamment la chromatographie en phase gazeuse pour analyser des mélanges et la chromatographie d'exclusion stérique pour séparer des polymères par leurs tailles. Dans un avenir plus proche, nous verrons

en TP au cours de l'année comment le gel de silice, de même nature que celui des CCM dont nous avons parlé, peut servir pour séparer des composés organiques, par exemple les pigments extraits des épinards.

► Questions et commentaires

- Dans l'introduction, vous avez parlé de différents types de chromatographies. Quelles sont-elles ?
- Différence entre chromatographie d'adsorption et de partage ?
- Que signifie adsorption ?
- Si on a une phase stationnaire solide, quel type de phase mobile est possible ?
- Idem si la phase stationnaire est liquide.
- À quoi sert la chromatographie d'exclusion stérique ? Comment ça marche ?
- Ce sont les petites chaînes qui éluent plus rapidement ?
- Sur quoi on joue pour cette chromatographie ?
- Dernière chromatographie, mettant en jeu des ions ? Elle est utilisée pour les eaux trop dures.
- Comment fonctionnaliser du polystyrène pour qu'il y ait une affinité avec les cations ? Avec les anions ? (sulfonium ou ammonium quaternaire).
- Quelles sont les deux grandes règles que l'étudiant doit retenir pour le choix de l'éluant ?
- Exemple d'éluant classique ?
- Qu'est-ce que l'éther de pétrole ?
- Pourquoi on évite le méthanol et l'éthanol ?
- Qu'est-ce qui doit être systématiquement sur la plaque ?
- Dans le sirop de menthe, quels sont les colorants ? Pourquoi le bleu élue moins que le jaune ?
- Quelle autre fonction qu'un cycle aromatique est susceptible d'absorber dans l'UV ?
- Différence entre éluant et solvant ?
- Comment fonctionne l'oxydation au diiode ?

👤 **Auteur(s)** : T. Giauffret & G. Landaburu
 ↗ **Niveau** : L2

✓ **Correcteur(s)** : Non corrigée

📅 **Date** : 09/05/2019

► Bibliographie

- 📘 [87] E. Eliel et S. Wilen. *Stéréochimie des composés organiques*. Lavoisier, 1996
- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [25] J. Drouin. *Manipulations commentées de chimie organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [135] F. Toda. *Enantiomer separation*. Kluwer Academic Publishers, 2004
- 📘 [72] A. Collet ; J. Crassous ; J.-P. Dutasta et L. Guy. *Molécules chirales, Stéréochimie et propriétés*. CNRS Editions, 1994
- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. de doeck, 2009
- 🌐 [147] Wikipédia. Chiral resolution. https://en.wikipedia.org/wiki/Chiral_resolution, 2019
- 🌐 [105] Knauer. Chiral separation of Mandelic acid. https://www.knauer.net/website/var/tmp/image-thumbnails/0/2947/thumb__max1280/vcr0033j.jpeg, 2019
- 🌐 [26] G. Dupuis. Chiralité et énantiométrie. <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/enantio.htm>, 2019
- 🌐 [143] T. Wallace. Resolution. https://personalpages.manchester.ac.uk/staff/T.Wallace/20412tw2/chem20412_stereo_Lect6.htm, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : Choix de la toute fin de L2, les élèves ont déjà manié les concepts et ici on va un peu plus loin. On fait suite à un cours de chimie organique sur les différentes sélectivités. On se pose la question de comment on peut séparer des énantiomères.

Prérequis :

- Stéréochimie : isomérie, chiralité, descripteur R/S et Z/E (L1 et L2) ;
- Sélectivité : stéréosélectivité, excès énantiomériques (L2) ;
- Thermodynamique : diagrammes binaires, théorème des moments (L2) ;
- Techniques chromatographiques (L2).

Difficultés : les élèves n'ont pas forcément bien maturé les notions (possibilité de placer en début de L3), beaucoup de domaines différents à mettre en lien.

Activités : Dédoublement d'un complexe de nickel chiral (TP).

► Plan

Introduction

◻ Flex : Rappel de chiralité et énantiomère

Exemple de synthèse qui n'est pas énantiométière :

Nous avons jusqu'ici parlé de la séparation de diastéréoisomères qui avaient des propriétés physicochimiques souvent différentes. Cependant, qu'en est-il de deux énantiomères ? En quoi diffèrent-ils et pourquoi veut-on les séparer ?

- En parfumerie ou les arômes : le (+)-limonène a une odeur d'orange alors que le (-)-limonène se trouve plutôt dans la menthe poivrée ;
- Dans l'industrie pharmaceutique : première prise de conscience en 1960 avec le scandale de la thalidomide qui était prescrit aux femmes enceintes contre les maux de tête (alors que l'un des deux énantiomères était tératogène).

Ces différences de propriétés dans le corps s'explique par le fait que deux énantiomères n'ont pas les mêmes propriétés en milieu chiral. Ils diffèrent aussi par leurs propriétés optiques : ils ne dévient pas le plan de polarisation de la lumière de la même manière.

Nous allons voir comment il est possible d'exploiter certaines de ces propriétés pour pouvoir séparer deux énantiomères. Si on part d'un mélange racémique d'énanthiomères, on parle alors de dédoublement de racémique.

Objectifs :

- Comprendre l'enjeu de la séparation d'énanthiomères ;
- Comprendre sur quels principes se basent les méthodes de séparation.

1. Dédoublement par formation de diastéréoisomères

A) Utilisation d'un agent de dédoublement

Dans ce type de réaction, le substrat à dédoubler est traité par un énanthiomère d'une substance chirale.

❑ Flex : Schéma du dédoublement de l'acide tartrique ([87], p.324)

Le premier dédoublement de ce type est effectué par Pasteur en 1853. Les agents de dédoublements utilisés étaient la (+)-Cinchotoxine et la (+)-Quinotoxine.

Un bon agent de dédoublement doit répondre à plusieurs caractéristiques. Il doit être :

- Énanthiomériquement enrichi ;
- Polyfonctionnel (site acide, basique, cycle aromatique, corps d'inclusion) ;
- Complémentaire de la molécule à dédoubler ;
- Formation et clivage simple du diastéréoisomère formé (sels).

Vu que l'on forme des diastéréoisomères, les propriétés sont différentes : on peut les séparer par distillation, précipitation, chromatographie...

Initialement, on exploitait des molécules naturelles chirales (comme l'a fait Pasteur).

❑ Flex : Exemple de l'acide mandélique ([24], p.92) et ([25], p.384)

On forme ici deux sels diastéréoisomères qui ont des propriétés de solubilité différentes. Avec un solvant adapté, on peut donc les séparer par une simple filtration.

Le clivage du sel se fait en milieu acide avec HCl. Les résultats obtenus sont présentés dans la Table 30.1.

	Excès énanthiomérique	Proportion de la masse initiale
(-)-mandélique	78%	52%
(+)-mandélique	71%	48%

Table 30.1 – Résultat du dédoublement

↑ **Transition :** On a donc bien procédé à un enrichissement en énanthiomère. Mais si seul un des deux énanthiomères nous intéresse, cela signifie que l'on a perdu la moitié en masse...

B) Cycle de dédoublement-racémisation

On peut avoir recours à des cycles de dédoublement-racémisation pour palier à ce problème.

Une fois enrichi, l'acide mandélique peut être utilisé pour jouer lui-même le rôle d'agent de dédoublement.

❑ Flex : Procédé de production de la Duloxetine ([135], p.183) et ([147])

La duloxetine est un composé actif jouant le rôle d'antidépresseur inhibiteur de la recapture de la sérotonine et de la noradrénaline.

Dans le procédé de production, l'énanthiomère S forme un sel diastéréoisomère insoluble dans le milieu lorsqu'il est avec l'acide mandélique. Une simple déprotonation permet de reformer le produit S. Pendant ce temps, le produit R reste dans le milieu. Pour éviter de perdre cette moitié, on racémise cet énanthiomère en épimérisant l'alcool en milieu acide.

↑ **Transition :** On a montré ici la possibilité de former des diastéréoisomères en solution ayant des propriétés suffisamment différentes pour être séparés. Cette formation de diastéréoisomères peut aussi intervenir en milieu hétérogène. C'est ce qui est exploité en chromatographie.

2. Dédoublement par méthode chromatographique

On exploite encore la formation de diastéréoisomère mais ce coup-ci sur une colonne. Les temps d'élution sont alors différents et on peut alors séparer.

On utilise une technique appelée la Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP ou HPLC).

□ Flex : Schéma de principe ([10], p.589)

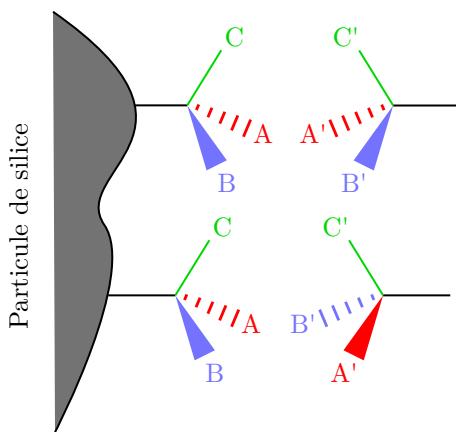


Figure 30.1 – Principe de fonctionnement de la CLHP

La phase stationnaire peut être constituée de groupes chiraux greffés sur des phases stationnaires «classique» comme de la silice. Dans le premier cas, les trois substituants de l'analyte chiral correspondent à ceux de la phase stationnaire. Comme les interactions sont plus fortes, les composés migrent moins rapidement.

Cette méthode peu se révéler vite onéreuse. On peut utiliser une fois de plus la chiralité d'espèce naturelles comme les sucres : on peut utiliser la cellulose qui est un polymère de glucose comme phase stationnaire bien moins coûteuses que les premières, mais qui ne marchent pas tout le temps...

Ainsi la qualité de séparation dépend de la différence d'interaction entre les deux énantiomères et la phase stationnaire. On définit le facteur de séparation :

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad (30.1)$$

avec t_0 le temps de passage d'une espèce non retenue par la colonne et t_1, t_2 le temps de passage des deux énantiomères.

□ Flex : Chronomatogramme CLHP de l'acide mandélique ([105])

On calcule le facteur de séparation. Cette méthode possède plusieurs avantages : si le facteur de séparation est bon, on a une séparation efficace en une seul étape, sans perte de rendement. Mais, en plus du prix, cette technique n'est fonctionnelle que pour de petites quantités.

↓ Transition : On a considéré ici que la formation des diastéréoisomères se faisait avec la même cinétique. On peut alors utiliser un catalyseur

3. Dédoublement cinétique

On met ici en jeu des catalyseurs chiraux (comme des enzymes) qui vont réagir de manière différentes avec les énantiomères. Ainsi, les vitesses de réaction de chaque énantiomère seront différentes et cela permet un enrichissement énantiomérique (Figure 30.2).

Les deux complexes activés (associés aux états de transition) sont diastéréoisomères l'un de l'autre. La différence de vitesse entre les deux chemins dépend de la différence d'énergie d'activation.

Plusieurs paramètres influent cette séparation : le taux de conversion et les constantes de vitesses des réactions en compétition. On définira la notion de facteur de sélectivité s t.q. :

$$s = \frac{k_R}{k_S} \quad (30.2)$$

□ Flex : Évolution de l'excès énantiomérique en fonction du taux de conversion et pour différents facteurs de sélectivité ([87], p.400)

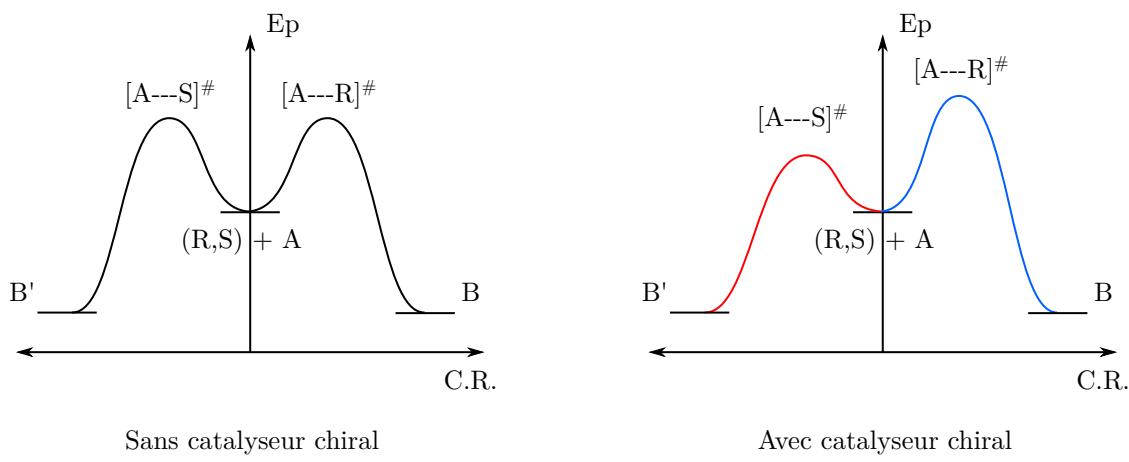


Figure 30.2 – Comparaison des chemins réactionnels

On voit que pour un taux de conversion donnée, on peut avoir un excès énantiomérique plus au moins bon selon l'écart entre les deux constantes de vitesse.

Cette méthode peut être appliquée à un exemple de synthèse (Figure 30.3).

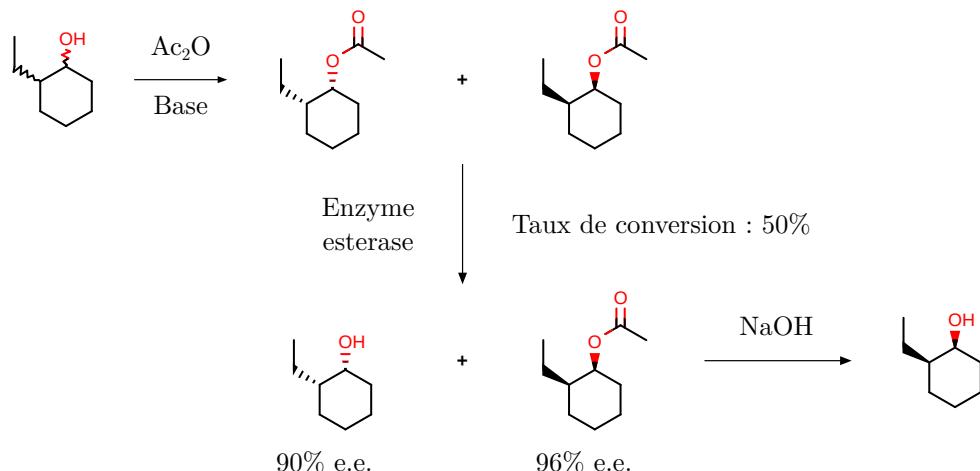


Figure 30.3 – Dédoulement cinétique avec une enzyme ([143])

Conclusion

Nous avons vu dans cette leçon comment il était possible de séparer des énantiomères. Les méthodes présentées dans le cadre de cette leçon ne proposait de le passage par des diastéréoisomères : soit pour exploiter les propriétés différentes en solution, soit pendant l'état de transition.

Ouverture sur le dédoublement par cristallisation.

► Questions et commentaires

Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

👤 **Auteur(s)** : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ **Niveau** : L2

✓ **Correcteur(s)** : Non corrigée

📅 **Date** : 19/10/2018

► Bibliographie

- ☞ [48] T. Reddy et D. Linden. *Linden's Handbook of Batteries (Fourth edition)*. McGraw-Hill, 2011
- ☞ [83] F. Miomandre ; S. Sadki ; P. Audebert et R. Méallet-Renault. *Électrochimie, Des concepts aux applications*. Dunod, 2005

► Introduction pédagogique

Positionnement : les étudiants ont déjà vu les équilibres d'oxydoréduction en L1. Ils ont aussi des notions issues du secondaire où, en classe de 1èreS, ils ont déjà appréhendé la notion de pile. On va ici approfondir leurs connaissances en utilisant des outils nouveaux. En effet, ce sera l'occasion de réinvestir leurs connaissances de thermochimie et de cinétique. Le choix de ce cours s'oriente vers une première approche historique (pile Leclanché) suivie d'une problématique plus récente (pile Li/MnO₂).

Prérequis :

- Piles (1ères) ;
- Équilibres d'oxydoréduction : potentiels, loi de Nernst, nombre d'oxydation (L1) ;
- Électrochimie : thermodynamique et cinétique (courbes iE) (L2) ;
- Thermodynamique : enthalpie libre (L2).

Difficultés : relier les modèles simples à des problématiques plus réelles.

Activités : autres exemples (piles alcaline, à combustible) (TD), pile Daniell, accumulateur au plomb en décharge (TP).

► Plan

Introduction

Vous avez déjà tous cotôyé ces objets. *Montrer une pile AA*. Ces objets courants sont des réservoirs d'énergies que nous utilisons pour alimenter différents appareils. Sous cette forme, on a du mal à savoir comment l'énergie y est stockée : il s'agit en réalité d'une énergie stockée sous forme chimique. Le principe utilisé pour faire circuler un courant se base sur des réactions d'oxydoréduction (qui résultent en un échange d'électrons).

Objectifs :

- Comprendre le principe de fonctionnement d'une pile ;
- Comprendre les paramètres d'optimisation du fonctionnement d'une pile.

1. Description d'une pile

A) Force électromotrice

La pile que je vous propose est la pile Leclanché. Elle est constituée de zinc et de manganèse. Représontons ces deux couples sur une échelle de potentiels :

$$E^0(Zn(II)/Zn(0)) = -0.76 \text{ V}_{ESH} \quad E^0(MnO_2/Mn(III)) = +0.91 \text{ V}_{ESH}$$

Comme vous l'avez vu pour les équilibres électrochimiques, on a une réaction entre le meilleur oxydant et le meilleur réducteur. Ici les deux sont en présence dans le système et ce dernier va alors évoluer de manière spontanée. Thermodynamique cela se traduit par $\Delta_rG < 0$.

Ce qui nous intéresse dans une pile c'est l'énergie que l'on peut en tirer. On introduit pour cela une grandeur qui nous permettra d'estimer cela : la force électromotrice (notée *fem*). Elle correspond à la différence de potentiel à courant nul.

Si on branche un voltmètre aux bornes de la pile, on peut alors la mesurer t.q. :

$$fem = \Delta E = E_+ - E_- \quad (31.1)$$

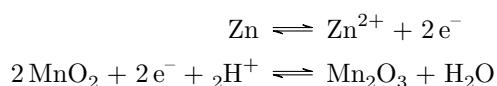
Attention : E_+ et E_- sont les potentiels de Nernst à l'équilibre thermodynamique mais dans la pile débite, on est plus à l'équilibre vu qu'il y a un courant...

Cette grandeur est une grandeur thermodynamique et est reliée par la relation :

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}\Delta E < 0 \quad (31.2)$$

Le signe vient du fait que l'on a dit que la réaction est thermodynamiquement favorable ! Ainsi, si on se place dans les conditions standards ($p = p^0$), on a $E_+^0 > E_-^0$.

On en déduit que le couple au pôle + de la pile sera celui avec le potentiel standard le plus élevé (i.e. Mn) et au pôle - le plus petit (i.e. Zn). Les équations de réactions aux électrodes seront alors :



Pour déduire le sens dans lequel les réactions ont lieu, on peut regarder le sens du courant (et par extension des électrons).

Transition : On a donc vu ce qu'il se passait aux électrodes et comment circulaient les électrons. On va alors essayer de schématiser ça.

B) Cellule électrochimique

On fait le schéma classique : deux compartiments avec deux électrodes et une jonction électrolytique. On place les réactions dans chaque compartiment ([83], p.21).

Remarque : Ils l'ont déjà vu en 1èreS mais ça va être essentiel pour plus tard comparer à l'électrolyse !

Mais comme vous pouvez le voir, on a souvent une géométrie cylindrique. On peut voir comment c'est agencé dans ce cas (Figure 31.1).

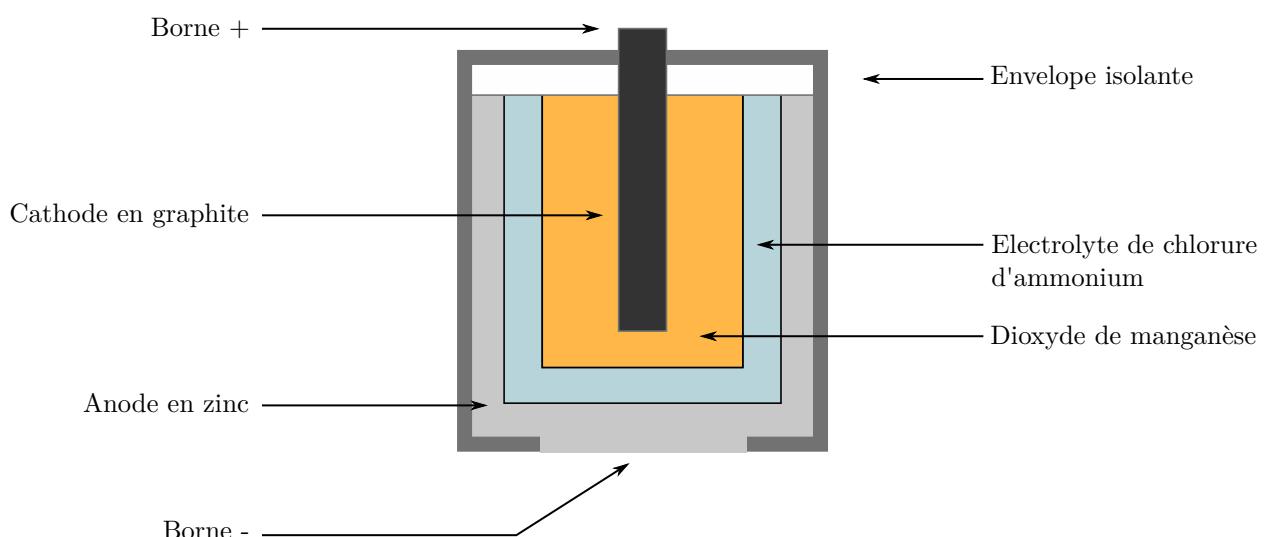


Figure 31.1 – Vue en coupe simplifiée d'une pile Leclanché ([48], p.9.6)

Transition : Mais si on branche un voltmètre aux bornes de la pile, la tension ne correspond pas exactement à la différence de potentiel entre les deux couples... Quand la pile débite, on est plus à l'équilibre thermodynamique. Il nous faut de nouveaux outils.

C) Courbes intensité potentiel

On regarde pour cela du côté de la cinétique. Ce sont les courbes intensité potentiel qui nous permettent de comprendre ce qu'il se passe et de prévoir ce que l'on appelle le point de fonctionnement de la pile.

💡 Remarque : Les courbes intensité-potentiel, ainsi que le montage à 3 électrodes, ont déjà été abordées lors de la présentation de titrages potentiométriques.

Vous avez déjà pu les étudier, avec notamment les notions de couples lents et couples rapides. Aujourd'hui, on va les mettre en application. On place alors les demi-vagues. À un courant donné, on lit une tension qui ne correspond pas à la différence de potentiels standards (Figure 31.2).

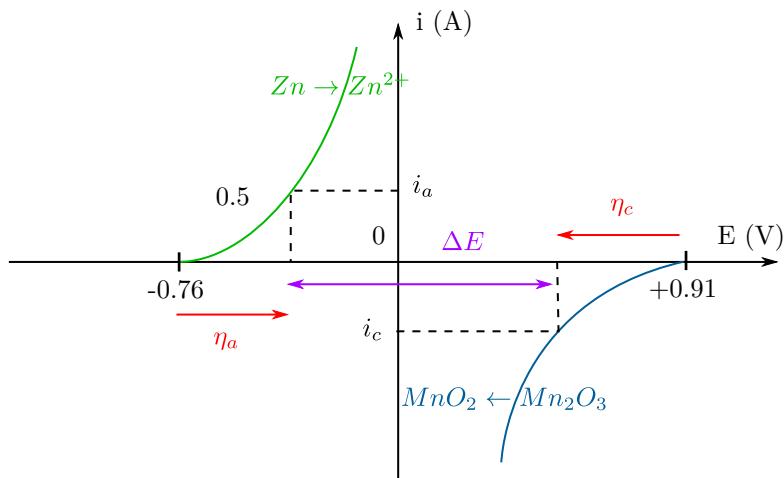


Figure 31.2 – Courbes intensité potentiel pour la pile Leclanché ([83], p.222)

On fait alors apparaître des surtension qui sont des grandeurs illustrant la cinétique des réactions au niveau des électrodes.

Il existe aussi un deuxième phénomène : la chute ohmique. En effet, la cellule a une certaine résistance au passage du courant (cela dépend de la distance entre les électrodes, de l'électrolyte...). On ne la voit pas sur le courbe iE car on a pour habitude de la corriger. La tension aux bornes de la pile s'écrit alors comme :

$$U = \Delta E - ri \quad (31.3)$$

$$= (E_{eq,2} - E_{eq,1}) + (\eta_c - \eta_a) - ri \quad (31.4)$$

On va alors essayer de limiter cette chute ohmique (car c'est de l'énergie perdue par effet Joule). La première chose que l'on peut faire c'est par exemple changer l'électrolyte, rapprocher les électrodes (attention à ce qu'elles ne se touchent pas)...

💡 Transition : Mais comme le montrent les courbes intensité potentiel, on peut agir sur de nombreux paramètres encore plus de paramètres : électrodes, couples... Tout cela se fait néanmoins sous certaines contraintes.

2. Optimisation de la conversion

A) Choix des composants

On veut optimiser la pile en évitant les pertes énergétiques. Une manière de maximiser l'énergie fournie par la pile est de maximiser sa fem :

$$E_{elec} = n\mathcal{F} \times fem \quad (31.5)$$

On peut commencer par changer l'espèce. Pourquoi ne pas carrément les meilleurs couples rédox possibles ? Prenons par exemple les deux couples extrêmes :

$$E^0(F_2/F^-) = 2.87V$$

$$E^0(Li^+/Li) = -3.04V$$

On pourrait ici atteindre une tension de $5.91V$ alors que la pile Leclanché ne délivre que $1.67V$. Le problème ici est que le fluor est toxique et dangereux. Pour le lithium, on ne peut pas travailler avec n'importe quel matériau (exemple, pas d'eau sinon la réaction serait spontanée et la pile se déchargerait toute seule)... Ainsi les couples doivent être compatibles avec les matériaux qui constituent la batterie.

On peut aussi changer les électrodes : il y a le problème de surtension que nous avons vu sur les courbes iE . On va choisir un matériau pour la minimiser !

Transition : On peut alors optimiser les piles mais on doit faire face à des contraintes. L'une d'entre elles est la portabilité de la pile.

B) Contrainte de masse

Ça dépend de ce qu'on veut en faire. Dans certains cas, la portabilité importe peu (en automobile) mais on veut éviter d'avoir une télécommande de 5 kg !

Pour étudier cela, on s'intéresse aux capacités massiques de différents systèmes. La capacité massique correspond à la charge par kilo d'une pile. Elle s'exprime communément en $\text{Ah}.\text{kg}^{-1}$.

On peut la calculer pour la pile Leclanché. On commence par calculer les capacités des deux matériaux utilisés dans les demi-équations.

Pour le zinc, on a deux électrons échangés lors de la réaction d'oxydation ce qui correspond à une charge de $2\mathcal{F} \simeq 193000\text{ C}$ par mole de zinc. On convertit en Ah et on obtient 53.6 Ah par mole de zinc. Or une mole de zinc pèse 65.4 g . On trouve alors une capacité massique pour le zinc :

$$c_{Zn} = 0.82 \text{ Ah.g}^{-1}$$

De la même manière, on a :

$$c_{MnO_2} = 0.31 \text{ Ah.g}^{-1}$$

Pour calculer la capacité totale, je fais appel à vos connaissances en électrocinétique :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{Zn}} + \frac{1}{C_{MnO_2}} \quad (31.6)$$

A.N. :

$$C_{tot} = 0.22 \text{ Ah.g}^{-1}$$

Changeons un des deux couples et prenons du lithium. On forme une pile Li/MnO_2 . En menant des calculs similaires, on trouve $C_{Li/MnO_2} = 0.28 \text{ Ah.g}^{-1} > C_{Zn/MnO_2}$. Elle semble alors plus "portable".

Mais ces deux piles se distinguent aussi par leur voltage : la pile Leclanché débite 1.5 V alors que la pile à base de lithium 3.0 V .

Pour résumer, on a :

	Zn/ MnO_2	Li/ MnO_2
Voltage (V)	1.5	3.0
Capacité massique ($\text{Ah}.\text{kg}^{-1}$)	0.22	0.28
Énergie spécifique théorique ($\text{Wh}.\text{kg}^{-1}$)	358	1001
Énergie spécifique réelle ($\text{Wh}.\text{kg}^{-1}$)	85	260

Table 31.1 – Comparaison de deux piles ([48], p.1.12)

On peut alors se demander combien de grammes pèseraient une batterie construite à partir de ces piles si on voulait les utiliser dans un smartphone ?

Prenons un smartphone ayant une capacité de 3000 mAh pour une tension de 3.0 V . L'énergie maximale est donc de 9 Wh . Cela correspond donc à 105 g de pile Leclanché contre 34 g de pile Li/MnO_2 .

Conclusion

Nous avons alors mené dans ce cours un peu plus approfondie des piles par rapport à ce que vous aviez vu en 1èreS. Les notions de thermodynamique et de cinétique nous ont permis de comprendre ce qu'il se passait et nous avons réexploité ces informations pour proposer des optimisations. Mais notre étude s'est limitée ici aux piles et dans vos smartphones, ce ne sont pas des piles mais des batteries. Nous verrons dans le cours suivant le phénomène d'électrolyse qui est utilisé pour recharger les batteries.

► Questions et commentaires

Sur la présentation de T. Fogeron :

- Spontané thermodynamique ou cinétique ?
- Pile alcaline et pile saline ? Attention au pH.
- ATTENTION : Batterie Li-ion risquée à présenter !

Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 17/05/2019

| 📌 Remarque : Basé sur la présentation de C. Pasquier corrigée par C. Aronica le 14/05/2019.

► Bibliographie

- 📘 [83] F. Miomandre ; S. Sadki ; P. Audebert et R. Méallet-Renault. *Électrochimie, Des concepts aux applications*. Dunod, 2005
- 📘 [64] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1993
- 📄 [114] J.-C. Millet. Chlore. *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*, 2007
- 🌐 [95] Eurochlor. How are chlorine and caustic soda made ? <https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/>, 2019
- 🌐 [111] L'Élémentarium. Dichlore. <https://www.lementarium.fr/product/dichlore/>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : Ce cours fait suite à celui sur le fonctionnement des piles. On utilise un peu plus les notions de cinétique déjà vues. On essaie de présenter un cas d'application concret à l'électrolyse.

Prérequis :

- Équilibre d'oxydoréduction : équation rédox, équation de Nernst (L1) ;
- Thermodynamique : enthalpie libre standard (L2) ;
- Électrochimie : courbes intensité potentiel, couples lent et rapide, fonctionnement d'une pile (L2) ;

Difficultés : Comprendre ce qu'il se passe à chaque électrode, bien comprendre ce qui change par rapport à une pile.

Activités : Accumulateur au plomb, protection contre la corrosion (TD et TP).

► Plan

Introduction

Nous avons vu les piles qui étaient mettaient en jeu des réactions spontanées thermodynamiquement. Mais je vous propose à présent une expérience que vous avez déjà vue au lycée. Prenons de l'eau (dans un bouteille) : elle ne semble pas évoluer, on ne voit pas de dégagement gazeux.

Mais si à présent je lui impose un courant, on s'aperçoit qu'il y a un dégagement gazeux à chaque électrode (H_2 et O_2). Ici on n'est plus dans le cas spontané et on "force" un sens indirect.

On réalise alors une électrolyse : c'est une méthode qui permet de réaliser une réaction chimique par activation électrique.

Objectifs :

- Comprendre le principe de l'électrolyse ;
- Analyser des exemples d'applications industrielles.

1. Principe de l'électrolyse

A) Considération thermodynamique

On reprend ce qu'il se passe dans la cuve à électrolyse. On place alors les potentiels en jeu sur un axe. On a alors une réaction entre le meilleur oxydant et le meilleur réducteur qui n'est pas visible ici puisque qu'on a seulement de l'eau dans le milieu. Les équations mises en jeu sont alors :

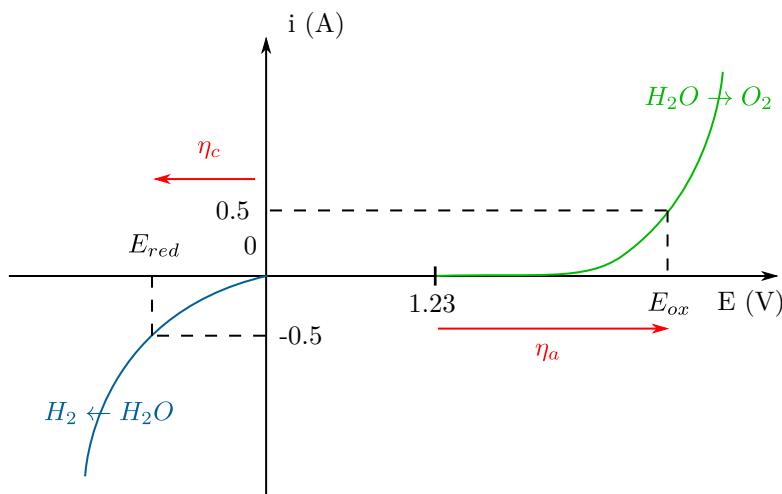


Figure 32.1 – Courbes intensité-potentiel de l'eau



Les potentiels standards associés aux deux premières réactions sont $E_1^0 = 1.23 \text{ V}_{/ESH}$ et $E_2^0 = 1.23 \text{ V}_{/ESH}$. Pour avoir une idée du sens d'évolution du système, on calcule l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^0 = 2\mathcal{F}(E_1^0 - E_2^0) > 0 \quad (32.4)$$

Il s'agit d'une réaction endergonique (non favorable thermodynamiquement).

Flex : Schéma d'une pile

Contrairement à une pile, on doit alors imposer une tension. Un chose reste commune avec ce que l'on avait vu : à l'anode se passe une oxydation et à la cathode se passe une réduction. C'est juste la polarité qui change.

Comme nous l'avions vu, l'écart en potentiels à imposer est de $1.23 \text{ V}_{/ESH}$, mais vous verrez en TP que lorsqu'on fait cela, rien ne se passe.

Transition : C'est qu'il y a un autre paramètre que l'on a pas pris en compte. On parle alors de blocage cinétique.

B) Cinétique de l'électrolyse

Pour étudier la cinétique en électrochimie, on utilise les courbes intensité potentiel. On trace alors les courbes associées au couples considérés. On place les potentiels standards. Mais on observe des surtensions en fonction des électrodes utilisées. C'est un phénomène cinétique.

Pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, cette valeur varie en fonction de l'espèce choisie :

Matériau	Surtension cathodique (V)
Mercure	-1.15 V
Cuivre poli	-0.64 V
Nickel poli	-0.37 V
Platine poli	-0.11 V
Platine platiné	-0.03 V

Table 32.1 – Différentes valeurs de surtensions ([64], p.231)

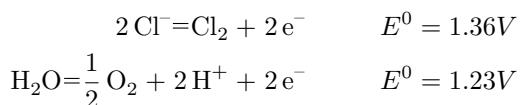
Transition : Toutes ces considérations peuvent être mises à profit en industrie, un exemple courant est le procédé chlore soude. On pourra alors jouer sur ces procédés afin de proposer une optimisation de la synthèse.

2. Optimisation du procédé chlore soude

Intérêt du procédé : production de dichlore (PVC, insecticide, antibactérien...) et on revalorise les sous-produits tels que la soude ou le dihydrogène.

A) Le choix des électrodes

On regarde les espèces que l'on a dans le milieu. À l'anode, on a toujours une oxydation. Les espèces susceptibles de s'oxyder sont :



| **💡 Remarque :** Voir les potentiels à pH 4 ici : ([64], p.232).

À la cathode, on réduit l'eau en priorité pour former des ions HO^- et H_2 .

On voudrait alors éviter de dépenser trop d'énergie à oxyder l'eau donc on va faire en sorte d'éloigner le mur du solvant en choisissant une électrode avec une surtension adaptée (Figure 32.2). Prenons l'exemple d'une électrode au graphite.

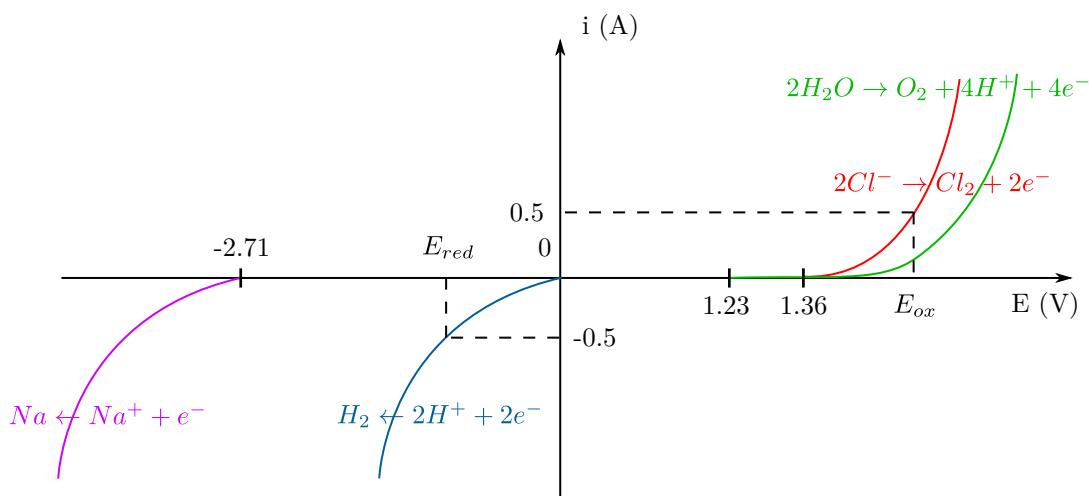


Figure 32.2 – Courbes intensité potentiel du procédé chlore soude

On voit alors que la cinétique est déterminante et que le couple Cl^-/Cl_2 est rapide sur cette électrode. Nous verrons en TP comment il est possible de réaliser cette expérience.

Ici l'objectif est de récupérer le chlore et la soude séparément. En effet, lorsque l'on met en présence du dichlore avec des ions hydroxydes, on observe une réaction de dismutation qui entraîne la formation d'ion hypochlorite : on a formé de l'eau de Javel. Or ce n'est pas ce qui nous intéresse. Dans l'industrie, plusieurs méthodes sont utilisées : on influe notamment sur les cathodes.

▣ Flex : Animation du procédé à membrane ([95])

Ici, une membrane perméable seulement aux ions Na^+ est utilisée. Cela permet d'éviter cette réaction de dismutation. On récupère les gaz à l'aide d'une membrane perméable aux gaz et on revalorise les sous-produits comme la soude, que vous retrouvez par exemple dans le Destop.

D'autres procédés sont utilisés et on peut les comparer :

Il faut savoir que le procédé à mercure a été interdit en France en 2017 car trop polluant. Cette action tend vers l'avènement d'une chimie plus responsable et respectueuse de l'environnement et des Hommes.

↑ **Transition :** Mais une des priorités de l'industrie est aussi le rendement. Il faut pouvoir produire un maximum en dépensant un minimum. Nous allons alors voir comment calculer le rendement de telles procédés.

	Membrane	Mercure	Diaphragme
Réaction à la cathode	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-
Électrode	Nickel	Mercure	Acier nickelé
Sous produits	Cl_2, H_2 , soude à 33%	Cl_2, H_2 , soude à 50%	Cl_2, H_2 , soude à 50% et NaCl

Table 32.2 – Comparatif des différents procédés

B) Rendement faradique

On utilise ici vos connaissances en électrocinétique. Pour remonter rendement, on va dans un premier temps s'intéresser au courant (lié au nombre d'électrons consommés) :

$$\begin{aligned} i &= \frac{dq}{dt} \\ Q &= I \times \Delta t \\ &= n_{e^-} \times \mathcal{F} \end{aligned}$$

D'après la demi-équation de la réduction du chlore, on a une mole d'électrons consommés pour produire deux moles de dichlore. La quantité théorique de dichlore produite est alors :

$$n_{th} = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}} \quad (32.5)$$

On peut alors estimer un rendement faradique comme :

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{th}} \quad (32.6)$$

On calcule le rendement pour les différents procédés [111] :

$$W = I\Delta t \times U \quad (32.7)$$

Conclusion

Ce qu'il faut retenir : l'électrolyse permet de réaliser des réactions qui ne sont pas thermodynamiquement favorables. Le schéma est très semblable à celui d'une pile, on remplace la résistance par un générateur et les polarités sont inversé. On a vu de plus une application industrielle pour la production d'une espèce d'intérêt. Mais ce phénomène intervient plus largement, notamment dans votre quotidien. Ouverture sur les batteries.

► Questions et commentaires

Sur la présentation d'Emma :

- Potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ vaut 0 V en milieu basique ?
- Potentiel chlore/soude en TP ?
- Que signifie U_{thermo} ?
- Étapes de purification de la soude ?
- Attention, au niveau de la membrane on peut avoir une ddp.
- Ne pas utiliser les courbes iE en parlant de thermo.
- Le $\Delta_{1/2}\mathcal{G}$ n'a pas de sens ! Par rapport à ESH...
- Un seul procédé de chlore/soude ? Diaphragme, membrane, procédé à amalgame de Mercure...
- Étoffer la seconde partie (problème de temps).
- Pour le procédé chlore/soude, jeter un oeil aux techniques de l'ingénieur.
- À partir de quand peut-on passer d'une équation en milieu acide en milieu basique ?
- Faire une partie plus "basique" : pas avec des réactions parasites. Parler de ces dernières dans la partie "Rendement faradique".

Sur la présentation de Corentin :

- Pourquoi O₂ est oxydant ?
- Démontrer le potentiel standard du couple de l'eau ? Dépendance au pH ?
- Autre technique avec du mercure ?
- Qu'est-ce que la force motrice et la concentration dans la colonne du tableau ?
- Qu'est ce que le LID sur l'animation ?
- D'où viennent les pertes ?
- Au vu des tensions, quelles réactions parasites ?
- Comment réaliser l'électrolyse de Cl₂ en laboratoire ?
- Comment mesurer la masse de dichlore ?
- Quelle est la conséquence thermodynamique si on forme un amalgame du mercure ? Comment on rompt cet amalgame ?
- Comment on peut expliquer l'origine des surtension sur différents matériaux ?
- Comment la membrane est-elle sélective des ions sodium ?
- Pourquoi problématique d'utiliser une anode en graphite ?
- Attention dire étudiant, pas élève.
- Ne pas lire les définitions, il faut les connaître par coeur.
- Ne pas définir l'électrolyse comme une séparation de charges.
- Faire directement le comparatif, en précisant le sens chimique vers électrique.
- Rappeler la loi de Nernst et la notion de mur du solvant.
- Possiblement remplacer l'exemple du procédé chlore-soude par la pile à hydrogène.
- Surtension : problème de la cinétique d'adsorption.
- Mercure à l'origine de la polarographie.
- Parler d'orientation de la réaction.
- Animation du procédé à anode de mercure : un peu compliqué...

👤 **Auteur(s)** : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ **Correcteur(s)** : Non corrigée
✖ **Niveau** : L2

| ⚠ **Remarque :** Basé sur la présentation de J.-P. Desbos corrigée par D. Dassonville le 25/09/2018.

► Bibliographie

- 📘 [84] F. Miomandre ; S. Sadki ; P. Audebert et R. Méallet-Renault. *Électrochimie, Des concepts aux applications (3ème édition)*. Dunod, 2014
- 📘 [108] J.-J. Lamoureuc. *Précis de corrosion*. Masson, 1994
- 🌐 [148] Wikipédia. Corrosion. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>, 2019
- 🌐 [146] Wikipédia. Anode sacrificielle. https://fr.wikipedia.org/wiki/Anode_sacrificielle, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : cours finalisant le cycle d'électrochimie de L2, on se limite ici à l'exemple de la corrosion humide. Ce leçon a pour objectif de présenter de véritables enjeux industriels et permet de montrer des applications concrètes (en plus des piles et électrolyses). On choisit pour cela l'exemple du fer.

Prérequis :

- Équilibres d'oxydoréduction : couple/réaction rédox, loi de Nernst, diagrammes de Pourbaix (L1)
- Électrochimie : courbes i-E, notion de vitesse (cinétique), notions de pile et électrolyse (L2)

Difficultés : Relier un phénomène connu à des notions abstraites d'électrochimie.

Activités : leçon propice aux manipulations, aération différentielle, diagrammes d'Evans, anodisation de l'aluminium (TP).

► Plan

Introduction

Le terme corrosion évoque pour la plupart des personnes l'image de la rouille propre aux métaux ferreux. En réalité, la corrosion est la cause de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou artificiels. Pour notre étude, nous définirons la corrosion comme l'altération spontanée d'un matériau par une réaction chimique avec un oxydant.

◻ Flex : Photos de corrosion, exemple de l'effondrement de Silver Bridge ([148])

C'est un enjeu majeur dans divers domaines industriels : automobile, bâtiment... Et cela peut même se révéler dangereux pour nous qui empruntons sur un pont par exemple.

Ainsi le phénomène de corrosion s'est développé au rythme de l'industrialisation. D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion l'OMC, 3 à 4% du PIB des pays industrialisés. Ainsi chaque seconde, plus de 5 tonnes de la production en acier est détruite par la corrosion.

Sous ces chiffres extraordinaires, se cache un phénomène que nous allons pouvoir étudier à l'aide de nos connaissances en électrochimie.

Objectifs :

- Comprendre l'origine du phénomène de corrosion ;
- Au vu des enjeux, proposer des méthodes de protection.

1. Phénomène de corrosion

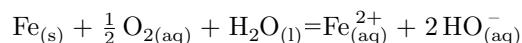
A) Nature et types

On distingue plusieurs types de corrosions :

- La corrosion humide : lorsque les agents oxydants sont en phase aqueuse ;
- La corrosion sèche : lorsque les agents oxydants sont en phase gazeuse.

Nous restreindrons alors notre étude à la corrosion dite humide appliquée au cas du fer. L'oxygène dissous et les protons sont les principaux agents oxydants dans ce cas.

Le fer au degré 0 peut alors passer au degré +II (plusieurs formes en fonction du pH) puis +III.



Comme le système doit rester électriquement neutre, il y a forcément réduction d'un couple (ici l'eau ou les protons H^+).

Comme vous le savez, le courant circule d'autant mieux que le milieu est conducteur. Nous avions vu cela pour différents électrolytes. C'est toujours valable ici : la présence d'ions chlorures, sulfates et autres augmentent l'intensité de la corrosion.

Dès lors, plusieurs types de corrosion peuvent être observés. La corrosion uniforme consiste en la formation d'une couche d'oxyde uniforme et imperméable (par exemple Fe_2O_3 à la surface du fer).

❑ Flex : Schéma du gradient de concentration en dioxygène sur une coque de bateau

La corrosion différentielle est quant due à une différence de concentration. Ce gradient induit une différence de potentiel : on crée une pile de corrosion !

↑ Transition : Ce phénomène semble se produire de manière spontanée ! Comment expliquer cela ?

B) Origine thermodynamique et cinétique

La première étude que l'on peut faire est l'étude thermodynamique de la situation.

On va alors utiliser les diagrammes de Pourbaix de l'eau, on lui superpose le diagramme du fer.

❑ Flex : Simuler le diagramme E-pH sur Chimgéné

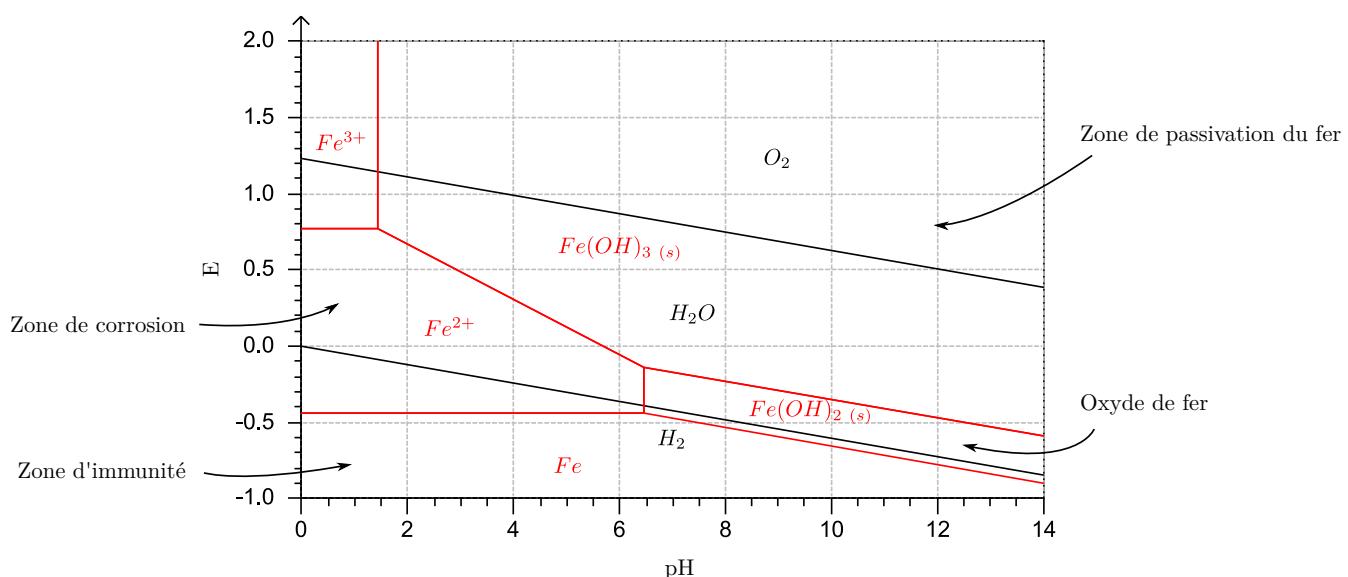


Figure 33.1 – Diagramme de Pourbaix de l'eau et du fer

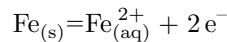
On distingue alors trois domaines distincts :

- Domaine d'immunité : le métal est stable thermodynamiquement ;
- Domaine de corrosion : zone d'oxydation du métal sous forme d'ions solubles ;
- Domaine de passivité : le métal oxydé forme une barrière de protection contre une attaque ultérieure.

Lorsqu'un domaine a une zone commune avec l'eau, l'espèce est stable dans l'eau. Mais c'est lorsque les domaines sont disjoints que la corrosion apparaît (exemple de Fe et O₂).

La thermodynamique nous a montré quand la corrosion était favorable. Comme nous l'avons vu, ce phénomène entraîne un échange d'électrons et donc le passage d'un courant. Qui dit courant, dit cinétique.

On considère la demi-réaction :



Or comme vous le savez la vitesse de réaction est liée au courant :

$$v \propto \frac{dq}{dt} = i \quad (33.1)$$

On trace alors les courbes de polarisation des deux couples (Figure 33.2).

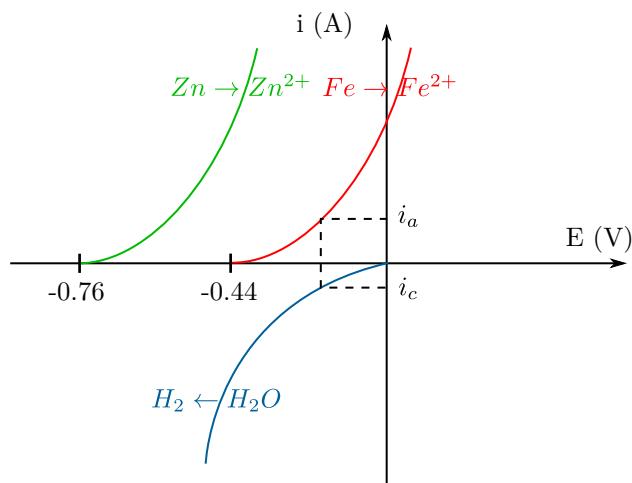


Figure 33.2 – Courbes de polarisation

On voit ici que le système est rapide et correspond bien avec le fait que la réaction est favorable thermodynamiquement. Le courant lu lorsque l'on se place au potentiel mixte, on lit un courant qui correspond au courant de corrosion.

On sent bien que plus on éloigne les courbes, plus le courant mesuré au potentiel mixte sera important, et donc la corrosion rapide !

| **💡 Remarque :** Possiblement parler de diagrammes d'Evans ([84], p.234) !

⚠ Transition : Toute l'étude que nous avons mené va nous permettre de proposer des solutions pour lutter contre ce phénomène !

2. Lutte contre la corrosion

A) Méthodes passives

Un première manière de se protéger de la corrosion est de recouvrir la pièce métallique d'une couche de peinture imperméable afin de l'isoler de l'humidité de l'air. C'est le cas notamment pour la Tour Eiffel.

◻ Flex : Destruction d'un système de peintures ([108], p.116)

On schématisé ici une éraflure de la peinture. Les produits de la corrosion soulèvent alors les couches adjacentes et la corrosion peut alors se propager...

Une autre méthode permet de s'affranchir de ce phénomène de cloquage. On recouvre pour cela la pièce par une couche d'un métal plus facilement oxydable. On prend l'exemple de l'électrozingage où l'on dépose une couche de zinc sur du fer.

On compare alors les potentiels standards t.q. :

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V} \quad E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$$

□ Flex : Schéma de la pile de corrosion ([84], p.241)

On en déduit alors que le zinc solide est un meilleur réducteur que le fer, il sera donc oxydé plus facilement. Le courant de corrosion, donc la vitesse de corrosion est bien plus importante (voir Figure 33.2). Tant que le fer reste en contact avec la couche protectrice, il restera protégé même s'il y a un défaut. En revanche il faut s'assurer de déposer une couche assez importante pour que la protection dure dans le temps.

□ Flex : Photo d'anode sacrificielle en zinc ([146])

De la même manière, on peut utiliser des systèmes d'anode sacrificielle : on met en contact une pièce à protéger avec un morceau de métal plus réducteur. Cette méthode est très souvent utilisée pour les coques de bateau et les canalisations. Une fois consommées, il faut les remplacer.

Il existe des matériaux naturellement protégés de la corrosion. Pour le fer, la couche d'oxyde est friable et très perméable, ce qui permet à la corrosion d'atteindre de zones plus profondes.

Dans le cas de l'aluminium, une couche d'alumine (Al_2O_3) se forme. On peut alors augmenter l'épaisseur de cette couche par électrolyse, nous le verrons en TP.

L'Homme a alors essayé de s'inspirer de cela pour l'appliquer au fer. On utilise pour cela des alliages tels que l'acier inox. On ajoute du chrome (13% en masse) pour que l'acier se passive en surface (Cr_2O_3).

⚠ Transition : Nous avions vu dans le diagramme de Pourbaix du fer qu'il existait une zone d'immunité du fer. On peut alors décider d'imposer un potentiel au système pour se ramener dans ce zone !

B) Méthodes actives

On impose alors pour cela un courant à travers le circuit. Le métal à protéger est alors relié au pôle négatif (anode) d'un générateur de courant continu. Le pôle positif est quant à lui relié à une anode inerte tel que du graphite ou du platine. Cette technique est notamment utilisée pour les conduites enterrées mais présente le désavantage d'être énergivore...

Conclusion

Schéma récapitulatif : origine, enjeux et lutte.

Ouverture vers les inhibiteurs de corrosion ([84], p.242).

► Questions et commentaires

Sur la présentation de J.-P. Desbos :

- Quels autres matériaux se corrodent ? *Polymères attaqués par l'ozone...*
- Pour la corrosion différentielle (schéma) pourquoi y-a-t'il plus de O_2 à la surface ?
- D'où vient l' O_2 dissout ?
- Sur le rapport de Pilling-Bedworth, de quel volume parle-t'on ?
- Comment obtenir le volume d'oxyde et de fer ? *Avec l'intensité.*
- Décrire le montage à 3 électrodes.
- Comment choisir l'électrode auxiliaire ? *Inerte.*
- Oxydation par l'eau possible ?
- Relation entre courant et tension ? *Butler-Volmer.*
- Qu'est-ce que le potentiel mixte ?
- Pourquoi la corrosion est accélérée par les sels ? *Augmentation de la conductivité, stabilisation par de ions chlorures (FeCl_2 ...).*
- Qu'est-ce que l'acier inox ? *Traité avec du chrome (couche passivante d'oxyde de fer et de chrome).*
- Corrosion sèche à haute ou basse température ? *Haute température, diagramme d'Ellingham.*
- Pourquoi n'avoir parlé que du fer ?
- Besoin de la superposition avec le diagramme de l'eau pour montrer les domaines ? *Non.*
- Intérêt des chiffres significatifs.
- Est-ce que vous feriez le chapitre de corrosion juste après le chapitre des courbes iE ?

Oxydation et réduction en chimie organique

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L1

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

| ☀ Remarque : Basé sur le plan de E. Van Elslande présenté le 28/03/2019.

► Bibliographie

- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2016
- 📘 [7] R. Bruckner. *Mécanismes réactionnels en chimie organique*. de boeck Université, 1999

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Écriture de mécanismes réactionnels ;
- Oxydoréduction en chimie organique (degré d'oxydation) ;
- Nucléophilie/Électrophilie ;
- Sélectivité.

Cours qui suit celui sur le degré d'oxydation des métaux. On réinvestit cette notion en définissant des classes d'oxydations pour le carbone, et le cours présent est axé sur les réactions permettant de naviguer entre les différentes classes d'oxydation du carbone. Ces connaissances sont fondamentales en chimie organique, et doivent donc être présentées assez tôt, vers la fin de la L1 ou le début de la L2.

Le but est d'apporter de nouveaux outils en chimie organiques qui permettent de passer des alcools aux cétones/aldéhydes et inversement. De même, on apportera des outils pour additionner des hydrogènes ou des oxygènes sur les alcènes.

Le cours ne saurait être exhaustif (trop de réactions à traiter dans un temps limité). Il sera complété par des activités présentant aux élèves des réactions qui n'auront pas été vues dans ce cours, avec éventuellement l'étude de leurs sélectivités.

Activités : Analyse documentaire : catalyse par transfert de phase (oxydation du toluène par $KMnO_4$). TD : Réaction de Swern, époxydation énantiomélique de Sharpless (tartrate). Réactions où les élèves doivent trouver des conditions opératoires adéquates pour effectuer la réaction voulue. TP : Réduction du camphre, époxydation régiosélective du citral par l'eau de Javel.

Difficultés : Beaucoup de réactions et de conditions opératoires différentes, et savoir choisir les bonnes conditions pour la synthèse souhaitée.

► Plan

Introduction

Importance cruciale en chimie organique autour de l'atome de carbone. Selon les fonctions qui sont présentes sur cet atome, sa réactivité change beaucoup. Par exemple, le carbone est électrophile dans un carbonyle, alors qu'il est nucléophile dans un organomagnésien.

Dessiner au tableau l'éthanol et le 2-propanol en tétraédrique

Pour déterminer la réactivité d'un carbone, on pourrait être tentés de s'appuyer sur son degré d'oxydation comme pour les métaux. Toutefois, si on compare un alcool primaire (degré -I) et un alcool secondaire (degré 0), on se rend

compte que la notion de degré d'oxydation telle qu'on la connaît n'est pas forcément pertinente pour le carbone. En effet, malgré leur degrés d'oxydation différents, ces deux alcools ont des réactivités proches. Il nous faut donc inventer un outil qui s'inspire du degré d'oxydation, mais rend mieux compte des changements de réactivité.

On définit pour le carbone des classes d'oxydation : c'est le degré d'oxydation relatif aux hétéroatomes (donc sans prendre en compte les carbones et hydrogènes).

Pour les fonction étendues (alcènes et alcynes), la définition doit être légèrement modifiée. On considérera le degré d'oxydation des deux carbones comme étant commun, et qu'une liaison C-C multiple augmente la classe d'oxydation des carbones. L'alcane étant par définition de degré 0 (définition ci-dessus), on peut définir l'alcène comme étant de degré I et l'alcyne de degré II.

Remarque : Ainsi, la classe des alcène est la même que la classe des alcools. L'hydratation des alcènes (ajout d'un groupement OH sur l'un des carbones) n'est donc PAS une réaction d'oxydation. C'est une addition.

([79], p.36) Table des classes d'oxydation.

Objectifs : Savoir naviguer entre les différentes classes d'oxydation. Savoir proposer des réaction d'oxydation/de réduction sélectives si nécessaire.

Dans ce cours, nous nous focaliseront sur les alcool, les carbonyles et les alcènes. Dans un premier temps, nous allons voir comment changer la classe d'oxydation d'un seul carbone.

1. Oxydoréduction des alcools et des carbonyles

Note : les alcools tertiaires ne sont pas concernés par ce cours. Tout ce qui est développé dans cette partie ne concerne que les alcools primaires et secondaires.

A) Des alcools aux carbonyles

([61], p.1145)

([24], p.409)

On étudie le réactif de Collins : CrO_3 dans le dichlorométhane en présence de pyridine. Il permet de passer d'un carbone de classe I à II (alcool primaire en aldéhyde, alcool secondaire en cétone). Le milieu doit être strictement anhydre.

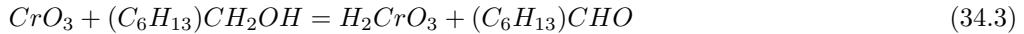


Figure 34.1 – Réaction d'oxydation avec le réactif de Collins (entrée 5 du Drouin page 409).

([7], p.496)

Développer le mécanisme et faire apparaître les degrés d'oxydation. Remplacer R par C_6H_{13}

Écrire les deux demi-équations et l'équation globale :



L'aldéhyde est plus réactifs que l'alcool. Il est donc possible de continuer la réaction d'oxydation pour arriver à l'acide carboxylique. En général, c'est le principal sous-produit qui se forme si le milieu réactionnel n'était pas complètement anhydre.

Montrer la photo d'une bouteille de benzaldéhyde avec de l'acide benzoïque sur le bord.

Si on veux volontairement passer de la classe I (alcool primaire) à la classe III (acide carboxylique), on utilise le réactif de Jones. Le réactif de Jones est également le CrO_3 mais dans des conditions différentes (conditions acides).

([61], p.1145)

Transition : Remettre la table des classes d'oxydation du Clayden Nous venons de voir comment monter en classe d'oxydation, mais l'inverse peut également être utile en chimie organique. Nous allons donc maintenant étudier les réactions de réduction pour descendre en classe d'oxydation.

B) Réduction des carbonyles en alcools

([61], p.1148)

NaBH_4 est un donneur d'hydrure. Cela se vérifie en regardant les électronégativités ($\chi(B) = 2.04 < \chi(H) = 2.2$). De manière générale, lier des hydrogènes à un métal peu électronégatif permettra d'obtenir des donneurs d'hydrure pouvant réduire les carbonyles en alcools. Les cétones sont réduites en alcools secondaires et les aldéhydes en alcools primaires. NaBH_4 est un réducteur chimiosélectif : il ne réduit pas les esters, les alcènes ou les groupes nitro.

([79], p.141)

De plus, si les deux faces du carbonyles ne sont pas équivalentes, il peut y avoir une sélectivité induite par l'attaque nucléophile de l'hydrure qui devient préférentielle. L'attaque de l'hydrure est optimale si elle suit l'angle de Bürgi-Dunitz (107°) par rapport à la liaison $\text{C}=\text{O}$. Par exemple, la réduction du camphre est diastéréosélective :

([61], p.1150)

Faire les schémas des attaques endo et exo.

La réduction par NaBH_4 se fait dans des solvants polaires protiques, en général le méthanol ou si possible l'éthanol. Le mécanisme est un mécanisme concerté qui fait intervenir le solvant d'où le faible choix de solvants possibles.

Faire le mécanisme de la réduction.

En l'absence d'espèce chirale dans le milieu, si le carbone portant la fonction alcool formée devient asymétrique, le mélange obtenu est racémique.

Mais il y a des donneurs d'hydrures qui ne sont pas chimiosélectifs ! Exemple de LiAlH_4 .

Garder l'exemple ([79], p.141) Mais mettre comme conditions LiAlH_4 dans THF à 0°C .

On regarde à nouveau les électronégativités pour expliquer cela ($\chi(B) = 2.04 > \chi(\text{Al}) = 1.61$). L'hydrure de l'aluminium est donc plus réactif que celui du bore. D'où la possibilité de l'additionner sur des esters.

On peut également s'arrêter à l'aldéhyde, avant la réduction complète en alcool. Pour cela, on utilise un autre réducteur : le DIBAL-H.

Garder l'exemple ([79], p.141) Mais mettre comme conditions DIBAL-H dans toluène à -70°C . Expliciter la molécule DIBAL-H.

⚠ **Transition :** Nous avons vu comment passer des alcools aux carbonyles et vice-versa. Toutefois, nous n'avons pas encore étudié l'oxydoréduction des fonctions étendues comme l'alcène. Dans ce cas, il faut additionner des atomes sur les deux carbones simultanément pour récupérer un alcane. Par exemple, on peut réduire un alcène en hydrogénant ses deux carbones.

2. Oxydoréduction des alcènes

A) Hydrogénéation des alcènes

([24], p.189)

Ici, on passe de la classe d'oxydation I à la classe d'oxydation 0, avec les classes telles que définies pour les alcènes en introduction.

Exemple du Nickel de Raney (entrée 4 du tableau, et la formation du nickel de Raney est expliquée en notes). C'est une syn-addition : les deux hydrogènes s'additionnent du même côté de la double liaison. Même pour un alcène plan cette sélectivité est observée.

Entrée 5 : la réaction est également chimiosélective de l'alcène le moins encombré. On l'explique à l'aide du mécanisme catalytique. Le mécanisme se décompose en plusieurs étapes :

▣ **Flex :** : Schémas des étapes

- Diffusion des réactif à la surface du catalyseur ;
- Adsorption de H_2 ;
- Adsorption de l'alcène ;
- Création de la liaison CH ;
- Migration du second H ;
- Création de la seconde liaison CH ;
- DéSORPTION du produit.

L'adsorption est fortement favorisée pour la double liaison faiblement encombrée, d'où la sélectivité.

⚠ **Transition :** L'addition d'hydrogène permet de réduire l'alcène, et on peut aussi l'oxyder en ajoutant des hétéroatomiques, typiquement des oxygènes.

B) Diols vicinaux et époxydation

On va passer de la classe d'oxydation I à la classe d'oxydation II. On remarquera que la classe d'oxydation II prend en compte la somme des classes d'oxydation des deux carbones qui appartenaient à l'alcène. Chaque carbone va donc être de classe I à la fin de l'oxydation de l'alcène, pour une somme de II.

On va ajouter des atomes d'oxygène sur les alcènes. Une première approche est de faire comme pour l'hydrogénéation : ajouter un groupe OH sur chaque carbone.

([61], p.1147)

On utilise le tétraoxyde d'osmium OsO_4 . C'est une syn-dihydroxylation des alcènes. En fait, cette méthode partage des points communs avec l'hydrogénéation vue précédemment : même stéréosélectivité syn, même sélectivité pour l'alcène le moins encombré.

Pour obtenir les diols trans, il faut changer d'approche. Plutôt qu'ajouter un atome d'oxygène sur chaque carbone, on va lier les deux carbones à même atome d'oxygène. Pour cette réaction, on a recours aux péracides, souvent au m-CPBA. Ce péracide va former un époxyde syn, mais l'ouverture de l'époxyde par un OH^- nucléophile va provoquer une inversion de Walden (SN_2) qui va permettre d'obtenir le produit trans.

([24], p.204), entrée 2 du tableau. Pas trouvé d'exemple où on fait attaquer la soude après. Mais on peut montrer sur le produit ce que ça ferais (attaquer le carbone non encombré).

💡 **Remarque :** Si il reste du temps (normalement ce n'est pas le cas), on peut parler du clivage de Lemieux-Johnson ([61], p.1148))

Conclusion

On définit les classes d'oxydation en chimie organique, qui permettent de rendre compte de la réactivité des carbones fonctionnalisés. Il est possible de naviguer entre ces différentes classes par l'oxydation ou la réduction de la fonction à l'origine de la classe d'oxydation. Il peut y avoir des problématiques de régio/chimio/stéréo-sélectivité selon les réactifs utilisés. On a présenté ici qu'une partie de ce qu'il est possible de faire pour oxyder ou réduire des fonctions, et d'autres exemples seront introduits en TD.

Le changement de classe d'oxydation est crucial en chimie organique pour changer la réactivité d'un carbone. Cette nouvelle réactivité pourra ensuite être mise à profit. C'est ce que nous étudierons dans les prochains cours de chimie organique qui traiteront de la formation de liaisons C-C grâce aux carbonyles.

► Questions et commentaires

- Autre chose dans le réactif de Collins ? *Pyridine*.
- Pour le réactif de Jones, qu'est-ce qui fait qu'on va à la classe III ?
- Autre oxydant pour transformer les alcools en aldéhydes.
- Détailler Svern.
- Périodinane de Dess-Martin ? Quel avantage d'utilisation par rapport à la Swern ?
- Oxydant pour oxyder sélectivement les alcools allyliques ? MnO_2 .
- Réduire autre chose avec $NaBH_4$?
- Réactivité du DIBAL-H ?
- Beaucoup de façon de former des alcanes ?
- Réaction pour passer directement d'un alcool à un alcane. *Barton Mc-Combie*.
- Comment on prépare le Nickel de Raney ? Idée de sa surface spécifique ? Entre 50 et 100 m^2/g .
- Comment on manipule du Nickel de Raney ? *Toujours immergé dans un solvant !*
- Autres exemples de catalyseur ?
- Quels types de catalyse ? Ca se fait aussi en catalyse homogène ?
- Comment on réduit les alcynes en alcènes ? *Pd de Lindlar*.
- Comment est traité le palladium ?
- Réduction avec de métaux dissous ? *Birch*.
- Existe-t-il un moyen pour favoriser une seul énantiomère pour l'obtention de diols vicinaux ?

- Prix Nobel pour les époxydes ? *Sharpless*.
- Quelles conditions et quel catalyseur ?

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L3

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 22/05/2019

| ⚠ Remarque : Basé sur la présentation de M. Rivat corrigée par M. Tiano le 09/04/2019.

► Bibliographie

- 📘 [67] D. Voet et J.-G. Voet. *Biochimie (3ème Edition)*. de boeck, 2016
- 📘 [74] J. Berg ; J. Tymoczko et L. Stryer. *Biochimie (6ème Edition)*. Flammarion, 2008
- 📘 [50] E. Crabb et E. Moore. *Metals and life*. RSC Publishing, 2010
- 📘 [145] J.H. Weil. *Biochimie générale (10ème Edition)*. Dunod, 2005
- 📘 [126] P. Peycru. *Biochimie tout-en-un BCPST 1ère année (2ème année)*. Dunod, 2010

► Introduction pédagogique

Positionnement : Cours de spécialité en dernière année de licence, beaucoup de recul sur des notions différentes de chimie. On veut ici proposer aux élèves une première approche des réactions d'oxydoréduction dans le vivant et leur faire comprendre leur importance. On axe pour cela la leçon autour de la synthèse de l'ATP (qui est une source d'énergie dans le vivant).

Prérequis :

- Équilibres et thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (L2) ;
- Oxydoréduction en chimie organique et inorganique (complexes) (L2) ;
- Biochimie : structure de l'ADN, sucres et enzymes (L2) ;
- Notions de cycle catalytique (L2).

Difficultés : Beaucoup de molécules avec acronymes, difficiles de les identifier. On va essayer de se raccrocher à ce que l'on connaît en chimie pour comprendre ce qu'il se passe.

Activités : photosynthèse chez les végétaux (TD), enzymes de la carotte (TP).

► Plan

Introduction

Vous avez vu dans le cours de biologie précédents que de nombreuses réactions ont lieu dans le corps dans le corps.

◻ Flex : Schéma du métabolisme ([67], p.560)

Nous avions alors abordé la notion de métabolisme qui constitue l'ensemble des réactions dans la cellule. Toutes ces réactions nécessitent de l'énergie.

Cette énergie sera nécessaire à la cellule afin d'effectuer son fonctionnement biologique, le métabolisme cellulaire implique en effet des réactions d'oxydo-réduction qui lui fournissent l'énergie nécessaire à son bon fonctionnement (on considérera alors deux phases : le catabolisme où les grosses molécules sont scindées en plus petites en produisant de l'énergie et l'anabolisme qui se sert de cette énergie pour produire des molécules ayant un fonctionnement biologique).

Objectifs :

- Comprendre l'importance des réactions d'oxydo-réduction dans le dans le métabolisme cellulaire.
- Savoir donner des exemples d'agents oxydo-réducteur dans le vivant.

1. Oxydoréduction pour le transport d'énergie

Le composé universel transporteur d'énergie est la molécule d'ATP (Adénosine TriPhosphate). Elle est constituée d'un nucléoside (base nucléique associée à un ribose) à un triphosphate.

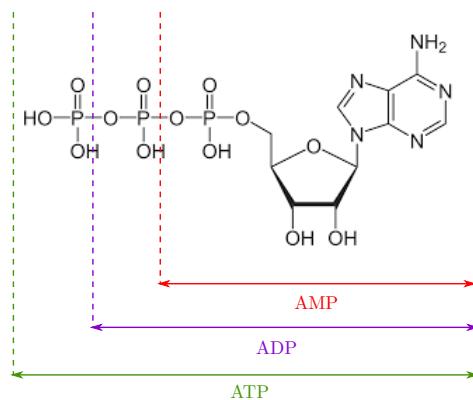


Figure 35.1 – Structure de l'ATP

C'est la liaison entre le troisième et le deuxième groupe phosphate qui est riche en énergie. On forme alors l'ATP en ajoutant un groupement phosphate sur une molécule d'ADP.



Cela demande de l'énergie mais l'ATP peut alors être transporté et libérer de l'énergie dans la cellule. On aura alors bien une réaction endergonique dans le sens ATP vers ADP : on peut donc stocker de l'énergie dans l'ATP et la libérer en reformant l'ADP.

Remarquons que ici ce n'est pas une réaction d'oxydoréduction... Mais c'est grâce à des réactions d'oxydoréductions que la formation d'ATP est possible. On peut alors schématiser ce qu'il se passe par le schéma (Figure 35.2).

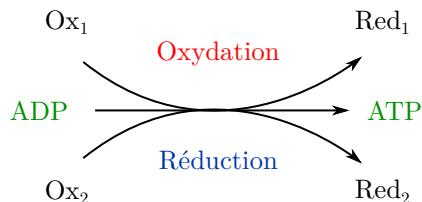


Figure 35.2 – Schéma simplifié de la formation d'ATP

La branche qui s'intéresse à cela est le catabolisme : branche du métabolisme, ensemble des réactions fournissant de l'énergie par oxydoréduction.

A) NAD⁺, un agent oxydant

Regardons dans un premier temps ce qu'il se passe du côté de l'oxydation. On fait intervenir des agents oxydants. Je vous propose d'étudier Nicotinamide Adénine Dinucléotide (sous l'acronyme NAD).

❑ Flex : Structure de la NAD⁺

On peut séparer cette structure en deux sous parties :

- En haut : nucléotide nicotinamide ;
- En bas : nucléotide adénine.

Les deux nucléotides sont unis par un groupe diphosphate. La partie réactive qui nous intéresse est le groupement nicotinamide. On simplifiera notre étude comme présenté en Figure 35.3.

Cet agent oxydant peut alors se réduire selon le bilan :



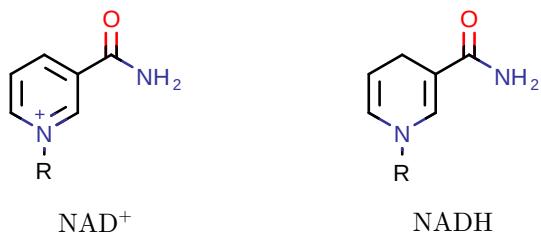


Figure 35.3 – Représentation simplifiée de NAD⁺ et NADH

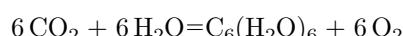
Attention : Les potentiels donnés en milieu biologique sont donné à pH 7, ce sont des potentiels apparents !

Transition : Nous avons vu comment l'agent oxydant pouvait être réduit. Intéressons nous à ce qu'il se passe du côté de l'oxydation du glucose.

B) Assimilation du glucose pour la production d'énergie

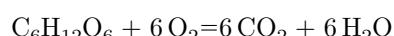
S'il y a réduction d'un côté, c'est qu'il y a oxydation de l'autre. Le composé que l'on va choisir d'oxyder aujourd'hui est le glucose. On parle alors de glycolyse.

Pour les plantes, le glucose provient directement de la photosynthèse :



Mais dans notre cas, il provient de notre alimentation. Chez les mammifères, le glucose est la seule source d'énergie utilisée par le cerveau en dehors du jeûne. C'est aussi la seule source d'énergie des globules rouges.

On peut alors résumer cette oxydation dans les systèmes aérobie de la manière suivante :



Flex : Schéma du métabolisme ([67], p.560)

Nous l'avions déjà entre-aperçu au tout début de la leçon, dans la partie grisée. Ce mécanisme semble centrale : il était représenté de au coeur des différentes voies métabolique .

On comprend bien que résumer cette oxydation par une simple bilan n'illustre pas la complexité du mécanisme se cachant derrière.

Flex : Séquence réactionnelle ([74], p.436)

Le mécanisme est très complexe mais nous allons nous rattacher à ce que nous connaissons. On n'ira pas jusqu'au bout, la partie qui nous intéresse s'étend du glucose au pyruvate.

On perçoit, lors de la phase 1, que deux ATP sont consommées afin de déstabiliser le glucose : on consomme donc de l'énergie. La seconde phase correspond au clivage du glucose en trois unités glycéraldhéhyde 3-phosphate.

C'est la troisième phase qui nous intéresse ici : dès le début, on constate l'intervention de l'agent oxydant ainsi que la formation de deux molécules d'ATP. Mais cette phase se produit deux fois.

Globalement, on se retrouve avec un bilan énergétique positif puisque deux molécules d'ATP sont consommées contre quatre produites !

On peut finalement résumer cette formation d'ATP par la Figure 35.4.

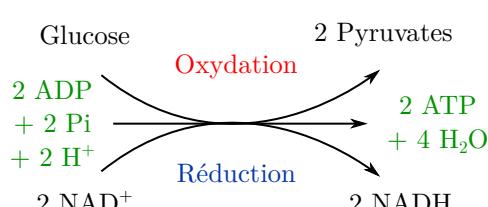


Figure 35.4 – Bilan simplifié de la formation d'ATP par glycolyse ([126], p.283)

I Transition : Le réducteur (glucose) vient donc de notre alimentation mais on ne trouve pas l'agent oxydant (NAD^+) dans la nourriture... Se pose alors le problème de son recyclage, qui ne serait pas possible sans un système de transport d'électrons.

2. Oxydoréduction pour le transport d'électrons

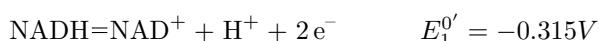
A) Chaîne de transport d'électrons et recyclage de la NADH

❑ Flex : Chaîne de transport des électrons ([74], p.509)

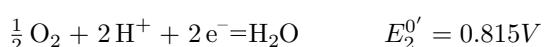
Dans la chaîne, on passe par différentes structures et à chaque fois le potentiel associé augmente. On va alors vers de meilleurs oxydants, donc des espèces qui acceptent plus facilement les électrons.

C'est donc un gradient de potentiel entre la NADH et O_2 qui permet la circulation des protons et qui par la même occasion permet la régénération de NAD^+ !

Nous avons vu dans la partie précédente la réduction de la NAD^+ . On veut à présent régénérer la NAD^+ . On va donc l'oxyder.



La réaction de réduction associée est :



On trouve alors comme équation bilan :



On peut calculer l'énergie libérée par cette réaction :

$$\begin{aligned} \Delta rG^{o'} &= -2F(E_2^{o'} - E_1^{o'}) \\ &= -218 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

Cette réaction est exergonique donc relâche bien de l'énergie. L'énergie libérée est bien plus importante que lors de l'hydrolyse de l'ATP que nous avions vu en première partie.

Cette énergie est utilisée initialement pour créer un gradient de protons (pouvant être utilisé pour la formation d'ATP) et le transport d'espèces à travers la membrane mitochondriale.

I Transition : Le mécanisme de transport d'électrons permet la régénération de NAD^+ et la création d'un gradient de protons. Ces mêmes protons interviennent alors dans la formation de l'ATP. Si on regarde la chaîne, on voit qu'elle fait intervenir du dioxygène, bon oxydant, qui sera réduit !

B) Catalyse de la réduction du dioxygène

Ainsi la chaîne respiratoire intervient aussi dans ce transport d'électrons par l'apport de dioxygène. Comme nous l'avions vu lors de l'oxydation du glucose (cf. équation bilan), il y avait réduction du dioxygène.

❑ Flex : Structure de la cytochrome C oxydase ([50], p.182)

Cette réaction est rendue possible par une protéine : la cytochrome C oxydase. Plus précisément, il s'agit d'une enzyme car elle permet de catalyser la réaction. Le site actif permet l'insertion d'une molécule de dioxygène entre les deux centres métalliques.

C'est la possibilité de faire varier le degré d'oxydation des centres métalliques qui est utilisée ici (Figure 35.5).

❑ Flex : Cycle catalytique ([50], p.183)

On est en présence ici d'un cycle catalytique, semblable par exemple au cycle de Wilkinson que vous avez vu en synthèse organique.

On voit alors que le degré d'oxydation varie au fil des étapes : on commence par la forme réduite du cytochrome sur laquelle s'ajoute le dioxygène. C'est bien une addition oxydante puisque le degré d'oxydation de chaque centre métallique augmente d'une unité. L'apport de protons permet le clivage de la liaison oxygène-oxygène. On finit par une élimination réductrice.

Finalement, on obtient bien la réduction du dioxygène :



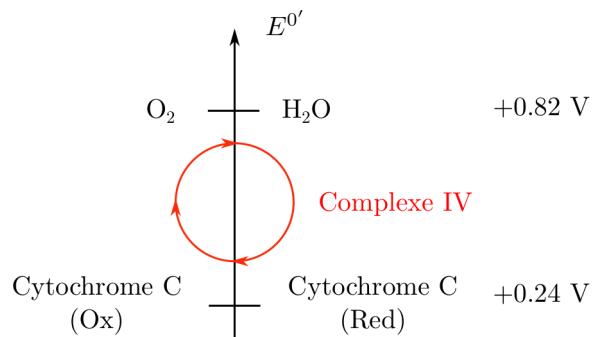


Figure 35.5 – Réaction de réduction du dioxygène

Conclusion

On a vu au fil de cette leçon différentes réactions d’oxydoréduction. Le fil conducteur était celui du glucose : composé essentiel dans le métabolisme, notamment comme source d’énergie. Cette énergie est alors transportée pas l’ATP dans les cellules. Ce sont les successions d’oxydations et de réductions qui permettent à ces processus d’avoir lieu.

Nous avons vu en toute fin les propriétés catalytiques du cytochrome C oxydase. Il faut savoir que la complexation du fer avec le dioxygène est aussi mise à profits dans le transport et stockage du dioxygène.

► Questions et commentaires

- Catabolisme et quoi d’autre ? Anabolisme.
- Potentiel apparent ? pH = 7. Loi de Nernst (exemple avec l’eau). Terme en -0.06 pH.
- pH=7? C'est pas le pH physiologique ! Le pH est légèrement plus acide mais la température est de 37 degré et non 25, ce qui compense. On peut donc approximer le système biologique à un système pH = 7 à 25 degrés.
- Agent oxydant : NAD⁺. Agent réducteur ? NADPH est le plus courant.
- Énergie de l’ATP provient d'où ? Hydrolyse qui créer une liaison P-O, phosphoanhydride.
- Co-enzyme, acétyl-CoA ? citer 5 enzymes ? Co-enzyme : agent qui n'est pas relié à une enzyme mais va aider aux réactions d'une enzyme. Ce sont des vitamines. Donc pour en citer : vitamines A, B1, B12, C, D ...
- Note : Co-facteur = Co-enzyme + complexes de métaux.
- La formation de l’ATP à partir de l’ADP n'est pas une réaction rédox ! Il faut le dire ! C'est l'énergie nécessaire à faire la réaction qui provient des rédoxs.
- Il aurait fallu faire le mécanisme du transport d'électron plutôt que le mécanisme orga.
- Représenter les molécules en Fisher au lieu de Lewis.
- Faire un slide pour expliquer les noms des molécules.
- Autre possibles : photosynthèses, stress oxydant, réaction métabolique secondaire, etc... Mais ne s'adresse pas au même public.

Construction du squelette carboné en chimie organique

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Organomagnésiens (L1)
- électrophilie, nucléophilie, acide/base de Lewis et de Bronsted (L1)
- pKa d'un couple acide/base, y compris au dessus de 14 (L1)
- Stéréochimie : alcènes Z ou E, énantiomère, diastéréoisomère (L1)
- Sélectivité : régiosélectivité, stéréosélectivité (L1)
- Chimie orbitalaire : HO, BV, recouvrement des orbitales, théorème de Fukui (L2)
- Notions de contrôle thermodynamique et de contrôle cinétique (L2)

Positionnement : Cours de chimie organique, qui vient à la suite des cours d'aménagement fonctionnel sur les alcènes (hydroboration, époxydation) et des cours sur les dérivés d'acides. Ce cours est placé vers le milieu ou la fin de la L2. L'objectif ici n'est plus de faire de l'aménagement fonctionnel, mais de faire de la construction de squelette carboné. Les connaissances de chimie organiques vues en aménagement fonctionnel peuvent toutefois être utiles dans cette leçon. Nous nous appuieront aussi sur les connaissances de chimie orbitalaire de début de L2. Ce cours est suivi d'un autre cours sur l'utilisation de métaux de transition en chimie organique.

En conséquence, nous n'étudieront pas ici la métathèse des alcènes ni la réaction de Suzuki, qui feront l'objet du cours après celui que je vais vous présenter. C'est un choix que j'ai fait de regrouper dans ce cours les réactions qui ne sont pas catalysées par des métaux de transition, et de mettre ces dernières dans un cours à part.

Le cours mentionnera quelques aspects de sélectivité, mais ne se focalisera pas dessus. Ces aspects seront plus développés au cours d'activités.

TD : analyse des sélectivités prévues pour des réactions de Wittig avec ylures stabilisés ou non stabilisés, renforcement de la sélectivité de la réaction de Diels-Alder par un catalyseur acide. Enolate cinétique contre énolate thermodynamique ([79], p.682).

TP : Diels-Alder (celle présentée dans ce cours), Wittig-Horner du gruber, cétolisation avec un Soxhlet.

► Plan

Introduction

La chimie organique est la chimie du carbone. **On appelle squelette d'une molécule l'enchaînement des atomes de carbone constituant la molécule organique**. L'une des principales problématiques auxquelles doit faire face le chimiste en synthèse est que les molécules disponibles comme réactifs de départ sont souvent de petites molécules issues de la pétrochimie (peu de carbones) tandis que les molécules à synthétiser peuvent être de grandes molécules. Il faut donc trouver des moyens de créer des liaisons carbone-carbone entre nos réactifs de départ pour allonger progressivement le squelette de nos molécules au cours d'une synthèse.

Comme vous le savez, en 1900, Victor Grignard invente un type de réactif qui va révolutionner la chimie organique : ce sont les organomagnésiens, que vous connaissez déjà. Ces réactifs servent d'intermédiaires de synthèse pour établir

des liaisons carbone-carbone. Il recevra le prix nobel en 1912 pour ses travaux.

Depuis, de nombreux moyens de créer des liaisons C-C ont été trouvés. Cette liste ne saurait être exhaustive du fait de leur nombre. Je vais me limiter ici à 3 types de réactions qui sont assez courantes en chimie organique.

Objectifs Savoir proposer des conditions réactionnelles pour créer une liaison carbone-carbone simple, double ou un cycle carboné.

Je vais donc mentionner ici des moyens de créer ces différents types de liaisons. Je discuterai aussi brièvement des sélectivités qui peuvent être mises en jeu lors de ces réactions, bien que ça ne soit pas le point central de la leçon et que vous les approfondirez en TD.

1. Formation de liaisons simples C-C par aldolisation

Comme vous le savez, on peut allonger des chaînes carbonées avec un organomagnésien et un halogénure d'alcane. L'idée est de rendre un carbone nucléophile, d'en rendre un autre électrophile, et de les faire réagir ensemble.

Dans le même ordre d'idée, on peut procéder à une aldolisation. Le carbone électrophile sera un aldéhyde ou parfois une cétone. Pour ce qui est du carbone nucléophile, nous allons devoir l'obtenir à partir d'un aldéhyde ou d'une cétone, en formant ce que l'on appelle un énolate.

Commençons par un constat expérimental : les spectres IR de certains aldéhydes et cétones présentent une bande à 1650 cm^{-1} . Cette bande est normalement caractéristique des liaisons C=C. En fait, il existe un équilibre entre deux formes pour les aldéhydes et les cétones : la forme que vous connaissez et une forme que l'on nomme l'énol. L'équilibre entre ces deux formes est l'équilibre céto-énolique.

Dessiner au tableau l'équilibre céto-énolique pour le butanal ([62], p.840).

Cet équilibre ne favorise pas du tout l'énol : pour les aldéhydes, la constante $K = \frac{[\text{enol}]}{[\text{carbonyle}]}$ est de l'ordre de 10^{-5} pour les aldéhydes et 10^{-8} pour les cétones.

Toutefois, on voit que sous forme d'énol, le carbone en α obtient la capacité de jouer un rôle de nucléophile. L'idée est donc de le faire réagir pour déplacer l'équilibre. Mais un autre problème se pose alors : cet équilibre est très lent, l'énol ne se régénère pas assez vite pour effectuer la réaction en un temps raisonnable. Il faut l'accélérer. Pour cela, on va ajouter une base (par exemple la soude) qui va établir un équilibre plus rapide entre ces deux composés et une nouvelle forme nommée énolate, qui correspond à l'énol déprotoné. C'est cette forme, dont la nucléophilie est plus marquée, qui va réagir. Pour simplifier, on considérera que l'énol n'intervient pas et qu'on a seulement besoin de considérer la formation de l'énolate à partir de l'aldéhyde.

On fait ensuite réagir cette molécule sur elle-même, puisque son énolate peut jouer le rôle de nucléophile et que sa forme aldéhyde peut jouer le rôle d'électrophile. On vient de créer une liaison carbone-carbone simple avec un bon rendement ([62], p.840).

On donne le mécanisme de la réaction ([62], p.842), haut de page. Déprotonation, attaque nucléophile, reprotonation. La soude sert ici de catalyseur basique, et est régénérée.

On peut se demander comment la soude parvient à déprotoner le carbone en α de l'aldéhyde. En effet, ce dernier présente un pK_a aux alentours de 20 alors que la soude ne présente un pK_a que de 14. En fait, la réaction ne produit pas à l'équilibre qu'une faible quantité d'énolate, mais cette quantité est suffisante pour donner lieu à une réaction qui le consomme pour former le produit. L'énolate étant consommé, la soude en produit de nouveau. Il suffit donc de tirer l'équilibre en faveur du produit pour que la réaction présente un bon rendement comme celui indiqué. En pratique, nous verrons en TP que l'on utilise une verrerie particulière nommée le Soxhlet, qui permet à la réaction d'avoir lieu dans un compartiment différent de celui qui contient les produits.

Un intérêt particulier de la réaction d'aldolisation est qu'il est aussi possible de l'utiliser pour former des doubles liaisons C=C. Pour cela, il suffit de changer les conditions opératoires pour procéder à une élimination après l'aldolisation. On appelle cette réaction une aldolisation-crotonisation ([62], p.846).

On donne le mécanisme de la crotonisation ([62], p.847). Encore une fois, la base joue le rôle de catalyseur. On a une $E1_{CB}$ (élimination monomoléculaire en passant par un carbanion).

I Transition : Nous venons de voir que l'aldolisation permet, via les énolates, de créer des liaisons carbone-carbone simples ou même double. Mais la création d'une liaison double par ce procédé est un peu particulière car cette dernière doit être conjuguée à un carbonyle pour former une α -énone. Il existe toutefois des moyens d'obtenir des liaisons C=C doubles sans avoir le groupement carbonyle conjugué avec : par exemple la réaction de Wittig.

2. Formation de liaisons doubles C=C par réaction de Wittig

Réaction de Wittig inventée en 1953 (PN 1979). Réaction entre un ylure de phosphonium et un composé carbonylé. On créer des doubles liaisons C=C. On peut même contrôler la stéréosélectivité de la double liaison (E ou Z) en fonction de la nature du substituant du phosphonium.

On propose un exemple pour chaque : ([62], p.909)

La réaction de Wittig est par exemple utilisée industriellement pour la synthèse de la vitamine A ([62], p.907). On présente ici une première étape de synthèse de l'ylure de phosphonium, puis la réaction pour former la double liaison C=C. La force motrice de la réaction est l'énergie très élevée de la double liaison P=O : 824 kJ/mol, soit la double liaison la plus énergétique de la chimie organique (à comparer avec C=O : 730 kJ/mol, P=C : 400 kJ/mol, C=C : 615 kJ/mol). Cette stabilisation va tirer fortement l'équilibre en faveur de la formation de l'alcène et de l'oxyde de phosphine.

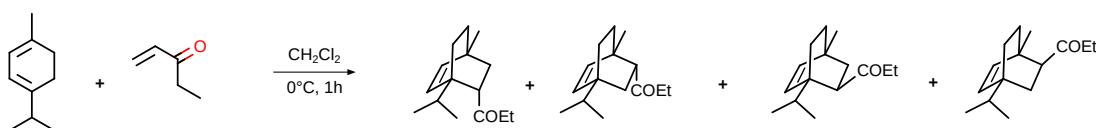
On va étudier le mécanisme de la réaction. On propose le mécanisme avec l'ylure non stabilisé sur le benzaldéhyde pour former l'alcène Z. ([62], p.909) figure 13.27, avec le mécanisme sur la page 908.

Passage par l'oxaphosphétane puis ouverture pour donner l'alcène et l'oxyde de phosphine.

⚠ Transition : La réaction de Wittig est qualifiée de réaction péricyclique : il n'y a pas d'intermédiaire réactionnel et pas de charges sur les atomes. Le mouvement des électrons est concerté au sein du cycle de l'état de transition, la réaction ayant lieu en une étape. Un autre type de réaction péricyclique couramment rencontrée en synthèse organique, et qui permet de créer des cycles, est la réaction de Diels-Alder.

3. Formation de cycles par réaction de Diels-Alder

❑ Flex : Cycloaddition de Diels-Alder ([24], p.246)



Otto Diels et Kurt Alder reçoivent le Prix Nobel de Chimie en 1950 pour cette réaction qui consiste en l'addition d'un alcène sur un diène conjugué. Cette réaction est couramment utilisée en synthèse organique pour former des cycles (par exemple pour la synthèse de la vitamine D). Comme vous pouvez le voir, cette réaction conduit à la formation d'un certain nombre de produits, dont 4 sont représentés ici, mais leurs énantiomères sont également formés. Les mélanges d'énantiomères sont racémiques après séparation des différents diastéréoisomères.

On constate ici un rapport 55 :45 en faveur du produit issu de l'interaction entre les deux carbones les plus encombrés. Les deux produits résultent d'une approche supra/supra dont la gène stérique est sensiblement égale. Le système ne présentant aucune charge lors de l'approche, ce sont des interactions orbitales qui justifient ce résultat. Pour simplifier notre étude, on se place dans le cadre de l'approximation de Fukui et on s'intéresse aux écarts entre HO et BV.

	Diène	Diénophile
E_{HO}	$\alpha + 0.24\beta$	$\alpha + 0.99\beta$
E_{BV}	$\alpha - 0.88\beta$	$\alpha - 0.44\beta$

Table 36.1 – Comparaison HO/BV du diène et du diénophile ([24], p.243)

L'écart le plus faible semble être entre la HO du diène et la BV du diénophile (bien préciser que α et β sont négatifs). Calculons leurs coefficients (Figure 40.3).

💡 Remarque : Pour les méthyles : ($H_x = 2.0$, $n=1$, $n\pi = 2$). Pour l'isopropyle : ($H_x = 1.3$, $n=1$, $n\pi = 2$). Réduire le H_x revient à dire que l'isopropyle a un effet inductif donneur plus fort que les méthyles, donc on réduit son coefficient d'attraction des électrons dans l'hamiltonien en baissant la valeur de H_x .

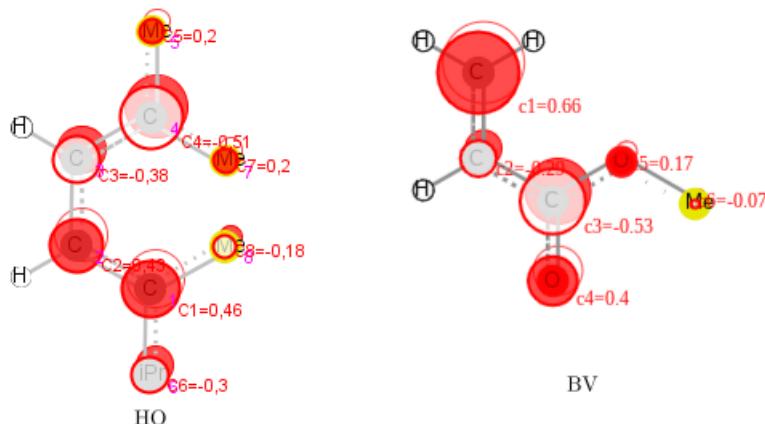


Figure 36.2 – Coefficients orbitalaires de la HO du diène et de la BV du diénophile ([85])

Flex : Coefficients orbitalaires calculés sur HuLiS (Ne pas le faire en direct ! Montrer cette image) ([85])

Pour maximiser le recouvrement orbitalaire stabilisant, il faut lier le carbone avec le plus gros coefficient de chaque réactif (parmi les carbones qui vont former une liaison). Globalement, meilleur est le recouvrement, plus basse sera l'énergie d'activation et donc plus rapide sera la réaction. On comprend alors bien le rapport 55 :45. Ici la régiosélectivité est assez faible, dans d'autres cas elle est plus marquée.

Cela nous permet de comprendre la régiosélectivité, mais ce n'est pas la seule sélectivité de cette réaction. En effet, on observe également ici une forte diastéréosélectivité 87/13 en faveur des produits endo par rapport aux produits exo. On est donc bien ici sous contrôle cinétique orbitalaire (produits le moins stable majoritaire). Cette seconde sélectivité peut être elle aussi expliquée par des considérations orbitalaires : l'approche endo donne lieu à un recouvrement stabilisant supplémentaire par rapport à l'approche exo, et est donc favorisée. *Faire le dessin, ou le préparer pour le projeter.*

On a pour habitude que la cycloaddition soit asynchrone : une des liaisons est formée plus tôt que l'autre. Ne pas se méprendre, cela ne justifie pas les sélectivités mais c'est plutôt une conséquence du recouvrement des lobes.

Conclusion

Nous avons donc vu dans cette leçon que le chimiste possède de nombreuses options lorsqu'il construit son squelette hydrogénocarboné. Son choix va être influencé par le type de structure qu'il veut créer : alcane, alcène, cycle, stéréochimie,...

Nous verrons dans le cours prochain qu'il est également possible de créer des liaisons carbone-carbone simples ou doubles via la catalyse par des métaux de transition. Ces catalyseurs sont onéreux mais très efficaces et nous offre des possibilités de réactivités nouvelles.

Enfin, nous avons vu au cours de cette leçon des mécanismes de nature ionique (énolates) et péricyclique (Wittig et Diels-Alder). Mais il est aussi possible de créer des liaisons C-C par voie radicalaire, ce qui sera abordé plus tard dans l'année quand nous étudierons la formation des polymères.

► Questions et commentaires

Aménagement fonctionnel en chimie organique

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L3

✓ Correcteur(s) : N. De Rycke

📅 Date : 17/10/2018

► Bibliographie

- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [107] L. Kurti. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*. Elsevier, 2005
- 📘 [117] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis I*. VCH, 1996
- 📘 [119] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis III*. Wiley-VCH, 2011
- ✚ Diapo + images : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc37_files.zip

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- Nucléophilie/Électrophilie (L1) ;
- Donneur/accepteur d'électrons (L1) ;
- Régiosélectivité, chimiosélectivité, stéréosélectivité (L1) ;
- Réduction de fonction (L1) ;
- Inversion de Walden lors de la SN2 (L1) ;
- Aromatiques (L1) ;
- Addition-élimination sur les dérivés d'acide (L2) ;
- Alkylation et acylation de Friedel-Crafts (L3) ;
- Couplage de Suzuki (L3).

Positionnement : cette leçon intervient dans le thème de la chimie organique, vers le milieu de la L3. les chapitres précédents ont porté sur les allongements de chaîne carbonée, où on a pu développer les connaissances des élèves sur les énolates, les Wittigs et apparentés, et où ils ont découverts les couplages pallado-catalysés et les réactions sur les aromatiques. Ce cours va maintenant permettre de développer l'aménagement fonctionnel, tout ce qui n'est pas de la construction de squelette carboné qui précède ou suit cette construction. Cette leçon permet également de préparer le terrain aux chapitres suivants qui porteront sur les groupements protecteurs, la stratégie de synthèse et l'analyse rétrosynthétique. En conséquence, nous parlerons également ici de la problématique de la sélectivité qui peut orienter les choix des réactifs ou réactions.

Difficultés : beaucoup de connaissances à savoir mobiliser pour appréhender la stratégie de synthèse, qui consiste à être capable de prévoir les étapes ultérieures. Je vais en présenter quelques aspects dans ce cours par l'intermédiaire de la sélectivité.

TD : étude de synthèses totales.

TP : epoxidation chimiosélective du citral, nitration du toluène.

► Plan

Introduction

Dans les cours précédents, nous avons vu comment allonger des squelettes hydrogénocarbonés. Toutefois, ces allongements nécessitent pour la plupart la présence de fonctions réactives sur la molécule. D'autre part, ils peuvent également laisser des fonctions réactives susceptibles d'interférer avec les étapes suivantes de la synthèse. C'est pour cela qu'il est important pour un chimiste de savoir aménager les fonctions d'une molécule. On parle d'aménagement fonctionnel.

Aménagement fonctionnel : Pas de définition IUPAC. On désigne en règle générale sous ce nom tout ce qui ne relève pas de l'aménagement structurel (modification du squelette hydrogénocarboné), c'est à dire toute réaction engendrant une modification dans les groupements fonctionnels présents sur la molécule sans provoquer d'allongement de chaîne carbonée. On va distinguer trois types d'aménagement fonctionnel : l'insertion de fonctions, la suppression de fonctions et l'interconversion de fonction. Nous définiront ces termes dans la leçon.

Ces étapes sont primordiales en synthèse organique : elles permettent de préparer le terrain pour les prochains aménagements structurels, mais nécessitent que l'on réfléchisse déjà sur les prochaines étapes de la synthèse afin de dégager des contraintes de réactivité ou de sélectivité qui peuvent leur être liées. En effet bien souvent, les problématiques de stéréosélectivité, de régiosélectivité, ou de chimiosélectivité (risque de réactions parasites) vont contraindre nos choix pour ces étapes.

Objectifs : Connaître les différents types d'aménagement fonctionnels. Savoir commenter le choix d'un aménagement fonctionnel au regard des étapes suivantes. Savoir tenir compte des problématiques de sélectivité lors de l'aménagement fonctionnel.

☒ Flex : Diapo : analyse rétrosynthétique.

Pour cette leçon, nous nous intéresserons à la synthèse du 4-Aminobiphényle. C'est un composé cancérogène présent dans le tabac, qui s'attache fortement à l'ADN, et qui fait l'objet d'études en toxicologie.

💡 Remarque : Si le jury le demande : il s'attache à la guanine, et il y a des articles scientifiques qui s'intéresse à la détection de cancers par la détection de l'adduit formé avec l'ADN.

On opère une rapide analyse rétrosynthétique. Il semble possible de le synthétiser à partir de deux benzène substitués qui seront liés par une réaction palladio-catalysée (c'est le plus efficace pour créer ce genre de liaison). Le squelette carboné des deux réactifs est un benzène. On part donc du benzène pour opérer la synthèse. En premier lieu, le benzène seul ne possède pas de groupement fonctionnel. Il va donc falloir lui en ajouter.

1. Aménagements fonctionnels de base

A) Insertion de fonction

Insertion de fonction : ajout d'une fonction réactive sur la chaîne carbonée par substitution avec une liaison C-H.

On démarre avec le benzène. Le benzène est très stable et peu réactif. Il peut théoriquement jouer le rôle de nucléophile avec ses électrons π , mais cela implique de briser son aromaticité ce qui se traduit par une forte déstabilisation de l'intermédiaire réactionnel. Il est donc nécessaire pour le fonctionnaliser de trouver un réactif fortement électrophile.

Vous connaissez déjà les réactions de Friedel-Crafts qui permettent d'attacher des chaînes carbonées sur les aromatiques. Ce sont des réactions de substitution électrophile aromatique. On passe par des intermédiaires réactionnels fortement réactifs qui subissent l'addition électrophile du benzène. Ici, on va s'inspirer de cette idée pour faire une réaction qui y ressemble fortement.

Si on regarde la rétrosynthèse, il faudra convertir le groupe électrophile en amine dans l'étape suivant. Par conséquent, le groupe électrophile que nous allons ajouter va être un groupe nitro (NO_2). Ce dernier peut être réduit en amine et est assez commun dans les réactions de substitution électrophiles aromatiques : on appelle ces réactions des nitrations. Nous effectuerons en TP la nitration du toluène.

☒ Flex : Diapo substitution nucléophile aromatique. ([24], p.302)

Pour expliquer comment cette réaction permet de substituer le benzène, on va donner son mécanisme.

([79], p.552) Mettre des couleurs : 1 pour le OH de l'acide nitrique et le H de l'acide sulfurique qui vont former le H_2O , une pour le NO_2 de l'acide nitrique qui va former l'intermédiaire nitronium.

Le mécanisme se fait en deux parties. On a d'abord la création de l'intermédiaire réactionnel ion nitronium à partir de l'acide nitrique par protonation et déshydratation de ce dernier. L'acide sulfurique sert d'acide fort. L'ion nitronium est très fortement réactif. Il est si électrophile que le benzène peut briser son aromaticité pour effectuer une addition nucléophile dessus, suivie du départ d'un proton pour récupérer l'aromaticité du cycle benzénique.

Il se pose maintenant un problème en terme de stratégie de synthèse : nous avons deux choix possibles. Soit on commence par réduire le groupe nitro en amine, puis on brome le cycle benzénique, soit on brome le cycle benzénique,

puis on réduit le groupe nitro. En fait, le groupe nitro est dit méta-directeur, ce qui signifie que si l'on tente de bromer le cycle benzénique, le brome va s'additionner en position méta ce qui ne vas pas dans le sens de la synthèse. Ceci est du fait que le groupe nitro est un groupe accepteur d'électron. En revanche, le groupe amine est un groupe donneur d'électron, et va orienter l'addition du brome en ortho et en para. Il est donc plus judicieux de commencer par réduire le groupe nitro.

⚠ **Transition :** La réduction du groupe nitro en groupe amine n'est pas une insertion, car on travaille sur une fonction déjà présente dans la molécule. On parle alors d'interconversion.

B) Interconversion de fonction

Interconversion de fonction : substitution d'une fonction réactive par une autre, dans le but de moduler sa réactivité.

Permet d'exacerber la réactivité, permet de réduire la réactivité (protection), permet de changer sa nature. Ici on change la nature de la réactivité : on va convertir un groupe électrophile accepteur d'électron en un groupe nucléophile donneur.

La réaction de réduction peut s'effectuer sur du nickel de Raney, mais une variante avec un meilleur rendement existe : c'est une réduction catalysée au cuivre ([24], p.325). On peut donc réduire le nitrobenzène en aniline avec d'excellents rendements.

◻ **Flex :** Diapo réduction

L'interconversion est le type d'aménagement fonctionnel le plus courant. Vous en connaissez d'ailleurs beaucoup. Les oxydation et réduction des dérivées d'acides en font partie. On peut aussi mentionner toutes les conversions d'alcènes en époxydes, on alcools, ou en cétone par clivage oxydant. L'interconversion peut aussi être utilisée de manière réversible pour protéger des fonctions.

⚠ **Transition :** Nous venons de voir comment ajouter ou changer des fonctions sur nos molécules. Il existe un dernier type d'aménagement de fonction : la suppression de fonctions. Ce cas est assez rare, et n'intervient en général que quand une réaction d'aménagement structurel laisse une fonction réactive qui n'est plus utile.

C) Suppression de fonction

Suppression de fonction : conversion d'une fonction réactive en une chaîne alcane ou un cycle aromatique stable. Cette conversion se fait sans modification du squelette carboné.

Il n'y a pas d'exemple de suppression de fonction dans notre synthèse. Je vous invite donc à se pencher sur la dernière étape de la synthèse du (-)-menthol.([117], p.356).

On voit déjà avant un exemple d'interconversion de fonction, où la fonction énamine est convertie en aldéhyde. Cette conversion sert à préparer l'aménagement structurel qui suit : la formation d'un cycle. Toutefois, cette formation laisse un alcène non désiré. On va donc supprimer cette fonction pour récupérer le produit final. La suppression d'un alcène est une réaction que vous connaissez déjà : l'hydrogénéation catalytique d'un alcène par un métal.

Rappel : Mécanisme de l'hydrogénéation en catalyse hétérogène : Diffusion des réactifs, chimisorption et physisorption, double transfert d'hydrogène puis diffusion des produits.

⚠ **Transition :** Jusqu'ici je vous ai présenté des aménagement fonctionnel que j'ai qualifié comme "de base", car je n'ai introduit aucun problème de sélectivité. Il va de soi que dans les synthèses organiques, on échappe rarement à ces problématiques. Par exemple, si l'on revient sur la synthèse du 4-Aminobiphényle, la prochaine étape après l'obtention de l'aniline est la bromation. Et nous allons faire face à ces problèmes de sélectivité.

2. Induction de sélectivité

A) Régiosélectivité de la bromation de l'aniline

([24], p.296) ([79], p.559-560)

Les aménagements fonctionnels peuvent servir à changer la régiosélectivité d'une réaction. Comme mentionné précédemment, la réduction du groupe nitro en amine a déjà permis de rendre les futures additions orientées vers les positions ortho et para. C'est l'addition en para uniquement qui nous intéresse.

❑ Flex : Diapo bromation de l'aniline, puis bromation naïve.

On reprend la molécule aniline, et on tente naïvement d'effectuer une bromation en espérant que le rendement sera bon. On forme le produit de la tribromation majoritairement. Même si on diminue fortement la quantité de brome pour éviter les polybromations, les attaques ortho/para sont équivalentes ce qui nous mène à un rendement maximum théorique de 33% (et encore, même à seulement 0.75 équivalents de dibrome en continué à observer la tribromation majoritairement...). Ce n'est bien évidemment pas satisfaisant.

A ce stade, nous n'avons plus que deux choix. Soit on laisse tomber cette voie de synthèse et on essaye d'en trouver une nouvelle, soit on essaye de passer par une voie détournée. C'est cette dernière option que l'on va choisir. On va alors faire quelque chose qui peut sembler un peu absurde à première vue : nous allons interconvertir l'amine en amide.

❑ Flex : Diapo conversion en amide

On perd l'amine du produit final pour récupérer une amide. Cela peut sembler un peu étrange que l'on s'éloigne volontairement du produit final. En fait, comme vous le savez déjà, cette réaction est réversible et l'amide peut facilement être hydrolysée pour récupérer l'amine. L'interconversion que l'on a opérée ici est donc seulement temporaire.

Quel est son objectif ? En remplaçant l'amine par une amide, on augmente fortement l'encombrement autour des positions ortho, amis sans changer la sélectivité ortho/para. Ainsi, les positions ortho étant bloquée, on peut opérer la bromation en para seulement avec un bon rendement.

❑ Flex : Diapo avec la bromation qui suit la formation de l'amide.

On fait ensuite l'interconversion inverse qui permet de récupérer l'amine. Le prix à payer pour cette petite astuce est le rendement : on a ajouté deux étapes qui introduisent des pertes supplémentaires. Mais comparé à la bromation naïve, on récupère beaucoup plus de para-bromoaniline.

On peut ensuite finir la synthèse. L'acide phényle boronique peut soit être acheté (disponible commercialement) soit lui-même synthétisé à partir du benzène (bromation du benzène par Br_2 + fer en poudre, suivie d'ajout de triméthylborate en présence de butyllithium et traitement aqueux).

❑ Flex : Diapo fin de synthèse avec la Suzuki-Miyaura

↑ Transition : Dans la synthèse que je vous ai présentée, il n'y a pas de problématique de stéréosélectivité. Mais dans l'industrie pharmaceutique, c'est souvent le cas. L'aménagement fonctionnel devient alors un moyen de renforcer les stéréosélectivités ou même de les inverser.

B) Inversion de la stéréochimie par interconversions

([119], p.673)

❑ Flex : Diapo Vannusal B.

On étudie une étape de la synthèse de la Vannusal B. Cette molécule ne possède pas de propriétés particulièrement notable mais représentait un défi pour les chimistes de par son architecture.

Au cours de la synthèse, on se retrouve avec un alcool qui sera plus tard converti en ester. Le principal problème ici est que cet alcool est sur un centre stéréogène de la mauvaise configuration absolue : le carbone est R au lieu d'être S. Il faut donc changer ce centre stéréogène de configuration.

Pour ce faire, on va utiliser une réaction nommée l'inversion de Mitsunobu. L'idée est d'effectuer une interconversion de l'alcool en ester via une S_N2 qui va provoquer une inversion de Walden et changer la configuration du centre stéréogène, puis d'hydrolyser ou de réduire l'ester en alcool (donc de faire l'interconversion inverse). Ainsi, on va parvenir à inverser la configuration de l'alcool.

On donne le mécanisme de la réaction de Mitsunobu.

([107], p.294), Prévoir une diapo au cas où il manquerais du temps.

1ère étape : Le phosphore s'additionne sur l'azote du DEAD.

2ème étape : L'azoture capte le proton de l'acide carboxylique.

3ème étape : L'alcool attaque le phosphore, et l'attaque est suivie d'une prototropie.

4ème étape : Le nucléophile effectue une S_N2 sur l'éther phosphoré. Le moteur de cette réaction est la production de triphénylphosphine très stable.

La méthode est assez proche de celle utilisée pour la bromation : on a recours à un aménagement fonctionnel réversible pour induire une sélectivité, ici une stéréosélectivité lors de l'attaque d'un nucléophile qui peut être reconverti pour redonner le groupement partant.

Conclusion

On a donc montré dans ce cours comment l'aménagement fonctionnel est utilisé par le chimiste en stratégie de synthèse. En effet, un aménagement fonctionnel doit toujours se baser sur la suite de la synthèse, afin soit de préparer les groupements réactifs nécessaires pour les réactions qui vont suivre. L'aménagement fonctionnel peut aussi servir à induire des sélectivités, comme nous l'avons vu avec les exemples de la bromation régiosélective et l'inversion de Mitsunobu.

Il existe une classe à part d'aménagement fonctionnels, qui a pour but de préserver des réactions chimiques à suivre. Ce sont les protections que vous connaissez déjà un peu. Le cours suivant va porter sur de nouvelles protections et déprotections que vous n'avez pas vues au cours des années précédentes, et qui viendront compléter vos connaissances dans le domaine pour vous préparer aux cours d'analyse rétrosynthétiques à suivre.

► Questions et commentaires

- Notion de nucléophilie et électrophilie en prérequis ?
- En quelle classe ces notions sont abordées ?
- Pour les TPs, quels propositions ?
- Un exemple d'acylation de Friedel-Crafts ?
- L'acylation de Friedel-Crafts correspond à un allongement de chaîne... C'est un aménagement structurel. Trouver un autre exemple...
- Comment définir une addition et une élimination en chimie organique.
- Un exemple de chaque ?
- Autre terme que addition/élimination ? Attention confusion ! Interconversion, suppression et insertion. La nitration du benzène est plutôt une insertion et la seconde partie une suppression...
- Nitration du benzène, déjà vu dans les classes précédentes ?
- Différence entre l'aniline et un amine aliphatique.
- pKa couple "anilinium"/aniline ?
- Pour la synthèse de l'aniline, est-il facile de voir expérimentalement la conversion du réactif en produit ?
- Acide sulfurique autres propriétés que acide ?
- Ions nitronium suffisamment électrophile, comme expliquer à un élève la notion d'électrophilie ?
- Différencier acide de Lewis et électrophilie ?
- Plus un aspect cinétique ou thermodynamique ?
- Hydrogénéation : relation entre les différentes espèces ?
- Comment les séparer ?
- Réaction stéréospécifique ?
- THF, d'autres solvants ?
- Nom THF, précautions ? Solvant hygroscopique ?
- Comment est distillé le THF ?
- Bromation de l'aniline, aménagement fonctionnel ? Est-ce que ça ne serait pas un intermédiaire de synthèse ?
- Seulement aspect stérique ?
- Effet du brome ? Brome en para, effet inductif désactivant ?
- Abus de langage "réversible" !
- Aspartame comme anti-inflammatoire ? ! Édulcorant...
- Phénylalamine est une peptide ? Acide aminé.
- L de phénylalamine ? Représentation de Fischer ?
- Lien avec lévogyre et dextrogyre ?
- Espèce chargée +/- ? zwitterion.
- Proposition de TP : époxydation du cytral, réduction du camphre, nitration du toluène.

Synthèse totale et analyse rétrosynthétique

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [117] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis I*. VCH, 1996
- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [138] N. Lubin-Germain; R. Gil; J. Uziel. *Synthèses en chimie organique exercices corrigés 2nde édition*. Dunod, 2012

✚ Diapo et images : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc38_files.zip

► Introduction pédagogique

Prérequis

- Aménagement fonctionnel (L1)
- Allongement du squelette carboné (L1)
- Organomagnésiens (L1)
- Réduction des cétones en alcools (L1)
- Alkylation et acylation de Friedel-Crafts (L2)
- Nitration d'un aromatique (L2)
- Hydrogénéation des alcènes (L2)
- Halogénéation des alcools (L2)

Ce cours vient conclure le thème de la chimie organique en fin de L2 au vu de la difficulté et des nombreux prérequis. Après avoir étudié les aménagement structurels, les aménagement fonctionnels et les groupement protecteur, on va chercher à initier les étudiants à la stratégie de synthèse à travers l'analyse rétrosynthétique. Bien que je n'ai mentionné dans les prérequis que les connaissances nécessaires pour appréhender le cours que je vais vous présenter, à ce stade de l'année les élèves auront déjà vu toute la chimie organique de niveau L1 et L2. L'objectif de cette leçon est de mobiliser les connaissances en chimie organique des étudiants pour construire de petites molécules sans que les étapes intermédiaires leur soient données, par analyse rétrosynthétique. On va aussi donner aux étudiants quelques automatismes à appliquer à chaque rétrosynthèse pour simplifier cet exercice qui est assez difficile.

Choix pédagogique : étant donné que je me place au niveau L2, je ne traiterais pas des problématiques de stéréosélectivité. Je vais également me limiter à une rétrosynthèse assez simple pour ce cours, mais j'en proposerais d'autre plus complexes en TD, par exemple avec des questions de régiosélectivité qui interviennent.

TD : diverses rétrosynthèses de petites molécules. Le but sera de varier les réactions à mobiliser. ([62], p.951-952) (donner-accepteur et antifouling naturel).

TP : difficile de faire des TP.

► Plan

Introduction

Dans les cours précédents, nous avons étudier un large panel de réactions de chimie organique. Vous avez vu des réactions pour allonger des squelettes carbonés, cycliser les chaînes carbonées, aménager les fonctions réactives et les protéger ou déprotéger. Toutefois durant tout ce temps, je vais toujours guider au niveau des réactions effectuées lors des synthèses, en vous demandant seulement de deviner quel serait le produit. A partir de maintenant, nous allons nous mettre à la place des chimistes qui cherchent à synthétiser une molécule cible, et qui eux ne disposent d'aucun indice quand à la marche à suivre pour y parvenir.

Synthèse totale : invention d'une voie de synthèse pour une molécule complexes à partir de molécules plus simples, par réactions chimiques successives.

([117], p.5)

On date la première synthèse totale chimique à la synthèse de l'urée en 1828 par Wöhler, suivie de celle de l'acide acétique en 1845 par Kolbe. Les molécules synthétisées sont ensuite monté lentement en complexité jusqu'à la Quinine en 1944 par Woodward et Doering. Après cette synthèse, le domaine de la synthèse totale connu un essor rapide au point que les standard moderne pour qualifier une molécule de complexe sont très différents de ceux de l'époque.

💡 **Remarque :** Si le jury le demande : l'urée a été synthétisée par la réaction $\text{AgNCO} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{AgCl}$

En 1990, Elias James Corey reçu le prix nobel pour avoir développé des méthodes de création de synthèses totales révolutionnaires au cours des années 1960. Ces méthodes sont désignées sous le nom d'analyse rétrosynthétiques et font l'objet de ce cours. Corey lui-même a utilisé l'analyse rétrosynthétique pour mettre au point la synthèse de nombreuses molécules dont certaines utilisées dans l'industrie pharmaceutique comme l'Erythronolide B qui a servi de précurseur pour la création d'antibiotiques.

Objectifs : Connaître la méthodologie de la rétrosynthèse. Savoir l'appliquer à des exemples simples.

1. Analyse rétrosynthétique

A) Principe général

S'appuyer sur un exemple type ([62], p.897), en rajoutant les synthons avant les équivalents synthétiques

Analyse rétrosynthétique : opération conceptuelle par laquelle le chimiste découpe la molécule cible en espèces plus petites. Le découpage s'appuie sur les réactions qu'il est possible d'effectuer sur les molécules plus petites. Il n'y a pas de découpage unique.

Le découpage de la molécule cible donne des synthons, qui sont des entités moléculaires fictives traduisant une certaine réactivité. A ces synthons on fait ensuite correspondre des équivalents synthétiques qui possèdent des groupements fonctionnels traduisant cette réactivité, et capable de réagir ensemble. Le découpage s'arrête lorsque les équivalents synthétiques sont disponibles en grande quantités et à bas prix (molécules naturelles exploitables en grande quantité, ou issues de la pétrochimie).

On distingue plusieurs types de synthèses selon la séquence réactionnelle qui se dessine :

- Synthèse linéaire : une molécule de départ subit plusieurs réactions successives jusqu'à obtention de la molécule cible.
- Synthèse convergente : plusieurs synthèses linéaires dont les produits seront ensuite combinés pour former la molécule cible. Plus difficile à mettre en oeuvre mais meilleurs rendements.

Vous savez déjà calculer le rendement d'une synthèse linéaire. Pour le rendement de la synthèse totale, calculer les rendements pour chaque "ligne", et prendre le plus bas comme rendement global.

⚠ **Transition :** Pour pouvoir effectuer la rétrosynthèse, nous devons nous pencher sur les outils que nous avons à disposition et sur la manière dont la rétrosynthèse les met à profit.

B) Outils de synthèse

Lors de la déconnection, nous devons tenir compte de deux types d'outils que nous avons : les aménagements structurels (construction du squelette) et les aménagements fonctionnels. Pour les aménagements structurels, ce sont eux qui vont permettre de découper la molécule cible en équivalents synthétiques plus petits. Les aménagements fonctionnels ont pour but de changer les groupes fonctionnels pour accéder aux réactivités nécessaires pour effectuer les aménagements structurels.

Il existe trois types d'aménagements fonctionnels, avec des applications diverses :

Interconversion de fonctions : c'est le plus courant. Il permet de moduler une réactivité, soit en l'exacerbant (acide carboxylique en chlorure d'acyle pour l'électrophilie), soit en l'inhibant (protection), soit en l'inversant (halogénure d'alcane en organomagnésien). On prend un exemple que vous connaissez bien : la synthèse d'un magnésien (*prendre un exemple simple type ([61], p.616)*). Le carbone électrophile devient nucléophile.

Insertion de fonction : moins courant. Permet de créer une nouvelle réactivité sur la molécule. Nitration du toluène ($\text{toluène} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, les acides en solution aqueuse). On créer un centre électrophile sur le noyau aromatique.

Suppression de fonction : très rare. Permet de supprimer une réactivité résultante d'une étape ultérieure et non désirée. Par exemple la réduction d'un alcène résultant de l'étape antérieure ([117], p.356).

Pour ce qui est des aménagements structurels, on va en général chercher des traces de réactions types : alcène dans un cycle : Diels-Alder, métathèse d'alcènes. Alcène dans une chaîne : Wittig. α -énone : aldolisation-crotonisation. Alcool : attaque d'un magnésien sur une cétone. Carbonyle lié à un aromatique : acylation de Friedel-Crafts.

⚠ **Transition :** Maintenant que nous avons vu les principes de la rétrosynthèse et les outils à notre disposition pour construire la synthèse totale à partir de la rétrosynthèse, nous allons passer à l'application pratique.

2. Construction d'une synthèse totale pour l'ibuprofène

A) Rétrosynthèse

([138], p.182)

⚠ **Attention :** Ne pas faire leur rétrosynthèse (trop compliqué pour du L2 et même du L3), s'appuyer sur celle en ressource.

Nous allons étudier la rétrosynthèse de l'ibuprofène. L'ibuprofène est un antalgique (médicament qui atténue la douleur) au même titre que le paracétamol. Les antalgiques sont les médicaments les plus vendus avec 22% des ventes. D'où l'intérêt de chercher à optimiser sa synthèse.

◻ Flex : Diapos 1ère rétrosynthèse ibuprofène

Dans un premier temps, on commence par chercher les centres asymétriques. Il y en a un sur l'ibuprofène (marqué par une étoile bleue). Ces centres asymétriques vont parfois conditionner certaines réactions donc il est important d'y prêter attention. L'ibuprofène est en fait synthétisé en mélange racémique, donc ce centre stéréogène ne sera pas pris en compte dans le développement de la synthèse. Une fois répertoriés les centres asymétriques, on va lister les centres réactifs. Dans notre cas, il y en a un, l'acide carboxylique (entouré en rouge). Ces centres réactifs sont importants car ils peuvent nous guider sur les réactions à effectuer, ou à l'inverse peuvent interférer avec des réactions prévues et donc nécessiter de mettre en place des stratégies de protection/déprotection. Enfin, on va chercher les découpages possibles du squelette carboné. On a ici trois découpage possibles : un au niveau de l'acide carboxylique repéré (attaque d'un nucléophile sur le dioxyde de carbone) et 2 au niveau du noyau aromatique (réaction de Friedel-Crafts).

Pour se débarasser de la problématique de l'acide carboxylique, on effectue son découpage en premier. On récupère deux synthons, l'un est un carbocation type acide méthanoïque auquel on fait correspondre l'équivalent synthétique électrophile CO_2 , l'autre est une chaîne alkyle nucléophile à laquelle on fait correspondre un organomagnésien. Ce magnésien doit lui-même être synthétisé à partir de l'halogénoalcane correspondant.

On utilise ensuite l'un des deux découpages de type Friedel-Crafts pour continuer à réduire la molécule. On obtient les synthons auxquels on fait correspondre les équivalents synthétiques. Cette fois-ci le squelette carbone obtenu correspond à une molécule disponible en grande quantité et à bon marché.

Il y a malgré tout un point faible non négligeable dans notre rétrosynthèse : la première alkylation de Friedel-Crafts aura sans doute un très mauvais rendement du fait des polysubstitutions. On va chercher une autre voie de synthèse qui passerait par une réaction plus optimisée : une acylation de Friedel-Crafts.

◻ Flex : Diapo 2nde rétrosynthèse ibuprofène.

Cette fois, on effectue une rétrosynthèse qui met en jeu une acylation de Friedel-Crafts. Pour ce faire, on va chercher à convertir l'halogénoalcane en composé oxygéné, étant donné que l'acylation de Friedel-Crafts crée une fonction cétone. On peut passer d'un alcool à un halogénoalcane par chloration avec un agent chlorant. On va donc prendre pour équivalent synthétique du chlore un alcool, qui lui-même peut être obtenu à partir de la cétone par réduction. Encore une fois, on n'a pas besoin de considérer la stéréochimie de l'alcool formé puisque le produit de fin est racémique. Cette nouvelle synthèse est de meilleure qualité que la précédente, on va donc la conserver pour la suite.

⚠ **Transition :** Une fois la rétrosynthèse terminée, il faut s'assurer que la synthèse totale qui en résulte tient la route, et éventuellement chercher les paramètres à optimiser.

B) Synthèse totale

On va maintenant effectuer la synthèse totale, en complétant les conditions réactionnelles.

► Flex : Diapos synthèse totale

💡 Remarque : Pour $AlCl_3$, il y a 1,1 équivalents pour tenir compte des 1 équivalents qui vont se complexer au produit. Mais c'est bien un catalyseur.

Les conditions opératoires sont données étapes par étape. On a mis dans une même étape la synthèse du magnésien et l'attaque du magnésien sur le dioxyde de carbone, pour la simple raison que les magnésiens sont en général formés in-situ et sont difficiles à conserver. On effectue donc les deux réactions dans le même milieu.

Il est difficile de prévoir les rendements en l'absence de littérature. Mais on peut calculer l'économie d'atomes. Pour une mol de produit, on consomme 1 mol fois le nombre d'équivalent de réactifs. On converti tout en masse grâce à leurs masse molaires et on fait le rapport produit/consommation pour obtenir l'économie d'atomes.

► Flex : Diapo tableau récapitulatif

$$EA = \frac{m_{produit}}{m_{consommée}} = \frac{206.3}{725.4} = 28\% \quad (38.1)$$

Les trois quarts de la masse des réactifs sont perdus en déchets. Seuls un quart se retrouve sur la molécule finale. Ce n'est pas très rentable.

Conclusion

En conclusion, nous venons de voir comment le chimiste est capable d'inventer des synthèses totales pour obtenir des molécules cibles, et nous avons mobilisé vos connaissances de chimie organique pour mettre au point une synthèse totale de l'ibuprofène.

Bien évidemment, dans cet exercice, la quantité de connaissances joue un rôle prépondérant. Plus vous maîtriserez de réactions, plus vous serez capables de régler les problèmes de stéréochimie, de sélectivité et de raccourcir vos synthèses. Par exemple, pour l'ibuprofène, notre synthèse se fait en 4 étape (ou 5 en comptant le magnésien) avec une économie d'atome médiocre et l'utilisation de trichlorure d'aluminium qui est assez toxique. La vraie synthèse de l'ibuprofène se fait en seulement trois étapes, toutes catalysées avec une économie d'atome très élevée : c'est le procédé BHC ([138], p.187). Ce procédé permet l'obtention d'une économie d'atomes de 77% mais met en jeu une réaction qui vous est inconnue mais que vous étudierez au cours de votre cursus : une carbonylation au palladium.

► Questions et commentaires

Utilisation de groupes protecteurs en stratégie de synthèse

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 25/05/2019

► Bibliographie

- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [38] M.-A. Schott ; J. Valentin ; G. Magadur ; S. Clède ; A.-L. Lefèvre et A. Altmayer-Henzien. *Chimie PCSI MPSI, un accompagnement au quotidien*. de boeck, 2014
- 📘 [106] P. Kocienski. *Protecting groups (3rd Edition)*. Thieme, 2004
- 📘 [119] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis III*. Wiley-VCH, 2011
- 📘 [144] Alexandre Walther. *Total Synthesis of (-)-Menisdaurin*. PhD thesis, Université de Haute Alsace - Mulhouse, December 2010

► Introduction pédagogique

Positionnement : on choisit ici de se placer en L2. À la limite en fin de L1, mais le choix de la L2 se justifie par le fait les élèves doivent avoir un certain bagage en termes de chimie organique. Cette leçon permet de soulever des problématiques avec une vision plus générale lors d'une synthèse dans son ensemble. Ils ont déjà vu la plupart des réactions présentées mais on ne leur a pas dit à quoi elles pouvaient effectivement servir !

Prérequis :

- Chimie organique : substitution nucléophile, acétalisation, formation d'étheroxydes, organomagnésiens (L1) ;
- Chimiosélectivité (L1).

Difficultés : réinvestir les connaissances de chimie organique pour la protection, mobiliser les réactions connues sur une fonction. On s'attachera alors à réinvestir !

Activités : synthèse peptidique (TD).

► Plan

Introduction

Vous avez déjà vu de nombreuses réactions en chimie organique. Depuis la terminale, vous avez été initié aux notions de sélectivité comme la chimiosélectivité. Dans la synthèse du paracétamol par exemple, ces notions interviennent. Mais nous pourrions nous demander comment faire pour que le groupe le moins réactif puisse réagir ?
Prenons l'exemple suivant :

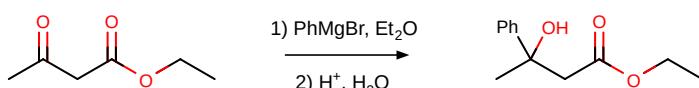


Figure 39.1 – Réaction du bromure de phénylemagnésium sur une cétone ([79], p.632)

Ici on constate que c'est la cétone, plus réactive, qui réagit majoritairement.

Si on veut réagir sur l'ester, deux choix se proposent à nous :

- Soit on active la fonction d'intérêt afin qu'elle soit plus réactive ;
- Soit on bloque la réactivité de la fonction non souhaitée : on appelle cela une protection.

C'est sur ce dernier point que nous allons nous attarder aujourd'hui.

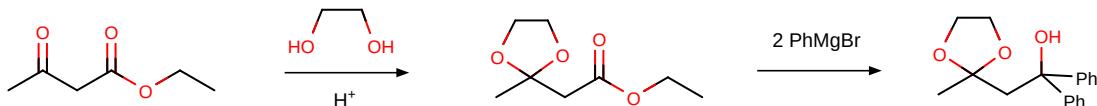
Objectifs :

- Comprendre comment inhiber la réactivité d'une fonction à l'aide de groupes protecteurs ;
- Découvrir quelques groupes protecteurs caractéristiques ;
- Avoir conscience des limites de la protection.

1. Les grands principes de la protection

| **💡 Remarque :** Dans cette partie, on remplit au fur et à mesure un cahier des charges !

Sans le savoir, vous connaissez déjà des réactions de protection ! Vous avez vu par exemple la réaction d'acétalisation sur les carbonyles.



L'acétalisation est ici sélective de la fonction cétone dans notre exemple.

Règle 1 : la protection doit être sélective de la fonction souhaitée et quantitative.

Ici, on a réussi à forcer la réaction de l'organomagnésien sur l'ester en inhibant la réactivité de la cétone. Cependant, on a pas fini ! Le produit qui nous intéresse doit avoir une fonction cétone, ce qui n'est pas le cas ici...

On doit alors déprotéger. On peut par exemple se placer en milieu acide. *Faire le mécanisme* ([38], p.660).

Règle 2 : la déprotection doit être facilement réalisable et quantitative.

En effet, si de multiples étapes de traitement sont nécessaire, on aura à chaque fois une perte de rendement... Mais les conditions de déprotection utilisées ici sont assez communes : on peut se retrouver, au cours d'une synthèse, en milieu acide. Cela entraînerait par exemple une déprotection non souhaitée de la cétone...

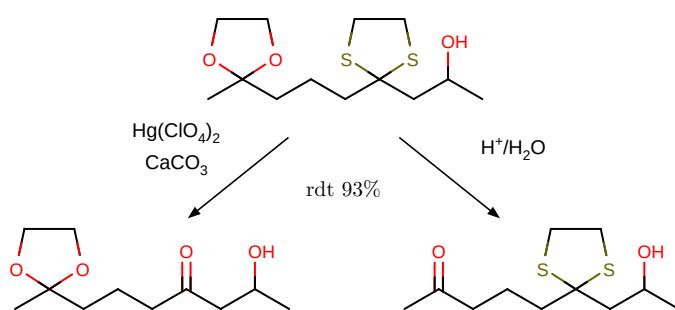
Règle 3 : les conditions de déprotection doivent être spécifiques pour éviter une déprotection non souhaitée.

💡 Transition : Nous avons ici vu comment il était possible de protéger une fonction en inhibant sa réactivité. Cette protection doit suivre plusieurs principes essentiels. Mais comment fait-on lorsque on doit protéger plusieurs fonctions au cours d'une synthèse ?

2. Enjeux en stratégie de synthèse

A) Chimiosélectivité lors de la déprotection

Imaginons que nous ayons protégé deux carbonyles : l'un en formant un acétal, comme vu précédemment, l'autre de manière similaire par un thioacétal.



Ce que l'on voit ici c'est que les deux cétones sont protégées différemment mais surtout déprotégées différemment ! On parle de groupement orthogonaux.

Dans le cas des alcools, il existe aussi des groupements orthogonaux qui possèdent en plus l'avantage d'être sélectif de la classe d'alcool. On va utiliser pour cela des groupements protecteurs à base de silicium.

💡 Transition : Nous avons vu ici l'intérêt des groupements orthogonaux. Nous avons ici à faire à une chimiosélectivité de la déprotection. Ces notions de chimiosélectivité peuvent aussi intervenir lors de la protection.

B) Chimiosélectivité de la protection

Nous allons alors voir comment on peut choisir des groupements orthogonaux et chimiosélectifs. Nous allons alors nous intéresser au cas des alcools.

| **💡 Remarque :** Justification de la position du thioacétal ? !

❑ Flex : Structure du TBDMS (*tert*-butyldimethylsilyl)

On introduit sa structure. Ce groupement est pratique car il permet d'être sélectif des alcools primaires.

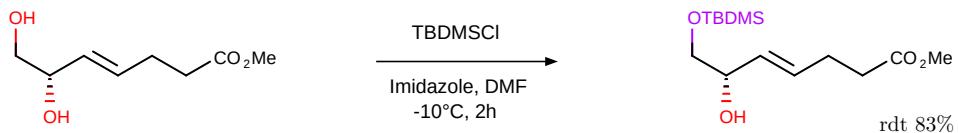


Figure 39.4 – Protection sélective d'un alcool primaire

❑ Flex : Synthèse totale de la sporolide B ([119], p.631)

Ici, on s'intéresse aux étapes 3 et 4 et on va essayer de comprendre ce que les chercheurs ont essayé de faire. La première chose que l'on fait est de protéger l'alcool primaire avec TBS*Cl* (autre acronyme de TBDMSCl). *Faire le mécanisme de S_N.*

Mais vous connaissez d'autres moyens de protéger des alcools comme la formation d'un éther oxyde. C'est ce qui est utilisé lors de la seconde partie.

On se retrouve alors avec deux alcools protégés de manière différente. Et ces groupements sont bien orthogonaux car l'étape 4 correspond à la déprotection sélective de l'alcool primaire qui pourra être ensuite oxydé.

On aurait pu se dire : pourquoi ne pas directement utiliser tBuOK,MeI pour protéger les deux alcools : ça n'aurait pas été intéressant ici dans le sens où on aurait pas pu accéder sélectivement à l'alcool primaire.

| **💡 Transition :** Ici nous nous sommes majoritairement intéressé à la protection même dans un synthèse. Mais, en tant qu'industriel, on peut par exemple vouloir optimiser ces protections.

3. Limites de la protection en synthèse totale

Je vous propose ici un exemple de synthèse totale dans laquelle interviennent plusieurs étapes de protection et de déprotection. On s'intéresse ici à un précurseur pour la synthèse d'une espèce que l'on trouve dans de nombreuses plantes médicinales.

❑ Flex : Synthèse totale de la (-)-Ménisdaurilide ([144], p.57)

Il se passe beaucoup de choses sur la Figure 39.5, on va dans un premier temps essayer d'identifier ce qu'il se passe et rapprocher de ce que l'on connaît :

- La première étape (a) ressemble à la formation d'un acétal.
- La seconde (b) est la formation d'un étheroxyde.
- Après l'étape (f) apparaît un groupement OPMB qui reste jusqu'à la fin de la synthèse. On ne le connaît pas et vous ne le verrez que plus tard mais il s'agit d'un groupement protecteur ici.
- Après l'étape (g), on constate que l'acétal est déprotégé.
- Après l'étape (i) un groupement TBDMS apparaît.

À chacune de ces étapes de protection/déprotection est associée un rendement :

Protection	Rendement
Acétal	70%
Étheroxyde	34%
OPMB	71%
TBDMS	99%

Table 39.1 – Caption

Le rendement à l'issu des étapes de traitement est le produit des rendement de chaque étape :

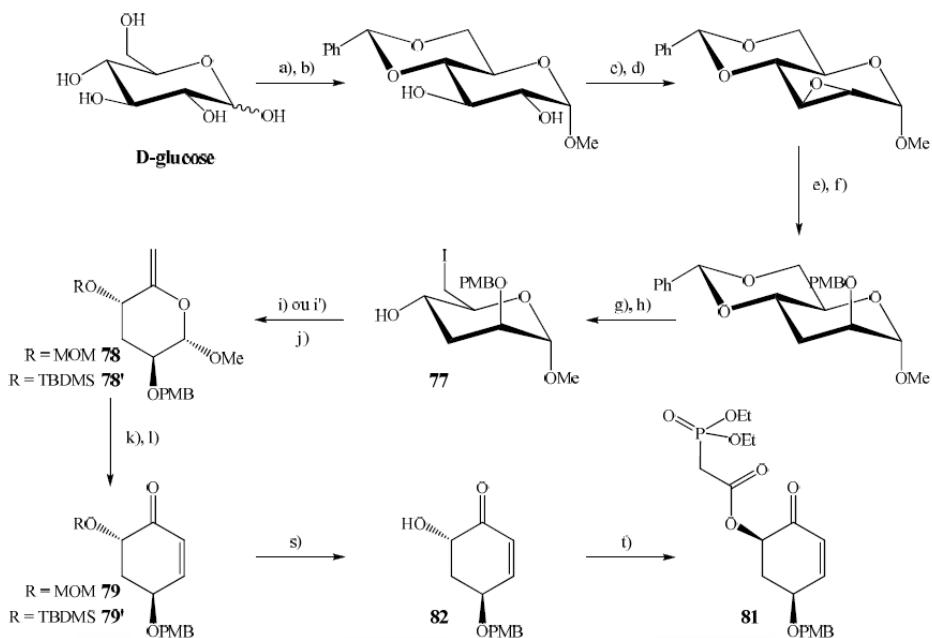


Figure 39.5 – Synthèse totale du (-)-Ménisdaurilide d'Ueda

$r = 17\%$

Et si on y ajoute le rendement des autres étapes de réaction, on trouve un rendement de l'ordre de 2% ! Ainsi les étapes de protection/déprotection sont coûteuses. Elle nécessitent de plus l'utilisation de nombreux composés lors des différentes étapes : mauvaise économie d'atome...

Conclusion

Une réelle stratégie doit être mise en place pour protéger une seule fonction : s'assurer que la protection est chimiosélective et s'assurer qu'elle est stable pour les réactions qui auront lieu dans la suite. Pour des molécules polyfonctionnelles, on a pu voir que la déprotection doit aussi être chimiosélective : on parle de groupements orthogonaux.

Mais toutes ces étapes présentent des inconvénients : le meilleur groupement protecteur reste encore l'absence de groupement protecteurs mais des fois on a pas le choix !

Ouverture sur ...

► Questions et commentaires

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : S. Prost

📅 Date : 07/05/2019

| ⚠ Remarque : Basée sur la présentation de L. Cuau, corrigée par G. George le 19/10/2018.

► Bibliographie

- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [54] P. Chaquin et F. Volatron. *Chimie organique : Une approche orbiatalaire*. de boeck, 2015
- 📘 [27] A. Durupthy. *Chimie organique 2nde année PC/PC**. Hachette supérieur, 1996
- 🌐 [85] N. Goudard ; Y. Carissan ; D. Hagebaum-Reignier et S. Humbel. Hulis html5. <http://m.hulis.free.fr/hulis.html>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : Cette leçon viens conclure le thème de la chimie organique en fin de L2. L'objectif de cette leçon et de la leçon suivante portant sur la stéréosélectivité est de donner aux élèves du recul par rapport aux connaissances qu'ils ont acquises en chimie organique, et de faire des liens entre les différentes réactions qu'ils ont vues. Les deux leçons sur la régiosélectivité et la stéréosélectivité se concluront sur une leçon portant sur la rétrosynthèse qui exploitera toutes ces connaissances. En conséquence, nous chercherons au cours de la leçon que je vais vous présenter à réinvestir des notions de chimie organique déjà vues qui vont être amenées à apparaître une troisième fois en analyse rétrosynthétique.

Prérequis :

- Théorie des orbitales frontalières (L2) ;
- Électronégativité (L1) ;
- Chimie organique : hydratation des alcènes, hydroboration des alcènes, réaction de Diels-Alder, additions sur les α -énones, énolates (L2) ;
- Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique (L1 ou L2) ;
- Organomagnésiens (L1) ;
- Stéréoisomères (L1) ;
- Postulat de Hammond (L1).

Difficultés : distinction entre les différentes sélectivités. Concurrence entre les différents paramètres pour une même sélectivité.

Activités :

TD : Pour cette leçon : alkylation des énolates, régiosélectivité de réactions de Diels-Alder, régiosélectivité Markovnikov contre anti-Markovnikov. Après la leçon sur la stéréosélectivité : exercices avec différents types de sélectivités pour bien les différencier.

TP : Diels-Alder, déshydratation du 2-méthyl-butan-2-ol, nitration du toluène.

► Plan

Introduction

◻ Flex : Définitions de chimiosélectivité et régiosélectivité

Une réaction est dite chimiosélective si elle modifie préférentiellement une fonction d'une molécule polyfonctionnelle. Une réaction sera dite stéréosélective lorsqu'elle conduit à la formation préférentielle d'un stéréoisomère.

La sélectivité qui va nous intéresser aujourd’hui est la régiosélectivité : une réaction est dite régiosélective lorsqu’elle aboutit au produit issu de la réaction préférentielle sur un des sites réactionnels d’une fonction étendue.

Ici, on se différencie de la chimiosélectivité car on considère comme fonction étendue une fonction qui a plusieurs sites réactifs pouvant réagir (comme par exemple les alcènes, les α -énones...).

De manière générale, on pourra retenir la Table 40.1.

Chimiosélectivité	Régiosélectivité	Stéréosélectivité
Quel groupent réagira ?	Où il régira ?	Comment il réagira ?

Table 40.1 – Tableau récapitulatif des sélectivités ([79], p.615)

La régiosélectivité est primordiale en chimie organique car elle va déterminer où s’attachent les groupes fonctionnels réactifs sur la molécule.

Objectifs :

- Identifier les paramètres contrôlant la régiosélectivité ;
- Savoir agir sur ces paramètres pour optimiser une réaction chimique.

([24], p.145) Dans le cadre de cette leçon, nous nous intéresserons exclusivement aux contrôles cinétiques précoce. D’après le postulat de Hammond, cela nous autorise à raisonner uniquement sur les réactifs. Nous allons donc maintenant tenter de rationaliser la sélectivité par l’étude des réactifs.

1. Les différents paramètres qui contrôlent la régiosélectivité

Dans le cas d’une transition précoce, le profil réactionnel est le suivant :

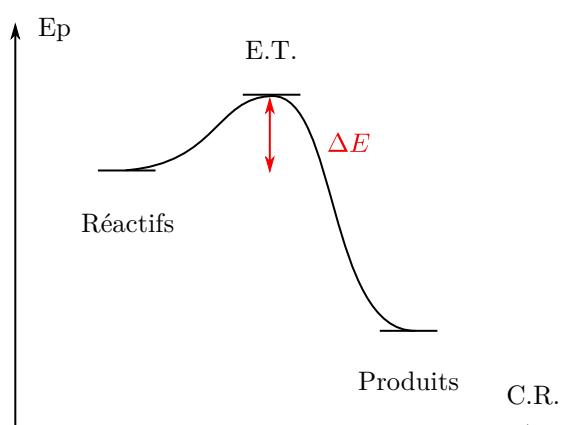


Figure 40.1 – Profil énergétique de la réaction ([54], p.75).

Dans le cas où plusieurs produits sont possibles, l’énergie de transition va déterminer la sélectivité. Pour estimer l’influence des différents facteurs sur l’énergie d’activation, on utilise l’équation de Klopman-Salem (1968) :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{stérique}} + \Delta E_{\text{orbitalaire}} + \Delta E_{\text{électrostatique}} \quad (40.1)$$

Cette énergie ne peut-être considérée comme proportionnelle à l’énergie d’activation que sous certaines hypothèses (non croisement et non retour).

| **💡 Remarque :** Ne pas détailler plus que ça les termes !

Le premier terme domine les deux autres et conditionne l’approche des réactifs, nous nous y intéressons donc en premier.

A) Gène stérique

Le premier terme est le terme stérique. Considérons la réaction d’hydroboration d’un alcène symétrique ([54], p.109) : nous avons déjà vu que la réaction est stéréosélective, on parle d’addition *syn*. Que se passe-t-il lorsque l’alcène n’est plus symétrique ?

□ Flex : Régiosélectivité de l'addition du diborane ([24], p.216)

Dans la plupart des cas, on constate que l'attaque se fait préférentiellement sur le carbone le moins encombré. C'est tout simplement qu'il y a minimisation de la répulsion stérique par cette approche : les deux groupes les plus volumineux (bore et carbone encombré de l'alcène) restent éloignés l'un de l'autre du fait des répulsions entre nuages électroniques. Pour illustrer ce constat, on écrit le mécanisme réactionnel :

Réaliser le mécanisme de l'hydroboration ([79], p.1279).

On voit bien que lors de l'approche du borane, l'état de transition (cycle à 4 atomes) sera moins déstabilisé énergétiquement si le bore est placé proche du carbone le moins encombré. Sous les hypothèses formulées précédemment (en particulier le non croisement des chemins réactionnels), cette approche mènera au produit majoritaire, et c'est ce qui est observé expérimentalement. Plus l'écart d'encombrement est faible entre les deux carbones, plus la régiosélectivité de l'addition du bore diminue. On est dans un cas de contrôle stérique.

↓ Transition : Bien que le terme de répulsion stérique soit le plus important et conditionne l'approche des réactifs, il y a de nombreux cas où il ne suffit pas pour expliquer la régiosélectivité. Par exemple, pour la réaction de Diels-Alder avec des réactifs asymétriques, on observe une régiosélectivité que la répulsion stérique ne peut pas expliquer.

B) Intéractions entre les orbitales frontalières

□ Flex : Cycloaddition de Diels-Alder ([24], p.240)

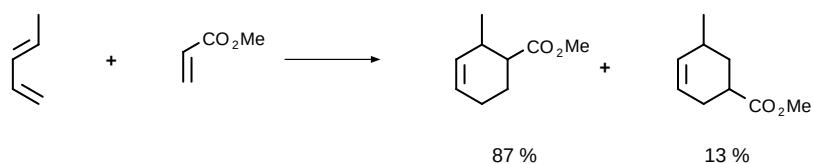


Figure 40.2 – Exemple de cycloaddition de Diels-Alder

On constate ici un rapport 87 :13 en faveur du produit issu de l'interaction entre les deux carbones les plus encombrés. Les deux produits observés résultent d'une approche supra/supra dont la gène stérique est sensiblement égale. Il faut donc chercher l'explication dans les deux autres termes de l'équation de Klopmann-Salem.

Le système ne présentant aucune charge lors de l'approche, ce sont des interactions orbitalaires qui justifient ce résultat. Pour simplifier notre étude, on se place dans le cadre de l'approximation de Fukui et on s'intéresse aux écarts entre HO et BV.

	Diène	Diènophile
E_{HO}	$\alpha + 0.51\beta$	$\alpha + 0.99\beta$
E_{BV}	$\alpha - 0.69\beta$	$\alpha - 0.44\beta$

Table 40.2 – Comparaison HO/BV du diène et du diènophile ([24], p.243)

L'écart le plus faible semble être entre la HO du diène et la BV du diènophile (bien préciser que α et β sont négatifs). Calculons leurs coefficients (Figure 40.3).

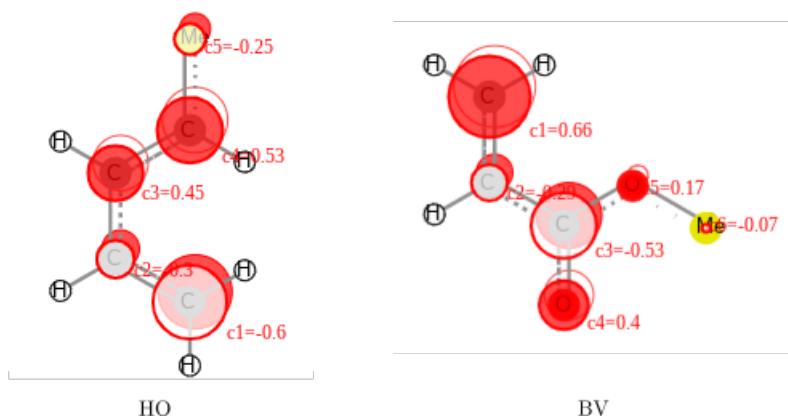


Figure 40.3 – Coefficients orbitalaires de la HO du diène et de la BV du diènophile ([85])

□ Flex : Coefficients orbitalaires calculés sur HuLiS ([85])

Pour maximiser le recouvrement orbitalaire stabilisant, il faut lier le carbone avec le plus gros coefficient de chaque réactif (parmi les carbones qui vont former une liaison). Globalement, meilleur est le recouvrement, plus basse sera l'énergie d'activation et donc plus rapide sera la réaction. On a pour habitude que la cycloaddition soit asynchrone : une des liaisons est formée plus tôt que l'autre. Ne pas se méprendre, cela ne justifie pas la régiosélectivité mais c'est plutôt une conséquence du recouvrement des lobes. On comprend alors bien le rapport 87 :13. C'est un cas de contrôle orbitalaire.

⚠ Transition : Dans le cas où les réactifs présentent des charges partielles, le terme électrostatique peut être amené à dominer le terme orbitalaire. Par exemple, deux approches sont possibles pour un organomagnésien sur les α -énone : l'addition 1,2 et l'addition 1,4. Si on ne considérait que le terme orbitalaire, seule l'addition 1,4 aurait lieu. Or ce n'est pas ce qui est constaté. On va donc étudier les interactions électrostatiques.

C) Interactions électrostatiques

On s'intéresse à l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur une α -énone. On obtient les résultats suivant :

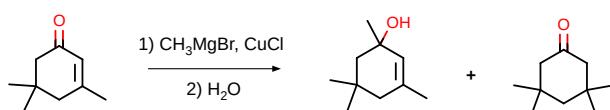


Figure 40.4 – Addition 1,2 d'un organomagnésien sur une α -énone ([27], p.283)

On va modéliser l'alpha-énone par la 3-butène-2-one. On remarque que les coefficient orbitalaires prédisent une addition en 1,4 qui ne concorde pas avec les résultats expérimentaux. En revanche, les charges portées par les atomes prédisent bien une plus grande électrophilie du carbone lié à l'oxygène.

□ Flex : Calcul des charges avec HuLiS ([85])

| ⚡ Remarque : Aussi disponible ici : ([54], p.183).

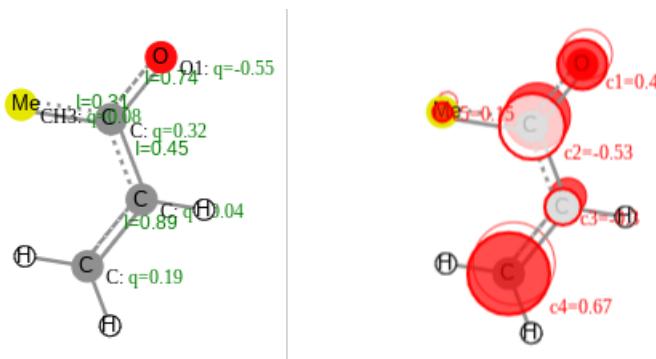


Figure 40.5 – Charges et coefficients orbitalaires de la BV du propénal

On regarde alors les charges partielles en identifiant les électronégativités des différents atomes des réactifs et en attribuant des charges partielles : $\delta-$ réagit avec $\delta+$. Ces charges partielles vont déterminer la régiosélectivité. On dit qu'on est sous contrôle de charges.

On fait le mécanisme de l'addition en 1,2 (sous contrôle de charge).

⚠ Attention : Bien penser à former $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en fin de réaction. Ne pas oublier les deux lacunes du magnésium.

⚠ Transition : Nous venons d'étudier les 3 facteurs de l'équation de Klopmann-Salem, qui vont amener à trois types de contrôles différents. Toutefois, ce qui nous intéresse c'est comment tirer parti des différents contrôles pour renforcer ou changer la régiosélectivité d'une réaction. Par exemple, pour l' α -énone, nous avons vu que les orbitales favorisent l'addition 1,4 de l'organomagnésien, mais que le contrôle des charges domine. On pourrait chercher à changer la régiosélectivité en passant d'un contrôle de charge à un contrôle orbitalaire. C'est ce que nous allons voir à présent.

2. Contrôler la régiosélectivité

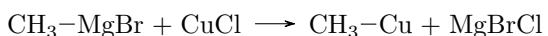
A) Agir sur la dureté ou la mollesse des réactifs

Théorie de Pearson (théorie HSAB) : on peut attribuer aux acides et aux bases de Lewis un caractère dur ou mou selon leur nature. Des sites réactifs petits et chargés seront désignés comme durs. Des sites grands et peu chargés seront désignés comme mous.

On distingue alors deux sites réactifs de nature différente sur l'exemple précédent :

- Site mou (sur le carbone 4) : orbitale diffuse donc électrons peu retenus. Il est lié à des atomes d'électronégativité semblable, donc n'est pas très chargé. Dans ce cas, ce sera le recouvrement orbitalaire qui prédominera : on sera sous contrôle orbitalaire.
- Site dur (sur le carbone 2) : l'atome est petit et chargé partiellement car lié à un atome d'oxygène plus électro-négatif. Ce site réagira sous contrôle de charge.

L'atome de carbone lié au magnésium attaque en 1,2 ; il est donc à caractère dur. Pour changer la régiosélectivité, il faudrait le rendre plus mou. On peut par exemple remplacer le magnésium par un cuivre pour obtenir un organocuprate :



Ce nouveau réactif change complètement la régiosélectivité :

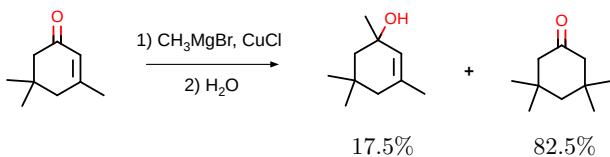


Figure 40.6 – Addition 1,4 d'un organocuprate sur une α -énone ([27], p.283)

On utilisera plutôt des organolithiens si on souhaite favoriser la 1,2 dans le cas où le magnésium ne donne pas un assez bon rendement.

⚠ **Transition :** On vient de voir qu'en changeant la nature du réactif, on peut influer sur la régiosélectivité. On peut aussi conserver le même réactif mais introduire une espèce chimique jouant le rôle d'activateur, qui va rendre la fonction chimique d'intérêt plus réactive. C'est ce que nous allons voir avec la réaction de Diels-Alder.

B) Agir sur les coefficients orbitalaires

On reprend l'exemple de la réaction de Diels-Alder.

Pour activer l' α -énone, il faudrait appauvrir en électrons la liaison $\text{C}=\text{C}$. On peut faire cela en ajoutant AlCl_3 , qui va se coordiner sur l'oxygène. Cette molécule étant très déficiente en électrons, et va récupérer une partie des électrons de l'oxygène, qui va lui-même rétablir son compte d'électrons en les prenant au système conjugué. On a donc appauvrit la liaison $\text{C}=\text{C}$ du diénophile et renforcé son caractère électrophile. Orbitalairement, cela se traduit par un abaissement de la BV et donc une réduction du ΔE , ce qui renforce la régiosélectivité observée.

💡 **Remarque :** Modifier les paramètres sur HuLiS . A noter que les changements à apporter sont assez... arbitraires. Remplacer l'atome d'oxygène par un atome xX avec pour paramètres(2.5 ; 1 ; 1 ; xX).

En présence de AlCl_3 , la même réaction que présenté en I)B) produit les résultats suivants : le produit majoritaire passe de 87 à 98 % et le produit minoritaire passe de 13 à 2 %.

⚠ **Transition :** Dans le cas où la réaction est sous contrôle stérique, il est difficile d'agir sur les termes orbitalaires ou électroniques. Pour renforcer la sélectivité de l'hydroboration, on pourra par exemple augmenter l'encombrement du bore.

C) Agir sur l'encombrement d'un des réactifs

([24], p.216)

On reprend l'exemple de l'hydroboration. Et on choisit d'utiliser un dérivé de borane (9-BBN).

On privilégie encore plus fortement la réactivité sur le carbone le moins encombré ([128]), étant donné qu'on a augmenté les répulsions stériques avec le carbone le plus encombré.

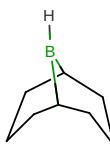


Figure 40.7 – Structure du 9-BBN

Conclusion

Klopman-Salem nous donne, à travers ses 3 termes, une manière de rationaliser et de modifier la régiosélectivité des réactions sous contrôle cinétique, pour peu que l'état de transition soit précoce.

On a laissé de côté les paramètres thermodynamiques pour ce cours. Ils peuvent pourtant être utilisés pour changer/renforcer la régiosélectivité eux aussi. Par exemple, on peut changer la régiosélectivité de l'attaque d'un énolate selon les conditions opératoires (voir ([79], p.682)).

► Questions et commentaires

Sur la présentation de Loïc :

- Écrire les formes mésomères de l'énolate ? Comment un élève sait s'il doit raisonner sur la double liaison ou le carbanion ? *Position de la charge sur l'atome le plus électronégatif.*
- Recontextualiser le postulat de Hammond ?
- Pour un état de transition tardif, comment fait-on ? On peut vraiment réfléchir sur les produits ? !
- Mécanisme d'une E_1 ? Profil réactionnel ?
- Quel outils pour illustrer le contrôle orbitalaire ?
- Hydoration des alcènes non présente en prérequis ? Remplaçable par une autre réaction avec contrôle stérique ? *Contrôle stérique des énolates.*
- Au niveau L3, qu'est-ce qu'on voit en cinétique ? *Loi d'Eyring.*
- Comment faire "coller" les grandeurs d'activation avec les notions de cinétique ?
- Sur Hulis (Diels-Alder), comment expliquer le régiosélectivité alors que les coefficients sont 0.53 et 0.6 ?
- Aurait-on pu faire plus simple plutôt que d'utiliser les valeurs d'électronégativité ?
- Écrire les définitions de dureté et mollesse. Important !
- Pas frontière, FRONTALIÈRE !
- Proposition de plan : contrôle thermodynamique puis cinétique.

Sur la leçon de Guillaume :

- Pour l'hydroboration, comment on est sûr qu'elle est sous contrôle stérique ?
- On regarde quoi sur la contribution orbitalaire ?
- Comment on peut montrer à l'élève que c'est le contrôle stérique qui l'emporte ?
- Quel autre exemple expérimental on pourrait donner pour aller dans ce sens là ?
- Par quelle orbitale intervient le borane ? *Sa basse vacante.*
- À quoi ressemble-t-elle ?
- À quelle famille ce composé appartient ? Du coup sa BV a quelle forme ? *Orbitale p.*
- Cette orbitale change si on utilise du 9-BBN ? *Ca change quasiment pas ! C'est seulement l'énergie qui change, mais ça c'est juste de la cinétique pas de la régiosélectivité.*
- Comment on synthétise le 9-BBN ? *À partir d'un diène sur l'octogone et BH₃.*
- Comment choisir les deux orbitales qui nous intéressent pour la Diels-Alder ? *Tu as oublié de mettre la théorie des OF en prérequis...*
- C'est toujours vrai que lorsqu'on fait se recouvrir les gros lobes, on a un meilleur recouvrement ?
- Comment on calcule un recouvrement ? C'est "facile" ? *Attention c'est le carré de la somme.*
- En quoi les électronégativités justifient les attaques 1,2 et 1,4 ? 1,4 pas électrophile ?

- Pourquoi ajouter AlCl_3 change la sélectivité ? En quoi on voit que l'électrophilie va être augmentée ?
- En quoi expérimentalement on voit qu'il est bien plus électrophile ?
- En quoi comparer les coefficients (0.67 et 0.69) est-il concluant ?
- Le petit augmente aussi ?
- Il aurait fallu insister sur la dissymétrisation !
- Imaginons que les élèves font une réaction, comment font-ils pour savoir si l'on est sous contrôle thermodynamique ? Peut-on prévoir les proportions ?
- Comment on peut calculer la constante d'équilibre entre le produit thermodynamique et cinétique ?
- On a des tables de $\Delta_r G^0$?! *Non.*
- On a seulement besoin de l'enthalpie libre ? *Aussi entropie molaire !*
- Quelle règle permet de prédire la formation des alcènes ? *Zaïtsev.*
- C'est vraiment "on obtient l'alcène le plus substitué" ? *Attention, alcène Z et E.*
- Donner les 3 sous règles.
- Attention avec Zaïtsev... Le plus stable n'est pas forcément le produit thermo...
- Formation du carbocation en un acte pour la déshydratation ? Comment on active ?
- En quoi une interaction entre une p vide et une σ_{CC} stabilante .
- Quand l'état tardif, on peut avoir le même résonnement que précoce ?
- Exemple de l'hydratation des alcènes. L'eau c'est électrophile ?!
- Par quelle orbitale intervient l'alcène ?
- Diels-Alder d'un point de vue électrostatique, ça se fait ? *Ça ne marche pas vu que c'est une réaction péricyclique...*
- Comment on fait en labo pour connaître la proportion de deux alcènes liquides ? *Indice de réfraction, RMN, CPV.*
- Il faudrait parler d'addition électrophile sur les alcènes.
- Ne pas supprimer le tardif!!! Hammond pas pour le précoce !
- En TD, on calcule les proportions d'un point de vue thermodynamique à partir des enthalpies standards et des entropies molaires.

👤 **Auteur(s)** : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ **Niveau** : L3

✓ **Correcteur(s)** : Non présentée

📅 **Date** : 27/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005
- 📘 [13] Sundberg Carey. *Chimie organique avancée TOME 2 : Réactions et synthèses*. deboeck Université, 1997
- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- ⌚ [46] S. Ravia et al. Enantioselective reduction by crude plant parts: Reduction of benzofuran-2-yl methyl ketone with carrot (*daucus carota*) bits. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed083p1049>, 2006
- ⌚ [116] Education nationale. Agrégation concours externe composition de chimie 2012. <http://eduscol.education.fr/physique-chimie/se-former/examens-et-concours/sujets-et-rapports-de-jury-des-concours/agregation-externe.html>, 2012

Lien direct vers l'épreuve de composition de chimie 2012 : http://cache.media.education.gouv.fr/file/agreg_externe/21/3/2012_agreg_ext_sc_phys_B_1_211213.pdf

✚ Diapos : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc41_diapo.zip

► Introduction pédagogique

Positionnement : Cours de chimie organique avancée, niveau L3. Les élèves ont déjà rencontré les notions de stéréoselectivité, énantiométrie et diastéréoselectivité dans leur cursus. On cherche ici à leur donner des outils théoriques qui leur permettront de prévoir la stéréoselectivité de certaines réactions (alors qu'ils étaient plutôt habitués à la constater). Les outils sont de haut niveau (Modèles d'Ireland et de Zimmerman-Traxler) d'où le niveau L3.

Prérequis :

- Stabilité des conformations chaise
- Formation d'un énolate
- Aldolisation
- Notions d'énantiomère, de diastéréoisomère, de centre stéréogène, règles de Cahn-Ingold-Prélog
- Notions de chiralité, stéréoselectivité, énantiométrie, diastéréoselectivité
- Excès énantiomérique
- Encombrement stérique, stabilité des énolates
- Représentation de Newman

Difficultés : vision dans l'espace, savoir bien dessiner les intermédiaires en conformation chaise. Pour y remédier : beaucoup de TD.

Activités :

TD : Synthèses mettant en jeu des stéréoselectivités mettant en jeu les modèles d'Ireland et de Zimmerman-Traxler. Les exemples ne manquent pas. On peut aussi faire un peu de rétro-synthèses de composés chiraux.

TP : Réductions du camphre et de la norbornanone par NaBH_4 et le L-sélectride (renforcement et inversion de diastéréoselectivité). Réaction de Diels-Alder.

► Plan

Introduction

Rappel de la définition de stéréoselectivité : formation préférentielle d'un stéréoisomère par rapport aux autres lors d'une réaction chimique. On peut parler d'énantiométrie pour des produits énantiomères et de diastéréoselectivité pour des diastéréoisomères.

La stéréosélectivité est un enjeu crucial en chimie organique, du fait des effets différents que peuvent avoir les stéréoisomères différents sur nos mécanismes biologiques. Le Thalidomide est l'exemple le plus classique des conséquences désastreuses que peut avoir une chiralité mal contrôlée, du fait de l'ampleur du scandale sanitaire provoqué. Ce médicament, prescrit comme anti-nauséeux aux femmes enceintes, était donné sous forme de mélange de deux énantiomères dont l'un avait les effets désirés, mais l'autre était tératogène : il provoquait des malformations chez les bébés.

💡 Remarque : En fait, il y a interconversion du Thalidomide *in vivo*. Donc même si il avait été administré sous forme d'énantiomère pur, il aurait provoqué les malformations. A garder pour la phase de questions.

Un autre exemple, celui-ci sans conséquences graves, est celui du limonène. La molécule de limonène possède deux formes énantiomériques dont l'une (forme R) a une odeur d'orange tandis que l'autre (forme S) a une odeur de citron.

Pour des raisons de coûts, de simplification des étapes de purification et de gestion des déchets chimiques, les industries vont en général chercher à mettre en place des réactions stéréosélectives si les produits sont chiraux.

Ce cours cherche à donner quelques éléments qui sont à disposition du chimiste pour créer de la stéréosélectivité.

Objectifs : Maîtriser des modèles qui rationalisent une stéréosélectivité observée. Savoir repérer une induction chirale.

Dans un premier temps, nous allons chercher à rationaliser l'obtention de stéréosélectivité en l'absence de réactifs chiraux.

1. Chiralité sans inducteur chiral

Dans cette partie, on va montrer des exemples de diastéréosélectivité sur la formation d'un énolate suivie d'une aldolisation.

A) Modèle d'Ireland pour la formation des énolates

Agrégation de chimie externe épreuve de composition 2012

Comme vous le savez, lors de la formation des énolates, il y a en général deux produits possibles : l'énolate Z et l'énolate E.

Flex : Réaction et tableau extrait de la page 7 du sujet d'agrégation.

On remarque ici que l'énolate formé majoritairement semble dépendre de l'encombrement stérique du groupe R_1 . Si ce dernier est peu encombré (cas a et b), l'énolate E est majoritaire. Sinon, l'énolate Z est majoritaire. C'est une règle générale pour la formation des énolates.

Pour expliquer cette règle empirique, nous allons étudier le modèle d'Ireland. Ce modèle compare la stabilité des états de transitions qui aboutissent à la formation de chaque diastéréoisomère. L'état de transition jugé le plus stable mènera au produit majoritaire.

Hypothèses : État de transition à 6 centres, en conformation chaise. L'état de transition le plus stable mène à l'énolate formé majoritairement.

Dessiner les quatre états de transitions en chaise pour les cas a et c. Le cas b est assimilé au cas a.

En prenant en considération la gène stérique due aux interactions équatoriales ou 1-3 diaxiales, on retrouve les résultats du tableau présenté :

- Cas a et b, état de transition pour l'énolate E : les interactions entre groupes équatoriaux sont faibles car les groupes sont peu encombrés. Formation favorisée.
- Cas a et b, état de transition pour l'énolate Z : les interactions 1-3 diaxiales sont fortes (groupe propyl de l'azote). Formation non favorisée.
- Cas c : état de transition pour l'énolate E : les interactions entre groupes équatoriaux sont fortes car l'azote de l'amide est fortement encombré et proche dans l'espace de la chaîne carbonée. Formation non favorisée.
- Cas c : état de transition pour l'énolate Z : les interactions 1-3 diaxiales sont toujours présentes mais moins fortes que les interactions équatoriales (encombrement des azotes comparable mais celui du LDA est plus loin dans l'espace). Formation favorisée.

Le modèle d'Ireland permet donc, sous les hypothèses formulées, de prédire la stéréosélectivité de l'énolate formé. Un chimiste soucieux de former un énolate préférentiellement pourra donc jouer sur l'encombrement autour du carbonyle

du réactif, ou sur l'encombrement de la base.

La source précise aussi aussi qu'en cas d'ajout de HMPA (Hexaméthylphosphoramide), le stéréoisomère Z est majoritaire dans les trois cas. Ceci est l'une des limites du modèle d'Ireland : le HMPA est un très puissant ligand pour les cations, et est très encombré. En conséquence, il capte les ions lithium et le modèle d'Ireland n'est plus valable, puisque l'état de transition prédict ne peut plus se former. La réaction a malgré tout toujours lieu, mais ne forme plus que l'énolate le plus stable. L'ajout d'un agent complexant les ions Li^+ ou l'utilisation d'une base dépourvue de Li^+ mènera automatiquement au produit thermodynamique.

⚠ **Transition :** Une fois notre énolate formé, nous pouvons effectuer une réaction d'aldolisation avec un aldéhyde pour former une liaison carbone-carbone. Toutefois, là encore, plusieurs diastéréoisomères peuvent être formés. C'est dû à ce que l'on appelle la prochiralité des réactifs.

B) Prochiralité

([13], p.65)

Prochiralité : propriété géométrique d'un objet achiral qui peut devenir en une unique étape. On va l'illustrer avec un exemple simple.

Exemple : attaque d'un organomagnésien (CH_3MgBr) sur le benzaldéhyde. Montrer que l'on peut attaquer des deux côtés de la fonction carbonyle par une représentation de Newmann.

◻ **Flex :** Schémas des 2 attaques avec les 2 produits résultants.

On remarque que selon l'attaque la stéréochimie du produit change. Il nous faut une nomenclature pour rationaliser ces résultats.

On propose une nomenclature qui se rapproche de celle de Cahn-Ingold-Prélog : on choisit une face du réactif, on le dessine vu de ce côté, et on utilise la règle CIP pour numérotier les atomes liés au carbone qui va établir la nouvelle liaison C-C. Selon le sens de la rotation induite (rotation horaire ou anti-horaire), on attribue le sigle Re (horaire) ou Si (anti-horaire). L'autre face hérite de l'autre sigle, de sorte qu'il y ait une face Re et une face Si pour chaque réactif.

◻ **Flex :** Attribuer les faces qui réagissent sur le schémas précédent.

⚠ **Attention :** Ce n'est pas parce que l'attaque a lieu sur la face Si que le produit est forcément de stéréochimie S!!! Cela dépend de la priorité du groupe additionné dans la règle CIP : si on additionne un azote, l'attaque sur la face Si donne un produit R car l'azote devient prioritaire par rapport au phényle.

⚠ **Attention :** Ce n'est pas mentionné ici pour des raisons de simplicité, mais si au lieu du phényle on met un carbone asymétrique, la représentation de Newman de chaque attaque permet de déterminer l'attaque favorisée stériquement. Pour préparer de telles questions, prévoir une slide où le bromure de méthylmagnésium (CH_3MgBr) attaque le 2 phénylpropanal chiral.

⚠ **Transition :** Dans le cas de l'attaque d'un énolate sur le même aldéhyde, le problème est plus complexe : l'énoncé aussi possède des faces Re et Si. Il y a donc 4 attaques possibles et jusqu'à 4 produits différents. Pour déterminer ces produits et ceux qui seront majoritaires, on utilise le modèle de Zimmerman-Traxler.

C) Modèle de Zimmerman-Traxler pour l'aldolisation

([13], p.65) et pour des exemples simples de ce modèle : ([62], p.845)

On étudie l'attaque de différents énolates sur le benzaldéhyde.

◻ **Flex :** Montrer les entrées 1, 2, 5, 7 du tableau page 65 du Carey Tome 2.

On forme 4 produits, 2 d'entre eux sont qualifiés de syn et les 2 autres sont qualifiés d'anti. Les deux produits syn sont énantiomères entre eux, et de même pour les anti. Les produits syn sont les diastéréoisomères des produits anti. Ici, on ne peut pas induire d'énanctiosélectivité, on peut seulement influer sur la diastéréosélectivité syn/anti.

On remarque que pour les entrées présentées, il semble y avoir une préférence pour la formation des produits syn. On propose de l'expliquer à l'aide du modèle de Zimmerman-Traxler sur l'entrée 5 (énolate Z, groupe isopropyl).

Hypothèses : État de transition à 6 centres, en conformation chaise. L'état de transition le plus stable mène à un formé en plus grande quantité que les autres. On remarque que ce modèle est très proche de celui d'Ireland.

Dessiner au tableau l'approche entre les faces Re-Re pour l'entrée 5. Montrer les 4 approches sur une diapo.

❑ Flex : les 4 états de transition avec les stéréodescripteurs des faces et les produits formés. Les deux énantiomères syn sont majoritaires.

Les interactions 1-3 diaxiales destabilisantes rendent peu favorables les états de transition menant aux produits anti.

↓ Transition : On a vu ici un exemple de stéréosélectivité créé par le mécanisme d'attaque préférentielle sur un réactif prochiral. Toutefois, il est possible pour le chimiste d'induire la chiralité en utilisant des réactifs chiraux.

2. Induction de chiralité par une espèce chimique chirale

Dans cette partie, on présente des réductions énantiosélectives de cétones.

A) Utilisation d'un réactif chiral

([24], p.587-588)

Pour réduire les cétones sélectivement, la manière la plus simple est d'utiliser un réducteur chiral. La chiralité du réactif va induire la chiralité du produit. Les excès énantiomériques ainsi obtenus sont en général plutôt élevés pour peu que le réducteur soit encombré.

La réduction des cétones se fait selon un modèle du même type que Zimmerman-Traxler.

Prendre l'exemple 4 page 587 du drouin, voir le réactif au dessus du tableau (c'est le même réducteur : (R)-binal-H).

❑ Flex : Montrer la chaise sur la flex. Pas besoin de la dessiner au tableau : c'est la même chose que Zimmerman-Traxler

↓ Transition : On est donc capable de réduire des cétones de manière énantiosélectives en utilisant un réducteur chiral. Mais pour avoir de bons excès énantiomériques, il faut un réducteur encombré et potentiellement coûteux (les composés chiraux sont chers en général). Un autre moyen plus économique est d'utiliser un catalyseur chiral, qui pourra être introduit en moindre proportions.

B) Introduction d'un catalyseur chiral

([24], p.588-589)

En greffant des groupes organiques chiraux sur les métaux catalysant des réductions de cétones, on rend ces catalyseurs chiraux. Les catalyseurs chiraux ainsi formés vont induire une énantiosélectivité dans la réduction (un alcool sera formé préférentiellement).

❑ Flex : Donner un exemple parmi ceux du Drouin

On peut également utiliser des catalyseurs enzymatiques qui sont déjà chiraux par nature. Le principal défaut de cette méthode est que les enzymes sont en général plutôt sélectives, et qu'elles sont très sensibles aux conditions de température, pH et solvant. Elles peuvent se dégrader très vite dès qu'elles sont placées dans un milieu trop différent du milieu biologique d'où elles sont extraites. Un exemple de preuve du concept serait le suivant :

([46], p.)

Toutefois l'identité de l'enzyme (ou de la combinaison d'enzymes) n'a pas été élucidée pour l'exemple donné. Lorsque l'identité de l'enzyme servant de catalyseur est élucidée, les chimistes peuvent alors chercher à former un catalyseur semblable par bio-mimétisme, mais qui serait plus résistant à des conditions de hautes températures ou de pH non biologique.

Conclusion

En conclusion, la formation préférentielle de stéréoisomères est un enjeu crucial en chimie organique et particulièrement en industrie pharmaceutique. La stéréosélectivité peut découler de la forme de l'état de transition ou peut être induite par l'introduction d'espèces chirales. L'utilisation de catalyseurs chiraux se développe de plus en plus (plus économique que des réactifs chiraux). Preuve de l'importance de cette recherche : le prix nobel de 2001 a été remis entre autre à Sharpless pour "ses travaux pour la catalyse chirale d'oxydation" (époxydation énantiosélective par des sels de tartrate chiraux, dihydroxylation énantiosélective des alcènes par le tétraoxyde d'osmium rendu chiral par des ligands quinine chiraux).

Nous avons durant ce cours abordé vite fait la possibilité de catalyser des réactions asymétriques par des enzymes. Le mécanisme de fonctionnement de ces espèces chimique étant assez particulier, il fera l'objet d'un cours à part plus tard dans l'année.

► Questions et commentaires

Propriétés des complexes de métaux de transition

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 19/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.* de doeck, 2009
- 📘 [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique.* de boeck, 2010
- 📘 [133] D. Steinborn. *Fundamentals of Organometallic Catalysis.* Wiley-Vch, 2012
- 📘 [39] A. Casalot et A. Durupthy. *Chimie inorganique.* Hachette Supérieur, 1993

► Introduction pédagogique

Positionnement : les élèves ont acquis une certaine maturité et de bonnes bases en chimie. On peut aller plus loin pour expliquer des phénomènes qu'ils ont longtemps côtoyé mais jamais justifié. On illustre l'utilisation de complexes en synthèse à travers les cycles catalytiques (on émet l'hypothèse que ça n'a pas été vu et que ce cours fait l'objet d'une introduction à la catalyse hétérogène).

Prérequis :

- Chimie de coordination : décompte du nombre d'électrons, degré d'oxydation, nomenclature (L2) ;
- Champ de ligand (L2) ;
- Chimie orbitalaire, théorie des orbitales moléculaires (L2) ;
- Spectroscopie : loi de Beer-Lambert (L1) ;
- Notions de catalyse (L2) ;
- Électromagnétique : notions de paramagnétisme, diamagnétisme, de ferromagnétisme, magnéton de Bohr (L2).

Difficultés : mise en lien de connaissances théoriques abstraites (champ cristallin etc.) avec des constats empiriques concrets (spectre, aimantation).

Activités : cycles catalytiques (TD), activité sur le stockage de l'information sur disques durs (activité pluridisciplinaire), formation et caractérisation de complexes comme le CoSalen (TP en lien avec la biologie : transport du dioxygène).

► Plan

Introduction

Rappel des définitions de complexe : édifice polyatomique constitué d'une ou de plusieurs entités indépendantes (ions ou molécules) en interaction. Dans notre cas, on va pouvoir simplifier cette définition en se référant à un complexe de métal comme une structure mettant en jeu un cation métallique entouré de ligands qui lui sont liés de manière covalente ou ionique.

Selon l'IUPAC, un métal de transition est un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète. Définition problématique : cela exclut la colonne du zinc. On peut amender la définition : extension aux sous-couches d pleines tant que la sous-couche suivante (par ordre énergétique) est vide.

Vers 1893, Werner était le premier à bien formuler les structures des composés de coordination contenant des ions complexes, où un atome central d'un métal de transition est entouré par des ligands neutres ou ioniques. Il y eut de nombreuses difficultés historiques pour comprendre ce qu'il se passe au niveau électronique et pour le relier aux propriétés. Ces propriétés ont longtemps été utilisées, notamment dans l'art, avec par exemple l'utilisation dès le XVIII^e siècle du bleu de prusse.

💡 **Remarque :** Exemple pour illustrer la terminologie mentionnée ci-dessus (au cas où des questions y fassent référence). Composé : $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; ion complexe : $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Objectifs :

- Appréhender les phénomènes mis en jeu dans la caractérisation des complexes de métaux de transition ;
- Comprendre la particularité des complexes de métaux de transition en synthèse organique.

1. Caractérisation de complexes par leurs propriétés physiques

A) Champ de ligands et origine des couleurs

Bien que le concept d'acides et bases de Lewis permette d'expliquer l'existence de complexes de métaux de transition. Il ne permet en aucun cas de rationaliser pourquoi certaines géométries sont favorisées, ni d'expliquer les propriétés optiques et magnétiques.

Flex : Diagramme d'interaction ([62], p.557)

On utilise alors la théorie du champ cristallin. Nous avions vu l'interaction entre les orbitales d du métal et les orbitales des ligands pour un complexe octaédrique. Les orbitales dégénérées du métal subissent un éclatement, l'énergie du champ cristallin est noté Δ_o .

Pour le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ qui est de configuration d^1 , une transition est possible entre les orbitales d du métal (Figure 42.1).

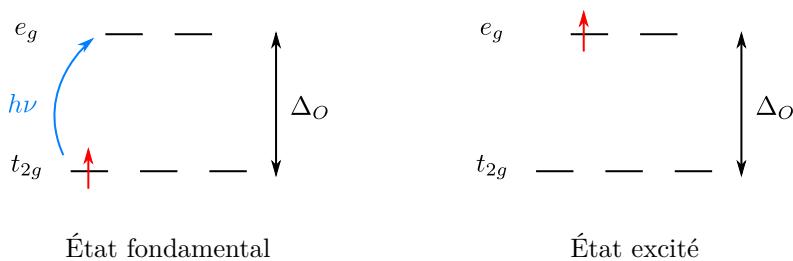


Figure 42.1 – Origine de la couleur dans $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ([10], p.1280)

L'échantillon est éclairé par la lumière blanche. La transition $t_{2g} \rightarrow e_g$ résulte en l'absorption d'une partie de cette lumière. La composante transmise correspond à la lumière blanche moins une composante absorbée. On a alors absorption pour $h\nu = \Delta_o$.

Flex : Spectre d'absorption UV-Visible de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ([10], p.1281)

C'est la spectroscopie UV-Visible qui nous renseigne sur les longueurs d'ondes absorbées par un composé.

Dans le cas présenté, les longueurs d'ondes absorbées correspondent à un rayonnement vert-jaune. La couleur observée est alors la couleur complémentaire : le violet.

Globalement, on remarque que plus l'énergie du champ cristallin est importante, plus la fréquence du photon absorbé sera élevée, moins la longueur d'onde absorbée sera élevée.

Flex : Tableau de valeurs de Δ_o pour quelques métaux ([89], p.642)

Pour rappel, les énergies de champ cristallin dépendent de plusieurs facteurs : la symétrie du complexe, la nature de l'ion central, la charge de l'ion central ainsi que la nature du ligand. À propos de ce dernier point, la série spectrochimique donne l'évolution de Δ_o et donc de la couleur. Nous avions vu que cet écart était justifié (dans le cours) par l'effet de recouvrements π entre les orbitales du métal et du ligand.

💡 **Remarque :** Partie facultative (*mieux vaut ne traiter que le cas octaédrique*).

Nous avons vu ici le cas d'un complexe dont les orbitales d étaient peuplées. Qu'en est-il pour un complexe d^0 ?

C'est l'exemple du complexe $[\text{MnO}_4]^-$. Ses orbitales d sont vides, on ne peut expliquer sa couleur par des transitions $d \rightarrow d$... Il existe en revanche une transition électronique entre une orbitale du ligand et une orbitale vide du métal (Figure 42.2).

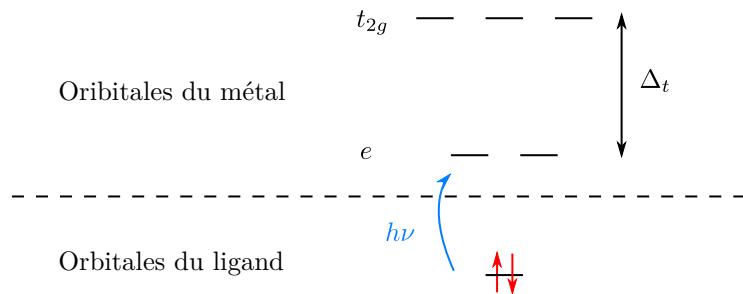


Figure 42.2 – Transfert de charge entre les ligands et le métal ([10], p.1281)

⚠ **Transition :** Comme nous avons pu le voir dans les exemples précédents, de nombreux complexes de métaux de transition possèdent des électrons non-appariés. Cela leur confère des propriétés magnétiques.

B) Caractérisation de complexes par leurs propriétés magnétiques

Nous avions vu que deux cas se présente pour le remplissage des orbitales *d* : notions de champ faible (haut spin) et de champ fort (bas spin).

Le spin est calculé par :

$$S = \sum m_S \quad (42.1)$$

Si $S = 0$, on parle de diamagnétisme.

Dans le cas où le complexe possède des électrons non appariés (i.e. $S \neq 0$), on parle de paramagnétisme.

⚠ **Rappel :** Le diamagnétisme est une propriété qui provoque l'apparition d'un champ magnétique opposé lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué. Le paramagnétisme est une propriété qui provoque une aimantation dirigée sous l'effet d'un champ.

On ne s'intéresse ici qu'à la première ligne du bloc *d*. Le moment magnétique μ est lié au nombre d'électrons non-appariés par l'expression dite du spin seul :

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \times \mu_B \quad (42.2)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr.

Reprendons l'exemple précédent de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ qui ne possède qu'un seul électron non-apparié. Par la formule du spin seul, on a :

$$\mu_S = \sqrt{1(1+2)} \simeq 1.73\mu_B$$

Ce calcul du moment magnétique permet de déterminer si le complexe se présente sous la forme de haut spin ou de bas spin. Pour un complexe d^5 , la différence sera marquée :

$$\mu_s^{(hs)} = 5.92\mu_B \text{ et } \mu_s^{(bs)} = 1.73\mu_B$$

❑ Flex : Distribution des électrons pour des complexes de Nickel(II) ([10], p.1284)

Dès lors, il est possible de caractériser la géométrie du complexe : soit tétraédrique, soit plan carré ici.

⚠ **Transition :** L'ensemble des propriétés des complexes mise en évidence ici nous a permis de voir comment il est possible de les caractériser. Ces propriétés étant plus d'ordre physique, nous allons mettre en évidence en quoi les complexes de métaux de transition se révèlent intéressants en synthèse organique.

2. Rationalisation de propriétés chimiques au service de la synthèse

A) Variation du degré d'oxydation...

⚠ **Remarque :** Bien montrer l'importance des complexes pour la variation du degré d'oxydation. Le métal seul n'aurait pas ces propriétés si intéressantes !

C'est une propriété très intéressante des complexes qui est utilisée : il peuvent subir des oxydations et réductions successives (chose que le métal de transition seul ne peut faire). On distingue alors deux étapes :

- Addition oxydante : réaction au cours de laquelle il y a augmentation de la coordinence du métal et augmentation du degré d'oxydation du centre métallique ;
- Élimination réductrice : c'est la réaction inverse.

Les additions oxydantes sont favorisées lorsque le centre métallique présente un bas degré d'oxydation. Les éliminations réductrices, au contraire sont favorisées sur des centres métalliques à haut degré d'oxydation et lorsque le composé éliminé est très stable.

⚠ Transition : Les propriétés oxydoréductrices des complexes de métaux de transition ont ouvert de nouvelles voies de synthèse en chimie organique jusqu'ici difficilement accessibles.

B) ... pour la réduction des alcènes

L'exemple étudié est celui du catalyseur de Wilkinson. Ernst Otto Fischer et lui sont colauréats du prix Nobel de chimie en 1973 pour leurs travaux en chimie organométallique.

Ce catalyseur permet la réduction d'alcènes en alcanes avec des conditions raisonnables : 25°C et pression de dihydrogène de 1 bar.

Le catalyseur utilisé est préparé à partir de chlorure de rhodium(III) en présence d'un excès de triphénylphosphine. On calcule le degré d'oxydation du précurseur de catalyseur : le rhodium a pour configuration $[\text{Kr}]4d^85s^1$. Il est donc d^9 .

▣ Flex : Cycle catalytique de Wilkinson ([62], p.578)

💡 Remarque : On fait le cycle catalytique en direct en faisant varier le degré d'oxydation et en faisant le décompte d'électrons à chaque étape.

La première étape est l'addition oxydante. Le complexe passe de 14 à 16 électrons et le degré d'oxydation passe de +I à +III. La seconde étape constitue une insertion : le complexe devient octaédrique avec 18 électrons. L'étape de migration consiste en la migration d'un hydrogène sur le carbone de l'alcène. C'est l'étape d'élimination réductrice qui permet la fixation du second hydrogène pour former l'alcane. Avec le départ de ce dernier, le rhodium est bien réduit au degré +I.

Conclusion

Nous avons vu au cours de cette leçon comment les propriétés des complexes nous permettaient de justifier leur structure et leur activité en chimie. Nous avons vu que leur utilisation offrait de nouveaux horizons, et ça continue : ouverture sur le prix Nobel en 2005 pour la métathèse de Yves Chauvin.

► Questions et commentaires

- Différence champ cristallin et champ ligands ? *Champ cristallin : ligands charges ponctuelles. Champ de ligands : ligands considérés via leurs orbitales. Ici pour les caractères σ -donneurs, π -donneurs et π -accepteurs sont expliqués par le champ de ligands.*
- Limites très précises dans la série spectrochimique ? *Non, il aurait fallu ne pas mettre de cadres mais des flèches pour montrer une évolution progressive.*
- Permanganate : sous-couche d sans électrons. Métal de transition quand même ? *Oui car il existe un degré d'oxydation stable dans lequel la sous-couche d est partiellement remplie.*
- Du coup le gallium est un métal de transition (existence du degré 3) ? *Oui. Mais on se limite au bloc d pour cette leçon.*
- C'est quoi le CoSalen ? *Cobalt avec ligand organique (Salen) L_2X_2 .*
- Comment présenter l'hémoglobine ? *Cours de spécialité. Pour des chimistes, première approche à la chimie bio-inorganique. Autour de la problématique du transport de l'oxygène. Activité documentaire.*
- TP de catalyse ? *Suzuki avec palladium homogène. Mais problèmes de coûts.*
- Avantages catalyse homogène ? *Mise en contact facilitée. Plus grande surface de contact. La diffusion n'est plus limitante. Meilleurs sélectivités.*
- Pertinence de la réaction de Wilkinson ? *Intérêt historique.*
- Pourquoi le mercure n'est-il pas un métal de transition alors que l'atome du dessous l'est ? *Le mercure ne possède pas de degré 3 stable mais l'élément du dessous si.*

- Pourquoi pas de mercure 3 stable ? *Parce qu'on aurait une couche d⁹. Or l'appariement des électrons rend la couche d¹⁰ très stable. Donc le mercure 3 ne se forme pas.*
- Couleur du bleu de prusse ? *Complexe de fer octaédrique d⁶ spin faible (champ fort à cause des cyanures π-accepteurs). Au vu de l'énergie nécessaire pour la transition électronique (Bleu ou UV), sa couleur n'est sans doute pas due aux transitions t_{2g} → e_g. C'est probablement du transfert de charge métal-ligands.*
- Sur le diagramme d'absorption présenté, la bande est très large. Pourtant on ne devrait absorber qu'une seule énergie, pourquoi ? *Couplage rovibrationnel.*
- Pourquoi tous les complexes hexaaqua de même charge ne sont pas de même couleur ? *Nature du métal : l'énergie des orbitales des différents métaux ne sont pas les mêmes.*
- Et si on ne change que la charge (même métal, mêmes ligands), pourquoi ça change de couleur ? *En fait l'énergie des deux états fondamentaux et des deux états excités ne sont pas les mêmes.*
- Différents types de transferts de charge ?
- Pourquoi on voit une couleur si la transition est interdite ? *Déformations de Jahn-Teller qui lèvent partiellement l'interdiction.*

Commentaires :

- Leçon de niveau élevé. Trop compliqué pour du L3 et manque de temps à cause du nombre trop élevé de choses à couvrir.
- Plan bon.
- Tout le contenu doit être exploité à fond. Privilégier trois complexes que l'on étudierait complètement.
- Commenter plus les diapos. Si tu veut montrer une couleur montre le permanganate au lieu de bleu de prusse (réduit le nombre d'exemple, et celui-là est familier aux élèves).
- Préciser que l'on se limite au bloc d.
- Se limiter à la géométrie octaédrique. Ouvrir sur le tétraédrique ou le mettre en TD.
- On peut ne pas développer le transfert de charge et le mentionner seulement en ouverture.
- En introduction : on dit qu'il y a des applications. Or il n'y en a aucune de présentée. Expliquer que l'on peut se servir de ces complexes colorés pour des dosages colorimétriques, pour de la luminescence, pour le magnétisme,...

👤 **Auteur(s)** : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ **Niveau** : L3

✓ **Correcteur(s)** : Non corrigée

📅 **Date** : 07/04/2019

► Bibliographie

- 📘 [50] E. Crabb et E. Moore. *Metals and life*. RSC Publishing, 2010
- 📘 [73] J. Berg ; J. Tymoczko et L. Stryer. *Biochemistry (Sixth Edition)*. Dunod, 2005
- 📘 [145] J.H. Weil. *Biochimie générale (10ème Edition)*. Dunod, 2005
- 📘 [66] D. Voet et J.-G. Voet. *Biochemistry (Fourth Edition)*. Wiley, 2011
- 📘 [90] I. Bertini ; H.B. Gray et S.J. Lippard. *Bioinorganic chemistry (Sixth Edition)*. University Science Books, 1994
- 🌐 [44] H. M. Berman et al. The Protein Databank. <http://www.rcsb.org/>, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : cours de spécialité (L3). Le choix se porte ici sur l'exemple de l'hémoglobine, molécule dont le nom est sûrement connu par les étudiants. On ne parle pas de cytochromes : le transport d'électrons sera étudié dans le cours suivant sur l'oxydoréduction dans le vivant (dès lors on s'intéressera ici plutôt à Fe(II)).

Prérequis :

- Complexes de métaux de transition : modèle du champ cristallin, diagrammes de Walsh (L2) ;
- Chimie orbitalaire : théorie des orbitales moléculaires (L2) ;
- Chimie des solutions : équilibres chimiques (L1) ;
- Biochimie : acides aminés, structures des protéines (L2).

Activités :

Objectifs : faire le lien entre des notions de chimie (complexe, orbitalaire) avec un nouveau thème : le vivant. Donner un exemple d'application de concepts abstraits à des exemples concrets. On se détache de la chimie de laboratoire.

Difficultés : les notions de chimie utilisées ne sont pas nouvelles mais la difficulté réside dans le réinvestissement de ces notions dans un cadre nouveau.

► Plan

Introduction

Au premier abord, l'association de chimie organique avec "matière vivante" peut sembler contradictoire : on peut aisément penser que la matière vivante comme purement organique.

📘 Flex : Tableau périodique ([50], p.1)

En orange sont indiqués les éléments grandement majoritaires (99%) dans les organismes vivants et qui sont du domaine "organique". En bleu sont indiqués des éléments (des métaux de transition) qui sont bien moins présents en proportion dans le vivant.

En excluant l'azote (*pourquoi ?*), la chimie bioinorganique s'intéresse aux 1% restants. Il ne faut pas se méprendre sur les chiffres, ils sont essentiels et interviennent dans les protéines en tant que groupement prosthétiques (fait partie de la protéine mais structure non protéique, lui confère ses propriétés).

On s'intéresse aujourd'hui au fer et vous en connaissez déjà quelques propriétés chimiques :

- Forte présence dans la couche terrestre (4.1%) sous forme d'oxydes de fer.
- Principaux degrés d'oxydation : +II et +III.
- Solubilité : à pH 1.5, présent sous forme de Fe^{3+} , à pH 7 présent sous forme de Fe(OH)_3 .
- Coordination : première ligne des métaux de transition (configuration de Fe^{2+} en d^6).
- Comme beaucoup de métaux, joue le rôle d'acide de Lewis.

- Toxicité : réagit avec le dioxygène ($4\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{O}_2{}_{(\text{g})} + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$) et permet la catalyse de formes radicalaires. Au vu de sa toxicité, on se doute bien que le fer n'interviendra pas en tant qu'ion libre dans l'organisme.

Ces propriétés permettent au fer d'intervenir dans plusieurs mécanismes :

- Le transport et le stockage de dioxygène ;
- La catalyse du transfert d'électron.

Nous allons utiliser ces propriétés pour comprendre les mécanismes de transport et stockage du dioxygène dans le corps (on possède 4g de fer en tout dont 2.5g dédiés à cette tâche).

La molécule d'intérêt est l'hémoglobine qui se présente sous deux formes :

- l'hémoglobine sanguine que l'on appellera "hémoglobine" ;
- l'hémoglobine musculaire que l'on appellera "myoglobine" ;

Objectif : Utiliser les connaissances de chimie inorganique afin de rationaliser la fixation et le transport du dioxygène dans l'organisme.

1. La myoglobine : un réservoir à dioxygène

A) Analyse de la structure

Flex : Structure [?]

On distingue deux parties : protéine en hélice α (globine) à 96% et un groupement prosthétique (hème) à 4%. La masse molaire de ce composé est de 14 kg.mol^{-1} .

La structure de l'hème est représentée en Figure 43.1.

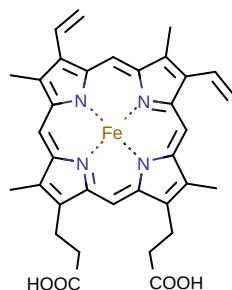


Figure 43.1 – Structure de l'hème

Le complexe est composé d'un noyau de fer et d'un ligand dérivé d'une porphyrine (ligand X^2L^2 , denticité de 4 et hapticité de 1). Il est plan carré. Ce complexe est lié à la protéine.

Flex : Structure (a) ([50], p.164)

On passe à une géométrie pyramidale à base carrée ici. On se demande maintenant, à partir de cette structure, comment se fixe le dioxygène.

Flex : Structure (b) ([50], p.164)

Le dioxygène se coordine au fer. On a alors un complexe qui devient octaédrique (non symétrique). On perçoit une liaison hydrogène entre l'histidine distale.

↑ Transition : On va essayer de rationnaliser ces constats avec la théorie des OM.

B) Rationnalisation du stockage de dioxygène par la théorie des OM

Dans le cours sur les complexes, nous avons utilisé un outil nous permettant d'étudier les transformations géométriques des complexes : le diagramme de Walsh. Ici on passe le film à l'envers : on pars de la structure octaédrique puis on allonge à l'infini la liaison Fe–O (qui est selon l'axe z).

Pour le construire :

- Éloigner le dioxygène réduit l'interaction liante avec la d_{z^2} mais aussi l'interaction antiliante : la d_{z^2} descend en énergie.
- Éloigner le dioxygène entraîne une contraction des orbitales selon x et y. On augmente par la même les interactions antiliantes : la $d_{x^2-y^2}$ monte en énergie.

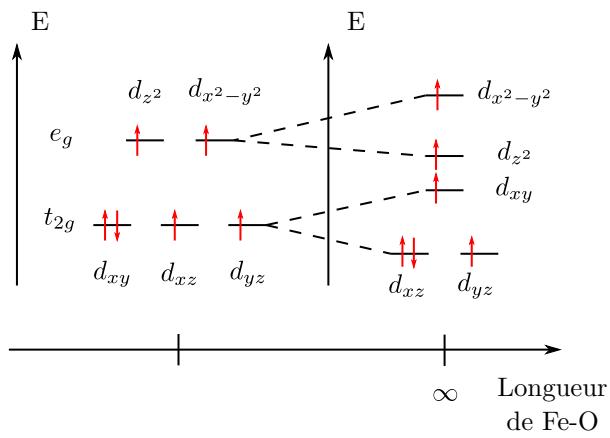


Figure 43.2 – Diagramme de Walsh de la déformation d'un octaèdre vers une pyramide à base carrée

— De même pour les autres orbitales...

Si on compare les deux diagrammes énergétiques : en passant en géométrie octaédrique, le complexe semble plus stable. L'angle imposé peut être justifié par l'étude des OM :

□ Flex : Diagrammes d'OM pour deux angles ([90], p.215)

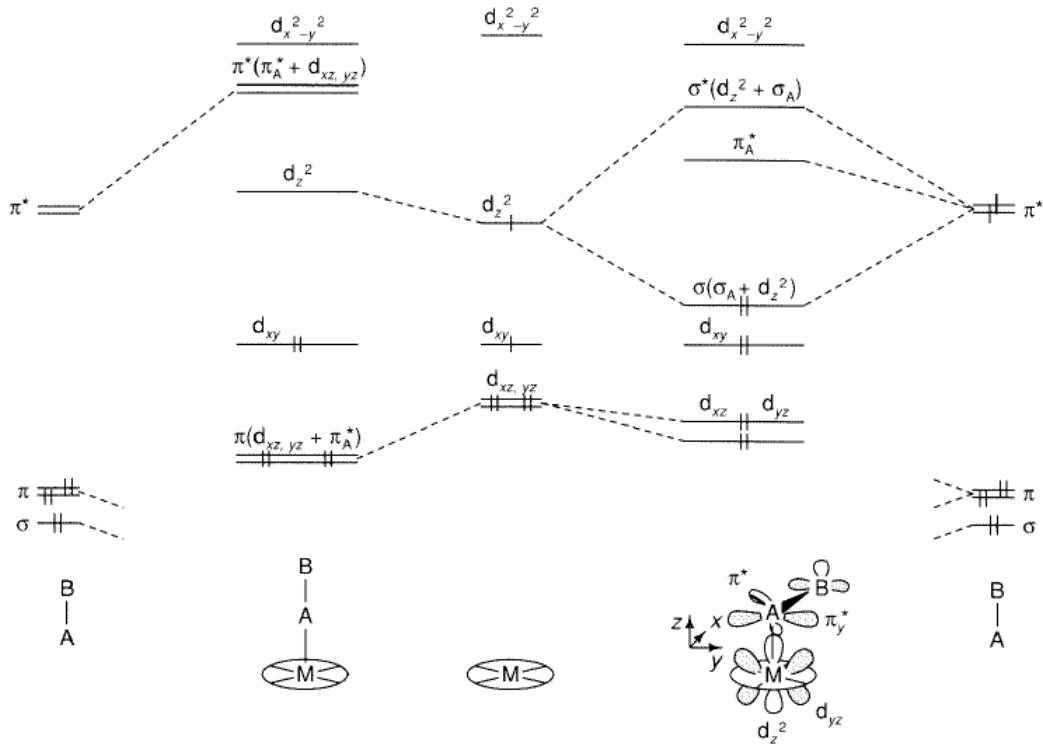


Figure 43.3 – Comparaison des diagrammes d'orbitales moléculaires pour deux angles ([90], p.215)

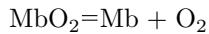
| **Attention :** Ajouter deux électrons au diagramme de gauche !

À gauche, l'interaction du complexe de manière linéaire avec le dioxygène résulte en deux orbitales π^* hautes en énergie : on observe une interaction π . Lorsque la molécule est inclinée, on peut observer un interaction π couplée avec une interaction σ . Les niveaux peuplés sont alors plus bas en énergie.

↑ Transition : La myoglobine semble donc, par cette étude, être plus stable lorsqu'elle est complexée avec le dioxygène. Cela correspond bien à son rôle de stockage du dioxygène. Il serait intéressant de pouvoir quantifier cela.

C) Quantification du stockage dans divers organes

On utilise un outil : les courbes de saturation en dioxygène. Pour les tracer, on étudie l'équilibre suivant :



On définit la fraction de saturation comme :

$$Y(\text{O}_2) = \frac{[\text{Mb}(\text{O}_2)]}{[\text{Mb}] + [\text{Mb}(\text{O}_2)]} \quad (43.1)$$

La constante d'équilibre s'écrit comme :

$$K^0 = \frac{[\text{Mb}(\text{O}_2)] \times p^0}{[\text{Mb}] \times p(\text{O}_2)} \quad (43.2)$$

On trouve alors ([66], p.326) :

$$Y(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{K^0 p^0 + p(\text{O}_2)} \quad (43.3)$$

❑ Flex : Tracer la courbe.

Ce qu'on voit c'est que la saturation de la myoglobine en dioxygène va dépendre de la pression partielle en dioxygène dans le milieu. Dès lors, selon que l'on est dans les poumons ou les muscles, la pression partielle n'est pas la même. Globalement, pas de réelle différence entre les deux pour la myoglobine.

⚠ Transition : Lors d'un effort physique, ce que l'on veut c'est une molécule qui capte le dioxygène dans les poumons et le libère dans les muscles, chose que la myoglobine ne semble pas faire.

2. Transport du dioxygène par l'hémoglobine

A) Analyse de la structure

C'est l'hémoglobine qui se charge de ça.

❑ Flex : Structure de la myoglobine [44]

On voit 4 sites hémiques, l'hémoglobine est une structure quaternaire avec 4 structures semblables à la myoglobine.

⚠ Transition : En quoi le mécanisme de fixation est-il semblable ou diffère-t-il de celui de la myoglobine.

B) Modèle pour la fixation du dioxygène

On a vu précédemment que la fixation du dioxygène entraînait une déformation de la structure.

❑ Flex : Schémas de la déformation ([50], p.170)

On voit que l'on tire sur l'histidine. Le mouvement de l'histidine proximale entraîne le mouvement de l'hélice α (structure secondaire). Ce mouvement a pour conséquence de faire bouger la structure tertiaire et donc quaternaire. Ces réarrangements permettent ainsi de modifier la structure et d'adopter une conformation facilitant la fixation du dioxygène.

❑ Flex : Modèle séquentiel ([73], p.190)

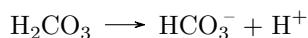
C'est une interaction allostérique : exemple de communication dans une protéine. Les constantes successives sont de plus en plus grandes t.q. :

$$\frac{K_4}{K_1} > 20$$

⚠ Transition : Nous avons vu le processus de fixation mais comment cette molécule peut-elle relâcher plus facilement le dioxygène ?

C) Compréhension du phénomène de libération du dioxygène

Dans les muscles, grande quantité de dioxyde de carbone et de H^+ on a donc un pH 7.2 plus bas que dans le reste. En milieu aqueux, formation de H_2CO_3 . Or $pKa(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6.3$ donc l'équation est :



Le pH diminue alors.

► Flex : Courbes à différents pH ([73], p.193)

On voit expérimentalement que la saturation en dioxygène est plus faible pour l'hémoglobine en milieu acide. Dès lors, on comprend qu'en milieu plus acide (dans les muscles) l'hémoglobine libère du dioxygène et capte du dioxygène dans les poumons (moins acide).

Conclusion

Nous avons mis en évidence le rôle primordiale du fer dans le transport et le stockage du dioxygène. La proportion en groupements prosthétiques peut sembler faible mais cela confère au protéines des propriétés intéressantes.

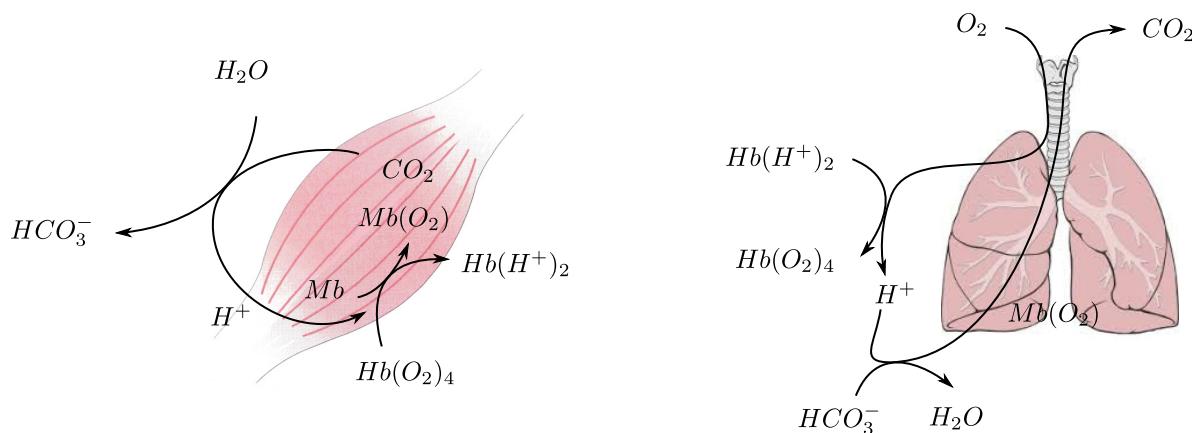


Figure 43.4 – Les mécanismes de stockage et de transport du dioxygène

► Questions et commentaires

Activation moléculaire par absorption de photons ; exemples et applications

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L3

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 27/05/2019

| 📌 Remarque : Basé sur la présentation de J.-P. Desbos corrigée par B. Sécordel le 05/04/2019.

► Bibliographie

- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [78] P. Hiberty et Nguyêñ Trong Anh. *Introduction à la chimie quantique*. Les éditions de l'école polytechniques, 2008
- 📘 [127] N. Rabasso. *Chimie organique hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. de doeck, 2009
- 📘 [57] J. Delaire ; J. Piard ; R. Méallet-Renault et G. Clavier. *Photophysique et photochimie*. EDP Sciences, 1996
- 📄 [97] M. Fisher. Photochimie. V. Application industrielle des synthèses photochimiques. *L'Actualité Chimique*, 185, 1994

► Introduction pédagogique

Positionnement : c'est une première approche de la photochimie. Ce thème est assez spécifique et soulève des problématiques récentes. Il faut donc que l'étudiant ait un bagage suffisant pour comprendre les mécanismes sous-jacents. On choisira alors des exemples qualitatifs qui permettent aux élèves de réinvestir les connaissances des étudiants dans de nombreux domaines (acide/base, oxred, complexes, orbitalaire).

Prérequis :

- Réactions acidobasiques et d'oxydoréduction (L1) ;
- Théorie des orbitales frontières et diagrammes d'OM (L2) ;
- Spectroscopie UV-Visible, fluorescence (L3) ;
- Diagrammes de Perrin-Jablonski, notions d'états (singulet, triplet) (L3).

Difficultés : confusions entre diagrammes d'OM et de corrélation d'états.

Activités : diagramme de corrélation d'états (TD) ; réactions pericycliques (TP).

► Plan

Introduction

Ce cours porte sur la photochimie : c'est la science qui traite l'ensemble des processus physicochimiques produits par l'action de la lumière (de l'UV à l'IR).

Le principe consiste alors à irradier une molécule dans son état fondamental pour la faire passer dans un état excité. S'en suit alors une désexcitation qui peut prendre plusieurs formes (Figure 44.1).

La partie qui va nous intéresser aujourd'hui est celle des réactions chimiques. Vous avez déjà eu à faire avec ce genre de réaction, notamment dès le lycée où vous aviez étudié la photosynthèse. Nous verrons alors comment, en tant que chimistes, nous pouvons nous inspirer de ces mécanismes pour réaliser jouer sur des réactivités.

▢ Flex : Diagramme de Perrin-Jablonski

Nous allons alors utiliser la lumière et le phénomène d'absorption. Vous avez déjà utilisé les diagrammes de Perrin-Jablonski. Comme vous le savez, le phénomène d'absorption (passage d'un état fondamental à excité) se produit lorsque le photon incident possède la bonne fréquence. Ainsi lorsque l'électron passe à un niveau supérieur, l'indice de liaison de la molécule change ! On peut alors jouer sur la réactivité.

Objectif : Comprendre pourquoi des réactions impossibles thermodynamiquement et cinétiquement sont impossibles.

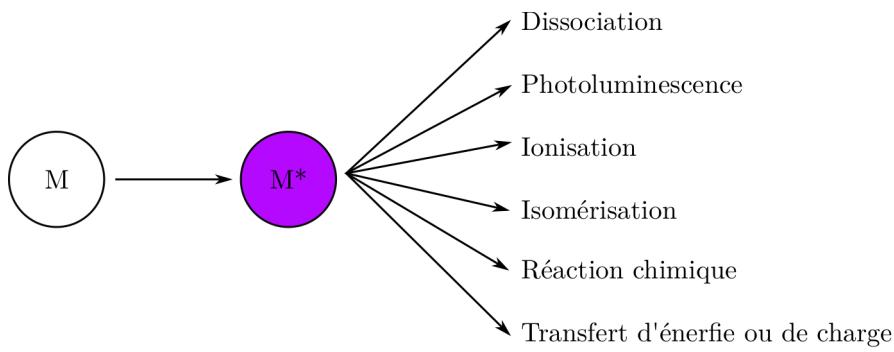


Figure 44.1 – Différentes desexcitations possibles

1. L'activation pour des réactions bloquées thermodynamiquement

Nous allons voir ici l'intérêt des réactions photochimiques comme voie d'accès à des réactions qui ne sont pas favorables thermodynamiquement.

A) Évolution de grandeurs thermodynamiques

Évolution des pKa :

On considère ici un alcool : le 2-naphtol. Dans son état fondamental, il a un pKa de 9.6.

Flex : Courbes d'absorbances à différents pH ([57], p.287)

Selon qu'il soit sous sa forme basique ou acide, le spectre d'absorption diffère. Ainsi, on choisit de réaliser le spectre à différents pH. On remarque que les trois courbes se croisent en un point vers 313 nm. C'est le point isobestique.

En ce point, on a $\epsilon_{acide} = \epsilon_{base}$: autant de photons sont absorbés à cette longueur d'onde par l'espèce acide et l'espèce basique.

On va alors choisir cette longueur d'onde pour réaliser un spectre de fluorescence. Ici on souhaite comprendre ce qu'il se passe au niveau de l'état excité. Pour cela, on va s'intéresser à la desexcitation.

Ce que l'on peut voir c'est que à pH 2.8, les formes acides et basiques fluorescent toutes deux. Cela semble étrange vu qu'on est en dessous du pKa de l'espèce dans son état fondamental, on ne s'attendrait à observer que de la forme basique. Et c'est là le point de différence : le pKa de l'état excité n'est pas le même que celui du fondamental, il est beaucoup plus petit.

Outre les propriétés acidobasiques, on peut être amenés à vouloir influer sur les constantes thermodynamiques lors de réactions d'oxydoréductions.

Évolution des potentiels d'un couple redox :

On étudie alors plusieurs cas (Figure 44.2).

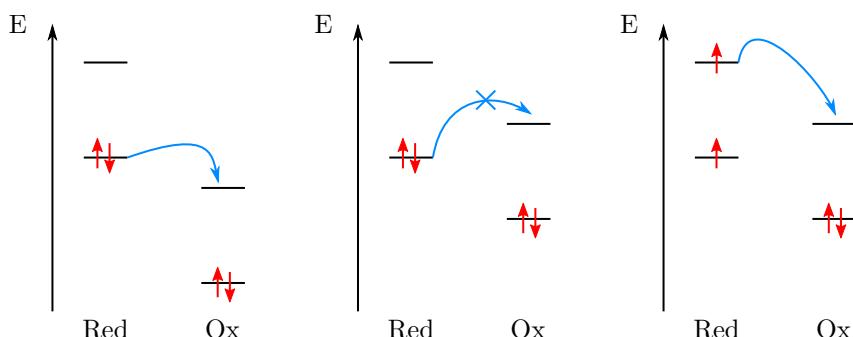


Figure 44.2 – Intérêt de l'activation par absorption de photon

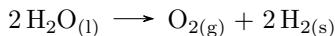
Le premier cas présente le cas d'une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement favorable. Mais dans certains cas, la HO du réducteur est trop basse par rapport à la BV de l'oxydant. La réaction n'est alors plus spontanée. Ici,

on s'inspire du même principe que pour l'acide base : on utilise un état excité et on active le caractère réducteur d'un composé.

⚠ **Transition :** Cette méthode semble donc donner accès à des réactions bloquées thermodynamiquement. C'est notamment ce qui est utilisé pour la photolyse de l'eau.

B) Application à la photolyse de l'eau

On va s'intéresser à une réaction qui n'est à priori pas spontanée (lorsque vous prenez un verre d'eau plate, vous constatez pas de dégagement gazeux) :



Cette réaction peut se révéler intéressante à l'échelle industrielle notamment pour la production et le stockage de dihydrogène. Vous avez déjà eu l'occasion de réaliser l'électrolyse de l'eau, mais cette dernière est très coûteuse énergétiquement.

On confirme bien qu'elle n'est pas thermodynamiquement favorable en regardant les potentiels standards (à pH 7) :

$$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0.42 \text{ V}_{ESH} \quad E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0.81 \text{ V}_{ESH}$$

Ici, on a en tout 4 électrons échangés ce qui nous donne une constante d'équilibre :

$$K^0 = 10^{\frac{n}{0.06}(E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}))} = 10^{-82} \quad (44.1)$$

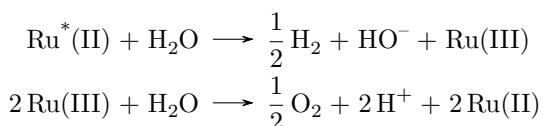
On a alors recours à la photolyse de l'eau ([57], p.346).

Un problème se pose ici : l'eau n'absorbe pas le rayonnement solaire. On introduit alors une espèce appelée photosensibilisateur.

❑ Flex : Structure de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ([57], p.347)

Voici l'activateur que nous allons utiliser. On trace alors les potentiels redox ([57], p.347). Pour avoir une réaction thermodynamiquement favorable, il faut que le potentiel associé au couple du réducteur soit plus bas que celui de l'oxydant. Une fois activé, H^+ réagit avec $\text{Ru}^*(\text{II})$ pour former du dihydrogène. Le $\text{Ru}(\text{III})$ formé peut quant à lui oxyder l'eau.

Finalement, le bilan est donné par :



⚠ **Transition :** Mais dans certains cas, la réaction est possible thermodynamiquement mais n'est pas observée. On parle alors de blocage cinétique. Nous allons voir comment le recours à la photochimie peut permettre de lever ce blocage.

2. L'activation pour lever un blocage cinétique

A) Réaction de cycloaddition [2+2]

On envisage la réaction suivante :

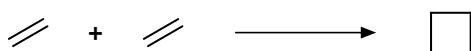


Figure 44.3 – Réaction de dimérisation de l'éthène

Cette réaction n'est pas réalisable thermiquement. Nous allons voir comment la photochimie nous permet de réaliser cette réaction. On utilise alors nos connaissances d'orbitale pour expliquer comment cela est possible.

On dessine alors un diagramme de corrélation des orbitales moléculaires afin de voir comment ces dernières évoluent au fil de la réaction. On commence par dessiner les différentes orbitales et les placer sur un axe d'énergie. On choisit aussi les éléments de symétrie conservés au cours de la réaction.

On détermine les symétries des OM par rapport à chacun de ces plans puis on corrèle. On trace alors le chemin réactionnel et on voit l'énergie d'activation.

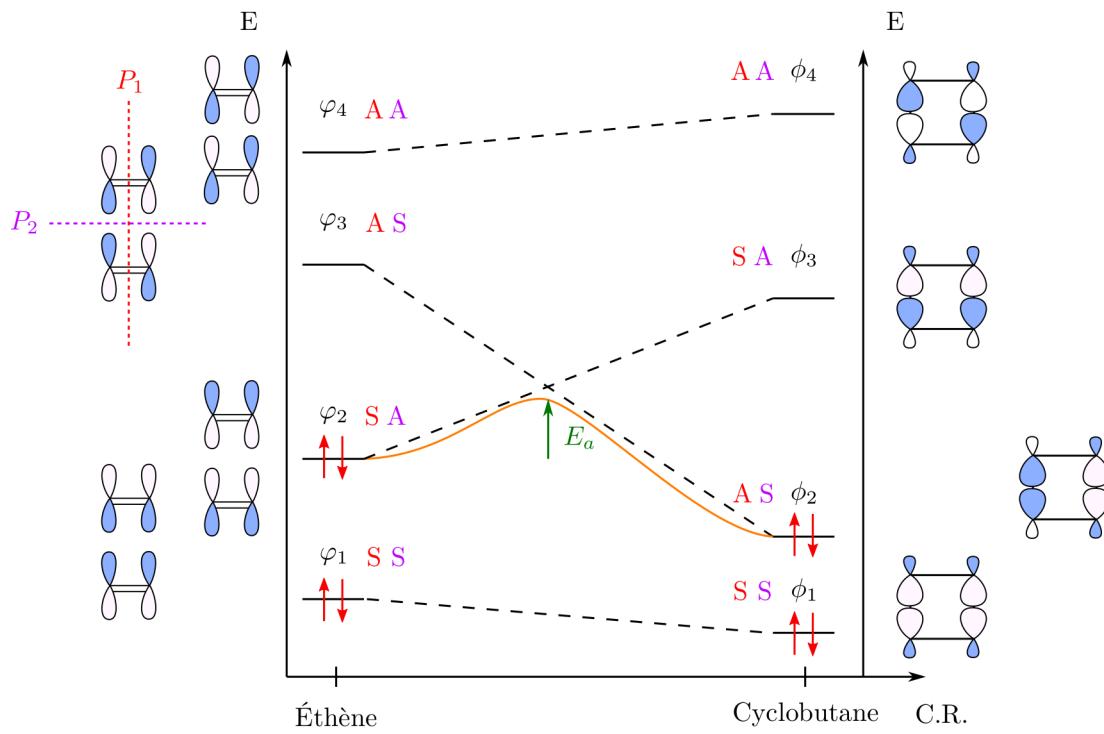


Figure 44.4 – Diagramme de corrélation d'orbitales moléculaires

État	0	1 ou 2	3
Configuration	$(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2$	$(\varphi_1)^2(\varphi_2)^1(\varphi_3)^1$	$(\varphi_1)^2(\varphi_3)^2$
Symétrie	S	A	S

Table 44.1 – Les différents états excités des réactifs

Comment la voie photochimique va se révéler intéressante ici ? On peut alors faire passer la molécule dans un état excité. On compte alors plusieurs états excités :

On va alors essayer de comprendre la corrélation entre les états des réactifs et des produits. On place alors tous les états sur une échelle d'énergie.

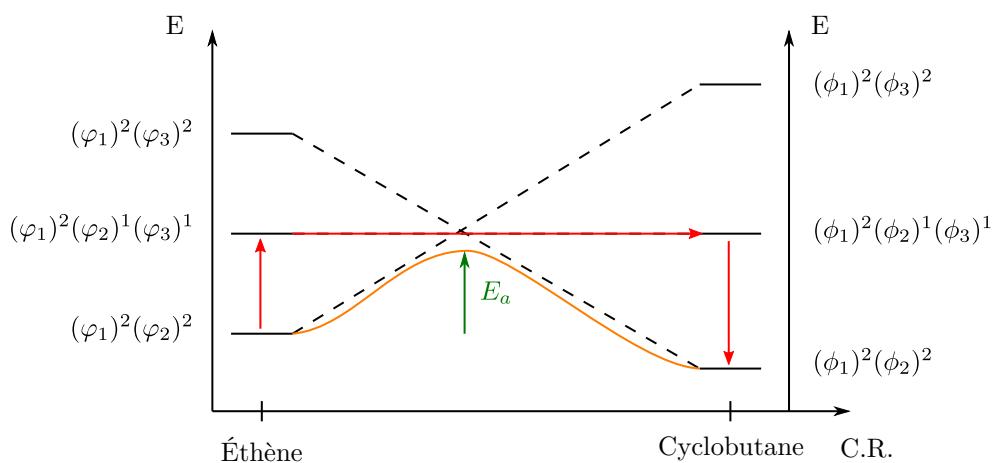


Figure 44.5 – Diagramme de corrélation d'états de la réaction

Pour construire la corrélation, on remonte établit les symétries des états puis on relie les états.

Or une des règles lors de la construction de diagrammes de corrélation d'état est qu'il ne faut pas que deux états de même symétrie se croisent.

On a bien deux états de même symétrie, les chemins vont alors diverger.

Ainsi la réaction après activation semble tout à fait réalisable : une fois les réactifs activés, il n'y a plus de barrière d'énergie potentielle à franchir.

⚠ **Transition :** L'activation donne alors accès à des réactions potentiellement bloquées cinétiquement. Cela ouvre la voie à de nombreuses possibilités : c'est notamment mis en application en industrie.

B) Application à un procédé industriel

❑ Flex : Voie de synthèse de la vitamine D ([97], p.12)

C'est notamment le cas pour la synthèse de la vitamine D. La première état consiste en une activation par absorption de photons. Pour cela, on expose de 7-déhydroclopstérine à la lumière UV (275-300 nm). On observe alors une ouverture du cycle.

En pratique, on réalise cela dans des réacteurs munis de lampes particulières.

❑ Flex : Schéma de la lampe ([97], p.8)

Cette lampe est une lampe à mercure refroidie par un flux d'eau constant. On voit aussi que cette lampe va nous permettre de réaliser cette activation car une bonne partie de la puissance rayonnée se trouve entre 200 et 300 nm.

Si une seule lampe ne suffit pas pour un procédé photochimique, on se tourne alors vers des réacteurs à plusieurs lampes. On s'assure d'une bonne homogénéisation grâce à un agitateur au centre.

Conclusion

Ce qu'il faut retenir de cette leçon : l'activation photochimique par absorption de photons donne accès à un certain nombre de réactions bloquées. Ce blocage peut être thermodynamique : dans ce cas, on essaiera de jouer sur ces grandeurs en activant le composé. Il peut aussi être cinétique lorsque la barrière énergétique est trop importante.

Tout cela nous amène à l'étude de réactions que vous avez déjà eu l'occasion de rencontrer. Nous verrons comment il est possible de réaliser une réaction de Diels-Alder par voie photochimique.

► Questions et commentaires

- Catalyse vue dans quelles classes ? Lycée et L1. et ensuite ? En L2 on voit de la catalyse homogène avec les complexes, insertion échange de ligands etc. Niveau L3 catalyse enzymatique.
- Champs des ligands entre L2 et L3 ? On entre plus en détail en L3.
- Ambitions pédagogiques : est-ce nécessaire d'avoir vu ce cours pour faire les réactions péricycliques ? Les thermiques (Diels Alder) non, mais pour les photochimiques il faut avoir vu les diagrammes de corrélation d'état.
- Qu'aurait besoin de savoir les élèves pour les réactions péricycliques sans ce cours ? Woodward-Hoffman.
- Cyclobutane sans photochimie ? Par un butane fonctionnalisé avec un MgBr sur une extrémité et un halogène sur l'autre extrémité, mais très peu favorable car formation d'un cycle à 4 très tendu.
- TP Diels ALder, pq pas butadiène avec éthylène ? Butadiène gazeux et réagit avec lui-même pour la DA.
- Comment mettre le butadiène sous forme solide ? On le fait réagir avec du SO_2 . Sulfonène.
- C'est quoi un transfert de charge ? Peut-on en rencontrer dans des molécules organiques ? Transfert interne par mésomérie, polypyrrhole.
- Au niveau du plan, peut être changer les titres.
- Pourquoi on peut pas franchir la barrière énergétique de début ? Chemin réactionnel le plus simple présente une trop grande barrière énergétique.
- A quoi ressemble le complexe activé ? angle 90 degré entre les substituants.
- A quoi ressemble le E une fois excité ? La double liaison est remplacé par un diradical, d'où la libre rotation autour de la liaison et le chemin permet vers l'isomère Z.
- Vitamine A, autre nom ? Rhétinal. Permet la vision. Le mécanisme repose sur l'excitation lumineuse de cette molécule qui va ensuite opérer un transfert de charge vers le récepteur.
- C'est quelle famille de molécule ? Terpène. Ressemble à quel autre ? Le bêta-carotène. Donc les carottes donnent de la vitamine A.
- Complexe de ruthénium chiral ? Oui mais mélange racémique.

- Idée de manip qui met en évidence le changement de propriété mécanique sous irradiation ? BUP : mesure du pKa d'une coumarine à l'état excité.
- A quoi sert la photolyse de l'eau ? L'électrolyse est trop coûteuse en énergie.
- Expliquer la dissociation avec un diagramme moléculaire ? Pour la molécule PhCOO-OOCPh, on casse la liaison O-O en formant deux radicaux.
- Chauffer à 100°C, ça apporte combien de joules ? De l'ordre de quelques kJ/mol.

Commentaires :

Bon contenu mais les titres sont à changer. I) Cinétique II) Thermo. Séparer le I) en 3 sous-parties. Mentionner la chlorophylle dès le début du II).

Quelques pistes supplémentaires : pièges à radicaux pour bloquer les polymérisations. Oxygène singulet qui est un excellent exemple (réactif vis à vis de la matière organique, mécanismes de dégradation de protéines, etc). Un diagramme de Jablonski pour la redox ça peut être intéressant. Loi de Grotus et Loi d'Einstein.

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
 ↗ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

| ☀ Remarque : Basé sur une présentation de T. Fogeron & A. Hamel corrigée par G. George le 07/02/2019

► Bibliographie

- 📘 [53] J.L. Halary et F. Lauprêtre. *De la macromolécule au matériau polymère*. Belin, 2006
- 📘 [112] Y. Gnanou M. Fontanille. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2010
- 📘 [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003
- 📘 [93] P. Gréalias et V. Tejedor. *Référence Prépas - Chimie PC PC**. Lavoisier, 2009
- ✚ Mecanisme radicalaire : http://thibault.giauffret.free.fr/view.php?agreg=lc45_radicaux.png

► Introduction pédagogique

Prérequis :

- (Optionnel) Cinétique des systèmes complexes (L1)
- Notion d'acide aminé (L2) ;
- Notion de macromolécules et de polymères (L2) ;
- Degré de polymérisation (L2) ;
- Indice de polydispersité (L2) ;
- Chaînes linéaires, ramifiées, réticulées (L2) ;
- Réactions sur les dérivés d'acide (addition et élimination) (L2).

Positionnement : Cette leçon entre dans le domaine de la chimie des polymères. Elle vient après une leçon introductive des polymères où les principales définitions (macromolécule et polymère) ont été données et où les propriétés caractéristiques des polymères (degré de polymérisation, degré de polydispersité et ramification/réticulation des chaînes) ont été introduites. Les élèves connaissent donc les différents types de polymères et leur structure. La leçon d'aujourd'hui portera sur des manière de synthétiser les macromolécules de ces polymères. Les cours suivant porteront sur la caractérisation des macromolécules, et l'étude des propriétés de polymères au regard de la structure de leurs macromolécules.

Difficultés : mécanisme radicalaire : 1ère fois que les étudiants y font face. On va en détailler un complètement pour qu'ils puissent le comprendre. Bien faire la différence entre la polymérisation par étape et la polymérisation en chaîne. On donnera des définitions de ces deux polymérisations avec des exemples.

Pour des raisons de temps et de pédagogie, je ne développerais ici que la polymérisation par étapes de type polycondensation et la polymérisation en chaîne de type radicalaire. Ces deux types de polymérisation sont à l'origine des polymères produits en plus gros tonnage : nylon, polyéthylène, PVC, polystyrène,... Cela me permettra de dégager suffisamment de temps pour étudier le mécanisme radicalaire qui est nouveau pour les étudiants, et m'évite d'avoir à mentionner les polymérisations anioniques, cationiques ou en micelle. Les deux premières sont un peu désuètes et la troisième est un peu compliqué pour du niveau L2. Elle pourra malgré tout faire l'objet d'une activité documentaire guidée.

TD : synthèse de divers polymères : PET (éthylène glycol + acide téréphthalique, polycondensation par estérification, ([79], p.1454)) ; polyéthylène glycol (polymérisation en chaîne anionique), synthèse des polyuréthanes par un alcool et l'isocyanate (polyaddition par addition nucléophile, ([79], p.1458)).

TP : synthèse du nylon (elle peut être faite dans un bêcher).

► Plan

Introduction

Dans le cours précédent, nous avons étudié la notion de macromolécules et des polymères qu'elles forment. Nous avons aussi expliqué comment les propriétés de ces polymères peuvent dépendre des macromolécules qui les composent : la réticulation et des interactions intermoléculaires modulent la rigidité, la plasticité, la résistance thermique...

Ces notions étant essentielles dans ce cours, je rappelle les définitions de macromolécule et de polymère pour bien faire la distinction entre les deux. D'après l'IUPAC :

- Macromolécule : Molécule de masse molaire relativement élevée, dont la structure est essentiellement composée de la répétition de la même unité dérivée (réellement ou conceptuellement) d'une molécule de masse molaire relativement plus faible. Le retrait d'une de ces unités ne change la masse molaire de la molécule que de manière négligeable.
- Polymère : Substance composée de macromolécules.

Dans ce cours, nous allons nous intéresser à la synthèse des macromolécules qui constituent un polymère. Pourquoi s'intéresser à leur synthèse ? Parce que les enjeux économiques qui y sont rattachés sont élevés et en progression constante. Le marché des polymères est estimé à 400 millions de tonnes par an aujourd'hui contre 86 millions de tonnes en 1990, soit une multiplication par 4 en moins de 30 ans. Les polymères sont omniprésent dans le monde moderne d'où cette production massive.

Objectifs :

- Connaître les différentes voies de synthèses des polymères ;
- Connaître les avantages et inconvénients de ces voies.

On appelle polymérisation la synthèse d'un polymère par conversion d'un mélange de monomères en macromolécules. Il y a trop de voies de synthèses possibles pour que je les aborde toutes. Je vais donc mentionner seulement deux cas très classiques, avec des polymères que vous connaissez tous au moins de nom : la synthèse par polycondensation du nylon et la polymérisation en chaîne radicalaire du polystyrène.

1. Polymérisation par étapes

A) Généralités

Definition : deux caractéristiques la définissent :

- Les monomères possèdent des fonctions antagonistes (i.e. : de réactivité opposée) susceptibles de réagir ensemble, et sont de valence (nombre de fonctions réactives par monomère) supérieure ou égale à 2 (pour pouvoir continuer l'allongement de la macromolécule).
- Deux chaînes en cours de croissance peuvent se combiner : $P_x + P_y \rightarrow P_{x+y}$

On distingue alors deux types de polymerisations par étapes : les polycondensations et les polyadditions. On parle de polycondensation si il y a un sous produit à la réaction de combinaison entre deux entités (chaînes ou monomères), sinon on parle de polyaddition.

Il existe ensuite de nombreuses possibilités pour le choix des monomères : on peut par exemple choisir un monomère qui possède directement les deux fonctions antagonistes sur lui : c'est le cas pour les acides aminés qui servent à construire les protéines dans notre corps. La soie est par exemple composée d'alanine, de glycine et de sérine qui sont combinées par vers à soie quand il forme un cocon pour passer à l'état de chrysalide. C'est ce polymère qui a donné lieu à une première forme de mondialisation avec la création de la route de la soie.

Représenter les 3 acides aminés, sous forme zwitterionique, entourer le carboxylate (électrophile) et l'amonium (nuclophe).

L'amonium d'un des trois acide aminé effectue une addition élimination sur le carboxylate d'un autre, ce qui permet de lier les deux monomères. On peut ensuite continuer à procéder à des additions successives de monomères, ou attacher deux chaînes entre elles. Le principal défaut de cette méthode est que l'on ne contrôle pas du tout l'ordre d'incorporation des monomères dans la macromolécule.

⚠ Transition : Pour palier à ce défaut, on va plutôt utiliser deux molécules, chacune avec un seul type de réactivité. C'est par exemple comme ça que l'on procède quand on fabrique du nylon.

B) Synthèse du nylon par polycondensation

Le nylon est un terme générique qui regroupe l'ensemble des polyamides synthétiques : le motif de répétition est un amide, mais le polymère n'est pas constitué d'acides aminés contrairement aux polyamides naturels.

Premier fil synthétique, inventé en 1935 par Wallace Carothers. Il sert par exemple dans l'industrie textile pour tous types de vêtements. Il est suffisamment résistant pour être utilisé comme fil de pêche. Sa production mondiale est estimée à 7.8 millions de tonnes en 2016.

([79], p.1453)

Synthèse du nylon-6,6 (les 6 font référence à la taille des chaînes carbonnées des monomères). L'un des monomères possède deux chlorures d'acylles qui lui font jouer le rôle d'électrophile. L'autre possède deux amines qui lui font jouer le rôle de nucléophile. Après réaction de ces deux monomères, l'amide formé possède les deux réactivités. La chaîne peut continuer à réagir avec les monomères ou les autres chaînes.

Faire le mécanisme

Il s'agit ici d'une polycondensation (formation d'une molécule d'eau à chaque accroissement de la taille de la chaîne). La réaction est équilibrée, mais les deux réactifs sont liquides tandis que le produit est solide et mou, il est donc possible de l'extraire du milieu réactionnel pour poursuivre la réaction.

Déplacement d'équilibre : *Montrer la vidéo. Sans le son.*

La synthèse que je viens de vous présenter aboutit à un polymère linéaire. Mais on peut obtenir un polymère ramifié. Il suffirait par exemple de rajouter une chaîne latérale finie par une amine sur l'hexane1,6 diamine.

Avantages : le fait de pouvoir utiliser deux monomères permet de mieux moduler les propriétés du polymère formé. Par exemple, en remplaçant la chaîne alcane dans le diamine par un pényle, on rend le polymère beaucoup plus rigide. Inconvénients : Compétition avec la cyclisation. Indice de polydispersité entre 1 et 2, légèrement modulable en jouant sur les rapports stoechiométriques.

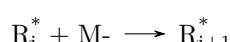
2. Polymérisation en chaîne

A) Généralités

([112], p.223) et ([53], p.39)

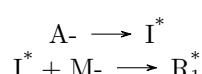
Définition : polymérisation à partir d'un centre actif. Les monomères s'additionnent un à un sur ce centre. Les chaînes en cours de croissance ne peuvent pas réagir entre elles.

Soit (R^*) le centre actif et i le nombre de monomères qui y sont attachés. Soit M un monomère. La réaction de polymérisation en chaîne peut s'écrire :

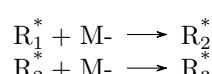


Plusieurs étapes sont communes à ces mécanismes. On note A un amorceur, I centre actif primaire, et M un monomère :

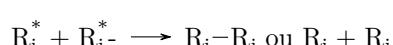
— Amorçage : L'amorceur donne un centre actif primaire, qui va activer un premier monomère.



— Propagation : Les monomères viennent s'additionner sur la chaîne.



— Terminaison : Provoque la fin de la croissance de la chaîne.



— Transfert : Certains systèmes donnent lieu à des réactions de transfert. On note T l'agent de transfert.



L'agent de transfert peut ensuite faire croître une nouvelle chaîne de monomères comme s'il était un centre primaire. Mais cela interrompt la chaîne qui a transféré le centre actif. Ce phénomène peut être volontairement introduit si on veut limiter la taille des chaînes formées.

Il existe de nombreux types de polymérisation en chaîne : radicalaire, ionique, par coordination,... Nous ne nous intéresserons ici qu'à la polymérisation radicalaire.

Polymérisation radicalaire : le centre actif est un radical, et les réactions d'addition des monomères sont radicalaires.

B) Polymérisation radicalaire

Montrer différents polymères obtenus par cette voie ainsi que leurs applications.

([93], p.819)

On constate que tous ces polymères ont une base commune qui est l'éthylène. Ce dernier peut être fonctionnalisé pour varier les propriétés du polymère formé. Il en résulte une grande quantité d'applications.

Polystyrène : 23.7 millions de tonnes en 2016. 1ère production en Allemagne en 1933. Il en existe différents types selon les additifs ajoutés lors de la synthèse : on peut créer des polystyrènes résistants aux chocs (en ajoutant du polybutadiène) ou du polystyrène expansé (ajout de pentane dans la synthèse) constitué d'air à 98%. Les applications ne sont pas les mêmes selon les propriétés.

On va passer au mécanisme de la polymérisation radicalaire, en prenant l'exemple du polystyrène. On amorce la réaction par du AIBN (azo-bisisobutyronitrile).

Mécanisme au tableau (voir ressources) ([79], p.1460)

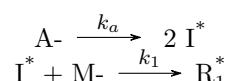
Les terminaisons possibles sont multiples : réactions avec un deuxième centre actif, réaction avec le dioxygène, transfert d'un électron depuis un centre actif à un autre pour former un alcane et un alcène, ...

C) Optionnel : Cinétique de la réaction radicalaire

([53], p.42-45) et ([93], p.821)

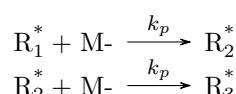
■ Flex : Au moins les étapes du mécanisme en flex (déjà vu auparavant), éventuellement une partie des calculs aussi.

— Amorçage (avec AIBN) :

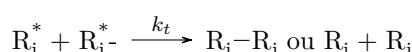


Avec $v_a = \frac{d[\text{I}^*]}{dt} = 2k_a[\text{A}]$ et $v_1 = \frac{d[\text{R}_1^*]}{dt} = k_1[\text{I}^*][\text{M}]$. La concentration en monomère étant élevée, la cinétique des étapes d'amorçage est déterminée par la formation des centres actifs primaires. Si on écrit f_a la probabilité que le centre primaire réussisse à réagir avec un monomère (au lieu de faire une réaction secondaire), on a alors : $v_{amorçage} = f_a v_a = 2f_a k_a [\text{A}]$.

— Propagation :



— Terminaison :



Ici on note $k_t/2$ la constante de cinétique globale des réactions de terminaison.

AEQS sur toutes les espèces radicalaires, dont entre autre $\text{R}_1^* : \frac{d[\text{R}_1^*]}{dt} = 0 = v_a - k_p[\text{R}_1^*][\text{M}] - 2k_t[\text{R}_1^*]^2 - k_t[\text{R}_1^*] \sum_{i=2} \text{[R}_i^*]$. On va diviser en deux le terme en $[\text{R}_i^*]^2$ pour en faire rentrer un dans la somme, on a alors :

$$\frac{d[\text{R}_1^*]}{dt} = 0 = v_a - k_p[\text{R}_1^*][\text{M}] - k_t[\text{R}_1^*]^2 - k_t[\text{R}_1^*] \underbrace{\sum_{i=2} \text{[R}_i^*]}_{[\text{R}_{tot}^*]} \quad (45.1)$$

On écrit alors que $[\text{R}_1^*] \ll \sum_{i=1} \text{[R}_i^*] = [\text{R}_{tot}^*]$. D'où :

$$\frac{d[R_1^*]}{dt} = 0 = v_a - k_p[R_1^*][M] - k_t[R_1^*][R_{tot}^*] \quad (45.2)$$

On procède de même pour les autres $[R_i^*]$, mais sans oublier qu'il ne sont pas formé par la réaction d'amorçage !

$$\frac{d[R_i^*]}{dt} = 0 = k_p[R_{i-1}^*][M] - k_p[R_i^*][M] - k_t[R_i^*][R_{tot}^*] \quad (45.3)$$

On somme toutes ces équations. Les termes en k_p sont télescopiques (ils s'annulent) et les termes en k_t s'additionnent, d'où :

$$0 = v_a - k_t[R_{tot}^*]([R_1^*] + [R_2^*] + [R_3^*] + \dots) = v_a - k_t[R_{tot}^*]^2 \quad (45.4)$$

$$\text{D'où : } [R_{tot}^*] = \sqrt{\frac{v_a}{k_t}} = \sqrt{\frac{2f_a k_a [A]}{k_t}}$$

Vitesse globale de la réaction : c'est la vitesse de consommation du monomère. Il est consommé de deux manière : pour la production de $[R_1^*]$ dans l'amorçage et pour la propagation.

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = v_a + k_p[M][R_1^*] + k_p[M][R_2^*] + k_p[M][R_3^*] + \dots \quad (45.5)$$

$$v = v_a + k_p[M][R_{tot}^*] \quad (45.6)$$

Hypothèse de la chaîne longue : $v_a \ll k_p[M][R_{tot}^*]$. on réinjecte $[R_{tot}^*]$.

$$v = k_p \sqrt{\frac{2f_a k_a}{k_t}} [M][A]^{\frac{1}{2}} \quad (45.7)$$

On obtient donc une cinétique linéaire avec la concentration en monomère, mais aussi croissante avec la racine de la concentration en amorceur ! On peut donc également jouer sur ce paramètre.

Conclusion

En conclusion, nous avons vu comment synthétiser les macromolécules constituant les polymères par deux voies différentes : la voie de la polymérisation par étape et la voie de la polymérisation en chaîne. Ces deux voies ont été illustrées avec un type de polymérisation qui y correspond, mais d'autres seront vus en TD.

Enfin, nous nous sommes peu attachés aux propriétés des polymères formés. C'est ce que je propose d'étudier dans les prochains cours qui traiteront de la caractérisation des macromolécules formées (comme en chimie orga, on caractérise ce que l'on synthétise) et sur la relation entre la structure des macromolécules et les propriétés du polymère résultant.

► Questions et commentaires

- Qu'est-ce que la polydispersité ? Une valeur de 2, élevé ?
- Exemple avec tacticité intéressante sans Ziegler Natta ?
- Pourquoi commencer par la polymérisation en chaîne ?
- Définition de polymère.
- Différence entre macromolécule et polymère ?
- Amorçage par photochimie, quelle longueur d'onde ?
- Quelle température pour l'amorçage ?
- Nom de AIBN.
- Coût des polymères par voie anionique.
- Qu'est-ce que la fonctionnalité ?
- Qu'est-ce qu'il se passe quand le matériau est trop réticulé ? Exemple de cas où cela intervient ?

👤 Auteur(s) : G. Landaburu & T. Giauffret
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : ?

📅 Date : Non présenté

► Bibliographie

- 📘 [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC** (3ème édition). Dunod, 2017
- 📘 [53] J.L. Halary et F. Lauprêtre. *De la macromolécule au matériau polymère*. Belin, 2006
- 📘 [112] Y. Gnanou M. Fontanille. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2010
- 📘 [91] Mendham ; Denney ; Barnes et Thomas. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck, 2006

► Introduction pédagogique

Positionnement : au niveau L2, macromolécule = polymères. En fait les polymères sont un sous-ensemble des macromolécules.

D'après l'IUPAC :

- Macromolécule : Molécule de masse molaire relativement élevée, dont la structure est essentiellement composée de la répétition de la même unité dérivée (réellement ou conceptuellement) d'une molécule de masse molaire relativement plus faible. Le retrait d'une de ces unités ne change la masse molaire de la molécule que de manière négligeable.
- Polymère : Substance composée de macromolécules.

Cours précédent : synthèse des polymères. Cours suivant : étude des propriétés mécaniques des polymères.

Prérequis :

- Généralités sur les polymères
- Structures de polymères courants
- Synthèse de polymères
- Techniques chromatographiques
- Enthalpie libre standard, loi de Van't Hoff
- Diffraction aux rayons X
- Enthalpie, enthalpie de fusion

Activités : Aucun TP réalisable au niveau L2. Analyses documentaires, on explique le fonctionnement d'une méthode de caractérisation des polymères et on fournit des exemples de résultats. L'élève doit s'approprier les explications fournies pour pouvoir interpréter les résultats et décrire les caractéristiques du polymère qui y sont mises en évidence (TD).

► Plan

Introduction

Dans le cours précédent on a vu la synthèse de polymères. Tout comme en chimie organique, la synthèse est nécessairement suivie de la caractérisation.

Le problème avec les polymères, c'est que l'on n'obtient jamais une seule molécule. On obtient toujours un mélange de molécules de tailles différentes. Ces mélanges présentent aussi des propriétés particulières qui ne sont pas observées pour des molécules simples (interactions entre les chaînes). Les méthodes classiques utilisées en chimie organiques ne sont donc plus valables. Il nous faut trouver d'autre moyens de caractérisation.

L'objectif de cette leçon est de connaître quelques méthodes de caractérisation des polymères, et de savoir interpréter les résultats renvoyés par ces méthodes.

Dans toute cette leçon, nous considérerons que les polymères traités ne sont formés qu'à partir d'un seul monomère. Étant donné que les polymères sont des mélanges de macromolécules de différentes tailles, la première chose à étudier est la taille de ces macromolécules.

1. Masse moléculaire moyenne et indice de polymolécularité

A) Définitions

Au lieu de parler de longueur de chaîne, pour parler de la taille des macromolécules, on utilise leur masse moléculaire. Le polymère est alors caractérisé par sa masse moléculaire moyenne et la distribution de ces masses moléculaires.

On définit deux sortes de masses moléculaires : en nombre et en masse. Masse moléculaire en nombre : $\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$ avec N_i le nombre de macromolécules de masse molaire moléculaire M_i . On remarque que la formule est une simple moyenne des masses molaires moléculaires.

On peut en tirer le degré moyen de polymérisation comme $I = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$ avec M_0 la masse molaire moléculaire du motif répété dans les macromolécules.

On définit aussi la masse molaire moléculaire en masse telle que $\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$. Cela revient à accorder plus de poids au macromolécules plus grandes dans la moyenne. De ce fait on a toujours $\overline{M}_w > \overline{M}_n$.

Avec les deux masses moléculaires ainsi définies, on peut estimer un indice de polymolécularité : $IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. On a toujours $IP > 1$. Plus IP est élevé plus l'échantillon est polydisperse : il contient des macromolécules de tailles variées.

Transition : On cherche maintenant des méthodes pour mesurer les paramètres \overline{M}_n et \overline{M}_w . Une première méthode consiste tout simplement à les séparer et les compter. C'est la chromatographie d'exclusion stérique.

B) Chromatographie d'exclusion stérique.

Technique de chromatographie sur colonne. Phase stationnaire : gel chimique poreux (billes de polystyrène sphériques de rayons très proches) gonflé par solvant organique. Phase mobile : solution du polymère à analyser. La détection peut se faire de différente manière, la plus étant utilisée est la réfractométrie différentielle : le détecteur compare la différence d'indices de réfraction entre le solvant pur et l'éluant pour renvoyer une abondance relative. On fait d'abord éluer un mélange étalon qui permet d'obtenir un graphe intensité/volume de rétention servant de référence. On fait ensuite passer notre solution de polymère.

La séparation se fait par différence de taille des macromolécules : pour une taille donnée, on peut définir K le coefficient de partage entre la phase mobile et les pores de la phase stationnaire. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln(K)$. Pour la chromatographie d'exclusion stérique, on peut négliger la variation d'enthalpie. On obtient donc : $K = e^{\Delta S^\circ / R}$. ΔS° est d'autant plus négatif que les macromolécules perdent des degrés de liberté en rentrant dans un pore. Ainsi les plus grosses macromolécules qui ne peuvent adopter que peu de conformations si elles sont bloquées dans les pores vont avoir un K très faible et vont donc plutôt rester en phase mobile. A l'inverse, les petites macromolécules vont en moyenne passer plus de temps dans les pores. On élue donc en premier les plus grosses macromolécules, puis les plus petites.

Montrer une diapo reproduisant les images page 88 du Halary.

Un logiciel de traitement automatique permet ensuite de calculer \overline{M}_n et \overline{M}_w par discréétisation et moyennage.

Transition : Il est ainsi possible d'accéder aux masses moléculaires et à l'indice de polymolécularité. Une autre méthode très utilisée pour déterminer la masse moléculaire d'un polymère est la mesure de sa viscosité, qui offre l'avantage de fournir en plus des renseignement sur le comportement du polymère en solution.

C) Mesure de la viscosité

On peut intuiter que la masse moléculaire et la viscosité vont être liées. Plus c'est gros moins ça bouge. La loi de Mark-Houwink-Sakurada permet de relier ces deux paramètres. Elle ne s'applique en toute rigueur que pour des polymères de masse moléculaire en masse supérieure à $2.10^4 g/mol$. Si on nomme $[\eta]$ la viscosité, on a :

$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad (46.1)$$

K et α dépendent du solvant, de la température et du polymère considéré. Ainsi il est possible de tracer une courbe d'étalonnage si l'on possède des polymères de structure proche et de masse moléculaire connue.

On va donc tracer $\ln([\eta]) = f(M_w)$ comme courbe d'étalonnage, et la mesure de la viscosité de notre polymère permettra d'en déduire le log de sa masse moléculaire en masse.

Montrer une diapo reproduisant le schémas page 186 du Halary ou page 168 du Fontanille. Voir carrément montrer le schémas dans le livre.

 **Manip :** Mesurer une des pentes pour en déduire α si ce n'a pas été fait en préparation.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de déduire la forme adoptée par le polymère en solution. En effet, des résultats empiriques nous donnent :

$\alpha = 0$: Sphères.

$\alpha = 0.5$: Pelotes statistiques.

$\alpha = 0.8$: Chaînes en solution.

$\alpha = 2$: Bâtonnets rigides.

α compris entre 0.8 et 2 : Forme vermiculaire (ver de terre).

 **Transition :** on s'est intéressé ici à des méthodes de caractérisation des polymères en solution, mais on peut également extraire des informations essentielles lorsqu'il sont à l'état solide. Un point en particulier qui peut nous intéresser est leur taux de cristallinité qui va avoir une influence directe sur leurs propriétés mécaniques.

2. Taux de cristallinité d'un polymère

A) L'état solide particulier des polymères

On distingue trois types de polymères : amorphes, cristallins ou semi-cristallins.

Amorphe : qui ne présente pas de régularité à moyenne et grande distance. Dans notre cas : les chaînes de polymères forment une pelote statistique même en phase solide. Donne en général des solides mous et ne résistent pas à la chaleur. Ils sont en revanche plus résistants à basse température et plus transparents. Un exemple connu est le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) aussi connu sous le nom de Plexiglas.

Cristallin : qui présentent une structure hautement organisée et compacte. Il en résulte une plus grande résistance à la chaleur mais une moins bonne capacité à se déformer. Ils sont moins résistants au froid et opaques. Le Kevlar (poly(p-phénylenetéraphthalamide)) en est un exemple.

Semi-cristallin : un mélange des deux précédents : présence de domaines cristallins dans un polymère amorphe. Les propriétés sont donc un mixe des deux précédents types. La quasi totalité des polymères tombent dans cette catégorie. Un exemple classique est celui du PET (polyéthylénétéréphthalate).

Pour cette dernière catégorie, on peut définir un taux de cristallinité massique χ_m ou volumique χ_v , qui vont permettre de quantifier la proportion de zones amorphes et de zones cristallines (et donc d'avoir une première indication quand aux propriétés du polymère).

$$\chi_m = \frac{m_c}{m_{tot}} \quad (46.2)$$

$$\chi_v = \frac{v_c}{v_{tot}} \quad (46.3)$$

A savoir que comparer deux polymère via leur taux de cristallinité massique ou volumique revient au même. Les valeurs des deux taux peuvent en revanche être sensiblement différente pour un même polymère.

 **Transition :** Nous allons maintenant nous intéresser aux moyens de mesurer ces taux de cristallinité. La première méthode que je vous propose d'étudier est souvent utilisée en caractérisation des solides : c'est la diffraction de rayons X.

B) Diffraction de rayons X

Loi de Bragg : $2d(h, k, l)\sin(\theta) = n\lambda$. Cette loi n'est valable que pour les domaines cristallins. Pour les domaines amorphes, on observe un halo large et diffus. Il en résulte une figure ressemblant à des pics cristallins sur fond de halo amorphe.

Montrer le schémas page 265 du Halary ou une diapo qui le reproduit

Les aires relatives au halo (A_a) et aux pic cristallins (A_c) sont proportionnelles aux volume de chaque domaine : $A_a = k_a v_a$ et $A_c = k_c v_c$. En analysant plusieurs échantillons du même polymère présentant des taux de cristallinité différents, on peut remonter à k_a et k_c via la relation $A_c = k_c - \frac{k_c}{k_a} A_a$. Une fois ces deux constantes obtenues, on peut calculer pour chaque échantillon le taux de cristallinité volumique par la formule $\chi_v = \frac{1}{1 + \frac{k_c \times A_a}{k_a \times A_c}}$.

Transition : La méthode de diffraction des rayons X permet d'obtenir le taux de cristallinité volumique. On peut aussi accéder au taux de cristallinité massique via une méthode enthalpique.

C) Analyse enthalpique différentielle

Expliqué dans le Halary page 267 et le Mendham page 530

Cette méthode permet d'accéder au taux de cristallinité massique. L'idée est simplement de mesurer l'enthalpie de fusion des zones cristallines. Pour ce faire, on place l'échantillon dans un four à deux compartiments, dont l'un va servir à contenir la référence inerte thermiquement et l'autre va contenir l'échantillon. Chaque compartiment possède une source de chaleur. Ces compartiments sont reliés à un thermocouple qui va mesurer la différence de température entre les deux, et un système d'asservissement va compenser cette différence. L'apport d'énergie nécessaire à la compensation nous donne ainsi directement accès à l'enthalpie de la transition qui a eu lieu dans le compartiment de l'échantillon. On balaye en température l'échantillon pour observer ces transitions de phases.

On trace ainsi un graphe $\Delta H = f(T)$. On obtient un graphe présentant des pics positifs pour la formation de domaines cristallins, et négatifs pour la fusion des domaines cristallins.

Montrer diapo qui reproduit le schémas page 267 du Halary.

L'enthalpie de formation des domaines cristallin est l'opposée de leur enthalpie de fusion ($\Delta H_{cr} = -\Delta H_f$). L'aire des pics observés est proportionnel à l'enthalpie qui leur correspond via une constante C qui peut être mesurée à partir de la fusion d'un échantillon d'indium. Si on note A_f et A_{cr} les aires des pics observés, et ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin, on peut calculer le taux de cristallinité massique par la formule :

$$\chi_m = \frac{C \times (A_f - A_{cr})}{m \Delta H_f^0} \quad (46.4)$$

La raison pour laquelle on retranche l'aire des pics cristallin est simplement que ces domaines cristallins n'étaient pas présent dans le polymère au départ et ont été créés par le refroidissement dans le four avant la montée en température.

Conclusion

Les polymères, composés de macromolécules, se comportent de manière singulièrement différente des molécules organiques classiques. Ils nécessitent donc des méthodes de caractérisations particulières. La détermination de caractéristiques telles que les masses moléculaires moyennes et les taux de cristallinité (caractéristiques n'existant pas pour les molécules classiques) permettent d'expliquer en partie leurs propriétés. Un autre pan d'étude de ces macromolécules est justement la création de modèle permettant d'expliquer ces relations structure-propriétés, qui seront l'objet du cours suivant.

► Questions et commentaires

- Ne pas présenter la RMN des polymères, qu'est-ce que le spectre a de particulier ? *Distribution de chaînes, différences selon la tacticité, arrangement dans l'espace, mais surtout rotations des chaînes polymères lentes.*
- Des cas où la RMN des polymères donne la masse moléculaire moyenne ? *Aire sous le pic proportionnel au nombre d'unités.*
- Un cas bien particulier où on peut remonter à la longueur de la chaîne ? *Polymérisation radicalaire contrôlée, vivante anionique.*
- Autres moyens de caractériser ? *Viscosité.*
- HDPE et LDPE, d'où vient la différence de densité ? *Mentionner la notion de volume libre.*

- D'où vient le coefficient correctif? Valable tout le temps? *Bien dire que c'est que pour les solutions idéales.*
- Qu'est-ce qui influence le degré d'écart à l'idéalité? *Lié à la taille de la chaîne.*
- Exemple d'un couple de polymère/solvant où on se rapproche de l'idéalité? *Solvant θ .*
- Type de polymère pour les étalons pour l'exclusion? *Plutôt monodisperse, soluble ET solvant θ !*
- Comment les monodisperse sont obtenu? *Anionique très monodisperse.*
- Autre que le polystyrène? *PMMA.*
- Température de changement d'état? Tous les polymères ont ces deux transitions?
- On peut parler de domaine caoutchoutique pour un solide cristallin?
- Sur quel paramètre influe le taux de cristallinité? *L'intensité des transitions sur le thermogramme.*
- D'où vient la rammification sur le polyéthylène basse densité? Quel phénomène particulier? *Migration de radicaux.*
- Pour le module d'Young, dire que c'est une éprouvette qui est étirée.
- Quels informations par spectroscopie IR? *Fonction.*
- Comment on fait en spectrométrie de masse?
- Vérifier mais IP s'appelle indice de polymolécularité...
- Différence visuelle entre basse densité et haute densité? *Clair/opaque qui est lié du nombre de chaînes.*

Plan présenté :

- I) Caractérisation de la distribution de masse
 - A) Par osmométrie
 - B) Par chromatographie d'exclusion stérique
- II) Caractéristiques physiques et mécaniques
 - A) Températures caractéristiques
 - B) Module d'Young

Relations structure-propriétés des macromolécules

👤 Auteur(s) : T. Giauffret & G. Landaburu
✖ Niveau : L2

✓ Correcteur(s) : Non corrigée

📅 Date : 26/05/2019

► Bibliographie

- 📘 [69] P. Frajman et J.-M. Urbain. *Cimie organique et polymères PC/PC**. Nathan, 1995
- 📘 [60] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC**. Dunod, 2014
- 📘 [137] J.-P. Trotignon. *Précis de matières plastiques. Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation (2^e Éd.)*. Nathan, 2006
- 📘 [68] J.-P. Baillon et J.-M. Dorlot. *Des matériaux (3^e édition)*. Presses Internationnales Polytechnique, 2015
- 📘 [49] J.-P. Mercier et E. Maréchal. *Traité des matériaux (13). Chimie des polymères*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996
- 🌐 [150] Wikipédia. Sulfur vulcanization. https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_vulcanization, 2019

► Introduction pédagogique

Positionnement : choix des polymères, un premier cours sur les généralités a été fait. On essaie de faire le lien entre le monde micro (agencements et structures) et le monde macro (propriétés thermomécaniques et optiques). Il y a bien d'autres propriétés mais on choisit ici de ne traiter que ces trois là (les autres seront vues en TD).

Prérequis :

- Polymères : définitions (amorphe, cristallin), structures (rammifié, réticulé, linéaire, pelote) (L2) ;
- États de la matière (L1) ;
- Mécanique : module d'Young (L2) ;
- Forces intermoléculaires (L1) ;
- Optique : absorbance (L1).

Difficultés : faire le lien entre le monde micro et macro.

Activités : activités documentaires sur les propriétés d'absorbances et de conduction des polymères (TD).

► Plan

Introduction

Les polymères de synthèse sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. L'Homme met alors en forme ce matériau pour que ces derniers puissent remplir la fonction souhaitée.

Le choix des propriétés commence dès la synthèse ou on va donner une structure particulière au polymère afin qu'il ait les propriétés souhaitées.

On distinguera alors dans cette leçon trois types de polymères :

- Les thermoplastiques : par chauffage, ils se ramollissent suffisamment pour être moulés.
- Les thermodurs pour lesquels une élévation de température provoquera un durcissement du matériau.
- Les élastomères qui sont des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles.

Une des grandes particularités des polymères est qu'à partir d'une même structure de base (même monomère) ont pourra obtenir des propriétés différentes. On peut par exemple comparer le PEHD et le PEHD.

Nous allons voir comment rationaliser ce constat.

Objectifs :

- Comprendre la nature des interactions à l'origine des propriétés ;
- Être capable de prévoir les propriétés de différents polymères à partir de leur structure.

	PEhd	PEbd
Propriétés	Rigide, résistant, transparent	Souple, étirable, opaque
Structure	Linéaire	Branche

Table 47.1 – Comparaison PEBD et PEHD

1. Origine des propriétés physiques

A) Variation des températures caractéristiques

La première information sur la structure est apportée par des propriétés thermiques. Ces dernières sont propres aux polymères et nous informe sur les chaînes et leur arrangement.

▣ Flex : Comparaison entre une espèce non-polymérique et polymère ([60], p.960)

Vous connaissez les trois états de la matière communs. Cependant, pour les polymères, il n'y a pas de phase gazeuse : on considère seulement la phase condensée. De manière générale, on aura au maximum trois états et deux températures remarquables (Figure 47.1).

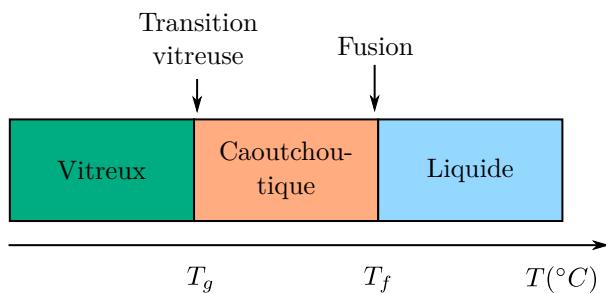


Figure 47.1 – Les différents états des polymères (thermoplastiques ici) ([60], p.960)

L'évolution de ces températures caractéristiques du polymère dépend de sa structure. La T_g d'un polymère est un indicateur utile pour la flexibilité. Nous allons pour cela comparer deux exemples : le latex et le PMMA.

| **💡 Idée :** Montrer un échantillon de chaque !

Le latex (on considère ici que c'est du 1,4 polyisoprène *cis*) semble être un élastomère, si on l'étire, il revient à sa conformation originelle. Sa température de transition vitreuse est de -73°C . Au-dessus de T_g , les "liaisons faibles" entre les chaînes des polymères deviennent fragiles sous l'action de l'agitation thermique, le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. C'est pour cela que à température ambiante, le gant en latex est souple.

Le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle, aussi appelé Plexiglas) est un polymère amorphe. Sa température de transition vitreuse est comprise entre 46°C et 159°C . En dessous de T_g , sur le plateau vitreux, les matériaux sont rigides, peu ductiles et souvent cassants. Ils peuvent se fissurer ou se briser en éclats.

⚠ Transition : On voudra souvent que le polymère ait des propriétés mécaniques particulières à température donnée et voir à quel point il sera résistant. Pour cela, on peut le soumettre à une contrainte.

B) Comportement face à la déformation

Dans certains cas, on souhaite avoir un polymère ayant une résistance à la déformation particulière. On étudie le comportement d'un solide quand il est soumis à des efforts et sollicitations diverses. On réalise alors des essais de traction. Un échantillon de longueur initiale l_0 , de section S_0 est soumis à une force de traction F .

La contrainte est définie comme :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (47.1)$$

On calcule un allongement relatif t.q. :

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (47.2)$$

Flex : Évolution de la courbe de traction ([69], p.378)

On trace alors $\sigma = f(\epsilon)$ (Figure 47.2).

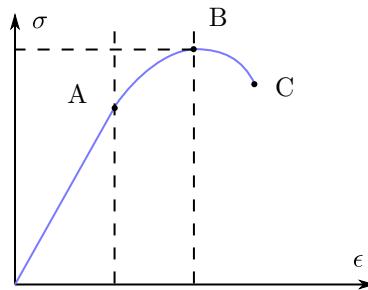


Figure 47.2 – Évolution de la contrainte en fonction de l'allongement relatif

On distingue trois zones sur le graphe.

Pour de faibles contraintes : on a un domaine quasi-linéaire, il correspond à un domaine élastique de déformation renversable.

Entre A et B, on observe une perte de linéarité. Le point B est considéré comme le seuil de plasticité : au delà, déformation permanente du matériau. L'allongement lu en A nous donne une autre indication sur le matériau à savoir quand on va commencer à le déformer de manière irréversible.

Au delà du point B, apparition d'une striction et en C, on observe une rupture : cet allongement limite apporte une information essentielle sur les propriétés mécaniques du polymères à savoir quand il casse !

La pente à l'origine donne le module d'Young :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\frac{F}{S_0}}{\frac{l-l_0}{l_0}} \quad (47.3)$$

Flex : Différentes valeurs du module d'Young ([68], p.586)

Cette grandeur indique la résistance à la traction d'un polymère. On retrouve bien une résistance à la traction plus élevée pour le PEhd que pour le PEbd. Cette différence vient notamment de la différence de structure : le PEbd est très ramifié (20 à 40 ramifications par atome de carbone) alors que le PEhd l'est 10 fois moins. Ce dernier est alors plus facilement cristallisable.

⚠ Transition : Les propriétés thermomécaniques ne sont pas les seules propriétés utiles. Outre l'aspect esthétique de la couleur des polymères, la transparence peut être une propriété d'intérêt.

C) Transparence des polymères

La transparence est essentiellement lié à la morphologie des polymères ([137], p.32).

On remarque que le PEbd est relativement transparent (voir un paquet de mouchoir) tandis que le PEhd (bouchon de bouteille cristalline) est blanc opaque : on constate qu'il a tendance à diffuser la lumière. Cela provient du fait que ces deux polymères ont des taux de cristallinité différents : $\chi(PEhd) > 0.8$ tandis que pour $0.3 < \chi(PEbd) < 0.5$.

Ce sont les zones cristallines qui diffuseront la lumière !

Voir l'expérience ([68], p.578) : sous l'effet d'une contrainte, il a formation au sein d'un polymère amorphe tel le PEbd formation de microzones pseudo-cristallisées qui diffusent la lumière (l'apparition de ces zones sous la contrainte est due aux réarrangement forcés des chaînes sous la contrainte qu'on lui impose qui forment des zones où les chaînes sont plus ou moins alignées donc plus ou moins cristalline).

Flex : Spectre de transmission lumineuse du PMMA ([137], p.71)

Pour fabriquer une vitre transparente, on a donc tout intérêt à utiliser un polymère totalement amorphe comme le PMMA qui est un des polymères les plus utilisés pour ses propriétés optiques car il est transparent dans le visible (92% de transmission).

Cependant, le PMMA est dur et cassant. Il ne sera alors pas adapté pour des applications telles que les pare-brises, lunettes de sécurité, visières de casque de moto...

⚠ Transition : On peut être amené à vouloir modifier les propriétés des polymères afin que l'objet puisse remplir une fonction particulière. Pour cela, on peut modifier la structure de ces polymères.

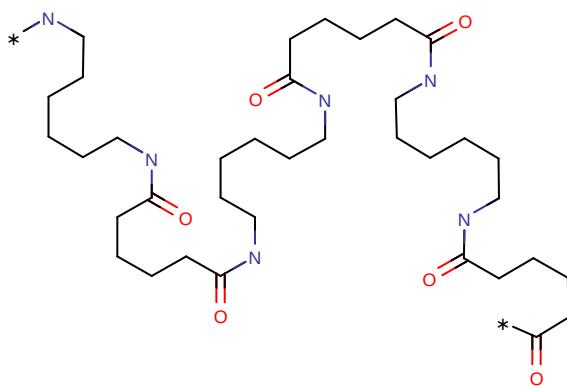


Figure 47.3 – Structure du nylon

2. Modulation de ces propriétés

A) En modifiant la structure du monomère

La première chose sur laquelle on peut jouer est la substitution de la chaîne. On peut alors substituer différemment le polyéthylène :

Polymère	T_g ($^{\circ}C$)
Polyéthylène (PE)	-100
Polypropylène (PP)	-10
Polystryrène (PS)	+100

Table 47.2 – Évolution de la T_g pour différents substituant ([69], p.377)

C'est par exemple ce que l'on fait avec le polyéthylène lorsqu'on remplace les hydrogènes par des fluors. La première constatation est le changement de masse moléculaire : les fluors ont une masse molaire plus importante que les hydrogènes. Cela a pour effet de modifier la densité des polymères :

	PE	PTFE
Densité	0.93	2.2

Table 47.3 – Évolution de la densité

Mais le fluor est aussi plus volumineux que l'hydrogène. Le volume libre sera alors plus faible et les mouvements de chaînes gênés. Ainsi, la T_g augmente.

□ Flex : Tableau de l'influence de la tacticité ([69], p.378)

Outre le type de substituants, il est possible de modifier l'agencement des substituants. On joue sur la tacticité. Cela permet de modifier les températures de transition vitreuse. Mais on voit bien ici qu'il ne semble pas y avoir de règle simple décrivant l'évolution.

↑ **Transition :** On a vu comment modifier la chaîne pouvait permettre de modifier les propriétés d'un polymère. Mais on peut aussi jouer sur les interactions entre chaînes !

B) En jouant sur l'interaction entre chaînes

On peut aussi s'inspirer de polymères naturels qui ont de propriétés particulières. Prenons l'exemple du nylon 6-6 que l'on peut mouler à chaud (il fait partie des polymères thermoplastiques). Si on s'intéresse à sa structure (Figure 47.3). Les groupes amides sont très polaires et peuvent faire des liaisons hydrogènes entre eux.

On peut alors essayer de s'inspirer de la nature afin de modifier la structure et par extension les propriétés. Dans le cas des élastomères, la température de transition vitreuse se situe entre $-80^{\circ}C$ et $-50^{\circ}C$. Les forces de cohésion y sont alors très faibles et sont de l'ordre de celles existant entre les molécules de gaz.

À la manière des liaisons hydrogènes dans le nylon, on peut alors rajouter des liaisons pontales entre les chaînes. C'est la vulcanisation ([49], p.162).

■ Flex : Illustration des ponts soufrés ([150])

La vulcanisation par le soufre est le procédé le plus ancien de réticulation des élastomères. Découvert par l'américain Goodyear en 1839, c'est encore le procédé le plus utilisé.

On joue alors sur la longueur des ponts soufrés afin de modifier les propriétés ([150]) :

- Une réticulation excessive peut convertir l'élastomère en une substance dure et cassable (comme l'ébonite) ;
- Une réticulation courte confère à l'élastomère une meilleure résistance à la chaleur et à l'environnement ;
- Une réticulation longue confère à l'élastomère une meilleure durabilité physique.

Conclusion

Nous avons vu à travers ce montage différentes propriétés physiques d'intérêt des polymères. Nous avons vu qu'elles étaient dépendante de la structure des polymères. Ayant compris cela, nous avons alors pu aborder différentes manières de modifier les structures et donc les propriétés.

Nous verrons dans la leçons suivantes les diverses méthodes de synthèses des polymères et en regard de ce qui vient d'être fait, nous verrons comment influer sur la synthèse pour obtenir les propriétés de choix.

► Questions et commentaires

Sur la présentation d'Anthony :

- Propriétés phares : élasticité, déformation. Définir ces différents termes ?
- Module d'Young = contraintes ? !!
- Trois catégories, comment les définir ?
- Différence entre thermoplastique et élastomère ?
- Les thermoplastiques ne sont pas déformable de manière réversible ? !
- Comment on mesure la température de transition vitreuse ?
- Différence entre polystyrène et polystyrène expansé ? Qu'est-ce qui les différencie ?
- Pour l'expansé, il est réticulé ou non ?
- Comment former des polymères réticulés ?
- On peut le faire avec des mélanges de monomères ?
- Une idée du copolymère utilisé par le polystyrène ?
- Intérêt de la Tg dans le thermomoulage ou thermoformage d'un objet ?
- Quelle grandeur nous permet de juger de la déformabilité d'un polymère ? *Module d'Young*.
- Idée de l'ordre de grandeur des liaisons H dans le cas du π -stacking ?
- Zone caoutchoutique différente de la zone de solide souple ?
- Quels types de polymères ont des zones de solides souples et lesquels n'en ont pas ?
- Quels sont les plus gros tonnages de polymères ?
- Un bout de plastique c'est pas que du polymère ? Qu'est-ce qu'on peut rajouter après pour changer les propriétés ?
- Faire qualitativement, sans trop de valeurs ce n'est pas un problème.
- Ne pas mettre en prérequis des choses pour les redéfinir après dans la leçon... Deux choix, soit on les redéfinit pas on donne pleins d'exemples, soit on introduit quelques nouveaux concepts.
- Absolument parler de module d'Young et de température de fusion. En rajouter une en plus (genre absorption d'eau et biodégradabilité).
- Pour le module d'Young, bien définir les zones. On retient trois valeurs : module d'Young, et les deux allongements. Et dans différents exemples, on montre comment les choisir.
- Pour les températures : tracer l'évolution de la température pour différentes masses (voir Hyberty).
- Ne pas parler de caoutchouc ! Confusion...
- Thermoplastique à l'état solide, élastomère plutôt dans la zone caoutchoutique

Bibliographie

- [1] AISB. Spectral database for organic compounds (sdbs). https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, 2019.
- [2] Nguyên Trong Anh. *Orbitales frontières*. CNRS Editions, 1995.
- [3] P. Arnaud. *Chimie Physique (4ème édition)*. Dunod, 1998.
- [4] G.C. Bond. *Heterogeneous Catalysis, principles and applications*. Oxford Science Publication, 1987.
- [5] J. Bottin. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1989.
- [6] Herbert C. Brown. Rates of reaction of sodium borohydride with bicyclic ketones. steric approach control and steric departure control in the reactions of rigid bicyclic systems. *Journal of the American Chemical Society*, 88(12) :2811–2822, 1966.
- [7] R. Bruckner. *Mécanismes réactionnels en chimie organique*. de boeck Université, 1999.
- [8] F. Brénon-Audat. *Thermodynamique chimique*. Hachette supérieur, 1993.
- [9] J.K. Burdett. *Chemical Bonding in Solids*. Oxford University Press, 1995.
- [10] Burrows. *Chimie³, Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. de doeck, 2009.
- [11] E. Canadell C. Iung. *Description orbitalaire de la structure électronique des solides*. Ediscience international, 1996.
- [12] D. Cachau-Hereillat. *Des expériences de la famille Acide-Base*. deboeck, 2009.
- [13] Sundberg Carey. *Chimie organique avancée TOME 2 : Réactions et synthèses*. deboeck Université, 1997.
- [14] P. Chaquin. Molécules conjuguées. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/7.MoleculesConjuguees.pdf>, 2019.
- [15] P. Chaquin. Molécules de type AHn - Hypervalence. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/6.MoleculesAHn.pdf>, 2019.
- [16] Culture Sciences Chimie. Introduction à la spectroscopie infrarouge (i.r.). <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754>, 2019.
- [17] P. Danis. Dessalement de l'eau de mer. *Techniques de l'ingénieur*, (J2700 v1), 2003.
- [18] F. Daumarie. *Florilège de chimie pratique*. Hermann, 2002.
- [19] F. Porteu de Buchère. *L'épreuve orale du CAPES de chimie*. Dunod, 2008.
- [20] F. Porteu de Buchère. *L'épreuve orale du CAPES de chimie (2ème édition)*. Dunod, 2012.
- [21] M. Roche ; J. Desbarres. *Chimie des solutions*. Lavoisier, 1990.
- [22] Armand di Marco. Les halogènes et leurs anions. <http://www.chim.lu/ch0493.php>, 2018.
- [23] J.M. Drocourt. Thermochimie. <http://jeanmarc.drocourt.pagesperso-orange.fr/Chimie/Thermoch.pdf>, Date non renseignée.
- [24] J. Drouin. *Introduction à la Chimie Organique*. Librairie du Cèdre, 2005.
- [25] J. Drouin. *Manipulations commentées de chimie organique*. Librairie du Cèdre, 2005.
- [26] G. Dupuis. Chiralité et énantiomérie. <https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/enantio.htm>, 2019.
- [27] A. Durupthy. *Chimie organique 2nde année PC/PC**. Hachette supérieur, 1996.
- [28] A. Durupthy. *H Prépa : Chimie des matériaux inorganiques*. Hachette supérieur, 1996.
- [29] A. Durupthy. *Thermodynamique chimique PC/PC**. Hachette supérieur, 1996.
- [30] A. Durupthy. *Chimie 2 1ère année PCSI option PC 2ème période*. Hachette Supérieur, 2003.
- [31] A. Durupthy. *Exercices & Problèmes Chimie PC*. Hachette Supérieur, 2005.
- [32] A. Durupthy. *HPrépa Tout en un Chimie PCSI*. Hachette Supérieur, 2010.
- [33] E.N. Programmes de sciences-physiques du secondaire. <http://eduscol.education.fr/physique-chimie/sinformer/textes-officiels/les-programmes.html>, 2018.
- [34] E.N. Programme officiel de PC/PC*. http://cache.media.education.gouv.fr/file/special_1_MEN_ESR/50/9/PC-chimie_287509.pdf, 2019.
- [35] Planete Energies. Le raffinage : du brut aux produits pétroliers. <https://www.planete-energies.com/fr/medias/infographies/le-raffinage-du-brut-aux-produits-petroliers>, 2019.

- [36] EPFL. La théorie de drude des métaux. https://lns.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Chapitre_1.pdf, 2019.
- [37] ESPCI. Cinétique chimique, rappels. <https://cours.espc.fr/site.php?id=196&fileid=699>, 2019.
- [38] M.-A. Schott ; J. Valentin ; G. Magadur ; S. Clède ; A.-L. Lefèvre et A. Altmayer-Henzien. *Chimie PCSI MPSI, un accompagnement au quotidien*. de boeck, 2014.
- [39] A. Casalot et A. Durupthy. *Chimie inorganique*. Hachette Supérieur, 1993.
- [40] N. Greenwood et A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Butterworth Heinemann, 2002.
- [41] A. Loupy et A. Haudrechy. *Effet du milieu en synthèse organique*. Masson, 1996.
- [42] B. Fosset ; C. Lefrou et A. Masson et C. Minfotaud. *Chimie Physique Expérimentale*. Hermann, 2006.
- [43] F. Roeussac et A. Rouessac. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales (8ème édition)*. Dunod, 2007.
- [44] H. M. Berman et al. The Protein Databank. <http://www.rcsb.org/>, 2019.
- [45] N. El Tayar ; et al. Partitioning of solutes in different solvent systems : The contribution of hydrogen-bonding capacity and polarity. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jps.2600800619>, 1991.
- [46] S. Ravia et al. Enantioselective reduction by crude plant parts : Reduction of benzofuran-2-yl methyl ketone with carrot (*daucus carota*) bits. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed083p1049>, 2006.
- [47] Silverstein ; Bassler et Clayton. Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11) :546, 1962.
- [48] T. Reddy et D. Linden. *Linden's Handbook of Batteries (Fourth edition)*. McGraw-Hill, 2011.
- [49] J.-P. Mercier et E. Maréchal. *Traité des matériaux (13). Chimie des polymères*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996.
- [50] E. Crabb et E. Moore. *Metals and life*. RSC Publishing, 2010.
- [51] L. Smart et E. Moore. *Introduction à la chimie du solide*. Masson, 1995.
- [52] P. Chaquin et F. Fuster. OrbiMol. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>, 2019.
- [53] J.L. Halary et F. Lauprêtre. *De la macromolécule au matériau polymère*. Belin, 2006.
- [54] P. Chaquin et F. Volatron. *Chimie organique : Une approche orbiatalaire*. de boeck, 2015.
- [55] Y. Jean et F. Volatron. *Structure électronique des molécules, Tome 1 : de l'atome aux molécules simples*. Dunod, 2003.
- [56] Y. Jean et F. Volatron. *Structure électronique des molécules, Tome 2 : géométrie, réactivité et méthode de Hückel*. Dunod, 2003.
- [57] J. Delaire ; J. Piard ; R. Méallet-Renault et G. Clavier. *Photophysique et photochimie*. EDP Sciences, 1996.
- [58] S. Glasstone ; K. Laidler et H. Eyring. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, 1941.
- [59] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2013.
- [60] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC**. Dunod, 2014.
- [61] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PCSI*. Dunod, 2016.
- [62] B. Fosset et J.-B. Baudin. *Chimie PC/PC* (3ème édition)*. Dunod, 2017.
- [63] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie*. Dunod Université, 1986.
- [64] J. Bottin et J.-C. Mallet. *Cours de chimie Tome 2*. Dunod Université, 1993.
- [65] P. Atkins et J. De Paula. *Chimie Physique*. de boeck, 2015.
- [66] D. Voet et J.-G. Voet. *Biochemistry (Fourth Edition)*. Wiley, 2011.
- [67] D. Voet et J.-G. Voet. *Biochimie (3ème Edition)*. de boeck, 2016.
- [68] J.-P. Baillon et J.-M. Dorlot. *Des matériaux (3ème édition)*. Presses Internationnales Polytechnique, 2015.
- [69] P. Frajman et J.-M. Urbain. *Cimie organique et polymères PC/PC**. Nathan, 1995.
- [70] R. Barbe et J.F. Le Maréchal. *La Chimie expérimentale Tome 2 : Chimie organique et minérale*. Dunod, 2007.
- [71] Silverstein ; Webster et Kiemle. *Identification spectrométrique de composés organiques (2ème édition)*. de boeck, 2007.
- [72] A. Collet ; J. Crassous ; J.-P. Dutasta et L. Guy. *Molécules chirales, Stéréochie et propriétés*. CNRS Editions, 1994.
- [73] J. Berg ; J. Tymoczko et L. Stryer. *Biochemistry (Sixth Edition)*. Dunod, 2005.
- [74] J. Berg ; J. Tymoczko et L. Stryer. *Biochimie (6ème Edition)*. Flammarion, 2008.

- [75] J. Augé et M.-C. Scherrmann. *Chimie Verte, Concepts et applications*. CNRS Éditions, 2002.
- [76] J. Lalande et M. Le Meur. *Chimie organique, Cours avec exercices résolus*. Masson, 1941.
- [77] A.-S. Bernard ; S. Clède et M. Émond. *Techniques expérimentales en Chimie*. Dunod, 2014.
- [78] P. Hiberty et Nguyêñ Trong Anh. *Introduction à la chimie quantique*. Les éditions de l'école polytechniques, 2008.
- [79] J. Clayden ; N. Greeves ; S. Warren et P. Wothers. *Chimie organique (1ère édition)*. de boeck, 2003.
- [80] Burrows ; Holman ; Parsons ; Pilling et Price. *Chimie³ - Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. deboeck, 2012.
- [81] D.F. Shriver et P.W. Atkins. *Chimie inorganique*. deboeck Université, 2001.
- [82] E. Martinand-Lurin et R. Grüber. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. de boeck, 2012.
- [83] F. Miomandre ; S. Sadki ; P. Audebert et R. Méallet-Renault. *Électrochimie, Des concepts aux applications*. Dunod, 2005.
- [84] F. Miomandre ; S. Sadki ; P. Audebert et R. Méallet-Renault. *Électrochimie, Des concepts aux applications (3ème édition)*. Dunod, 2014.
- [85] N. Goudard ; Y. Carissan ; D. Hagebaum-Reignier et S. Humbel. Hulis html5. <http://m.hulis.free.fr/hulis.html>, 2019.
- [86] P. Gréalias et S. Rédoglia. *Chimie PCSI - Compétences Prépas*. Lavoisier, 2013.
- [87] E. Eliel et S. Wilen. *Stéréochimie des composés organiques*. Lavoisier, 1996.
- [88] Vollhardt et Schore. *Traité de chimie organique 4ème édition*. De Boeck, 2004.
- [89] Housecroft et Sharpe. *Chimie inorganique*. de boeck, 2010.
- [90] I. Bertini ; H.B. Gray et S.J. Lippard. *Bioinorganic chemistry (Sixth Edition)*. University Science Books, 1994.
- [91] Mendham ; Denney ; Barnes et Thomas. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck, 2006.
- [92] P. Gréalias et V. Tejedor. *Chimie PC - PC**. Lavoisier, 2006.
- [93] P. Gréalias et V. Tejedor. *Référence Prépas - Chimie PC PC**. Lavoisier, 2009.
- [94] Jean et Volatron. *Structure électronique des molécules Tome 1*. Dunod, 2003.
- [95] Eurochlor. How are chlorine and caustic soda made? <https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali-how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/>, 2019.
- [96] Stack Exchange. Addition of hydrogen bromide to 1,3-butadiene : thermodynamic and kinetic control. <https://chemistry.stackexchange.com/>, 2018.
- [97] M. Fisher. Photochimie. V. Application industrielle des synthèses photochimiques. *L'Actualité Chimique*, 185, 1994.
- [98] M. Garric. *Chimie générale*. Dunod Université, 1993.
- [99] B. C. Gates. *Catalytic chemistry*. Wiley, 1992.
- [100] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires*. CNRS éditions, 1995.
- [101] P. Gréalias. *Méthodes et Annales*. Lavoisier, 2006.
- [102] P. Gréalias. *Référence Prépas - Chimie PCSI*. Lavoisier, 2009.
- [103] J-P. Leroux J-C. Chottard, J-C. Depesay. *III) Réactions organiques et enzymatiques*. Hermann, 2008.
- [104] E. Huheey E. Keiter. *Chimie inorganique*. De Boeck, 1996.
- [105] Knauer. Chiral separation of Mandelic acid. https://www.knauer.net/website/var/tmp/image-thumbnails/0/2947/thumb__max1280/vcr0033j.jpeg, 2019.
- [106] P. Kocienski. *Protecting groups (3rd Edition)*. Thieme, 2004.
- [107] L. Kurti. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*. Elsevier, 2005.
- [108] J.-J. Lamoureuc. *Précis de corrosion*. Masson, 1994.
- [109] Lenntech. Procédé de dessalement par osmose inverse. <https://www.lenntech.fr/procedes/dessalement-osmose-inverse/dessalement/osmose-inverse-procede-de-dessalement.htm>, 2019.
- [110] K.-C. Lin. Understanding product optimization : Kinetic versus thermodynamic control. *Journal of Chemical Education*, 65(10) :857, 1988.
- [111] L'Élémentarium. Dichlore. <https://www.lementarium.fr/product/dichlore/>, 2019.
- [112] Y. Gnanou M. Fontanille. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2010.
- [113] J.F. Marucco. *Chimie des solides*. EDP Science, 2011.

- [114] J.-C. Millet. Chlore. *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétro-chimie*, 2007.
- [115] W. Müller-Esterl. *Biochimie et biologie moléculaire : cours*. Dunod, 2007.
- [116] Education nationale. Agrégation concours externe composition de chimie 2012. <http://eduscol.education.fr/physique-chimie/se-former/examens-et-concours/sujets-et-rapports-de-jury-des-concours/agregation-externe-section-physique-chimie.html>, 2012.
- [117] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis I*. VCH, 1996.
- [118] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis II*. VCH, 1996.
- [119] K.C. Nicolaou. *Classics in Total Synthesis III*. Wiley-VCH, 2011.
- [120] N. Norman. *Oxford Chemistry Primers 51 : Periodicity and the s- and p-Block Elements*. Oxford Science Publications, 1994.
- [121] N. Norman. *Periodicity and the p-Block Elements*. Oxford Chemistry Publications, 1994.
- [122] University of Liverpool. ChemTube3D. <http://www.chemtube3d.com/>, 2019.
- [123] R. Parisot. *Comparaison du pouvoir oxydant du dichlore, du dibrome et du diiode - BUP 684*. UdPPC, 1986.
- [124] S. Pereck. Les éléments chimiques. <https://www.elementschimiques.fr/?fr>, 2012.
- [125] R. Perrin. *Chimie Industrielle*. Dunod, 2002.
- [126] P. Peycru. *Biochimie tout-en-un BCPST 1ère année (2ème année)*. Dunod, 2010.
- [127] N. Rabasso. *Chimie organique hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. de boeck, 2009.
- [128] N. Rabasso. Les dérivés du bore en synthèse organique. http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau_M1/bore/bore.php, 2019.
- [129] T. Ribeyre. *Chimie PC/PC*, un accompagnement au quotidien*. de boeck, 2014.
- [130] J.-L. Rivail. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes (2ème édition)*. CNRS Editions, 1999.
- [131] E. Lecorgne et O. Leduc S. Haurat-Bentolila. *Chimie tout : expériences commentées*. Broché, 1995.
- [132] G. Scacchi. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
- [133] D. Steinborn. *Fundamentals of Organometallic Catalysis*. Wiley-Vch, 2012.
- [134] SynArchive.com. Synthesis of dragmacidin f. <https://www.synarchive.com/syn/178>, 2018.
- [135] F. Toda. *Enantiomer separation*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [136] P. Triboulet. *De la filtration à l'osmose inverse - BUP 821*. UdPPC, 2000.
- [137] J.-P. Trotignon. *Précis de matières plastiques. Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation (2° Éd.)*. Nathan, 2006.
- [138] N. Lubin-Germain ; R. Gil ; J. Uziel. *Synthèses en chimie organique exercices corrigés 2nde édition*. Dunod, 2012.
- [139] M. Vérot. Chimie orbitalaire. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_agreg.pdf, 2018.
- [140] M. Vérot. Les complexes. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/complexes_master.pdf, 2018.
- [141] M. Vérot. Chimie du solide. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_solide.pdf, 2019.
- [142] M. Vérot. Théorie de l'état de transition. <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-cinetique.pdf>, 2019.
- [143] T. Wallace. Resolution. https://personalpages.manchester.ac.uk/staff/T.Wallace/20412tw2/chem20412_stereo_Lect6.htm, 2019.
- [144] Alexandre Walther. *Total Synthesis of (-)-Menisdaurin*. PhD thesis, Université de Haute Alsace - Mulhouse, December 2010.
- [145] J.H. Weil. *Biochimie générale (10ème Edition)*. Dunod, 2005.
- [146] Wikipédia. Anode sacrificielle. https://fr.wikipedia.org/wiki/Anode_sacrificielle, 2019.
- [147] Wikipédia. Chiral resolution. https://en.wikipedia.org/wiki/Chiral_resolution, 2019.
- [148] Wikipédia. Corrosion. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>, 2019.
- [149] Wikipédia. Sept métaux. https://fr.wikipedia.org/wiki/Sept_métaux, 2019.
- [150] Wikipédia. Sulfur vulcanization. https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_vulcanization, 2019.
- [151] Youtube. Liquid Nitrogen vs. Liquid Oxygen : Magnetism. <https://www.youtube.com/watch?v=KcGEev8qula>, 2019.

